

**Zusammenhang von Gaspermeabilität und Morphologie
in zweiphasigen Elastomeren**

Vom Fachbereich Chemie der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Jens Schaube

geboren am 28. November 1963
in Langenhagen bei Hannover

2003

Referent: Prof. Dr. M. L. Hallensleben
Koreferent: Prof. Dr. H. Menzel
Tag der Promotion: 19. Juni 2003

Abstract

Zusammenhang von Gaspermeabilität und Morphologie in zweiphasigen Elastomeren

J. Schaub, Dissertation Universität Hannover 2003

Zur Bereifung von modernen PKW werden in heutiger Zeit bevorzugt schlauchlose Luftreifen eingesetzt. Ein hohes Niveau von Verkehrssicherheit und Wartungsfreundlichkeit wird durch ein gutes Lufthaltevermögen des Reifens erreicht. Das Entweichen der Luft im Reifen wird hauptsächlich durch die sogenannte Innenschicht verhindert. Diese etwa 1 mm starke Innenschicht befindet sich auf der Innenseite des Reifens und ist der Felge zugewandt. Die Innenschicht, die auch als Innerliner bezeichnet wird, besteht zu einem großen Teil aus Halobutylkautschuk (HIIR) (Chlor- und Brombutylkautschuk). Dieser Kautschuk wird aus Verfahrens- und Kostengründen mit Füllstoffen und anderen Kautschuksorten, meist Naturkautschuk (NR), vermischt. Dabei entstehen zweiphasige Elastomersysteme, deren Morphologie durch die Eigenschaften der verwendeten Rohstoffe und Mischbedingungen bestimmt wird.

Es wird angenommen, daß die Phasenmorphologie der Systeme einen bestimmenden Einfluß auf den Gaspermeationskoeffizienten und damit auf das Lufthaltevermögen der Innenschicht hat. Zum gezielten Erreichen der Morphologie mit dem geringsten Permeationskoeffizienten müssen die einzelnen Morphologiegrößen bekannt sein, die den Permeationskoeffizienten bestimmen.

Verschiedene Morphologiegrößen wurden durch spezielle Mischverfahren gezielt eingestellt und die Permeationskoeffizienten mit Hilfe einer, in Anlehnung an DIN 53535 entwickelten und gebauten, Gaspermeationsapparatur bestimmt. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang die mittlere Domänengröße, der bestimmende Einfluß des Matrixpolymers, die Rußdispersion und die Distribution der Rußpartikel auf die Phasen eines Elastomerverschnittes. Die Morphologie der Verschnitte wurde durch Lichtmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

Als Grundlage für die nachfolgenden Permeationsuntersuchungen an Verschnitten, wurde der Einfluß der Struktur der reinen Elastomere, der Temperatur, der Molmasse und der Vernetzung auf den Permeationskoeffizienten bestimmt. Die Molmasse hat dabei nur einen geringen und die Vernetzung einen erheblichen Einfluß auf den Permeationskoeffizienten.

In zweiphasigen ungefüllten Elastomeren konnte kein Einfluß der mittleren Domänengröße auf den Permeationskoeffizienten festgestellt werden. Dagegen konnte im System HIIR/NR der bestimmende Einfluß des Matrixpolymers auf den Permeationskoeffizienten über einen breiten Bereich des Verschnittverhältnisses nachgewiesen werden.

In gefüllten Elastomeren konnte der Einfluß des Füllstoffs auf den Permeationskoeffizienten durch einen mathematischen Ausdruck beschrieben werden. Ein besonderer Einfluß von Ruß als Füllstoff konnte weder in Bezug auf verschiedene Matrixpolymere noch auf die Rußdispersion festgestellt werden. Dagegen hat die Rußdistribution im System HIIR/NR einen erheblichen Einfluß auf den Permeationskoeffizienten. Wenn der Ruß in der HIIR-Phase detektiert wurde, ergaben sich geringere Permeationskoeffizienten.

Schlagworte: Elastomer, Morphologie, Gaspermeation.

Abstract

Influence of the Morphology on the Gaspermeability in two phase Elastomers

J. Schaube, Dissertation Universität Hannover 2003

Nowadays for the wheels of modern cars mostly tubeless tires are used. A high level of security in traffic and little work in service is caused by a low airloss of the tyre. The airloss is mostly controlled by the so-called innerliner. This 1 mm thick innerliner is located on the inside of the tyre with face to the rim. Most of this innerliner is made of Halobutylrubber (HIIR) (Chloro- and Bromobutylrubber). For the reason of cost and production this rubber is mixed with fillers and other types of rubber, mostly natural rubber (NR). In this case a two phase elastomer system is produced and its morphology depends on the use raw material and the mixing conditions.

It is expected, that the phasemorphology of a two phase elastomer system has a considerable influence on the coefficient of gas permeation. To get the morphology with the lowest possible coefficient of gas permeation it is necessary to know the different kinds of morphology which effect the coefficient of gas permeation.

Several kinds of morphology are produced with special mixing techniques. The coefficient of gas permeation of the produced elastomers is measured with a apparatus which has been deduced from DIN 53536. The types of morphology analysed are the effect of the average domainsize, the effect of matrix polymer, the effect of carbon black dispersion and the effect of the distribution of the carbon black particle on the different elastomer phases. The morphology of the rubber had been determined via transmission electron microscopy using the crosslinked compound.

As a base for the following analysis of two phase elastomer systems the effect of the structure of the pure gum, of the temperature, of the molecular mass and of the crosslinking on the coefficient of gas permeation is measured. It had been found that the molecular mass has only a small and that the crosslinking has a strong effect on the coefficient of gas permeation.

In twophase elastomers without fillers has not been measured any effect of the average domainsize on the coefficient of gas permeation. But in the blends of HIIR/NR was found that the nature of matrix polymer effects the coefficient of gas permeation in a wide range of composition ratio.

In elastomers with fillers the effect of filler on the coefficient of gas permeation could be discribed with a mathematical formulation. It had not been found any special effect of carbon black neither in different types of rubber nor with the carbon black dispersion. But the carbon black distribution on the different phases of HIIR/NR showed a strong effect on the coefficient of gas permeation. If the carbon black was found in the HIIR-phase, lower coefficients of gas permeation was detected.

Keywords: Rubber, Morphology, Gaspermeation

Die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von Februar 1994 bis April 1997 unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) und am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, seine hilfreiche Unterstützung und seine Diskussionsbereitschaft sowie zahlreiche Anregungen während der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Robert H. Schuster danke ich für die Anvertrauung des Projekts.

Herrn Prof. Dr. Hennig Menzel danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn F. Boller gilt mein besonderer Dank für die Anfertigung von Ultradünnschnitten am Ultramikrotom, bei der Probenpräparation und für die anschließenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Außerdem möchte ich mich für die sorgfältige Einarbeitung in die vorgenannten Arbeitstechniken bedanken.

Herrn J. Heier, Herrn J. Hamann und Herrn M. Backhaus danke ich für die Unterstützung bei der Mischungsherstellung und -charakterisierung. Frau S. Möser gilt mein Dank für die Durchführung thermoanalytischer Messungen.

Ich möchte mich bei meinen damaligen Kommilitonen und Kollegen am DIK Herrn Dr. Martin Habekost und Herrn Dr. Philipp Zutavern für die vielen hilfreichen Hinweise und die konstruktive Kritik bei der wissenschaftlichen Arbeit besonders bedanken.

Bei Frau Mieke Diekmann bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Planung und beim Bau der Apparatur zur Bestimmung der Gaspermeationskoeffizienten sowie für die Durchführung zahlreicher Gaspermeationsmessungen im Rahmen Ihrer Diplomarbeit an der Fachhochschule Ostfriesland.

Herrn G. Hellberg danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Erstellung der Datenerfassungssoftware und Herrn K. Klie für die Unterstützung bei der Planung und beim Bau der Apparatur zur Bestimmung der Gaspermeationskoeffizienten.

Ich danke allen Mitarbeitern und Kollegen des DIK und des Instituts für makromolekulare Chemie der Universität Hannover, insbesondere Herrn M. Schmeitz und Herrn O. Benneke.

Dem Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie (WdK) danke ich für die finanzielle Förderung zur Bearbeitung des Projekts.

**Für Doris,
Karen und Lisa**

Teile aus dieser Arbeit wurden bereits in Vorträgen präsentiert:

J. Schaube

„ Gaspermeation in Butylverschnitten “

71. Zusammenkunft der Bezirksgruppe Rheinland-Westfalen der DKG, 15. und 16.11.1995, in Bad Neuenahr

R.H. Schuster, J. Schaube

„ Gaspermeation in Elastomeren – neue Untersuchungen zu den Einflüssen des Gastransports “

Kautschuk-Herbst-Kolloquium '96, wissenschaftliche Fachtagung des DIK und der DKG, 24.10. – 26.10.1996, in Hannover

J. Schaube, R.H. Schuster, M.L.Hallensleben

„ Bestimmung des Gaspermeationskoeffizienten mit modernen Methoden “

International Rubber Conference IRC '03 Nürnberg 30.06.-03.07.2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
3	Stofftransport in Polymeren	5
3.1	Sorption	5
3.1.1	Glasige Polymere	6
3.1.2	Dual-Mode-Sorption Modell	6
3.1.3	Partielles Immobilisierungsmodell	7
3.1.4	Gas-Polymer-Matrix Modell.....	8
3.1.5	Gummielastische Polymere	9
3.2	Diffusion	10
3.2.1	Konzentrationsunabhängige Diffusion	11
3.2.1.1	1. Fick'sches Gesetz	11
3.2.1.2	2. Fick'sches Gesetz	12
3.2.2	Lösung der partiellen Differentialgleichung für den stationären Zustand.....	13
3.2.3	Lösung der partiellen Differentialgleichung für den instationären Zustand.....	14
3.2.4	Konzentrationsabhängige Diffusion	17
3.2.5	Welche Größen bestimmen den Diffusionskoeffizienten in Polymeren?.....	19
4	Rheologische Steuerung der Phasenmorphologie.....	21
4.1	Einfluß der Mischzeit.....	21
4.2	Einfluß des Viskositätsverhältnisses der Verschnittkomponenten	23
4.3	Einfluß der Mischzeit auf die Rußdispersion.....	26
4.4	Einfluß des Mischverfahrens und der Mischzeit auf die Rußdistribution	27
5	Bestimmung des Permeationskoeffizienten.....	29
5.1	Methoden zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten.....	29
5.1.1	Gravimetrische Methoden.....	29
5.1.2	Manometrische Methoden	30
5.1.3	Volumetrische Methoden.....	31
5.1.4	Isostatische Methoden.....	31
5.1.5	Sonstige Methoden	32
5.2	Vergleich der Meßmethoden.....	32
5.2.1	Empfindlichkeit der Methode	32
5.2.2	Apparativer Aufwand.....	33

Inhaltsverzeichnis

5.2.3	Geschwindigkeit der Meßwerterfassung.....	33
5.2.4	Eigenschaften des Diffusanten.....	33
5.2.5	Methodenspezifische Probleme	34
5.2.6	Genauigkeit der Methoden.....	34
5.3	Auswahl einer Bestimmungsmethode.....	34
5.4	Beschreibung der Apparatur zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten.....	36
6	Permeabilität einphasiger Elastomere	38
6.1	Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten verschiedener Elastomere	38
6.2	Einfluß der Polymermolmasse auf den Permeationskoeffizienten	40
6.3	Einfluß der Vernetzungsart bzw. -dichte auf den Permeationskoeffizienten.....	42
7	Permeabilität mehrphasiger Elastomere.....	46
7.1	Modelle und theoretische Betrachtungen zum Einfluß der Phasenmorphologie auf die Permeabilität fester Stoffe.....	46
7.1.1	Permeabilität lamellarer Strukturen	47
7.1.2	Disperse Morphologie.....	48
7.1.3	Permeabilität von Elastomeren mit disperser Morphologie.....	50
7.2	Einfluß der Morphologie in Verschnitten aus zwei Elastomeren auf die Permeation	54
7.2.1	Einfluß des Verschnittverhältnisses auf die Permeabilität.....	54
7.2.2	Einfluß der mittleren Domänengröße auf die Permeabilität	55
7.2.3	Einfluß der Phasenumkehr auf den Permeationskoeffizienten	57
7.3	Permeabilität von feststoffgefüllten Elastomeren	59
7.3.1	Struktur und Eigenschaften von Füllstoffen für Elastomersysteme	59
7.3.2	Einfluß des Füllstoffvolumenbruchs auf den Permeationskoeffizienten.....	62
7.3.2.1	Einfluß des Volumenbruchs eines Modellfüllstoffs auf den Permeationskoeffizienten.....	62
7.3.2.2	Einfluß des Volumenbruchs von Ruß N660 auf den Permeationskoeffizienten.....	63
7.3.3	Einfluß der Rußdispersion auf den Permeationskoeffizienten.....	64
7.3.4	Einfluß der Rußdistribution in Verschnitten aus zwei Elastomeren.....	64
8	Zusammenfassung.....	67
9	Experimenteller Teil	70
9.1	Kautschuke und Chemikalien	70

Inhaltsverzeichnis

9.1.1	Kautschuke.....	70
9.1.1.1	Poly(isobuten-co-isopren).....	70
9.1.1.2	Poly(ethen-co-propen)-Dien-Termonomer (EPDM).....	70
9.1.1.3	Poly(cis-1,4-isopren) Naturkautschuk.....	71
9.1.2	Chemikalien.....	71
9.2	Mischungsrezepturen.....	73
9.2.1	Mischungen zur Untersuchung des Einflusses der Molmasse.....	73
9.2.2	Mischungen zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte in Naturkautschuk.....	73
9.2.3	Mischungen zur Untersuchung des Einflusses der Phasenmorphologie.....	74
9.2.4	Einfluß des Rußgehalts (N 660).....	74
9.2.5	Einfluß der Rußdispersion.....	75
9.2.6	Einfluß der Rußdistribution.....	75
9.2.7	Einfluß eines Modellfüllstoffes.....	75
9.3	Mischungsherstellung.....	75
9.3.1	Einfluß der Molmasse.....	75
9.3.2	Einfluß des Verschnittverhältnisses und der Mischzeit.....	76
9.3.3	Einfluß des Viskositätsverhältnisses.....	76
9.3.4	Einfluß der Vernetzungsdichte in Naturkautschukvulkanisaten.....	77
9.3.5	Einfluß des Rußgehaltes.....	77
9.3.6	Einfluß der Rußdispersion.....	77
9.3.7	Einfluß der Rußdistribution.....	78
9.4	Charakterisierung der Kautschukmischungen.....	78
9.4.1	Bestimmung der apparenten Viskosität durch Hochdruckkapillarviskosimetrie (HKV).....	78
9.4.2	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	79
9.4.3	Differentielle Leistungskalorimetrie (DSC).....	79
9.5	Vulkanisation von Prüfplatten.....	79
9.6	Untersuchung der vernetzten Elastomere.....	79
9.6.1	Analyse der Rußdispersion.....	79
9.6.2	Mechanische Eigenschaften.....	80
9.6.3	Durchführung von Gaspermeationsmessungen.....	80

Inhaltsverzeichnis

	9.6.3.1 Apparatur und Rahmenparameter	80
	9.6.3.2 Eichen einer Meßkapillare	80
	9.6.3.3 Probenvorbereitung	81
	9.6.3.4 Durchführung der Messung	81
	9.6.3.5 Auswertung der Messungen	84
10	Literaturverzeichnis	85

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

A	Einheits- oder Querschnittsfläche, die senkrecht zur Diffusionsrichtung steht
b	Hohlraumaffinitätskonstante
BIIR	bromiertes Poly(isobuten- <i>co</i> -isopren) (bromine isobutene isoprene rubber)
c	Konzentration eines Diffusanten
c _H	Anteil der sorbierten Gasteilchen nach dem Henry'schen Gesetz
CIIR	chloriertes Poly(isobuten- <i>co</i> -isopren) (chlorine isobutene isoprene rubber)
c _L	Anteil der sorbierten Gasteilchen nach der Lagmuir'schen Adsorptionsisotherme
C' _L	Hohlraumsättigungskonstante
d	Probenstärke
$\frac{dc}{dx}$	Konzentrationsgradient in x-Richtung
D	Diffusionskoeffizient
ε/k	Parameter des Lennard-Jones-Potentials
EPDM	Poly(ethen- <i>co</i> -propen- <i>co</i> -ethylidennorbornen) (es werden auch andere Termonomere eingesetzt)
HIIR	halogeniertes Poly(isobuten- <i>co</i> -isopren) als Sammelbegriff für CIIR und BIIR
IIR	Poly(isobuten- <i>co</i> -isopren) (isobutene isoprene rubber)
J	Fluß. Teilchenzahl die pro Zeiteinheit eine Einheitsfläche durchströmt
g _a	Beitrag der Ausrichtung der Achsen der a-ten Ellipse
k _H	Henry'sche Löslichkeitskonstante
k _i	Beitrag aus der Form der i-ten Ellipse
l	Schichtdicke
m, n	Teilchenanzahl (Zählvariablen)
NR	natürliches 1,4-cis-Polyisopren (natural rubber)
Θ	Verzögerungs- oder Induktionszeit, teilweise auch mit t ₀ bezeichnet
p	Druck in dem an die Polymerphase angrenzenden Gasraum
P	Permeationskoeffizient eines Stoffes
P _x	Permeationskoeffizient der Phase X
P•	Permeationskoeffizient eines Stoffes bei Phasenumkehr
$\frac{P}{P_B}$	der auf die kontinuierliche Phase normierte Permeationskoeffizient

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

$\frac{P \bullet}{P_A}$	wie vor bei Phasenumkehr
Q_t	bis zur Zeit t diffundierte Gasmenge
S	Löslichkeitskoeffizient (von engl. Solubility)
t	Zeit
t_0	Anlaufzeit der Permeation
V	Volumen
w_i	Massenbruch des Stoffes i
x, y	Ortskoordinaten oder Achsen im Kartesischen Koordinatensystem
α	Quotient der Permeabilitätskoeffizienten der Komponenten
χ_i	Volumenbruch des Stoffes i
ϕ_A	Volumenanteil der dispergierten Phase A

Konstanten

π	Kreiszahl $Pi = 3,1415$
-------	-------------------------

1 Einleitung

In der traditionell gewachsenen Gummiindustrie werden die Rezepturen für Kautschukmischungen zum großen Teil noch heute empirisch optimiert. Dabei werden ausgehend von einer Grundrezeptur ein oder mehrere Mischungsbestandteile in ihrer Konzentration verändert oder neue Stoffe in die Rezeptur aufgenommen, ohne die genauen Einflüsse auf die Eigenschaften des Elastomerartikels, des aus der Kautschukmischung hergestellten Produkts, im einzelnen systematisch zu untersuchen. Nicht nur die Art und Menge der verwendeten Stoffe sondern auch die Vorgehensweise bei der Herstellung und Vulkanisation der Mischung beeinflusst die Eigenschaften des Produkts.

Der größte Teil der Gummierzeugnisse wird für die Herstellung von Kraftfahrzeugbereifungen produziert. Diese sogenannten Reifen, die seit der Erfindung der Luftbereifung in zunehmender Zahl über unsere Straßen rollen, sind im Laufe ihrer Entwicklung zu einem Hochleistungsprodukt mit erstaunlichen Eigenschaften geworden. Jede seiner Konstruktionseinheiten (Abb. 1) ist auf ihren speziellen Verwendungszweck zugeschnitten und optimiert.

Ein Beispiel ist der Laufstreifen: Er soll verschleißarm sein und doch eine ausreichende Fahrbahnhaftung aufweisen, um die Lenk-, Antriebs- und Verzögerungskräfte des Fahrzeugs auf die Fahrbahn zu übertragen. Die Innenschicht (engl. Innerliner) wiederum, auf der der

Felge zugewandten Innenseite des Reifens, hat im schlauchlosen Reifen die Aufgabe, die den Reifen tragende Luft zu halten. Diese Aufgabe

erfüllte früher der separat eingelegte Luftschlauch. Die lufthaltenden Eigenschaften dieser etwa 1 mm starken Innenschicht aus Spezialkautschuk soll Gegenstand dieser Untersuchung sein.

Der Spezialkautschuk mit der gegenüber anderen Kautschuken herausragenden Eigenschaft des guten Lufthaltevermögens bzw. einer geringen Gasdurchlässigkeit, das Poly(isobuten-co-

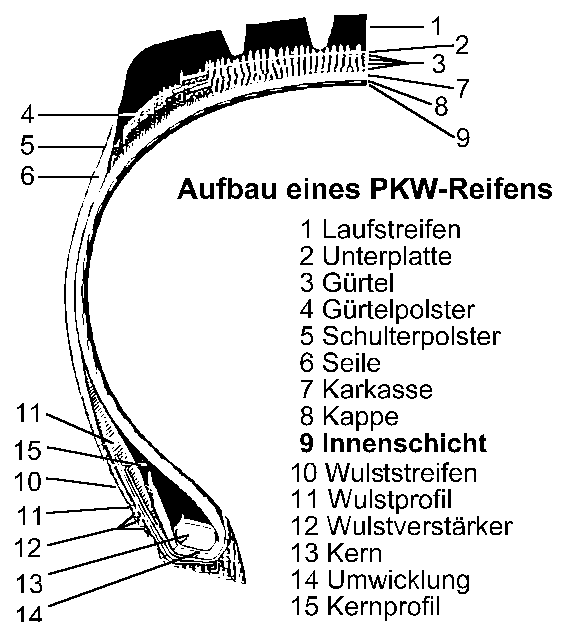


Abb. 1: Querschnitt durch einen Pkw-Reifen

isopren) (Butylkautschuk, IIR), ist ein aufwendig herzustellender Synthetikautschuk und deshalb teurer als andere Reifenkautschuke. Aus diesem Grund wird versucht, die Einsatzmengen dieses Kautschuks möglichst klein zu halten. Eine Möglichkeit besteht darin, die Stärke der Innenschicht, im Rahmen der geforderten Gasundurchlässigkeit, zu verringern. Da aber eine bestimmte Untergrenze der Stärke der Innenschicht aus Gründen der Verarbeitbarkeit nicht unterschritten werden kann, wird ein anderer Lösungsweg beschritten. Dieser besteht darin, den teuren Butylkautschuk mit preiswerterem Kautschuk zu mischen und so zu verdünnen.

Im alltäglichen Leben sind wir es gewohnt, daß viele Stoffe sich untereinander mischen und zwar, was nicht ohne weiteres offensichtlich ist, auf molekularer Ebene im Sinne einer echten Lösung. Ein Beispiel dafür wären Wasser und Haushaltsalkohol (Spiritus). Genauso oft kommt es vor, daß sich Stoffe nicht mischen bzw. sogar wieder entmischen. Hier kann man als Beispiel Wasser und Öl anführen. Bekannt ist, daß die beiden Stoffe chemisch so verschieden sind, daß sie sich ohne besondere Maßnahmen nicht mischen. Im Gegensatz zum System Wasser/Öl sind die meisten Kautschuksorten einander jedoch chemisch ähnlicher und bilden wegen der Größe ihrer Moleküle trotzdem keine Mischung auf molekularer Ebene. Vielmehr entstehen gerade auf dem Gebiet der Kautschuktechnologie auf Grund von fehlenden Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und auf Grund der Molekülgröße beim mechanischen Mischen der Kautschuksorten phasenseparierte Systeme.

Diese Tatsache wiederum führt dazu, daß die Eigenschaften einer solchen Mischung nicht ausschließlich durch die Zusammensetzung bestimmt werden. Vermutlich wird vielmehr auch die Anordnung der Phasen zueinander, die sogenannte Phasenmorphologie, das Leistungsvermögen der Mischung mitbestimmen. Diese Bildung von zweiphasigen Systemen ist hier durchaus als Vorteil anzusehen, denn sie gibt dem, der die Zusammenhänge kennt, die Möglichkeit, die Eigenschaften dieser Mischungen über das Leistungsvermögen der reinen Lösung hinaus durch das gezielte Beeinflussen der Phasenmorphologie zu steuern.

Wie zuvor angesprochen, ist hier die Gasdurchlässigkeit, oder besser der Permeationskoeffizient, von Butylkautschukverschnitten, die in der Innenschicht von Pkw-Reifen eingesetzt werden, von Interesse. Dabei sollen sowohl morphologische Eigenschaften wie z.B. Phasenmorphologie und Füllstoffverteilung als auch Eigenschaften, die im chemischen Netzwerkaufbau der Elastomere begründet liegen, behandelt werden.

2 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Morphologieeinflusses auf die Gaspermeabilität in phasenseparierten Kautschukverschnitten. Es sollen Systeme aus halogeniertem Poly(isobuten-*co*-isopren) (HIIR) und Poly(ethen-*co*-propen-*co*-ethylidennorbornen) (EPDM) sowie natürlichem 1,4-*cis*-Polyisopren (NR) untersucht werden. Hierzu ist es notwendig, Kautschukverschnitte mit definierter Morphologie zu erzeugen und durch Vernetzung zu fixieren. Die erhaltene Phasenmorphologie soll untersucht und beschrieben werden. Weiterhin sollen die Gaspermeabilität bzw. die Gaspermeationskoeffizienten der vernetzten Kautschukverschnitte bestimmt werden.

Einstellung der Phasenmorphologie in Elastomerverschnitten

Durch gezielte Auswahl der Rohstoffe besonders in Bezug auf die Molmasse bzw. Viskosität und durch effektiven Einsatz spezieller Mischverfahren soll die Phasenmorphologie gesteuert werden. Dabei liegt ein Schwerpunkt in der Bestrebung, einzelne Morphologieparameter möglichst unabhängig voneinander einzustellen.

Durch Anwendung sinngemäß ähnlicher Mischverfahren soll auch die Füllstoffverteilung (z. B. die Rußdispersion) und die Verteilung des Füllstoffs auf die einzelnen Elastomerphasen (Distribution) gezielt beeinflusst werden. Die Morphologie der erhalten Verschnitte soll durch optische Verfahren (wie z. B. Transmissionselektronenmikroskopie) charakterisiert werden.

Aufbau einer Apparatur zur Messung der Gaspermeationskoeffizienten an Elastomerplatten

Zur Bestimmung der Permeationskoeffizienten soll eine Apparatur entwickelt und gebaut werden. Dies soll in Anlehnung an die DIN 53535 geschehen. Weiterhin soll die Messung in möglichst hohem Maße automatisiert werden, um den Zeitaufwand für die eigentliche Meßwerterfassung möglichst gering zu halten.

Mit Hilfe dieser Apparatur sollen anschließend die Gaspermeationskoeffizienten der verschiedenen Elastomerproben in Abhängigkeit von

- der Wahl der Kautschuksorten,
- der eingestellten Phasenmorphologie und
- der Dispersion der Füllstoffe

bestimmt werden.

Die erhaltenen Werte sind mit Werten aus der Literatur zu vergleichen. Darüber hinaus sollen die bekannten Theorien des Morphologieeinflusses auf den Permeationskoeffizienten auf ihre Gültigkeit überprüft werden.

Grundlagen zur Diffusion, speziell für die Diffusion in Polymeren, sollen die Untersuchungen ergänzen.

3 Stofftransport in Polymeren

In einer porenfreien kondensierten Phase, in der keine Konvektion und Konduktion vorliegt, kann ein Stofftransport nur durch Diffusion stattfinden. Beim Stofftransport durch Diffusion handelt es sich um einen komplexen Vorgang der Wanderung des diffundierenden Stoffes (Diffusant) entlang eines Konzentrationsgradienten. Für das Ausmaß des Stofftransportes ist sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Sorption oder Löslichkeit des Stoffes in der Matrix von Bedeutung.

Betrachtet man z.B. den Transport eines Gases durch eine Polymermembran, so ist streng genommen die Sorption ein der Diffusion vorgelagerter (erster) Schritt. Der Diffusant wird in der Matrix, in der die Diffusion stattfindet, gelöst (absorbiert). Wie in Abb. 2 skizziert, erfolgt in einem zweiten Schritt der eigentliche diffusive Transport durch die Membran. Der letzte Schritt des gesamten Vorgangs, der so zuerst von Graham [1, 2] beschrieben wurde, ist die Desorption des Gases an der Niederdruckseite der Polymermembran.

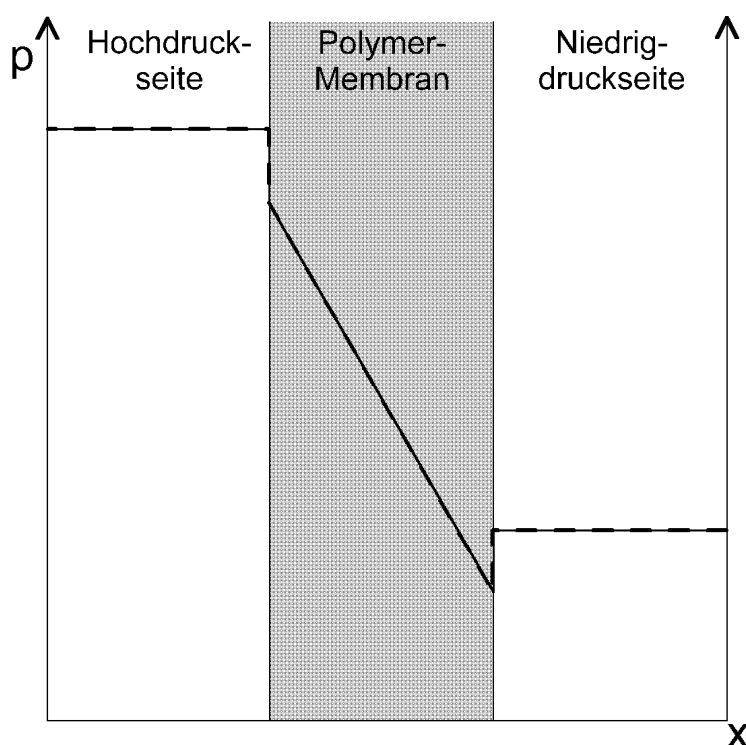


Abb. 2: Schematische Darstellung des (Partial-) Drucks während der Gasdiffusion in einer Polymermembran entlang der Ortskoordinate x

3.1 Sorption

Unter dem Begriff Sorption sind mehrere Sachverhalte zusammengefasst, die alle die Aufnahme von Gasen und Dämpfen an Oberflächen (Adsorption) und im Inneren (Absorption, aber auch Kapillarkondensation und Chemiesorption) fester Körper mit und ohne Poren darstellen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Absorption von Gasen oder Dämpfen in Polymeren unter

Bildung einer Lösung von Interesse. Die Betrachtung der Absorption oder Löslichkeit setzt häufig vereinfachend voraus, daß keine Wechselwirkungen des gelösten Stoffes (Gas) mit dem "Lösungsmittel" (der Polymermatrix) vorhanden sind. Andererseits werden in einigen Fällen Transporteigenschaften beobachtet, die nach [3-7] auf relativ starke Gas-Polymer-Wechselwirkungen schließen lassen. Die Beobachtungen lassen sich schlüssig erklären, wenn man gleichzeitig von deutlichen strukturellen Veränderungen in der Polymermatrix ausgeht.

Die Zahl der theoretischen Ansätze zur Beschreibung von Lösungsvorgängen in Polymeren (Übersicht in [8]) steht der Zahl der beobachteten Effekte in nichts nach. Allen ist gemein, daß sie das Stofftransportverhalten nur mehr oder weniger unzureichend beschreiben und interpretieren können.

Betrachtet man die Löslichkeit S eines Gases in einer Polymermatrix abhängig von der Temperatur, so hat die Funktion $S = f(T)$ bei der Glasumwandlungstemperatur eine Unstetigkeit. Deshalb unterscheidet man zwischen glasigen und gummielastischen Polymeren.

3.1.1 Glasige Polymere

Befindet sich das Polymer unterhalb seiner Glasumwandlungstemperatur, beobachtet man eine erheblich geringere Löslichkeit als darüber. Außerdem wird im glasigen Zustand für die Druckabhängigkeit der Löslichkeit ($S = f(p)$) ein nichtlineares Verhalten beobachtet. Das heißt, im Bereich kleiner und großer Drücke nimmt die Löslichkeit linear mit dem Druck zu. In einem Übergangsbereich mittleren Drucks dazwischen verläuft die Funktion nichtlinear. In der Literatur werden zur Beschreibung dieses Löslichkeitsverhaltens zwei Modelle diskutiert, die im folgenden kurz umrissen werden sollen.

3.1.2 Dual-Mode-Sorption Modell

Die Bezeichnung dieses Modells wurde von Vieth und Sladek [9] geprägt, weil es eine Sorption nach zwei unterschiedlichen Mechanismen berücksichtigt. Das Modell wurde für Polymere unterhalb der Glasübergangstemperatur entwickelt und beschreibt die Sorption über einen phänomenologischen Ansatz. Der Verlauf der experimentell ermittelten Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit vom Druck wird in einen linearen (Henry'sches Gesetz) und einen nichtlinearen (Langmuir-Absorption) Teil zerlegt. Dabei wird für den nichtlinearen Anteil von einer Absorption an inneren Mikrohohlräumen ausgegangen. Dementsprechend setzt sich der Ausdruck, der den Verlauf der Gesamtkonzentration in Abhängigkeit vom Druck beschreibt, aus den beiden vorgenannten Termen zusammen:

$$c = c_H + c_D = k_H \times p + \frac{C'_L \times b \times p}{1 + b \times p} \quad (1)$$

c = Gesamtkonzentration der sorbierten Gasteilchen

c_H = Anteil der sorbierten Gasteilchen nach dem Henry'schen Gesetz

c_L = Anteil der sorbierten Gasteilchen nach der Lagmuir'schen Adsorptionsisotherme

k_H = Henry'sche Löslichkeitskonstante

C'_L = Hohlraumsättigungskonstante

b = Hohlraumaffinitätskonstante

p = Druck in dem an die Polymerphase angrenzenden Gasraum

Die Annahme, daß bei der Beschreibung von Löslichkeitsphänomenen in glasig erstarrten Polymeren als Folge eingeschränkter Segmentbeweglichkeiten und der damit verbundenen Existenz von statistisch verteilten "Mikrohohlräumen" ein weiterer Sorptionsmechanismus berücksichtigt werden muß, wurde zuerst von Meares [10] postuliert. Der grundlegende Gedanke dabei war, daß in den "Mikrohohlräumen" eine gewisse Menge an sorbiertem Gas eingeschlossen oder durch Adsorption an energetisch bevorzugten Oberflächen immobilisiert wird. Diese anschauliche Beschreibung der Sorption in glasigen Polymeren wurde von Barrer [11] aufgegriffen und zur Erklärung der Sorption von organischen Dämpfen in Ethylcellulose verwendet.

Eine der wichtigsten Folgerungen aus der Dual-Mode-Sorption-Theorie ist das Vorhandensein zweier unterschiedlich sorbierter Gasmolekülpopulationen, die miteinander im dynamischen Gleichgewicht stehen. Obwohl die Existenz dieser beiden unterschiedlichen Spezies bis heute nicht nachgewiesen werden konnte, ist das Dual-Mode-Sorption Modell mit Erfolg auch auf andere Sorptionsphänomene angewendet worden. Der Prozeß der Immobilisierung ist im Rahmen dieser Theorie keineswegs klar definiert und nur so zu verstehen, daß ein bestimmter Teil der sorbierten Gasmoleküle in einer mikroheterogenen Umgebung fixiert ist [12,13].

3.1.3 Partielles Immobilisierungsmodell

Die Annahme einer vollständigen Immobilisierung der nach Langmuir adsorbierten Teilchen wurde auf Grund von experimentellen Beobachtungen zu einem späteren Zeitpunkt von Petropoulos [14] in eine partielle Immobilisierung abgeändert. Der wirksame Stofftransport wird in diesem erweiterten Modell mit Hilfe der chemischen Potentiale beschrieben und dabei den nach Langmuir adsorbierten Gasmolekülen eine eingeschränkte Beweglichkeit zugesprochen. Hierdurch erhält man zwei Populationen von Gasmolekülen mit unterschiedlicher Mobilität in

der Polymermatrix. Dieses veränderte Bild der sorbierten Gasmoleküle wurde auch von Paul und Koros [15] aufgegriffen und ist ebenfalls unter der Bezeichnung Dual-Mobility-Modell bekannt geworden.

3.1.4 Gas-Polymer-Matrix Modell

Im Gas-Polymer-Matrix-Modell von Raucher [3] und Sefcik [4] wird die nichtlineare, druckabhängige Sorption von permanenten Gasen in glasigen Polymeren auf die experimentell nachweisbare [3] Wechselwirkung des Gases mit dem Polymer und die dadurch induzierten strukturellen und dynamischen Veränderungen zurückgeführt. Dies führt zu einer konzentrationsabhängigen Löslichkeit und Diffusion und dem vielfach beobachteten nichtlinearen Verhalten der genannten Größen. Die diesem Modell zugrundeliegenden Annahmen unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten von denen des Dual-Mode-Sorption Modells:

1. Für jeden Temperatur- und Konzentrationsbereich existiert nur eine (sorbierte) Gaspopulation.
2. Die physikalischen Eigenschaften der Polymermatrix werden durch Wechselwirkungen mit den sorbierten Gasmolekülen beeinflusst und auch nachhaltig verändert. Einflüsse auf das viskoelastische Verhalten [16] und auf die Glasübergangstemperatur [7,17] wurden nachgewiesen.

In dem Modell wird angenommen, daß die Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit der Polymermatrix eine Veränderung der freien Lösungs- und Mischungsenthalpie bzw. der Löslichkeit und eine Potentialänderung zwischen den Polymerketten hervorrufen. Nach dem statistisch-mechanischen Modell für die Diffusion von Pace und Datyner [18] lassen sich daraus die Einflußnahme auf die Aktivierungsenergie für die Kettenseparation, die Aktivierungsenergie der Diffusion und der Diffusionskoeffizient selbst ableiten. Aus der Beeinflussung der Polymermatrix durch das sorbierte Gas folgt ein mit steigender Gaskonzentration zunehmender Diffusionskoeffizient, weil die Aktivierungsenergie für die Kettenbewegung durch die "weichmachende" Wirkung der sorbierten Moleküle sinkt.

Die Löslichkeit nimmt dadurch ab, die freie Lösungsenthalpie dagegen zu. Für die experimentell nicht zugänglichen Exzessgrößen, die ein Maß für die Größe der Wechselwirkungen darstellen, konnte von Chow [19] in einer statistisch-thermodynamischen Berechnung nachgewiesen werden, daß sie näherungsweise durch die Erniedrigung der Glas

übergangstemperatur ersetzt werden können. Die Veränderung der Sorptions- und Transporteigenschaften der Matrix abhängig von der Konzentration des sorbierten Stoffes ist eine leicht verständliche Aussage, die sich durch "Weichmachung bzw. Quellung" und eine damit verbundene Erhöhung der Kettenbeweglichkeit beschreiben läßt. Auch bei Polymeren oberhalb der Glasumwandlungstemperatur werden vergleichbare Phänomene beobachtet, wobei die Zusammenhänge zwischen Druck und sorbierter Menge der Gasmoleküle insbesondere für inerte Gase bedeutend einfacher zu beschreiben sind als bei glasigen Polymeren.

3.1.5 Gummielastische Polymere

Der Partialdruck eines Gases in gummielastischen Polymeren und Polymeren oberhalb der Glasumwandlungstemperatur ist im Gleichgewicht der Konzentration des verwendeten Gases proportional:

$$c = S(c) \times p \quad (2)$$

bzw.

$$c = S(p) \times p \quad (3)$$

wobei $S(c)$ und $S(p)$ die konzentrations- und druckabhängigen Löslichkeitskoeffizienten im Gleichgewichtszustand sind. Für den (idealen) Fall sehr geringer Konzentrationen bzw. Löslichkeiten reduzieren sich die Gleichungen (2) und (3) auf die Form des Henry'schen Gesetzes mit nur einem konzentrationsunabhängigen Löslichkeitskoeffizienten

$$c = S \times p \quad (4)$$

Dieses im Jahre 1803 von W. Henry aufgestellte Gesetz beschreibt die Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten. Später wurde von Griskey [20] und Micheals [21] erkannt, daß sich dieses Gesetz auch auf amorphe Festkörper wie z.B. Gummi anwenden läßt. Die Beziehung ist um so genauer erfüllt je mehr das Gas einem idealen Gas entspricht und je niedriger der Druck p bzw. die Konzentration c ist. Bei Experimenten mit hohem Gasdruck wurden von Atkinson [22], Cheng [23] und Lundberg [24] sowohl positive als auch negative Abweichungen vom idealen Verhalten beobachtet. Positive Abweichungen sind wahrscheinlicher für Gase mit hoher kritischer Temperatur bzw. hohem Siedepunkt.

Der Löslichkeitskoeffizient S wächst nach Bixler [25] mit der Temperatur für Gase mit niedriger kritischer Temperatur wohingegen er für Gase mit hoher kritischer Temperatur mit steigender Temperatur fällt.

Einige Autoren u.a. Paul und Yasuda [25 - 27] versuchen, den Wert und Verlauf des Löslichkeitskoeffizienten von Gasen in Flüssigkeiten und Polymeren aus physikalischen Konstanten der Stoffe nach der folgenden Gleichung zu bestimmen.

$$\log S = m(\varepsilon / k) + \log S_0 \quad (5)$$

Darin ist ε/k der Parameter des Lennard-Jones-Potentials. Er kann weiterhin für die gasbezogenen Verhältnisse die Siedetemperatur oder die kritische Temperatur benutzt werden [28]. Der Parameter m hat einen fast konstanten Wert für alle Polymere. Nur der Parameter S_0 zeigt abweichende Werte und läßt sich nach Bixler [25] auch nicht mit anderen Eigenschaften des Polymers in Zusammenhang bringen.

Der Löslichkeitskoeffizient S ist experimentell durch direkte Messung mit Hilfe von Sorptionswaagen oder indirekt aus Gastransportuntersuchungen zugänglich, worauf an anderer Stelle näher eingegangen wird.

3.2 Diffusion

Die Diffusion in einem Polymer ist das Ergebnis einzelner Diffusionsschritte, die durch Platzwechselfvorgänge der Polymerkette ermöglicht werden [29]. Man kann davon ausgehen, daß durch die thermische Schwingung der Kettensegmente ein räumlich nicht fixiertes "Freies Volumen" entsteht und wieder verschwindet. Größe und Lebensdauer des "Freien Volumens" an einem Ort hängen dabei von der Kettenbeweglichkeit des Polymeren ab, die ihrerseits durch die Temperatur und Struktur bzw. Konfiguration des Moleküls bestimmt wird. Die Polymerdynamik übt folglich einen großen Einfluß auf die Diffusionseigenschaften des jeweiligen Polymeren aus. Liegt die Größe eines willkürlich betrachteten "Freiraums" in der Größenordnung der Molekülgröße und der Sprunglänge des Diffusanten (des gelösten Gases), so ist ein Diffusionsschritt möglich [10]. Ein solcher Diffusionsschritt ist in Abb. 3 skizziert.

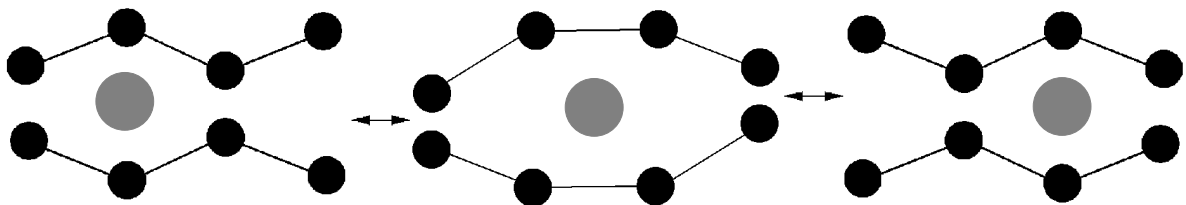


Abb. 3: Schematische Darstellung eines Diffusionsschritts ermöglicht durch die Bewegung der Kettensegmente. Für den zuvor skizzierten Verlauf eines Diffusionsprozesses lassen sich auf Grund einfacher Überlegungen zwei allgemeine, zuerst von Fick (1855) formulierte Gesetze ableiten, die über das Ausmaß des Stofftransportes durch Diffusion (1. Fick'sches Gesetz) sowie über die zeitli

che und räumliche Änderung der Konzentration (2. Fick'sches Gesetz) Angaben machen. Dabei ist grundsätzlich zwischen konzentrationsabhängigen und konzentrationsunabhängigen Diffusionsphänomenen zu unterscheiden. Mit Rücksicht auf die Komplexität von Permeationsvorgängen erscheint es sinnvoll, auf die Herleitung dieser beiden Gesetze hier noch einmal einzugehen.

3.2.1 Konzentrationsunabhängige Diffusion

3.2.1.1 1. Fick'sches Gesetz

Für den Fall einer Diffusion in einem Quader mit einem konstanten Querschnitt in Richtung der Quaderachse x ist die in einem isotropen Medium durch eine Querschnittsfläche wandernde Teilchenmenge dn proportional der Zeit dt , dem Querschnitt A und dem Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$.

Der zwischen dem Punkt x und dem benachbarten Punkt $x + dx$ bestehende Konzentrationsgradient ist die treibende Kraft für den Stofftransport. Nur solange dieses Konzentrationsgefälle bestehen bleibt, findet eine Diffusion statt. Die Proportionalitätskonstante D wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet:

$$\frac{dn}{dt} \propto A \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

bzw.

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (7)$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, daß die Diffusion in Richtung geringerer Konzentrationen und in Richtung der Flächennormalen, d.h. orthogonal zur durchwanderten ebenen Fläche erfolgt. Mit der Einführung eines Flusses J pro Einheitsfläche A und unter Annahme einer eindimensionalen Diffusion in der x -Richtung folgt aus Gl. (7)

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} = \left(\frac{dn}{dt} \right)_{A=1\text{cm}^2} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

D.h. durch den Querschnitt eines Quaders diffundieren unter der Voraussetzung, daß D und $\frac{dc}{dx}$ konstant und zeitunabhängig sind in der Zeiteinheit umso mehr Teilchen, je größer die durchströmte Fläche A ist.

3.2.1.2 2. Fick'sches Gesetz

Das 2. Fick'sche Gesetz beschreibt die zeitliche und räumliche Änderung der Konzentration eines diffundierenden Stoffes $\frac{\partial c}{\partial t}$ an einem beliebigen Punkt x in der Diffusionsmatrix.

Das Ansteigen der Konzentration mit der Zeit kann für ein beliebiges Volumenelement aus dem 1. Fick'schen Gesetz hergeleitet werden. Die räumliche Abgrenzung des betrachteten Teilvolumens erfolgt an den Punkten x und $x + dx$ durch zwei Ebenen senkrecht zur Zylinderachse. Während des laufenden Diffusionsprozesses wandert ein Teil des Stoffes durch dieses Volumenelement hindurch und tritt an der gegenüberliegenden Seite wieder aus. Die Konzentration der verbleibenden Teilchen an jedem beliebigen Punkt x_i zwischen x und $x + dx$ ändert sich kontinuierlich bis zum Erreichen eines stationären Zustands, der durch einen konstanten Massenfluß gekennzeichnet ist. Die Änderung der Konzentration mit der Zeit $\frac{\partial c}{\partial t}$ errechnet sich dann aus der Differenz der zu- und abfließenden Anzahl von Teilchen bezogen auf das Volumen.

Für die zu einer bestimmten Zeit t an einer Stelle x eintretende Substanzmenge gilt entsprechend Gl. (8):

$$\frac{1}{A} \cdot \left(\frac{dn}{dt} \right)_x = J_x = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \quad (9)$$

Mit $f(x + dx) = f(x) + f'(x) dx$ erhält man für die an der Stelle $x + dx$ austretende Substanzmenge

$$\frac{1}{A} \cdot \left(\frac{dn}{dt} \right)_{x+dx} = J_x + dx = -D \cdot \left[\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) dx \right] \quad (10)$$

Die im Bereich zwischen x und $x + dx$ verbleibende Stoffmenge errechnet sich, wie oben aufgeführt, aus der Differenz der in das Volumenelement ein- und austretenden Teilchenflüsse dividiert durch das Volumen ($V = A l = A dx$):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\left[\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_x - \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{x+dx} \right]}{A \cdot dx} \quad (11)$$

$$= \frac{J_x - J_{x+dx}}{dx} \quad (12)$$

$$= -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (13)$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (14)$$

Diese partielle Differentialgleichung 2. Ordnung bezüglich der Konzentration c als Funktion des Ortes x und der Zeit t beschreibt die Konzentrationsänderung einer diffundierenden Substanz in einem Festkörper mit der Zeit. Wegen des allgemeingültigen Charakters können beliebig viele, nur von den gewählten Ausgangs- und Randbedingungen und den geometrischen Abmessungen der Diffusionsmatrix abhängige, Lösungen gefunden werden [9, 30 - 32]. Sehr einfache Beziehungen für die Diffusionsgeschwindigkeit erhält man für ein System, das sich in einem stationären Zustand befindet.

3.2.2 Lösung der partiellen Differentialgleichung für den stationären Zustand

Die Betrachtungen gehen von einem isotropen, unidirektional in x -Richtung verlaufenden Diffusionsprozess durch eine ebene Fläche mit einer endlichen Schichtdicke l aus. Der stationäre Zustand ist erreicht, wenn an verschiedenen Stellen der Diffusionsmatrix unterschiedliche, aber zeitlich konstante Teilchenkonzentrationen der diffundierenden Spezies vorliegen. Unter der Voraussetzung, daß der Teilchenfluß durch die Flächenränder gegenüber demjenigen durch die Flächen selbst vernachlässigt werden kann (Flächen » Flächenränder) [31], gilt :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (15)$$

Herrschen an der Eintrittsseite die konstanten Konzentrationen

$$c = c_1 \quad \text{für} \quad x = 0 \quad \text{und} \quad t \geq 0$$

und an der Austrittsseite

$$c = c_2 \quad \text{für} \quad x = l \quad \text{und} \quad t > 0$$

so lautet die Lösung:

$$c = a \cdot x + B \quad (16)$$

Nach dem Einsetzen der Randbedingungen für x und anschließender Eliminierung der beiden Konstanten A und B erhält man einen linearen Zusammenhang für die Konzentration c im sta

tionären Zustand

$$c = \frac{c_2 - c_1}{1} \cdot x + c_1 \quad (17)$$

D.h. es stellt sich unter Ausbildung eines linearen Konzentrationsprofils ein konstanter Konzentrationsgradient ein:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = \text{konstant} \quad (18)$$

Für den Fluß J des Diffusanten folgt daraus für den stationären Fall

$$J = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \cdot \frac{c_1 - c_2}{1} \quad (19)$$

3.2.3 Lösung der partiellen Differentialgleichung für den instationären Zustand

In der Betrachtung der Kinetik von Diffusionsvorgängen stellt der stationäre Fall einen seltenen idealen Zustand dar, der meist nur in Laborexperimenten nach langen Meßzeiten unter streng kontrollierten konstanten äußeren Bedingungen erreicht wird. Aber auch nach langen Wartezeiten wird der stationäre Zustand nicht mit absoluter Genauigkeit erreicht, sondern die Veränderungen zwischen den einzelnen Meßpunkten sind innerhalb der Fehlergrenzen nicht mehr faßbar. Die Zeit, die das System nach dem Fixieren der äußeren Bedingungen bis zum Erreichen des Zeitpunktes, an dem keine messbare Veränderung der Meßgröße mehr detektiert wird (stationärer Zustand), wird als Induktionszeit bezeichnet. Sie wird direkt von der Größe des Diffusionskoeffizienten und der zu Beginn des Experimentes in der Matrix vorherrschenden Gleichgewichtskonzentration c_0 beeinflusst.

Mit den Randbedingungen

$$c = c_1 \quad x = 0 \quad t \geq 0$$

$$c = c_2 \quad x = 1 \quad t \geq 0$$

$$c = c_0 \quad 0 \leq x \leq 1 \quad t \geq 0$$

läßt sich für den Konzentrationsverlauf c für den Fall, daß D nicht vom Ort x und der Kon

zentration c abhängt, die Lösung

$$c = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{c_2 \cos n\pi c_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp \left[-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2} \right] + \frac{4c_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{l} \exp \left[-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \quad (20)$$

angeben [30,31].

Die Gleichung beschreibt die Änderung der Konzentration des Permeanten in Abhängigkeit vom Ort x und der Zeit t während der Induktionszeit.

Für sehr große Zeiten ($t \rightarrow \infty$) strebt der Wert der Exponentialterme gegen Null.

Werden die Exponentialterme deshalb vernachlässigt, geht die Gl. (20) in die Gleichung ($c = c_2 - c_1/x + c_1 =$ stationärer Zustand) über.

Die insgesamt in der Zeit t durch ein betrachtetes Volumenelement diffundierte Gasmenge Q_1 läßt sich mit

$$Q_1 = \int_0^1 D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=l} dt \quad (21)$$

berechnen.

Dazu wird die Gl. (20) in, nach dem Ort differenzierter Form, in die Gl. (21) eingesetzt. Es ergibt sich

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=l} = \frac{c_2 - c_1}{l} + \frac{2}{l} \sum_1^{\infty} (c_2 \cos n\pi - c_1) \exp \left[-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right] + \frac{4c_0}{l} \sum_{m=0}^{\infty} \left[-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \quad (22)$$

Nach Einsetzen der Gl. (22) in Gl. (21) erhält man durch Integration nach der Zeit in den Grenzen von $t = 0$ bis $t = t_1$:

$$Q_1 = D(c_2 - c_1) \frac{t_1}{l} + \frac{2l}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{c_2 \cos n\pi - c_1}{n^2} \left(1 - \exp \left[-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t_1}{l^2} \right] \right) + \frac{4c_0 l}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left(1 - \exp \left[-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t_1}{l^2} \right] \right) \quad (23)$$

Für den Spezialfall, daß am Beginn des Experiments die Gleichgewichtskonzentration c_0 in der Matrix und im Verlauf des Experiments die Konzentration c_2 an der Austrittsseite der Polymermembran annähernd Null ist, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{Q_1}{c_1 l} = \frac{Dt}{l^2} \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left[-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \quad (24)$$

Befindet sich das System außerdem im stationären Zustand ($t \rightarrow \infty$), läßt sich die Gl. (24) weiter vereinfachen zu:

$$Q_t = \frac{Dc_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (25)$$

Die durch die Gl. (25) definierte Gerade besitzt im Q-t-Diagramm einen Schnittpunkt mit der Abszissen- bzw. Zeitachse bei der Zeit

$$t = \Theta = \frac{l^2}{6D} \quad (26)$$

Ein auf diese Weise erhaltener Zeitwert (Time Lag) entspricht der Verzögerungs- oder Induktionszeit Θ , aus der sich durch Umformen und Einsetzen der Schichtdicke l der Diffusionskoeffizient D ohne Kenntnis der Konzentration c_1 an der Membraneintrittsseite berechnen läßt.

Die Gl. (26) bildet damit die Grundlage für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit relativ geringem Aufwand aus Permeationsexperimenten nach der Time Lag-Methode. Entscheidend für die Gültigkeit sind dabei die Annahmen, daß die Konzentration c_2 auf der Membranaustrittsseite vernachlässigbar klein und der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig sind.

3.2.4 Konzentrationsabhängige Diffusion

In vielen Gas-Polymer-Systemen ändert sich der Diffusionskoeffizient mit der Konzentration des Diffusanten und ist damit eine Funktion der Konzentration, der Diffusionsgeometrie (eine Funktion des Ortes) und der Zeit. Beobachtungen zeigen in den meisten Fällen nur eine Konzentrations- und weniger eine Zeit- bzw. Ortsabhängigkeit. Dies gilt, zum besseren Verständnis, nur für den stationären Bereich eines instationären Experiments. Für den instationären Bereich, der zu Beginn eines Experiments immer durchlaufen wird, ergibt sich zwangsläufig sowohl eine Zeit- als auch eine Ortsabhängigkeit, d.h. es gilt:

Instationärer Fall: $D(c,x) = f(t)$ da $c = f(x,t)$

Stationärer Fall: $D(c,x) \neq f(t)$ da $c = f(x), c_x = \text{const.} \neq f(t)$

Bei der Formulierung der Gleichung für den Fluß (1. Fick'sches Gesetz) führt die Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D ($D(c)$) lediglich zu einem Austausch von D gegen $D(c)$ während sich für das 2. Fick'sche Gesetz mit $D(c)$ ein anderer Ausdruck für die Diffusionsgeschwindigkeit ergibt. Anstelle der Gleichung

$$= -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (27)$$

gilt nun für die Änderung der Konzentration c mit der Zeit:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial D(c)}{\partial x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + D(c) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (28)$$

Mit $D = f(c(x))$ folgt

$$\frac{\partial D}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (29)$$

und man erhält für den Verlauf der Konzentration c an der Stelle x :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial D(c)}{\partial c} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (30)$$

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus dem Fluß im stationären Zustand (Gl. 19)

muß dieser Konzentrationsabhängigkeit Rechnung getragen werden, d.h. der für den Diffusionskoeffizienten D ermittelte Wert entspricht dem auf die Konzentration c_1 an der Membraneintrittsseite und c_2 an der Membranaustrittsseite bezogenen, mittleren oder integralen Diffusionskoeffizienten \bar{D} . Innerhalb eines genügend kleinen Konzentrationsbereichs kann der Term $\frac{\partial D(c)}{\partial c}$ im Vergleich zu dem Absolutwert von $D(c)$ vernachlässigt werden, und die Gl.

(30) vereinfacht sich zu dem Ausdruck:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(c) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (31)$$

Für den mittleren oder integralen Diffusionskoeffizienten \bar{D} gilt dann

$$\bar{D} = \frac{\int_{c_2}^{c_1} D(c) \cdot dc}{\int_{c_2}^{c_1} dc} = \frac{1}{c_1 - c_2} \quad (32)$$

Unter den üblichen äußeren experimentellen Bedingungen eines Time Lag-Experiments mit $c_1 \gg c_2 \approx 0$ vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\bar{D} = \frac{1}{c_1} \cdot \int_0^{c_1} D(c) dc \quad (33)$$

Trotz der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten stellt sich nach dem Erreichen des stationären Zustandes ein konstanter Fluß mit einem nichtlinearen Konzentrationsprofil ein. Es gilt analog zu Gl. 19 (S.14) :

$$J = -D(c) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = -\frac{1}{l} \cdot \int_{c=c_1}^{c=c_2} D(c) \cdot dc = \bar{D} \cdot \frac{c_2 - c_1}{l} \quad (34)$$

Für die beiden Grenzfälle, daß eine Konzentrationsabhängigkeit mit bekanntem bzw. unbekanntem Konzentrationsprofil ($D(c)$) vorliegt, liefern die von Frisch [33, 34] angegebenen Ausdrücke Lösungen zur Bestimmung von D aus der Anlaufzeit (Time Lag). In der Praxis ist der funktionelle Zusammenhang meist nicht bekannt, und es gilt für die meisten der im An

laufzeit-Experiment untersuchten Diffusionsvorgänge die von Frisch [33, 34] angegebene Ungleichung

$$\frac{1}{6} \leq \bar{D} \cdot \Theta \leq \frac{1}{2} \quad (35)$$

Dadurch ergibt sich unmittelbar die praktische Bedeutung eines aus einem Anlaufzeit-Experiment ermittelten (scheinbaren) Diffusionskoeffizienten D_{app} bzw. dessen maximale theoretische Abweichung von \bar{D} , der seinerseits eine Funktion der an der Membraneintrittsseite herrschenden Konzentration ist ($D = f(c_1)$).

3.2.5 Welche Größen bestimmen den Diffusionskoeffizienten in Polymeren?

Wie schon zu Beginn des Kapitels 3.2 über die Diffusion in Polymeren angesprochen, wird der Diffusionskoeffizient zu einem Teil durch die Molekülgeometrie des Diffusanten bestimmt [10]. Dabei wirken sich die Ausmaße der Moleküle im Verhältnis zur Anzahl der Leerstellen in der amorphen Polymermatrix mit einer Größe, die nicht geringer als der Platzbedarf der Moleküle ist, aus. Die Anzahl und Größe dieser Leerstellen ist nicht ohne weiteres bestimmbar wie etwa in einem kristallinen Polymer oder gar in einem Kristallgitter, weil sie durch die Mobilität der Polymerketten einer ständigen Fluktuation der Größen und Orte der Leerstellen unterworfen ist, die sich allenfalls statistisch beschreiben läßt. Außerdem wird eine Verteilungsfunktion der Größe der Leerstellen sicherlich durch Art und Größe der Diffusanten beeinflusst. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß je gleichmäßiger und platzsparender sich die Kettensegmente eines Polymeren packen lassen, desto weniger und desto kleinere Leerstellen sind in der Matrix vorhanden und umso kleiner wird der Diffusionskoeffizient sein. Eine solche Art der Packung führt meist zur, zumindest teilweisen, Kristallisation. Zum anderen Teil wird der Diffusionskoeffizient durch die Polymerdynamik bestimmt. Wie in Abb. 3 auf S. 10 schematisch dargestellt, sind Platzwechsel der Kettensegmente des Polymers die Voraussetzung für Platzwechsel des Diffusanten. Aufgrund der kettenförmigen Architektur von Polymeren ist ein Platzwechsel eines einzelnen Kettenatoms, inklusive der exogebundenen Atome, aus Gründen der denkbaren Konformationen meist unmöglich. Statt dessen erfolgt ein Platzwechsel bevorzugt entlang von Rotationsachsen, wobei sich gleichzeitig mehrere Kettenatome bewegen. Als Beispiel sei ein cis-1,4-Polybutadien genannt, das entlang der Bindungen zwischen den Monomerbausteinen rotiert (in diesem Polymer sind noch weitere

Rotationsachsen denkbar). Nach Eisele [35] ist ebenso möglich, daß ganze Kettenbereiche rotieren z.B. der Bereich zwischen zwei Kinken¹ wobei eine kurbelartige Bewegung ausgeführt wird.

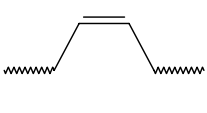
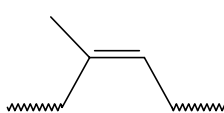
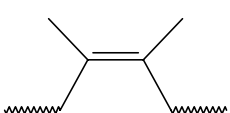
Abhängig vom Aufbau des matrixbildenden Polymers sind solche Kettenbewegungen unterschiedlich gehindert. Bei der Beschreibung der Hinderungsmechanismen soll zwischen intermolekularer Behinderung und intramolekularer Behinderung unterschieden werden, die auf unterschiedlichen Eigenschaften des Polymeren beruhen.

Die intermolekulare Behinderung der Kettenbewegung beruht auf einer Erhöhung der Aktivierungsenergie der Kettenrotation durch raumerfüllende Seitenketten oder der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Polymerketten.

Der andere Fall, eine zunehmende Anzahl von Seitenketten bei gleichbleibender Größe, führt zu einer stärkeren Behinderung der Kettenbewegung innerhalb der Kette (intramolekular).

Wie an den in Tab.1 aufgeführten Beispielen zu erkennen ist, ergibt sich bei einer höheren Aktivierungsenergie der Kettenrotation außer einem kleineren Diffusionskoeffizienten auch eine höhere Glasübergangstemperatur.

Tab. 1: Glasübergangstemperatur und Diffusionskoeffizient verschiedener Polydiene

Elastomer	cis 1,4-Polybutadien	cis 1,4-Polyisopren	cis 1,4-Poly(2,3-dimethyl)butadien
Strukturformel			
Glasübergangstemperatur [°C]	-80	-72	-33
Diffusionskoeffizient für N ₂ bei etwas 35°C [cm ² s ⁻¹]	1,1	0,94	0,30

¹ Kinke (von Englisch: kink = Knick) Von Pechold [36] geprägte Bezeichnung für einen durch Rotationsisomerie entstehenden Knick in Polymethylenketten.

4 Rheologische Steuerung der Phasenmorphologie

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der Phasenmorphologie auf den Permeationskoeffizienten von Elastomerverschnitten. Dazu gehört zum einen die gezielte Auswahl bzw. Präparation der Verschnittkomponenten und zum anderen die effektive Steuerung der Mischaggregate. Zu guter Letzt gilt es, die hergestellten Verschnitte in ihrer Morphologie -hier durch chemische Vernetzung- zu fixieren und zu charakterisieren.

4.1 Einfluß der Mischzeit

Bei der Herstellung eines Kautschukverschnittes wird durch das verwendete Mischaggregat Energie in Form von Scherung in die Mischung eingetragen. Dies führt unter anderem zu einer scherinduzierten Dispersion der Unterschußkomponente, deren Voranschreiten durch zwei gegenläufige Prozesse beeinflusst wird [37].

So werden größere Domänen, die zu Beginn des Mischprozesses vorliegen, mit fortschreitender Dauer des Mischprozesses und der damit einhergehenden Einwirkung des Scherfeldes zu kleineren Domänen überführt (Abb. 4) und bilden abhängig vom Volumen- und Verschnittverhältnis der Komponenten eine mehr oder weniger fein dispergierte Morphologie aus. Eine weitere Reduzierung der Domänengröße ist nicht mehr möglich, wenn die Domänen so klein sind, daß die angreifenden Scherkräfte die entgegengerichtete Grenzflächenkapillarspannung, die den Tropfen im Scherfeld möglichst kugelförmig macht, nicht mehr übersteigen.

Mit zunehmender Reduzierung der Domänengröße gewinnt ein zweiter Prozess, die scherinduzierte Koaleszenz, zunehmend an Wirkung. Diese führt zu Kollisionen der fein dispergiert

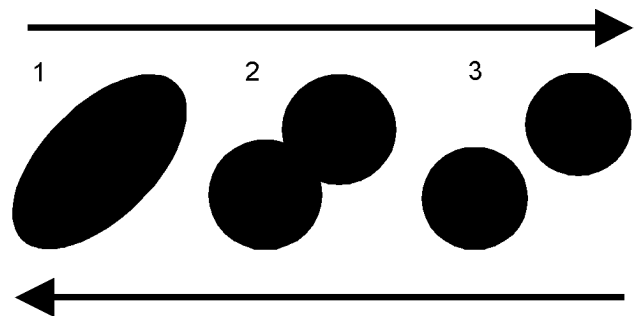


Abb. 4: Schematische Darstellung der scherinduzierten Dispersion im Mischprozess

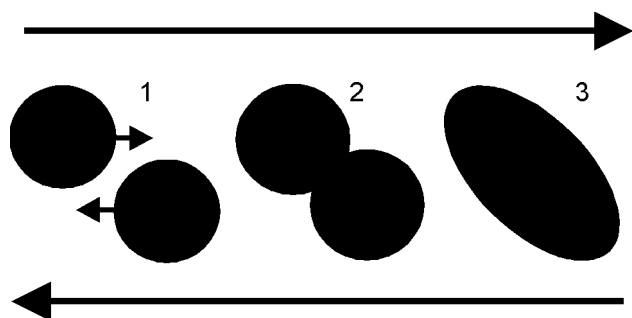


Abb. 5: Schematische Darstellung der scherinduzierten Koaleszenz im Mischprozess

ten Domänen im gescherten Fluid, wobei ein Zusammenfließen zu größeren Domänen stattfindet (Abb. 5). Die aufeinandertreffenden Tropfen bilden zunächst ein Kollisionspaar, welches noch durch einen dünnen Film des Matrixpolymers getrennt ist. Zerreißt dieser, so fließen die beiden Tropfen zu einer größeren Domäne zusammen.

Bei langen Mischvorgängen stellt sich ein für das System typischer Gleichgewichtsdispersionsgrad ein. Das bedeutet wie bei anderen Reaktionen im Gleichgewicht, daß die Hinreaktion genauso schnell verläuft wie die Rückreaktion. Oder für diesen speziellen Fall, daß sich die Wirkung des Koaleszenz- und des Dispersionsprozesses aufheben.

Die Abnahme der Domänengröße mit fortlaufender Mischzeit wurde für zwei verschiedene Kautschukkombinationen, drei Verschnittverhältnisse und vier unterschiedliche Mischzeiten verfolgt. Die Morphologie der einzelnen Verschnitte wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie untersucht und in den so erhaltenen Bildern die Domänengröße ausgemessen. In Abb. 7 (S. 23) ist beispielhaft eine Mischzeitreihe von HIIR-EPDM-Verschnitten mit dem Verschnittverhältnis 80 : 20 dargestellt. Man erkennt gut die abnehmende mittlere Größe der dunkler erscheinenden EPDM-Domänen. Weiterhin fällt der geringe Unterschied der mittleren Domänengröße zwischen 360 s und 600 s Mischzeit auf.

Die Reduzierung der mittleren Domänengröße läßt sich in ihrem Verlauf gut darstellen, wenn man eine große Zahl von Domänen vermißt und ihre mittlere Größe gegen die Mischzeit grafisch aufträgt (Abb. 6). Die Übereinstimmung

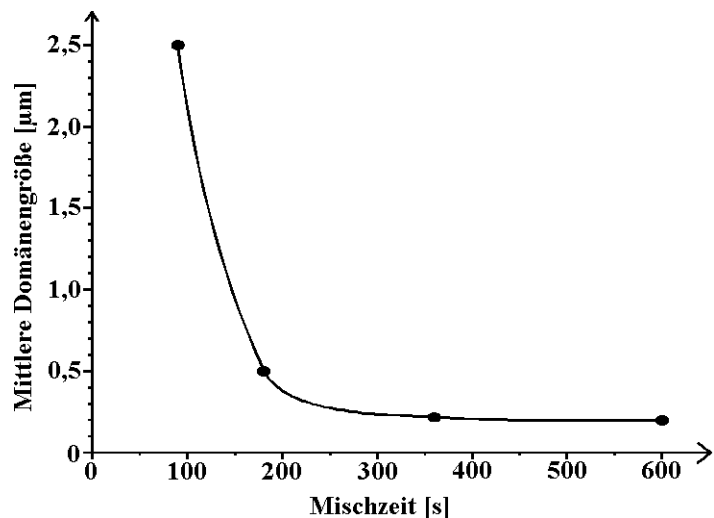


Abb. 6: Reduzierung der mittleren Domänengröße mit zunehmender Mischzeit in einem HIIR-EPDM-Verschnitt 80 : 20

mit dem zuvor beschriebenen Vorgang ist gut zu erkennen. Der Einfluß der Mischzeit wurde auch im System HIIR/NR untersucht. Dort werden die gleichen Vorgänge beobachtet, mit der Einschränkung, daß auf Grund des anderen chemischen Aufbaus des NR gegenüber dem EPDM der Wert der mittleren Domänengröße im Gleichgewicht höher liegt.

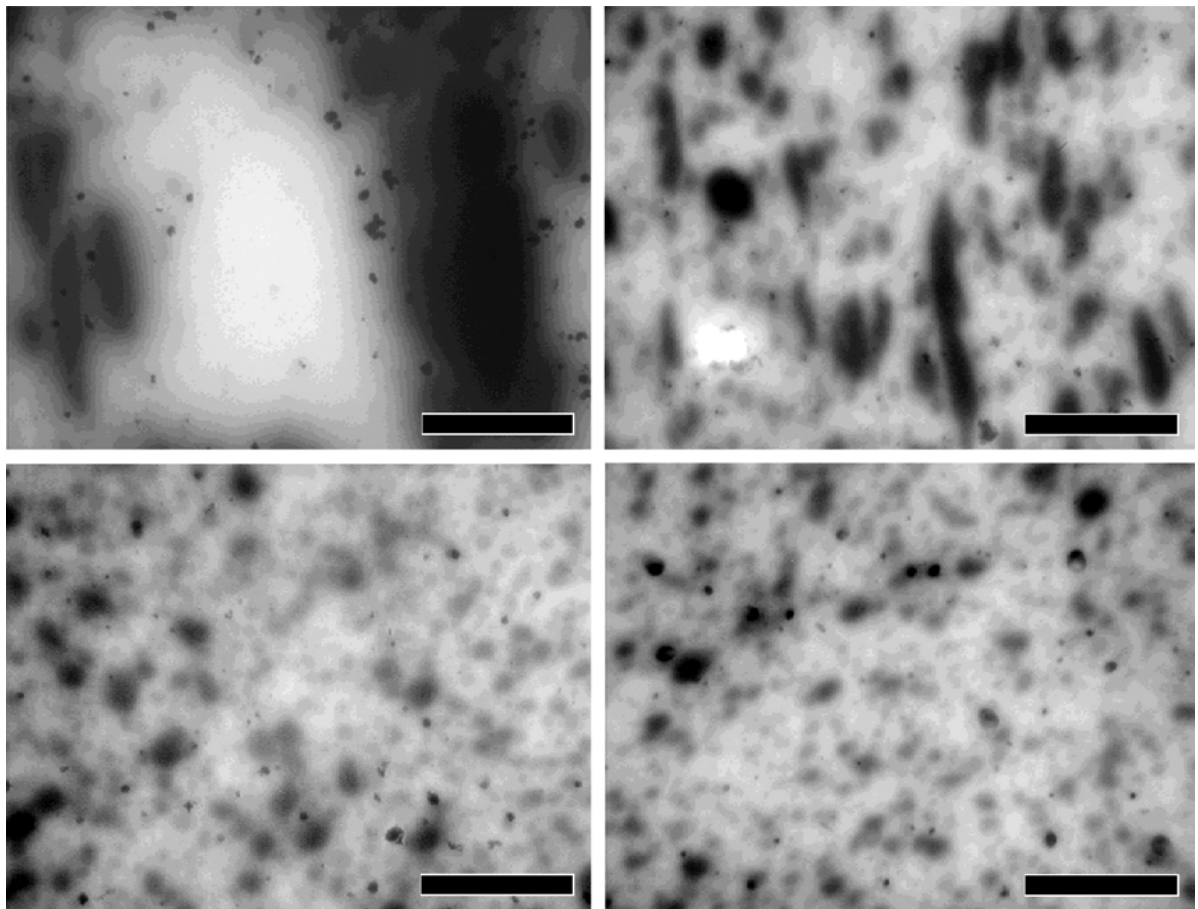


Abb. 7: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von HIIR-EPDM-Verschnitten mit einem Verschnittverhältnis von 80:20 mit den Mischzeiten: Links oben 90 s, rechts oben 180 s, links unten 360 s und rechts unten 600 s. Der Meßbalken kennzeichnet eine Länge von 2 μm .

4.2 Einfluß des Viskositätsverhältnisses der Verschnittkomponenten

In einem zweiphasigen Polymerverschnitt ändert sich die Phasenmorphologie, wie zuvor gezeigt, bei konstantem Verschnittverhältnis abhängig von der eingetragenen Energie. Untersucht man nun die Phasenmorphologie bei unterschiedlichen Verschnittverhältnissen, so zeigt sich, daß eine Phase dispergiert vorliegt, sobald ihr Volumenbruch kleiner als etwa ein Drittel ist. Im mittleren Zusammensetzungsbereich liegt meist eine cokontinuierliche Morphologie (Abb. 10 b) vor, wobei Marsh [38] zeigen konnte, daß in Verschnitten mit gleichem Anteil beider Verschnittkomponenten bevorzugt die niedriger viskose Komponente die Matrix bildet. Auch Avgeropoulos et al. [39] konnten zeigen, daß sich die Phasenmorphologie im mittleren Zusammensetzungsbereich durch das Viskositätsverhältnis der Verschnittkomponenten gezielt beeinflussen läßt. Da besonders die Arbeiten von Maxwell [40] Anlaß zu der Annahme geben, daß die Natur des Matrixpolymers den bestimmenden Einfluß auf den Permeationskoeffi

zienten hat, wurde der Ansatz von Avgeropoulos et al. [39] genutzt, um die Phasenmorphologie gezielt zu beeinflussen und die Auswirkungen auf den Permeationskoeffizienten dieser Verschnitte zu untersuchen.

Eine Bestimmung des Viskositätsverhältnisses unter der Scherung im Mischaggregat war notwendig, weil es sich bei Kautschuken um hochviskose Flüssigkeiten mit viskoelastischem oder strukturviskosem Verhalten handelt. Dies bedeutet,

daß Kautschuke nichtnewtonsche Flüssigkeiten sind (Abb. 8), in denen die Scherspannung nicht linear mit steigender Schergeschwindigkeit wächst, sondern mit einer Potenz kleiner als 1. Das Maß des viskoelastischen Verhaltens ist abhängig von der Polymerart, dem Druck, der Temperatur und der Schergeschwindigkeit. Um nun genaue Aussagen über das Viskositätsverhältnis unter den Mischbedingungen machen zu können, waren Messungen mit einem Hochdruckkapillarviskosimeter (HKV) nötig [41]. Mit diesem speziellen Prüfgerät läßt sich die apparente Viskosität von Polymeren über einen weiten Bereich von Schergeschwindigkeiten genau kontrolliertem Druck und kontrollierter Temperatur bestimmen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 9 grafisch dargestellt. Man erkennt deutlich die unterschiedliche Viskosität der einzelnen Vormischungen. In der Abbildung sind die Meßpunkte für je eine Vormischung aus einer Polymerart durchgezogen, um zu zeigen, daß die Viskosität von NR mit zunehmender Scherung weniger stark abnimmt als die von HIIR, was dazu führt, daß sich die Viskositätsverhältnisse bei Änderung der Scherung ebenfalls ändern.

Aus den untersuchten Vormischungen wurden Verschnitte mit unterschiedlichen Verschnittverhältnissen und drei verschiedenen Viskositätsverhältnissen hergestellt. Die Morphologie der Verschnitte wurde nach der Vernetzung durch Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

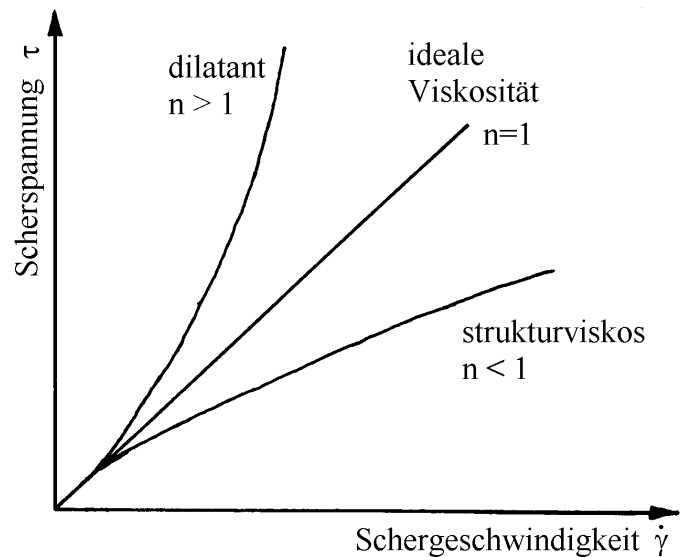


Abb. 8: Grafische Darstellung verschiedener Abhängigkeiten der Scherspannung von der Schergeschwindigkeit in Flüssigkeiten

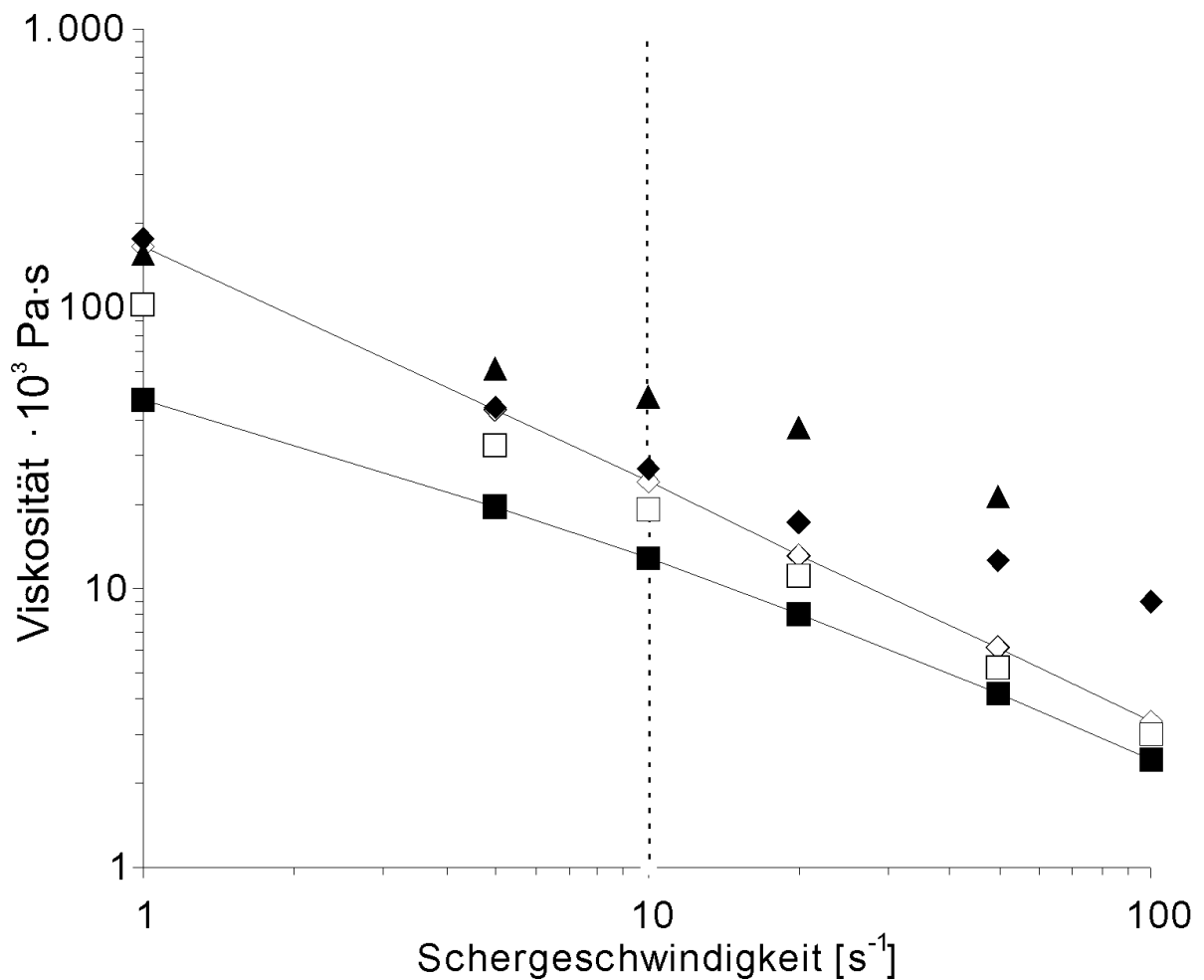


Abb. 9: Viskosität von einigen Kautschukvormischungen bei 80 °C aufgetragen gegen die Schergeschwindigkeit. ■ NR niedrige, ◆ NR mittlere und ▲ NR hohe Viskosität. □ HIIR niedrige und ◇ HIIR hohe Viskosität. Die gestrichelte Linie zeigt die mittlere Schergeschwindigkeit im Mischaggregat

In Abb. 10 sind beispielhaft drei Aufnahmen mit dem Verschnittverhältnis 60 : 40 dargestellt, in denen man bei gleicher Viskosität der Verschnittspartner (Abb. 10 b) eine kokontinuierliche Morphologie erkennt. In den Abb. 10 a bzw. c erkennt man, daß jeweils die Verschnittkomponente mit der niedrigeren Viskosität die Matrix ausbildet.

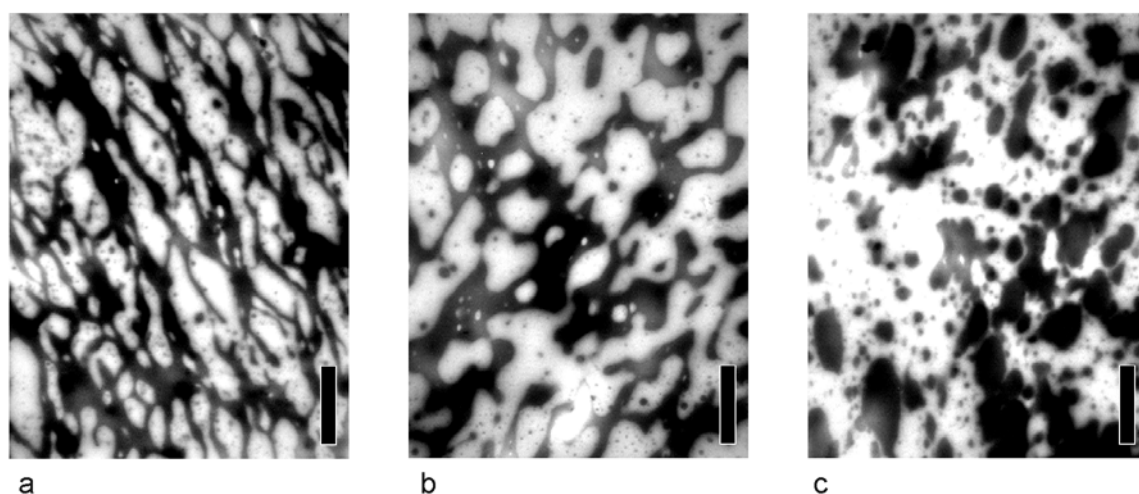


Abb. 10: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von HIIR-NR-Verschnitten mit verschiedenem Viskositätsverhältnis: **a** 2:1, **b** 1:1 und **c** 1:2. Verschnittverhältnis 60:40, NR erscheint dunkler und der Meßbalken kennzeichnet eine Länge von 2 μm .

Damit konnten einerseits die Ergebnisse von Marsh [38] und Avgeropoulos et al. [39] bestätigt werden und andererseits gezeigt werden, daß sich eine definierte Phasenmorphologie einstellen läßt.

4.3 Einfluß der Mischzeit auf die Rußdispersion

Die meisten technisch relevanten Elastomerprodukte enthalten eigenschaftsverbessernde Füllstoffe. Bei der Herstellung dieser gefüllten Elastomere ist die Mischungsherstellung ein wesentlicher Verarbeitungsschritt, die zu einer homogenen Mischung aus Füllstoff (z.B. verstärkender Industrieruß), Kautschuk und anderen Zusatzstoffen führen soll. Dabei spielen die Dispersion und die Distribution des Füllstoffes eine wichtige Rolle. An dieser Stelle wird nur auf diesen Aspekt des Rußes eingegangen, weitere Beschreibungen und Eigenschaften von Füllstoffen werden unter 7.3 gegeben. Wie schon unter 4.1 erläutert, meint die Bezeichnung Dispersion die Zerteilung einer Phase, im vorliegenden Fall des Füllstoffes Ruß.

Bedingt durch den Herstellungsprozess liegt Ruß in Agglomeraten vor. Nach der Aufnahme des Rußes in die Mischung, der sogenannten Inkorporation, beginnt die Dispersion der Agglomerate, die eine gewisse Mischzeit erfordert [42]. Da die endgültige Dispersion aller Rußagglomerate viel Zeit und damit auch Energie erfordert, versucht man abhängig von der Anwendung einen gewissen Anteil von nicht dispergierten Agglomeraten zu tolerieren und dadurch die Kosten für die Mischungsherstellung zu optimieren.

Durch die verbliebenen Rußagglomerate entstehen im Elastomer punktuelle Anhäufungen von Ruß, die möglicherweise einem Einfluß auf dem Permeationskoeffizienten der Elastomere ha

ben. Deshalb wurde während der Herstellung von rußgefüllten EPDM-Mischungen der Mischvorgang nach unterschiedlichen Zeiten abgebrochen und die Rußdispersion analysiert. In Abb. 11 sind beispielhaft zwei im Auflichtverfahren hergestellte lichtmikroskopische Aufnahmen von EPDM-Elastomeren mit unterschiedlichen Rußdispersionsgraden dargestellt.

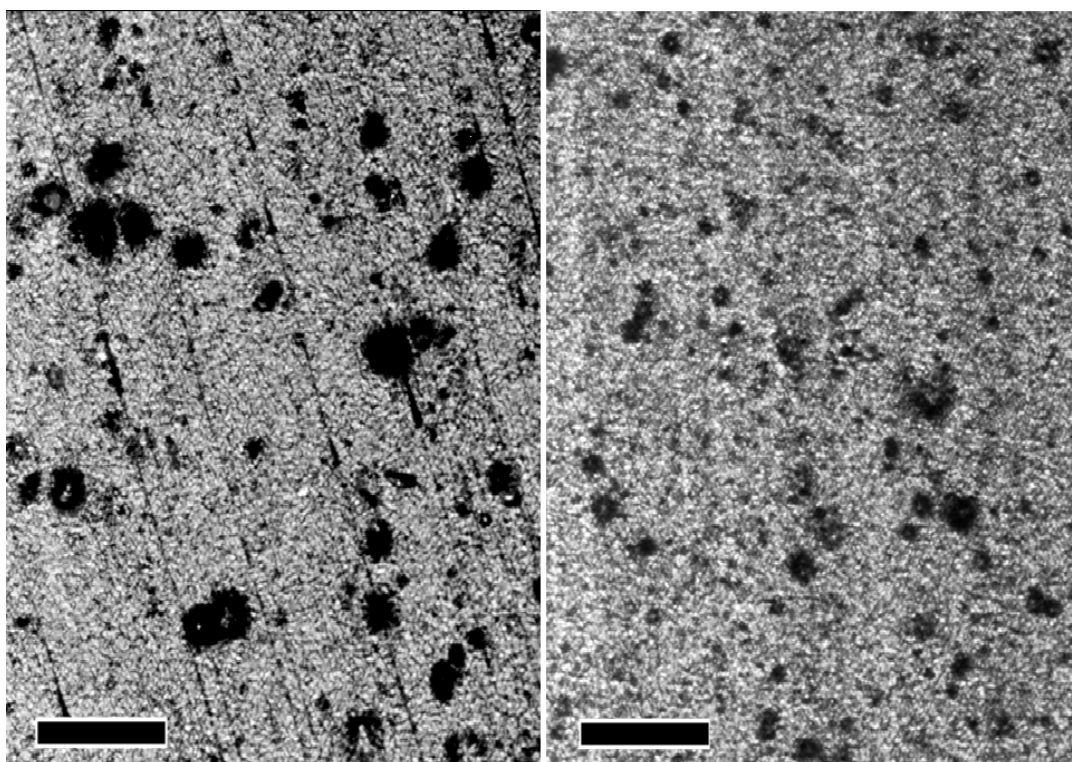


Abb. 11: Lichtmikroskopische Aufnahmen von rußgefüllten EPDM-Elastomeren mit 180 s (links) und 480 s (rechts) Mischzeit. Rußgehalt 13 %, Meßbalken 0,2 mm

Die nicht dispergierten Rußagglomerate sind deutlich als dunkle kreisförmige Flächen zu erkennen, der bereits dispergierte Ruß wird durch diese Art der Mikroskopie nicht detektiert. Man erkennt, daß die Anzahl und Größe der nicht dispergierten Rußagglomerate mit längerer Mischzeit abnimmt.

4.4 Einfluß des Mischverfahrens und der Mischzeit auf die Rußdistribution

Zum Einfluß der Rußdispersion kommt in einem zweiphasigen Polymerverschnitt, der mit Ruß gefüllt wird, noch der Aspekt der Rußdistribution hinzu. Die Rußdistribution beschreibt das Verhältnis der Verteilung des Rußes auf die unterschiedlichen Phasen. Wird in einem konventionellen Mischprozess Ruß zu einem Polymerverschnitt gegeben, so wird dieser zuerst gleichmäßig auf beide Phasen verteilt und wandert dann im fortschreitenden Mischprozeß

in die Polymerphase mit der höheren Polarität [43]. Haben nun die beiden Polymerphasen zusätzlich zu ihrer verschiedenen Polarität auch einen unterschiedlichen Permeationskoeffizienten, so kann die Verteilung des gasundurchlässigen Rußes auf die beiden Polymerphasen den Permeationskoeffizienten des Gesamtsystems beeinflussen.

Zur systematischen Untersuchung dieses Einflusses wurde Ruß in einer Vormischung des unpolaren Kautschuks vorgelegt und durch Anwendung verschiedener Mischzeiten eine unterschiedliche Rußdistribution erzeugt. Die Verteilung des Rußes auf die Elastomerphasen wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

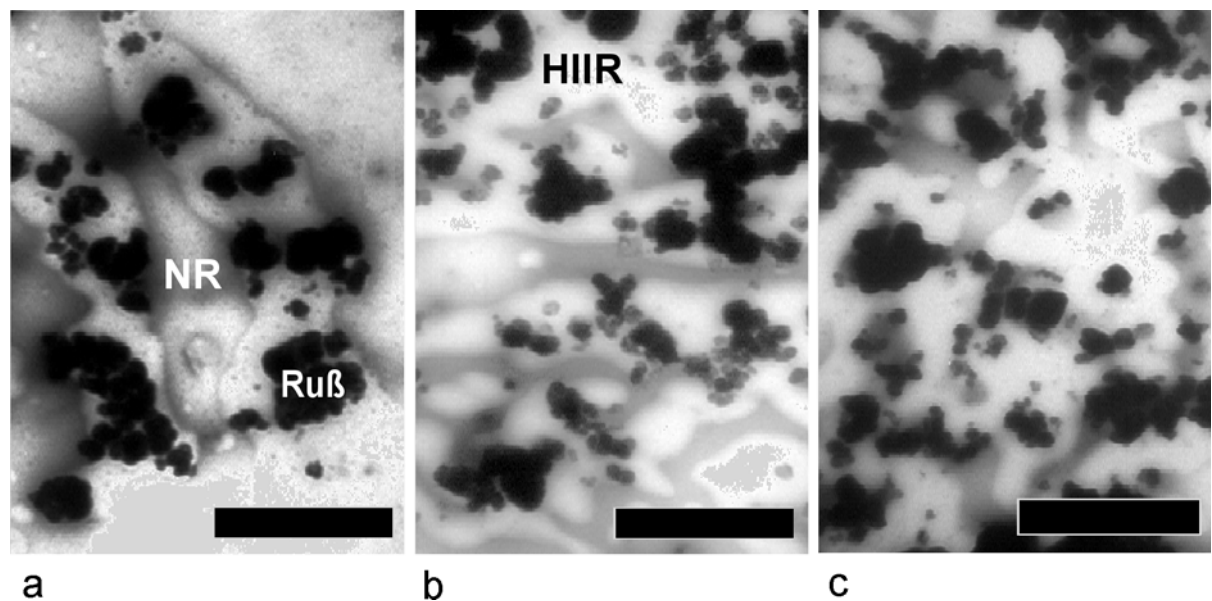


Abb. 12: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines rußgefüllten HIIR-NR-Verschnittes. Zusammensetzung: 40 % HIIR, 27 % NR und 33 % Ruß. Mischzeiten: **a** 30 s, **b** 60 s und **c** 135 s. Maßbalken 1 μm

Die Bilder in Abb. 12 zeigen den Rußtransfer aus der HIIR-Phase in die NR-Phase. In Abb. 12a ist der Ruß noch in der HIIR-Phase lokalisiert. Mit zunehmender Mischzeit wandert er, Abb. 12b zeigt etwa eine gleichmäßige Verteilung auf beide Kautschukphasen, in die NR-Phase (Abb. 12c). Der Rußtransfer scheint proportional zur eingebrachten Mischenergie, und somit bei gleichen Randbedingungen auch zur Mischzeit zu verlaufen. Er vollzieht sich schnell und ist bei langen Mischzeiten nahezu quantitativ.

5 Bestimmung des Permeationskoeffizienten

Ebenso wie die elektrische oder thermische Leitfähigkeit läßt sich der Diffusions- bzw. Permeationskoeffizient nicht direkt bestimmen. Nur die Auswirkungen dieser Flußgrößen lassen sich meßtechnisch erfassen, z. B. läßt sich die thermische Leitfähigkeit eines Stoffes dadurch bestimmen, daß die Temperaturänderung eines an diesen Stoff angrenzenden Körpers oder Raumes gemessen wird. Auch bei der Permeation eines Stoffes durch einen Festkörper (die Matrix) läßt sich die Bewegung der diffundierenden Moleküle nicht direkt aufzeichnen. Vielmehr ist es zweckmäßig die Ab- oder Zuwanderung der Moleküle in einem an die Matrix angrenzenden Bereich durch die Änderung einer Größe wie z. B. des Drucks oder des Volumens zu erfassen. Ein weiterer Vorteil dieses Vorgehens liegt darin, daß die Messung den Vorgängen in der Praxis ähnlich ist. Man denke dabei z. B. an den Verlust von Luft aus einem Fahrradreifen, das Eindringen von Wasserdampf in einen Chemikalienbehälter oder das Erschlaffen eines Luftballons.

5.1 Methoden zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten

So ist es wenig erstaunlich, daß historisch gesehen die ersten Anlagen zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit -der Permeationskoeffizient wurde erst später definiert- den Druckverlust in einem Gasreservoir erfassten. Eine andere frühe Methode zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Membranen erfasste die Massenzunahme eines mit Trockenmittel gefüllten Behälters, der mit der zu prüfenden Membran verschlossen war [44].

Im folgenden sollen weitere Methoden zur Bestimmung des Gaspermeationskoeffizienten vorgestellt werden.

5.1.1 Gravimetrische Methoden

Durch Wägung läßt sich die Massenzu- oder -abnahme eines Systems bestimmen und so eine Meßgröße für den Permeationskoeffizienten erhalten. Ein Beispiel ist die Methode von Gabler [45], die zur Bestimmung der Durchlässigkeit von Polymerfolien für Lösungsmitteldämpfe dient. Das Prinzip dieser Methode läßt sich wie folgt kurz beschreiben. Das Lösungsmittel, dessen Permeationskoeffizient bestimmt werden soll, der Permeant, wird in ein undurchlässiges Gefäß gegeben und dieses mit der zu untersuchenden Folie, der Permeationsmatrix, verschlossen. Nach der Bestimmung des Ausgangsgewichts wird das Gefäß in einem Raum mit

ständigem Gasaustausch gelagert. Von nun an wird das Gefäß in bestimmten Zeitabständen gewogen und so der Lösungsmittelverlust erfaßt. Aus dem zeitlichen Verlauf des Masseverlustes läßt sich der Permeationskoeffizient berechnen.

Eine andere gravimetrische Methode ist die zuvor beschriebenen Methode von Gaudig [44], die zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Membranen verwendet werden kann.

5.1.2 Manometrische Methoden

Für die Messung der Gasdurchlässigkeit stellt Wasserdampf einen Spezialfall dar, weil sich dieser sehr effizient absorbieren läßt. Eine große Zahl anderer Gase zeigt nur geringe Wechselwirkungen mit anderen Stoffen, so daß die obigen gravimetrischen Methoden nicht verwendet werden können. Zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit wird in solchen Fällen häufig eine manometrische Methode eingesetzt. Das Prinzip der Messung besteht darin, die Druckänderung in einem bekannten Volumen pro Zeiteinheit zu bestimmen. Eines der ältesten Beispiele für dieses Meßprinzip ist der Aufbau von Barrer [46], der später auch von Amerongen [47,48] und Barbier [49] verwendet wurde. Der Meßaufbau wird durch die Probemembran in zwei Teile aufgeteilt. Der Hochdruckteil besteht aus einem Vorratsbehälter, der das im Experiment zu verwendende Gas enthält. Im Niederdruckteil wird die Probemembran durch eine Stützplatte vor einer Verformung durch die Druckdifferenz zwischen den beiden Anlagenteilen bewahrt. Der Niederdruckteil ist zu Beginn des Experimentes evakuiert. Das Gas, das die Probemembran durchdringt, verursacht einen Druckanstieg, der durch ein empfindliches MacLeod Manometer registriert wird. Der Verlauf des Druckanstiegs mit der Zeit bildet zusammen mit der genauen Kenntnis des Volumens des Niederdruckteils die Grundlage zur Berechnung des Permeationskoeffizienten.

Eine erheblich modernere und auf Grund der besseren technischen Möglichkeiten ausgereifere Anlage wurde rund 50 Jahre später von Beckmann [50] konstruiert und eingesetzt. Die erhebliche technische Weiterentwicklung gegenüber dem vorgenannten Meßprinzip besteht in der elektronischen Messung des Druckanstiegs im Niederdruckteil, verbunden mit einer automatischen Zeitmessung. Durch die elektronische Druckmessung kann der Druckanstieg im Meßintervall gering sein, weshalb sich die Druckdifferenz zwischen den Kammern insgesamt kaum ändert und so der Permeationsvorgang im Gleichgewicht bleibt. Weiterhin besteht die Möglichkeit den Meßvorgang mehrfach zu wiederholen und so die Ergebnisse durch Mittel

wertbildung abzusichern. Auch hier ist eine genaue Kenntnis des Volumens des Niederdruckteils erforderlich.

5.1.3 Volumetrische Methoden

Diesen Methoden ist gemeinsam, daß das Volumen des diffundierten Gases direkt bestimmt wird und der Gasdruck in allen Anlagenteilen während der Messung konstant ist. Deshalb können diese Methoden auch als isobare Methoden bezeichnet werden. Durch die konstante Druckdifferenz an der Probemembran stellt sich bei diesen Methoden ein ungestörtes Diffusionsgleichgewicht ein. Das Volumen im Niederdruckteil muß nicht bekannt sein, sollte aber, wie Berechnungen von Schrüfer [51] ergaben, möglichst gering sein, um eine hohe Genauigkeit zu erzielen.

Nach dem volumetrischen Meßprinzip arbeitende Anlagen werden in verschiedenen Untersuchungen beschrieben [52 – 54]. Die grundsätzlichen Konstruktionsmerkmale eines nach der volumetrischen Methode arbeitenden Meßaufbaues sind in der DIN 53536 beschrieben, lediglich die Ausführung des Detektors wird dort offengelassen. Als Detektoren sind alle Arten von Volumenstrommeßgeräten geeignet, deren Konstruktion während der Messung einen möglichst geringen Druckanstieg erzeugt. Diese Meßgeräte müssen außerdem in der Lage sein, Volumenströme im Bereich von 0,5 bis 100 mL pro Tag zu erfassen. In der DIN 53536 wird zur Messung des Volumenstroms ein U-Rohr mit einem Quecksilbertropfen vorgeschlagen. Diese Art des Aufbaus muß aber zwangsläufig zu größeren Druckschwankungen während eines Meßdurchgangs führen. Vielmehr bietet sich eine lange horizontal liegende Glaskapillare zur Volumenstrommessung an. Als Anzeige- und Dichtmedium wird auch hier vorteilhafterweise ein kleiner Quecksilbertropfen verwendet. Der zur Bewegung des Tropfens nötige Druck hängt stark vom Innendurchmesser der Kapillare und von der einwandfreien Beschaffenheit der Innenseite der Kapillare ab.

5.1.4 Isostatische Methoden

Diese Methode unterscheidet sich grundlegend von den vorgenannten Methoden. In diesem Meßprinzip liegt an der Probemembran keine Druckdifferenz an, die die Triebkraft für die Permeation darstellt, sondern hier ist die treibende Kraft eine Konzentrationsdifferenz, da der Raum auf der Detektorseite der Membran von einem Trägerstoff durchströmt und die Probesubstanz im Raum auf der entgegengesetzten Seite der Membran entweder rein oder mit der Trägersubstanz verdünnt aufgegeben wird. Bestimmt wird die Menge der Probesubstanz, die

durch den Trägerstoff von der Detektorseite der Membran zum Detektor transportiert wird. Diese Methode eignet sich besonders für Probesubstanzen, die gut durch Ultraviolett-, Infrarot-, Wärmeleitfähigkeits- und Flammionisationsdetektoren bestimmt werden können. Auch die Verwendung von Massenspektrometern ist möglich. Besonders empfehlenswert ist diese Methode für Substanzen, die unter Normalbedingungen nicht gasförmig sind. Ein Beispiel für diese Methode wird von Schuck [51] beschrieben.

5.1.5 Sonstige Methoden

Eine weitere Methode, die sich keiner der zuvor genannten Gruppen zuordnen läßt, soll im Folgenden genannt werden.

Die Permeation von Gasen, die in Wasser gelöst den pH-Wert verändern, z.B. NH_3 , HCl , etc., kann durch kontinuierliche Rücktitration unter pH-Kontrolle meßtechnisch erfasst werden [52].

5.2 Vergleich der Meßmethoden

5.2.1 Empfindlichkeit der Methode

Ein Vergleich der zuvor geschilderten Methoden zu Bestimmung des Permeationskoeffizienten zeigt, daß die gravimetrische Methode die geringste Empfindlichkeit aufweist. Die Masse des eingesetzten Absorptionsmittels ist im Verhältnis zur detektierten Massendifferenz sehr groß und die Empfindlichkeit der Gesamtmethode wird durch die Empfindlichkeit der eingesetzten Waage bestimmt.

Die Empfindlichkeit der manometrischen und der volumetrischen Methode ist laut Gaudig [44] vergleichbar. Bei beiden Methoden ist die Empfindlichkeit um so höher je kleiner das Meßvolumen ist [51].

Bei der isostatischen Methode wird die Empfindlichkeit in erster Linie durch den eingesetzten Detektor bestimmt. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor hat eine geringere Empfindlichkeit als ein Manometer oder Volumeter. Andere Detektoren wie z. B. ein Flammionisationsdetektor erreichen höhere Empfindlichkeiten. Die Empfindlichkeit dieser Methode wird aber in zweiter Linie durch die Güte der, bei dieser Methode nötigen, Eichfunktion begrenzt.

Die unter Abschnitt 5.1.5 sonstige Methoden erwähnten Verfahren wurden in Bezug auf ihre Empfindlichkeit nicht bewertet, weil sie für eine Auswahl nicht in Betracht kamen.

5.2.2 Apparativer Aufwand

Aufgrund der geringen Anzahl von Geräten, die für die gravimetrische Methode eingesetzt werden, ist für diese Methode der geringste apparative Aufwand notwendig. Die Bestimmung der diffundierten Menge des Mediums nach der manometrischen oder volumetrischen Methode erfordert einen höheren technischen Aufwand. Dieser ist für beide Methoden etwa gleich hoch solange auf eine elektronische Meßwerterfassung verzichtet wird. Die isostatische Methode verursacht durch Verwendung von anspruchsvollen Detektoren und die dazugehörige Peripherie den höchsten Aufwand der hier verglichenen Methoden. Besonders die bei dieser Methode notwendige Eichung und die Beschaffung oder Herstellung der dazu notwendigen Stoffgemische mit einer definierten Zusammensetzung erhöhen den notwendigen Aufwand.

5.2.3 Geschwindigkeit der Meßwerterfassung.

Mit diesem Begriff wird hier der Zeitraum von der Desorption eines Diffusanten aus der Probemembran bis zu seiner Registrierung im Detektor bezeichnet.

Das von Gabler [45] verwendete gravimetrische Verfahren erlaubt praktisch keine kontinuierliche Verfolgung des Permeationsvorganges, da der Prüfaufbau nur in bestimmten Zeitabständen zum Wiegen zur Verfügung steht. Abhängig von der Konstruktion des Meßaufbaus muß beim Wiegen sogar der Permeationsvorgang unterbrochen werden, wodurch das Diffusionsgleichgewicht gestört wird.

Die Zeit, mit der ein Manometer auf eine Druckänderung reagiert, ist laut Schuck [55] kleiner als eine Sekunde. Auch die Reaktionszeit eines Volumeters dürfte in einer vergleichbaren Größenordnung liegen.

Die Verwendung eines Trägermediums führt beim Einsatz der isostatischen Methode zum Auftreten eines Totvolumens zwischen Probemembran und Detektor. Dieses Volumen führt, abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägermediums, zu einer Zeitverzögerung, die unter ungünstigen Umständen -z. B. hohen Diffusionskoeffizienten- das Meßergebnis verfälschen kann.

5.2.4 Eigenschaften des Diffusanten

Die gravimetrische Methode ist nur für Diffusanten geeignet, die sich ausreichend fest an ein Absorptionsmittel binden lassen. Die isostatische Methode ist abhängig von der Wahl des Detektors für verschiedene Diffusanten unterschiedlich empfindlich. Diese Selektivität kann

bei häufig wechselnden Diffusanten ein Nachteil sein oder für spezielle Einsatzzwecke zum Vorteil verwendet werden. Weiterhin läßt sich diese Methode sowohl für flüssige als auch für gasförmige Diffusanten und Trägermedien einsetzen. Sowohl die manometrischen als auch die volumetrischen Methode lassen sich im Bereich der Gasdiffusion sehr universell einsetzen.

5.2.5 Methodenspezifische Probleme

Werden die Probeplatten einer Druckdifferenz, wie bei der manometrischen und der volumetrischen Methode, ausgesetzt, so kann es, falls keine ausreichende Abstützung vorgesehen ist, zu einer Verformung der Probe und damit zu Meßfehlern kommen. Außerdem ergeben sich bei Löchern, Falten und anderen Fehlstellen erhebliche Meßfehler. Ebenso problematisch ist die Tatsache, daß das Volumen von Manometern -speziell von Quecksilber-U-Rohrmanometern- mit steigendem Druck also zum Ende der Messung hin zunimmt. Auch bei Volumetern ergeben sich abhängig von der Bauart geringfügige Druckschwankungen, die z. T. durch Interpolation ausgeglichen werden können.

Auf das Problem des Wiegens bei der gravimetrische Methode und des Totvolumens der isostatischen Methode wurde zuvor schon eingegangen.

5.2.6 Genauigkeit der Methoden

In den zuvor erwähnten Veröffentlichungen über die Bestimmung von Permeationskoeffizienten werden nur selten Angaben über die Genauigkeit der Ergebnisse gemacht. Für die manometrischen Methode wird von Hennessy [57] für die Ergebnisse aus der Untersuchung von verschiedenen Proben aus demselben Polymer einer Genauigkeit von 3 – 10 % angegeben. Untersuchungen an derselben Probe ergeben einen Fehler von 1 - 5 % [55]. Beim Vergleich der manometrischen, der isostatischen und der volumetrischen Methode wird von Buchner [53] die letztere als die genaueste Methode angenommen. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse soll nach Schuck [55] mit der isostatischen Methode am höchsten sein.

5.3 Auswahl einer Bestimmungsmethode

Die zu verwendende Apparatur soll möglichst einfach aufgebaut sein, um sie im Meßbetrieb einfach handhabbar und robust zu machen. Ein guter Praxisbezug und eine unkomplizierte Auswertung der Meßdaten erscheinen wünschenswert.

Die Einhaltung einer konstanten Druckdifferenz an der Probemembran wird durch den Betrieb im isobaren Zustand gewährleistet. Das ist vorteilhaft, weil dadurch nach Erreichen des Permeationsgleichgewichts dieses auch für wiederholte Messungen erhalten bleibt und das auf der Niederdruckseite der Probemembran detektierte Gasvolumen direkt in den Permeationskoeffizienten umgerechnet werden kann.

Aus diesem Grund wurde ein Aufbau nach der volumetrischen Methode in Anlehnung an DIN 53536 gewählt.

Es wurde darauf geachtet, das Volumen im Niederdruckteil der Apparatur so gering wie möglich zu halten, um Fehler durch die Kompression des Gases bei Druckschwankungen zu minimieren. Die geringe Druckdifferenz des Niederdruckteils zum Atmosphärendruck verringert die Auswirkung kleiner Leckagen.

Durch das Eintauchen des gesamten Meßkopfes in einen Badthermostaten wurde das Auftreten von Temperaturschwankungen nahezu ausgeschlossen.

Die Hochdruckseite der Apparatur wurde ständig von einem geringen Gasstrom passiert, um eine konstante Zusammensetzung des Meßgases sicherzustellen. Der Gasdruck in der Hochdruckseite der Apparatur wurde durch einen elektronischen Meßumformer direkt erfaßt, um Abweichungen durch Leitungsverluste auszuschließen.

Die Probemembran im Meßkopf war durch eine umlaufende Elastomerdichtung vor der Flüssigkeit im Badthermostaten geschützt. Der Raum zwischen Dichtung und Probe war mit der Atmosphäre verbunden. Dadurch konnte hier weder Über- noch Unterdruck entstehen und das Meßergebnisse verfälschen.

Während des Verlaufs eines Experimentes, mit einer Dauer von bis zu 72 Stunden, wurde die Probemembran von ca. 2 mL des Meßgases passiert. Zur Erfassung dieses äußerst kleinen Volumenstromes wurde ein Volumeter von höchster Empfindlichkeit benötigt. Für diese Aufgabe wurde eine Meßkapillare eingesetzt, die durch einen Quecksilbertropfen verschlossen war. Der Tropfen wurde durch einen minimalen Gasdruck bewegt und seine Positionen in der Kapillare war leicht zu erkennen. Die Empfindlichkeit der Messung hing direkt von der Querschnittsfläche der Kapillare ab. Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Position des Tropfens an einer Skala abgelesen und die zum Zurücklegen einer bestimmten Wegstrecke benötigte Zeit mit Hilfe einer Stoppuhr bestimmt. Das machte eine nahezu ständige Anwesenheit während eines Experimentes notwendig. Die Konstruktion eines elektronischen Positionsmelders ermöglichte auch Messungen über Nacht und in Abwesenheit sowie Langzeitmessungen.

Dieser Positionsmelder ermöglichte in seiner endgültigen Ausbaustufe die Anzeige des Quecksilbertropfens an 54 Orten mit Hilfe von Reflexlichtschranken. Die Signale der Lichtschranken wurden von einem Meßcomputer erfaßt und diese Ereignisse gemeinsam mit der Zeit ihres Auftretens gespeichert.

5.4 Beschreibung der Apparatur zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten

Die in Abb. 13 gezeigte Apparatur ermöglichte die Bestimmung des unter isobar-isothermen Bedingungen durch eine Elastomermembran mit definierten Abmessungen (Fläche, Stärke) pro Zeiteinheit gelangenden Prüfgasvolumens. Wie aus der Prinzipskizze (Abb. 13) ersichtlich, wird bei der Messung an der Elastomermembran **1** über das Präzisionsdruckminderer **2** ein konstanter, an dem Druckaufnehmer **3** registrierter, Druck des Meßgases angelegt. Die

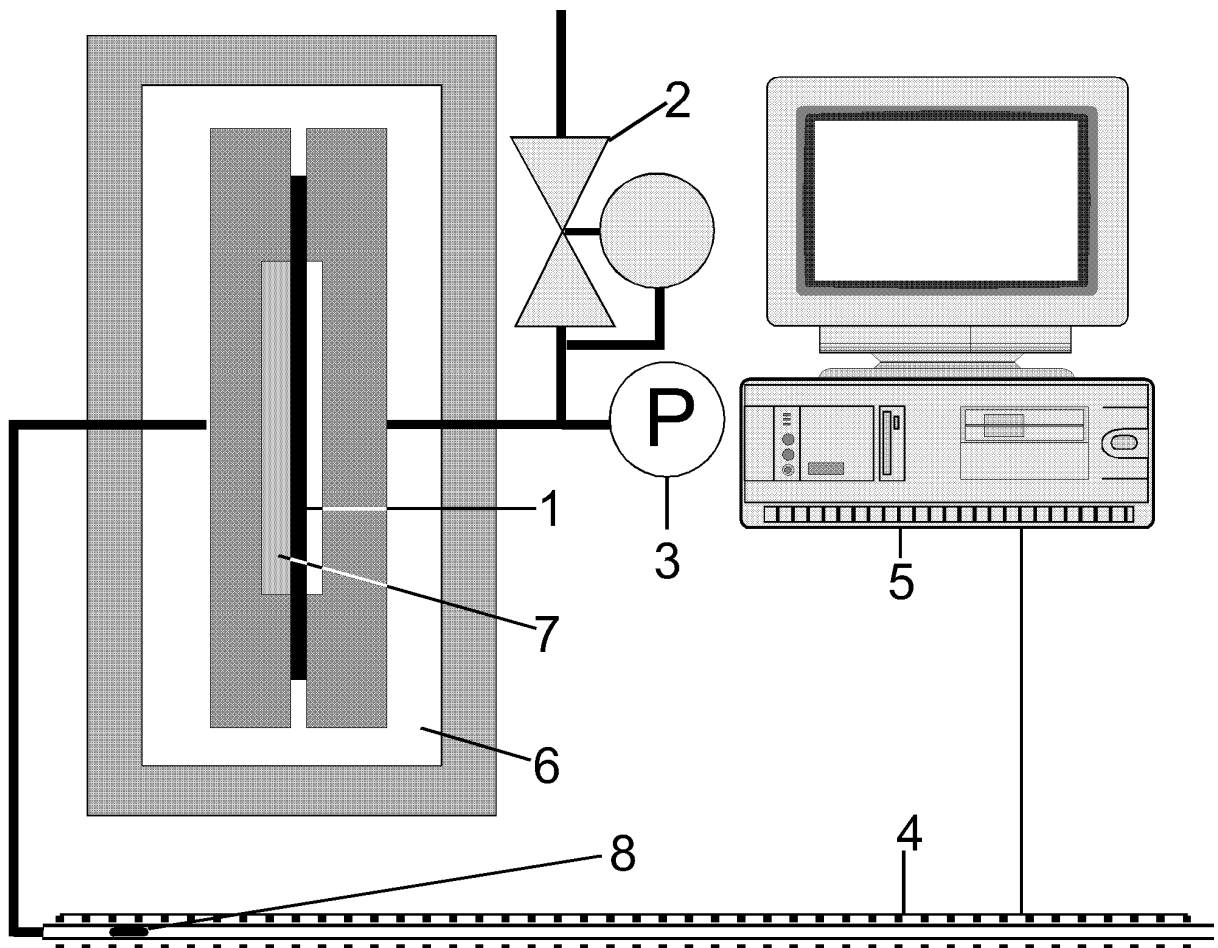


Abb. 13: Schematische Darstellung der verwendeten Meßapparatur zur Untersuchung der Gasdurchlässigkeit von Elastomeren. Die Ziffern in der Darstellung bezeichnen: 1. Elastomere Probemembran, 2. Präzisionsdruckminderer, 3. Druckaufnehmer, 4. Meßkapillare mit Positionsmeldern, 5. Meßcomputer, 6. Thermostat, 7. Stützplatte und 8. Quecksilbertropfen

Gasmoleküle, die die Elastomermembran **1** per Diffusion passiert haben, durchströmen eine Filterpapierlage und eine Glassinterfritte **5**, die die Kräfte aus der Druckdifferenz an der Elastomermembran an das Gehäuse weitergibt und so eine Verformung der Membran verhindert. Das Gas, das die Glassinterfritte im Niederdruckteil des Meßkopfes passiert hat, wird über eine Gasleitung mit 0,1 mm Innendurchmesser in eine horizontale Meßkapillare **4** geleitet, die mit einem mobilen Quecksilbertropfen **8** verschlossen war. Der Quecksilbertropfen wurde durch das diffundierte Meßgas kontinuierlich verschoben. Ebenfalls mußte auf äußerste Sauberkeit der Meßkapillare **4** geachtet werden, weil Verschmutzungen die Bewegung des Quecksilbertropfens behinderten und zu Druckschwankungen führten. Die in Spuren aus der Elastomermembran **1** austretenden schwefelhaltigen Gase reagierten mit dem Quecksilber und führten zu einer allmählichen Verschmutzung der Meßkapillare **4**. Die Position des Tropfens in der Kapillare wurde durch Positionsmelder (Reflexlichtschranken) **4** erfaßt und die Daten einem elektronischen Datenerfassungssystem **5** zugeführt. Aus der Zeit, die der Quecksilbertropfen zum Zurücklegen bestimmter Streckenabschnitte benötigte, wurde unter Berücksichtigung der Querschnittsfläche der Meßkapillare **4** das pro Zeiteinheit diffundierte Gasvolumen berechnet. Die gesamte Meßkammer wurde in einem Thermostat **6** auf $\pm 0,3$ °C temperaturkonstant gehalten.

6 Permeabilität einphasiger Elastomere

Wie bereits im Kapitel 3 angesprochen, wird die Gaspermeabilität von Elastomeren durch die Löslichkeit des Gases im Elastomeren (in diesem Fall die Matrix) und durch den Diffusionskoeffizienten des Elastomeren bestimmt. Der Diffusionskoeffizient wird zum einen durch die Beweglichkeit der Molekülsegmente und zum anderen durch die Dimension der Gasmoleküle beeinflusst, wenn man weitere Einflüsse aus Wechselwirkungen zwischen den Stoffen nicht mit in die Überlegung einbezieht. Im folgenden soll nun auf einige Faktoren eingegangen werden, die ihrerseits auf die Beweglichkeit der Molekülsegmente Einfluß nehmen und damit den Permeationskoeffizienten mitbestimmen.

6.1 Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten verschiedener Elastomere

Die Temperatur eines Systems ist mit der Bewegung der Atome in diesem System gleichbedeutend. Bei einer Temperaturerhöhung in einem Permeationsexperiment steigt sowohl die Bewegung der Gasmoleküle als auch die Bewegung der Kettensegmente des Polymernetzwerks. Durch die zunehmende Bewegung im System steigt die Anzahl der Platzwechsellvorgänge. Wie die Meßwerte in Tab. 2 zeigen, steigt auch der Permeationskoeffizient mit steigender Temperatur an.

Im Rahmen dieser Arbeit wird $\left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right]$ als Einheit für den Permeationskoeffizienten gewählt, weil sie aus den Größen der Permeationsmessung

$$\frac{\text{Volumen} \cdot \text{Probenstärke}}{\text{Probenfläche} \cdot \text{Zeit} \cdot \text{Druckdifferenz}}$$

aufgebaut ist und keine Potenzen verwendet werden müssen.

Tab. 2: Permeationskoeffizienten verschiedener Elastomere für Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen

T [K]	$P_{(NR)} \left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right]$	$P_{(EPDM)} \left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right]$	$P_{(HIIR)} \left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right]$
298,15	22,9		
303,15		26,9	
313,15	47,9		
323,15		65,6	
333,15	97,0	92,0	8,1
343,15			12,4
353,15	143,0	179,1	
363,15			29,9
373,15	294,5		40,3
383,15			62,4

Wie für die meisten Vorgänge, die eine Temperaturabhängigkeit zeigen, läßt sich auch hier durch die Auftragung in einem Arrheniusdiagramm die Aktivierungsenergie E_a bestimmen. Für die in Tab. 2 dargestellten Meßwerte beträgt die Aktivierungsenergie E_a der Permeation von Stickstoff für:

- NR 30,0 kJ/mol,
- EPDM 33,6 kJ/mol und
- HIIR 43,0 kJ/mol.

Wie bereits anfangs erwähnt, ist der Permeationskoeffizient das Produkt aus Löslichkeit und Diffusionskoeffizient des Permeanten. In der folgenden Tab. 3 ist die Temperaturabhängigkeit aller drei Größen beispielhaft für Naturkautschuk (NR) dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten wurden durch Messungen nach der Time Lag-Methode bestimmt und durch Division von Permeationskoeffizient durch Diffusionskoeffizient die Löslichkeit berechnet.

Tab. 3: Temperaturabhängigkeit des Permeations-, Diffusionskoeffizienten und der Löslichkeit für Stickstoff in Naturkautschuk (NR)

T	P	D	L
[K]	$\left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right]$	$10^{-10} \cdot \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$	$10^{-2} \cdot \left[\frac{1}{\text{bar}} \right]$
298,15	22,9	1,04	6,36
313,15	47,9	2,02	6,59
313,15	97,0	4,16	6,48
353,15	143,0	6,56	6,06
373,15	294,0	13,8	5,93

Die Ergebnisse in Tab. 3 zeigen deutlich, daß die Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt wird, die wiederum auf der Kettenbewegung des Polymers beruht (siehe Abs. 3.2 auf S. 10) [29].

6.2 Einfluß der Polymermolmasse auf den Permeationskoeffizienten

Aus Gründen der Verfügbarkeit oder des Verfahrens kann es bei der Rezeptierung von Elastomersystemen zum Einsatz von Polymeren mit unterschiedlichen Molmassen kommen. Weiterhin ist es abhängig vom eingesetzten Polymertyp und vom verwendeten Verfahren möglich, daß sich die Molmasse des Polymeren im Verfahrensablauf verändert. Unter Fachleuten allgemein bekannt und ausführlich untersucht ist der mechanische und thermische Abbau von NR („Mastikation“) [58], der mit einer Reduzierung der Molmasse des NR einhergeht.

Ebenso wie im Falle des Temperatureinflusses wird hier der Permeationskoeffizient durch die Segmentbeweglichkeit im Elastomernetzwerk bestimmt. Dies soll im folgenden für die Molmasse anschaulich beschrieben werden. Im Elastomernetzwerk gibt es ein bestimmtes Verhältnis zwischen Polymersegmenten, die zwischen zwei Netzknoten liegen und Polymersegmenten, die nur an einem Ende durch einen Netzknoten begrenzt sind. Der Anteil dieser sogenannten freien Kettenenden, die durch die Vernetzung von endlichen Polymeren an statistisch verteilten Netzknoten zwangsläufig entstehen, ist um so größer, je kleiner die Molmasse und damit die Kettenlänge vor der Netzwerkbildung war. Da diese freien Kettenenden im Gegensatz zu den anderen Polymeranteilen nur an einer Seite gebunden sind, ist ihre Beweglichkeit

größer. Ist im Polymernetzwerk ein größerer Anteil an freien Kettenenden vorhanden, so ist die gemittelte Segmentbeweglichkeit im Netzwerk höher und deshalb sollten auch Diffusions- und Permeationskoeffizient größer sein.

In Abb. 14 sind sowohl Meßwerte nach Reitlinger [59] für nicht chemisch vernetzte Polymere als auch eigene Meßwerte dargestellt.

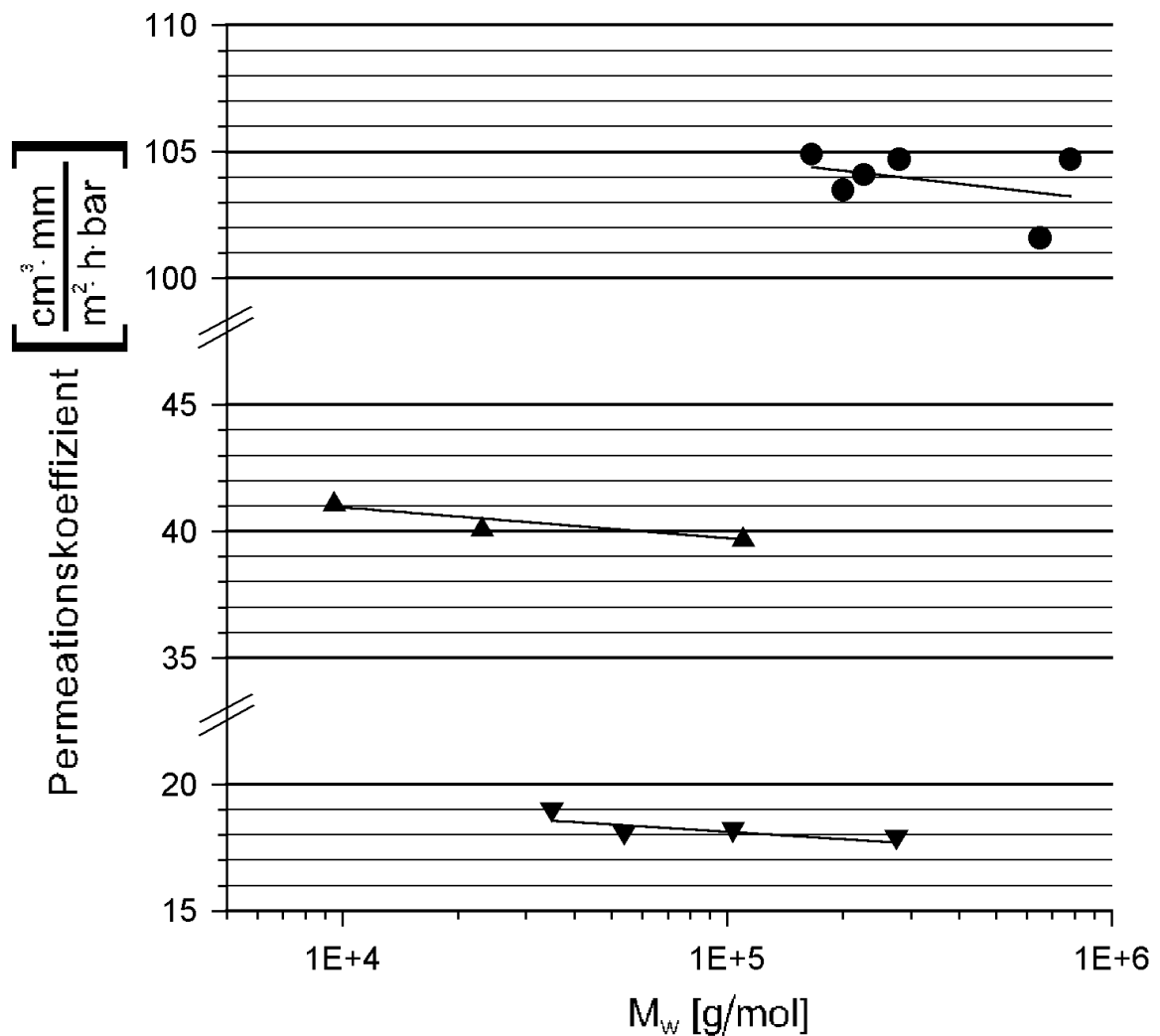


Abb. 14: Abhängigkeit des Permeationskoeffizienten von der Molmasse des Polymeren. Nach Reitlinger [59]: ▲ Polystyrol (H₂; 20 °C) ▼ Polyisobuten (H₂, 20 °C). Nach eigenen Ergebnissen: • Naturkautschuk (N₂, 60 °C)

Die Molmasse der NR-Proben wurde vor der Schwefelvernetzung durch GPC-Messungen bestimmt. In der Abb. 14 erkennt man eine leichte Reduzierung des Permeationskoeffizienten mit zunehmender Molmasse. Leider ist in den Werten für NR eine deutliche Schwankung zu erkennen, die möglicherweise in der Vernetzung ihren Ursprung hat; aber wie in den Litera

turdaten ist hier auch hier der Trend deutlich sichtbar.

Möglicherweise ist die Abhängigkeit von der Molmasse hier nur wenig ausgeprägt, weil der Anteil der Polymersegmente in den freien Kettenenden im Verhältnis zu der Anzahl der Polymersegmente, die zwischen zwei Netzknoten liegen, bei den untersuchten Molmassen gering ist. Für deutlich kleinere Moleküle, die im Rahmen dieser Arbeit aus experimentellen Gründen² nicht untersucht werden konnten, wird eine stärkere Abhängigkeit erwartet.

6.3 Einfluß der Vernetzungsart bzw. -dichte auf den Permeationskoeffizienten

Wie schon zuvor mehrfach angesprochen, hat die Ketten- bzw. Segmentbeweglichkeit über den Diffusionskoeffizienten Einfluß auf den Permeationskoeffizienten. Ebenso wurde bereits angedeutet, daß die Vernetzung Einfluß auf die Segmentbeweglichkeit hat.

Bei Barrer und Skirrow [60] findet man Untersuchungen zum Einfluß des Schwefelgehaltes auf den Permeationskoeffizienten von vulkanisiertem NR. Auch andere Autoren [61, 62] setzten den Permeationskoeffizienten mit dem Schwefelgehalt vor der Vernetzung in Beziehung.

In Abb. 15 sind die von Barrer und Skirrow [60] angegebenen Meßergebnisse grafisch dargestellt. Im Bereich geringer Schwefelkonzentrationen bis etwa 5 phr Schwefel ist eine starke Reduzierung des Per-

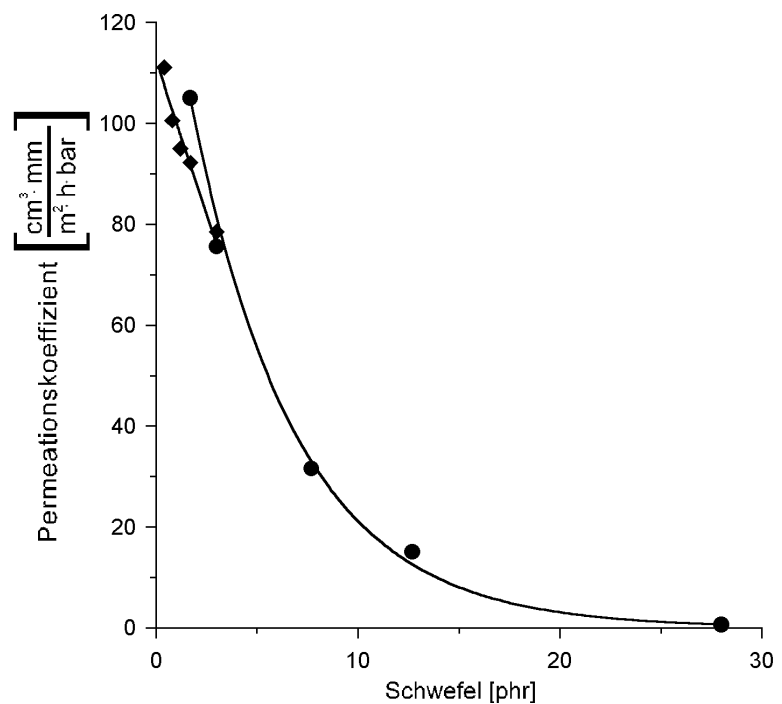


Abb. 15: Der Permeationskoeffizient für N₂ bei 60 °C in NR-Elastomeren abhängig vom Schwefelgehalt: ● Nach Barrer und Skirrow [46], ◆ Nach eigenen Ergebnissen

meabilitätskoeffizienten bis etwa 5 phr Schwefel ist eine starke Reduzierung des Per-

² Der Aufbau der Apparatur zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten (Kap. 5.4, S. 36) erfordert einen minimalen Widerstand gegen das Fließen. Unterschreitet das Molekulargewicht des Polymeren vor der chemischen Vernetzung ein gewisses Maß, so ist der Widerstand gegen das Fließen nach der Vernetzung zu gering oder es wird kein Netzwerk erhalten.

meationskoeffizienten mit zunehmender Schwefelmenge zu beobachten. Auch die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen diese starke Abhängigkeit (Abb. 15).

Im Grunde genommen ist aber nicht die eingesetzte Schwefelmenge die Ursache für die Reduzierung des Permeationskoeffizienten, sondern die Vernetzung, die nur zum Teil durch den Schwefel verursacht wird. Der etwas unterschiedliche Verlauf der beiden Kurven in Abb. 15 könnte seine Ursache in verschiedenen experimentellen Bedingungen bei der Herstellung des Probenmaterials wie z.B. die Anwendung anderer Vernetzungsbeschleuniger, Vernetzungshilfsstoffe und Vernetzungsbedingungen, haben.

Es scheint deshalb sinnvoll, den Permeationskoeffizienten im weiteren auf die Vernetzungsdichte zu beziehen. Die Vernetzungsdichte läßt sich aus dem Deformationsverhalten der Elastomere bei uniaxialer Dehnung bestimmen, wenn dieses nach Mooney [63] und Rivlin [64] ausgewertet wird. Ein weiteres Verfahren ist die Bestimmung der Vernetzungsdichte über Gleichgewichtsquellungsmessungen nach Flory [65] und Rehner [66]. Hier wurde die erste Methode gewählt.

In Abb. 16 ist der Einfluß der Vernetzungsdichte auf den Permeationskoeffizienten grafisch dargestellt. Die Meßpunkte folgen gut einer linearen Beziehung und man kann durch Extrapolation der Ausgleichsgeraden auf die Vernetzungsdichte 0 den Permeationskoeffizienten eines unvernetzten NR ablesen.

Wie bereits bei der Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten, ist auch hier der Diffusionskoeffizient die Größe, die die Reduzierung

des Permeationskoeffizienten verursacht. Der zweite Faktor, der den Permeationskoeffizienten beeinflusst, die Löslichkeit, zeigt bei Änderung der Vernetzungsdichte keinen eindeuti

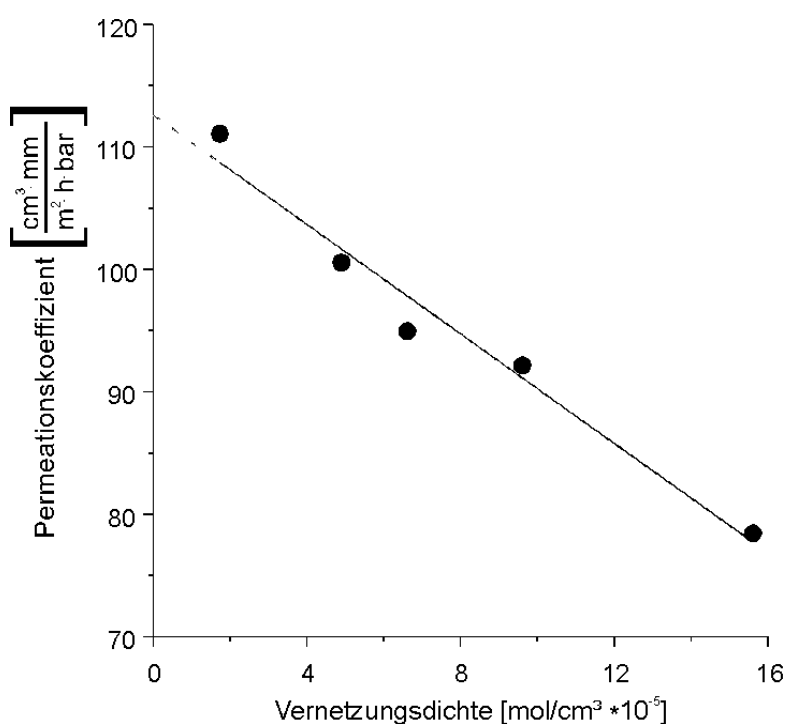


Abb. 16: Grafische Darstellung des Permeationskoeffizienten gegen die Vernetzungsdichte in schwefelvernetztem NR. (N₂, 60 °C)

gen Trend. Wie auch beim Permeationskoeffizienten, läßt sich der Diffusionskoeffizient des unvernetzten NR durch Extrapolation der Ausgleichsgeraden bestimmen (Abb. 17). Eine weitere Auswirkung der geringeren Kettenbeweglichkeit bei steigender Vernetzungsdichte stellt die gezeigte Erhöhung der Glasumwandlungstemperatur dar.

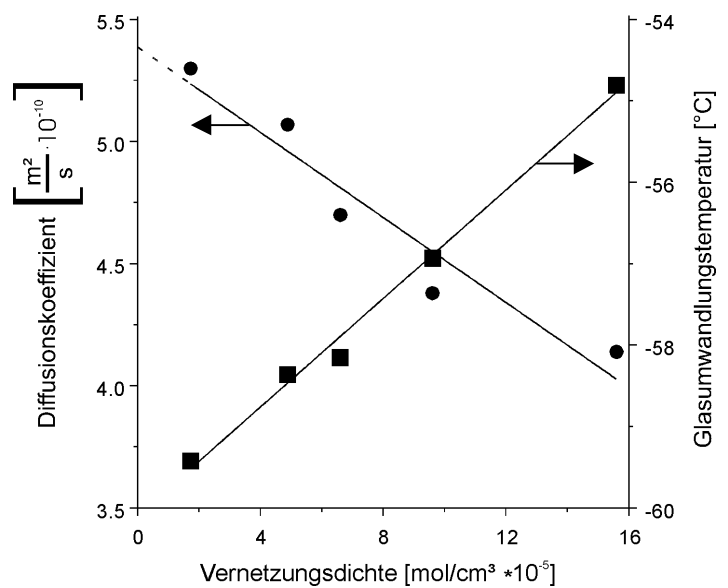


Abb. 18: Diffusionskoeffizient (N₂, 60 °C) und Glasumwandlungstemperatur von schwefelvernetztem NR

Der Einfluß der Vernetzung wurde auch für peroxidisch vernetzten NR untersucht. Auch hier zeigte sich eine Reduzierung des Permeationskoeffizienten mit steigender Vernetzungsdichte und auch hier läßt sich eine lineare Beziehung zwischen Permeationskoeffizienten und Vernetzungsdichte finden. Aber hier ist, im Vergleich zur Schwefelvernetzung, der Einfluß wesentlich geringer (Abb. 18 – Schwefelvernetzung zum Vergleich mit gezeigt). Aber trotzdem findet man bei Extrapolation der Ausgleichsgeraden für die Peroxidvernetzung fast den gleichen Permeationskoeffizienten für unvernetzten NR, wie im Falle der Schwefelvernetzung.

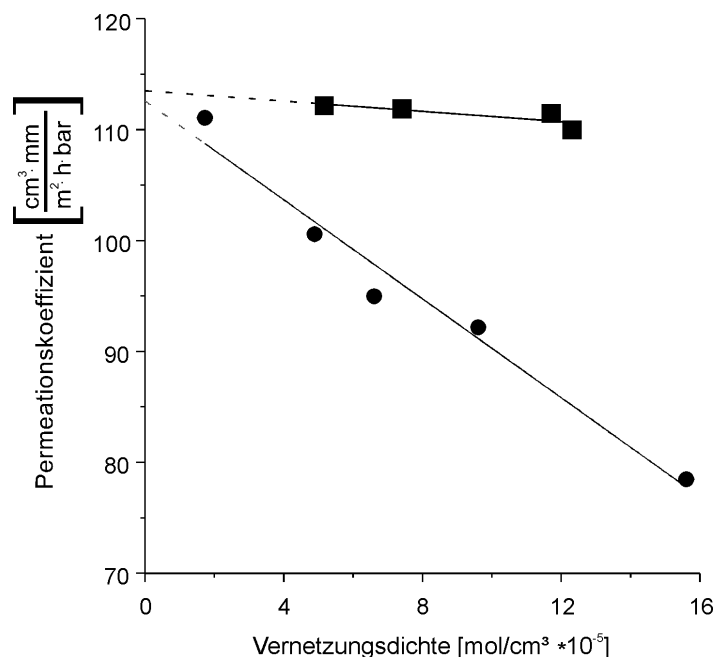


Abb. 17: Permeationskoeffizient von schwefel- (●) und peroxidvernetztem (■) NR (N₂, 60 °C)

Auch in HIIR wurde der Einfluß der Vernetzungsdichte untersucht. Aber

auf Grund des niedrigen Anteils von Isopren im HIIR, das eine Vernetzung überhaupt möglich macht, lassen sich hohe Vernetzungsdichten nur schwer erreichen. Außerdem würden bei der

Schwefelvernetzung aus kinetischen Gründen die vorhandenen Vernetzungsstellen im HIIR nur teilweise genutzt, so daß nur ein schmaler Bereich der Vernetzungsdichte erfaßt werden könnte.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß die Vernetzung einen nennenswerten Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten und dadurch auch auf den Permeationskoeffizienten hat. Die starke Differenz zwischen peroxidischer und Schwefelvernetzung ist vermutlich auf die unterschiedliche Art des Netzwerkaufbaues zurückzuführen, der hier nicht näher untersucht wurde, aber sicherlich eine Grundlage für weitere Untersuchungen zum Verständnis der Diffusionsvorgänge in vernetzten Elastomeren sein könnte.

7 Permeabilität mehrphasiger Elastomere

Durch die fortschreitende technische Entwicklung werden an Elastomerwerkstoffe ständig steigende Anforderungen gestellt. Eine Entwicklungsrichtung ist der Versuch, die Vorzüge mehrerer Polymere in einem Polymerverschnitt zu vereinen. Die Eigenschaften eines solchen mehrphasigen Elastomeren werden zu einem großen Teil durch die Morphologie der Phasen bestimmt, die sowohl durch die Eigenschaften der Ausgangspolymere als auch durch die thermischen und rheologischen Bedingungen im Zeitraum vom Mischprozess bis zur Vernetzung beeinflusst wird.

Auch zur Herstellung der Innenschichten von schlauchlosen Kraftfahrzeugbereifungen werden Verschnitte aus Halobutylkautschuk und anderen Kautschuken, meist Naturkautschuk, eingesetzt. Eine wesentliche Forderung an die Eigenschaften einer Innenschicht ist eine geringe Gasdurchlässigkeit, um den Gasverlust aus dem luftgefüllten Rad möglichst gering zu halten. In erster Linie wird die Gaspermeabilität einer Innenschicht aus einem Polymerverschnitt durch das Verhältnis der Volumina der Polymere bestimmt. Einflüsse der Phasenmorphologie des Verschnittes auf die Gaspermeabilität sind besonders interessant, weil sich dadurch bei konstanter Permeabilität z.B. das Verschnittverhältnis zu Gunsten anderer Polymere verändern läßt und so der Produktionsprozess optimiert werden kann.

7.1 Modelle und theoretische Betrachtungen zum Einfluß der Phasenmorphologie auf die Permeabilität fester Stoffe

Die Zusammenhänge von Phasenmorphologie und Permeabilität in zweiphasigen Stoffgemischen lassen sich in mathematische Ausdrücke fassen und so definiert und allgemein verständlich formulieren. Die Gleichungen lassen sich ebenfalls auf andere Transportgrößen wie z.B. die Wärmeleitfähigkeit oder die elektrische Leitfähigkeit anwenden bzw. von diesen auf die Permeabilität übertragen. Allgemein bekannt ist der Zusammenhang von Wärmeleitung und Diffusion (Fick'sche Gesetze, vgl. Abs. 3.2.1.1) [67].

Die Ansätze zur mathematischen Beschreibung des Umfangs des Transports durch die Gemische in Abhängigkeit ihrer Morphologie und Zusammensetzung beziehen sich auf Formen der Morphologie, von denen angenommen wird, daß sie mathematisch exakt vorliegen. Im folgenden soll am Beispiel der Permeabilität auf die bisherigen Ansätze zur Beschreibung der Morphologieabhängigkeit des Transports durch zweiphasige Stoffgemische eingegangen wer

den. Dieser Abschnitt wird in die Grundformen der Phasenmorphologie gegliedert, die im Bezug auf die unidirektionale Permeation in Feststoffen wichtig erscheint.

7.1.1 Permeabilität lamellarer Strukturen

Der einfachste Fall einer zweiphasigen Struktur ist die Ausbildung von Lamellen. Abhängig von der Orientierung der Lamellen relativ zur Permeationsrichtung unterscheidet man die idealisierten Fälle, in denen die Flächen der Lamellen entweder senkrecht oder parallel zur Permeationsrichtung ausgerichtet sind. Abb. 19 zeigt symbolisch eine lamellare Struktur, in der eine Permeation entlang der Lamellen erfolgt. Zu diesem Fall läßt sich die Permeabilität der Mischungen aus dem arithmetischen Mittel

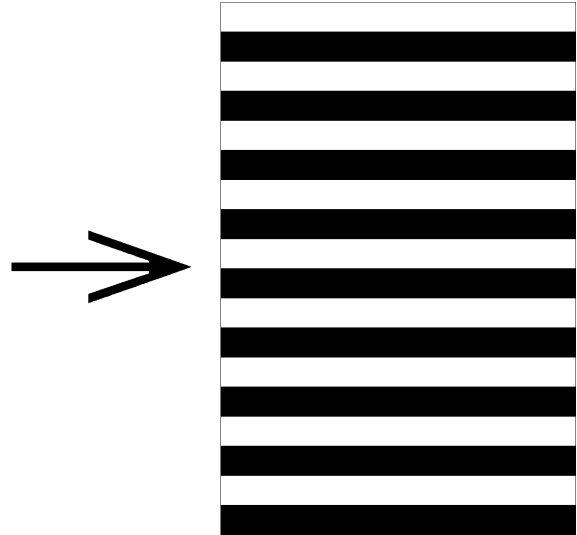


Abb. 19: Schematische Darstellung der Permeation parallel zur Fläche der Lamellen

$$P = \chi_A \cdot P_A + \chi_B \cdot P_B \quad (36)$$

Mit:

χ_X = für den Volumenbruch der Phase X

P = für die Permeabilität des Verschnittes

P_X = für die Permeabilität der Phase X

der Permeabilität der Komponenten berechnen [68].

In Abb. 20, in der die Lamellen senkrecht zur Permeationsrichtung ausgerichtet sind, berechnet sich die Permeabilität dagegen aus dem harmonischen Mittel der Durchlässigkeit der Komponenten [68].

$$P = \frac{1}{\chi_A \cdot P_A^{-1} + \chi_B \cdot P_B^{-1}} \quad (37)$$

Sowohl anschaulich als auch rechnerisch stellt eine Struktur mit "querliegenden Barrieren" das Material mit der geringeren Permeabilität dar, weil die Permeation längs der Lamellen nur durch die, abhängig vom Volumenbruch der Phase, geringere effektive Fläche behindert wird.

Liegen die Lamellen aber quer zur Permeationsachse, so muß der Permeant die wenig durchlässige Phase zwangsläufig durchqueren und diese wirkt sich proportional zu ihrem Volumenbruch stärker aus. Dieser Umstand wird in Abb. 21 durch die aus den Gln. (36) und (37) berechneten Kurvenverläufe in Abhängigkeit des Volumenbruchs der durchlässigeren Phase verdeutlicht.

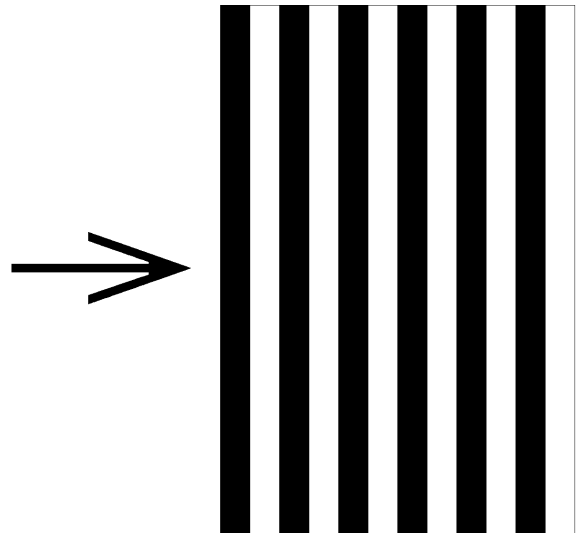


Abb. 20: Schematische Darstellung der Permeation senkrecht zur Fläche der Lamellen

7.1.2 Disperse Morphologie

Betrachtet man die Häufigkeit, mit der bestimmte Formen der Phasenmorphologie in der Literatur über Transportgrößen in zweiphasigen Stoffgemischen behandelt werden, so hat die Dispersion einen hohen Stellenwert. Eine Dispersion ist die meist mikroskopische Verteilung einer Phase (Domänen) in einer kontinuierlichen zweiten Phase (Matrix).

Neben der Permeabilität der reinen Phasen hat die Phasenmorphologie ähnlich wie bei lamellaren Strukturen auch bei Dispersionen einen wesentlichen Einfluß. Die Phasenmorphologie einer solchen Dispersion wird durch die Größe,

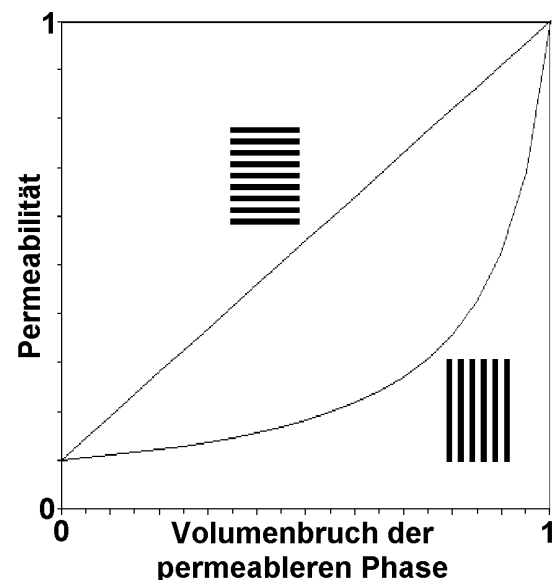


Abb. 21: Berechnete Permeabilität abhängig von der Orientierung lamellarer Strukturen (Permeationsachse horizontal)

Form und Orientierung der Partikel sowie durch die Art ihrer Packung charakterisiert. Eine weitere Eigenheit einer Dispersion ist es, daß jeweils eine Phase des Systems eine Matrix bildet, die die andere(n) dispergierte(n) Phase(n) einschließt. Durch die Variation der Zusammensetzung oder anderer Systemgrößen kann eine dispergierte Phase zur Matrix und die ursprüngliche Matrix dispergiert werden. In einem zweiphasigen System wird dieser Vorgang, der in Abb. 22 skizziert ist, als Phasenumkehr bezeichnet.

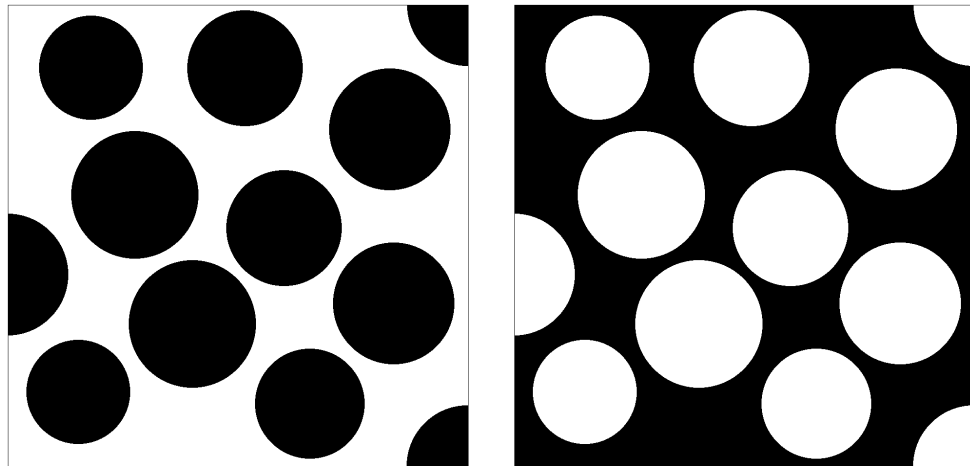


Abb. 22: Schematische Darstellung der Phasenumkehr in einem zweiphasigen System

Im Übergang von einem eindeutig dispergierten Zustand in die dazu inverse Morphologie tritt ein (in seiner Zusammensetzung unterschiedlich ausgedehnter) Bereich auf, in dem keine der Phasen exakt dispergiert oder kontinuierlich (als Matrix) vorliegt. Diese Erscheinungsform des gegenseitigen Umfließens wird als cokontinuierliche Morphologie bezeichnet. Die Ausdehnung des Bereichs cokontinuierlicher Morphologie in der Zusammensetzung ist von der chemischen Natur der Polymere abhängig. Je ähnlicher sich die Polymere sind, desto ausgedehnter ist der cokontinuierliche Zusammensetzungsbereich. Der wenig exakte Begriff "chemische Natur" wird hier bewußt gewählt, weil er anschaulicher ist als wortreiche Beschreibungen über die Grenzflächenspannung zwischen oder die Verträglichkeit von Polymeren, wie sie in der Literatur zu Elastomerverschnitten häufig zu finden sind [69].

Nach dieser Erläuterung der Morphologie von Dispersionen sollen im folgenden die Auswirkungen der Morphologie auf die Permeabilität von Elastomerverschnitten im Vordergrund stehen. Im gegebenen Zusammenhang werden weitere Erläuterungen folgen.

7.1.3 Permeabilität von Elastomeren mit disperser Morphologie

Je mehr die Phasenmorphologie durch vereinfachende Annahmen in Modellen idealisiert wird, desto leichter läßt sich der Einfluß auf die Permeabilität in Gleichungen ausdrücken. Gleichzeitig wird jedoch die Differenz zwischen Modell und Realität immer größer.

Entsprechend der unterschiedlich ausgeprägten Idealisierung sind auch verschiedene mathematische Beziehungen aufgrund theoretischer Betrachtungen entwickelt worden. Aus den Modellen, die als Grundlage der Herleitungen dienen, wurden die beiden folgenden ausgewählt, um sie hier näher zu erläutern.

Um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Ausdrücke zu erleichtern, soll im folgenden der Index A die Größen der dispergierten Phase und der Index B die Größen der kontinuierlichen Phase markieren. Es wird angenommen, daß die inverse Dispersion andere Eigenschaften hat. Die Symbole der inversen Dispersion werden gegenüber den vorgenannten mit einem zusätzlichen Punkt (•) versehen. Diese und weitere verwendete Symbole der nun folgenden Ausdrücke sind hier, zur Erleichterung für den Leser, zusätzlich zur Nennung im Abkürzungsverzeichnis aufgeführt. Die folgenden dimensionslosen Variablen werden verwendet:

$\frac{P}{P_B}$ steht für die Permeabilität der Mischung, die auf die Permeabilität der kontinuierlichen Phase normiert wurde,

entsprechend steht

$\frac{P_{\bullet}}{P_A}$ für die normierte Permeabilität der Mischung bei Phasenumkehr

Φ_A für den Volumenanteil der dispergierten Phase A,

$\alpha = P_A/P_B$ für den Quotient der Permeabilitätskoeffizienten der Komponenten.

Für verdünnte Dispersionen, in denen der Abstand der kugelförmigen Domänen von einheitlicher Größe so groß ist, daß sich die Permeationsströme in der Umgebung der Partikel nicht gegenseitig beeinflussen, wurde erstmals von James Clerk Maxwell [40] die folgende Formel abgeleitet.

$$\frac{P}{P_B} = \left[\frac{P_A + 2P_B - 2\Phi_A(P_B - P_A)}{P_A + 2P_B + \Phi_A(P_B - P_A)} \right] \quad (38)$$

Sie läßt sich auch in dieser vereinfachten und übersichtlicheren Form wiedergegeben

$$\frac{P}{P_B} = 1 + \frac{3\Phi_A}{\frac{\alpha + 2}{\alpha - 1} - \Phi_A} \quad (39)$$

Diese Ausdrücke wurden um die Jahrhundertwende vom 19. zum 20. Jahrhundert ursprünglich zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Gemischen aus Stoffen mit unterschiedlichem elektrischen Widerstand erarbeitet. Sie beruhen auf ausführlichen theoretischen Betrachtungen, die Maxwell in [40] darlegt und die hier nicht weiter vertieft werden sollen.

Für Domänen mit elliptischer Form wurde Maxwells Gleichung (Gl. (38)) von Burger [70] erweitert. Für den Fall verschiedener Domänenarten und -größen wurde die Gleichung von Eucken [71] weiter ausgebaut. Dies geschah durch eine weitere Verfeinerung und Annäherung an Spezialfälle der Realität. In Analogie zum Einfluß der Ausrichtung von Lamellen wirkt sich die Ausrichtung von Ellipsen längs oder quer zur Diffusionsrichtung aus. Dies bedeutet, daß quer zur Diffusionsrichtung angeordnete Ellipsen eine geringere Permeabilität als längs angeordnete verursachen. Burger berücksichtigt in seiner Gleichung sowohl die Form der Ellipsen über deren Achsenverhältnisse, als auch deren Ausrichtung in Abhängigkeit ihrer Anteile in einer Dispersion. Ellipsen bilden sich in einer zweiphasigen Dispersion, deren Partikel im Gleichgewicht durch die Oberflächenspannung meist kugelförmig sind, durch Fließprozesse beim Mischen oder der Formgebung und anschließender Formfixierung, durch Erstarren oder Vernetzung mindestens einer Phase.

In der erweiterten Gleichung wird durch Summenfunktionen jede Domänenart, -größe, -form und -ausrichtung mit ihrem Volumenanteil gewichtet und so eine mittlere Permeabilität errechnet. Die Gleichung lautet:

$$\frac{P}{P_B} = \frac{\sum_{i=A,B,C,\dots} P_i \Phi_i k_i}{\sum_{i=A,B,C,\dots} \Phi_i k_i} \text{ mit } k_i = \frac{1}{3} \sum_{a,b,c} \left[1 + \left(\frac{P_i}{P_B} - 1 \right) g_A \right]$$

$$\text{und } g_A = \int_0^\infty \frac{abcd u}{2(a_2 + u)^{\frac{3}{2}} (b^2 + u)^{\frac{1}{2}} (c^2 + u)^{\frac{1}{2}}} \quad (40)$$

$$\text{und } g_A + g_B + g_C = 1$$

darin steht

Φ_i	für den Volumenanteil der i-ten Ellipse an der gesamten Mischung
k_i	für den Beitrag aus der Form der i-ten Ellipse
P_i	für den Permeationskoeffizienten der i-ten Ellipse
g_A	für den Beitrag der Ausrichtung der a-ten Achse im Raum
a,b,c	für die Achsen der i-ten Ellipse
A,B,C,	für die Indizierung der Ellipsen

Durch die Berücksichtigung von möglichst vielen Parametern wird der mathematische Ausdruck hier stark aufgebläht und unanschaulich.

Ein anderer Weg, physikalische Zusammenhänge durch eine Gleichung zu beschreiben, besteht in der Annäherung einer Funktion an experimentelle Ergebnisse. Grundsätzlich sind bei der Beschreibung von Permeabilitäten zwei Tendenzen festzustellen. Wie in der Beschreibung der Theorie von Maxwell [40] und Burger [70] im vorangegangenen Abschnitt, versuchen einige Autoren in ihren Gleichungen für einen bestimmten Volumenanteil einer Phase, je nachdem welche der beiden Phasen die Matrix bildet, ähnlich zu lamellaren Strukturen, unterschiedliche Ergebnisse zu gewinnen und so den Einfluß der Phasenumkehr zu berücksichtigen.

Im Gegensatz hierzu haben zwei andere Autoren [72, 73] ihre Ausdrücke so angelegt, daß sich, im Falle der Phasenumkehr unabhängig welche Phase die Matrix bildet, dieselbe Permeabilität ergibt.

Zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante von Kristallen, aus denen keine ausreichend großen Einkristalle erhalten werden können, entwickelte Böttcher [72] die Gl. (41). Zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante des Kristalls aus der Dielektrizitätskonstante des Pulvers mit der Gl. (41) benötigt man nur den Volumenanteil des Kristalls im Pulver. Diese Methode kann auch auf andere zweiphasige Gemische angewendet werden. Aus den Eigenschaften eines Gemisches kann mit Hilfe der Eigenschaften einer Phase dieses Gemisches und ihres Volumenanteils auf die Eigenschaften der anderen Phase geschlossen werden. Im vorliegenden Fall von zweiphasigen Gemischen sind die Eigenschaften der reinen Phasen und die Volumenanteile bekannt. Zur Berechnung der Eigenschaften des Gemisches kann Gl. (41) ebenso eingesetzt werden. Wie zuvor (siehe Abs. 6.1) angesprochen, werden statt der Dielektrizitätskonstanten in der Gleichung Permeabilitätskoeffizienten eingesetzt.

Der Ausdruck für Permeabilitäten lautet:

$$\left(1 - \frac{P_B}{P}\right) \cdot \left(\alpha + \frac{2P}{P_B}\right) = 3\Phi_A(\alpha - 1) \quad (41)$$

Die Gleichung wird hier nur in dieser Form wiedergegeben, weil die Darstellung mit normiertem Permeationskoeffizienten sehr umfangreich ist.

Als zweiter Autor veränderte Robeson [73], ausgehend von experimentellen Beobachtungen, die auf theoretischen Überlegungen beruhende Gleichung (38) von Maxwell [40] wie folgt:

$$\frac{P}{P_B} = \chi_A \left[\frac{P_A + 2P_B - 2\Phi_A(P_B - P_A)}{P_A + 2P_B + \Phi_A(P_B - P_A)} \right] + \chi_B \alpha \left[\frac{P_B + 2P_A - 2\Phi_B(P_A - P_B)}{P_B + 2P_A + \Phi_B(P_A - P_B)} \right] \quad (42)$$

Durch diese Modifikation verläuft die Funktion abhängig vom Volumenverhältnis der Phasen in unterschiedlicher Lage zwischen den beiden Lösungen der Gleichung von Maxwell (Abb. 23).

Im Bereich konzentrierterer Dispersionen, in dem Maxwells Gleichung definitionsgemäß nicht gilt, sind die beiden zuvor gezeigten Gleichungen ein möglicher Ansatz zur Beschreibung der Permeabilität von zweiphasigen Dispersionen.

Der erste der Autoren, der in seinem empirisch gefundenen Ausdruck einen Beitrag der Phasenumkehr auf die Permeabilität eines zweiphasigen Gemisches berücksichtigt, ist Bruggemann [74]. Dieser Ausdruck (43) wurde ähn-

lich dem von Böttcher ursprünglich zur Berechnung von Dielektrizitätskonstanten entwickelt. Im Gegensatz zu Böttcher wurde hier aber ein wesentlicher Term mit einer Differentialmethode berechnet und so ein anderes Ergebnis erhalten. Der Ausdruck lautet:

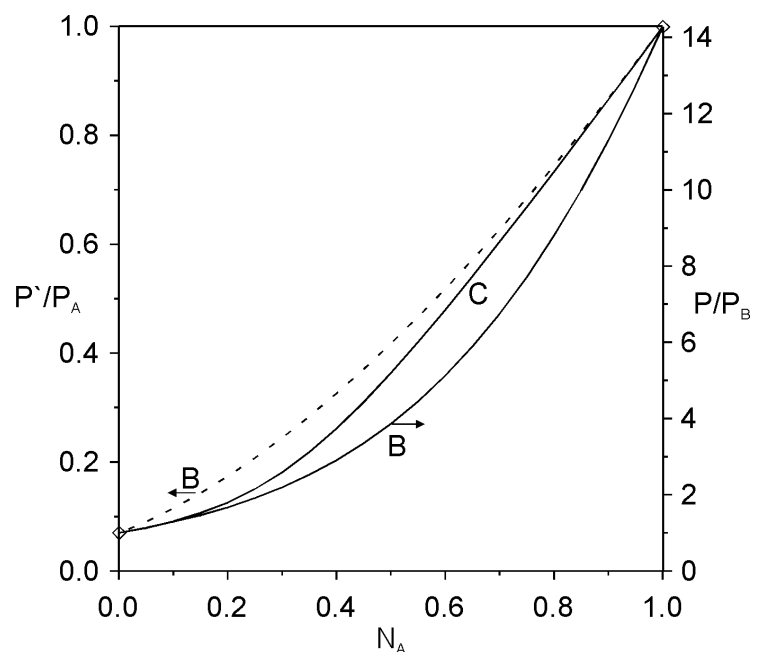


Abb. 23: Grafische Darstellung der Gleichung von Maxwell (B) (38) und Robeson (C) (42) als normierter Permeationskoeffizient gegen den Volumenbruch von A

$$\left(\alpha - \frac{P}{P_B}\right) \cdot \left(\frac{P_B}{P}\right) = (1 - \Phi_A) \cdot (\alpha - 1) \quad (43)$$

Auch hier würde der Ausdruck durch die Umformung in einen auf die Matrix normierten Permeationskoeffizienten stark aufgebläht werden.

Nachdem verschiedene Morphologieformen und mathematische Ausdrücke zur Beschreibung des Gaspermeationskoeffizienten in zweiphasigen Polymeren erläutert sowie der Begriff der Phasenumkehr definiert wurde, sollen im folgenden die Auswirkungen der Morphologie auf die Gaspermeabilität von Elastomeren behandelt werden.

7.2 Einfluß der Morphologie in Verschnitten aus zwei Elastomeren auf die Permeation

In diesem Abschnitt sollen verschiedene Variablen der Morphologie auf Ihren Einfluß auf den Permeationskoeffizienten untersucht werden. Dabei soll versucht werden, den Einfluß der einzelnen Variablen möglichst separat zu betrachten und zu bewerten.

7.2.1 Einfluß des Verschnittverhältnisses auf die Permeabilität

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel angesprochen, wird die Permeabilität eines Verschnittes aus zwei Elastomeren hauptsächlich durch das Verhältnis der Volumina der Polymere bestimmt. Dabei erhält man in der grafischen Auftragung (Abb. 19, S. 47) des Permeationskoeffizienten gegen den Volumenanteil der leichter passierbaren Phase nur eine Gerade zwischen den Werten der reinen Phasen, wenn die Permeation parallel zu einer lamellaren Struktur erfolgt.

Im Fall von mechanisch gemischten Zweiphasensystemen, die meist eine

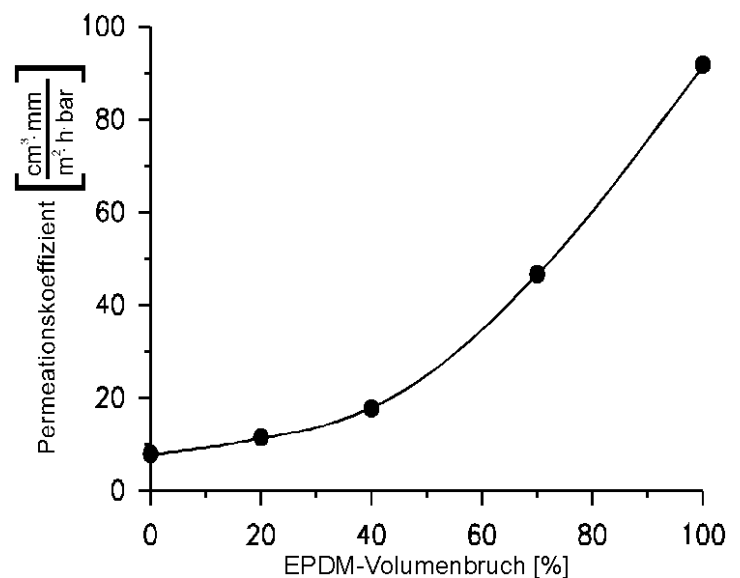


Abb. 24: Der Permeationskoeffizient abhängig vom EPDM-Volumenbruch in HIR-EPDM-Verschnitten. (Viskositätsverhältnis 1:1, Mischzeit 360 s, für N₂ bei 60 °C)

disperse Morphologie ergeben, erhält man Permeationskoeffizienten, die zwischen den in Abb. 21 auf S. 48 für lamellare Strukturen gezeigten Kurven liegen.

Wie in Abs. 3.2 beschrieben, ändert sich die Morphologie der Verschnitte mit dem Verschnittverhältnis bzw. Volumenbruch der Phasen. Der Verlauf der in Abb. 24 gezeigten Kurve ist dem Verlauf der berechneten Kurve C in Abb. 23 auf S. 53 ähnlich, wie er von Robeson [73] durch Gl. (42) vorhergesagt wird. Auch in anderen Untersuchungen (wie z.B. [70]) wird ein entsprechender Verlauf beschrieben, wobei die Morphologie der Verschnitte meist unberücksichtigt bleibt.

Auch die in dieser Arbeit untersuchten HIIR-NR-Verschnitte zeigten einen vergleichbaren Verlauf des Permeationskoeffizienten.

7.2.2 Einfluß der mittleren Domänengröße auf die Permeabilität

Bei der Untersuchung der Morphologie in einem dispersen Verschnitt ist die mittlere Domänengröße ein wesentlicher Parameter.

Die Steuerung der Domänengröße von zweiphasigen Kautschukverschnitten wurde in Abs. 4.1 beschrieben und an einem Beispiel in Abb. 7 (S. 23) grafisch dargestellt. Der Einfluß dieser Morphologieänderung wurde in den Systemen HIIR/EPDM und HIIR/NR für jeweils drei verschiedene Verschnittverhältnisse untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 25 am System HIIR/NR beispielhaft dargestellt. In den Verschnittverhältnissen 80 : 20 und 30 : 70 ist kein eindeutiger Einfluß der Mischzeit erkennbar, nur bei dem Verhältnis 60 : 40 ist mit zunehmender

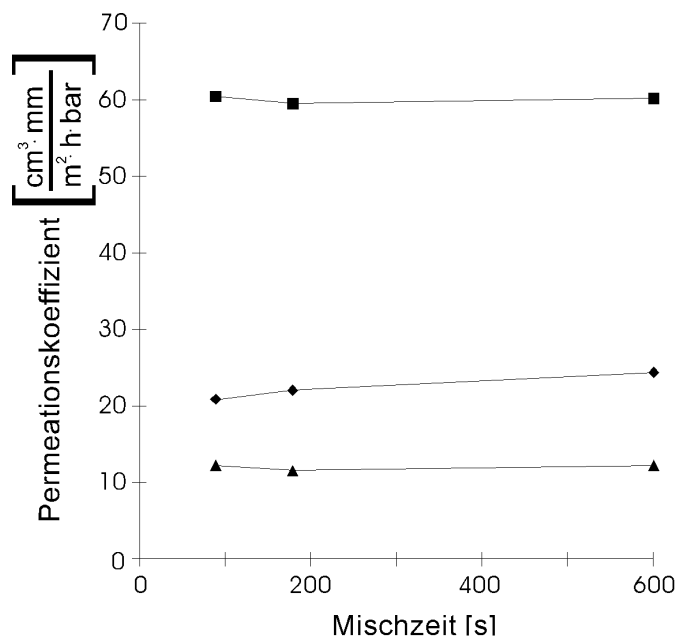


Abb. 25: Einfluß der Mischzeit auf den Permeationskoeffizienten (für N₂ bei 60 °C) im System HIIR/NR. Verschnittverhältnis: ■ 30 : 70, ◆ 60 : 40 und ▲ 80 : 20

Mischzeit eine leichte Erhöhung des Permeationskoeffizienten meßbar. Im System HIIR/EPDM ist dagegen in keinem der drei Verschnittverhältnisse eine Erhöhung des Permeations

koeffizienten zu beobachten, so daß insgesamt kein Einfluß der mittleren Domänengröße auf den Permeationskoeffizienten erkennbar ist.

Eine andere Ursache für die leichte Erhöhung des Permeationskoeffizienten der Verschnitte mit längerer Mischzeit im System HIIR/NR 60 : 40 könnte sich jedoch durch die Möglichkeit des Molmassenabbaus des NR im Mischprozeß ergeben, wie er z.B. von Issel [58] beschrieben wird. Wie in Abs. 5.2 gezeigt wurde, werden in Systemen mit geringerer Molmasse etwas höhere Permeationskoeffizienten erhalten als in Systemen mit höherer Molmasse. Dieser Effekt könnte die höheren Permeationskoeffizienten erklären. Dagegen spricht aber, daß im System HIIR/NR 30 : 70 keine höheren Permeationskoeffizienten beobachtet wurden, obwohl in diesen Verschnitten der NR-Anteil größer ist und deshalb der Effekt des Molmassenabbaus sogar stärker sein sollte.

Wenn aus dem vorgenannten Grund die direkte Auswirkung des Molmassenabbaus auf den Permeationskoeffizienten nicht als Erklärung herangezogen werden kann, so ist noch eine weitere indirekte Erklärung möglich. Durch die Reduzierung der mittleren Molmasse des NR mit zunehmender Mischzeit wird auch die Viskosität des NR geringer. Die Molmasse und damit auch die Viskosität des HIIR bleibt aber, eine gleichbleibende Temperatur vorausgesetzt, während des Mischprozesses nahezu konstant. Das bedeutet, daß sich durch die Reduzierung der Viskosität des NR auch das Viskositätsverhältnis der Verschnittkomponenten ändert.

Das Viskositätsverhältnis hat, wie in Abs. 4.2 ausgeführt, Einfluß auf die Phasenlage, d.h. welche der beiden Verschnittkomponenten die Matrix bildet. Falls auf Grund der Viskositätsänderung im System HIIR/NR 60 : 40 eine Phasenumkehr (Abs. 6.1.2) auftritt und die in Abs. 6.1.3 geschilderten Voraussagen über den Matrixeinfluß auf den Permeationskoeffizienten von Maxwell [40] und Burger [70] zutreffen, so würde dies die gefundene Erhöhung des Permeationskoeffizienten in Systemen mit längerer Mischzeit erklären. Auf die beiden anderen Verschnittverhältnisse kann sich der Effekt des Molmassenabbaus nicht auswirken, weil ihre Zusammensetzung zu weit am Rande des Phasenumkehrgebietes liegt (80 : 20) bzw. der NR bereits die kontinuierliche Phase bildet (30 : 70). Diese Folgerungen sollen im nächsten Abschnitt näher untersucht werden.

7.2.3 Einfluß der Phasenumkehr auf den Permeationskoeffizienten

Zur Untersuchung des Einflusses der Phasenumkehr auf den Permeationskoeffizienten wurden, wie in Abs. 4.2 erläutert und in Abb. 10 auf S. 26 beispielhaft gezeigt, Proben mit definierter Morphologie hergestellt. Dies wurde, wie schon

von Avgeropoulos et al. [39] beschrieben, durch die Variation des Viskositätsverhältnisses der Verschnittkomponenten erreicht. Die Permeationskoeffizienten dieser Proben sind in Abb. 26 gegen den Volumenbruch grafisch aufgetragen. Man erkennt den deutlichen Unterschied der Permeationskoeffizienten der Proben mit dem Viskositätsverhältnis 2 : 1 zu den Proben mit dem Viskositätsverhältnis 1 : 2. Dies bestätigt den Einfluß der Phasenlage auf den

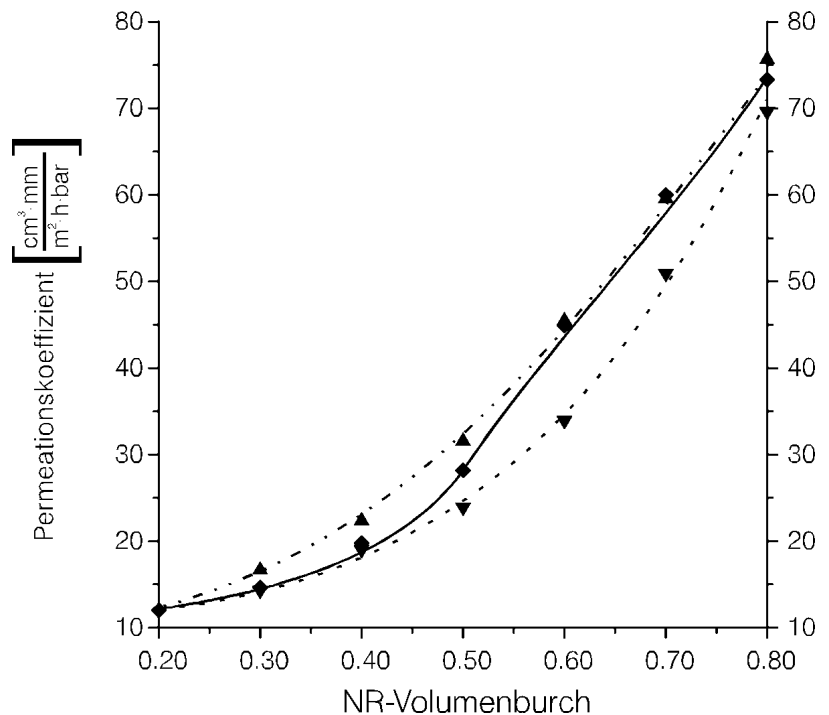


Abb. 26: Einfluß der Phasenumkehr (des Viskositätsverhältnisses) auf den Permeationskoeffizienten in HIR-NR-Verschnitten. ◆ normale Phasenumkehr (1:1), ▲ NR bildet bevorzugt die Matrix (2:1) und ▼ HIR bildet bevorzugt die Matrix (1:2), für N₂ bei 60 °C

Permeationskoeffizienten von zweiphasigen Polymerverschnitten, wie in den theoretischen Ansätze von Maxwell [40], Bruggemann [74] und Higuchi [76,77] vorhergesagt wurde.

An den Verschnitten mit einem Viskositätsverhältnis von 1:1 kann man in Abb. 26 gut den Bereich der Phasenumkehr (Bereich der kokontinuierlichen Morphologie) bei einem NR-Volumenbruch von 0,5 erkennen. Denn hier nimmt der Permeationskoeffizient überproportional stark zu, weil NR zunehmend die kontinuierliche Phase bildet.

Die zuvor angesprochenen theoretischen Ansätze von Maxwell [40], Bruggemann [74] und Higuchi [76,77] berücksichtigen den Morphologieeinfluß in verschiedener Weise und kommen so zu unterschiedlichen Ergebnissen. Der Vergleich der theoretischen mit den experimentell ermittelte Ergebnissen läßt sich am besten in der grafischen Darstellung veran

schaulichen. Deshalb wurden in Abb. 27 und 28 die Ergebnisse in gemeinsamen Diagrammen aufgetragen.

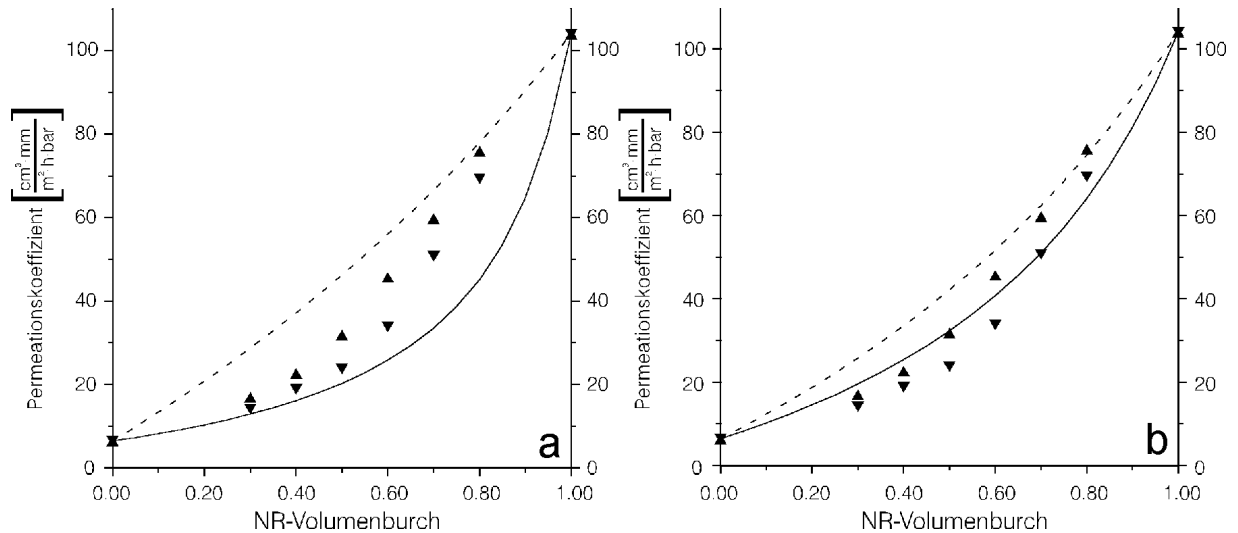


Abb. 27: In a nach Maxwell [40] in b nach Higuchi [76,77] berechnete und experimentell ermittelte Werte für den Permeationskoeffizienten von HIIR/NR Verschnitten. Berechnete Werte: durchgezogene Kurve für HIIR als Matrix und unterbrochene Kurve für NR als Matrix. Experimentelle Werte: ▲ NR bildet bevorzugt die Matrix und ▼ HIIR bildet bevorzugt die Matrix

In Abb. 27a sind die theoretischen Ansätze von Maxwell [40] den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Man erkennt, daß nach Maxwell ein erheblich größerer Einfluß der Phasenumkehr (Abs. 6.1.2) errechnet wird, der nah an die reinen Phasen heranreicht. Im Gegensatz dazu wird nach Higuchi [76,77], wie in Abb. 27b gezeigt, ein relativ geringer Einfluß der Phasenumkehr errechnet. Außerdem weisen

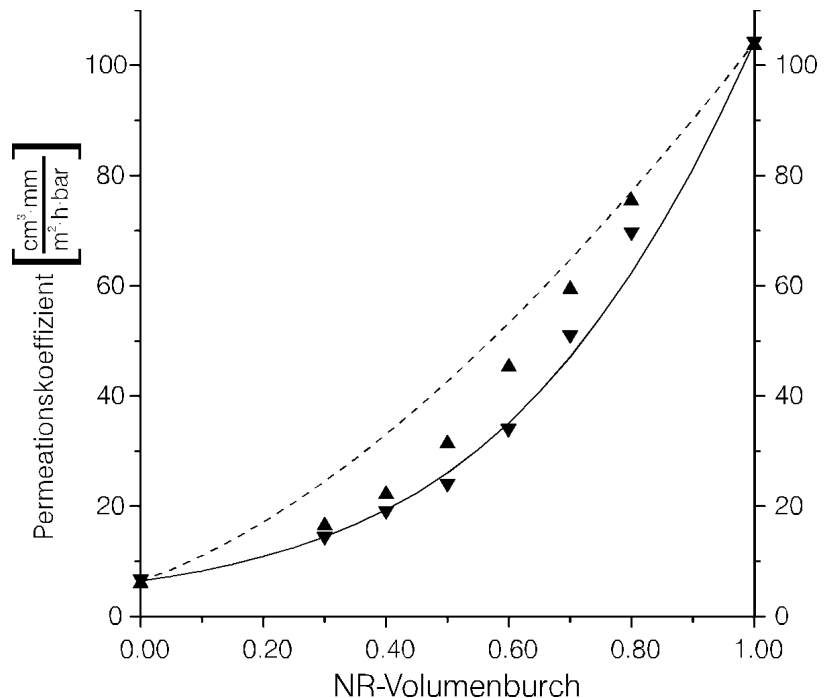


Abb. 28: Nach Bruggemann [74] berechnete und experimentell ermittelte Werte für den Permeationskoeffizienten in HIIR/NR Verschnitten. Berechnete Werte: durchgezogene Kurve für HIIR als Matrix und unterbrochene Kurve für NR als Matrix. Experimentelle Werte: ▲ NR bildet bevorzugt die Matrix und ▼ HIIR bildet bevorzugt die Matrix

die experimentell ermittelten Permeationskoeffizienten im Bereich kleiner NR-Volumenbrüche erheblich kleinere Werte auf als die von Higuchi berechneten.

Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit den berechneten Werten von Bruggemann [74], wie in Abb. 28 dargestellt, so erkennt man, daß hier eine relativ gute Übereinstimmung erzielt wird, obwohl auch noch deutliche Abweichungen existieren. Es fällt dabei besonders auf, daß die experimentellen Ergebnisse an den Grenzen des Phasenumkehrgebietes besser mit den theoretischen Werten übereinstimmen, die für die kontinuierliche Phase mit dem größeren Volumenbruch stehen.

7.3 Permeabilität von feststoffgefüllten Elastomeren

Feststoffgefüllte Elastomere sind ebenfalls Zweiphasensysteme, stellen jedoch in Bezug auf die Permeation einen Spezialfall dar, weil die Feststoffphase im Gegensatz zu einer Elastomerphase ihre Form nicht verändern kann, gasundurchlässig ist und deshalb eine Diffusionsbarriere darstellt. Aus diesem Grund wird der Permeationskoeffizient in einem füllstoffreichen System geringer sein als in einem füllstoffarmen System aus dem gleichen Matrixpolymer.

7.3.1 Struktur und Eigenschaften von Füllstoffen für Elastomersysteme

Die Vielfalt der Füllstoffe, die in Elastomersystemen zum Einsatz kommen, ist sehr groß. Sie werden zu den unterschiedlichsten Zwecken eingesetzt, so wird z.B. durch Einsatz von Füllstoffen die Elastomermatrix verstärkt und die Verarbeitbarkeit der Elastomersysteme verbessert. Oder es werden kostengünstige Füllstoffe eingesetzt, um die Rohstoffkosten zu reduzieren. Zu den am häufigsten eingesetzten Füllstoffen gehört Industrieruß, der auf Grund seiner Struktur starke Wechselwirkungen mit der Elastomermatrix eingeht [42]. Die Struktur des Rußes wird aus kugelförmigen Primärpartikeln gebildet, die einen Durchmesser von 15 – 90 nm haben und zu Rußaggregaten verbunden sind. Aus der Größe der Primärpartikel ergibt sich eine unterschiedlich große spezifische Oberfläche, die mit der Elastomermatrix wechselwirken kann. Quantifiziert man die Rußoberfläche durch Stickstoffadsorption nach der BET-Methode, so erhält man für einen Primärpartikeldurchmesser von 15 nm eine gemessene Oberfläche von ca. 140 m²/g und für einen Durchmesser von 90 nm eine Oberfläche von ca. 25 m²/g [78].

Die Oberfläche der Primärpartikel des Rußes, der fast ausschließlich aus Kohlenstoff besteht, wird durch die Kanten einer graphitähnlichen Struktur gebildet, deren freie Valenzen zum größten Teil mit Wasserstoff, aber auch mit Hydroxyl-, Aldehyd- und Carbonylgruppen abgesättigt sind [79].

Etwa 10 – 50 dieser Primärpartikel bilden Rußaggregate, die ihrerseits herstellungsbedingt unterschiedliche Strukturen bilden. Diese Strukturen können zwischen kompakt traubenförmig und unterschiedlich weit verzweigt und verästelt ausgebildet sein. Sowohl der Durchmesser der Primärpartikel als auch die Struktur der Rußaggregate läßt sich im Herstellungsprozeß in gewissen Grenzen beliebig einstellen. Aus dieser Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten ergeben sich Ruße mit den unterschiedlichsten Eigenschaften, von denen eine Palette von ungefähr 25 Typen nach ASTM klassifizierte Standardruße sind. Neben diesen Standardrußen, die auch von unterschiedlichen Produktionsstandorten und Herstellern bezogen etwa gleiche Elastomereigenschaften ergeben, bietet jeder Hersteller eine Vielzahl von Spezialrußen für besondere Einsatzzwecke an.

Soll in einem rußgefüllten Elastomer ein geringer Gaspermeationskoeffizient erzielt werden, so werden vornehmlich wenig verzweigte Typen mit relativ kleiner spezifischer Oberfläche eingesetzt, um hohe Füllgrade bei nicht zu hoher Verstärkung zu erzielen. Ein solcher Typ mit der ASTM-Bezeichnung N660, einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von 60 nm und einer BET-Oberfläche von $35 \text{ m}^2/\text{g}$ wurde in dieser Untersuchung eingesetzt. In Abb. 29 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von einzelnen Rußaggregaten eines ASTM-Rußes N660 dargestellt. In der Abbildung erscheinen einzelne Primärpartikel halbtransparent, durch Überdeckungen wird

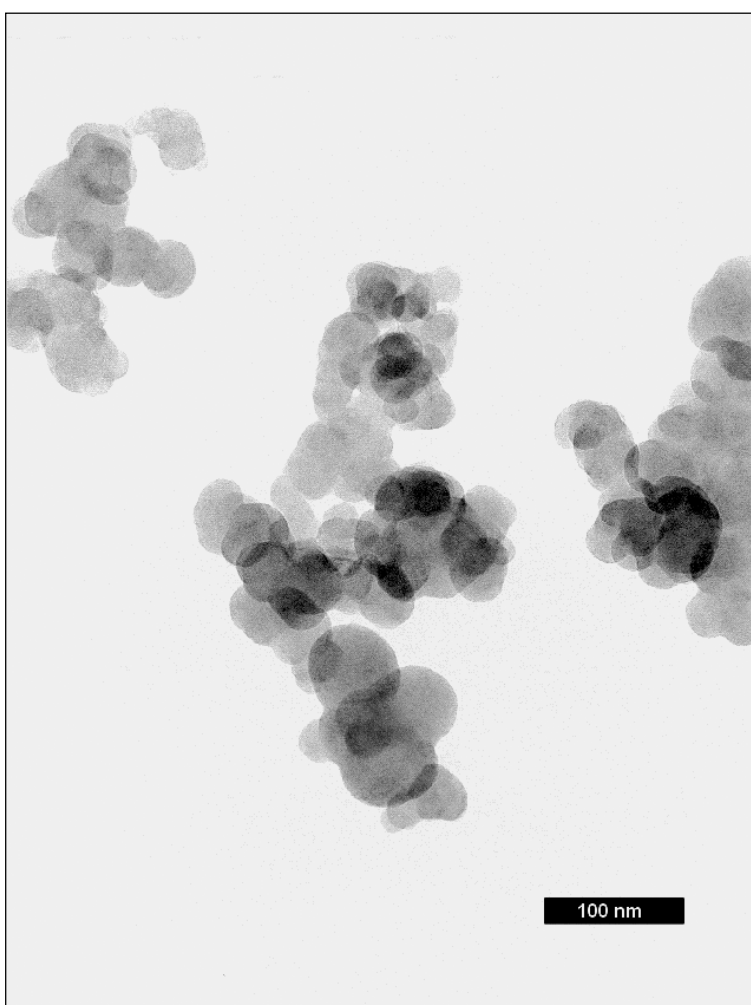


Abb. 29: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von einzelnen Rußaggregaten eines Rußes mit der ASTM-Bezeichnung N660

der Farbton dunkler, so daß eine räumliche Vorstellung der Anordnung der Primärpartikel entsteht. Man erhält einen Eindruck der Partikelgrößenverteilung und erkennt die kompakte fast traubenartige Struktur.

Trotzdem es sich bei diesem Ruß um einen relativ zu anderen Rußen inaktiven Typ handelt, läßt sich während der Mischungsherstellung kein Rußvolumenbruch über 0,3 erreichen. Obwohl dieser Volumenbruch noch weit unter dem einer dichten Kugelpackung liegt und der Ruß eine nur wenig verzweigte Struktur hat, wird die Viskosität der Mischung bei Rußvolumenbrüchen über 0,3 für die üblichen Mischaggregate zu hoch.

Durch einen speziellen Füllstoff, der nur in Ausnahmefällen in Elastomeren verwendet wird, kann der Füllstoffvolumenbruch bis auf 0,5 gesteigert werden. Es handelt sich bei diesem Füllstoff um Mikroglasskugeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 40 μm und einer errechneten Oberfläche von 0,64 m^2/g . Nur durch den verhältnismäßig großen Partikeldurchmesser und die völlige Strukturlosigkeit (Abb. 30) der Mikrokugeln läßt sich ein hoher Volumenbruch erreichen.

Weitere Vorteile der Glasoberfläche sind, daß keine Wechselwirkungen mit der Elastomermatrix und mit dem Diffusanten im Permeationsexperiment zu erwarten sind, sowie das Glas völlig gasundurchlässig ist. Diese Eigenschaften machen Mikroglasskugeln zu einem idealen Modellfüllstoff zur Untersuchung des reinen Volumeneffektes einer gasundurchlässigen dispergierten Phase auf den Permeationskoeffizienten eines Elastomersystems.

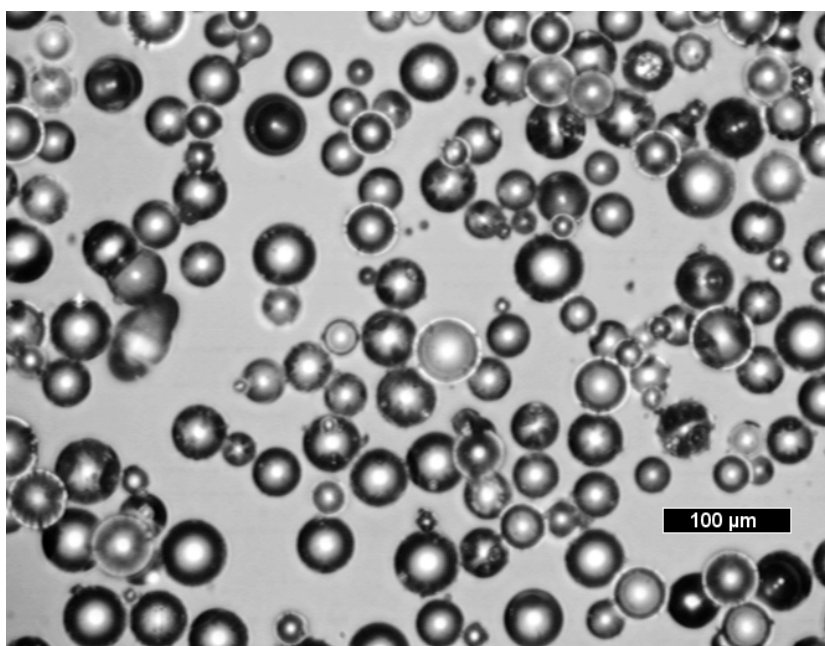


Abb. 30: Lichtmikroskopische Aufnahme von Mikroglasskugeln Marke Ballotini. Mittlerer Partikeldurchmesser 40 μm

In den folgenden Abschnitten soll nun untersucht werden, in welchem Maße die füllstoffbedingte Reduzierung des Permeationskoeffizienten durch die verschiedenen Eigenschaften der Füllstoffe beeinflusst wird.

7.3.2 Einfluß des Füllstoffvolumenbruchs auf den Permeationskoeffizienten

In den folgenden beiden Abschnitten soll untersucht werden, mit welchem mathematischen Ausdruck sich der Füllstoffeinfluß am treffendsten beschreiben läßt.

7.3.2.1 Einfluß des Volumenbruchs eines Modellfüllstoffs auf den Permeationskoeffizienten

Um einen möglichst hohen Füllgrad - und damit eine hohe Empfindlichkeit - zu ermöglichen und die anderen zuvor beschriebenen idealen Eigenschaften von Mikroglasskugeln zu nutzen werden diese, hier als Modellfüllstoff eingesetzt. Auch die Bildung von Hohlräumen innerhalb einer Struktur, wie der des Rußes sowie Oberflächeneffekte sind ausgeschlossen.

In Abb. 31 sind die experimentellen Ergebnisse den berechneten Werten aus den mathematischen Ausdrücken von Maxwell [40], Böttcher [72] und Bruggemann [74] gegenübergestellt. Es ist gut zu erkennen, daß der mathematische Ausdruck von Maxwell (39) [40] mit den experimentell ermittelten Werten, im Gegensatz zu den theoretischen Berechnungen von Böttcher [72] und Bruggemann [74], hervorragend korreliert. Weitere aus mathematischen Überlegungen erhaltene Kurven wurden der

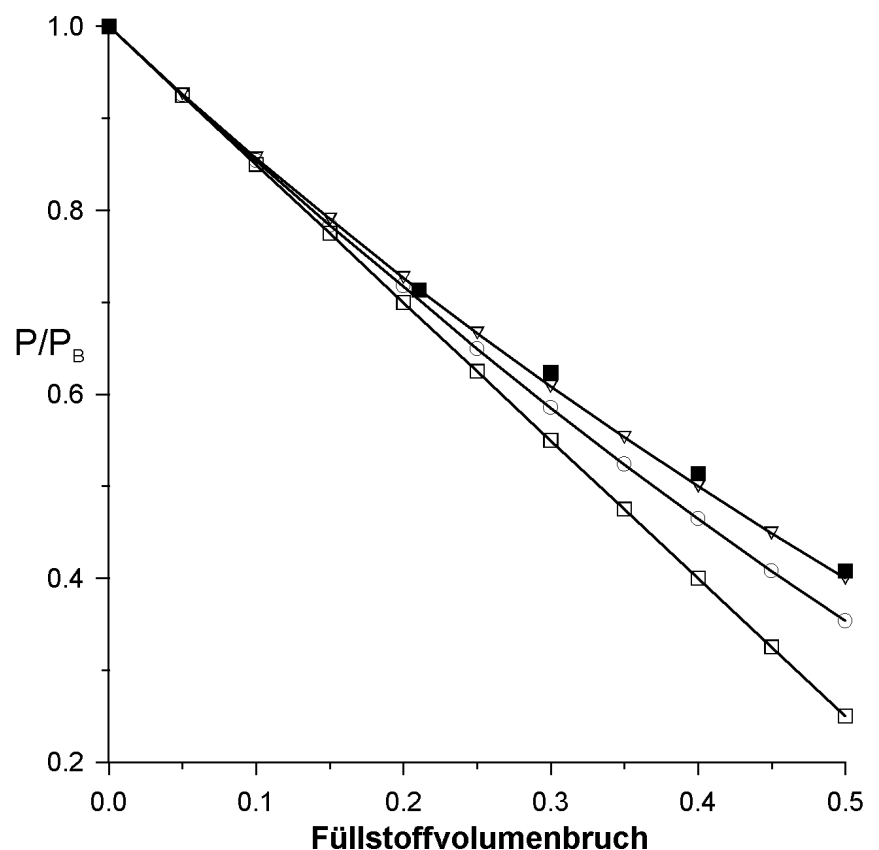


Abb. 31: Der normierte Permeationskoeffizient des Systems Modellfüllstoff Mikroglasskugeln/EPDM (■) im Vergleich zu den mathematischen Ausdrücken von Maxwell [40] (▽), Böttcher [72] (□) und Bruggemann [74] (○), für N₂ bei 60 °C

Übersicht halber nicht dargestellt, weil ihre Ergebnisse noch weiter von den experimentellen Ergebnissen abweichen.

7.3.2.2 Einfluß des Volumenbruchs von Ruß N660 auf den Permeationskoeffizienten

Wie bereits zuvor angesprochen, gehört Ruß zu den am häufigsten eingesetzten Füllstoffen. Im praktischen Einsatz von Elastomeren hat er sich gerade wegen seiner Struktur und der dadurch günstigeren mechanischen Eigenschaften der damit hergestellten Elastomere bestens bewährt. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Rußstruktur bewirkt starke Wechselwirkungen mit der Elastomermatrix und bindet einen Teil der Makromoleküle an der Rußoberfläche. So können in der Rußstruktur liegende Hohlräume ungefüllt bleiben oder werden mit dem Matrixpolymer gefüllt, das dann dort gebunden ist. All diese aus der Rußstruktur resultierenden Effekte könnten den Permeationskoeffizienten rußgefüllter Elastomere über den reinen Volumeneffekt hin-

aus beeinflussen. Daher ist von Interesse, ob der mathematische Ausdruck von Maxwell Gl. (39) [40], der ebenso die mit dem Modellfüllstoff erhaltenen Meßwerte wiedergibt, den Einfluß von Ruß auf den Permeationskoeffizienten von rußgefüllten Elastomeren ebenso beschreibt.

In Abb. 32 ist der normierte Permeationskoeffizient (siehe Abs. 6.1.3) verschiedener rußgefüllter Elastomere im Vergleich zu dem Ausdruck von Maxwell grafisch dargestellt. Man erkennt auch hier eine recht gute Übereinstim-

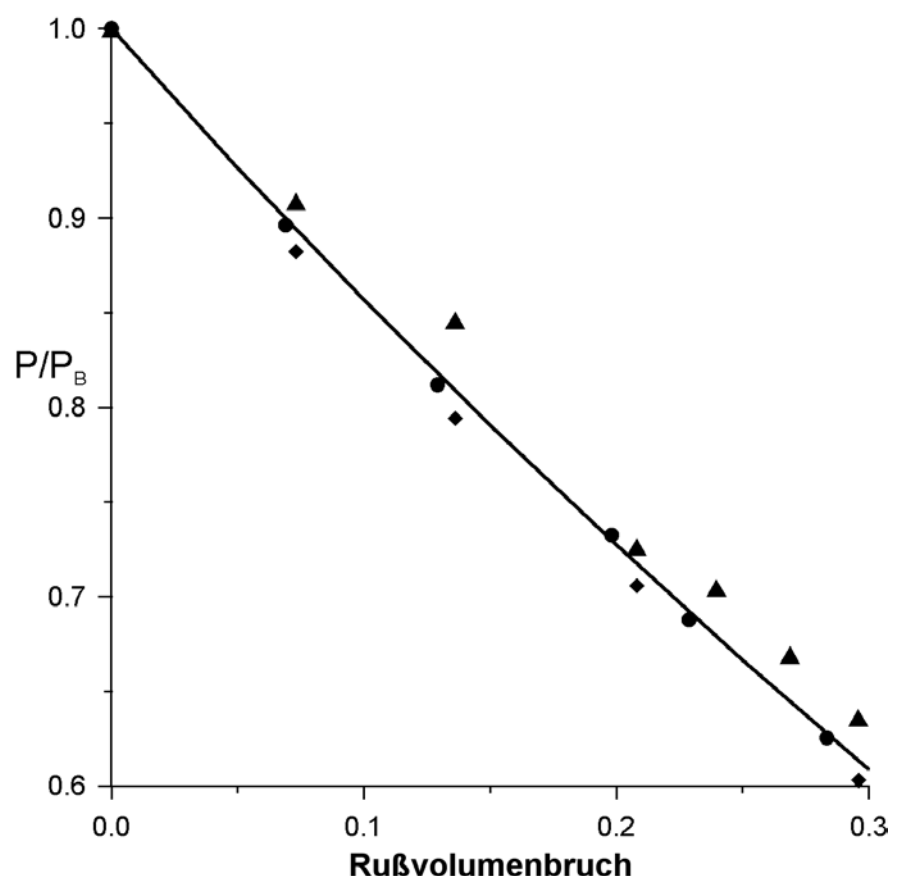


Abb. 32: Der normierte Permeationskoeffizient der mit Ruß N660 gefüllten Elastomere NR (▲), EPDM (●) und HIR (◆) im Vergleich zu dem mathematischen Ausdruck von Maxwell (—), für N_2 bei $60^\circ C$

mung unabhängig vom Matrixpolymer. Daraus kann man schließen, daß die Rußstruktur keinen Einfluß auf den Permeationskoeffizienten von Elastomeren hat, sondern nur der Volumeneffekt des Rußes den Permeationskoeffizient des Gesamtsystems reduziert. Auch die unterschiedlichen Polymere weisen nur geringe wenn auch offenbar leicht systematische Abweichungen von der Theorie auf, so daß davon ausgegangen wird, daß der unterschiedliche chemische Aufbau der Polymere und der damit einhergehende Unterschiede in den Wechselwirkungen mit der Rußoberfläche einen untergeordneten Einfluß haben.

7.3.3 Einfluß der Rußdispersion auf den Permeationskoeffizienten

Wie in Abs. 4.3 beschrieben, wurden durch Anwendung unterschiedlich langer Mischzeiten Elastomere mit variabler Rußdispersion bei verschiedenen Rußvolumenanteilen hergestellt. Die Untersuchung der Permeationskoeffizienten dieser Elastomere zeigte aber keinen Einfluß der Rußdispersion.

7.3.4 Einfluß der Rußdistribution in Verschnitten aus zwei Elastomeren

Wie in Abs. 4.4 berichtet, kann der in einem Verschnitt aus zwei Elastomeren enthaltene Ruß zu verschiedenen Anteilen auf die beiden Phasen verteilt sein [43]. Diese Rußdistribution wird unter anderem durch die äußeren Bedingungen bei der Mischungsherstellung beeinflusst.

Betrachtet man Ruß und Matrix in einer Domäne als gemeinsames System, so bestimmt die Verteilung des Rußes auf die einzelnen Phasen eines Verschnittes die Permeationskoeffizienten der einzelnen Elastomerphasen. Diese Permeationskoeffizienten sollten den Koeffizienten der unter Abs. 7.3.2.2 untersuchten makroskopischen Systeme entsprechen. Das bedeutet, daß bei bekanntem Rußvolumenbruch in der Elastomerphase deren Permeationskoeffizienten berechnet werden können.

Zur näheren Erläuterung vergleiche man nun in einem Gedankenmodell zwei Ruß-Polymersysteme mit gleicher Zusammensetzung, in denen erstens der gesamte Ruß in der einen Phase A und zweitens in der anderen Phase B befindet. Unterscheiden sich die Permeationskoeffizienten der beiden reinen Elastomerphasen A und B, so wird der Unterschied der Permeationskoeffizienten der beiden Phasen größer sein, wenn sich der gesamte Ruß in der Phase befindet, die den kleineren Permeationskoeffizienten des reinen Elastomeren hat, weil deren Permeationskoeffizient zusätzlich durch den Volumeneffekt des Rußes reduziert wird. Genau dieser Quotient der Permeationskoeffizienten wird in einem zweiphasigen System mit

α bezeichnet. Berechnete Kurven für zweiphasige Systeme (wie z.B. in Abb. 28 auf S. 58) mit großem α verlaufen stärker nach unten gekrümmt (d.h. zu kleineren Permeationskoeffizienten) als für Systeme mit kleinem α . Das heißt, daß der Permeationskoeffizient des Gesamtsystems erst bei einem höheren Volumenbruch der Phase mit dem höheren Permeationskoeffizienten ansteigt, wenn α groß ist.

Gleichzeitig verändern sich bei einem Rußtransfer von einer Phase in die andere aber auch die Volumenverhältnisse der Phasen. Befindet sich nun der Ruß in der Phase mit dem geringeren Permeationskoeffizienten, so wird der Permeationskoeffizient des Gesamtsystems dadurch noch kleiner, weil das Volumen der weniger permeablen Phase durch den Rußanteil größer wird. Daraus ergibt sich, daß der Permeationskoeffizient des Gesamtsystems geringer sein sollte, wenn der Ruß sich in der Phase mit dem geringeren Permeationskoeffizienten befindet. Die Untersuchung der Systeme mit unterschiedlicher Rußdistribution, wie sie in Abb. 12 auf S. 28 abgebildet sind, zeigt das in Abb. 33 dargestellte Ergebnis.

Die Grafik belegt deutlich, daß die Rußdistribution den Permeationskoeffizienten bei konstanter Gesamtzusammensetzung beeinflusst. Auch eine Übereinstimmung mit dem soeben erläuterten Gedankenmodell ist gegeben, denn im linken Teil der Abb. 33 befindet sich der größte Teil des Rußes in der HIR-Phase, die einen kleineren Permeationskoeffizienten als NR aufweist.

In Abb. 33 ist ebenfalls eine gewisse Streuung der Meß

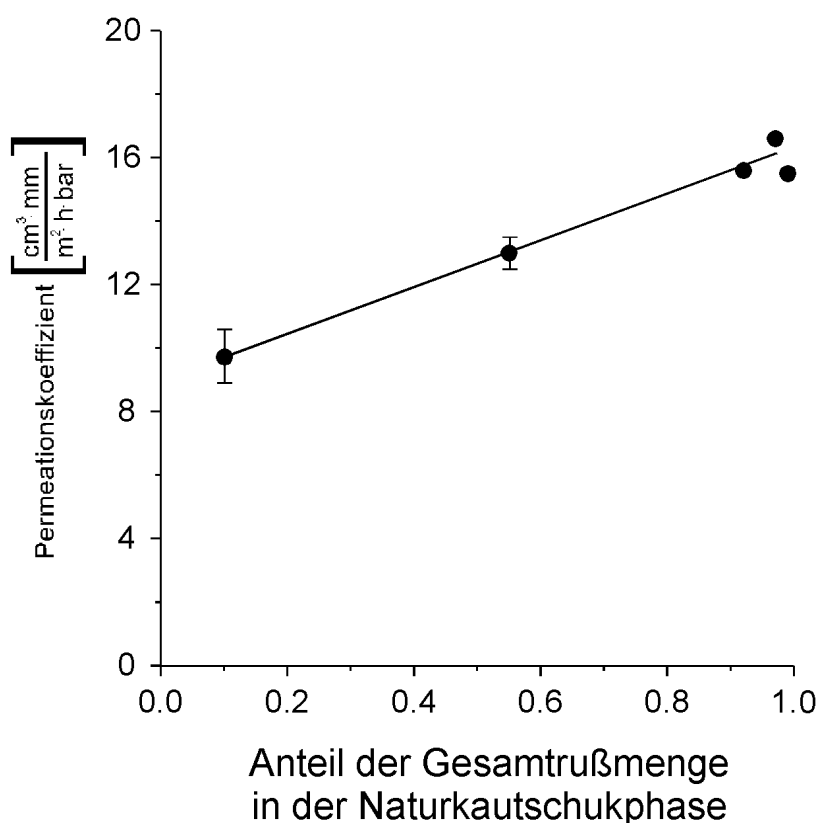


Abb. 33: Permeationskoeffizienten von rußgefüllten HIR-NR-Verschnitten mit unterschiedlicher Rußdistribution. Zusammensetzung: 40 % HIR, 27 % NR und 33 % Ruß N660. (für N_2 bei 60 °C)

werte zu erkennen. Die Ursache dafür liegt in den kurzen Mischzeiten, die notwendig sind, um die Kautschukphasen zwar zu vermischen, aber den Rußtransfer in die NR-Phase noch so gering wie möglich zu halten.

Dies führt dazu, daß die Proben etwas weniger homogen sind und die Meßwertstreuung deshalb höher ist. Der Meßeffect ist aber deutlich größer als die Streuung der Meßwerte, so daß an der Richtigkeit der Ergebnisse nicht gezweifelt wird.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Phasenmorphologie in ungefüllten und gefüllten Verschnitten aus halogeniertem Poly(isobuten-*co*-isopren) (HIIR) und Poly(ethen-*co*-propen-*co*-ethylidennorboren) (EPDM) sowie natürlichem 1,4-*cis*-Polyisopren (NR) auf den Permeationskoeffizienten von Gasen untersucht. Die Messung der Permeationskoeffizienten wurde an vernetzten Elastomeren durchgeführt, die aus den vorgenannten Verschnitten durch chemische Vernetzung hergestellt wurden. Ziel der Untersuchung war es, den Einfluß bestimmter Morphologieformen auf den Permeationskoeffizienten zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur zur Bestimmung der Gaspermeations- und Gasdiffusionskoeffizienten entwickelt und gebaut.

Bei der Herstellung von Kautschukverschnitten durch mechanisches Mischen wird die Morphologie der erhaltenen mehrphasigen Verschnitte sowohl durch die Rohstoffauswahl als auch durch die Mischbedingungen beeinflusst. Einzelne Größen, die die Morphologie beeinflussen, wurden gezielt variiert und die so erhaltenen Morphologieänderungen auf ihren Einfluß auf den Permeationskoeffizienten untersucht.

- Morphologie

Um die einzelnen Morphologiegrößen möglichst unabhängig voneinander untersuchen zu können, wurden spezielle Mischverfahren angewendet. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang die mittlere Domänengröße, der bestimmende Einfluß des Matrixpolymers -hier als Phasenlage bezeichnet-, die Rußdispersion und die Distribution der Rußpartikel auf die Phasen eines Elastomerverschnittes. Die Morphologie der Verschnitte wurde durch Lichtmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt.

Die mittlere Domänengröße wurde in zwei verschiedenen ungefüllten Elastomerverschnittssystemen durch Variation der Mischzeit eingestellt. Dabei wurde zu Beginn des Mischprozesses eine schnelle Reduzierung der mittleren Domänengröße beobachtet. Im Verlauf des Mischprozesses nähert sich die mittlere Domänengröße einem Grenzwert an.

Die Phasenlage wurde nach dem Ansatz von Avgeropoulos et al. [39] durch Verwendung von unterschiedlich viskosen Rohpolymeren eingestellt und über einen breiten Bereich des Verschnittverhältnisses variiert.

Die Qualität der Rußdispersion in EPDM wurde durch Anwendung verschiedener Mischverfahren variiert und für drei unterschiedliche Rußkonzentrationen untersucht.

Die definierte Verteilung von Ruß in dem zweiphasigen System HIIR/NR wurde durch Variation der Mischzeit beim Verschnitt einer HIIR-Ruß-Vormischung erreicht. Dabei trat ein von der Mischzeit abhängiger Rußtransfer von der HIIR-Phase in die NR-Phase auf.

- Einphasige Elastomere

Als Grundlage für die nachfolgenden Permeationsuntersuchungen wurde der Einfluß der

- Chemie der reinen Elastomere,
- der Temperatur,
- der Molmasse und
- der Vernetzung

auf den Permeationskoeffizienten bestimmt. Es wurde dabei festgestellt, daß der Anstieg der Permeationskoeffizienten bei steigender Prüftemperatur ausschließlich auf den Anstieg des Diffusionskoeffizienten zurückzuführen ist. Die Molmasse der Polymere vor der Vernetzung übt dagegen nur einen geringen Einfluß auf den Permeationskoeffizienten aus.

In Bezug auf den Einfluß der Vernetzung wurde grundsätzlich festgestellt, daß die Vernetzungsdichte, bestimmt aus dem Deformationsverhalten der Elastomere bei uniaxialer Dehnung nach Mooney [63] und Rivlin [64], ein genaueres Maß für die Vernetzung als die Konzentration der Vernetzungschemikalien ist. Weiterhin zeigte sich, daß der Einfluß der Vernetzung auf den Permeationskoeffizienten vom Vernetzungsverfahren abhängt. So wurden bei gleicher Vernetzungsdichte für den gleichen Kautschuk je nach Vernetzungsverfahren, unterschiedliche Permeationskoeffizienten erhalten.

- Zweiphasige ungefüllte Elastomere

Den größten Einfluß auf den Permeationskoeffizienten in einem Verschnitt von zwei Elastomeren übt das Verschnittverhältnis der Polymere aus. Der Einfluß der mittleren Domänengröße auf den Permeationskoeffizienten wurde im System HIIR/EPDM und HIIR/NR untersucht. Es konnte kein Einfluß der mittleren Domänengröße festgestellt werden.

Im System HIIR/NR konnte der Einfluß der Phasenlage auf den Permeationskoeffizienten über einen breiten Bereich des Verschnittverhältnisses nachgewiesen werden. Dabei traten besonders im mittleren Bereich des Verschnittverhältnisses abhängig von der Phasenlage unter

schiedliche Permeationskoeffizienten für den selben NR-Volumenbruch auf. Dieses Verhalten entspricht weitgehend den theoretischen Voraussagen von Bruggemann [74].

- Gefüllte Elastomere

Die meisten in Elastomeren verwendeten Füllstoffe sind gasundurchlässig, d. h. ihr Permeationskoeffizient für Gase ist Null. Dadurch ergibt sich mit steigendem Füllgrad des Elastomers ein Rückgang des Permeationskoeffizienten des Gesamtsystems. Die Beziehung zwischen Füllgrad und Permeationskoeffizient wurde mit Hilfe eines kugelförmigen Modellfüllstoffes untersucht. Aufgrund der niedrigen Struktur des Füllstoffs können hohe Füllgrade erreicht werden und dadurch ein ausgedehnter Bereich betrachtet werden. Die experimentell ermittelten Permeationskoeffizienten für dieses Modellsystem entsprechen weitgehend den theoretischen Voraussagen von Maxwell [40].

Im praktischen Einsatz von Elastomeren wird häufig Ruß als Füllstoff eingesetzt. Deshalb wurde auch der Einfluß des Füllgrades von Ruß in den Elastomeren EPDM, NR und HIIR untersucht. Auch hier wurde eine gute Übereinstimmung mit den Voraussagen von Maxwell gefunden, aber die Abweichungen sind etwas größer als im Modellsystem. Diese Untersuchung der rußgefüllten Elastomere bildete außerdem die Basis zur Interpretation der Ergebnisse des Einflusses der Rußdistribution.

In rußgefüllten Elastomerverschnittsystemen kann die Verteilung des Rußes auf die einzelnen Phasen (die Rußdistribution) abhängig von der chemischen Natur der Elastomere variieren, wie bereits von Schaper [43] gezeigt wurde. Die Untersuchung von Verschnittsystemen mit unterschiedlicher Rußdistribution ergab einen deutlichen Einfluß auf den Permeationskoeffizienten. Bei konstantem Volumenanteil der Inhaltsstoffe war der Permeationskoeffizient erheblich niedriger, wenn sich der Ruß in der gasundurchlässigen HIIR-Phase befand.

9 Experimenteller Teil

9.1 Kautschuke und Chemikalien

9.1.1 Kautschuke

Die verwendeten Kautschuke wurden im Lieferzustand, d.h. ohne zusätzliche Reinigung, eingesetzt.

9.1.1.1 *Poly(isobuten-co-isopren)*

Das Monomer des historisch gasundurchlässige Polyisobutens (z.B. Oppanol[®]), wird für die Kautschukindustrie mit Isopren copolymerisiert, um über die eingebrachten Doppelbindungen die Vernetzung zu ermöglichen. Dieses Copolymer wird als Butylkautschuk bezeichnet und zum Teil zusätzlich halogeniert. Diese halogenierten Butylkautschuktypen haben den Vorteil einer schnelleren und effizienteren Vernetzung und lassen die Covulkanisation mit höher ungesättigten Kautschuken (wie z.B. Naturkautschuk (NR), Styrolbutadienkautschuk (SBR), usw.) zu. In Tab. 4 sind die verwendeten Poly(isobuten-co-isopren) aufgelistet.

Tab. 4: Verwendete halogenierten Poly(isobuten-co-isopren)-Kautschuktypen

Handelsname	Hersteller	Chemische Bezeichnung	Halogengehalt[%]
1066	Exxon Chemical	chloriertes Poly(isobuten-co-isopren)	2
1068	Exxon Chemical	chloriertes Poly(isobuten-co-isopren)	2
MDB 2200	Exxon Chemical	bromiertes Poly(isobuten-co-isopren)	3,2

Alle Polymere haben einen Isoprengehalt von 2 %. Die Glasumwandlungstemperatur (T_g) der drei Kautschuktypen liegt bei -60 °C.

9.1.1.2 *Poly(ethen-co-propen)-Dien-Termonomer (EPDM)*

Durch die Copolymerisation von etwa gleichen Teilen Ethen und Propen wird das amorphe und hervorragend alterungsbeständige Poly(ethen-co-propen) oder nach ASTM D 1600 EPM (Ethen-Propen-Monomer) erhalten. Ähnlich dem Butylkautschuk wird auch hier, um die Vulkanisation zu erleichtern, noch ein weiteres Monomer einpolymerisiert, wodurch ein Terpoly

mer entsteht, das nach ASTM mit EPDM (Ethen-Propen-Dien-Monomer) bezeichnet wird. Es werden zu diesem Zweck 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien, und Ethylidennorbornen (ENB) eingesetzt, wobei in neuester Zeit bevorzugt das letztere verwendet wird.

In dieser Untersuchung wurde EPDM AP241 der Firma Buna Hüls AG, ein Polymer mit einem Ethengehalt von 50 Gew.-% und einem ENB-Gehalt von 4 %, eingesetzt. Die Glasumwandlungstemperatur (T_g) liegt bei -50 °C .

9.1.1.3 *Poly(cis-1,4-isopren) Naturkautschuk*

Der Naturkautschuk (NR) wird vorwiegend aus dem weißen milchigen Saft (Latex) gewonnen, der beim Anritzen der Stämme von *Hevea brasiliensis* ausfließt. Der durch Salzlösungen oder verdünnte Säure koagulierte Latex wird nach dem Waschen und Trocknen als Naturkautschuk bezeichnet. Je nach Anbaugebiet der Bäume, Herstellungsmethode und Reinheitsgrad des Kautschuks unterscheidet man verschiedene Handelsprodukte.

In dieser Untersuchung wurde bei Verwendung von Naturkautschuk hauptsächlich SMR 5L der Firma Weber & Schaefer eingesetzt. Bei diesem Kautschuk handelt es sich um einen vergleichsweise reinen, luftgetrockneten Kautschuk. Außerdem wurde in einigen Fällen der mikrogelhaltige Spezialtyp PA 80 -ebenfalls von der Firma Weber & Schaefer geliefert- mit besonders hoher Viskosität eingesetzt. Der Kautschuktyp besteht zu 80 % aus bereits vernetzten Elastomerpartikeln mit geringer Partikelgröße. Die Glasumwandlungstemperatur (T_g) von Naturkautschuk liegt bei -60 °C .

9.1.2 Chemikalien

Außer durch den Kautschuk werden die Eigenschaften eines vernetzten technischen Elastomeren zu einem großen Teil durch weitere Zuschlagstoffe wie zum Beispiel Füllstoffe, Weichmacher, Hilfsstoffe und Beschleuniger bestimmt. In der folgenden Tab. 5 sind die in dieser Untersuchung verwendeten Stoffe gemeinsam mit ihrer Herkunft aufgeführt.

Tab. 5: Verwendete Kautschukchemikalien

Handelsname	Chemische Bezeichnung	Hersteller bzw. Lieferant
Corax N660	Kohlenstoff (Ruß)	Degussa AG
Schwefel 80/90	Schwefel	Avokal Füllstoffhandels- gesellschaft mbH
SP 1055	Bromiertes Phenolformaldehyde	Schenectady Chemicals INC

	hydharz	(bez. ü. Krahn Chemie GmbH)
Safacid R	Stearinsäure	Krahn Chemie
Zinkoxid Rotsiegel	Zinkoxid	Agalsa Asturiana Galvanizadora S.A.
Vulkacit Thiuram	Tetramethylthiuramdisulfid	Bayer AG
Vulkacit D	Diphenylguanidin	Bayer AG
Vulkacit LDA	Zink-bis(N,N-diethyl) dithiocarbamat	Bayer AG
Perkacit ZBEC PDR D	Zink-bis(N,N-dibenzyl) dithiocarbamat	Weber & Schaer
Rhenocure S	Dithiodicaprolactam	RheinChemie AG
Vulkalent G	N-Cyclohexylthiophthalimid	Bayer AG

Die meisten der oben genannten Kautschukchemikalien haben, ebenso wie die zuvor genannten Kautschuke, nach ASTM festgelegte Kurzbezeichnungen. In der folgenden Tab. 6 sind die Handelsnamen der Chemikalien, ihre Kurzbezeichnung bzw. ihre Formel und ihr Verwendungszweck genannt.

Tab. 6: Handelsname, ASTM-Kurzzeichen bzw. chemische Formel und Verwendungszweck der verwendeten Chemikalien

Handelsname	ASTM-Kurzzeichen bzw. chemische Formel	Verwendungszweck
Corax N660	N 660	verstärkender Füllstoff
Schwefel 80/90	S	Vernetzungsmittel
SP 1055	SP 1055	Vernetzungsmittel
Safacid R	Stearinsäure	Vernetzungsaktivator
Zinkoxid Rotsiegel	ZnO	Vernetzungsaktivator
Vulkacit Thiuram	TMTD	Vernetzungsbeschleuniger
Vulkacit D	DPG	Vernetzungsbeschleuniger
Vulkacit LDA	ZDEC	Vernetzungsbeschleuniger
Perkacit ZBEC PDR D	ZBEC	Vernetzungsbeschleuniger
Rhenocure S	DTDC	Vernetzungsbeschleuniger
Vulkalent G	CTP	Vernetzungsverzögerer

9.2 Mischungsrezepturen

Die untersuchten Elastomere und Elastomerverschnitte lassen sich nur im vernetzten Zustand für die Permeationsuntersuchungen einsetzen, um ein Fließen in der Meßapparatur zu verhindern. Dazu wurden für jede untersuchte Größe oder im Falle der Elastomerverschnitte für jedes Elastomerpaar spezielle Vernetzungssysteme erarbeitet, die für den jeweiligen Einsatzzweck optimal erschienen. Dabei fanden die unterschiedlichsten Beweggründe wie zum Beispiel Reaktionszeiten im Bereich von 5 bis 25 min gleichmäßige Vernetzung von Verschnittkomponenten und ein Vernetzungsgrad, bei dem sich die Elastomere im gummielastischen Bereich befinden, Berücksichtigung.

9.2.1 Mischungen zur Untersuchung des Einflusses der Molmasse

Für die Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Molmasse auf den Permeationskoeffizienten wurde Naturkautschuk als Basispolymer verwendet. Die verschiedenen Molmassen wurden durch mechanischen Abbau des Rohkautschuks auf einem Walzwerk erhalten. Die Molekulargewichte der einzelnen Proben wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Anschließend wurden alle Naturkautschukproben mit folgendem Vernetzungssystem versetzt: 1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO, 0,5 phr S, 0,5 phr DTDC, 1 phr ZBEC und 0,5 phr CTP.

9.2.2 Mischungen zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte in Naturkautschuk

Für die Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf den Permeationskoeffizienten wurde Naturkautschuk mit konstanten Dosierungen von 1 phr Stearinsäure und 2 phr ZnO versetzt. Um unterschiedliche Vernetzungsdichten zu erzeugen wurden Schwefel und CBS in den in Tab. 7 aufgeführten Dosierungen zu den jeweiligen Proben zugemischt.

Tab. 7: Unterschiedliche Vernetzungsmittel- und Vernetzungsbeschleunigermengen zur Synthese verschiedener Vernetzungsdichten

Schwefel [phr]	CBS [phr]
0,4	0,6
0,8	1,2
1,2	1,8
1,7	2,5
3,0	4,5

9.2.3 Mischungen zur Untersuchung des Einflusses der Phasenmorphologie

Die zur Verschnittherstellung verwendeten Vormischungen wurden unter Verwendung der folgenden Vernetzungssysteme hergestellt:

EPDM: für Verschnitte mit CIIR:

1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO, 1,2 phr S, 0,9 phr TMTD und 0,45 phr ZDEC.

CIIR: für Verschnitte mit EPDM:

1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO, 1,2 phr S, 0,9 phr TMTD und 0,45 phr ZDEC.

CIIR: für Verschnitte mit NR:

1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO, 0,5 phr S, 0,5 phr DTDC und 1 phr ZBEC

NR: für Verschnitte mit CIIR:

1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO, 0,5 phr S, 0,5 phr DTDC, 1 phr ZBEC und 0,5 phr CTP.

9.2.4 Einfluß des Rußgehalts (N 660)

Für die Vulkanisate zur Untersuchung des Einflusses des Rußvolumenanteils auf den Permeationskoeffizienten wurden außer den jeweiligen Rußeinwaagen folgende Vernetzungssysteme eingesetzt:

EPDM: 1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO, 1,2 phr S, 0,9 phr TMTD und 0,45 phr ZDEC.

CIIR: 1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO, 0,5 phr S, 0,5 phr DTDC und 1 phr ZBEC.

NR: 1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO, 1,7 phr S und 2,5 phr CBS

9.2.5 Einfluß der Rußdispersion

Für die Vulkanisate zur Untersuchung des Rußdispersionseinflusses wurden außer jeweiligen Rußeinwaagen folgende Vernetzungssysteme eingesetzt:

EPDM: 1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO , 1,2 phr S, 0,9 phr TMTD und 0,45 phr ZDEC.

9.2.6 Einfluß der Rußdistribution

Bei den Untersuchungen zum Einfluß der Rußdistribution auf die Gaspermeabilität wurden folgende Vernetzungssysteme verwendet:

CIIR: 1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO , 0,5 phr S, 0,5 phr DTDC und 1 phr ZBEC.

NR: 1 phr Stearinsäure, 2 phr ZnO , 0,5 phr S, 0,5 phr DTDC, 1 phr ZBEC und 0,5 phr CTP.

9.2.7 Einfluß eines Modellfüllstoffes

Für die Experimente zur Untersuchung des Einflusses des Volumenanteils des Modellfüllstoffes auf den Permeationskoeffizienten in EPDM wurden massive Mikroglasskugeln (Ballotini) mit einem Durchmesser von 10 – 50 μm und einem mittleren Durchmesser von 40 μm als Modellfüllstoff eingemischt. Das Glas der Kugeln hatte eine Dichte von 2,35 g/cm^3 .

Folgendes Vernetzungssystem wurde verwendet.

EPDM: 1,5 phr Stearinsäure, 3 phr ZnO , 1,2 phr S, 0,9 phr TMTD und 0,45 phr ZDEC.

9.3 Mischungsherstellung

Die Mischungsherstellung in der Elastomertechnik ähnelt dem Erstellen eines Reaktionsansatzes im chemischen Labor mit dem wesentlichen Unterschied, daß durch die hohe Viskosität der Kautschuke zur Herstellung einer Mischung spezielle Mischaggregate notwendig sind.

9.3.1 Einfluß der Molmasse

Die Mischungen wurden auf einem Laborinnenmischer Haake Rheocord 90 mit tangierendem Rotorsystem und einer 250 cm^3 Mischkammer hergestellt. Masse- und Kammertemperaturen wurden durch Sensoren an der Mischkammer kontrolliert und protokolliert. Kautschuk, Stearinsäure, Zinkoxid und Schwefel wurden zugegeben und die Mischung auf eine Viskosität von 70 bzw. 20 Mooney (ML 1-8 100°C) entsprechend einer Molmasse von 600000 bzw. 150000 g/mol abgebaut. Anschließend wurden die restlichen Mischungsbestandteile bei einer Masse

temperatur unter 80 °C dispergiert.

9.3.2 Einfluß des Verschnittverhältnisses und der Mischzeit

Die Verschnitte wurden aus Vormischungen hergestellt, die das gesamte Vernetzungssystem (vgl. 8.2.4) enthielten, um auch kürzere Verschnittmischzeiten zu realisieren als für den Mischungsaufbau unter normalen Umständen nötig.

Die Vormischungen wurden auf einem Laborwalzwerk (Fa. Troester) mit einem Walzendurchmesser von 150 mm bei konstanter Walzentemperatur und Friktion (Festwalze 30 °C, 14 U/min; Stellwalze 40 °C, 11 U/min) sowie einer einheitlichen Mischzeit von 9 min hergestellt.

In einen Laborinnenmischer (Haake Rheocord 40) mit tangierendem Rotorsystem und einem Kammervolumen von 72 cm³ wurde bei einer Kammertemperatur von 80 °C zuerst die Vormischung mit dem größeren Volumenbruch zugegeben und 1,5 min bei 10 U/min temperiert, anschließend wurde bei der gleichen Drehzahl innerhalb von 30 s die zweite Vormischung zugegeben. Auch bei diesem Mischaggregat wurden die Masse- und Kammertemperaturen durch Sensoren an der Mischkammer kontrolliert und protokolliert. Beginnend mit einer Temperierzeit von 1 min ohne Rotorumdrehungen wurde die Temperatur der Mischkammer auf 55 °C eingestellt und so erreicht, daß die Massetemperatur der Mischung während des an die Temperierzeit anschließenden Mischvorganges mit 50 U/min nahezu konstant bei 80 °C lag. Als Verschnittmischzeit wurde der Zeitraum von Beginn des Mischvorganges mit 50 U/min bis zum Ende des Mischvorganges angegeben.

9.3.3 Einfluß des Viskositätsverhältnisses

Die Verschnitte wurden aus Vormischungen hergestellt (vgl. 8.3.2). Die HIIR-Vormischungen wurden auf einem Laborwalzwerk (Fa. Troester) mit einem Walzendurchmesser von 150 mm bei konstanter Walzentemperatur und Friktion (Festwalze 30 °C, 14 U/min; Stellwalze 40 °C, 11 U/min) sowie einer einheitlichen Mischzeit von 9 min hergestellt. Die NR-Vormischung mit niedriger und hoher Viskosität wurde wie unter Abs. 8.2.1 beschrieben hergestellt. Die mikrogelhaltige Vormischung wurde zur bestmöglichen Erhaltung der Molmasse wie folgt hergestellt: Der Kautschuk wurde in einem Ofen auf 80 °C vorgewärmt und in dem auf 110 °C temperierten Laborinnenmischer Haake Rheocord 90 mit einer 250 cm³ Mischkammer und tangierendem Rotorsystem innerhalb von 2 min bei einer Rotordrehzahl von 10 U/min zugegeben und weiter vorgewärmt. Danach wurde innerhalb von 1 min die Stearinsäure zugege-

ben, wobei gleichzeitig die Rotordrehzahl kontinuierlich auf 30 U/min erhöht wurde. Anschließend wurde innerhalb 1 min das CTP zugegeben. Die zweite Hälfte des 8-minütigen Mischvorganges wurde zur Dispersion von Zinkoxid und Schwefel verwendet. Jetzt wurde die Mischkammer gemeinsam mit ihrem Inhalt bei 5 U/min auf 80 °C abgekühlt. Bei dieser Kammertemperatur und 20 U/min wird das Beschleunigersystem in 2 min dispergiert, die Mischung entnommen und anschließend durch erneute Zugabe 2 min homogenisiert.

9.3.4 Einfluß der Vernetzungsdichte in Naturkautschukvulkanisaten

Die Mischungen wurden auf einem Laborwalzwerk (Fa. Troester) mit einem Walzendurchmesser von 100 mm bei konstanter Walzentemperatur von 70 °C, einer Friktion von 16:20 U/min und einer konstanten Mischzeit von 15 min hergestellt.

9.3.5 Einfluß des Rußgehaltes

Um eine einheitliche Dispersion des Rußes sicherzustellen, wurden die einzelnen Mischungen mit abgestuftem Rußgehalt aus Vormischungen hergestellt. Dazu wurde eine Rußvormischung mit Vernetzungssystem hergestellt. Die Rußvormischung wurde mit einer rußfreien Vormischung, die ebenfalls das gleiche Vernetzungssystem enthielt, verdünnt. Die Vormischungen wurden auf einem Laborwalzwerk (Fa. Troester) mit einem Walzendurchmesser von 100 mm bei 70 °C, einer Friktion von 16:20 U/min und einer konstanten Mischzeit von 25 min hergestellt. Die Fertigmischungen wurden durch Verschneiden der Vormischungen in einem Laborinnenmischer (Haake Rheocord 40) mit tangierendem Rotorsystem und einem Kammervolumen von 72 cm³ bei einer konstanten Drehzahl von 50 U/min gemischt. Die Endtemperatur der Mischungen hat in allen Fällen 80 °C betragen.

9.3.6 Einfluß der Rußdispersion

Für die Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Rußdispersion auf den Permeationskoeffizienten wurde zu einem EPDM-Kautschukbatch mit einem Vulkanisationssystem (vgl. 8.2.5) verwendet. Dieser EPDM-Kautschukbatch wurde in einem Laborinnenmischer (Haake Rheocord 40) mit tangierendem Rotorsystem und einem Kammervolumen von 72 cm³ bei einer konstanten Drehzahl von 30 U/min und einer Kammertemperatur von 80 °C 15, 30 bzw. 50 phr Ruß N660 versetzt und 3 min gemischt (Mindestzeit bis zur vollständigen Inkorporation). Das mit "aus Vormischungen" gekennzeichnete Mischverfahren wurde wie unter Abs. 8.3.6 beschrieben ausgeführt.

9.3.7 Einfluß der Rußdistribution

Für die Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Rußdistribution auf den Permeationskoeffizienten wurden die einzelnen Mischungen durch Verschneiden einer CIIR-Ruß-Vormischung (vgl. 8.3.6) mit 80 phr N660 und einer ungefüllten NR-Vormischung (vgl. 8.3.2) in einem Laborinnenmischer (Haake Rheocord 40) mit tangierendem Rotorsystem und einem Kammervolumen von 72 cm^3 hergestellt. Dazu wurden 39 g der CIIR-Ruß-Vormischung mit 80 phr N660 bei 2 U/min in die Knetkammer gegeben und 1,5 min temperiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 14,6 g NR-Vormischung innerhalb von 30 s und eine Temperierung für weitere 30 s bei Stillstand der Rotoren. Dann wird entsprechend der in Tab. 8 aufgeführten Parameter bei 40 U/min gemischt.

Tab. 8: Mischzeiten und Temperaturdaten der Mischungen

Mischzeit [s]	Kammertemperatur [°C]	Auswurftemperatur [°C]
30	70	80
60	70	80
95	65	85
135	65	85
180	65	85

9.4 Charakterisierung der Kautschukmischungen

9.4.1 Bestimmung der apparenten Viskosität durch Hochdruckkapillarviskosimetrie (HKV)

Die Prüfungen wurden auf einem Goettfert Rheograph 2001 bei einer Temperatur von 80 °C ausgeführt. Dazu wird der Vorratsbehälter des Gerätes mit der zu prüfenden Mischung gefüllt und die Luft durch Verdichten verdrängt. Nach Erreichen der Prüftemperatur wurde die Mischung mit unterschiedlichen konstanten Prüfkolbenvorschubgeschwindigkeiten durch eine Kapillare mit 2 mm Vollkreisdurchmesser und 20 mm Länge gepreßt. Bei jeweils konstantem Druck wurde der Wert notiert und die nächst höhere Vorschubgeschwindigkeit geprüft. Aus der Vorschubgeschwindigkeit und dem Durchmesser des Prüfkolbens wurde der Massefluß und mit Hilfe der Kapillardimensionen die Schergeschwindigkeit berechnet. Die entsprechende Viskosität wurde aus Massefluß, Prüfdruck und den Kapillardimensionen berechnet.

9.4.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Aus den Mischungsproben wurden 2 %ige (Gew.-%)-Lösungen in Cyclohexan hergestellt. Die Lösungen wurden zentrifugiert, um ungelöste Bestandteile des Vernetzungssystems abzutrennen. Anschließend wurden die Lösungen in einer GPC-Apparatur analysiert. Für die Kalibrierung wurden Polyisoprenstandards eingesetzt.

9.4.3 Differentielle Leistungskalorimetrie (DSC)

Informationen über die Glasumwandlungstemperaturen der Kautschuke und Vulkanisate wurde anhand von DSC-Thermogrammen erhalten. Verwendet wurde ein DSC-Gerät Typ DuPont 910 mit einer Heizrate von 10 °C/min. Die Glasumwandlungstemperatur T_g der Polymeren wurde über das Maximum der ersten Ableitung der Wärmeflußkurve erhalten.

9.5 Vulkanisation von Prüfplatten

Um eine optimale Vulkanisation sicherzustellen, wurden alle zur Vulkanisation vorgesehenen Mischungen auf ihr Vulkanisationsverhalten hin überprüft. Dazu wurde ein Monsanto MDR 2000E Rheometer eingesetzt. Die Prüfplatten für Permeationsexperimente wurden in Formen von 130 · 130 · 1 bzw. 0,5 mm vulkanisiert. Proben für Zug-Dehnungs-Messungen wurden in Formen von 180 · 80 · 1,8 mm vulkanisiert. Alle Proben wurden bei 150 °C (Harzmischungen bei 160 °C) für die Zeit vulkanisiert, die zum Erreichen des 0,9-fache des Maximaldrehmomentes im Rheometer benötigt wird.

9.6 Untersuchung der vernetzten Elastomere

9.6.1 Analyse der Rußdispersion

Von der Probe wurde mit einer speziell fixierten Rasierklinge ein Glanzschnitt hergestellt, unter dem Mikroskop planparallel zum Objektiv fixiert und im Auflichtverfahren betrachtet. Im Auflicht reflektieren Polymere das Licht, die undispergierten Rußanteile dagegen nicht und erscheinen im Bild deshalb dunkel.

Je nach Fragestellung wurden zwischen 2 und 4 Glanzschnitte mit jeweils 4 bis 10 Bildausschnitten je Probe mittels digitaler Bildverarbeitung aufgenommen und ausgewertet. Die Bildverarbeitung erkennt anhand einer zuvor definierten Grauwertverteilung, welches die auszu

wertenden Füllstoffanteile sind. Mit bekanntem Rußvolumen wurde der Dispersionsindex ermittelt.

9.6.2 Mechanische Eigenschaften

Das mechanische Eigenschaftsbild vernetzter Elastomere wurde anhand von Zug-Dehnungsmessungen (nach DIN 53504) charakterisiert. Die Messungen wurden an einer Zugmaschine (Zwick 1445) bei 25 °C und einer konstanten Zuggeschwindigkeit von 200 mm/min durchgeführt. Als Probekörper dienten Normstäbe S2, die vor der Untersuchung mindestens 24 h bei Raumtemperatur gelagert wurden. Die Daten der Zug-Dehnungsmessungen wurden mit EDV erfaßt und nach Mooney [63] und Rivlin [64] ausgewertet.

9.6.3 Durchführung von Gaspermeationsmessungen

Bei der Messung der Gaspermeation wird der Durchtritt eines, bei der Meßtemperatur gasförmigen Stoffes, durch einen nicht porösen Festkörper erfaßt. Bei der grundsätzlich isotherm ausgeführten Messungen wurden zwei verschiedene Meßverfahren angewendet, die auch in der DIN 53535 beschrieben werden. Mit dem ersten Verfahren wird die Gleichgewichtseinstellung des Permeationsvorganges untersucht. Mit dem zweiten Verfahren wird die Permeation im Gleichgewicht bestimmt.

9.6.3.1 Apparatur und Rahmenparameter

Die hier aufgeführten Gaspermeations- und Gasdiffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe einer, im Rahmen dieser Arbeit und in Anlehnung an DIN 53536 entworfenen und gebauten, Meßapparatur (Beschreibung in Abs. 5) ermittelt. Alle Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben bei 60 °C, mit N₂ als Meßgas und bei einer Druckdifferenz von 4 bar durchgeführt.

9.6.3.2 Eichen einer Meßkapillare.

Als Meßkapillaren wurden handelsüblichen Glasrohre mit einem Außendurchmesser von 6 mm, einem Innendurchmesser von 1,2 bis 1,8 mm und einer Länge von 1,5 m eingesetzt. Vor ihrer Verwendung wurden die Rohre durch das Einwirken von langsam fließender Chromschwefelsäure für die Dauer von 12 h von Schmutz befreit. Anschließend wurde mit demineralisiertem gefiltertem Wasser und Aceton nacheinander gespült und zuletzt mit ölfreier Druckluft getrocknet.

Zum Eichen der Kapillare wurde, wie auch später bei den Messungen, Quecksilber als Medium eingesetzt. Quecksilber eignet sich aufgrund seiner hohen Dichte zur Bestimmung des Volumens bzw. der mittleren Querschnittsfläche besonders gut. Das gesamte Rohr wurde bis auf kleiner Bereiche an den Enden, die auch im praktischen Meßbetrieb nicht genutzt wurden, mit Quecksilber gefüllt und die genaue Länge des Quecksilberfadens so wie die aktuelle Temperatur ermittelt. Das Gewicht der Quecksilberfüllung wurde durch Wiegen genau bestimmt und mit der Temperatur und unter Zuhilfenahme tabellierter Dichtewerte für Quecksilber das Volumen berechnet. Dividiert man nun das Volumen durch die zuvor ermittelte Länge des Quecksilberfadens so erhält man die mittlere Querschnittsfläche.

Zur Ermittlung des Fehlers der Querschnittsfläche wurde ein ca. 20 mm langer Quecksilberfaden in die Kapillare gebracht und seine Länge an ungefähr 15 verschiedenen Orten genau bestimmt. Diese Quecksilbermenge wurde ebenfalls genau gewogen und wie zuvor die Querschnittsfläche berechnet. Aus diesen 15 Werten der Querschnittsfläche konnte der Fehler der Querschnittsfläche berechnet werden.

Die Kenndaten der verwendeten Kapillaren sind in der folgenden Tab. 9 aufgeführt:

Tab. 9: Kenndaten der verwendeten Kapillaren

Kapillare Nummer	Mittlere Querschnittsfläche [mm ²]	Fehler der Querschnittsfläche [%]
1	1,865	± 1,0
2	1,866	± 1,5
3	1,190	± 1,4

9.6.3.3 *Probenvorbereitung*

Aus den für die Untersuchung vorgesehenen Vulkanisatplatten mit einer Stärke zwischen 0,6 und 1,2 mm wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 125 mm ausgeschnitten. An 7 Punkten der Meßfläche (Abb. 34) wurde die Stärke der Probe mit einem Dickentaster auf 0,01 mm genau bestimmt und der arithmetische Mittelwert gebildet.

9.6.3.4 *Durchführung der Messung*

Die vorbereitete Probenscheibe wurde in den Meßkopf der Apparatur eingelegt, und der Meßkopf verschraubt. Im folgenden ist die Durchführung für die beiden beschriebenen Verfahren

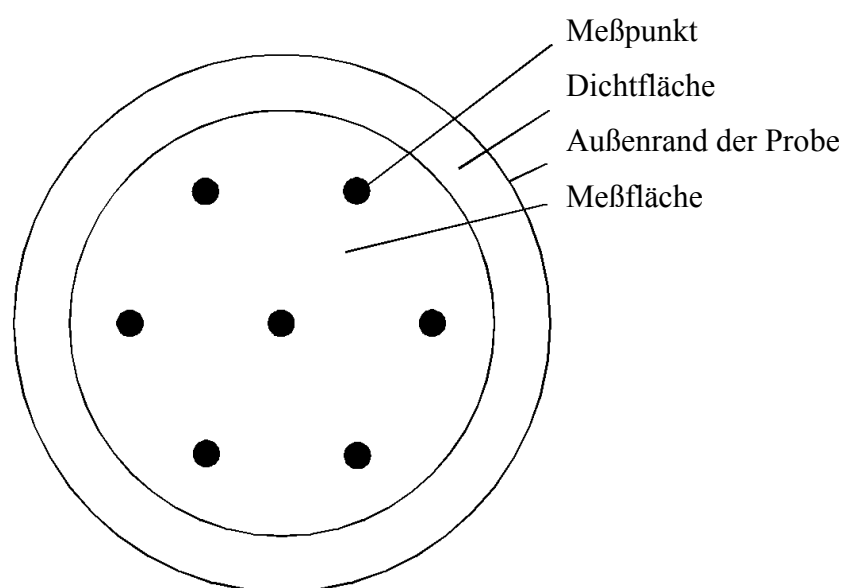


Abb. 34: Skizze der Probeplatten und die Anordnung der Meßpunkte zur Stärkemessung

etwas verschieden.

- Das Anlaufzeitverfahren

Im sogenannten Anlaufzeitverfahren wird die Gleichgewichtseinstellung des Permeationsvorganges untersucht. Die Grundlagen zur Durchführung und Auswertung dieser Messung sind im theoretischen Teil unter Abs. 2.2.3 erläutert. Streng genommen ist dieses Verfahren nur anwendbar, wenn der zu untersuchende Festkörper und die angrenzenden Gasräume evakuiert und damit frei von Gasmolekülen sind. In dieser Arbeit wurden als Gleichgewichtsbedingungen Atmosphärendruck und die ausschließliche Anwesenheit des Meßgases angenommen. Vor Beginn der Messung wurde der Meßaufbau auf die Meßtemperatur gebracht und mit dem Meßgas gespült. Anschließend wurde der Meßaufbau für das fünffache der angenommenen Anlaufzeit bei Atmosphärendruck und bei der konstanten Meßtemperatur belassen, um das Gleichgewicht einzustellen. Am Beginn der Messung wurde der vorgesehene Überdruck des Meßgases angelegt sowie die Volumen- und Zeitmessung gestartet. Einige Zeit nach dem Beginn der Messung wurde der sogenannte Durchbruch des Meßgases durch den Festkörper, als Volumenzunahme auf der Niederdruckseite, beobachtet. Die Messung wurde bis zum 10fachen dieser Durchbruchzeit ausgedehnt. Alternativ kann auch das Dreifache der Zeit seit dem Konstantwerden des Gasvolumenstroms verwendet werden. Ein Volumen-Zeit-Diagramm einer Anlaufzeitmessung ist in Abb. 35 beispielhaft dargestellt.

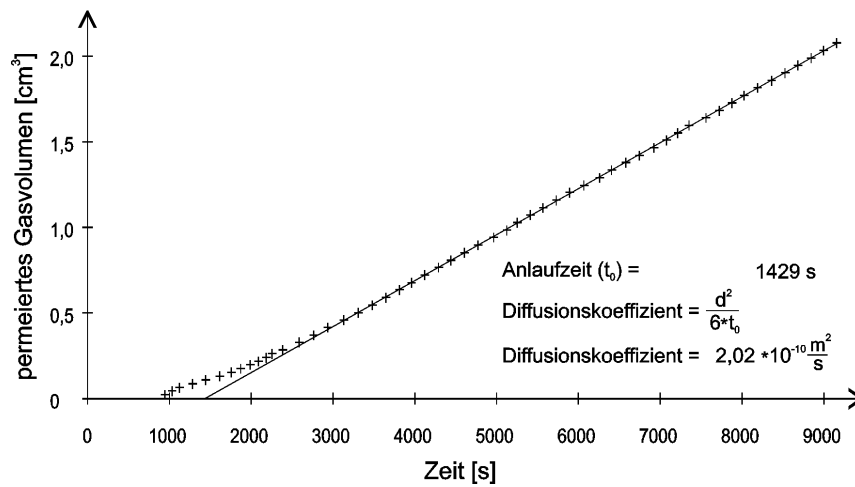


Abb. 35: Volumen-Zeit-Diagramm einer Anlaufzeitmessung

- Die Permeationsmessung

Die Kammern auf der Vorder- und Rückseite der Probe wurden mit dem Meßgas gespült und die Probe mit der vorgesehen Druckdifferenz (Standard 4 bar) beaufschlagt. Anschließend wurde der Meßkopf in ein Temperierbad eingesetzt und mindestens 30 min erwärmt. Nach Erreichen des Permeationsgleichgewichts (ca. 20 bis 120 min) wurde die Volumen- und Zeitmessung gestartet. Ein Volumen-Zeit-Diagramm einer Permeationsmessung ist in Abb. 36 beispielhaft dargestellt.

Beide Meßverfahren wurden so durchgeführt, daß während eines Meßzyklus ca. 2 ml des diffundierten Meßgases in eine Meßkapillare geleitet und dabei 54 einzelne Meßpunkte regi

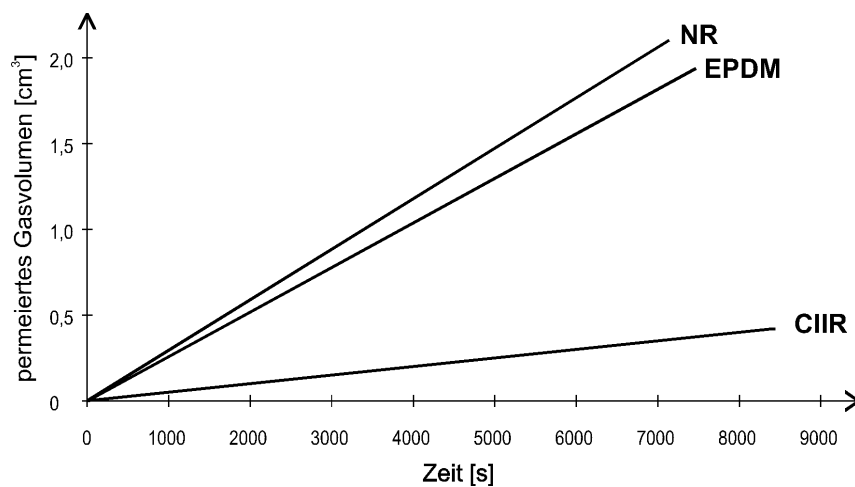


Abb. 36: Volumen-Zeit-Diagramm einer Permeationsmessung

striert wurden. Der Meßzyklus wurde für jede Probe mindestens dreimal durchgeführt (Dreifachbestimmung). Da der Permeationskoeffizient das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Löslichkeit ist, läßt sich im Umkehrschluß aus dem Diffusionskoeffizienten und dem Permeationskoeffizienten die Löslichkeit eines Gases in einem Festkörper berechnen.

9.6.3.5 Auswertung der Messungen

Zur Auswertung einer Anlaufzeitmessung, wird der lineare Bereich im Volumen-Zeit-Diagramm auf die Zeit Achse verlängert und dort die sogenannte Anlaufzeit abgelesen. Der Diffusionskoeffizient läßt sich nun nach der angegebenen Formel 44 berechnen.

$$D = \frac{d^2}{6t_0} \quad (44)$$

D = Diffusionskoeffizient

d = Probenstärke

t₀ = Anlaufzeit

Zur Auswertung einer Permeationsmessung und Berechnung des Permeationskoeffizienten werden der ermittelte auf Normbedingungen (STP) umgerechnete Volumenstrom ($\Delta V/\Delta t$), die Druckdifferenz (p) und die Membrandimensionen (A und d) in die Formel 45 eingesetzt und der Permeationskoeffizient berechnet.

$$P = \frac{\Delta V \cdot d}{\Delta t \cdot A \cdot p} \quad (45)$$

P = Permeationskoeffizient

$\Delta V/\Delta t$ = Volumenstrom bei Normbedingungen

A = Probenfläche

d = Probenstärke

p = Druckdifferenz an der Probe

Auf diese Weise wurden die Permeationskoeffizienten in dieser Arbeit bestimmt.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Graham T., Roy. Inst. J. (1829)
- [2] Graham T., Pfil. Mag. **32**, 401 (1866)
- [3] Raucher D., Sefcik M.D., in: Industrial Gas Separation, Editor T.E. Whyte, ACS Symp. Ser. **223**, 89 (1983)
- [4] Raucher D., Sefcik M.D., in: Industrial Gas Separation, Editor T.E. Whyte, ACS Symp. Ser. **223**, 111 (1983)
- [5] Hirose T., Mizoguchi K., Kamiya, Y., Tereda K., J. Appl. Polym. Sci. **37**, 1513 (1989)
- [6] Kamiya, Y., Hirose T., Mizoguchi K., Naito Y., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **24**, 1525 (1986)
- [7] Wonders, A.G., Paul D.R., J. Membrane Sci. **5**, 63 (1979)
- [8] Frisch, H.L., Stern S.A., CRC Critical Reviews in Solid State and Material Science **11(2)**, 123 (1983)
- [9] Vieth W.R., Diffusion in and through Polymers: Principles and Applications, Hanser Verlag München (1991)
- [10] Meares P., J. Am. Chem. Soc. **76**, 3415 (1954)
- [11] Barrer R.M., Barrie J.A., Slater J., J. Polym. Sci. **27**, 177 (1958)
- [12] Vieth W.R., Howell J.M., Hsieh J.H., J. Membrane Sci. **1**, 177 (1976)
- [13] Vieth W.R., Sladek K.J., J. Coll. Sci. **20**, 1014 (1965)
- [14] Petropoulos J.H., J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **8**, 1797 (1970)
- [15] Paul D.R., Koros W.-J., J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **14**, 675 (1976)
- [16] Assink R.A., J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **12**, 2282 (1974)
- [17] Schultze J.D., Engelmann I.A.D., Böhning M., Springer J., Polym. Adv. Tech. **2**, 123 (1991)
- [18] Pace R.J., Datyner A., J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **17**, 437 (1979)
- [19] Chow T.S., Makromolekules **13**, 362 (1980)
- [20] Griskey R.G., Modern Plastics, **54(6)**, 72 (1977)
- [21] Michaels A.S., Bixler H.J., J. Polym. Sci. **50**, 393 (1961)
- [22] Atkinson, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **15**, 795 (1977)
- [23] Cheng Y.L., Bonner D.C., J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **16**, 319 (1978)
- [24] Lundberg J.L., Wilk M.B., Huyett M.J., J. Polym. Sci. **57**, 275 (1962)

-
- [25] Bixler H.J., Sweeting O.J., *The Science and Technology of Polymer Films*, Vol. 11, O.J. Sweeting (ed.), S. 85, John Wiley and Sons, New York 1971
- [26] Paul D.R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 294 (1979)
- [27] Yasuda H., Stannett V., *Polymer Handbook*, Ed. J. Brandrup und E.H. Immergut, 2. Auflage, Seiten 111 - 229, John Wiley & Sons, New York
- [28] Amerongen G.J. van, *Rubber Chem. Technol.* **37**, 1065 (1964)
- [29] Bueche F., *Physical Properties of Polymers*, Interscience Publishers New York (1962)
- [30] Barrer R.M., *Diffusion in and Through Solids*, Cambridge University Press (1951)
- [31] Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, 2. Ed. Oxford Science Publikations, 44-69 (1975)
- [32] Jost W., in *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, rev. Ed., Academic Press New York (1960)
- [33] Frisch, H.L., *J. Phys. Chem.* **61**, 93 (1957)
- [34] Frisch, H.L., *J. Phys. Chem.* **63**, 1249 (1959)
- [35] Eisele U., *Dissertation Universität Stuttgart* 1968
- [36] Pechold W., *Kolloid-Z. Z. Polymere* **216/217**, 235 (1967) und **228**, 1 (1968)
- [37] Tokita N., *Rubber Chem. Technol.* **50**, 292 (1977)
- [38] Marsh P.A., Voet A., Price L., Mullens T.J., *Rubber Chem. Technol.* **41**, 344 (1968)
- [39] Avgeropoulos G.N., Biddisson G.H., Böhm G.G.H., Weissert F.C., *Rubber Chem. Technol.* **49**, 93 (1976)
- [40] Maxwell J.C., *Treatise of Electricity and Magnetism*, in einer deutschen Übersetzung von Dr. B. Weinstein, *Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus Bd. 1, Cap.9* Springer Verlag Berlin 1883
- [41] Göttfert A., Reher E.-O., Thomas U., *Gummi Asbest Kunstst.* **50**, 559 (1997)
- [42] Cotton G.R., *Rubber Chem. Technol.* **57**, 118 (1984)
- [43] Schaper J., *Dissertation Universität Hannover* (1997)
- [44] Gaudig D. et al., *Permeationsverhalten von Plastwerkstoffen*, Hrsg.: Institut für Leichtbau und ökonomische Verwendung von Werkstoffen, Dresden (1969)
- [45] Gabler R., *Kunststoffe – Plastics* **3**, 5 (1965)
- [46] Barrer R.M., *Trans. Faraday Soc.* **35**, 628 (1939)
- [47] Amerongen G.J. van, *J. appl. Phys* **17**, 972 (1946)
- [48] Amerongen G.J. van, *Rubber Chem. Technol.* **28**, 821 (1955)

-
- [49] Barbier J., Rubber Chem. Technol. **28**, 814 (1955)
- [50] Beckmann W., Kautsch. Gummi Kunstst. **44**, 323 (1991)
- [51] Schrüfer W., Kunststoffe **46**, 143 (1956)
- [52] Becker K., Kunststoffe **54**, 155 (1964)
- [53] Buchner N., Schricker G., Kunststoffe **50**, 156 (1960)
- [54] Schrüfer W., Kunststoffe **46**, 270 (1956)
- [55] Schuck H., Kautsch. Gummi Kunstst. **33**, 705 (1980)
- [56] Riemschneider R., Riedel E., Kunststoffe **56**, 355 (1966)
- [57] Hennessy B.J. et al., The Permeability of Plastic Films, Hrsg.: The Plastic Institute, London (1966)
- [58] Issel H.M., Dissertation Universität Hannover (1993)
- [59] Reitlinger S.A., Rubber Chem. Technol. **19**, 385 (1946)
- [60] Barrer R.M., Skirrow G., J. Polym. Sci. **3**, 549 (1948)
- [61] Carpenter A.S., Twiss D.F., Rubber Chem. Technol. **13**, 326 (1940)
- [62] Edwards J.D., Pickering S.F., Bur. Standards, Sci. Paper 387 (1920)
- [63] Mooney M., J. appl. Phys **11**, 582 (1940)
- [64] Rivlin R.S., Phil. Trans. Roy. Sci. **A241**, 379 (1948)
- [65] Flory P.J., „Principles of Polymer Chemistry“, Cornell university Press, Ithaca, New York, 1953, S. 499f
- [66] Flory P.J., Rehner J., J. Chem. Phys **11**, 512, 521 (1943)
- [67] Barrer R.M., Ch. 6 in "Diffusion in Polymers", Crank J. and Park G.S., Academic Press London NewYork 1968 S. 170
- [68] Petropoulos J.H., J. Polym. Sci., **23**, 1309 (1985)
- [69] Peterseim V., Dissertation Hannover (1995)
- [70] Burger H.C., Physik Zeitschrift, **20**, 73 (1951)
- [71] Euken A., ForschArb. Geb. IngWes. 353 (1932)
- [72] Böttcher C.J.F., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg. **64**, 47 (1945)
- [73] Robeson L.M., Noshay A., Matzner M., Merriam C.N., Angew. Makrom. Chem., **29/30**, 47 (1973)
- [74] Bruggemann D.A.G., Ann. Phys. [5] **24**, 636 (1935)
- [75] Barrie J.A., Ismail J.B., J. Membrane Sci. **13**, 197 (1983)
- [76] Higuchi W.I., J. Phys. Chem. **62**, 649 (1958)

-
- [77] Higuchi W.I., Higuchi T., J. Am. Pharm. Assoc. **49**, 598 (1960)
- [78] Wolff S., Tan E.-H., Kautsch. Gummi Kunstst. **47**, 485 (1994)
- [79] Gerspacher M., O'Farrell C.P., Young H.H., Kautsch. Gummi Kunstst. **47**, 349 (1994)

Lebenslauf

Name: Schaub, Jens Norbert

Anschrift: Kaiser-Ludwig-Str.1c, 84539 Ampfing

Geburtsdatum und -ort: 28.11.1963 in Langenhagen

Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulausbildung:

1970 - 74 Grund- und Hauptschule Wedemark

1974 - 81 Gymnasium Wedemark

1981 - 83 IGS Langenhagen

Mai '83 Abitur

Wehrdienst: 07/83 – 06/85 Soldat auf Zeit in der Bundesmarine

Studium: 10/85 – 01/93

Diplomarbeit: 08/92 – 01/93
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover,
unter der Leitung von Prof. Dr. M. L. Hallensleben mit dem
Thema "Modelluntersuchungen zur Phasenbindung in Poly-
merblends".

Diplomprüfung: 01.02.1993

Promotion: 02/94 – 04/97
Experimentelle Arbeiten zur Dissertation unter der Leitung von
Prof. Dr. M. L. Hallensleben an der Universität Hannover, The-
ma: "Zusammenhang von Gaspermeabilität und Morphologie in
zweiphasigen Elastomeren",
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kau-
tschuktechnologie e.V. (DIK)

Seit 05/97 Vorbereitung der Dissertation,
Angestellt am Gummiwerk Kraiburg, Waldkraiburg.
Entwicklung und Anwendungstechnik von Kautschukmischun-
gen für technische Gummiartikel.