

Thermisch-oxidative Alterungsvorgänge bei Dienkautschuken

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer nat.

genehmigte
Dissertation

von
vegyész, Éva Kató Peregi
geboren am 28. April 1977 in Szentés, Ungarn

2008

Referent: Prof. Dr. R.H. Schuster

Korreferentin: Prof. Dr. C. Vogt

Tag der Promotion: 07.05.2008

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde im „Deutschen Institut der Kautschuktechnologie e.V. (DIK)“ in Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster 2002-2006 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster danke ich die erlautenden Diskussionen, die vieljährige Betreuung und die Möglichkeit um diese Arbeit im DIK machen zu dürfen.

Herrn Dr. U. Giese bedanke ich mich für die gute und lehrreiche Zusammenarbeit und die Korrektur meiner Arbeit.

Herrn Dr. T. Alshuth danke ich die Führung des Projekts.

Herrn Dr. W. Kuhn bin ich für die Möglichkeiten meine Messungen beim IIC durchführen zu dürfen wie auch für die sehr lehrreiche Diskussionen zur NMR Relaxationsmethode sehr dankbar.

Herrn F. Boller danke ich die zahlreiche Hilfe in EDV Bereich.

Ich danke allen Mitarbeitern und Kollegen des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie e.V. die Gute Zusammenarbeit und die Hilfsbereitschaft, insbesondere J. Hamman, B. Matschke, G. Körner, G. Parday, P. Erren, J.Heier und M. Backhaus.

Zum Schluss möchte ich mich bei Herrn G. Huber und Dr. P. M. Kristiansen ganz herzlich für das geduldige Korrekturlesen meiner Arbeit und für die kritischen Anmerkungen bedanken.

Dem BMBF, für die Unterstützung des Projektes.

Ich bedanke mich bei meinem Mann, Dr. A. Le Gal für die Unterstützung und für das Korrekturlesen und für die aufbauenden Diskussionen.

Meiner Familie danke ich die kontinuierliche seelische Unterstützung.

Schlagwörter

Dienkautschuke, Thermische Alterung, Mikrostruktur

Kurzfassung

Die Alterungsvorgänge an schwefelvernetzten Elastomeren wurden hinsichtlich von zwei Schwerpunkten der Alterung betrachtet, wobei zwischen der Alterung der Polymerketten und der Alterung des Netzknoten voneinander unterschieden.

Die Charakterisierung des Einflusses der Vinyl- und Styrolseitengruppen auf das Alterungsverhalten an ausgewählten SBR und BR zeigt eine starke Abhängigkeit der Kettenbeweglichkeit von der Mikrostruktur. Die NMR-Relaxationszeitmethode deutet sowohl durch die Verkürzung der T_2 -Relaxationszeit, als auch durch die Abnahme des Gaussanteiles der Messkurven, auf die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit bei einer zunehmenden Seitengruppenanzahl. Korrelierend zu den Ergebnissen der NMR-Relaxationsmethode bestätigen die DSC-Ergebnisse auch die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit durch eine erhöhte T_g . Zusätzlich wurde mittels FT-IR Spektroskopie eine Reduzierung der Reaktivität der Polymere aufgrund einer verringerten Anzahl an Doppelbindungen in der Hauptkette beobachtet. Hierbei wurde festgestellt, dass die Eindringtiefe des Sauerstoffs mit zunehmender Seitengruppenanzahl abnimmt. Die Ursache dafür liegt neben der kettenständigen Doppelbindungsanzahl auch in der Kettenbeweglichkeit, die die Diffusion des Sauerstoffs in das Polymer beeinflusst.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse von der thermischen und thermisch-oxidativen Alterung deutet auf einen zunehmenden Beitrag des Netzknotenumbaus mit abnehmender Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette. Bei ungesättigten Proben ist die Auswirkung der thermisch-oxidativen Alterung auf die Endeigenschaften des Polymers deutlich ausgeprägter als die thermische Alterung. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass der Einfluss des Schwefelnetzwerkumbaus während thermisch-oxidativer Alterung zu vernachlässigen ist. Bei niedriger Doppelbindungskonzentration in der Polymerkette sind die Veränderungen nach der thermischen und thermisch-oxidativen Alterung vergleichbar. Der Schwefelnetzumbau spielt hier eine bedeutendere Rolle.

Untersuchungen mit gezielt eingestellter Netzknotenstruktur weisen auf einen stufenweisen Ablauf der thermisch-oxidativen Alterung von Elastomeren hin. Die Alterung bei Vulkanisaten erfolgt zuerst durch eine Spaltung der polysulfidischen Netzknoten, gefolgt von einer Spaltung der Hauptkette, die letztendlich zur Oxidation der Polymerketten führt.

Key words

Dien-polymer, thermal aging, microstructure

Short summary

The aging of sulfur cured elastomers was investigated from two points of view, namely the aging of polymer chains and the aging of sulphur network. Thereby the impact of vinyl – and styrene pendant groups on the aging behaviour of SBR and BR was found pronounced.

Results of NMR relaxation method indicate through a shortening of the T_2 relaxation time and decreasing Gauss fraction that an increasing concentration of pendant groups strongly reduces the chain mobility. This was confirmed by thermal analysis (DSC). In addition, the reactivity of polymer chains was found to be correlated with the concentration of double bonds. Moreover the penetration depth of thermo-oxidative processes was reduced with increasing pendant group concentration on the chain mobility which limits the diffusion of oxygen into the polymer matrix.

The examination of material properties after thermal and thermal.oxidative aging show a strong rearrangement of the sulphur network in case of saturated polymers. The impact of thermal oxidative aging is more pronounced in case of unsaturated polymers on the end properties than the thermal aging. Consequently, the effect induced by the network rearrangement can be assumed to be negligible for unsaturated polymers.

Highly saturated rubbers show similar changes of end properties after thermal and thermal oxidative aging, indicating that the rearrangement of the sulphur network strongly contributes to the aging process.

Investigation of specific controlled networks indicates a complex stepwise aging process characterized by a cleavage of polysulfidic bridges followed by polymer chains finally leading to the oxidation of polymer.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Zielsetzung	4
3.	Stand der Technik.....	7
3.1	Allgemeine Definition von Kautschuk und Elastomeren	7
3.2	Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polymeren.....	9
3.3	Herstellung von Kautschuken	11
3.4	Vernetzung und Netzwerke	14
3.4.1	Vernetzungsdichte, Netzknotenstrukturen und Eigenschaften von Elastomeren .	14
3.4.2	Art der Vernetzung und Netzknotenstrukturen	17
3.4.3	Mechanismus der beschleunigten Schwefelvernetzung	20
3.4.4	Einfluss der Temperatur	25
3.4.5	Einfluss der Polymermikrostruktur	26
3.4.6	Einfluss des Schwefel-Beschleuniger Verhältnisses	28
3.5	Charakterisierung der Vernetzung.....	30
3.5.1	Bestimmung der Netzbogendichte durch Gleichgewichtsquellung.....	30
3.5.2	Mooney-Rivlin Methode zur Bestimmung der Netzbogendichte.....	31
3.5.3	Transversale Relaxationszeitmessungen mittels NMR	33
3.5.4	Methoden zur Bestimmung der Netzknotenstruktur in schwefel-vernetzten Kautschuken	37
3.6	Alterung von Elastomeren	39
3.6.1	Allgemeine Aspekte zu Alterungsvorgängen	39
3.6.2	Thermische Alterung.....	40
3.6.3	Oxidative und thermisch-oxidative Alterung	40
3.6.4	Mechanismus der thermisch-oxidativen Alterung	42
3.6.5	Thermisch-oxidative Alterung als diffusionskontrollierte Reaktion.....	45
3.6.6	Einfluss der Mikrostruktur auf die thermisch-oxidative Alterung	47
3.6.7	Einfluss der Netzknotenstruktur auf die thermisch-oxidative Alterung.....	48
3.6.8	Experimentelle Nachweisbarkeit der Alterung	49
4.	Ergebnisse.....	53
4.1	Charakterisierung der Polymere	54

4.1.1	Rohkautschuke	54
4.1.2	Kettendynamik	56
4.1.3	FT-IR Spektroskopie	63
4.2	Verlauf der Vernetzungsreaktionen	67
4.2.1	Einfluss der Vernetzungstemperatur	67
4.2.2	Einfluss der Konzentration des Vernetzungssystems (Schwefel -Beschleuniger-Verhältnis).....	69
4.2.3	Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses	76
4.2.4	Einfluss des Polymertyps und der Mikrostruktur.....	85
4.3	Charakterisierung der Netzwerke und des Ausgangszustandes von Vernetzten Polymeren.....	89
4.3.1	Einfluss der Mikrostruktur auf den Ausgangszustand des vernetzten Polymers ..	90
4.3.2	Einfluss des Schwefel/ Beschleuniger Verhältnisses auf den Ausgangszustand des vernetzten Polymers	103
4.4	Einfluss der thermischen Alterung	108
4.4.1	Thermische Alterungsvorgänge bei Polymeren.....	108
4.4.2	Thermische Alterung von Netzknoten.....	115
4.5	Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung.....	145
4.5.1	Polymere.....	145
4.5.2	Thermisch-oxidative vorgänge bei Vulkanisaten	154
5.	Zusammenfassung	193
6.	Experimenteller Teil	195
6.1.	Materialien	195
6.2.	Mischungen	195
6.3.	Mischprozess.....	196
6.4.	Vulkanisationsbedingungen.....	196
6.5.	Kinetische Auswertung der Rheometermessungen.....	197
6.6.	Alterungsbedindungen	201
6.6.1.	Thermisch-oxidative Alterung.....	201
6.6.2.	Thermische Alterung	201
6.6.	Quellungsmessungen.....	202
6.7.	Thiol-Amin Methode.....	202
6.8.	DSC Messungen.....	203
6.9.	NMR Relaxationsmessungen.....	203

6.10. FT-IR Spektren	203
6.11. Charakterisierung der Reißdehnung und Bruchspannung	204
6.12. IRHD Mikrohärtemessungen	204
7. Literatur	205

Formelzeichen

λ	Dehnung
$\chi_{1,2}$	Polymer-Lösungsmittel Wechselwirkungsparameter
BR	Polybutadien
CBS	N-Cyclohexyl-2-Benzothiazylsulfenamid
EPDM	Ethylen-Propylen Terpolymer (<i>ethylene-propylen diene monomer</i>)
f	Netznotenfunktionalität
H_{al}	durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffatome, die an allylischen Kohlenstoffatomen gebunden sind
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie (<i>High Performance Chromatography</i>)
SBR	Poly (Styrol co butadien)
M(t)	Magnetisierung in der Zeit (nach der Hahn Echo)
M_0	Magnetisierung in B_0 Feld vor dem Puls
NBR	Nitril Kautschuk
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NR	Naturkautschuk
S	Drehmoment
t	Zeit
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit, charakterisiert die Beweglichkeit der hochbeweglichen Komponenten des Elastomers und bestimmt die Zeitkonstante des exponentiellen Anteils des Magnetisierungsabfalls
T_g	Glassübergangstemperatur
ΔG_{el}	Änderung der elastischen freien Enthalpie (Verstreckung des Netzwerks)
ΔG_m	Änderung der freien Mischungsenthalpie
ΔG_m	freie Mischungsenthalpie
ΔH_m	Mischungsenthalpie
ΔS_m	Mischungsentropie
ϕ	Volumenbruch
v_e	Netzbogendichte
$v_{e,1,4-BR}$	Netzbogendichte des untersuchten BR
$v_{e,BR}$	Netzbogendichte eines reinen 1,4-BR
ρ	Dichte
σ	Spannung

1. Einleitung

Kautschuke sind vernetzbare Polymere mit hoher Kettenbeweglichkeit und niedriger Glasübergangstemperatur, die als Rohstoffe zur Herstellung von Elastomeren dienen. Die Elastomere werden durch Vernetzung des Kautschuks in einen entropielastischen Zustand überführt. Dieses gummielastische Verhalten ist für einen Temperaturbereich zwischen Glasübergangs- und Zersetzungstemperatur der Elastomere charakteristisch. Wegen ihres elastischen Verhaltens werden Elastomere in verschiedenen Bereichen eingesetzt. Elastomer-spezifische Anwendungen beruhen auf verschiedenen Eigenschaften [1]. Für Transportbänder, Kabel, Gewebebeschichtungen, Schläuche, Medizinhandschuhe und Luftballons ist die leichte Verformbarkeit eine wichtige Voraussetzung. Dichtungen, Membrane und Gummiringe hingegen verlangen nach ausreichender Reversibilität der Verformung. Die Reifen, Bälle, Sohlen wiederum setzen u.a. hohe Elastizität, kontrollierbare Dämpfung und niedrigere Verschleiß zur optimalen Energieübertragung voraus.

Um die verschiedenen Kriterien erfüllen zu können wurden unterschiedliche Typen von Kautschuken entwickelt, die sich in der chemischen Struktur unterscheiden, z.B. durch den Einbau der –CN Gruppe in der Polymerkette entsteht der polare NBR. Bei der Polymerisation des Butadiens mit der Einstellung der Konzentration von 1,2-Verknüpfungen durch Katalysatoren können Polybutadiene mit verschiedenem Vinylanteil hergestellt werden. Durch die Polymerisation des Ethylen und Propylens werden die gesättigten EPM Polymere hergestellt.

Der technischen Anwendung von Elastomeren sind wie bei anderen Werkstoffen auch durch ihr Zeit-Umweltverhalten Grenzen gesetzt. Durch Einflüsse umgebender Medien, Temperatur, mechanisch-dynamische sowie mechanisch-statische Beanspruchung über längere Zeiträume und durch die unvermeidliche Gegenwart von Luftsauerstoff unterliegen Elastomere ständigen morphologischen und chemischen Veränderungen, die sich auf das physikalische Eigenschaftsbild in der Regel schädlich auswirken und bis hin zum vollständigen Ausfall eines Bauteils führen können [1]. Diese Vorgänge werden in Allgemeinen als **Alterung** bezeichnet [1-2].

Chemische Bindungen in Polymeren können durch physikalische Einwirkungen, d.h. durch Wärme, energiereiche Strahlung (UV-Licht, γ -Strahlung), aber auch durch rein mechanische

Krafteinwirkung gespalten werden, wobei als „erste“ instabile Produkte freie Radikale entstehen. Mechanische Belastung (Spannungen), auch unterhalb des kritischen Wertes der Festigkeit kann zum Bruch von Bindungen im festen Werkstoff bzw. zur Aktivierung chemischer Reaktionen in Folge einer Deformation von Valenzwinkeln und der Vergrößerung des atomaren Abstandes infolge der Erhöhung der potenziellen Energie von kovalenten Bindungen führen. Deformierte, angespannte Bindungen werden chemisch leichter angegriffen. Bekannte Phänomene sind die durch Luft beschleunigte Oxidation und der ebenso erleichterte Ozonangriff. Temperaturerhöhung führt zu einer höheren Beweglichkeit von molekularen Gruppen und Polymersegmenten. Mit zunehmender Temperatur und Dauer der Einwirkung finden auch irreversible Veränderungen, z.B. Kettenbruch, Vernetzungsreaktionen oder Oxidation, statt [3]. Auch Schwermetallverbindungen können durch katalytische Zersetzung von Hydroperoxiden oder direkte Reaktionen mit der Polymerkette die Autoxidation von Kautschuken initiieren [4].

Nach den verursachenden Faktoren werden unterschiedliche Alterungsvorgänge definiert. Im Einzelnen können thermische, thermisch-oxidative, chemische und Lichtalterung sowie mechanische Ermüdung als Einwirkungsprozesse unterschieden werden [5].

Die Eigenschaftsänderungen eines Elastomers werden durch die Umweltbedingungen, unter denen die Anwendung erfolgt bestimmt. Umgebende Medien (Sauerstoff, Ozon, aggressive Flüssigkeiten, Additive) wirken sich besonders auf das Ausmaß der Veränderungen der Polymerketten, der Vernetzungsdichte und Netzknodenstruktur sowie der Phasenanbindung zwischen Polymer und Füllstoff aus. Zu den ausgelösten Alterungsvorgängen zählen:

- thermischer Polymer- und Netzwerkabbau
- oxidativer Polymer- und Netzwerkabbau
- mechanischer Abbau des Polymer- und Füllstoffnetzwerks
- Adsorption, Quellung und Extraktion durch Kontakt mit flüssigen Medien.

Bei den Polymerwerkstoffen ermöglicht das relativ lockere Gefüge das Eindringen von niedermolekularen, gasförmigen oder flüssigen Umgebungsmedien, die zu diffusionskontrollierten physikalischen oder chemischen Reaktionen wie z.B. Quellung führen. Diese Quellung wiederum bewirkt dreidiimensionale geometrische Verformungen, was zu einer negativen Beeinflussung der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen und damit zu Änderungen der Materialeigenschaften führen. Durch den Quellvorgang können die Anbindungen zu den Festigkeitsträgern aufgelöst werden, so dass das Bauteil

funktionsunfähig wird. Ein umgekehrter Effekt wird beobachtet, wenn die Löslichkeit der Weichmacher im Kontaktmedium höher ist, als im Elastomer [6]. In diesem Fall ist eine Extraktion des Weichmachers und damit eine Verhärtung / Versprödung des Materials zu erkennen, welches letztlich zum Bauteilversagen führt. All diese Prozesse tragen im Wesentlichen zur Begrenzung der Nutzungs- bzw. Lebensdauer von Bauteilen bei. Dabei werden die von den Abnehmern elastomerer Produkte vorgegebenen Ausfallkriterien wie z.B. Steifigkeit, Setzverhalten, Relaxation, Quellung ab einer kritischen Zeitschwelle nicht mehr erreicht [7].

Das Ausmaß der Alterung wird nicht nur durch den chemischen Aufbau des Polymeren, sondern auch durch die Art der Vernetzung beeinflusst. Die Alterungsvorgänge resultieren sich als komplexe und zeitabhängige Ergebnisse dieser spezifischen Einflussfaktoren. Die Überlagerung von verschiedenen (thermisch, oxidativ) Alterungsvorgängen an den Polymerketten wie auch Umlagerungen von Netzknoten [8-11] unter statischen Bedingungen oder unter mechanischer Belastung erschweren die Zuordnung der beobachteten Effekte [12].

2. Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die ablaufenden Alterungsprozesse an schwefelvernetzten Elastomeren zu untersuchen und damit einen Beitrag zum besseren Verständnis der komplexen Vorgänge zu leisten.

Dabei werden es schwerpunktgemäß die chemischen Änderungen der Polymermatrix und Netzknotenstrukturen voneinander unterschieden.

Zuerst sollen die Polymere mit verschiedener Konstitution und Mikrostrukturen in ungealterten Zustand betrachtet.

Bei den Untersuchungen sollen charakteristische Eigenschaften der Polymeren wie Kettendynamik und spektroskopisch erfassbare Merkmale als Bezugsgrößen aufgenommen. Anschließend sollen die Änderungen dieser Bezugsgrößen den Verlauf der oxidativen Alterung beschreiben. Da oxidative Prozesse von der Diffusion des Sauerstoffs und andererseits die Reaktivität der Kettensegmente abhängen, sollen Polymere deren freies Volumen durch die Häufigkeit von Seitengruppen gezielt beeinflusst wird verwendet werden. Darüber hinaus soll der Sättigungsgrad der Polymere d.h. die Konzentration der Doppelbindungen und sterische Hinderungseffekte chemisch stabiler pendant-groups auf die Alterungsvorgänge beschrieben werden.

Um den Einfluss der Konstitution des Polymers auf den Verlauf der thermischen Alterung besser zu verstehen, sollen Polymere mit verschiedenem Sättigungsgrad ausgewählt werden. Als ungesättigte Polydiene werden SBR, BR und NR, als gesättigtes Polymer wird einen EPDM ausgewählt.

Aus der Literatur ist schon bekannt, dass die Oxidationseigenschaften von ungesättigten Elastomeren abhängig von ihrer Konformation, Konstitution und Mikrostruktur sind. Um die Abhängigkeit der Oxidation vom Vinylanteil zu untersuchen, werden BR mit verschiedenem Anteil an Vinylgruppen eingesetzt. Um den Einfluss des Styrolanteils zu verstehen, werden SBR mit verschiedenen Vinyl- und Styrolgehalten verwendet, Unterschiede zwischen den SBR und BR können auf den Einfluss des Styrolanteiles zurückgeführt werden.

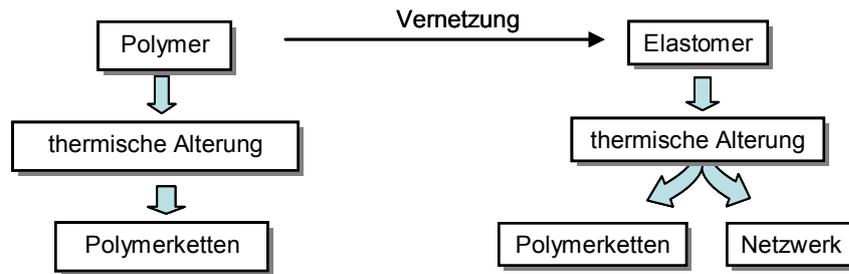


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Ablaufes der thermischen Alterung von Polymeren und von Elastomeren

Der zweite Schwerpunkt ist der Einfluss der Vernetzung auf das Alterungsverhalten. Hierbei beeinflusst die Polymermikrostruktur die Struktur der Schwefelbrücken und dadurch die Eigenschaften der entstehenden Netzwerke, d.h. Netzbogendichte und die Netzknotenstrukturverteilung.

Auch die Variationen des Vernetzungssystems ermöglichen auf die entstehenden Netzknoten und damit auch auf das Alterungsverhalten der Elastomere einzuwirken.

Bei den vernetzten Rohkautschuken sollen zusätzlich zu den bei Rohkautschuken untersuchten Methoden die Änderungen der Netzknotenstruktur und der Vernetzungsdichte erfasst werden.

Um die Alterung der Netzknoten und das unterschiedliche Verhalten von Mono-, Di- und Polysulfidbrücken untersuchen zu können, sollen deren Häufigkeiten durch Verwendung unterschiedlicher Mengenverhältnisse Schwefel/Beschleuniger in gewissen Grenzen beeinflusst werden. Hierfür werden Systeme mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis hergestellt.

Um die Alterungsvorgänge detektieren zu können werden die physikalischen und chemischen Veränderungen untersucht. Dabei ist zwischen thermischer und thermisch-oxidativer Alterung zu unterscheiden. Die bei der Alterung ablaufenden Strukturänderungen sollen untersucht und mit physikalischen Eigenschaften korreliert werden.

Die Rohpolymere und Vulkanisate sollen künstlich in mehreren Stufen unter Luft und unter Stickstoff thermisch gealtert werden.

Um die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Vulkanisate zu beschreiben, werden Zugdehnungsmessungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse geben Aufschluss darüber, welche Änderungen der Reißdehnung und der Reißfestigkeit durch thermische Alterung initiiert werden.

Inwiefern die physikalischen Eigenschaftsänderungen mit den Veränderungen in der Mikrostruktur bzgl. Netzknotenstruktur, Vernetzungsdichte und Art der Schwefelbrücken korrelieren, soll durch Analyse dieser Größen aufgezeigt werden. Die Ermittlung von Netzknotenstruktur und Art der Schwefelbrücken wird mit der Thiol-Amin-Methode durchgeführt. Hierbei handelt es sich um gezielte Abbaureaktionen, bei denen zwischen mono-, di- und polysulfidischen Brücken unterschieden werden kann. Man erhält daher auch Informationen über mögliche Umverteilungs- bzw. Umgruppierungsreaktionen innerhalb der Schwefelbrücken.

Durch Quellung in einem passenden Lösungsmittel können Quellungsmessungen Aussagen über die Netzknotendichte gemacht werden.

Zum besseren Verständnis der Alterungsvorgänge dienen die chemisch- und physikalischen Analyseverfahren zur Bestimmung der Netzknotendichte und Netzknotenstruktur, T_g (Glasübergangstemperatur), T_2 (Relaxationszeit), und der oxidativen Strukturveränderungen.

3. Stand der Technik

3.1 Allgemeine Definition von Kautschuk und Elastomeren

Allgemein versteht man unter Kautschuk ein unvernetztes aber vernetzbares Polymer mit viskoelastischen Eigenschaften bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs. Bei höherer Temperatur und dem Einfluss deformierender Kräfte zeigt Kautschuk zunehmend viskoses Fließen, so dass er unter geeigneten Bedingungen formgebend verarbeitet werden kann. Die Einsatzmöglichkeiten unvernetzter Kautschuke sind infolge der im Allgemeinen relativ niedrigeren mechanischen Festigkeiten und der hohen Thermoplastizität sehr begrenzt. Weiterhin zeichnen sich Kautschuke durch eine niedrige Glasumwandlungstemperatur (T_g) unterhalb Raum- bzw. Gebrauchstemperatur aus. Hierfür ist eine hohe Beweglichkeit der Polymerketten sowie von Polymerkettensegmente verantwortlich. Diese wird durch die mit wenig Energieaufwand verbundene freie Drehbarkeit einzelner Molekülsegmente, die durch Atomeinfachbindungen zusammengehalten werden, hervorgerufen. Je nach Größe des Drehwinkels ergeben sich unterschiedliche räumliche Stellungen der Molekülsegmente zueinander. Diese unterschiedlichen Stellungen werden auch als Konformationen des Moleküls bezeichnet. Begünstigend wirken sich weiterhin die für Kautschuke auf Grund geringer Polaritäten im Allgemeinen relativ schwachen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten aus. Die Anwesenheit von Seitengruppen, insbesondere polarer Natur, an den Polymerketten behindern Platzwechselvorgänge von Kettensegmenten und bewirken eine Erhöhung der Glasumwandlungstemperatur, was sich makroskopisch bei Gebrauchstemperatur in einer Versteifung des Materials äußert [5].

Unterhalb der Glasübergangstemperatur ($T_g < 0$) ist der Energiegehalt so gering, dass es zum Erliegen der Molekularbewegungen kommt, so dass die Kautschuke amorph erstarren. Auch Kristallisation vermindert die Kettenbeweglichkeit und damit das elastische Verhalten.

Wird Kautschuk chemisch durch die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den Polymerketten vernetzt, entsteht ein Elastomer [6-7]. Dadurch wird das viskose Fließen, d.h. das Abgleiten von Ketten in gedehntem Kautschuk verhindert, bei der Verformung eines Netzwerkes treten Fließvorgänge nur noch in begrenztem Umfang auf. Die hauptvalenzmäßige Fixierung der Ketten verursacht Rückstellkräfte, die äußeren mechanischen Kräften entgegenwirken. Infolge ihrer hohen Kettenbeweglichkeit und der

stabilen Vernetzung der Makromolekülketten sind Elastomere hochelastisch und formstabil. Elastomere lassen sich bei Einwirkung geringer Kräfte stark dehnen ohne zu zerreißen, und nehmen nach der Entlastung wieder mehr oder weniger vollständig die Form des ungedehnten Zustands wieder an. Diese sogenannte Gummielastizität basiert auf der Entropieelastizität. Beim Dehnen eines Elastomers findet eine Ausrichtung der ursprünglich knäueiförmigen Netzbögen in Deformationsrichtung statt.

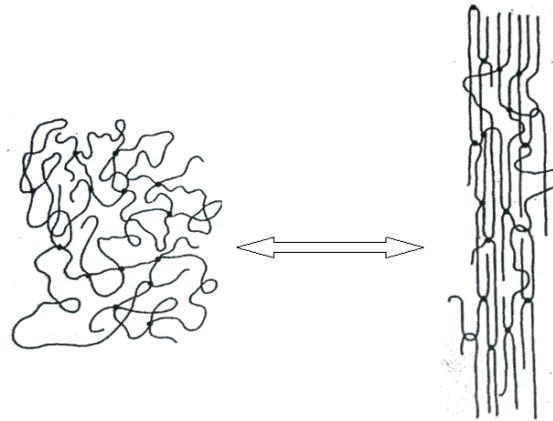


Abbildung 3.1: Änderung des Ordnungszustandes der Polymerketten beim Dehnen eines Netzwerks [5]

Die mechanische Energie wird bei einem idealen Elastomer für die Erhöhung des Ordnungszustandes der Polymersegmente zwischen den Vernetzungsstellen (Netzbögen) verbraucht und führt zur Abnahme der Entropie des Gesamtsystems. Dieser Zustand ist thermodynamisch ungünstig. Wenn die Deformationskraft nicht mehr einwirkt, kehren die Polymerketten sofort aus dem gestreckten Zustand in ihre thermodynamisch günstigere knäueiförmigen Konformation zurück. Dieses Verhalten wird ausgehend von den Grundsätzen der Thermodynamik und unter der Annahme, dass bei der Konformationsänderung keine Energiebeiträge auftreten ($\Delta H = 0$), durch die nachfolgende Beziehung:

$$F \cdot \Delta l = -T \cdot \Delta S \quad (3.1)$$

F : Deformationskraft

Δl : Auslenkung

ΔS : Entropieänderung

Obwohl die bleibende Verformung bei idealen Elastomeren vernachlässigbar niedrig ist, sind durch real auftretende Änderungen der Netzwerkstruktur in der Praxis geringe bleibende Verformung zu beobachten [2].

Insgesamt bestimmt der chemische Aufbau der Rohkautschuke ihre Molmasse, Art und Dichte der Vernetzung neben den in realen Elastomerwerkstoffen als Rezepturbestandteile eingesetzten Komponenten wie Füllstoffe, Weichmacher, Antioxidantien und eine Vielzahl weiterer Additive die Endeigenschaft eines Elastomers [12].

3.2 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polymeren

Unter Kautschuk verstand man historisch zunächst nur Naturkautschuk bevor in den letzten 80 Jahren eine Reihe synthetischer Kautschuke hergestellt worden sind.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kautschuken bzw. von Polymeren werden durch die Polymerkonstitution, -konfiguration und der bereits o. a. Konformation maßgeblich bestimmt [5-7]. Dies wird im Folgenden am Beispiel von Polybutadien etwas ausgeführt. In Abbildung 3.2 sind unterschiedliche Verknüpfungen und Konformationen dieses typischen Kautschuks dargestellt.

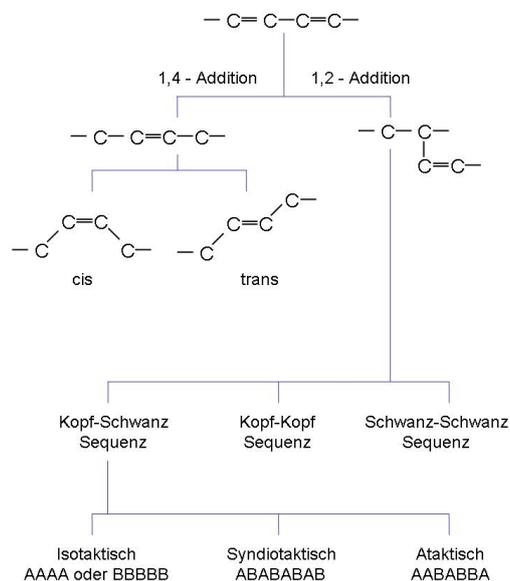


Abbildung 3.2: Strukturmöglichkeiten von Butadieneinheiten in der Polymerkette

Die Polymerkonstitution beschreibt die Zusammensetzung von Polymeren hinsichtlich der Art und Abfolge von Bausteinen der Polymerketten. So definiert die Konstitution z. B. den

Aufbau von Homo-, Co- und Terpolymeren sowie von Blockcopolymeren ebenso wie die Art der Verknüpfung, z. B. bei Dienpolymeren. Im Fall von Polybutadienen beispielsweise besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass eine 1,4-Verknüpfung oder 1,2-Verknüpfung der Grundbausteine der Polymerkette vorliegt. Letzteres ist gleichbedeutend mit Vinylseitengruppen an der Polymerkette, die die Polymerkettenbeweglichkeit durch Vergrößerung des Kettenquerschnitts und aus sterischen Gründen reduziert. Dieses bewirkt eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur sowie der Viskosität und führt zu einer Reduzierung der Elastizität des Polymeren [5].

Die Konfiguration beschreibt dagegen die räumliche Anordnung von Substituenten zweier aufeinanderfolgender asymmetrischer C-Atome. Z. B. können die Vinyleinheiten im Polybutadien sterisch einheitlich (isotaktisch oder syndiotaktisch) oder statistisch (ataktisch) angeordnet sein. In gleichem Zusammenhang ist auch die cis- trans- Isomerie zu nennen, die die unterschiedliche Anordnung von C-Atomen bzw. Methylengruppen einer in die Kette eingebauten Monomereinheit eines Diens bezogen auf die Doppelbindung betrifft. Die Konfiguration der Doppelbindung, d.h. der trans- und cis-Gehalt des Polymeren, beeinflusst das physikalische und technologische Eigenschaftsbild eines Polymeren hinsichtlich der Elastizität wie auch des Kristallisationsverhaltens. Einige amorphe Polymere können beim Dehnen kristallisieren. Diese Dehnungskristallisation tritt bei NR-, IR- und CR-Polymeren auf, nicht dagegen bei NBR- und SBR-Polymere. Des Weiteren beeinflussen die Konfiguration und Konstitution z. B. der Gehalt an Doppelbindungen in der Kette sowie die Art der Seitengruppen auch die chemische Reaktivität des Polymeren, was sich u. a. auf das Vulkanisations- und Alterungsverhalten auswirkt. Dies ist in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Einfluss der Mikrostruktur auf die Glasübergangstemperatur [1-6]

Polymer		Konfiguration der Doppelbindung (%)			T _g (°C)
		cis 1,4	trans 1,4	trans 1,2	
IR	Naturkautschuk	100	/	/	-73
	Guttapercha	/	100	/	-53
BR	Ni Katalyse	96	3	1	-105
	Li Katalyse	38	53	9	-95
	Emulsionstyp	10	69	21	-80
NBR	25% AN	12,5	77,5	10	-26
	50% AN	12,5	77,5	10	-12
CR		100	/	/	-20
		/	100	/	-45
E-SBR		14	69	17	-80

Darüber hinaus wirken sich die Molmasse, die Molmassenverteilung und die Langkettenverzweigung auf das Verarbeitungsverhalten und die physikalischen Eigenschaften eines Polymeren aus. So steigt mit zunehmender Molmasse der elastische Anteil am Modul eines Vulkanisates, d.h. umgekehrt führt eine reduzierte Kettenlänge zur Erhöhung des viskosen Anteils.

Mit steigender Molmasse steigt auch die Viskosität η des Rohkautschuks ($\eta \sim M^{3,4}$), wodurch die Einarbeitung von aktiven Füllstoffen und deren Dispersion erschwert wird. Mit dem Grad der Verzweigung wird bei gleicher Molmasse die Viskosität des Kautschuks erhöht [12]. Dem linearen Aufbau der Makromoleküle ist hinsichtlich der Vulkanisateigenschaften der Vorzug zu geben. Ein weiterer wichtiger Parameter für das Eigenschaftsbild von Kautschuken ist die Molmassenverteilung. Bei konstanter mittlerer Molmasse führt eine Verbreiterung des Verteilungsspektrums zur Erhöhung des Anteils kurzkettiger Moleküle. Die Folge ist eine Erhöhung der Anzahl freier Kettenenden und eine Reduzierung der Viskosität. Die Kettenlänge, das Molekulargewicht und die Molgewichtsverteilung haben damit insgesamt einen hohen Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften und auf die technologischen Eigenschaften von Kautschuken bzw. von Elastomeren, wie z. B. Dehnungsverhalten und Festigkeiten von Elastomeren.

3.3 Herstellung von Kautschuken

Zur Herstellung von synthetischen Kautschuken werden hauptsächlich Polymerisationsreaktionen und seltener polymeranaloge Umsetzungen genutzt. Bei der Polymerisation findet eine Aufbaureaktion von Monomeren zu Makromolekülen statt. Man unterscheidet zwischen radikalischer, ionischer (an- und kationisch) und metallorganisch initiiertes Polymerisation (Ziegler-Natta) [1].

In allen Fällen sind ein polymerisationsaktiver Initiator sowie eine entsprechende Monomerauswahl notwendig. Generell gilt für die genannten Polymerisationsmechanismen das einheitliche Reaktionsschema:

1. Reaktion zur Bildung des Initiators
2. Startreaktion mit einem Monomer
3. Kettenwachstumsreaktion
4. Abbruchreaktion bzw. Übertragungsreaktion.

Bei der kationischen oder anionischen Polymerisation entstehen sehr einheitliche Kautschuke mit enger Molekulargewichtsverteilung. Diese Kautschuke zeigen ein relativ schlechtes Verarbeitungsverhalten, und neigen häufig aufgrund fehlender Verzweigungen zum kalten Fluss. Deswegen ist hier häufig ein gezielter Einbau von Verzweigungen in der Polymerkette notwendig.

Bei der metallorganisch initiierten Polymerisation wird durch ein Übergangsmetall (z.B. Ti, V, Ni, Co, Ni, Nd) und einer Aluminiumalkylverbindung ein polymerisationsaktiver Übergangsmetallkomplex gebildet. Die Besonderheit dieser Polymerisationstechnik besteht in der Vororientierung und Koordinierung des Monomers am Übergangsmetallkomplex vor dem eigentlichen Einbau in die Kette. Ausserdem wird das Monomer in eine Übergangsmetallalkylbindung eingeschoben (Insertion). Es werden stereoreguläre Polymere gebildet. Dies führt z. B. zu einem extrem hohen 1,4-cis Anteil beim IR oder BR sowie bei der Olefin-Copolymerisation zu einem isotaktischen EPDM. Die Arbeiten von Ziegler und Natta haben gezeigt, dass durch Variation des Katalysators und/oder Prozessbedingungen die Konstitution und Konfiguration des Polymers gezielt eingestellt werden kann. Bestimmte Übergangsmetallverbindungen polymerisieren nur bestimmte Monomertypen. So werden für die Polymerisation von Olefinen (z. B. Ethylen, Propylen, Buten) Halogenide und Alkoxide des Titans, Zirkons und Vanadin in Kombination mit Aluminiumalkylen bzw. Aluminiumalkylhalogeniden benötigt. Die stereoreguläre Polymerisation von Dienen erfordert dagegen ausschließlich Katalysatorsysteme mit Metallhalogeniden aus der III. bis VIII. Nebengruppe (z. B. Cobalt, Titan, Vanadin, Nickel, Neodym) in Kombination mit Aluminiumalkylen. Der Anteil von cis- bzw. trans konfigurierten Einheiten oder von 1,4 bzw. 1,2-Verknüpfungen z. B. beim BR lässt sich auch durch die Polarität des Lösungsmittels steuern. Polykondensationen spielen zur Herstellung von Kautschuken eine untergeordnete Rolle und werden nur für die Herstellung von Spezialkautschuken wie z. B. Silikonkautschuke oder Polyurethankautschuke eingesetzt.

Polymeranaloge Umsetzungen, d. h. eine Durchführung von chemischen Reaktionen am bestehenden Polymer im Sinne einer Modifizierung oder Funktionalisierung, werden z. B. zur Optimierung technologischer Eigenschaften von Polymeren wie Alterungs- oder Ölbeständigkeit mittels der Hydrierung von NBR zu HNBR oder bei der Epoxidierung von Dienkautschuken genutzt.

Betrachtet man die Herstellung von Kautschuken nicht unter dem Aspekt der Polymerisationstechnik sondern unter Beachtung der Polymerisationsverfahren, so sind als die wichtigsten die Emulsionspolymerisation, die Suspensionspolymerisation, die Lösungspolymerisation, die Polymerisation in Masse bzw. Substanzpolymerisation, die

Fällungspolymerisation und die Gasphasenpolymerisation zu nennen. Im Bereich der Kautschukherstellung haben die Emulsions- und die Lösungspolymerisationsverfahren die größte wirtschaftliche Bedeutung erlangt.

Bei der Emulsionspolymerisation wird wasserunlösliches Monomer mit Hilfe von Emulgatoren (Tenside) in Gegenwart von wasserlöslichem Initiator (Unterschied zur Suspensionspolymerisation) in Wasser durch Rühren dispergiert. Die Monomertröpfchen, mit einem Durchmesser von ca. 10^{-3} mm, bilden zusammen mit dem Emulgator Micellen, wobei die wasserlöslichen Molekülteile der Tensiden sich nach außen zum Wasser orientieren und die fettlöslichen Monomere sich im Innern gut lösen. Der wasserlösliche Initiator, z. B. ein Redox-System oder $K_2S_2O_8$ diffundiert in die Micellen ein und startet die Polymerisation nach einem radikalischen Mechanismus. Der Fortschritt der Polymerisation ergibt sich durch das Nachdiffundieren von weiterem Monomer aus Monomertröpfchen in die Micellen, die sich zu Latexteilchen aufweiten. Die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt hier die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation. Die Reaktion kommt zum Erliegen, wenn die Monomere sowohl in den Latexteilchen als auch in den Monomertröpfchen verbraucht sind. Die wässrigen Polymerdispersionen (Latices) können bis zu 60 % Feststoff enthalten, der durch Koagulation (Elektrolytzugabe bis zum isoelektrischen Punkt), Separieren und Trocknen als festes Polymer gewonnen wird.

Wesentliche Vorteile der Emulsionpolymerisation z. B. gegenüber der Lösungspolymerisation bestehen in der einfachen Abfuhr der Polymerisationswärme, dem Erreichen hoher Polymerisationsgrade bei gleichzeitig hoher Polymerisationsgeschwindigkeit. Nachteilig für bestimmte technologische Anwendungen der Polymere wirkt sich dagegen die relativ geringe Reinheit der Polymere aus, die sich aus Restgehalten an Polymerisationszusätzen ergibt. Ansonsten zeichnen sich Emulsionspolymerisate auf Grund des zu Grunde liegenden radikalischen Polymerisationsmechanismus durch eine vergleichsweise breite Molmassenverteilung und einer nur über die Polymerisationstemperatur relativ wenig zu steuernden Verteilungen der verschiedenen Konfigurations- und Konformationsmöglichkeiten des synthetisierten Polymers aus. Die Polymerisate von Dienen weisen z. B. überwiegend die energetisch günstigere trans-Konfiguration und Kopf-Schwanz-Verknüpfungen (bei BR z. B. 1,4-Verknüpfungen) auf, eine Temperaturerhöhung der Polymerisationsreaktion bewirkt eine Verschiebung des trans-Anteils in Richtung cis-Anteil, wobei die Art der Verknüpfung nicht beeinflusst wird. Mit Hilfe der Emulsionspolymerisation werden z. B. die Kautschuke E-BR, E-SBR, NBR, CR, FKM und ACM großtechnisch hergestellt. Dies hat u. a. zur Folge, dass diese Polymere auch als

Latex zur Verfügung stehen, was eine zusätzliche technologische Anwendung z. B. für die Herstellung von dünnwandigen Tauchartikeln bedeutet.

Als weitere Verfahren von großtechnischer Bedeutung ist die Lösungspolymerisation zu nennen, die in Kombination mit der anionischen, der kationischen und der koordinativen Polymerisationstechnik eingesetzt wird. Das Prinzip dieser Verfahren besteht in der Überführung eines in einem Lösungsmittel löslichen Monomers in ein im gleichen Lösungsmittel lösliches Polymer. Auch der Initiator ist im Allgemeinen löslich im gewählten Lösungsmittel. Die Art des Lösungsmittels wird normalerweise so ausgewählt, dass es indifferent hinsichtlich der Polymerisationsreaktionsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades ist, kann aber auch genutzt werden, um gezielt Kettenübertragungseffekte zu nutzen. Die infolge der Reaktion einsetzende Viskositätserhöhung der Lösung wird durch Zugabe von weiterem Lösungsmittel reguliert, die Wärmeabfuhr geschieht nicht wie bei der Emulsionspolymerisation direkt in das Lösungsmittel hinein, sondern durch äußere technische Maßnahmen. Die Polymere als Feststoff werden durch Ausfällen aus der Lösung gewonnen und zeichnen sich im Allgemeinen durch hohe Reinheit aus. Entsprechend den Prinzipien der ionischen und koordinativen Polymerisationstechniken lassen sich Polymere mit relativ engen Molmassenverteilungen und gezielt einstellbaren Mikrostrukturen herstellen. So werden z. B. technisch relevante Kautschuke wie EPDM, EPM, SBR-Typen, BR-Typen und IIR-Kautschuk mit Hilfe der Lösungspolymerisation hergestellt. Insbesondere hoch cis-haltige BR-Kautschuke und hoch vinylhaltige SBR-Kautschuke haben zur Zeit eine hohe Relevanz für die Reifenherstellung erlangt, was auf deren hohe Elastizität und gute Dämpfungseigenschaften zurückzuführen ist.

3.4 Vernetzung und Netzwerke

3.4.1 Vernetzungsdichte, Netzknotenstrukturen und Eigenschaften von Elastomeren

Unvernetzte Polymere bilden aufgrund ihrer makromolekularen Struktur physikalische Netzknoten, sogenannte Verschlaufungen. Elastomere sind dagegen das Ergebnis eines chemischen Vernetzungsprozesses bei dem zusätzlich noch kovalente Verbindungen zwischen den Polymerketten aufgebaut werden. Zur Beschreibung der Struktur des Netzwerkes werden verschiedene Parameter verwendet. Die Netzbogendichte ν_e ist definiert als die Anzahl von Polymerketten zwischen zwei Netzknoten pro Volumeneinheit [13].

Unter Beachtung dieses Zusammenhangs ist eine präzise Angabe der Vernetzungsdichte ohne Kenntnis der Funktionalität der Vernetzungsstellen nicht gegeben. Neben der Vernetzungsdichte ist auch die Netzknotenstruktur ein charakteristischer Parameter des Netzwerks. Darunter versteht man die Zusammensetzung und Art der Netzbrücken wie z. B. unterschiedliche sulfidische Strukturen bei der Schwefelvernetzung oder C-C-Bindungen als ein mögliches Resultat der peroxidischen Vernetzung. Reale Netzwerke setzen sich also aus der chemischen und aus der physikalischen Vernetzung zusammen, wobei die physikalische Vernetzung aus Verhakungen der Polymerketten, freien Kettenenden und Netzknotenclustern besteht. Die Summe dieser Elemente bestimmt letztlich das elastische Verhalten [2].

$$v_e = v_{e,phys} + v_{e,chem} \quad (3.2)$$

v_e :gesamte Vernetzungsdichte

$v_{e,phys}$:Vernetzungsdichte durch eingefangene Verhakungen

$v_{e,chem}$:chemisch generierte Vernetzungsdichte

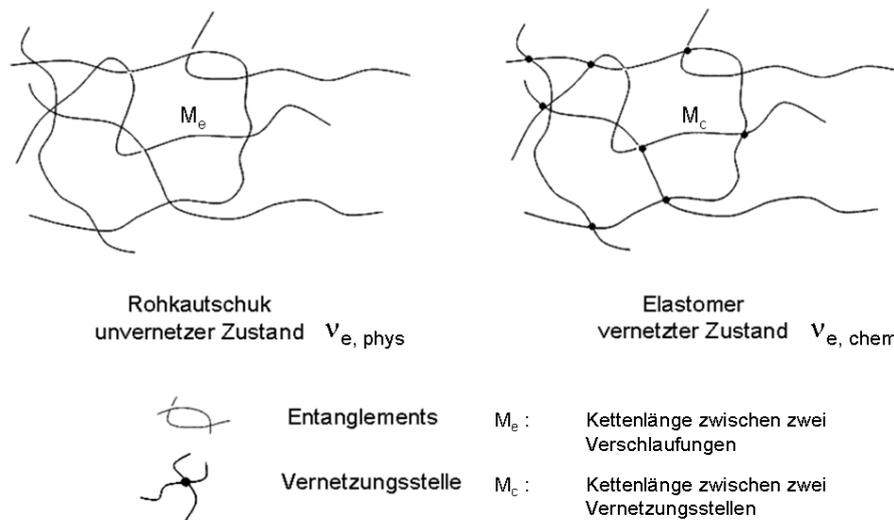


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung von unvernetzten Polymer und von vernetzten Elastomeren [6-7]

Es wurde gezeigt, dass die Steifigkeit und die Härte von Vulkanisaten von der Vernetzungsdichte abhängig sind. Die Abbildung 3.4 stellt eine schematische Übersicht über die Abhängigkeit einiger Vulkanisateigenschaften von der Vernetzungsdichte von ungefüllten Elastomere dar [9,12]. Bruch und Ermüdungseigenschaften durchlaufen bei niedrigerer Netzbogendichte ein Maximum und fallen mit steigender Vernetzungsdichte wieder ab. Andere Eigenschaften wie Härte, Elastizität und dynamischer-Modul zeigen eine stetige

Zunahme mit steigender Netzbogendichte. Im Gegensatz dazu ist mit zunehmender Vernetzungsdichte eine Abnahme der bleibenden Verformung zu beobachten.

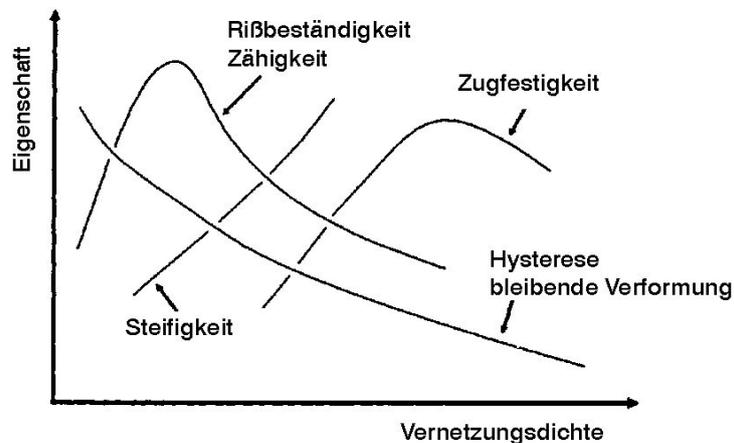


Abbildung 3.4: Schematische Übersicht über die Abhängigkeit einiger Vulkanisat-eigenschaften von der Vernetzungsdichte bei ungefüllten Elastomeren [9]

Diese Deformationsgesetze bzw. die Theorie der Gummielastizität basieren sich auf der Erkenntnis, dass die Rückstellkraft eines Polymers gegenüber eine äußere Verformung proportional zur Anzahl der Polymersegmente zwischen zwei Netzknoten ist [2, 36, 40, 41, 42].

$$G \sim \nu_e \quad (3.3)$$

Die weiterentwickelte Theorie auf reale Systeme ist das semiempirische Deformationsgesetz von Mooney-Rivlin. Dieses Gesetz wird für die uniaxiale Dehnung verwendet [40].

$$\sigma = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3.4)$$

Die Konstante C_1 ist proportional zur Netzbogendichte ν_e :

$$2C_1 = \nu_e kT \quad (3.5)$$

3.4.2 Art der Vernetzung und Netzknotenstrukturen

Neben der am häufigsten verwendeten Schwefelvernetzung von Kautschuken, haben Peroxide, Metalloxide, Bisphenole, Diamine oder reaktiven Phenolharze als Vernetzungsmittel für zahlreiche Spezialkautschuke eine wichtige Bedeutung erlangt.

Abhängig vom eingesetzten Kautschuk, vom Vernetzungssystem und von den Prozessbedingungen lassen sich verschiedene Typen von Netzknoten generieren. Bei peroxidisch oder mit energiereicher Strahlung vernetzten Elastomeren liegen C-C-Bindungen in den Netzknoten vor, wohingegen bei anderen Vernetzungsmitteln z. B. C=N-, C-N- und C-O-Bindungen als Vernetzungsbrücken gebildet werden.

Bei der Schwefelvernetzung entstehen Netzknoten aus mono-, di- oder polysulfidischen Brücken. Darüber hinaus entstehen dabei auch zyklische Schwefelstrukturen in form von benachbarten (vicinale) Schwefelbrücken, welche für die Vernetzung nicht relevante sind. Eine Übersicht gibt die Abbildung 3.5.

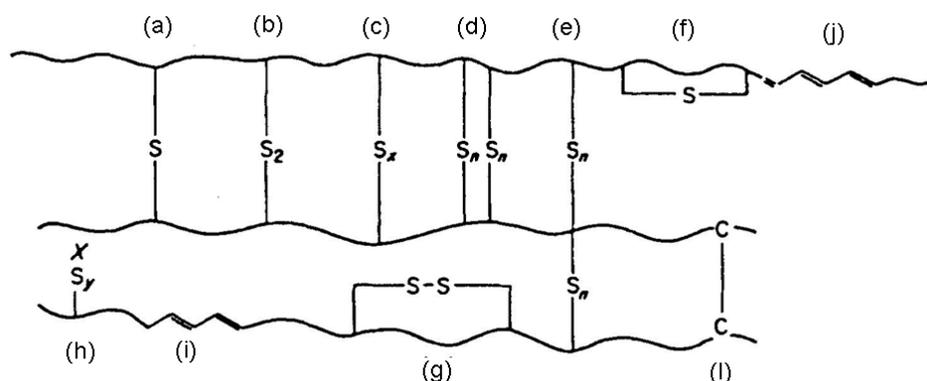


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der möglichen Mikrostrukturelemente eines Schwefelvernetzten Polydiens mit a).monosulfidischer Netzknoten, b).disulfidischer Netzknoten, c).polysulfidischer Netzknoten ($x=1-6$), d).paralleler vicinaler Netzknoten ($n=1-6$), e).polysulfidischer Netzknoten über drei benachbarte Ketten, f).intrakatenarer monosulfidischer Ring, g).intrakatenarer disulfidischer Ring, h).Netzknotenvorstufe (x = Beschleunigerrest), i).konjugiertes Dien, j).konjugiertes Trien [9]

Die Art der Netzknoten und ihre Strukturen haben große Auswirkungen auf das mechanische Eigenschaftsbild sowie auf die thermische und oxidative Beständigkeit von Elastomeren. Hierfür sind die in nachfolgender Tabelle aufgelisteten Bindungsenergien ausgewählter Strukturelemente von Netzknoten von hoher Relevanz, da sie deren Stabilität bestimmen [8-14].

Dies wird bei der Schwefelvernetzung besonders deutlich. Die Bindungsstabilität nimmt hier auch mit zunehmender Schwefelatomanzahl deutlich ab. Entsprechend zeigen Vulkanisate mit hohem polysulfidischen Anteil eine geringere Temperaturstabilität und chemische Beständigkeit. Die thermische Instabilität der polysulfidischen Brücken spiegelt sich auch in der Reversion während der Vulkanisation wieder was eine vergleichsweise schlechtere thermische Beständigkeit auch unter anaeroben Bedingungen bedeutet [8-14].

Tabelle 3.2: Bindungsenergien [7][9]

Bindung	Bindungsenergien (kJ / mol)	Vernetzungsmittel
C– C	350	Peroxide, energiereiche Strahlung, Chinone, usw
S– S	266	Schwefel
C– S	272	Schwefel
C-S (AR-S-AR)	220	Schwefel
S-S (R-S-S-R)	240-280	Schwefel
S-S (AR-S-S-AR)	160	Schwefel
S-S (R-S _x -S-S-S-S _x -R)	150	Schwefel
S-S (S ₈)	140	Schwefel
C– N	292	Diamine und Diisocyanate
C– O	350	Diisocyanate

Im Gegensatz zu den thermischen und chemischen Eigenschaften werden mechanische Eigenschaften wie z.B. Reißfestigkeit und Elastizität, durch einen höheren polysulfidischen Anteil verbessert. Wenn nun die Bindungsenergie der schwächsten Bindung eines Netzwerks der ausschlaggebende Faktor bei der Zugfestigkeit eines Materials wäre, so müssten Vulkanisate mit C-C Vernetzungsstellen wesentlich höhere Zugfestigkeit zeigen, als Vulkanisate mit S-S und C-S Bindungen. Die Abbildung 3.6 zeigt aber, dass die Vulkanisate mit S_x- und S₁-Bindungen bei vergleichbaren Netzbogenlängen höhere Zugfestigkeiten aufweisen als Vulkanisate mit C-C Vernetzungsbrücken.

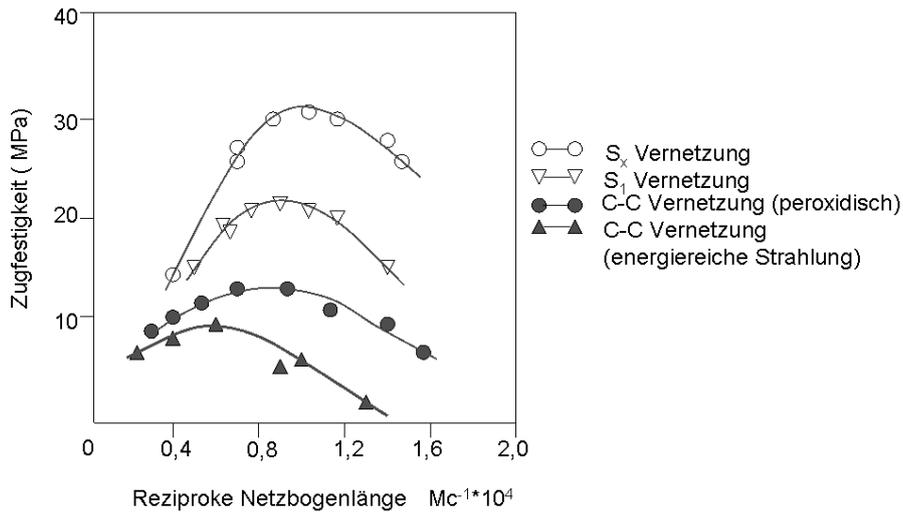


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Netzbogenlänge bei verschiedenen Netzknotenstrukturen

Dieses Verhalten erklärt sich damit, dass bei mechanischer Beanspruchung lokal auftretende Spannungen beim Schwefel-Vulkanisat zur Spaltung von S-S bzw. C-S Bindungen führen, die zum Unterschied zu gespaltenen C-C Bindungen an anderer Stelle wieder neu gebildet werden können. Die polysulfidischen S_x -Brücken werden bereits unterhalb der Bruchspannung gespalten, können aber wieder rekombinieren, was in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt ist. Dieser Reparaturmechanismus lässt sich mit der hohen Flexibilität und Labilität der polysulfidischen Bindungen begründen.

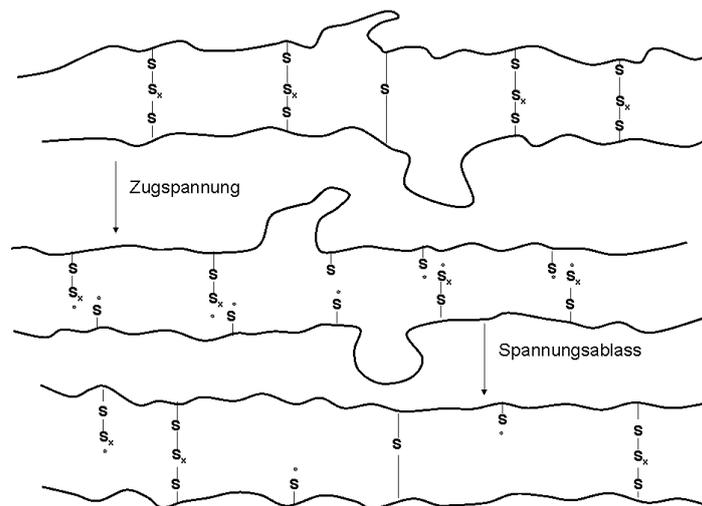


Abbildung 3.7: Rekombination der polysulfidischen Brücken während mechanischer Belastung [8]

3.4.3 Mechanismus der beschleunigten Schwefelvernetzung

Der Mechanismus von dem durch Charles Goodyear 1839 entdeckte Vernetzung von Dienkautschuken mit Schwefel bei erhöhter Temperatur von ca. 150 °C (Vulkanisation) ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. In der Historie hatte man empirisch herausgefunden, dass die Vernetzungsreaktion mit Schwefel in Gegenwart von stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Stoffen mit basischem Charakter (Beschleuniger) erheblich schneller und effektiver verläuft, als reine Schwefelvulkanisation. Elastomere auf Basis von Polydienen werden daher heute ausschließlich durch die beschleunigte Schwefelvulkanisation unter Verwendung von Aktivatoren wie Zinkoxid und Stearinsäure hergestellt. Als Beschleuniger fanden anfänglich einfache basische Stoffe wie z. B. auch Anilin Verwendung, heute gibt es dagegen ein großes Spektrum an sehr effektiven Beschleunigern wie z. B. Guanidine, Dithiocarbamate, Thiurame, Xanthogenate, Dithiophosphate, 2-Mercaptobenzthiazole und Benzthiazol-sulfenamide [5].

Die Vernetzungsreaktion ist durch die am Ende resultierende Vernetzungsdichte v_e und durch den zeit- und temperaturabhängigen Aufbau der Netzknoten charakterisiert [18]. Hierfür sind einerseits die Konzentration an Beschleuniger und Schwefel bzw. deren Verhältnis zueinander und andererseits die Reaktivität des Polymers entscheidende Größen. Makroskopisch lässt sich die Vernetzungsreaktion durch die Aufnahme einer Vernetzungsisotherme (Vulkameterkurve) charakterisieren. Die Grundlage hierfür ist die den Deformationsgesetzen zugrunde liegende Beziehung $v_e \sim G$ (G =Deformationskraft). Die Vernetzungsisotherme stellt die bei der Vernetzungstemperatur unter isothermen Bedingungen gemessene zeitliche Veränderung der Rückstellkräfte des sich bildenden Elastomers dar. Experimentell wird die infolge des sich ausbildenden Netzwerks zur Deformation notwendige ansteigende Torsionsschubkraft (Drehmoment S') eines zwischen zwei oszillierende Rotoren eingespannten Probekörpers (Kautschukmischung) während der Vernetzungsreaktion gemessen. Der Verlauf der Vernetzung kann auf Basis der Vernetzungsisotherme schematisch in drei Phasen aufgeteilt werden (Abbildung 3.8): Inkubationsphase, Vernetzungsphase und der Plateaubereich bzw. Übervernetzungsphase (Reversion) bzw. "Marching Modulus" [15-19].

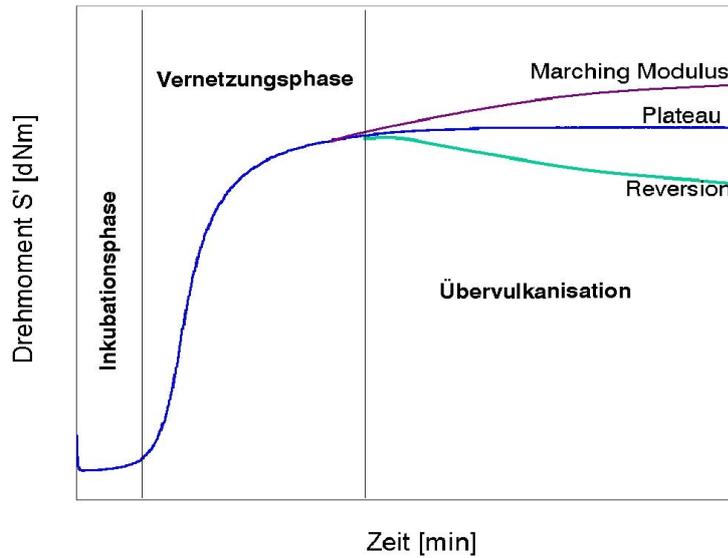
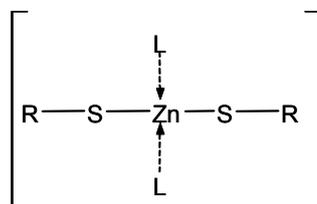


Abbildung 3.8: Typische Vernetzungsisothermen [10]

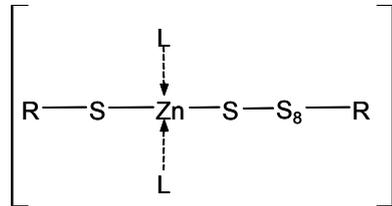
Der unter mechanistischen Aspekten von zahlreichen Autoren publizierte Ablauf der Vulkanisation einer aus Polymer, ZnO, Stearinsäure, Beschleuniger und Schwefel bestehenden Mischung beginnt mit der Inkubationsphase [13][14]. Während dieser sehr wichtigen Phase für den Verarbeitungsprozess von Kautschukmischungen erniedrigt sich das registrierte Drehmoment in der Regel geringfügig durch die Absenkung der Viskosität der Kautschukmischung infolge der Erwärmung auf Vulkanisationstemperatur. Gleichzeitig beginnen sich erste Netzknoten zu bilden, wobei noch kein dreidimensionales Netzwerk entsteht. In dieser Phase vor der eigentlichen Vernetzung ist eine Formgebung noch möglich. Chemisch erfolgt in der Inkubationsphase die Spaltung der natürlich vorkommenden achtatomigen Schwefelringe mit Bildung von temporäre Zn-Beschleuniger-Schwefel-Komplexen wie sich aus Studien mit Modellverbindungen ableiten lässt [13]:



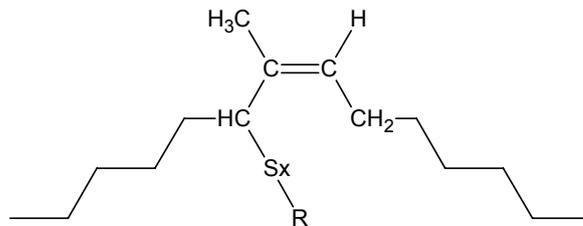
R= Beschleuniger

L= Fettsäure

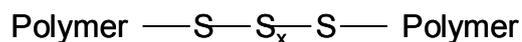
Bei der Bindung des Beschleunigers an den Zink wird in Abhängigkeit der Beschleunigerstruktur das korrespondierende Amin abgespalten. Ein nucleophiler Angriff an die S_8 -Schwefelringe bewirkt die Öffnung der Schwefelringe und die Einbindung der S-Moleküle in den Komplex.



Die Desulfurierung des Zinkkomplexes führt in Verbindung mit der Reaktion an der Polymerkette zu "pendant groups" in der Allylposition als das reaktive Zentrum eines Dienpolymers:



Wesentlichen Änderungen der physikalischen Eigenschaften beginnen erst anschließend in der eigentlichen Vernetzungsreaktion, die durch eine starke Zunahme des Drehmomentes in der Vernetzungsisotherme gekennzeichnet ist. Hier erfolgt der Aufbau der Netzknoten durch eine Sulfurierungsreaktion zwischen der "pendant group"-tragenden Polymerkette und einer zweiten Polymerkette unter Abspaltung des Beschleunigerrestes. Im ersten Abschnitt der eigentlichen Vernetzungsphase (Anstieg der Vernetzungsisotherme) werden polysulfidische Brücken erzeugt, die mit fortschreitendem Verlauf dieser Phase zu kürzeren Netzknoten abgebaut werden. Der freigesetzte Schwefel aus polysulfidischen Strukturen führt dabei gleichzeitig zum Aufbau weiterer Vernetzungsstellen.



Die Umformung der Netzknotenstruktur kann eine Veränderung des Eigenschaftsbildes der Elastomere verursachen. Untersuchungen belegen, dass polysulfidische Netzknoten besonders in Gegenwart von Beschleunigerresten Folgereaktionen eingehen. Zu diesen

Reaktionen zählen die Disproportionierung, die Desulfurierung und der thermische Abbau [15] wie er u. a. zu der Drehmomentabnahme der Vulkameterkurve in der Reversion führt.

Die an polysulfidischen Brücken reichen Mischungen zeigen in dieser Phase besonders leicht ein absinkendes Drehmoment. Die Disproportionierung verläuft über einen thermischen Prozess durch homolytische Spaltung einer S-S Bindung oder einen nucleophilen Angriff [16]. Aufgrund ihrer thermischen Stabilität erfolgt der Abbau der monosulfidischen Netzknoten erst bei ca. 180°C. Der Abbau erfolgt über 1,4- oder 1,2-Eliminierung und führt zur Bildung von vernetzungsinaktiven zyklischen Sulfiden [2][17] (Abbildung 3.9):

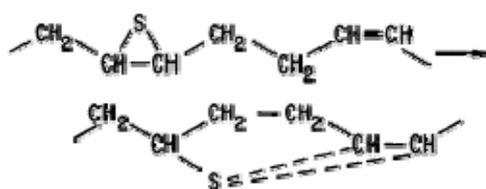


Abbildung 3.9: Bildung von zyklischen Sulfiden [32]

Möglich ist in dieser Phase auch ein stetiger Anstieg des Drehmomentes durch Nachvernetzung. Dieser Verlauf wird als „Marching Modulus“ bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit ist der Anstieg des Drehmomentes bis zu einem Maximum, welches dann im weiteren Verlauf des Vernetzungsprozesses konstant bleibt. In diesem Fall findet weder eine Nachvernetzung noch eine Reversion statt [9].

Während der Vernetzung ändern sich also die Vernetzungsdichte und die Netzknotenstrukturen was zu Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften führt [19, 20, 7]. Die Abbildung 3.10 zeigt die Änderung der Netzknotenstruktur in Abhängigkeit der Vernetzungszeit. Die Anzahl der polysulfidischen Anteile ist hoch in der früheren Phase der Vernetzung. Mit steigender Vernetzungszeit ist die Abnahme der polysulfidischen Anteile zu sehen. Gleichzeitig steigt der monosulfidische Anteil mit zunehmender Vernetzungszeit. Diese Änderungen sind, wie bereits erwähnt, mit der geringen thermischen Stabilität der polysulfidischen Netzknoten zu erklären [96-97].

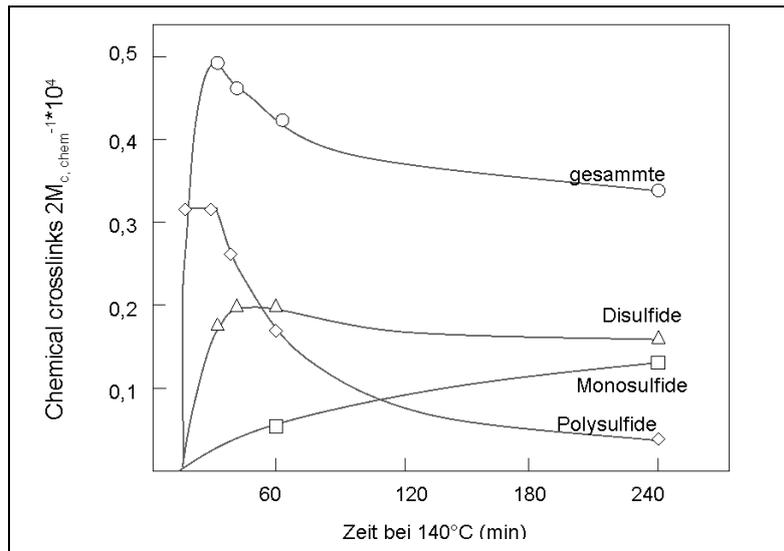


Abbildung 3.10: Änderung der Netzknodenstruktur während der Vernetzung [19]

Die Art des Beschleunigers beeinflusst nicht nur die Vernetzungszeit, sondern auch die Vernetzungsdichte und die Struktur der Netzknoten und damit die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Elastomers. Ein schematischer Vergleich einiger typischer Beschleuniger auf die Vernetzungskinetik ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

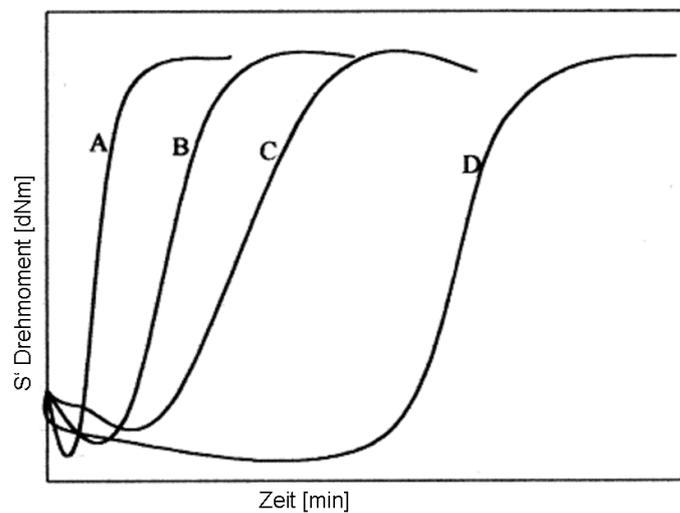


Abbildung 3.11: Typischer Verlauf der Vernetzungsisothermen in Gegenwart von verschiedenen Beschleunigertypen (A: Dithiokarbamat, B: Thiuram, C: Thiazol, D: Sulphenamide) [6]

3.4.4 Einfluss der Temperatur

Die Schwefelvernetzung ist eine komplexe Reaktionskette. Jede Reaktion hat seine eigene Reaktionskinetik und Aktivierungsenergie, deswegen zeigt die Schwefelvernetzungsreaktion von Polymeren eine sehr starke Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit ist im Verlauf der Vernetzungsisothermen deutlich zu erkennen. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt eine kürzere Inkubationsphase, eine größere Vernetzungsgeschwindigkeit und ein niedrigeres Maximum. In der Übervernetzungsphase ist bei höheren Temperaturen (>150°C) eine starke Reversion ist zu beobachten [21-22]. Der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Vernetzung ist in Abbildung 3.12 beschrieben.

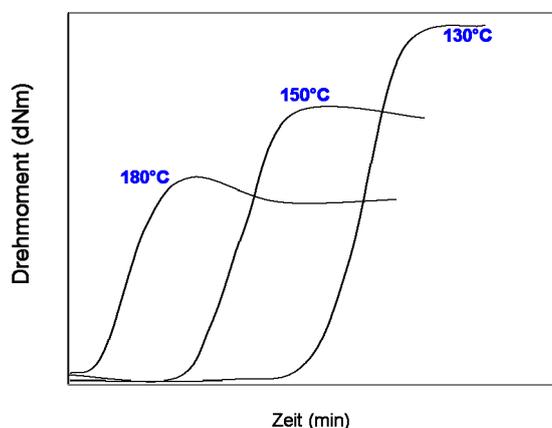


Abbildung 3.12: Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Vernetzungsisotherme

Der Ablauf der Netzknotenbildung und der Netzknotenabbau nach REICHENBACH ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Die Reaktionen werden nicht einzeln, sondern in ihrer Gesamtheit betrachtet. Aus den Anfangsprodukten (A) erfolgt die Bildung der Netzknoten (B). Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion ist k_1 . Der Zerfall der Schwefel-Netzknoten erfolgt mit einer Reaktionsgeschwindigkeit k_2 . Beide Vorgänge sind irreversibel [22].

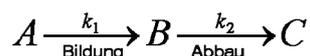


Abbildung 3.13: Ablauf der Netzknotenbildung und der Netzknotenabbau

Wie auch im vorherigen Kapitel beschrieben, lassen sich durch formal kinetische Untersuchungen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für verschiedene Temperaturen ermitteln. Verschiedene Autoren haben nachgewiesen, dass mit

zunehmender Temperatur erwartungsgemäß eine Erhöhung der k_1 und k_2 Werte auftritt, wobei der prozentuale Anstieg von k_2 aber generell größer ist als der von k_1 . Dies ist ein Grund für die Abnahme der Netzbogendichte bei höheren Vulkanisationstemperaturen.

Weiterhin sind die polysulfidischen Netzknoten thermisch nicht sehr stabil, da die Bindungsenergie nur bei 150 kJ/mol liegt. Disulfidische Bindungen besitzen eine etwas höhere S-S-Bindungsenergie mit 270 kJ/mol. Bei höheren Vernetzungstemperaturen sind daher eher kurzkettenartige Netzknotenstrukturen dominierend. Die Folge dieses Sachverhaltes ist insgesamt ein Abfall des physikalischen Wertenniveaus [24].

3.4.5 Einfluss der Polymermikrostruktur

Polymere verschiedener Konstitution, Konformation und Konfiguration, zeigen unterschiedliches Vernetzungsverhalten bezüglich Kinetik, der Neigung zu Reversion oder "Marching Modulus" und bezüglich der erreichbaren Vernetzungsdichte bei gegebener Vernetzungsmittelkonzentration und -art [28]. Das unterschiedliche Vernetzungsverhalten ist in nachfolgender Abbildung anhand der Beispiele von cis-BR-, NR- und einem Emulsions-SBR-Kautschuk mit 23 % Styrol gezeigt.

Die Vernetzungsreaktion beim NR-Kautschuk verläuft vergleichsweise schnell, wodurch die maximale Netzbogendichte früher erreicht wird als bei cis BR und dem SBR [27]. In der Reihenfolge NR, BR, SBR ist eine Zunahme der Inkubationsphase zu beobachten und gleichzeitig eine Abnahme der Steigung der Vernetzungsphase.

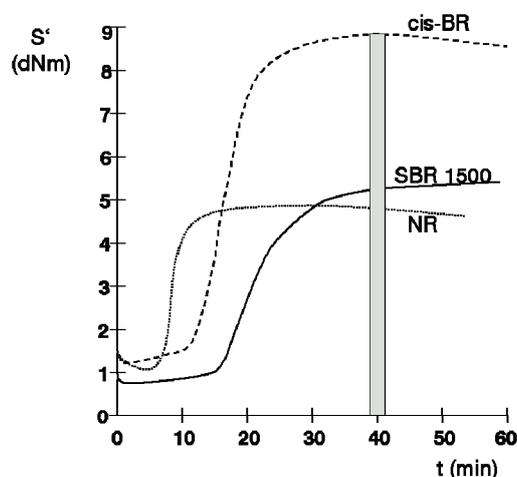


Abbildung 3.14: Vernetzungsverlauf von verschiedenen Polymeren [27]

Der Einfluss der Vinylgruppen wurde einerseits mit sterischen Gründen, andererseits mit der Abnahme der allylischen Protonenzahl erklärt. Nach PORTER [29] wird die Bildung der C-S-Bindung bei der Vernetzung durch die Substitution eine C-H-Bindung in Allylposition verlaufen. Die Reaktivität hängt von der Anzahl allylischer Protonen ab. Bei 1,4-verknüpften Butadieneinheiten stehen 4 Wasserstoffatome für die Substitutionsreaktion zur Verfügung, wohingegen bei 1,2 verknüpften Segmenten nur gerade eines zur Verfügung steht [27].

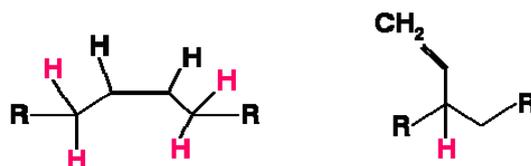


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Einflusses der Mikrostruktur auf die allylische Protonenkonzentration [27]

Die erwartete Netzbogendichte kann aus der Anzahl allylischer C-H Bindungen an allylischen Zentren, und der Netzbogendichte eines rein 1,4-verknüpften BR mit der Gleichung (3.6) berechnet werden. Die Arbeit von BÜHRING [27] belegt, dass die berechnete Netzknottedichte eine gute Übereinstimmung mit den durch Experimente bestimmten Ergebnissen zeigt[27].

$$v_{e,BR} = \frac{H_{al}}{4} \cdot v_{e,1,4-BR} \quad (3.6)$$

$v_{e,BR}$: Netzbogendichte des untersuchten BR

$v_{e,1,4-BR}$: Netzbogendichte eines reinen 1,4-BR

H_{al} : durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffatome, die an allylischen Kohlenstoffatomen gebunden sind

Der Vergleich von NR- und cis-BR-Polymeren zeigt eine höhere Vernetzungseffizienz und Vernetzungsausbeute bei BR-Kautschuk. Dieses wird auf mehrere Faktoren zurückgeführt. Zum einen ermöglicht der geringere Kettenquerschnitt bei cis-BR eine höhere Verhakungsdichte.

$$v_{e,phys}(BR) > v_{e,phys}(NR) \quad (3.7)$$

Damit ist die Häufigkeit der reaktiven Kettensegmente bei BR rund 25% höher als bei NR. Desweiteren wird die Reaktivität der allylischen Wasserstoffatome durch die Seitenständige Methylgruppe eingeschränkt, d.h. die Bildung von Netzknotenvorstufen und die Desulfurierung sind sterisch gehindert.

Auch die Gegenwart von Styrolgruppen z.B. bei SBR-Polymeren beeinflusst die Vernetzungskinetik. Mit steigendem Styrolgehalt ist eine Abnahme der Netzbogendichte und der Vernetzungseffizienz zu beobachten. Mit zunehmendem Styrolgehalt nimmt die Anzahl allylischer Protonen ab. HAHN et al. [34] haben mittels Modellvernetzungen nachgewiesen, dass die Ausbildung der Schwefelnetzbrücken durch die Raumerfüllung der Phenylseitengruppen mitbestimmt wird. Die benachbarten Butadieneinheiten tragen nicht zur Vernetzung bei niedrigerem (<10%) Styrolgehalt bei. Bei höherem Styrolgehalt spielt die Abnahme der Doppelbindungskonzentration der Polymerkette die größere Rolle.

3.4.6 Einfluss des Schwefel-Beschleuniger Verhältnisses

Vernetzungsdichte und Netzknotenstruktur eines Vulkanisats sind bei gegebener Reaktivität des Polymeren durch die Konzentration des Vernetzungsmittels und das Verhältnis von Schwefel zu Beschleuniger steuerbar [26]. Um eine bessere thermische Stabilität des Schwefelnetzwerks zu erreichen, werden neben dem konventionellen (CV) System semi-effektiv (SEV) und effektive (EV) Vernetzungssysteme eingesetzt. Diese Systeme unterscheiden sich in dem Verhältnis von Schwefel zum Beschleuniger. Tabelle 3.3 fasst Anhaltswerte für Schwefel / Beschleunigerverhältnisse und deren Auswirkung auf die Längenverteilung von Schwefelbrücken im Elastomeren zusammen.

		CV	SEV	EV
Schwefel	phr	2,5-3,5	1,0-1,8	0,3-1,0
Beschleuniger	phr	0,5-1,5	1,0-2,5	2,0-5,0
Anteile an				
mono- und disulfidischen Brücken ¹⁾	%	~20	~35	~90
polysulfidischen Brücken ¹⁾	%	~80	~65	~10

¹⁾ stark abhängig von Vulkanisationsbedingungen und Polymermatrix

Tabelle 3.3: Anhaltswerte für die Zusammensetzung verschiedenen Vernetzungssysteme

Es ist bekannt, dass bei konstanter Schwefelkonzentration und mit steigender Beschleunigerkonzentration die Vernetzungsgeschwindigkeit zunimmt [34]. Diese schnellere Reaktionskinetik ist mit der erhöhten Konzentration des Zink-Beschleuniger-Komplexes zu erklären. Gleichzeitig ist eine Erhöhung der Netzbogendichte zu beobachten. Diese Zunahme der Netzbogendichte wurde ohne zusätzlichen Schwefel, was wiederum darauf hinweist, dass Schwefel aus der Desulfurierung polysulfidischer Netzknoten für die Bildung weiterer neuer Netzknoten verantwortlich ist [17]. Insgesamt führt ein erhöhter Beschleuniger Anteil zu höheren Anteilen mono- und disulfidischer Netzknoten [25]. Die Abbildung 3.16 zeigt schematisch die Änderung der Netzknotenstruktur mit Änderung des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses.

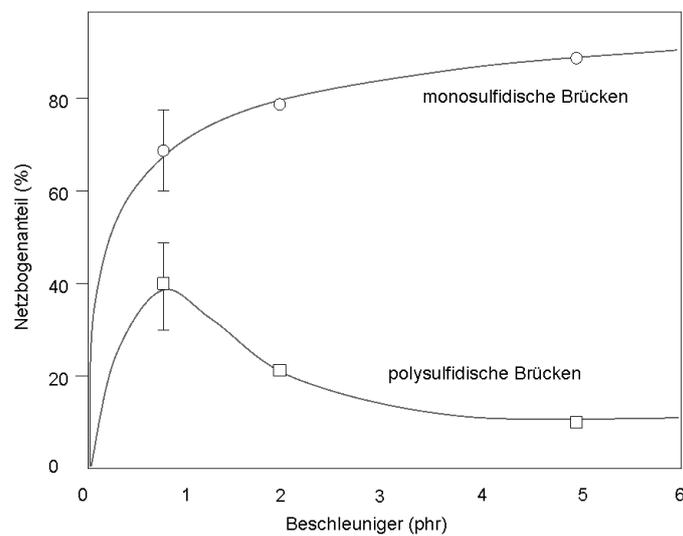


Abbildung 3.16: Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die Netzknotenstruktur

Die Arbeit von SKINNER [19] und sowie von GREGG und KATRENICK [32] konnten zeigen, dass die Beschleunigermoleküle nach längeren Vernetzungszeiten bei einem hohen Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis in Form von Pendent-Groups an die Polymerketten gebunden werden und somit für die Desulfurierungsreaktionen nicht mehr zur Verfügung stehen. Bei diesen Systemen werden hauptsächlich polysulfidische Bindungen entstehen. Das Auftreten von zyklischen Sulfiden als Hauptkettenmodifikation ist zu beobachten. Die zyklischen Sulfide entstehen aus Abbaureaktionen polysulfidischer Netzknoten. Diese Hauptkettenmodifikation bewirkt eine Steifigkeit der Polymerketten und damit ist diese Änderung durch die Beweglichkeit der Polymerketten zu detektieren. LEVIN [33] konnte bei der Untersuchung von peroxidisch- und schwefelvernetzten Vulkanisaten nachweisen, dass diese Ausbildung zyklischer Sulfide einen größeren Einfluss auf die Lage von T_g hat als die Netzbogendichte selbst (Abbildung 3.17) [33].

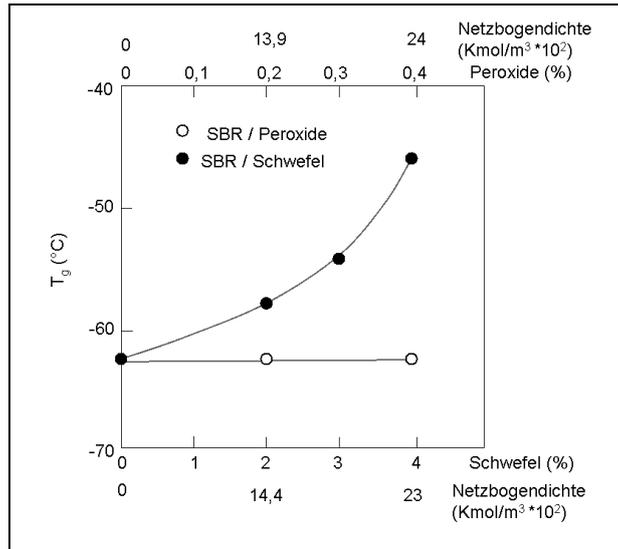


Abbildung 3.17: Einfluss zyklischer Sulfide auf die Verschiebung der T_g

3.5 Charakterisierung der Vernetzung

3.5.1 Bestimmung der Netzbogendichte durch Gleichgewichtsquellung

Vulkanisate sind dreidimensionale Netzwerke, die sich in chemisch verträglichen Lösungsmitteln nicht lösen, sondern quellen und in Abhängigkeit der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung unterschiedliche Volumina an Lösungsmittel absorbieren. Die Triebkraft der Quellung ist eine möglichst niedrige freie Mischungsenthalpie ΔG_m [2, 15]

Durch die Quellung tritt ein Lösungsmitteldruck im Polymer auf und bewirkt eine Verstreckung der Netzbögen.

Die durch die Entropieabnahme entstehende Rückstellkraft des Polymernetzwerks gleicht die Triebkraft des Solvationsprozess letztlich aus, sodass die Quellung bis zu einem Gleichgewichtszustand läuft. Unter der Annahme, dass $\Delta G = 0$ gilt im Gleichgewichtszustand entsprechend die nachfolgende Beziehung:

$$\Delta G_m = \Delta G_{el} \quad (3.8)$$

ΔG_m : Änderung der freien Mischungsenthalpie

ΔG_{el} : Änderung der elastischen freien Enthalpie (Verstreckung des Netzwerks)

Setzt man für die freie Mischungsenthalpie die Gleichung nach FLORY und HUGGINS [37] und für die elastische freie Energie die Gleichung von FLORY und REHNER [38][38] ein, so folgt für die Netzbogendichte v_e :

$$v_e = - \frac{\ln(1-\Phi_2) + \Phi_2 + \chi_{1,2}\Phi_2^2}{V_1(\Phi_2^{1/3} - 0,5\Phi_2)} \quad (3.9)$$

- Φ_2 : Polymervolumenbruch
- $\chi_{1,2}$: Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter
- V_1 : Molvolumen des Lösungsmittels
- v_e : Netzbogendichte
- f: Funktionalität des Netzknotens

Mit dieser Gleichung kann man bei Kenntnis des Polymervolumenbruchs und der Konzentrationsabhängigkeit des $\chi_{1,2}$ -Parameters eines Netzwerkes die Netzbogendichte bestimmen. Der Polymervolumenbruch wird direkt aus der Gleichgewichtsquellung erhalten.

$$\Phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{m_2}{\frac{\rho_2}{\rho_1} m_1 + m_2} \quad (3.10)$$

- V_1 : Lösungsmittelvolumen
- V_2 : Polymervolumen
- ρ_1 : Dichte des Lösungsmittels
- ρ_2 : Dichte des Polymeren
- m_1 : Masse des Lösungsmittels
- m_2 : Masse des Polymeren

Im Fall der Quellungsmethode ändert sich die Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkung mit einer durch Alterungsprozesse einhergehende Oxidation des Polymeren.

3.5.2 Mooney-Rivlin Methode zur Bestimmung der Netzbogendichte

Die mechanische Deformation eines Elastomernetzwerkes bewirkt einen Entropieverlust. Die Netzbögen werden durch die Deformation aus der entropisch günstigsten Konformation

(Knäuelkonformation) in einen ungünstigeren, gestreckten Zustand gebracht. Gegen diese Deformation wirkt eine elastische Rückstellkraft, die Entropieelastizität. Nach der Theorie der Gummielastizität gibt es zwischen der Netzbogendichte und der Spannung einen proportionalen Zusammenhang. Dieser Zusammenhang ist wie folgt gegeben [40-42].

$$\sigma = \nu_e RT(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3.11)$$

σ : Spannung

λ : Dehnung

Die Gleichung gilt nur bei den folgenden Voraussetzungen:

- Nur bei kleinen Deformationen ($\lambda < 1,5$)
- Die Deformation der Netzknoten ist gleich wie die Deformation des Gesamtnetzwerkes.
- Es tritt keine Volumenänderung auf.
- Die Netzwerkentropie setzt sich aus der Entropie der Einzelketten zusammen.
- Die elastische freie Energie ist vollständig intramolekular gespeichert als Konformationsenergie und deswegen treten keine intermolekularen Wechselwirkungen auf.

Reale Netzwerken werden besser durch die MOONEY-RIVLIN-Gleichung beschrieben [41]:

$$\sigma = 2\left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}\right) \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3.12)$$

C_1 und C_2 sind empirisch zu bestimmende Konstanten, die sich durch die Extrapolation des linearen Anteils des Mooney-Rivlin Plot bestimmen lassen.. In dem Fall $C_2=0$ gilt:

$$2C_1 = \nu_e RT \quad (3.13)$$

Dabei wird die reduzierte Spannung (σ_{red}) gegen λ^{-1} aufgetragen (Abbildung 3.18).

$$\sigma_{red} = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} \quad (3.14)$$

Die C_2 -Konstante wird aus dem Achsenabschnitt ermittelt. In erster Näherung kann nun die Netzbogendichte nach Gleichung (3.27) berechnet werden.

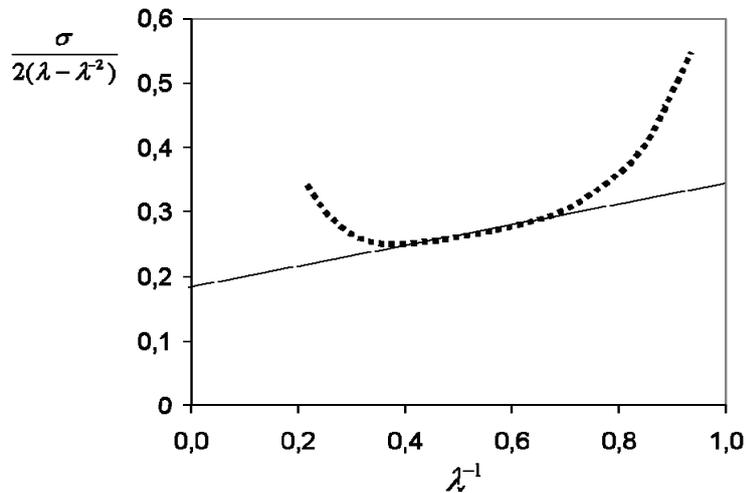


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der Mooney-Rivlin-Auswertung

Diese Methode hat den Vorteil, dass die Messungen experimentell einfach durchzuführen sind und chemische Veränderungen des Polymeren z. B. durch Oxidation nicht als Fehler in die Messung einfließen. Die Schwierigkeit liegt meist in der Bestimmung der Tangente im Mooney-Rivlin-Plot. Besonders bei hochvernetzten oder gealterten Proben. Ist der lineare Bereich der Kurve häufig sehr kurz, was zu einem entsprechenden Fehler führt.

3.5.3 Transversale Relaxationszeitmessungen mittels NMR

Grundlage zur Evaluierung der Vernetzungsdichte mittels magnetischer Resonanzverfahren (NMR) ist die Messung der molekularen Dynamik durch Bestimmung der Kernspinrelaxationszeiten T_2 der sich in den Kohlenwasserstoffketten befindenden Protonen ^1H [39] [43-46]. Die Relaxationseigenschaften der Protonen werden ausschließlich von der dipolaren magnetischen Wechselwirkung der ^1H -Kerne und der molekularen Beweglichkeit der Kohlenwasserstoffketten bestimmt. Die Relaxationszeit T_2 beschreibt dabei den Zerfall der Kernmagnetisierung nach einer sogenannten Hahn-Echo Anregung des Kernspinsystems [48]. Bei dieser Art der Anregung werden in Gegenwart eines statischen magnetischen Feldes mit der Feldstärke B_0 zwei elektromagnetische Hochfrequenzimpulse p mit der Resonanzfrequenz der Protonen in kurzem zeitlichem Abstand τ auf die Probe eingestrahlt. Nach der Zeitdauer $2 * \tau$ antwortet die Probe mit einem Echo. Im Detail werden

Spin-Echos mit einer $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ -Echo-Pulsfolge erzeugt. Die $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ -Folge hat den Vorteil, dass störende Einflüsse von Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes durch eine Refokussierung der Magnetisierung kompensiert werden [49].

Die nach diesem Verfahren erzeugten Echos werden über eine Antenne detektiert, verstärkt und digitalisiert. Durch Variation der zeitlichen Abstände τ zwischen den Hochfrequenzpulsen werden unterschiedliche Zustände des Spinsystems der Probe erfasst. Als Signal wird die Magnetisierung über die Zeit 2τ aufgetragen. Ursache für die Abnahme der Signalintensität sind physikalische Wechselwirkungen in der Probe, die einerseits den Verlust der Phasenkohärenz des Spinsystems zur Folge haben, andererseits zu einer Rückkehr der Magnetisierung in das thermische Gleichgewicht führen. Beide Relaxationsprozesse sind eine Funktion der molekularen Dynamik, insbesondere langsamer Bewegungen größerer Kettensegmente, und hängen damit von der Mikrostruktur des Polymeres und der physikalischen und chemischen Vernetzung ab [20] [30] [43] [47] [50].

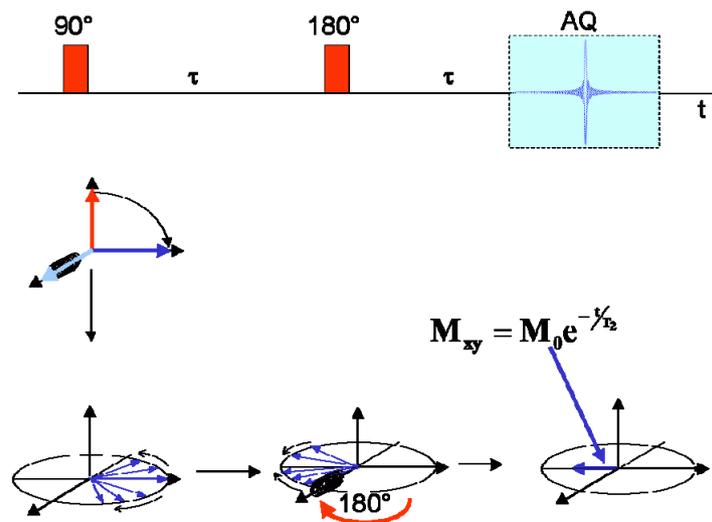


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung des Hahn-Echos [49]

Die den zeitlichen Verlauf der Abklingkurven der Magnetisierung (Relaxation) bestimmende Zeitkonstante wird mit T_2 bezeichnet. Mathematisch wird der allgemeine Verlauf der Relaxationszeitkurve durch eine exponentielle Funktion definiert.

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (3.15)$$

$M(t)$: Magnetisierung in der Zeit (nach der Hahn Echo)

M_0 : Magnetisierung in B_0 Feld vor dem Puls

t : Zeit

T_2 : Spin-Spin-Relaxationszeit, charakterisiert die Beweglichkeit der hochbeweglichen Komponenten des Elastomers und bestimmt die Zeitkonstante des exponentiellen Anteils des Magnetisierungsabfalls.

Die relative Signalintensität ist gemäß Gleichung 3.30 definiert.

$$\text{rel. Intensität} = \frac{M(t)}{M_0} \cdot 100 \quad (3.16)$$

Die Auswertung der Messkurven durch die in der Gleichung (3.29) dargestellte exponentielle Funktion bestimmt die Relaxationszeit (T_2). Unter die Relaxationszeit ist die Zeit zu verstehen, welche die Probe benötigt, um auf 37 Prozent der Intensität der Magnetisierung zurückzufallen. Die Auswertung der T_2 -Werte der Messkurven von drei unterschiedlich vorbehandelten Polymerproben hinsichtlich der T_2 -Werte durch die exponentielle Funktion ist in Abbildung 3.20 dargestellt [94-95, 98].

$$M(t) = M_0 e^{-t/T_2}$$

$$t = T_2$$

$$\frac{M(T_2)}{M_0} = e^{-1} \sim 0,37$$

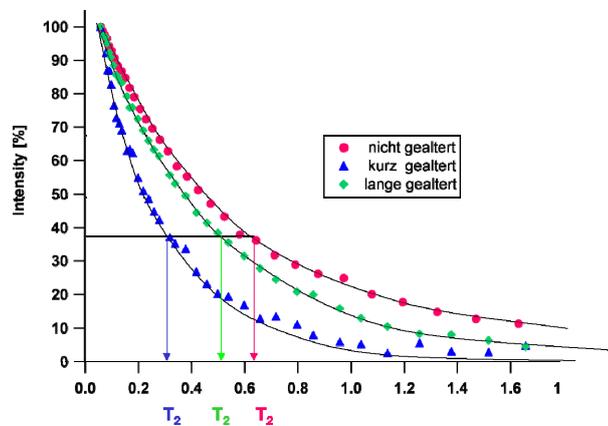


Abbildung 3.20: Auswertung der Relaxationszeit

Neben der Relaxationszeit ist auch die Form der Messkurven von großer Bedeutung. Die Messkurven vernetzter Polymere können häufig in zwei Teile getrennt werden. Die Signalintensitäten nehmen dabei zu einem hohen Anteil exponentiell ab, bei kurzen Zeiten ist aber oft zusätzlich ein gaußförmiger Kurvenverlauf zu beobachten. Insgesamt ergibt sich bei vernetzten Polymeren damit eine gaußförmig-exponentielle Funktion, wie Abbildung 3.21 schematisch gezeigt ist [43] [49].

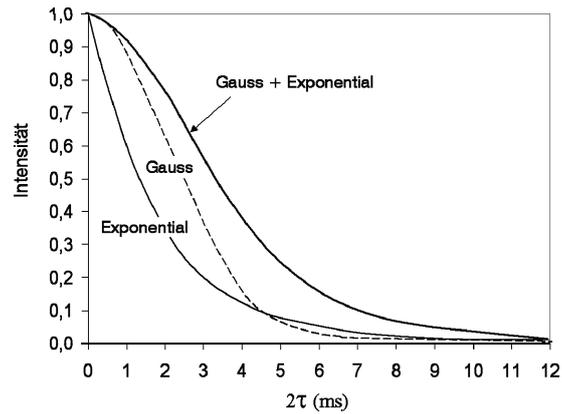


Abbildung 3.21: Abnahme der Signalintensitäten (Magnetisierung) bei einem Relaxationszeitexperiment nach gaußförmigen bzw. exponentiellen Verlauf

Der gaußförmige Anteil der Messkurve kann für direkte Berechnung der Netzbogendichte entsprechend des ersten exponentiellen Terms der Funktion in der Gleichung 30. Dieser Teil wird maßgeblich durch sich nicht kompensierende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des Spinsystems, wie sie für Feststoffe beobachtet werden, bestimmt [44]. Aufgrund des schnellen Abklangs bei dem gaußförmig verlaufenden Relaxationsprozess bei niedrigerer Kettenbeweglichkeit kann dieser Prozess nicht in allen Fällen registriert werden. Diese Registrierbarkeit zeigt eine starke Abhängigkeit der Polymermikrostruktur und der Netzbogendichte und der damit verbundenen Kettenbeweglichkeit.

Die Datenanalyse des Signalabfalls erfolgt nach folgender [49]Funktion:

$$M(t) = A_0 + A_1 \cdot \exp\left[-\frac{t}{T_2} - \frac{1}{2} q M_2 t^2\right] + A_2 \cdot \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right] \quad (3.17)$$

A_0 : konstanter, additiver Faktor (ohne physikalische Bedeutung, dient nur der besseren Anpassung der Kurve an die gemessenen Daten),

A_1 : Amplitude des Netzwerkanteils,

A_2 : Amplitude des hochbeweglichen Anteils,

q : verbleibender Anteil des dipolaren magnetischen Moments, charakterisiert die Beweglichkeit des Netzwerks

M_2 : dipolares magnetisches Moment, wird aus dem Magnetisierungsabfall einer Messung bei Temperaturen unterhalb T_g bestimmt

T_2 : Spin-Spin-Relaxationszeit, charakterisiert die Beweglichkeit der hochbeweglichen Komponenten des Elastomers und bestimmt die Zeitkonstante des exponentiellen Anteils des Magnetisierungsabfalls.

Die Netzbogendichte v_e errechnet sich Mit Hilfe des Parameters q kann über Gleichung 3.32 die Molmasse des Kettensegmentes zwischen zwei Vernetzungsstellen M_c bestimmt werden. Mit Hilfe von Gleichung (3.33) kann dann die Netzbogendichte v_e berechnet werden.

$$M_c = \frac{3cM_{ru}}{5n\sqrt{q}} \quad (3.18)$$

$M_e = M_c$: Molekulargewicht von Verschlaufungen bei den nicht vernetzten Polymeren

M_c : Molekulargewicht elastisch aktiver Netzketten [kg/mol]

M_{ru} / n : Molmasse einer Wiederholungseinheit des Polymerrückgrats

$$v = \frac{\rho}{M_c} \quad (3.19)$$

v : Netzbogendichte in [mol/cm³]

ρ : Spezifisches Gewicht des Polymers

Dabei ist jedoch anzumerken, dass die Bestimmung der absoluten Netzbogendichte in der Praxis detaillierte Daten für den Parameter q erfordert, welcher nur begrenzt für Polymere unterschiedlicher Mikrostruktur zur Verfügung steht. Daher sind die Auswertungen im Allgemeinen auf Relativwerte und Verschiebungen von T_2 zu beschränken.

Mit Hilfe der NMR-Relaxationszeitmethode ist auch die durch Verschlaufungen und Verhakungen des Polymeren bestehende physikalische Vernetzungsdichte durch Messungen am unvernetzten Material separat zugänglich. Hierbei wird der Parameter q_0 bestimmt. Die chemische Vernetzungsdichte erhält man dann direkt aus o. a. Beziehungen, wenn der Parameter q durch $q - q_0$ ersetzt wird.

3.5.4 Methoden zur Bestimmung der Netzknotenstruktur in schwefelvernetzten Kautschuken

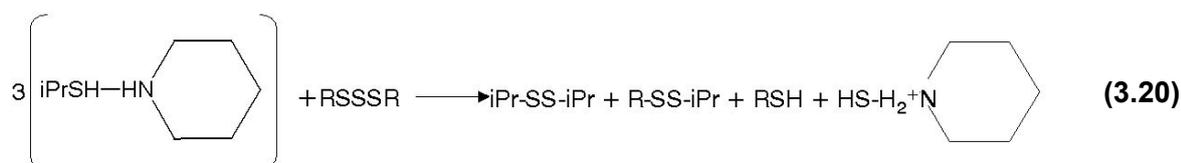
Wie zuvor beschrieben, spielt nicht nur die Netzknotendichte sondern auch die Netzknotenstruktur eine bedeutende Rolle für die physikalischen Eigenschaften von Elastomeren. Bezüglich der Länge der Schwefelsequenzen lässt sich die Netzknotenstruktur mit verschiedenen Methoden analysieren wie z.B. die Methyljodid-Methode [56],

Triphenylphosphin-Methode [51, 52], Lithium-Aluminium Hydrid [15, 23] oder die Thiol-Amin-Methode [31] nach SAVILLE [54] und WATSON [16] sowie nach CAMPBELL [55]. Im Folgenden wird nur bei dieser Arbeit verwendete Thiol-Amin-Methode kurz ausgeführt.

Thiol-Amin-Methode

Bei den vorherigen Methoden wurde darauf hingewiesen, dass für die Desulfurierung oder für den vollständigen Ablauf der Reaktionen mit anderen Reagenzien eine höhere Temperatur (80°C) und auch eine relativ lange (längere) Zeit benötigt werden. Durch Anwendung von iso-Propan-Thiol-Amine mit Piperidine in n-Heptane, kann die Reaktionszeit verkürzt werden [54][55].

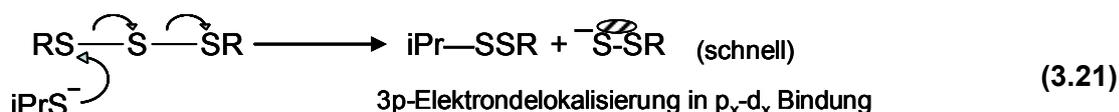
Iso-Propan-Thiol-Amin spaltet die polysulfidischen Bindungen bei 20°C in zwei Stunden. Die Reaktion verläuft nur mit den polysulfidischen Bindungen. Das Reagenz scheint mit den di- und monosulfidischen Bindungen insignifikant zu bleiben.

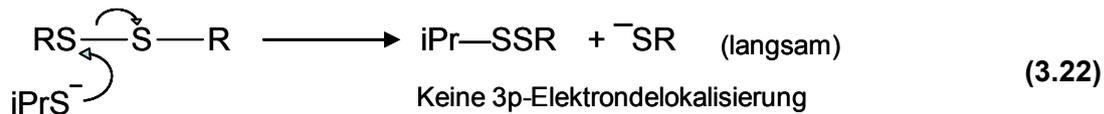


IPr: Iso-Propyl

Die Behandlung des Vulkanisats in gleicher Weise mit dem reaktiveren Hexanthiol führt zum Abbau aller sulfidischen Bindungen außer S₁-Netzknotten. Die Anwendung von Thiol in Verbindung mit dem Amin ergibt nach Diskussion eines möglichen Reaktionsmechanismus ein Assoziat, wie ein Piperidinium- propan-2-thiolat-Ion. Das Thiolschwefelatom besitzt einen nucleophilen Charakter und ist damit fähig, polysulfidische Ketten zu spalten. Die Reaktionszeit liegt in diesem Fall bei ca. 20 Minuten. Auch die Spaltung disulfidischer Bindungen erfolgt unter diesen Bedingungen, aber die Reaktionszeit ist vergleichsweise stark erhöht.

Die Spaltung der Polysulfide ist mit der Delokalisierung des σ-Elektronpaares auf p_π-d_π von RSS⁻ zu erklären. Die Reaktionen sind in den Gleichungen (3.41) und (3.42) dargestellt.





Nach dem selektiven Abbau polysulfidischer Bindungen (S_x) mit Isopropanthiol und Hexanthiol (S_2 , S_1) lässt sich mit Hilfe der Vernetzungsdichtebestimmung durch Quellung und anschließender Differenzbildung der Anteil der mono-, di- und polysulfidischen Brücken bestimmen. Eine Differenzierung unterschiedlicher polysulfidischer Brücken mit Schwefelsequenzen >2 ist mit dieser Methode nicht möglich.

3.6 Alterung von Elastomeren

3.6.1 Allgemeine Aspekte zu Alterungsvorgängen

Phänomenologisch ist die Alterung von Elastomeren, insbesondere von schwefelvernetzten Dienkautschuken teilweise mit einer Erweichung des Materials, in der Regel aber mit einer von der Oberfläche beginnenden Versprödung des Materials verbunden [74]. Bei drastischen Bedingungen kann es zu einem völligen Abbau des Polymeren/Elastomeren bis hin zu eine hochviskosen Flüssigkeit kommen.

Ausgehend von der Exposition des Werkstoffs und seiner Beanspruchung im Einsatz ist mechanistisch zwischen folgenden Alterungsvorgängen prinzipiell zu unterscheiden:

- Thermische Alterung (anaerob)
- Ermüdung
- Oxidative bzw. thermisch-oxidative Alterung (aerob)
- Lichtalterung (UV-Strahlung)

In der praktischen Anwendung treten häufig Kombinationen der o. a. Mechanismen auf. Die rein thermische Alterung hat unter praktischen Aspekten auf Grund der unvermeidbaren Anwesenheit von Sauerstoff wenig Bedeutung. Die "Ermüdung" speziell unter mechanisch-dynamischen Belastungen, ist zu einem hohen Anteil auch durch die thermisch-oxidativ initiierten Alterungsvorgänge bestimmt, da sich ein Elastomer auf Grund der Energiedissipation, welche wiederum in hohem Maße von der Polymerkonstitution und -konformation sowie von der Vernetzung und Rezepturbestandteilen wie Füllstoffe und

Weichmacher abhängt, unter dynamischer Belastung entsprechend erwärmt. Die durch UV-Strahlung ausgelösten Alterungsvorgänge, welche insbesondere bei gesättigten Polymeren wie Polypropylen und EPDM eine hohe Relevanz in der praktischen Anwendung haben, unterliegen den gleichen chemischen Reaktionsmechanismen wie die thermisch-oxidative Alterung [85]. Insgesamt soll daher in den nachfolgenden Kapiteln im Wesentlichen nur die thermische Alterung und die oxidative Alterung in Verbindung mit Einflüssen der Polymerkonstitution und -konformation sowie der Vernetzung unter mechanistischen Aspekten detaillierter betrachtet werden.

3.6.2 Thermische Alterung

Unter der rein thermischen Alterung (Abwesenheit von Sauerstoff) ist einerseits die unter erhöhter Temperatur zu beobachtende Veränderung der Vernetzungsdichte und der Netzknotenstrukturen sowie die thermische Degradation der Polymeren zu betrachten. Anaerobe thermisch initiierte Veränderungen speziell am energetisch labilen Schwefelnetzwerk von Dienkautschuken lässt sich experimentell unter Vernachlässigung des Anteils von im Polymer gelösten Luftsauerstoff in Vulkametermessungen in Verbindung mit Netzknotenstrukturanalysen und separaten Vernetzungsdichtebestimmungen als Funktion der Temperatur und Zeit verfolgen. Der auftretende Netzknotenumbau von polysulfidischen zu kürzeren Netzknotenstrukturen sowie die Reversion wurden bereits im Kapitelteil 3.4 ausführlich diskutiert.

3.6.3 Oxidative und thermisch-oxidative Alterung

Bei der oxidativen Alterung werden die Polymere an den gegen Oxidation anfälligsten Bindungen angegriffen. Mechanistisch ist zwischen chemischen Vorgängen im Bereich der Polymerkette und an Netzknoten im Polymer bzw. den Netzbrücken zu differenzieren.

Die thermisch-oxidative Alterungsbeständigkeit eines Elastomers hängt dabei von den folgenden Faktoren ab:

- Art und Anordnung der Atome der Hauptkette
- Sättigungsgrad
- Substitution der Hauptkette

Die Hitzebeständigkeit hängt stark von dem Sättigungsgrad des Polymers ab. Alterungsvorgänge verändern die Eigenschaften ungesättigter Kautschuke (Dienen) wegen

der hohen Anzahl der reaktiven Doppelbindungen in der Kautschukette in stärkerem Maß als bei gesättigten Polymeren. Dies macht sich bei der Alterungsbeständigkeit von NR und BR Kautschuke bemerkbar und ist bei dem gesättigten EPDM weniger ausgeprägt. Dien-Vulkanisate nehmen während der Lagerung Sauerstoff aus der Luft auf. Dies führt zu unterschiedlichen radikalischen Kettenreaktionen, die Degradation, Erweichung, Zyklisierung und Härtung verursachen können.

Die Umgebung der Doppelbindung spielt dabei ebenfalls eine wichtige Rolle. Die bessere Alterungsbeständigkeit des BR gegenüber NR liegt zugrunde daran, dass die Methyl-Seitengruppe bei dem NR Kautschuk die Aktivität der Doppelbindung erhöht und damit anfälliger für Abbaureaktionen macht. Beim Vergleich von Polyethylen und Polypropylen ist den gleichen Effekt zu beobachten. Das Polypropylen zeigt eine deutlich schwächere Alterungsbeständigkeit als das Polyethylen. Die dafür verantwortlichen Schwachstellen sind dabei jeweils die tertiären C-Atome, die zur Bildung von Hydroperoxiden anfälliger sind.

Die Alterungsbeständigkeit wird nicht nur durch den Kautschuktyp und dessen Struktureinheiten bestimmt, sondern auch durch das zugrunde liegende Vernetzungssystem. Als allgemeine Regel gilt, dass bei Verknüpfung der Kautschukketten durch S_x -Brücken die Alterungsbeständigkeit mit sinkendem „x“ immer größer wird, was mit der unterschiedlichen chemischen Stabilität der verschiedenen S-Brücken zusammenhängt (Tabelle.:3.2.). Die Einwirkung von Wärme sind im Allgemeinen Nachvernetzung, Zyklisierung und Reversion. Diese greifen das gesamte Volumen des Gummiwerkstoffes an.

Chemisch besteht die thermische Alterung aus einer Sauerstoffaufnahme, die eine fortlaufende Kettenreaktion verursacht. Durch die thermische und die oxidative Alterung laufen radikalische Reaktionen ab. Der aufgenommene Sauerstoff kann in den Elastomeren folgende Reaktionen veranlassen:

1. Kettenspaltung, wobei das Netzwerk des Vulkanisats gelockert wird (Abbau, Erweichung)
2. Vernetzung, wobei das Netzwerk des Vulkanisats geknüpft wird (Zyklisierung, Verhärtung).
3. Einbau in die Ketten, (z.B. als eine Hydroxy- oder eine Keto-Gruppe), ohne dass es zu einer Spaltung oder Neuverknüpfung kommt.

Bei Vulkanisaten auf Basis Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren und Butylkautschuk überwiegt in der Regel die Kettenspaltung wobei eine bevorzugte Erweichung beobachtet

wird. Bei fortschreitender Alterung gewinnt aber die Vernetzung und die Härte steigt wieder an. Bei Vulkanisaten auf Basis SBR, NBR, BR, CR und vielen Synthesekautschuken verläuft die Alterung überwiegend durch Verhärtung.

3.6.4 Mechanismus der thermisch-oxidativen Alterung

Der molekulare Sauerstoff (O_2) ist an den meisten Alterungsvorgängen der Werkstoffe direkt oder indirekt beteiligt. Die Oxidationsgeschwindigkeit der Polymere bei Raumtemperatur ist niedrig, steigt aber mit zunehmender Temperatur an. Der Oxidationsprozess bei Polymeren wird zum Teil durch Zustandsänderungen des Materials, durch Erleichterung der Sauerstoff-Diffusion und durch die thermische Aktivierung des radikalischen Zerfalls der Peroxide und Hydroperoxide beschleunigt. Die Arbeit von YANG und KOENIG [57] zeigt den Ablauf der Oxidation. Die Untersuchungen von HOFF und JACOBSON [68] sowie von LEWIS bestätigen diesen Reaktionsablauf [7]. Dieser Mechanismus ist ein über radikalische Reaktionen ablaufender, durch äußere Einflüsse aktivierbarer, sich selbst beschleunigender Prozess. Die wesentlichen Teilschritte der Oxidation sind die Initiierung, die Radikalkettenfortpflanzung, die Kettenverzweigung, und der Radikalkettenbruch [54].

Initiierung:



Die erstmalige Entstehung von Radikalen erfolgt durch nicht immer klar erkennbare energetische Beanspruchung. (Wärme, mechanische Energie, UV-Strahlung) der Polymerkette oder von Begleitstoffen [85, 91].

Fortpflanzende Reaktionen:

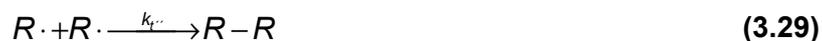


Reaktion (3.44) findet bei einer Aktivierungsenergie von $E_a \sim 21$ bis 25 kJ/mol bei Polymeren statt und ist eine schnell ablaufende Reaktion. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion für die Fortpflanzung ist die Übertragung, Reaktion (3.45). Die Geschwindigkeits-konstante

(k_p) bei Reaktion (3.45) ist abhängig von der chemischen Struktur des Polymers. Die Entstehung von Hydroperoxiden ist entscheidend für den weiteren Verlauf der Oxidation. Durch ihren Zerfall, d.h. durch die Entstehung neuer Radikale verzweigt sich die Reaktionskette. Die Spaltungen in (3.46) und (3.47) werden durch Wärme und UV-Strahlung initiiert und durch Säuren und Schwermetallionen katalysiert. Die radikalischen Zentren können sich entlang der C-C Kette über längere Sequenzen verschieben und führen zu intramolekularen Übertragungen.

Der aufgenommene Sauerstoff ist auch im Anfangstadium der Oxidation in Polymeren nur zum Teil in Form von Hydroperoxid-Gruppen zu finden. Infolge von Isomerisierung entstehen Hydroxy-Gruppen, und als Folge eines β -Zerfalls intermediär auftretender Alkoxyradikale tritt auch Kettenspaltung ein [54].

Kettenabrechende Reaktionen:



Die Reaktion von durch Initiierung oder Wasserstoffentzug gebildeten Alkylradikale $R \cdot$ mit dem molekularen Sauerstoff sind schnell ablaufenden Reaktionen (3.48) und (3.49), die zum Abbruch der Kettenreaktionen führen.

N.J. MORRISON [25] und M. PORTER [29] weisen z.B. auf thermisch induzierte Reaktionen am Schwefelnetzwerk in Dienkautschukvulkanisaten hin. Sie beschreiben parallel ablaufende, thermisch initiierte Reaktionen wie den Umbau von polysulfidischen "Pendent Groups" am Polymer zu polysulfidischen Netzbrücken, die Desulfurierung polysulfidischer "Pendent Groups" und Netzbrücken mit Bildung von kurzen Netzknoten (monosulfidisch) sowie Austauschreaktionen am Schwefel in polysulfidischen Strukturen u.a. mit der Bildung von vernetzungs-inaktiven, cyclischen polysulfidischen Strukturen. Intermediärprodukte der Vernetzungsreaktion, wie z.B. der Zink-Beschleunigerkomplex, spielen dabei eine zentrale Rolle und beeinflussen die Balance zwischen diesen komplexen Reaktionen ebenso wie die sterische Anordnung der Netzknoten zur Doppelbindung. Die oxidative Spaltung der energetisch verhältnismäßig schwachen S-S-Bindung ist vor allem an Naturkautschukvulkanisaten in Verbindung mit der Wirkung von p-Phenylendiaminen als Alterungsschutzmittel untersucht worden [56, 58]. Von G. Scott [88] wird ein radikalischer Mechanismus über den Angriff von Peroxoradikalen an polysulfidischen Netzknoten

vorgeschlagen, der über die Bildung von Sulfonylradikalen zu einer Netzknotenverkürzung führt [58].

PARKS, PARKER [13] und CHAPMAN [14] schlagen einen anderen Mechanismus vor. Sie zeigen, dass die Oxidation der Polymerhauptkette über die Spaltung der polysulfidischen Netzknoten abläuft. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Als erster Schritt erfolgt die Spaltung der polysulfidischen Brücken durch erhöhte Temperatur. Diese homolytische Spaltung erzeugt Radikale, die als Initiatoren mit der Polymerkette weiterreagieren. Diese Perthiyl-Radikale sind fähig als Protonendonator oder Protonenakzeptor mit den Doppelbindungen zu funktionieren, und letztlich zur Spaltung der Polymerkette zu führen [14].

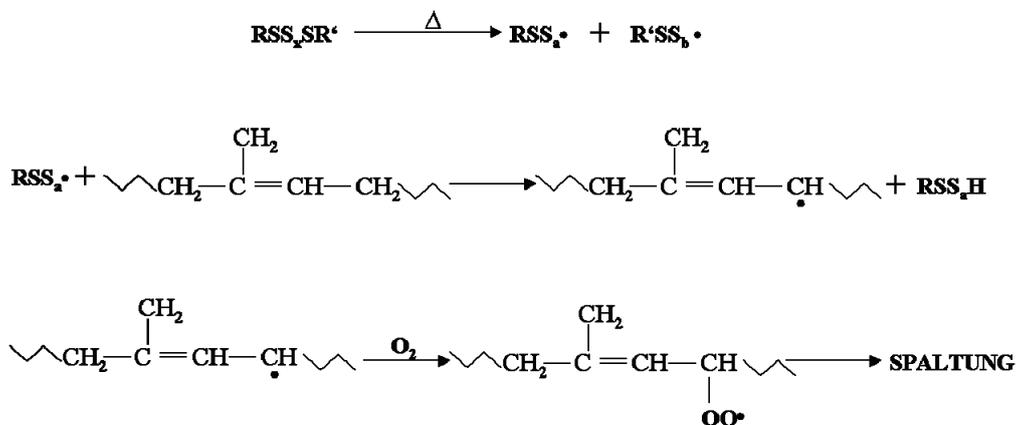


Abbildung 3.22: Schematische Reaktionsablauf von oxidationsinitiiert Kettenspaltung [14]

Die höhere Sauerstoffaufnahme von Vulkanisaten mit Pendent Groups und mit zyklischen Strukturen bestätigt die Beobachtung, dass die Vulkanisate mit polysulfidischen Anteilen gegen thermische Alterung eine geringere Beständigkeit zeigen. Wie aus Abbildung 3.23 ersichtlich ist, zeigen die Vulkanisate mit zyklischen Sulfiden eine höhere Sauerstoffabsorption. Die polysulfidischen Netzknoten werden homolytisch gespalten, erzeugen Perthiyl-Radikale ($\text{RSS}\cdot$), die zur Initiierung der Oxidation dienen. Desweiteren kann diese Oxidation auch noch zusätzliche Vernetzungen verursachen, wobei Verknüpfungen zwischen zwei Kohlenstoffen entstehen.

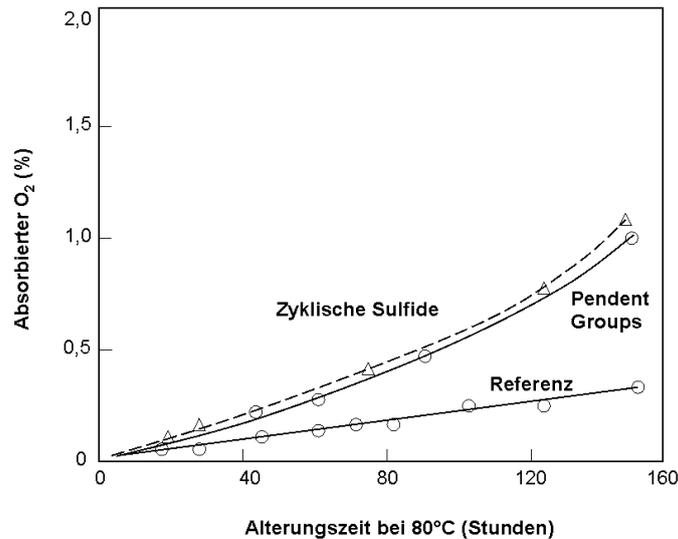


Abbildung 3.23: Sauerstoffabsorption von Vulkanisaten mit und ohne zyklische Sulfide

Zur Verbesserung der Alterungseigenschaften die, für die dynamische Beanspruchungen günstigen polysulfidischen Netzknotten sind Neuentwicklungen von Schwefelvernetzungssystemen publiziert worden, bei denen kurze Schwefelbrücken kombiniert mit C-C-Sequenzen zu thermisch stabileren Netzknotten führen [62, 63].

Neben diesen zwar beschriebenen, aber im Allgemeinen wenig bewiesenen Mechanismen im Bereich des Schwefelnetzwerkes werden im Bereich der Polymerkette durch Sauerstoff initiierte radikalische Reaktionsmechanismen über Makroradikale oder Peroxomakroradikale diskutiert, welche in Abhängigkeit der Polymermikrostruktur zu C-C- bzw. C-O-C - Verknüpfungen der Polymerketten führen [60]. Die Folge ist in der Regel eine makroskopisch beobachtbare Verhärtung des Werkstoffs.

3.6.5 Thermisch-oxidative Alterung als diffusionskontrollierte Reaktion

Die Alterung durch Sauerstoff ist ein diffusionsabhängiger Prozess und damit stark von der Temperatur und Zeit abhängig. Die Struktur von Polymeren und dessen Dichte spielen ebenfalls eine große Rolle bei der Diffusion der Sauerstoffmoleküle. Eine kompakte Struktur zeigt ein besseres Alterungsverhalten, da die Diffusion von Sauerstoffmolekülen nicht so schnell erfolgen kann. Die Untersuchungen von ONO und MURAKAMI [64] zeigen, dass die Oxidation der Vulkanisate ein komplexer Prozess ist. Die Sauerstoffdiffusion ist beschreibbar

mit einer Reaktionskinetik erster Ordnung, und die Kettenspaltung im Polymer ist proportional zum Sauerstoffverbrauch der Vulkanisate [61].

Die Arbeit von YANG und KOENIG [57] zeigt, dass die Oxidationsbeständigkeit zeigt eine starke Abhängigkeit von der Zeit. Der Verlauf der Diffusion in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Die Sauerstoffaufnahme zeigt eine Inkubationsphase, gefolgt von einer autokatalytischen Phase. In der Inkubationsphase erfolgt die Diffusion des Sauerstoffs. Diese Induktionsperiode ist eine langsamere Phase und hängt stark von der Temperatur und der Struktur der Polymere ab. Die Oxidationsphase hingegen erfolgt und resultiert in einer beschleunigten Sauerstoffaufnahme [54]. Die Arbeit von SHELTON hat nachgewiesen, dass die oxidative Alterung nur in dem Fall diffusionskontrolliert ist, wenn die Diffusion langsamer abläuft als die Oxidationsreaktionen.

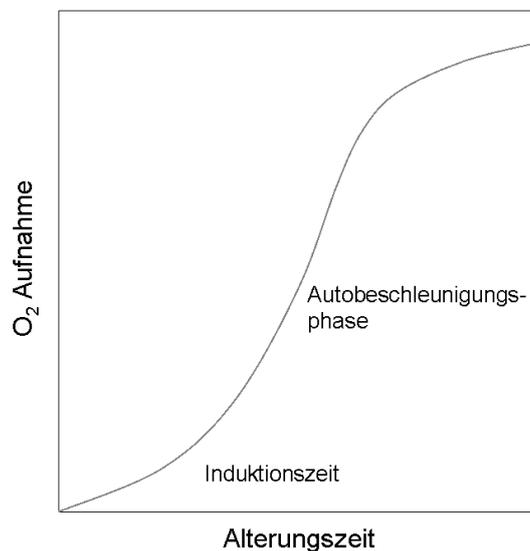


Abbildung 3.24: Verlauf der Diffusion in Abhängigkeit von der Zeit

Wenn die Sauerstoffdiffusion mit dem O_2 -Verbrauch über eine irreversible chemische Reaktion erster Ordnung zusammenhängt, dann kann die Gleichung für die Diffusion folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC \quad (3.30)$$

C: Konzentration von O_2

D: Diffusionskoeffizient

k: Reaktionsgeschwindigkeit von O_2

Unter stationären Bedingungen gilt $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, d.h. die Gleichung (3.50) kann folgendermassen umgestellt werden:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = kC \quad (3.31)$$

Die Diffusion von Sauerstoff verlangsamt sich in den tieferen Schichten der Vulkanisate. Dieses Phänomen ist durch den Verbrauch des Sauerstoffs zu erklären. In tieferen Schichten liegt eine geringere Sauerstoffkonzentration vor.

Die Sauerstoffmoleküle diffundieren in die Vulkanisate hinein, aber ein Teil von ihnen wird durch Oxidationsreaktionen verbraucht, deswegen zeigt die Vulkanisate mit zunehmender Dicke eine „scheinbar“ verbesserte Oxidationsbeständigkeit [64].

Der Verlauf der Sauerstoffkonzentration bestätigt den „Skin-Effekt“, d.h. zu Beginn wird nur die Oberfläche oxidiert [77]. Die Verhärtung der Oberfläche verursacht eine Hautbindung und dadurch beschützt das Polymer in dem Bulk vor weiterer Alterung. Die Alterung bewirkt durch die Zyklisierung der Netzwerkbrücken und die zusätzliche durch Oxidation entstandene Vernetzungen eine Erhöhung der Netzbogendichte, das Material wird kompakter und die Beweglichkeit von Polymerketten wird stark gehindert, wodurch die Sauerstoffdiffusion verlangsamt wird. Diese Beobachtungen wurden auch von PUSCHPA und GOONETILLEKE publiziert [65].

3.6.6 Einfluss der Mikrostruktur auf die thermisch-oxidative Alterung

Die Arbeit von NORDSIEK [78] hat nachgewiesen, dass von seitenständigen Doppelbindungen unter dem Einfluss von Sauerstoff keinerlei Effekt zur Initiierung von Zyklisierungs- oder Abbaureaktionen ausgeht. Die Molekülveränderungen durch Sauerstoffangriff erweisen sich bei erhöhter Anzahl an Seitengruppen (Styrol, Vinyl) deutlich verringert. Auch die Untersuchungen von BURLETT [73] mit Polybutadien-Polymeren mit verschiedenem Vinylanteil haben den Einfluss der Mikrostruktur nachgewiesen. Dort war zu beobachten, dass die Oxidation der Polymere mit höherem Vinylanteil langsamer verläuft. Die Aktivierungsenergie zeigt eine Abhängigkeit von der Mikrostruktur. Die Abbildung 3.25 zeigt, dass die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Vinylgehalt zunimmt. Diese Zunahme ist mit der Verringerung des Doppelbindungsanteils an der Hauptkette und mit der reduzierten Kettenbeweglichkeit zu erklären. KREJSA und KOENIG [77] fanden auch einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Oxidation und Vinylgehalt.

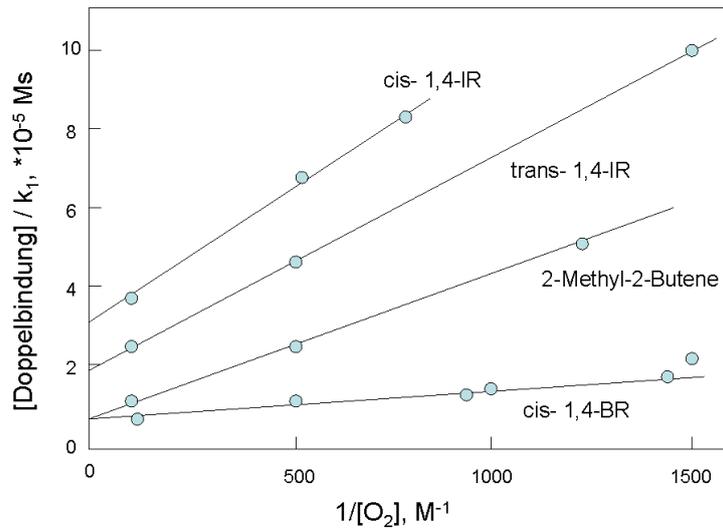


Abbildung 3.25: Einfluss der Mikrostruktur auf die Oxidationsaufnahme

3.6.7 Einfluss der Netzknotenstruktur auf die thermisch-oxidative Alterung

Die thermisch-oxidativen Alterungsvorgänge sind über die Netzknotenstruktur und durch die thermische Stabilität der verschiedenen Netzknoten beeinflussbar. LEE und MORRELL [72] zeigten, dass Systeme mit höherem Anteil an polysulfidischen Netzknoten ein schwächeres Alterungsverhalten aufweisen als an monosulfidischen Bindungen reiche Vulkanisate [76]. Die Vulkanisate mit kurzen S-Brücken zeigen keine Zyklisierung, und keine Nebenreaktionen. Hingegen treten bei polysulfidischen Brücken Bindungsspaltung auf und Zyklisierung wird beobachtet. Die Arbeit von PARKS, PARKERS, CHAPMAN [14] zeigt, dass das Alterungsverhalten eines Vulkanisates nicht nur vom Polymer, sondern auch von der Netzknotenstruktur abhängig ist. Sie haben nachgewiesen, wie in Abbildung 3.26 dargestellt ist, dass bei einem Vulkanisat mit hohem Anteil an polysulfidischen Netzknoten (Conventional) eine höhere Sauerstoffabsorption, als bei einem an mono- und disulfidischen Netzknoten reichen Vulkanisat (Efficient) zu beobachten ist.

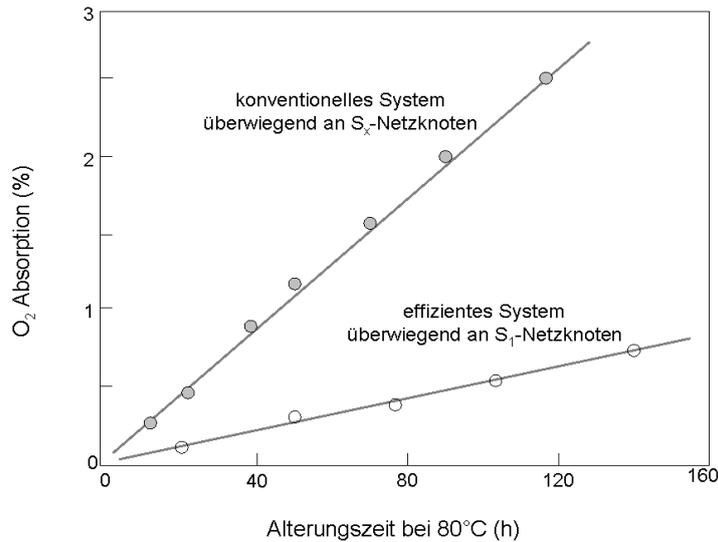


Abbildung 3.26: Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die Sauerstoffabsorption [14]

Wie das vorher bei der Abbildung 3.22 beschrieben wurde, ist die Sauerstoffaufnahme proportional mit der Spaltung der Polymerhauptkette. Die Abbildung 3.26 bestätigt den von PARKS, et al. [15] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die thermisch-oxidative Alterung, wobei die Oxidation der Polymerhauptkette über die Spaltung der polysulfidischen Netzknoten abläuft. Als erster Schritt erfolgt die Spaltung der polysulfidischen Brücken durch die erhöhte Temperatur. Die homolytische Spaltung erzeugt Radikale, die als Initiatoren mit der Polymerkette weiterreagieren. Diese Perthiyl-Radikale ($\text{RSS}\cdot$) sind fähig als Protonendonator oder Protonenakzeptor mit den Doppelbindungen zu agieren, was letztlich zur Spaltung der Polymerkette zu führen. Die gespaltenen Kettenradikale reagieren mit Sauerstoffmolekülen und wird eine höhere Sauerstoffaufnahme beobachtet. Die stellt deutlich dar, dass die Sauerstoffaufnahme dem an polysulfidischen Netzknoten reicheren System in der Abhängigkeit der Alterungszeit einen ausgeprägt steilere Erhöhung zeigt. Im Gegenteil aber bei dem an monosulfidischen Netzknoten reicheren System ist eine deutlich langsamere Erhöhung zu beobachten.

3.6.8 Experimentelle Nachweisbarkeit der Alterung

Weil die Folgen der Alterung von Elastomeren unter Praxisbedingungen erst nach längerer Zeit zu beobachten sind,, wurden verschiedene Prüfmethode unter kontrollierten Bedingungen entwickelt, um nach kürzerer Zeit aussagen über das Alterungsverhalten im praktischen Gebrauch machen zu können. Bei künstlicher Alterung werden Gummiprüfproben

unter verschärften Bedingungen gealtert, um kurzfristig zu Resultaten zu kommen. Im Prinzip erfolgt die Verschärfung der Alterungsbedingungen durch Lagerung bei erhöhter Temperatur und teilweise zusätzlich durch Verstärkung der Einwirkung von Sauerstoff.

- **Chemische Methoden**

Änderung der Netzknotendichte und der Netzknotenstruktur

Die Änderung der Netzbogendichte und der Netzknotenstruktur wurde mehrfach in der Literatur beschrieben. Die thermisch-oxidative Alterung verursacht wegen der thermischen Instabilität der polysulfidischen Netzknoten eine Umwandlung der S_x -Brücken in di- und monosulfidischen Brücken [79]. Die thermische Alterung bewirkt die Erhöhung der Netzbogendichte. Diese Erhöhung ist aber nicht nur auf den Umbau der Netzknotenstruktur zurückzuführen, sondern auch auf zusätzliche neue Bindungen, wie C-C und C-O-C Bindungen.

FT-IR Untersuchungen

FT-IR Untersuchungen sind geeignet um die Alterungsvorgänge anhand bestimmter charakteristischer Oxidationsbanden zu detektieren. Die für Elastomer häufigsten verwendeten Absorptionsbanden für die Oxidation von Polymeren sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst [81].

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Typische Atomgruppe	Zu beobachtendes Phänomen
3450	OH	Erscheinen
1715	ν (C=O)	Erscheinen
3023	C=C	Abnahme
1660	C=C	Abnahme
1325-1250	ν (C-O)	Erscheinen
950-870	OH	Erscheinen

Tabelle 3.4: Die häufigsten Absorptionsbanden für die Oxidation von Polymeren

Die erste Oxidationsstufe kann mit dem Erscheinen der, für –OH Gruppen typische Absorptionsbanden bei 3450 cm⁻¹ und 950-870 cm⁻¹ Wellenzahl sowie der für die C-O Gruppen typische Banden bei 1325-1250 cm⁻¹ detektiert werden. Das Erscheinen einer

Absorptionsbande bei 1715 cm^{-1} In Spektren deutet auf die Bildung von C=O Gruppen hin. Mit dem Erscheinen dieser, für die Oxidation typischen Banden werden gleichzeitig andere Änderungen der Spektren beobachtet. Bei den Dienkautschuken nimmt z.B. die Anzahl der C=C Doppelbindungen ab, was zu einer reduzierten Intensität bei 3023 cm^{-1} und bei 1660 cm^{-1} Banden führt.

- **Kettendynamik**

NMR ^{13}C , ^1H , T_2

Mittels NMR-Untersuchungen wurde die transversale Relaxationszeit (T_2) von mehreren Wissenschaftlern untersucht und bestätigt, dass diese Methode geeignet ist, die Alterungsvorgänge zu verfolgen. Die Untersuchungen zeigen übereinstimmend eine deutliche Abnahme der Relaxationszeit (T_2 -Werte) nach thermisch-oxidativer Alterung.

In dieser Arbeit wird die transversale Relaxationszeit (T_2)-Werte mit ^1H -NMR gemessen. Die Methode wurde in diesem Kapitel in Zusammenhang mit der Bestimmung der Netzbogendichte beschrieben. Die thermisch-oxidative Alterung verursacht eine Verkürzung der T_2 -Werte. Diese wiederum Verkürzung ist auf eine Erhöhung der Kettensteifigkeit und Behinderung der Kettenbeweglichkeit, d.h. auf die Bildung der zyklischen Sulfide sowie auf die Erhöhung der Netzbogendichte zurückzuführen [82, 90].

Glasübergangstemperatur - DSC

Der Glasübergang ist von großer Bedeutung für die Eigenschaften der Polymere. Oberhalb der Glastemperatur (T_g) sind die Polymerketten auch im festen Zustand noch beweglich. Unterhalb von T_g geht aber diese Mobilität verloren. Diese Temperatur ist typisch für jedes Polymer. Die Alterungsvorgänge bewirken eine Verschiebung von T_g . Normalerweise wird eine Erhöhung der T_g beobachtet, was auf einen Anstieg der Kettensteifigkeit und Behinderung der Kettenbeweglichkeit zurückzuführen ist. Dafür ist die Bildung zyklischer Sulfide und die Erhöhung der Netzbogendichte verantwortlich [33, 71]. Eine zehnfache Erhöhung der Netzbogendichte bewirkt normalerweise eine Erhöhung der T_g von $5\text{-}10^\circ\text{C}$ [79].

- **Mechanische Eigenschaften**

Spannungs-Dehnungskurven

Durch die Änderung der Netzknotenstruktur und die Erhöhung der Netzbogendichte zeigen die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate nach thermisch-oxidativer Alterung eine deutliche Verschlechterung [70, 80,]. Die Reißdehnung nimmt deutlich ab und die Spannungs-Dehnungskurven verlaufen steiler. Die Untersuchungen von HAMED und ZHAO [69] zeigen, dass bei den Quellungsergebnissen in der Anfangsphase der Alterung noch kein Oxidationseinfluss aber eine deutliche Abnahme der Reißdehnungswerte zu sehen ist. Dieser Einfluss ist mit dem „Skin-Effekt“ zu erklären. Die Oxidation der Oberfläche ist stark, wodurch diese weniger dehnbar wird. Weil die äußere Haut bei niedrigerer Dehnung bricht, wird dadurch das „krafttragende“ Volumen reduziert und somit erfolgt der Bruch der Probe früher. Gleichzeitig ist eine Erhöhung der Reißfestigkeit zu beobachten. Diese Verstärkung des Materials ist mit der erhöhten Netzbogendichte zu erklären.

Härte

Nach der thermisch-oxidativen Alterung ist meistens eine Verhärtung der Vulkanisate zu beobachten. Die Verhärtung hängt von der Zeit, der Temperatur und den Schwefel-Beschleuniger ab, erfolgt aber nur in Gegenwart von Sauerstoff. Diese Verhärtung ist auf die Erhöhung der Netzbogendichte durch das Entstehen von neuen C-C Bindungen zurückzuführen [70]. Der Umbau des S-Netzwerkes bewirkt nur geringfügige Änderungen der Härte.

4. Ergebnisse

Bei der Untersuchung der Alterung von Elastomeren werden die chemischen Änderungen der Polymermatrix und Netzknotenstrukturen schwerpunktmäßig untersucht. Die hierbei ablaufenden Alterungsvorgänge werden nicht nur durch den chemischen Aufbau des Polymeren, sondern auch durch die Art der Vernetzung beeinflusst. Das Zusammenspiel dieser spezifischen Prozesse führt zwangsläufig dazu, dass Alterungsvorgänge zusammen sich im Ergebnis komplexe zeitabhängige Phänomene darstellen. Die Überlagerung thermisch oder oxidativ ausgelösten Veränderungen an den Polymerketten wie auch Umlagerungen von Netzknoten kann unter statischen Bedingungen wie auch unter zusätzlicher mechanischer Belastung ablaufen, wodurch die Zuordnung der beobachteten Effekte sich deutlich erschwert.

Um diese Einflüsse voneinander zu trennen und ein tieferes Verständnis zu gewinnen werden in dieser Arbeit zunächst nicht vernetzte Polymere, d.h. Rohkautschuke untersucht um anschließend bei den unterschiedlichen vernetzten Rohkautschuken die Änderungen der Netzknotenstruktur und der Vernetzungsdichte zu erfassen. In der ersten Stufe werden die Polymere mit verschiedenen Konstitution und Mikrostrukturen in ungealterten Zustand betrachtet. Dabei werden charakteristische Eigenschaften der Polymeren wie Kettendynamik aber auch spektroskopisch erfassbare Merkmale als Bezugsgrößen ausgesucht. Anschließend sollen die chemischen und physikalischen Änderungen dieser Bezugsgrößen dazu dienen den Beginn wie auch den Verlauf der oxidativen Alterung zu beschreiben. Da oxidative Prozesse von der lokalen Sauerstoffkonzentration abhängen, wurden Rohkautschuke verwendet deren freies Volumen durch die Häufigkeit von Seitengruppen gezielt beeinflusst wird. Dadurch soll einerseits der Diffusion des Sauerstoffs und andererseits die Reaktivität der Kettensegmente variiert werden. Darüber hinaus soll der Sättigungsgrad der Polymere d.h. die Konzentration der Doppelbindungen und sterische Hinderungseffekte chemisch stabiler pendant-groups auf die Alterungsvorgänge beschrieben werden.

Der zweite Schwerpunkt betrifft den Einfluss der Vernetzung auf das Alterungsverhalten. Dieser Vorgang wird durch die Mikrostruktur der Polymere dahingehend beeinflusst, dass die Struktur der Schwefelbrücken unterschiedlich ist. Dadurch werden auch die Eigenschaften der entstehenden Netzwerke, d.h. Netzbogendichte und die Netzknotenstrukturverteilung variiert. Diese Einflüsse werden in Kapitel Vernetzung (Kapitel 4.2) zusammengefasst. Zu

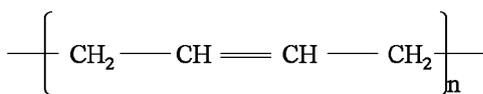
diesem Kapitel gehören die Variationen des Vernetzungssystems, wobei auch die Möglichkeit besteht auf die entstehenden Netzknoten und damit auch auf das Alterungsverhalten der Elastomere einzuwirken.

Um die Einflüsse besser interpretieren zu können müssen sowohl die Ausgangszustände der Polymere (Kapitel 4.1) als auch die Ausgangszustände der Elastomere (Kapitel 4.3) definiert werden und danach können die, während der thermisch- (Kapitel 4.4) oder thermisch-oxidativen Alterung (Kapitel 4.5) aufgetretene Änderungen festgestellt und zusammengefasst werden.

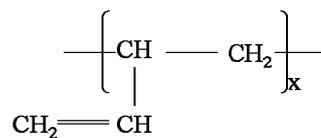
4.1 Charakterisierung der Polymere

4.1.1 Rohkautschuke

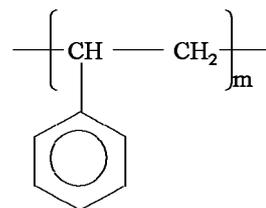
Für die Untersuchungen wurden Polydiene mit unterschiedlicher Konstitution so ausgewählt um Einflussfaktoren wie Gehalt an Doppelbindungen, Isomerie der Kettensegmente, Mikrostruktur und nichtreaktive Nachbargruppen auf die Alterung herausarbeiten zu können. Als Referenz für die besonders schwache Alterungsbeständigkeit wurde NR und zusätzlich Poly(ethylen-co-propylen) EPDM, als überwiegend gesättigtes Polymer mit voraussichtlich hoher Oxidationsstabilität eingesetzt. In Abbildung 4.1 dargestellt sind die repräsentativen Kettensegmente der ausgewählten Rohpolymere.



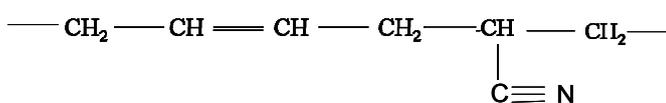
a) Butadien
mit 1,4-Verknüpfung



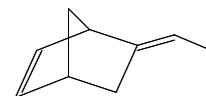
b) Butadien
mit 1,2-Verknüpfung



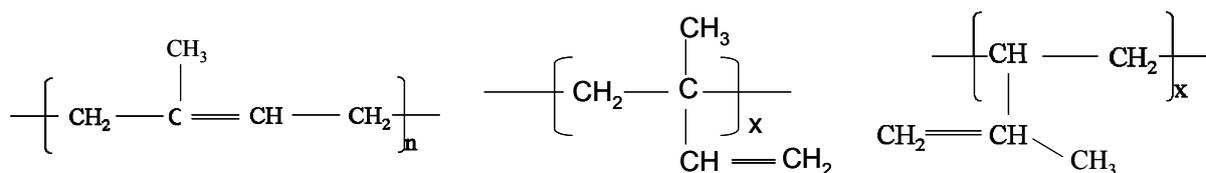
c) Styroleinheiten



d) Nitril-Butadien Kautschuk



e) EPDM mit
Ethylnorbornen



f) Polyisopren
mit 1,4-Verknüpfung

g) Polyisopren Einheiten
mit 1,2-Verknüpfung

h) Polyisopren
mit 3,4-Verknüpfung

Abbildung 4.1: Struktureinheiten der verwendeten Kautschuke

Es wurden BR mit verschiedenen Vinylanteil und SBR mit verschiedene Vinyl- und Styrolanteile ausgesucht. Bei den SBR wurden die Polymere so ausgewählt, dass mit variiertem Styrolgehalt der Vinylgehalt konstant oder bei variiertem Vinylgehalt der Styrolgehalt konstant gehalten wurde. Die verwendeten Polymere und deren Zusammensetzungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der verwendeten Polymeren

	Vinyl		Styrol	Dichte
	Gew%		Gew%	g/cm ³
BR_2	2		-	0,91
BR_10	10		-	0,91
BR_20	20		-	0,91
SBR_18	18		8	0,93
SBR_25	25		25	0,93
SBR_50	50		25	0,93
SBR_271	27		10	
SBR_272	27		21	
SBR_273	27		30	
SBR_45	45		21	
SBR_63	63		21	
EPDM	Ethylene	Propylene	Dien (ENB)	Dichte
	55	41	4	0,95
NR	-			0,91

4.1.2 Kettendynamik

Es ist davon auszugehen, dass die Konstitution von Polymerketten deren molekulare Dynamik bestimmt und jede Änderung der Struktur der Ketten wiederum zu einer Änderung der Kettenbeweglichkeit und -dynamik führt, die als Gradmesser der Intensität des Alterungsprozesses genutzt werden kann. In dieser Arbeit wurde die über NMR Messungen ermittelte transversale Relaxationszeit (T_2) genutzt und mit der Glasübergangstemperatur (T_g) korreliert.

In Abbildung 4.2 stellen die NMR-Messkurven von BR den Zerfall der Magnetisierung dar. Die Messkurven zeigen einen Verlauf der von der Konzentration der 1,2-Butadieneinheiten abhängt. Der erste Teil der Kurven besteht aus einem „Gauss-Anteil“, der sich über einen breiten Relaxationszeitbereich erstreckt, in welchem die Magnetisierung am Anfang sehr langsam abfällt. Dieser Verlauf ist mit unterschiedlicher Ausprägung bei allen Proben zu beobachten und daher typisch für unvernetzte Polymere. Er liefert Informationen über die physikalischen Verhakungen der Polymerschmelze. Der langsame Abfall der Kurven weist auf längere Kettensegmente zwischen zwei Verhakungen, d.h. auf eine niedrigere physikalische Verhakungsdichte hin.

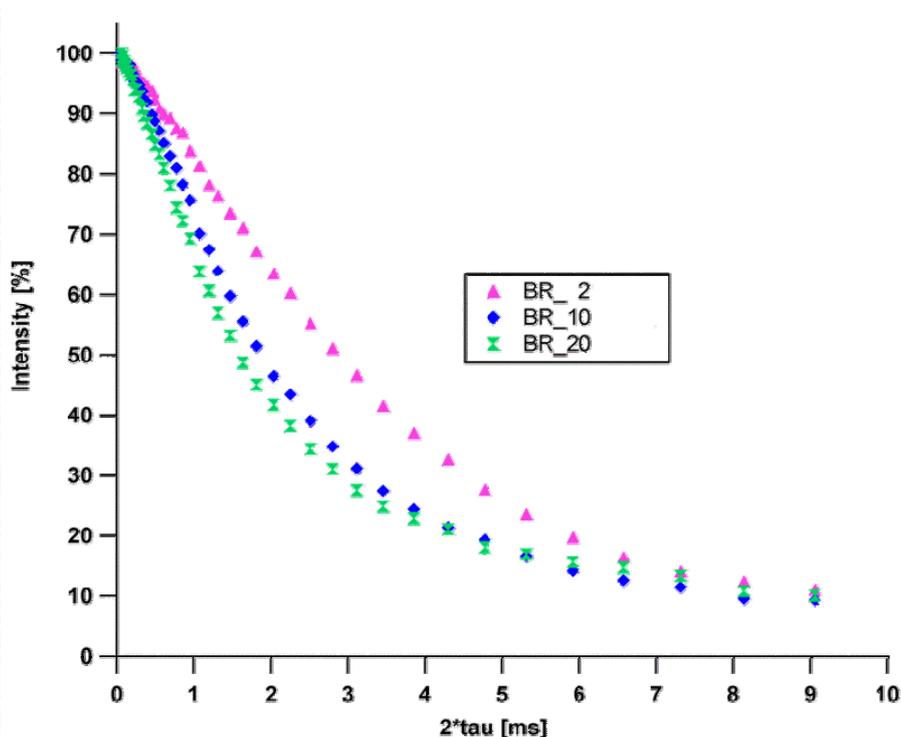


Abbildung 4.2: Einfluss der 1,2-Einheiten auf den Verlauf der NMR-Messkurven der BR

Die in Abbildung 4.3 eingefügte Vergrößerung der Messkurven zeigt den Anfangsbereich der Relaxation. Hieraus ist zu sehen, dass durch die seitenständigen 1,2-Butadieneinheiten das ausgeprägte Plateau signifikant verkürzt wird und die Steigung der Kurven kontinuierlich erhöht wird. Damit ist mit zunehmendem Vinylanteil eine Abnahme des Gaussanteils zu beobachten.

Oberhalb dieses Bereichs werden die Kurven durch einen exponentiellen Abfall der Magnetisierung beschrieben. Bei hohen Relaxationszeiten konvergieren die Messkurven zu einem Grenzwert der dem Beitrag freier stark beweglicher Ketten bzw. Kettenenden entspricht

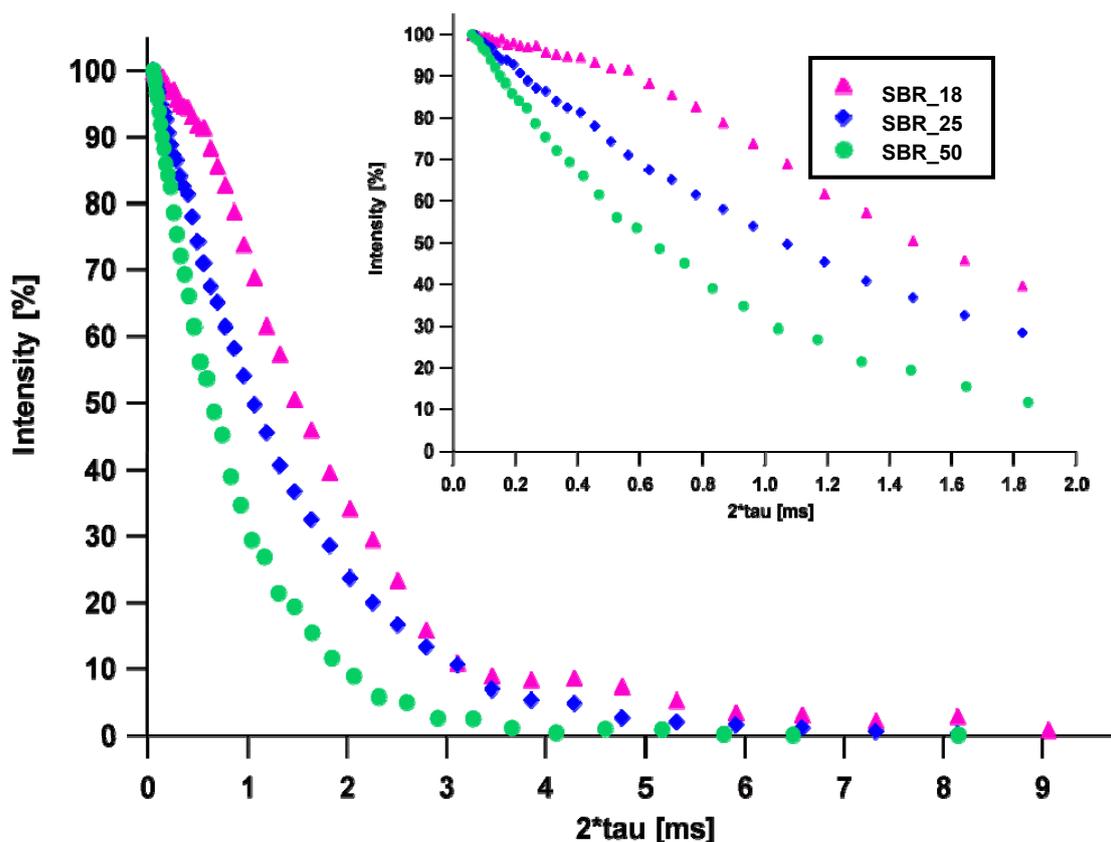


Abbildung 4.3: Einfluss der 1,2 Einheiten auf den Verlauf der NMR-Messkurven bei SBR

Die Gruppe der SBR zeichnet sich im Vergleich zu den BR durch deutlich niedrige T_2 -Werte und damit verbunden einen kürzeren Gaußanteil der Kurven aus. Selbst geringe Änderungen des Styrolgehaltes tragen zu einer Minderung der T_2 relaxationszeit bei. Bei konstantem Styrolgehalt wird tendenziell ein ähnlicher Einfluss durch die seitenständigen 1,2 Butadieneinheiten verzeichnet wie in der Gruppe der Polybutadiene. Der von den Styrolgruppen bedingte Unterschied in der Kettendynamik geht eindeutig aus der

Vergrößerung der Messkurven (kleines Bild) hervor, die zeigt, dass die Magnetisierung nach $t=2$ ms je nach Mikrostruktur auf ~40%, ~30% und ~15% abfällt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 zusammengefasst. Deutlich erkennbar ist bei BR wie auch SBR die lineare Abnahme der T_2 Werte als Funktion des 1,2-Butadienanteils im Polymeren und die geringere Steigung in der Gruppe der SBR- Copolymere. Die Relaxationszeit fällt mit der Zunahme der Vinylanteil in dieser Serie von ~4 ms (bei 2% Vinyl) auf 2 ms (bei ~20% Vinyl). Es ist festzustellen, dass die T_2 -Zeiten in der Abhängigkeit des Vinylanteils von den verschiedenen SBR-Serien sich leicht in der Steigung unterscheiden, jedoch niedrigere Steigung aufweisen als die BR-Serie. Die Steigung erhöht sich mit der Zunahme des Styrolanteils. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Erhöhung des Styrolanteils die Abnahme der Relaxationszeit bewirkt. Diese Abnahme ist aber mit der Zunahme des Styrolanteiles von 20% (von 10% auf 30%) ausgeprägt niedriger, als bei der BR Serie. Bei der SBR-Serie mit konstantem Vinylanteil ist eine Abnahme von 0,5 ms zu erkennen. Dieser Wert ist viermal geringer als bei der BR-Serie, wobei die Abnahme der T_2 beträgt 2 ms bei der Änderung der Vinylanteil von ~20%.

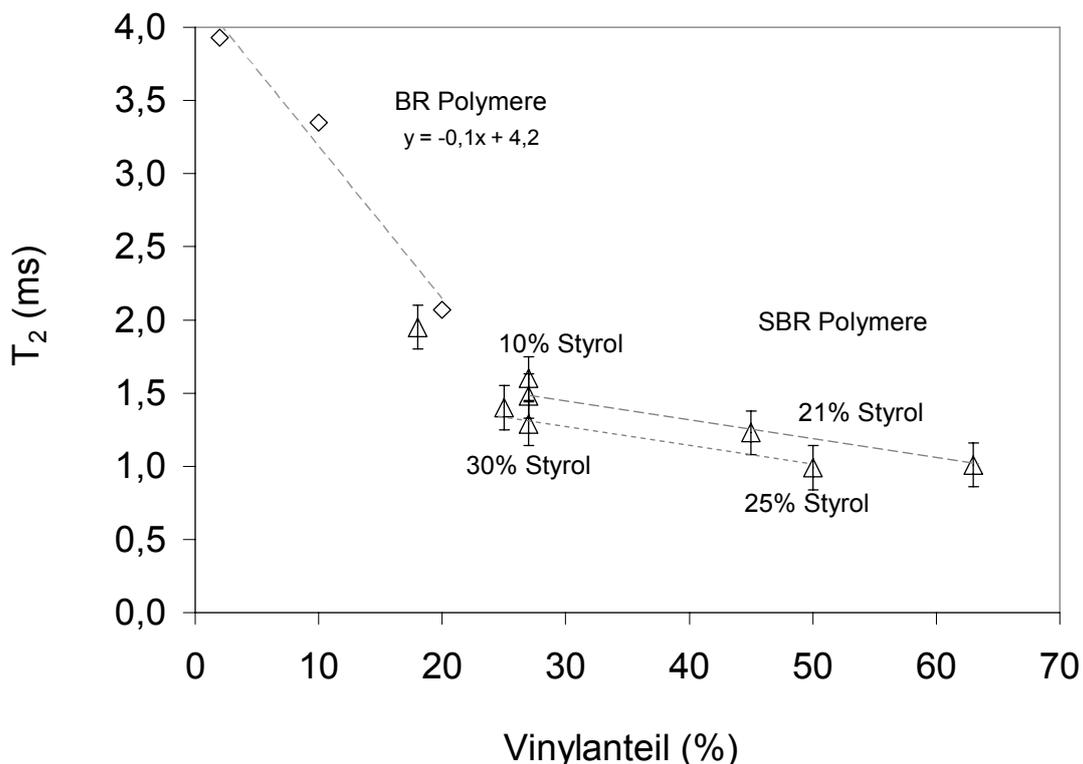


Abbildung 4.4: Einfluss der Mikrostruktur auf die T_2 -Werte von BR (◇) und SBR (△) Polymeren

Es ist festzustellen, dass die Zunahme des Vinylanteiles eine Abnahme des Gaussanteiles und die Erhöhung des exponentiellen Anteiles verursacht. Auch die Relaxationszeiten zeigen

eine sinkende Tendenz mit der Erhöhung des Anteils der Seitengruppen. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Die niedrigere Beweglichkeit bei den Polymeren mit einem höheren Anteil an Seitengruppen ist durch Versteifungseffekte zu erklären, welche die Translations- und Rotationsbewegungen behindern. Die T_2 Relaxationszeit wird nach Doolittle mit dem Energieniveau der freien Volumina interpretiert. Die Kettensegmente können von einem Energieniveau auf ein anderes gelangen, falls der Kettenquerschnitt dies ermöglicht [2][5]. Diese Faktoren sind natürlich abhängig von der Polymermikrostruktur [10]. Die Änderung der Mikrostruktur verursacht eine Änderung des Kettenquerschnittes und der Kettenbeweglichkeit und damit der Relaxationszeit [1][7][5].

Tabelle 4.2: Auswertung der NMR Messkurven und T_g Werte von Roh-Polymeren

	T_2	Gaussanteil	T_g
Rohpolymer	(ms)	(%)	(°C)
BR_2	3,93	60	-104,44
BR_10	3,35	48	-91,30
BR_20	2,07	31	-78,36
SBR_18	1,95	88	-69,00
SBR_25	1,40	73	-46,31
SBR_50	0,99	3	-18,00
SBR_271	1,60	48	-62,33
SBR_272	1,48	42	-52,49
SBR_273	1,29	40	-38,94
SBR_45	1,23	36	-42,54
SBR_63	1,01	32	-22,48
EPDM	0,48	0	-48,67
NR	3,84	94	-59,55

In der Abbildung 4.5 ist der Gaussanteil in Abhängigkeit des Vinylgehalts dargestellt. Bei der BR Polymeren ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Gaussanteils in Abhängigkeit des Vinylanteils. Mit 2% Vinyl beträgt der Gaussanteil ~60% der Intensität, bei 10% Vinylanteil nimmt dieser Wert auf 48% ab und bei 20% Vinyl ist er nur noch bei 31% Gaussanteil.

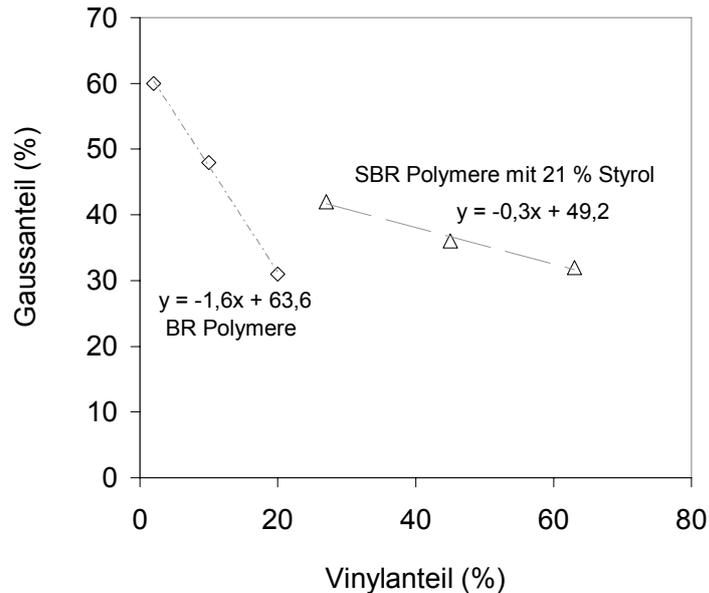


Abbildung 4.5: Einfluss der Vinylanteil der Polymere auf den Gaussanteil der NMR Messkurven

Bei der SBR ist diese Abhängigkeit nicht so deutlich ausgeprägt. Hierbei kann außer der Mikrostruktur auch die Konstitution des Polymers, d.h. Styrolanteil, variiert werden. Der Styrolgehalt des Polymers zeigt auch einen starken Einfluss auf die Messkurven. Allerdings wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich ist, bewirkt bei konstantem Styrolanteil (21%) die Änderung der Mikrostruktur auch eine lineare Abhängigkeit vom Vinylgehalt. Hierbei ist die Steigung aber deutlich niedriger, als dies bei den BR Polymeren der Fall war. Diese niedrigere Steigung kann mit der Anwesenheit der Styrolgruppen erklärt werden, die einerseits selber einen Versteifungseffekt auf die Polymerkette ausüben und dadurch die Beweglichkeit verhindern. Andererseits die entstehenden Wechselwirkungen durch die Erbreitung der Kettenquerschnitt reduziert werden.

Um die Aussagen der NMR-Relaxationsmessungen zu erhärten, wurde die T_g der Polymere mittels DSC-Messungen bestimmt. Sie hängt von der Flexibilität der Ketten und damit von der Konformationsenergie einer Bindung ab. Daher kann man erwarten, dass die Glastemperatur von der Konformationsenergie und den Anteilen aller Bindungen abhängt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 zusammengefasst. In der Abhängigkeit der Seitengruppen ist allgemein eine Zunahme der T_g zu sehen. Die verschiedenen Seitengruppen haben unterschiedlich starke Einflüsse auf die T_g -Verschiebung. Mit zunehmendem Vinylanteil bei dem BR Polymere besitzt die Erhöhung der T_g eine Steigung von 1,4. Bei der SBR Polymere mit konstantem Styrolanteil (21%) aber mit zunehmendem Vinylanteil wird diese Zunahme geringer (Steigung von 0,8).

Deutlicher werden die Effekte in der Auftragung der T_g als Funktion des Vinylanteils der Copolymeren. Die Gleichwertigkeit der T_2 -Werte in Tabelle 4.2 und der T_g -Werte in Abbildung 4.6 in Abhängigkeit von dem Vinylanteil unter Beweis gestellt. Es ist deutlich festzustellen, dass beide Parameter eine lineare Abhängigkeit vom Vinylanteil zeigen. Für die Änderung der T_g Werte in Abhängigkeit von dem Vinylanteil ist die gleiche Tendenz mit einem gegenläufigen Verlauf zu erkennen. Die BR-Serie besitzt die höchste Steigung, d.h. die stärkste Zunahme der T_g mit zunehmendem Vinylanteil.

Bei den SBR-Serien ist auch in diesem Fall die Abnahme der Steigung mit abnehmendem Styrolanteil zu erkennen. Die ähnliche Tendenz der Änderungen diesen zwei Parametern zeigen, dass die zwei Methode miteinander sehr gut korrelieren.

Bei den BR ist diese Verschiebung der T_g , ausschließlich auf die Vinylgruppen, d.h. auf die Mikrostruktur zurückzuführen. Im Gegensatz zu den BR kann bei dem SBR außer dem Vinylanteil auch noch der Styrolgehalt variiert werden. In Abbildung 4.6 zeigt sich auch dass der Styrolgehalt auf die Kettenbeweglichkeit auswirkt und dadurch wird die Steigung der T_g -Änderung von dem Styrolgehalt auch beeinflusst, z.B. für SBR mit 25% Styrolgehalt ist eine Steigung von 1,13 und mit 21 % Styrolanteil ein wenig flachere Steigung von 0,83 zu sehen.

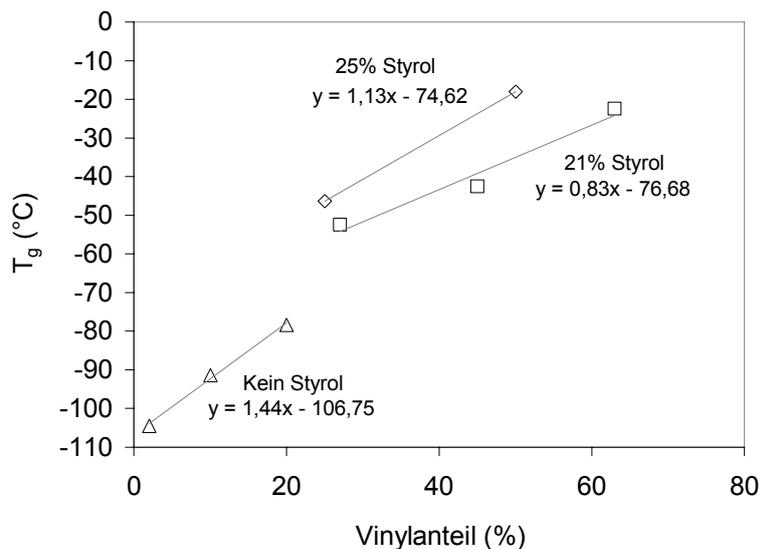


Abbildung 4.6: Einfluss der Vinylgehalt auf die T_g von BR (Δ) und SBR (\square , \diamond) Polymeren

Auch die Variation des Styrolgehaltes bei konstantem Vinylanteil zeigt eine lineare Abhängigkeit in Abbildung 4.7. Die Extrapolation dieser linearen Abhängigkeit zu 0 % Styrolanteil ergibt einen Wert von ca. -75 °C. Nahezu der gleiche Wert kann aus der Extrapolation der BR Abhängigkeit vom Vinylgehalt in Abbildung 4.6 vorhergesagt werden. Diese Übereinstimmung bestätigt die als linear angenommene Abhängigkeit der T_g in Bezug auf den Vinyl-, bzw. Styrolanteil.

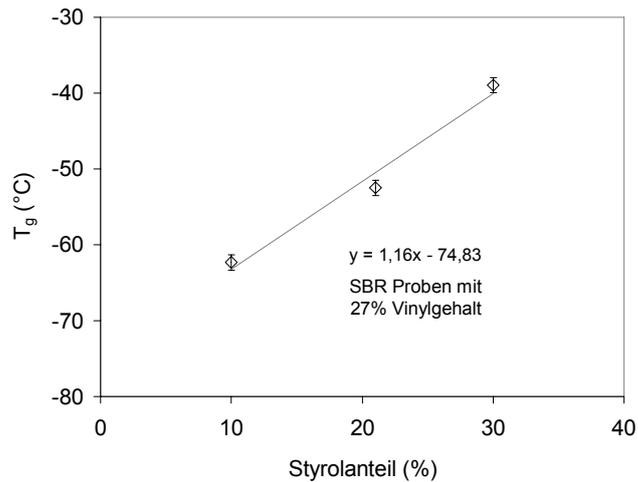


Abbildung 4.7: Einfluss des Styrolgehalts auf die T_g von SBR Polymeren

Die Korrelation der Messergebnisse zwischen den beiden Methoden ist in Abbildung 4.8 dargestellt, wobei die T₂-Werte in Abhängigkeit von T_g aufgetragen sind. In Anwesenheit von Styrolgruppen ändert sich die Korrelation, d.h. bei gleicher Zunahme der Doppelbindungskonzentration ergibt sich eine geringere Verschiebung der T_g. Dieser Einfluss entsteht überwiegend durch die Styrolgruppen und wird als „innere Weichmachung“ bezeichnet.

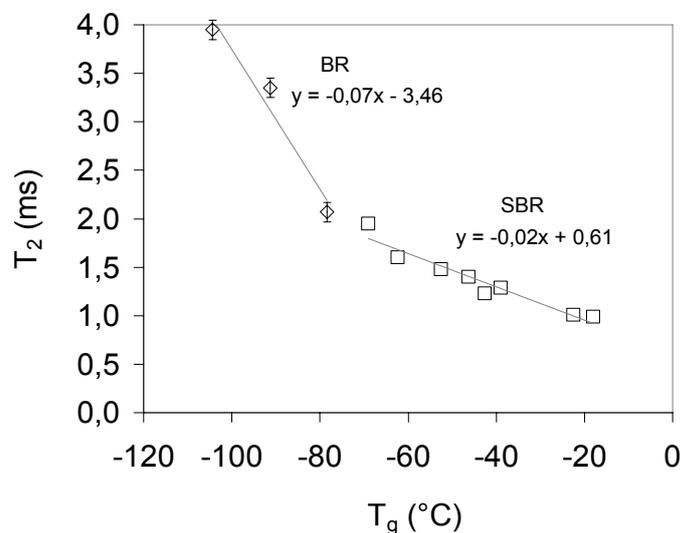


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der T₂-Werte von der T_g bei BR (◇) und SBR (□) Polymeren

Die Ergebnisse zeigen, dass die Mikrostruktur die Kettenbeweglichkeit der Polymere stark beeinflusst. Diese wird durch die Seitengruppen stark reduziert. Bei der NMR-Relaxationszeitmethode wird deshalb sowohl eine Abnahme der T₂ Relaxationszeit, wie auch die Abnahme des Gaussanteiles der Messkurven beobachtet. Die DSC Ergebnisse

bestätigen mit einer Erhöhung der T_g die T_2 Werte. Die Änderungen bei den BR Kautschuken sind ausschließlich auf den Einfluss der Vinylgruppen d.h auf die Mikrostruktur zurückzuführen. Die Verschiebungen der T_2 und T_g Werte sind hier größer der Einfluss von der Konstitution (Styrol-) und der Mikrostruktur (Vinyl-Gruppen) im Fall der SBR Polymere zusammen.

4.1.3 FT-IR Spektroskopie

Der chemische Aufbau der Polymere ist grundlegend für die Charakterisierung der Alterungsvorgänge. Somit ist eine eingehende Beschreibung der Zusammensetzung erforderlich. Diese wurde mittels FT-IR Spektroskopie durchgeführt. Die weitere Interpretation der Banden wird in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Zuordnung der typischer Bande von Polymeren

Wellenzahl (cm^{-1})	Atomgruppe
2922	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$ asymmetrische Streckschwingung
2852	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$ asymmetrische Streckschwingung
1463	CH_2 Deformationsschwingung
1377	CH_3 Deformationsschwingung
722	CH_2 Waggingschwingung
3300-3150	OH-Gruppe
3005	$\nu(\text{C-H})$. Streckschwingung der C-H Bindungen
2915 2955-2922	$\nu(\text{C-H})_{\text{as}}$
2844 2878-2835	$\nu(\text{C-H})_{\text{sy}}$
1640 1665-1430	Adsorptionsgebiet der C=C-Streckschwingungen
1494 1500-1430	C-C-Schwingungsformen von Aromaten
1450 1440	$\delta(\text{CH}_2)$ rocking
1312 1315	C-O Streckschwingung
966 970	trans-Butadien CH wagging
911 910-660	Substitutionsmusterbanden C-H Deformationsbewegungen aus der Ringebene heraus
910	$=\text{CH}_2$ wagging (Vinyl)
734	1.4-cis-Butadien
699 680	Styrol aromatischer Ring

Das einfachste Spektrum zeigt erwartungsgemäß EPDM in Abbildung 4.9 mit typischen Banden für die CH₂- und CH₃-Gruppen. Bei der Wellenzahl 2922 cm⁻¹ ist $\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$ asymmetrische Streckschwingung der CH₂ Gruppen zu detektieren. 2852 cm⁻¹ $\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$ asymmetrische Streckschwingung. Die Bande bei 1463 cm⁻¹ zeigt die Intensität der Deformationsschwingung der CH₂. Auch die Bande bei 722 cm⁻¹, zeigt die Intensität der Waggingschwingung der CH₂ Gruppen. Die Deformationsschwingung der CH₃ Gruppen ist bei 1317 cm⁻¹ Wellenzahl zu erfassen.

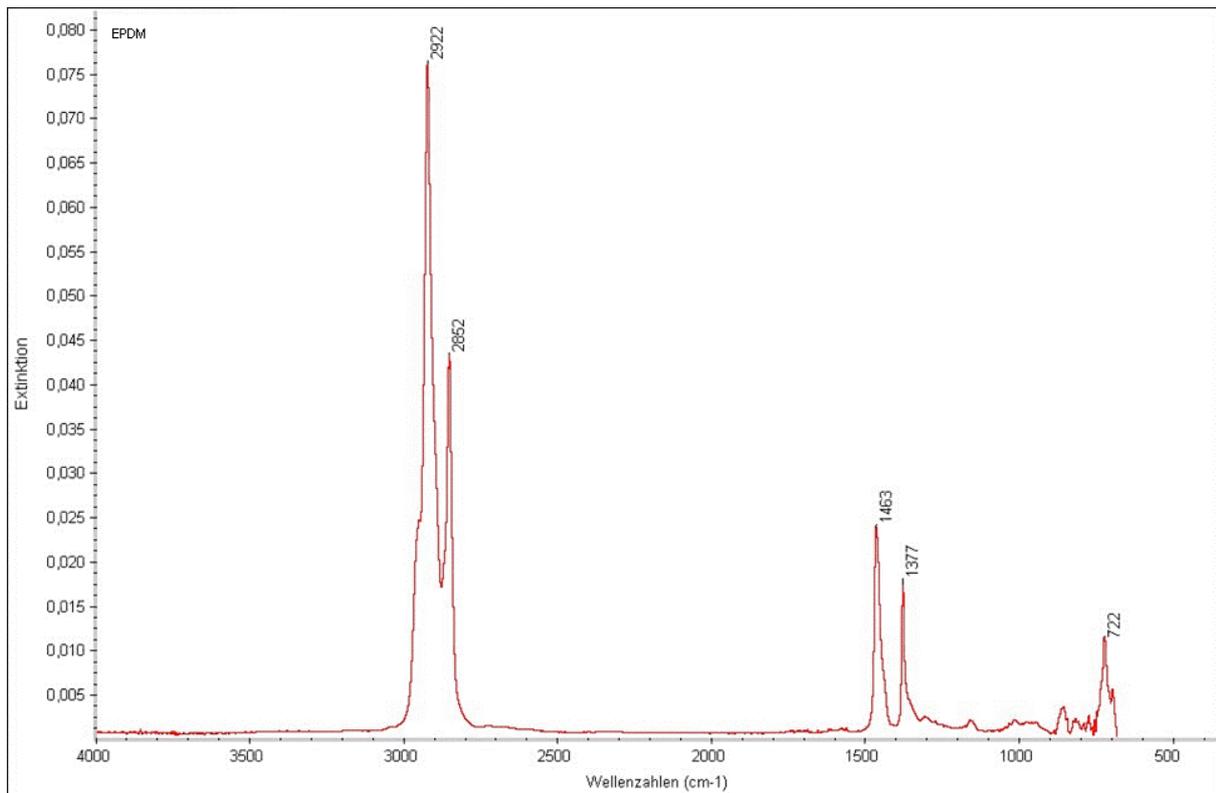


Abbildung 4.9: ATR Spektrum von EPDM

Die SBR-Polymere zeigen ein ganz anderes Spektrum, in dem auch typische Banden für Aromaten (700 cm^{-1}) und Doppelbindungen ($1640\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$) zu sehen sind. Die Abbildung 4.10 zeigt ein typisches Spektrum für die SBR-Polymere mit unterschiedlichem Vinyl- und Styrolgehalt. In diesen Spektren erscheinen die gleichen charakteristischen Banden. Mit zunehmendem Vinylanteil ist eine höhere Intensität der Vinylbande bei der Wellenzahl 911 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Dazu ergibt es sich eine gegenläufige Änderung der für Trans-Butadien Einheiten typischen Bande bei 966 cm^{-1} , wobei mit zunehmendem Vinylgehalt eine abnehmende Intensität dieser Bande zu beobachten ist.

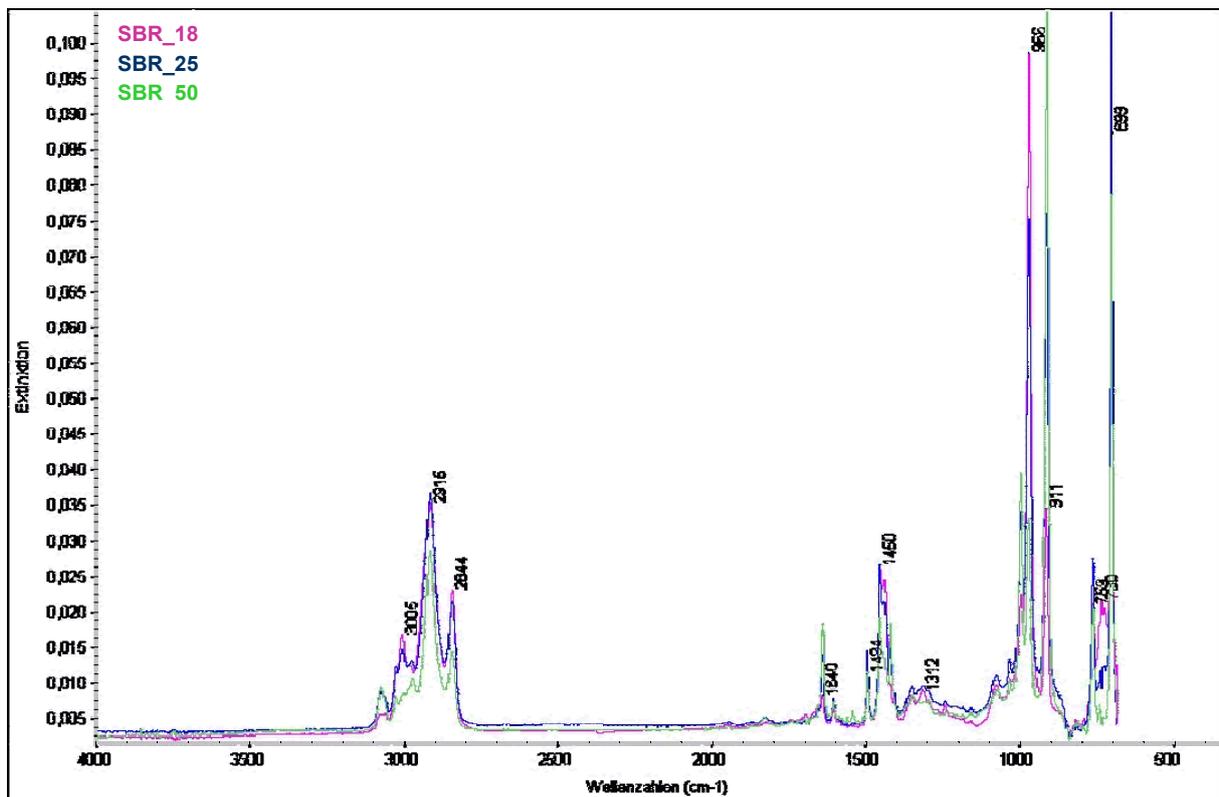


Abbildung 4.10: ATR Spektrum der SBR-Polymere mit 18 % (rot), 25 % (blau), 50 % (grün) Vinylanteil

Der Strukturunterschied ist anhand der Bande der CH-wagging-Schwingung der 1,4- trans-Butadieneinheiten (964 cm^{-1}) zu beobachten. Mit zunehmendem Vinylanteil des Kautschuks ist eine Abnahme dieser Bande zu sehen. zeigt die Spektren von BR mit verschiedener Mikrostruktur, d.h. mit unterschiedlichem Vinylgehalt. Wesentliche Intensitätsunterschiede der cis-Butadien-Bande bei 734 cm^{-1} sind für die BR-Copolymere typisch. Der höchste Wert ist bei dem BR Probe mit 10 % Vinylanteil und der niedrigste Wert ist bei der BR Probe mit 20% Vinylanteil zu beobachten.

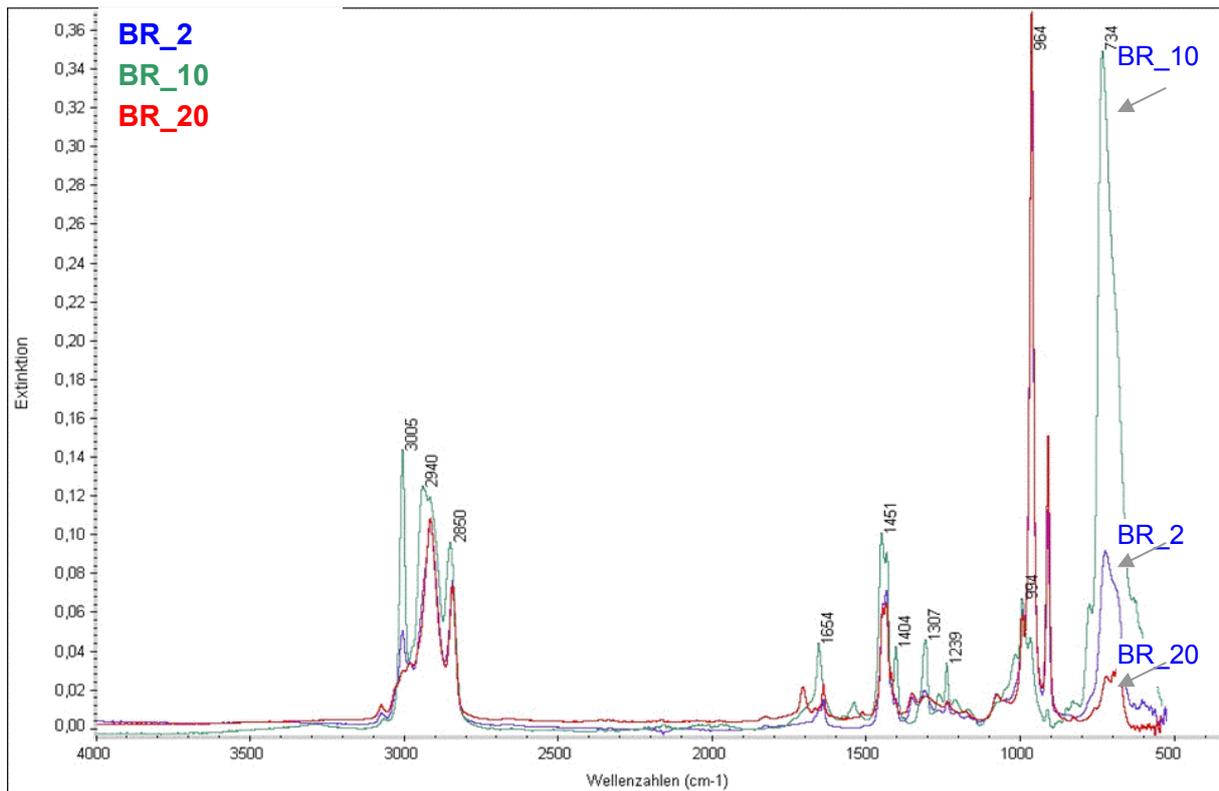


Abbildung 4.11: ATR Spektrum der BR-Polymere mit 2%-, 10%-,20 % Vinylanteil

4.2 Verlauf der Vernetzungsreaktionen

Die Eigenschaften der Elastomere, wie im Kapitel 3 beschrieben, können durch die Art der Vernetzung und durch die Netzknotenstruktur, d.h. durch das Vernetzungssystem beeinflusst und eingestellt werden. Außer dem Vernetzungssystem und der Polymermatrix beeinflusst die Temperatur und die Vernetzungszeit diesen komplexen Vorgang. Weiterhin müssen die Konzentration des Vernetzungssystems und das Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis berücksichtigt werden, um den Ausgangszustand vernetzter Kautschukproben vor der Alterung hinsichtlich Vernetzungsdichte, Netzknotenstruktur, Kettendynamik sowie der physikalischen Eigenschaften zu beschreiben. Im Folgenden wird der Einfluss der bestimmenden Prozessparameter auf diese Eigenschaften der Netzwerke beschrieben.

4.2.1 Einfluss der Vernetzungstemperatur

Die Schwefelvernetzung ist ein komplexer, aus mehreren Reaktionen bestehender Vorgang. Jede Vernetzungsreaktion hat eine eigene Reaktionskinetik und Aktivierungsenergie, die von der Temperatur abhängig und für jedes Polymer verschieden ist. Die Temperaturabhängigkeit ist aus dem Vergleich der Vernetzungsisothermen von SBR_50 zu erkennen. Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine Verkürzung der Inkubationsphase, sowie eine größere Vernetzungsgeschwindigkeit und ein höheres Drehmoment, was einen Anstieg der Vernetzungsdichte anzeigt. Weiterhin ist eine Abnahme der Steigung der Nachvernetzung zu beobachten.

In der Vernetzungsphase erfolgt die Bildung der Netzknoten schneller bei höheren Temperaturen. Bei SBR_50 werden nach der Vernetzungsphase in einem langsamen Prozess Netzknoten weitergebildet, wodurch die Vernetzungsisotherme stetig steigt (Marching Modulus). Dieser Prozess ist typisch für eine Folgereaktion die eine geringere Reaktionsgeschwindigkeits-konstante für die Netzknotenbildung aufweist. Diese Reaktion wirkt auch einem Netzknotenabbau entgegen. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Bildung von Netzknoten schneller als deren Abbau, deswegen ist eine stärkere Zunahme des Drehmomentes zu erkennen. Bei höheren Temperaturen wird aber dieses Gleichgewicht zwischen Netzknotenbildung und Netzknotenabbau wegen der thermischen Instabilität der Netzknoten in die Richtung des Abbaus verschoben. Diese Verschiebung des Gleichgewichtes führt zu einer langsamen Zunahme des Drehmomentes.

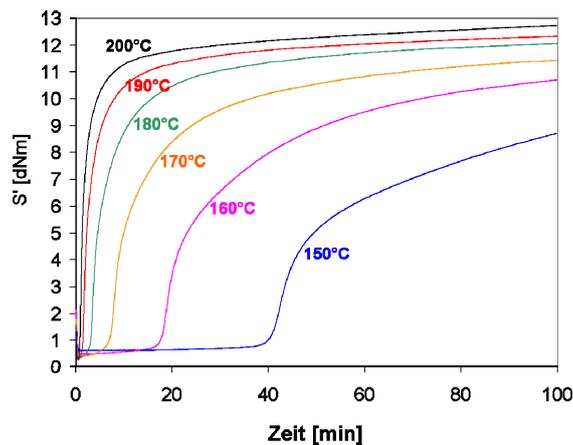


Abbildung 4.12: Verlauf der Vernetzung des SBR_50 Mischung bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 4.13 ist die exponentielle Abnahme der Inkubationszeit (t_i) mit der Vernetzungstemperatur aufgeführt. Die Reaktionen der Inkubationsphase d.h. die Zersetzung des Beschleunigers, die Bildung des Zink-Beschleuniger-Komplexes und die Bildung von Netzknottenvorstufen laufen bei höheren Temperaturen schneller ab, wodurch die Vernetzung früher einsetzt.

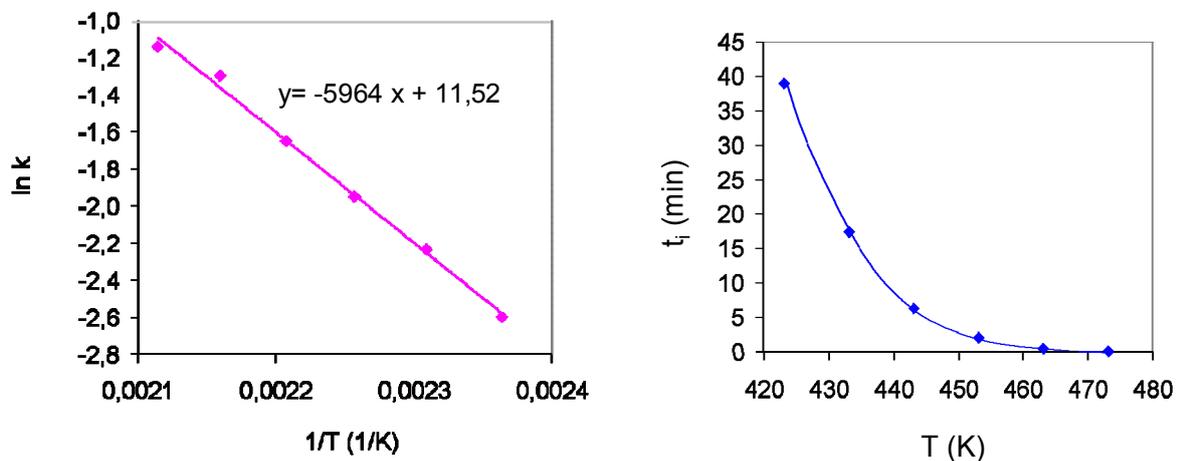


Abbildung 4.13: Auswertung der Vernetzung des SBR_50 Mischung bei verschiedenen Temperaturen

Die kinetische Auswertung erfolgt in Annahme, dass die Vernetzungsreaktion erster Ordnung ist. Das korrespondierende dargestellte Arrhenius Diagramm ergibt einen eindeutig linearen Zusammenhang. Zwischen den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante (k) und der reziproken Temperatur aus der Steigung ergibt sich eine Aktivierungsenergie (E_a) von 49,5 kJ/mol für die Schwefelvernetzung dieser SBR_50 Mischung.

4.2.2 Einfluss der Konzentration des Vernetzungssystems (Schwefel - Beschleuniger-Verhältnis)

Auswertung der Vernetzungskinetik

Durch Erhöhung der Konzentration des Vernetzungssystems wird ein Anstieg der Vernetzungsdichte hervorgerufen. Das Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis wurde konstant gehalten um den Effekt für verschieden Polymere vergleichen zu können.

In Abbildung 4.14 sind die bei 160°C aufgenommenen Vernetzungsisothermen für SBR_25 und BR_2 in Abhängigkeit der Konzentration des Vernetzungssystems dargestellt.

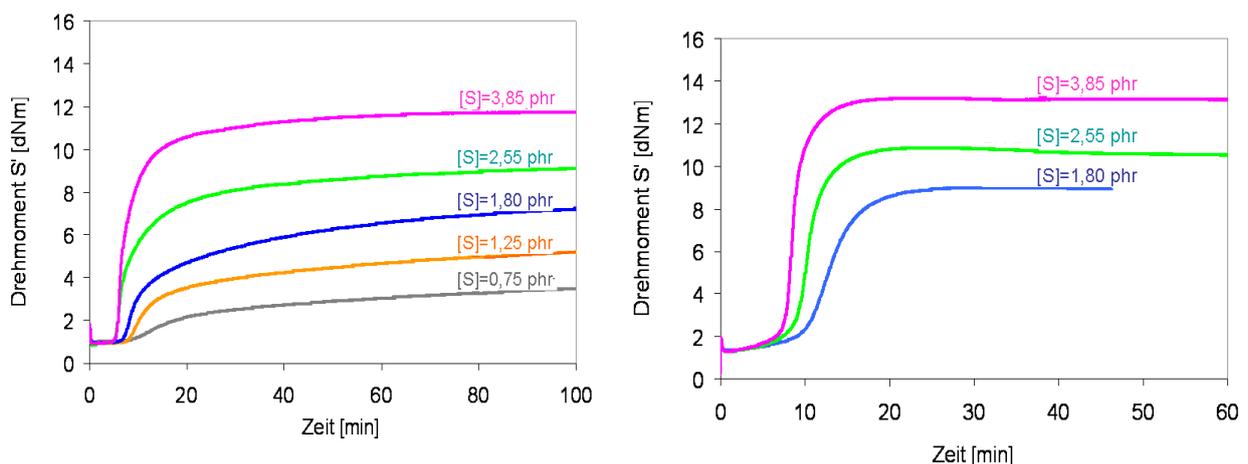


Abbildung 4.14: Verlauf der Vernetzung des SBR_25 (links) und BR_2 Mischungen (rechts) mit verschiedenen S Konzentrationen bei 160°C

Die Erhöhung der Konzentration des Vernetzungssystems verursacht in beiden Systemen eine Abnahme der Inkubationszeit, eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit sowie eine Erhöhung der entsprechenden Vernetzungsdichte.

Die Verkürzung der Inkubationszeit ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Interessanterweise zeigen die BR Mischungen bei der gleichen S-Konzentration eine um 3-4 Minuten längere Inkubationsphase. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Inkubationsphase mit erhöhter S-Konzentration bis zur 2,55 phr Schwefel abnimmt und danach einem Grenzwert zustrebt. Die Abbildung 4.15 weist bei beiden Kautschuktypen auf eine ähnliche Änderung der Inkubationsphase in der Abhängigkeit der Schwefelkonzentration hin. Der lineare Bereich der Inkubationszeitabnahme in der Abhängigkeit der Schwefelkonzentration entspricht bei SBR_25 der Gleichung $y = -2,4 + 10,6x$ und bei BR der Gleichung $y = -2,1 + 13,1x$. Die Abnahme

der Inkubationsphase zeigt, dass durch die erhöhte Konzentration des Schwefels die Bildung von Netzknottenvorstufen begünstigt wird. Die Unterschiede in der Inkubationszeit sind über Strukturunterschiede der Polymere zunächst nicht zu erklären.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzung zeigt bei beiden Systemen einen ähnlichen exponentiellen Verlauf. Bei den zwei verschiedenen Polymertypen weisen die Vernetzungsisothermen auf unterschiedliche Reaktionskinetik hin. Während die SBR-Mischungen ein Marching Modulus zeigen, ist bei den BR-Mischungen eine leichte Reversion zu sehen. Mit zunehmender Schwefelkonzentration ist diese Reversion stärker zu beobachten.

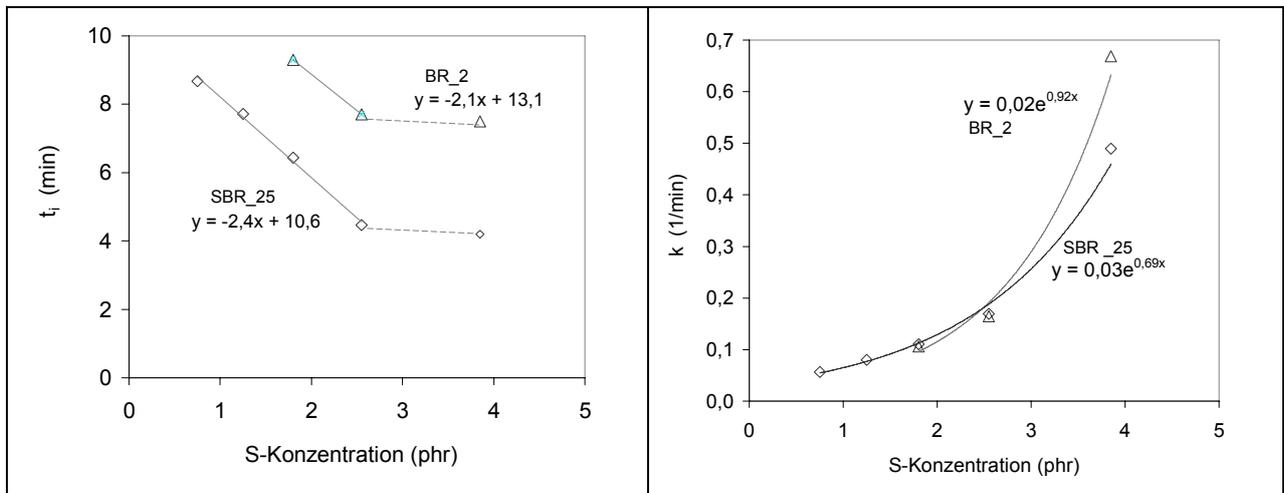


Abbildung 4.15: Auswertung der Vernetzungskinetik der Mischungen SBR_25 und BR_2: a.) Inkubationszeit, sowie b.) Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) in Abhängigkeit von der S-Konzentration

Die Steigung der Vernetzungsgeschwindigkeit zeigt bei beiden Polymertypen eine ähnliche exponentielle Abhängigkeit von der Schwefelkonzentration. Die Vernetzungsgeschwindigkeit (k) nimmt allerdings mit steigender Schwefelkonzentration bei BR etwas stärker zu, was auf die höhere Konzentration allylischer Protonen, die als Reaktionszentren bei der Vernetzung von BR zur Verfügung stehen, zurückgeführt werden kann. Durch den Anstieg des Drehmomentes wird gleichzeitig auch der Anstieg der Vernetzungsdichte angedeutet. Auch hier wirkt sich die höhere Konzentration an Allylprotonen im BR gegenüber SBR als ein für den Reaktionsumsatz entscheidendes Kriterium aus.

Charakterisierung des Netzwerkes mittels Kettendynamik

Die Erhöhung der Vernetzungsdichte beeinflusst die Kettendynamik der vernetzten Referenzproben. Vergleichende NMR Relaxationszeitmessungen zeigen mit höherer S-Konzentration eine Verschiebung der Messkurven zu kürzeren Relaxationszeiten. Durch den erhöhten Vernetzungsgrad werden die Kettensegmente zwischen zwei Netzknoten verkürzt und dadurch Rotations- und Translationsbewegungen der Netzbogen eingeschränkt. Diese Tendenz ist mit zunehmender Vernetzung in Abbildung 4.16 deutlich zu sehen.

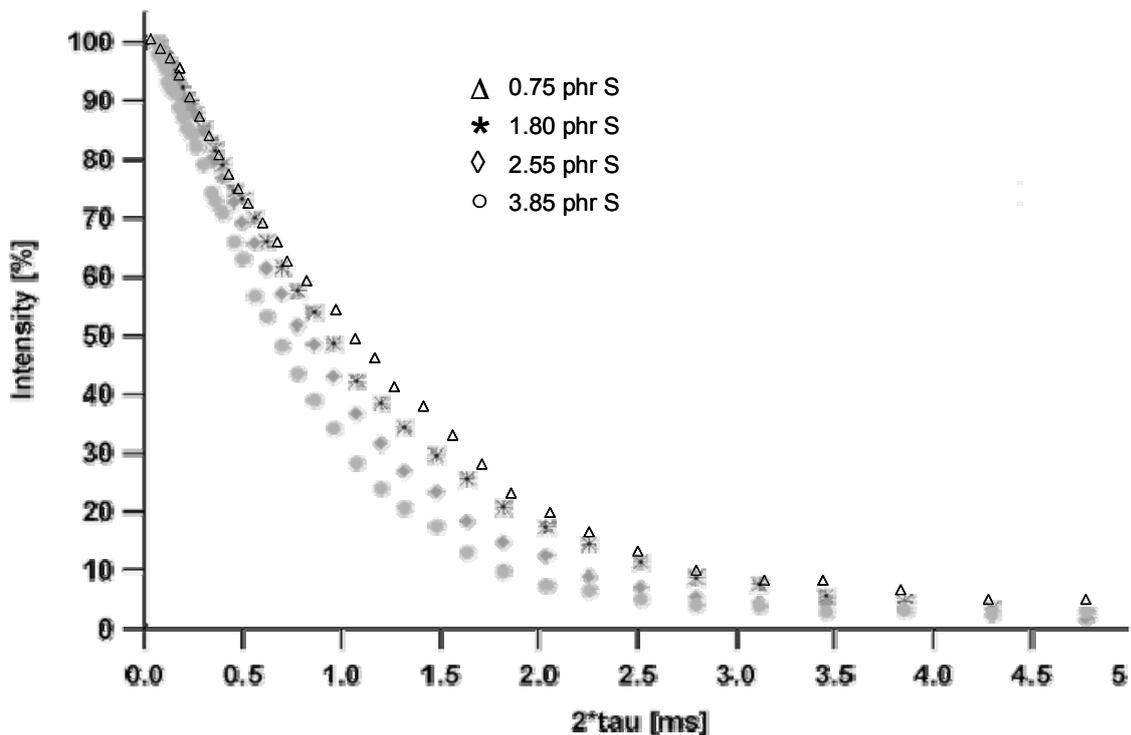


Abbildung 4.16: NMR Messkurven der V_SBR_25 mit 0,75 (\blacktriangle); 1,80 (\blacklozenge); 2,55 (\bullet); 3,85 (\ast) Schwefel Gehalt (in phr)

Hier ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem Vernetzungsgrad die Form der Messkurven stark beeinflusst wird. Die Verkürzung der Netzbogen und die Beschränkung der Kettenbeweglichkeit werden in der Abnahme des Gaussanteiles und der Zunahme des exponentiellen Anteiles deutlich widerspiegelt. Die Magnetisierung klingt schneller ab und die T_2 -Werte nehmen linear mit einer Steigung von -0,19 ab. Die Abnahme des Gaussanteiles zeigt ebenfalls eine lineare Abhängigkeit mit einer Steigung von -4,7. Die Netzbogenlänge (M_c) nimmt mit zunehmender S-Konzentration genauso ab. Die Auswertungen der NMR Messkurven d.h. die Änderung der T_2 -Werte, des Gaussanteils und der Kettenlänge in Bezug auf die S-Konzentration sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Auswertung der NMR Messkurven von SBR₂₅ Vulkanisate mit verschiedenen S-Konzentrationen

[S]	T ₂ (ms)	M _c	Gaussanteil
phr	(ms)	(kg/mol)	(%)
0 (Rohpolymer)	1,4	14,02	85
0,75	1,4	10,75	78
1,80	1,2	10,75	74
2,55	1,0	9,95	71
3,85	0,8	8,61	65

Die Erhöhung der S-Konzentration verursacht eine lineare Verschiebung der T_g des Polymeren. DSC Messungen bestätigen diesen Einfluss auf die Kettendynamik in Abbildung 4.17. Im Vergleich zu den T₂-Werten ist ein gegenläufiger Verlauf mit einer Steigung von 1,94 zu erkennen.

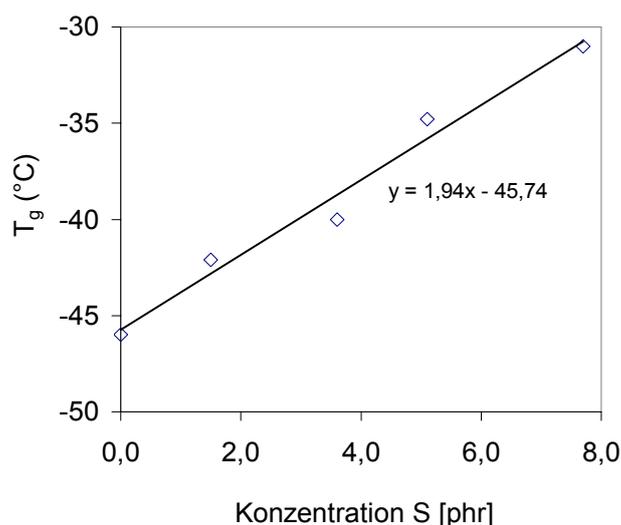


Abbildung 4.17: Verschiebung der T_g-Werte in der Abhängigkeit der S-Konzentration

Die mittels DSC und NMR erfassten Ergebnisse deuten durch die Abnahme der T₂-Werte und die Erhöhung der T_g auf eine Erhöhung der Netzbogendichte hin. Diese Vermutung ist in Übereinstimmung mit den Vernetzungsisothermen mit verschiedener S-Konzentration.

Charakterisierung der Netzbogendichte mittels Gleichgewichtsquellung

Die vorherigen Methoden wie NMR (Abnahme der T₂-Werte), DSC (Zunahme der T_g) und Vernetzungsisothermen (Erhöhung des Drehmomentes) haben auf eine Erhöhung der

Netzbogendichte hingedeutet. Um diese Vermutung zu bestätigen wurde die Netzbogendichte mittels Gleichgewichtsquellung bestimmt. Hierbei bestätigen die Ergebnisse in Abbildung 4.18 dass, die erhöhte S-Konzentration bei konstantem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis die bereits ausgesprochene Erhöhung der Netzbogendichte bewirkt. Die Netzbogendichte zeigt in Abhängigkeit der S-Konzentration eine nahezu lineare Zunahme mit einer Steigung von 3,11.

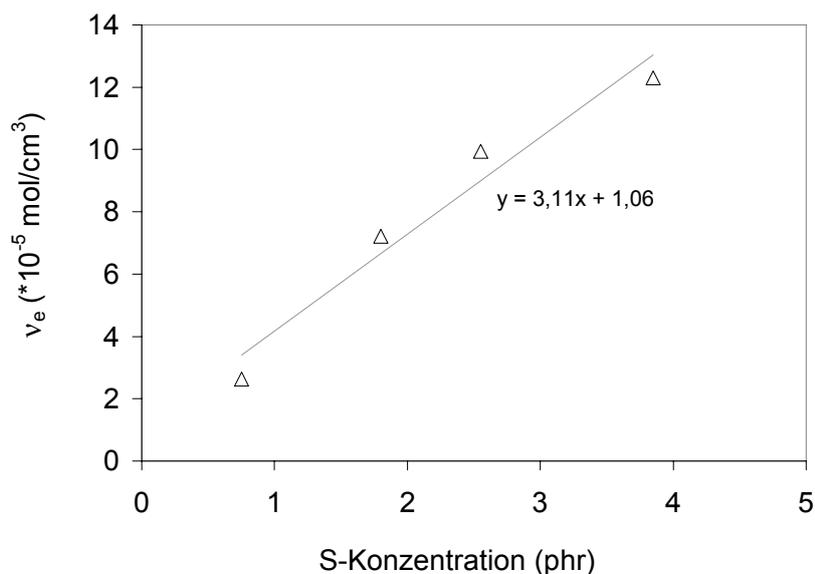


Abbildung 4.18: Einfluss der S-Konzentration auf die Netzbogendichte

Charakterisierung des Netzwerk mittels Thiol-Amine Methode

Nicht nur die Netzbogendichte sondern auch die Netzknotenstruktur wird durch die Änderung der Konzentration des Vernetzungssystems beeinflusst. Die Ergebnisse der Netzknotenstrukturanalyse an Proben die auf t_{95} vernetzt wurden sind in Abbildung 4.19 zusammengefasst. Die erhöhte S-Konzentration bewirkt bei konstantem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis eine höhere Netzbogendichte sowie eine veränderte Netzknotenstruktur. Ausgehend von geringen S-Konzentrationen nimmt der prozentuale Anteil an polysulfidischen Netzknoten (S_x) zugunsten eines zunehmenden Anteils an monosulfidischen Netzknoten (S_1) ab. Die S_2 -Anteile zeigen zwar im Wert der Vernetzungsdichte einen Anstieg. In der prozentuellen Verteilung ist aber zu sehen, dass die S_2 Anteile bei der mit 0,75 phr S vernetzten Probe von ~37% auf ~22-25% bei der stärkeren vernetzten Proben abnimmt.

Die beobachtete Abnahme des prozentualen Anteils an polysulfidischen Schwefelbrücken mit zunehmender S-Konzentration wird mit dem steileren Verlauf der Vernetzungsisothermen

in Verbindung gebracht. Die polysulfidischen Brücken werden bei einer gleichzeitig höheren Konzentration an basischen Beschleunigern (und dem zu Folge auch mehr Zink-Beschleuniger-Komplexe) schneller in S_1 -Brücken umgebaut. Eine höhere Steigung der Vernetzungsisothermen entspricht demnach einer an monosulfidischen Anteilen reicheren Netzstruktur.

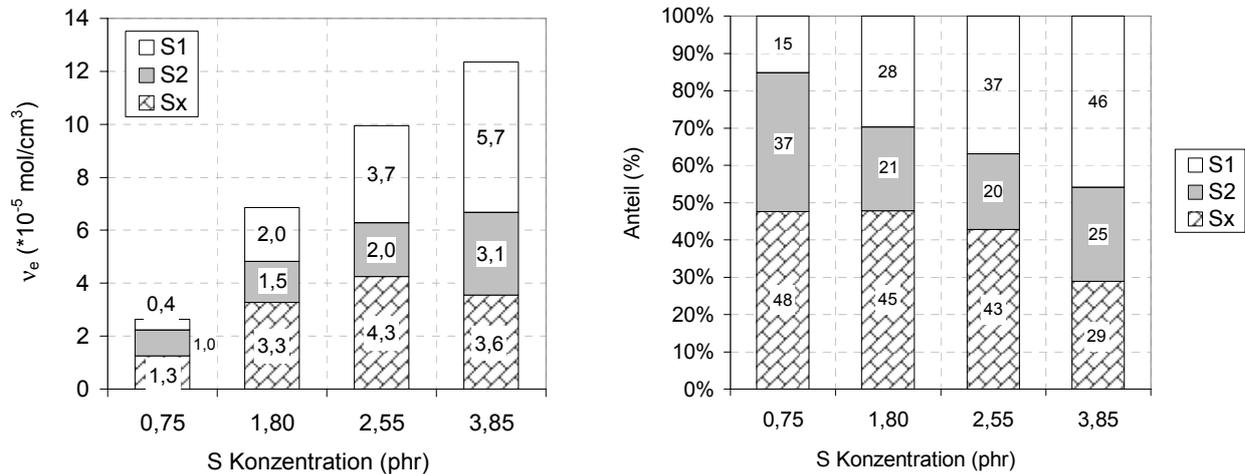


Abbildung 4.19: Netzstruktur der SBR_25 Vulkanisate mit verschiedenen S Konzentrationen

Mechanische Eigenschaften

Der Vernetzungsgrad beeinflusst nicht nur die Kettenbeweglichkeit, sondern auch die mechanischen Eigenschaften wie z.B. die Reißdehnung, Reißfestigkeit oder Härte. In Abbildung 4.20 sind die Spannungs-Dehnungskurven von SBR Vulkanisaten mit zunehmender S-Konzentration dargestellt. Ein Vergleich der Kurven zeigt, dass ein höherer Vernetzungsgrad sowohl eine Abnahme der Reißdehnung als auch der Reißfestigkeit bewirkt. Bei geringerer Vernetzerkonzentration steigt die Spannung langsam, d.h. zum Dehnen wird nicht so viel Kraft benötigt, aber dafür wird eine hohe Dehnung erreicht. Diese Ergebnisse stehen mit der Netzstruktur und der Netzbogendichte im Zusammenhang. Die Netzbogendichte kann aus der Spannungs-Dehnungskurven aus der Steigung bei sehr niedrigeren Dehnungen gerechnet werden. Wie aus Abbildung 4.20 ersichtlich, verursacht die Erhöhung der S-Konzentration eine steilere Steigung bei niedrigeren Dehnungen. Hierbei sind auch die aus der Quellung berechneten Netzbogendichten dargestellt. Beide Methoden zeigen einen nahezu linearen Zusammenhang in der Abhängigkeit der S-Konzentration. Es ist zu erkennen, dass mit verschiedenen Methoden unterschiedliche Werte für die gleichen Proben ergeben. Dieses kann auf verschiedene Gründe zurückgeführt werden wie z.B. auf

das χ Parameter in der Flory Rehner Gleichung bei der Quellung oder die Bestimmung den linearen Bereich der Kurve bei der Mooney-Rivlin Methode.

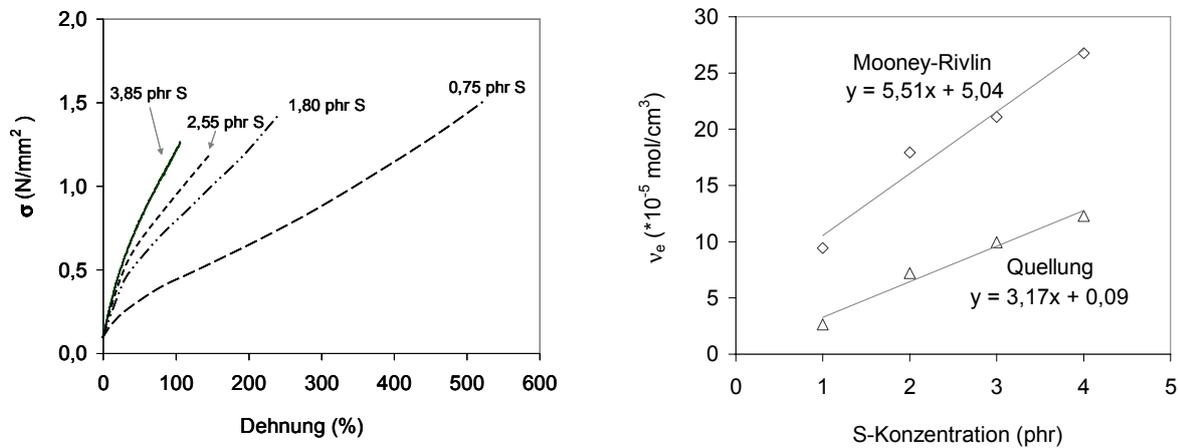


Abbildung 4.20: Spannungs-Dehnungskurven (links) der SBR_25 Vulkanisate mit verschiedenen S Konzentrationen und die aus diesen Kurven ermittelte Netzbogendichte (rechts)

Die Änderungen der Reißdehnung und der Mikrohärte mit zunehmender S-Konzentration sind in Abbildung 4.21 zusammengestellt. Die Reißdehnung zeigt eine exponentielle Abnahme mit zunehmender S-Konzentration. Im Gegensatz dazu steigt die Mikrohärte exponentiell mit der S-Konzentration. Einerseits haben die Vulkanisate mit zunehmender S-Konzentration eine höhere Netzbogendichte, die zu niedrigeren Dehnungen und eine „Verhärtung“ des Vulkanisates führt. Andererseits haben die Anteile an mono-, di- und polysulfidischen Brücken einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften. Die polysulfidischen Brücken sind verantwortlich für die guten mechanischen Eigenschaften. Das Vulkanisat mit 0,75 phr Schwefel besitzt nur 15% S_1 Anteile. Mit zunehmendem Schwefelgehalt zeigen die Vulkanisate einen deutlich höheren Anteil an monosulfidischen Brücken. Dieser Umstand ist für eine niedrigere Dehnung verantwortlich.

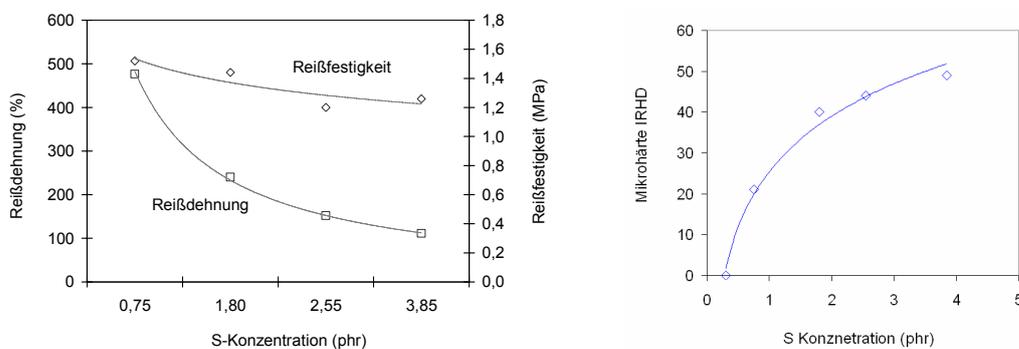


Abbildung 4.21: Einfluss der S Konzentration auf die Reißdehnung und Reißfestigkeit (links) und auf die Mikrohärte (rechts) von SBR_25 Vulkanisate

Die Abbildung 4.21 zeigt eine geringfügige Abnahme der Reißfestigkeit mit zunehmender S-Konzentration. Diese Abnahme ist aber sehr geringfügig, $\sim 0,2$ MPa. Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergenauigkeit der Messmethode, aber trotzdem ist eine leichte abnehmende Tendenz zu beobachten. Diese Abnahme ist auf die Netznotenstruktur zurückzuführen. Mit zunehmender S-Konzentration wird ein an monosulfidischen Netznoten reicheres Netzwerk generiert. Trotz der höheren Netzbogendichte führt der höhere Anteil an kurzkettingen Netznoten zu einer niedrigeren Reißfestigkeit.

4.2.3 Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses

Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die Vernetzungskinetik

Die Vernetzungskinetik und die Alterungseigenschaften der Netzwerke werden durch das Schwefel-Beschleuniger Verhältnis beeinflusst, da sich vor allem die Konzentration des basischen Beschleunigers auf das Angebot an Zink-Beschleuniger Komplexen auswirkt. Von eben diesem geht die Bildung von Netznotenvorstufen (pendant-groups) sowie die Umlagerung polysulfidischen Netznoten in monosulfidischen Netznoten und S-Heterozyklen aus. In Abbildung 4.22 werden die Vernetzungsisothermen von zwei SBR₂₅ Mischungen verglichen, die mit einem CV respektive SEV Vernetzungssystemen vulkanisiert wurde.

Das CV System bewirkt eine kürzere Inkubationszeit (6 min), als beim SEV System (12 min). Durch die höhere Beschleunigerkonzentration ist die Reaktions-geschwindigkeitskonstante beim SEV System schneller als beim CV System. Beide Systeme erreichen nahezu das gleiche Niveau des Drehmomentes nach ~ 25 Minuten. Während beim CV System ein MarchingModulus beobachtet wird, zeigt das SEV System eine leichte Reversion. Diese Unterschiede hängen mit der unterschiedlichen Reaktionskinetik zusammen. Die durch das unterschiedliche Schwefel/Beschleuniger Verhältnis bewirkten Unterschiede der Vernetzung sind in Abbildung 4.22 zusammengefasst.

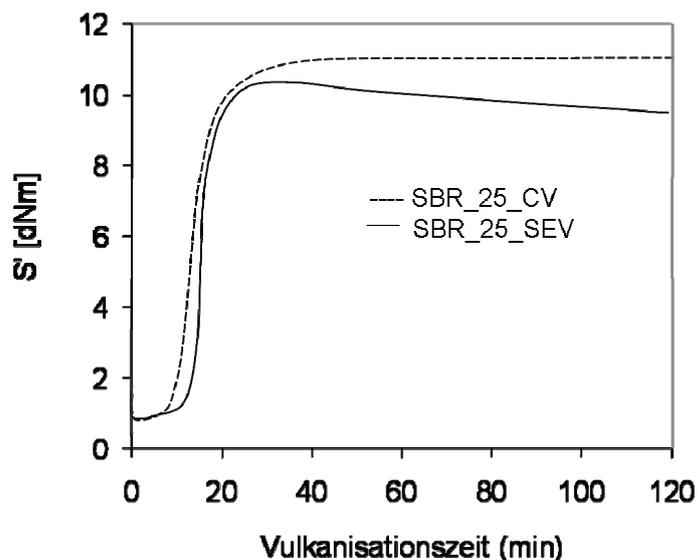


Abbildung 4.22: Vernetzungsverhalten der SBR₂₅ Polymer mit verschiedenem S/B Verhältnis

Bei dem CV System steht den Schwefelmolekülen eine geringere Beschleunigerkonzentration zur Verfügung. Hieraus resultiert geringeres Angebot an Zink-Beschleuniger-Komplex, was zu einer langsameren Vernetzung führt.

Tabelle 4.5: Kinetische Auswertung der CV und SEV Systeme

Vulk. System	Geschwindigkeitskonstante k (1/min)	Inkubationsphase t_i (min)
CV	0,1107	6,43
SEV	0,1314	12,03

Kettendynamik

Ob die Kettendynamik durch die mit der Vulkanisationszeit ablaufenden Änderungen des Netzwerkes beeinflusst wird, wurde durch die Beobachtung einer eingeschränkten Kettenbeweglichkeit bei NMR Relaxationszeitmessungen bestätigt. Die Abbildung 4.23 stellt die NMR Messkurven der CV und SEV Vulkanisate in der Anfangsphase der Vernetzung dar. Allerdings die Form der Messkurven weist nur auf geringe Änderung der T_2 -Werte hin, was auf die unterschiedliche Vernetzungsdichte zurückgeht. Das CV System besitzt in der Anfangsphase der Vernetzung einen geringeren Gaussanteil und die Kurve fällt insgesamt langsamer ab.

Das CV System zeigt während der Vernetzung eine Formänderung und eine leichte Verschiebung der Messkurve in Richtung zu kleineren T_2 Werte. Die ist auch mit dem langsameren Vernetzungsablauf zu erklären. Der Gaussanteil der Kurve liegt am Anfang bei ~73% und durch die Vernetzung fällt bei $t=120$ Minuten auf 70% ab. Auch die Abnahme der spezifischen Kettenlänge wird vermindert. Beim SEV System ist ab einer Vernetzungszeit von 14 Minuten in den NMR Messkurven keine Änderung mehr zu sehen. In dieser Anfangsphase sinkt der T_2 Wert um 1,88 ms. Danach ist bis 120 Minuten nur eine sehr geringe weitere Abnahme dieses Wertes zu beobachten.

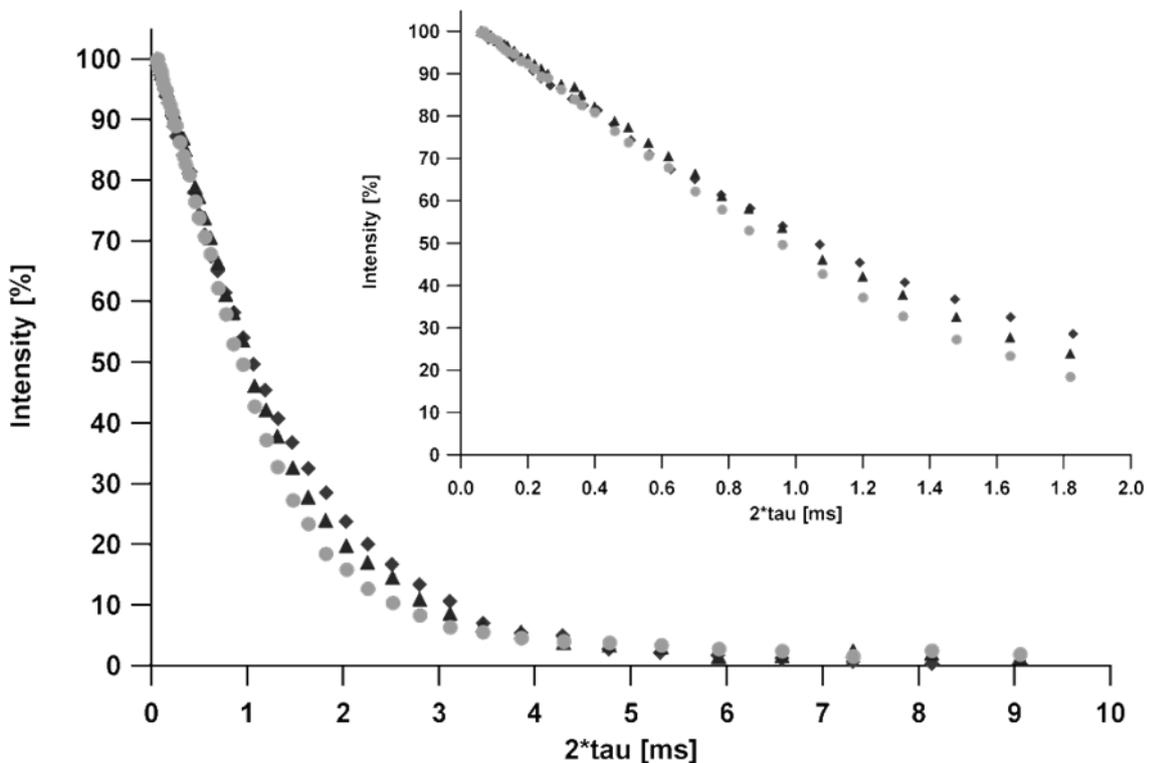


Abbildung 4.23: Einfluss der Vernetzungszeit auf die NMR-Messkurven von SBR_25 (♦); V_SBR 25 CV (▲) und V_SBR 25 SEV (●) Systemen

Beim SEV System ist diese Änderung im Gaussanteil zu sehen. Die Messkurve erreicht ihre endgültige Form in 14 Minuten und danach während der Vernetzung ist keine große Veränderung mehr festzustellen. In Abbildung 4.24 sind die Messkurven von CV und SEV Systeme bei verschiedenen Vernetzungszeiten dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Messkurven der SEV Vulkanisate sehr dicht nebeneinander laufen und keine oder nur sehr geringfügige Verschiebung oder Formänderung festzustellen ist.

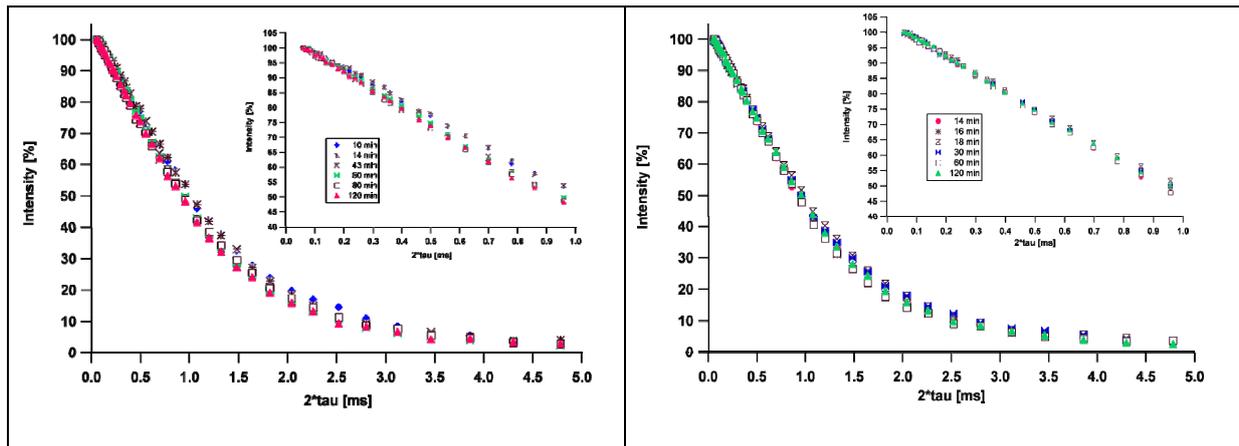


Abbildung 4.24: Einfluss der Vernetzungszeit auf die NMR-Messkurven von V_SBR_25 CV (links) und SEV Systemen (rechts)

Die aus diesen Kurven ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt. Die Vernetzung bewirkt bei beiden Systemen eine Abnahme der Relaxationszeit und des Gaussanteils, eine Verkürzung der Kettenlänge zwischen zwei Netzknoten (M_c). Gleichzeitig ist die Zunahme des exponentiellen Anteils zu beobachten. Es ist generell festzustellen, dass die Änderungen bei dem SBR_25 CV System ausgeprägter sind als bei dem SEV System.

Tabelle 4.6: Auswertung der NMR Messkurven von SBR_25 CV- und SEV System während der Vernetzungszeit

Vernetzungszeit (min)	T_2 (ms)	T_g (°C)	M_c (kg/mol)	Gaussanteil (%)	Exp. Anteil (%)
Rohkautschuk	1,40	-46,31	12,16	74	26
CV System					
10	1,35	-41,68	11,98	73	27
14	1,30	-40,70	11,50	72	27
43	1,26	-39,00	11,38	72	28
60	1,24	-38,50	11,01	71	29
84	1,20	-38,10	10,94	70	30
120	1,20	-37,90	10,63	70	30
SEV System					
14	1,28	-42,78	10,28	76	24
16	1,28	-42,48	10,21	76	24
18	1,25	-42,21	10,12	76	24
30	1,25	-41,73	10,05	75	25
60	1,24	-41,57	10,01	75	25
120	1,24	-41,47	10,00	75	25

Die Änderung der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Vernetzungszeit ist in Abbildung 4.25 für zwei Systeme gezeigt. Bei dem SEV System nimmt die Relaxationszeit am Anfang der Vernetzungsphase deutlich ab und ändert sich mit fortschreitender Vernetzung nicht mehr. Das CV System zeigt aber in Gegensatz zu dem SEV System, eine kontinuierliche Abnahme der T_2 Werte.

Die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit zeigt sich auch in der Verschiebung der Glasübergangstemperaturen zu höheren Werten. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 4.25 zusammengefasst. Mit zunehmender Vernetzungszeit ist eine Zunahme der T_g -Werte zu sehen. Das CV System zeigt bei $t = 120$ Minuten eine Zunahme von 8°C . In der gleichen Zeit zeigt das SEV System nur eine Erhöhung von $\sim 4^\circ\text{C}$. Der Verlauf der T_g Werte bei dem CV System steigt stetig, während im SEV System nach 20 Minuten keine Zunahme der T_g festzustellen ist. Die T_g Werte erreichen ein Plateau. Dieses unterschiedliche Verhalten ist aus dem unterschiedlichen Verlauf der Vernetzungsisothermen zu vermuten. Beim CV System weist die stetige Zunahme der T_g Werte auf die kontinuierliche Erhöhung der Netzbogendichte hin. Die Beweglichkeit des Polymers wird durch die fortschreitende Vernetzung stetig reduziert, die Kettensegmente werden zwischen zwei Netzknoten zunehmend verkürzt und die Translations- und Rotationsbewegungen stärker eingeschränkt. Das SEV System zeigt eine Zunahme der Netzbogendichte bis $t = 18$ Minuten. Die danach beobachtete Reversion in der Vernetzungsisothermen scheint die T_g Werte allerdings nicht detektierbar zu beeinflussen.

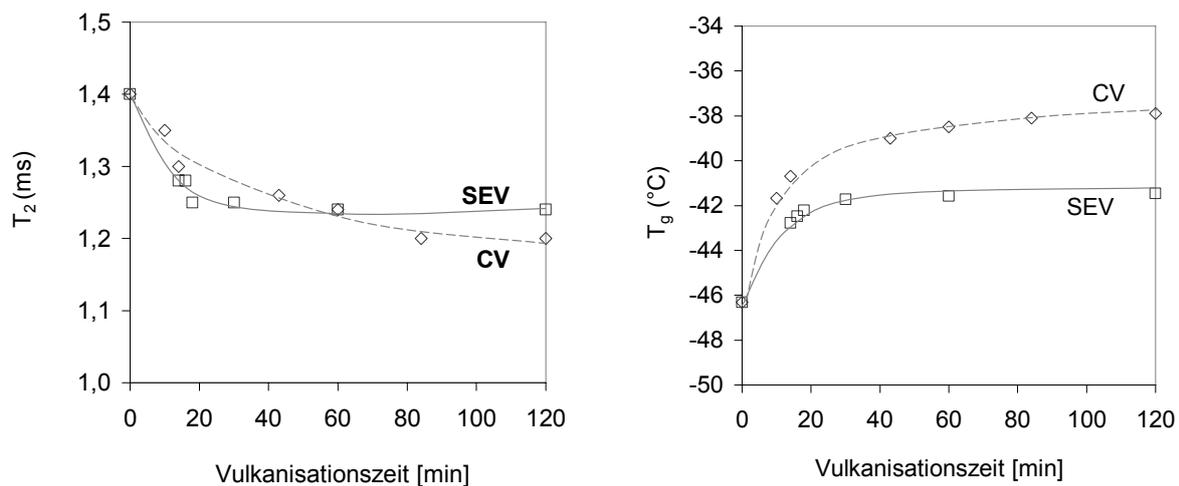


Abbildung 4.25: Einfluss der Vernetzungszeit auf die T_g Werte (links) und auf die Relaxationszeiten T_2 (rechts) von V_SBR 25 CV- und SEV Systemen

Charakterisierung der Netzbogendichte mittels Gleichgewichtsquellung

Die Bestimmung der Netzbogendichte mittels Gleichgewichtsquellung wird in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit in Abbildung 4.26 gezeigt. Sowohl das Marching Modulus, d.h. die kontinuierliche Erhöhung der Netzbogendichte bei der SBR_25_CV Mischung, als auch die Reversion bei der SBR_25_SEV Mischung sind erkennbar. Die Übereinstimmung zwischen den Vernetzungsisothermen und dem Verlauf der Netzbogendichte in Bezug auf die Alterungszeit weisen auf eine gute Korrelation zwischen diesen beiden Methoden hin.

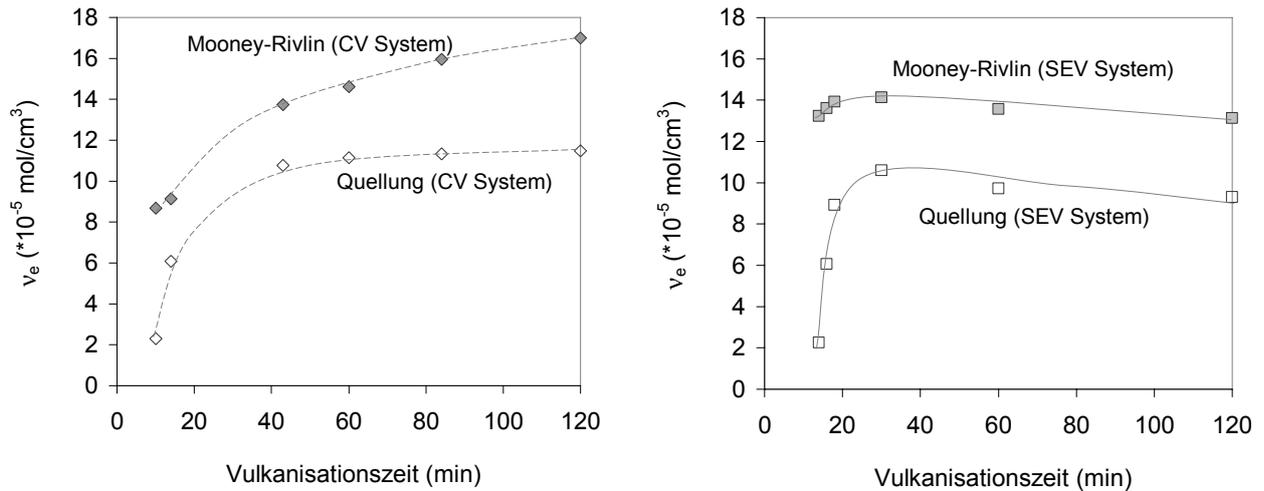


Abbildung 4.26: Ermittelte Netzbogendichte in Abhängigkeit der Vernetzungszeit mittels Spannungs-Dehnungskurven und mittels Quellung bei der SBR_25_CV und SEV Proben

Die Netzbogendichte kann auch durch die Mooney-Rivlin Bestimmung gerechnet werden. Die aus den Spannungs-Dehnungskurven ermittelten Netzbogendichten sind in Abbildung 4.26 zusammen mit den mittels Quellung bestimmten dargestellt. Bei der Berechnung aus den Spannungs-Dehnungskurven zeigt sich eine geringe Vergleichbarkeit mit den Vernetzungsisothermen. Diese Korrelation ist bei der Quellungsmethode signifikant besser. Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Netzbogendichte im Folgenden mit der Gleichgewichtsquellung bestimmt.

Charakterisierung der Netzknotenstruktur mittels Thiol-Amine Methode

Die genannten Zielgrößen wurden für beide Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisse als Funktion der Vernetzungszeit untersucht. Die Vulkanisationszeiten wurden so ausgewählt, dass beide Systeme während der Vernetzungsphase möglichst die gleiche Netzbogendichte erreichen und die Nachvulkanisationsphase genügend Informationen zur ablaufenden

thermischen Alterung liefert. Die Abbildung 4.27 zeigt die Änderung der Netzbogendichte und der Netzknotenstruktur des SBR₂₅ CV Probe in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit.

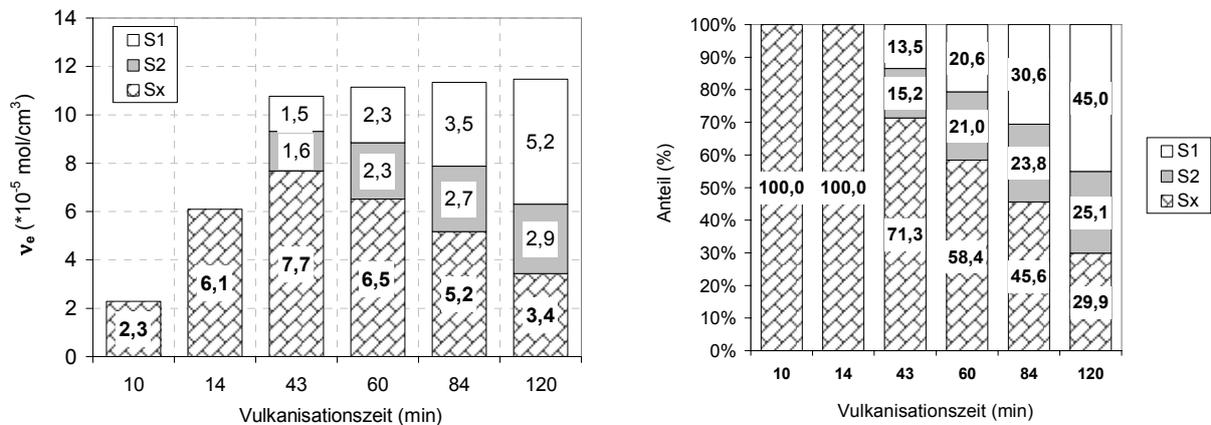


Abbildung 4.27: Vernetzungsdichte und Netzknotenstruktur in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit (SBR₂₅ CV)

Die Absolutwert-Darstellung zeigt, dass unterhalb t_{50} ausschließlich polysulfidische Netzknoten gebildet werden. Erst wenn die Netzbogendichte hohe Werte erreicht werden S_x-Brücken in S₁-Brücken umgebaut, so dass diese nach 120 Minuten einen Anteil von ~45% den Netzknoten umfassen. Hier ist auch deutlich zu sehen, dass der Anteil an disulfidischen Netzknoten keiner starken Änderung unterliegt.

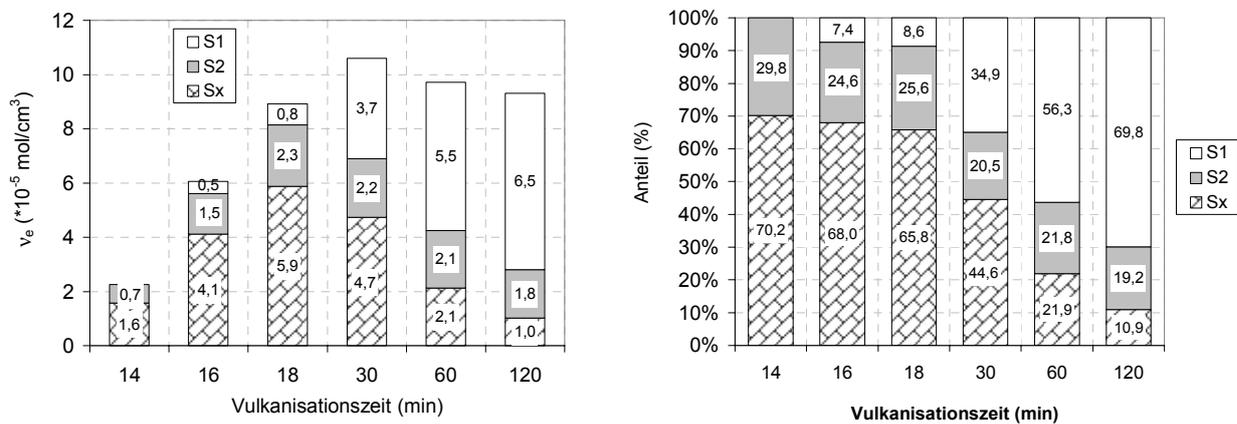


Abbildung 4.28: Vernetzungsdichte und Netzknotenstruktur in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit (SBR₂₅ SEV)

Bei der SBR₂₅ SEV Probe zeigen sich in Abbildung 4.28 Unterschiede im Vergleich zu dem CV System. Bereits in der Anfangsphase der Vernetzung (t_{50}) ist eine Umstrukturierung der S_x-Brücken in S₁-Brücken festzustellen, wobei S₂-Brücken schon detektiert sind.

Im Unterschied zur Vernetzung mit dem CV System wird beim SEV System ein starker Abfall des polysulfidischen Anteils beobachtet, so dass nach 120 Minuten Vernetzungszeit der

Anteil an S1-Brücken bei einem Wert von ~70% liegt. Auch hier ist der Anteil an S2-Brücken nahezu konstant (~20-28%).

Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

Die verschiedene Netzknotenstruktur bei den SBR₂₅ CV und SEV Proben zeigt sich in den mechanischen Eigenschaften. Der Einfluss der Vernetzungszeit auf die Spannungs-Dehnungskurven ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Beim CV System in Abbildung 4.29 links ist mit zunehmender Vernetzungszeit eine Abnahme der Reißdehnung und eine Erhöhung der Reißfestigkeit zu sehen, die auf die Zunahme der Netzbogendichte zurückgeführt werden kann.

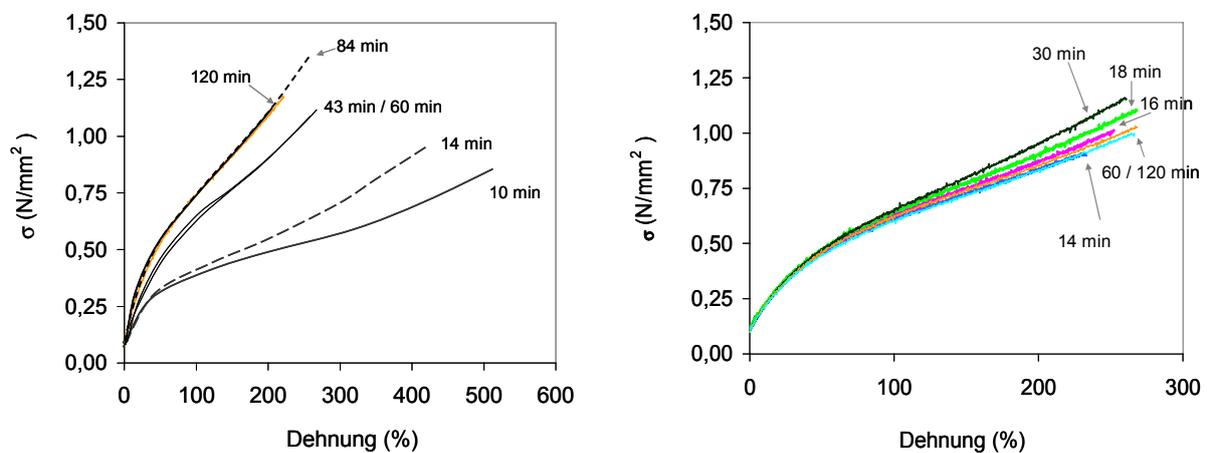


Abbildung 4.29: Einfluss der Vernetzungszeit auf die Spannungs-Dehnungskurven von SBR₂₅ CV- und SEV Systeme

Das SEV System zeigt nur geringe Änderungen in den mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu dem CV System. Dies ist mit der steileren Verlauf der Vernetzungsphase zu erklären. Das SEV System zeigt eine Verstärkung des Materials zu bis 30 Minuten gefolgt von einem leichten Abfall der Reißfestigkeit. Dies kann mit dem Vernetzungsverlauf und mit der Änderung der Netzbogendichte begründet werden. Eine Abnahme der Netzbogendichte bewirkt durch die Reduzierung der S-Brücken zwischen den Polymerketten eine Abnahme der Reißfestigkeit.

Die Reißdehnung wird aber nicht nur durch die Netzbogendichte, sondern auch durch die Netzstruktur beeinflusst. Die Abbildung 4.30 zeigt die Änderung der Reißdehnung während der Vernetzungszeit für beide Systeme. Bei dem SEV System zeigt die Reißdehnung oberhalb 30 Minuten keine weitere Abnahme, obwohl die Netzbogendichte abgenommen hat. Diese kann durch die Änderung der Netzstruktur erklärt werden. Mit der Abnahme der Netzbogendichte ist parallel eine Umstrukturierung der Netzstruktur zu

detektieren. Bei den längeren Vernetzungszeiten ist einen höheren Anteil an monosulfidischen und einen deutlich geringeren Anteil an polysulfidischen Brücken zu sehen. Die monosulfidischen Brücken bewirken eine niedrigere Dehnung.

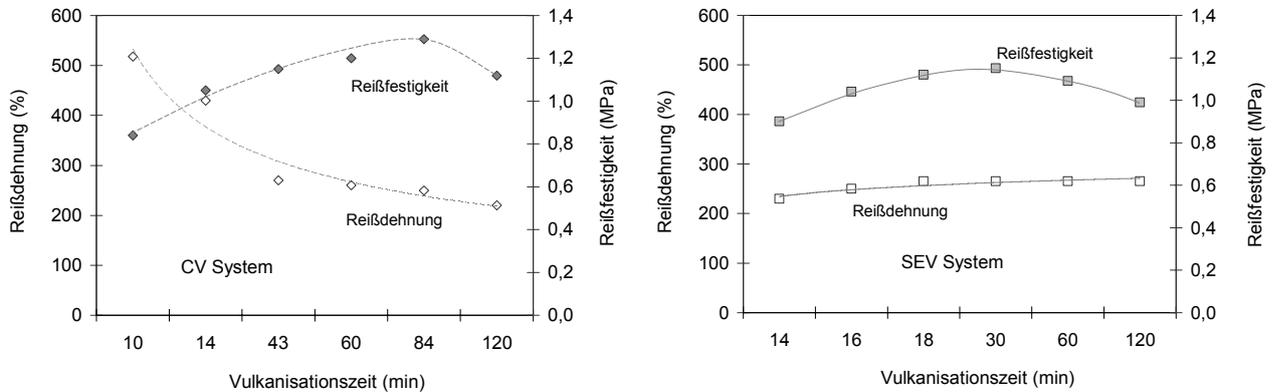


Abbildung 4.30: Einfluss der Vernetzungszeit auf die Reißdehnung für SBR_25 CV- und SEV Systeme

In Abbildung 4.31 ist der Einfluss der Mikrohärte in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit zu sehen. Die CV und SEV Systeme verhalten sich auch hier unterschiedlich. Die Erhöhung der Vernetzungszeit bei dem CV System verursacht eine stetige Zunahme der Mikrohärte. Das Material wird immer weiter vernetzt und schließlich ist eine Versprödung festzustellen. Bei dem SEV System nimmt die Mikrohärte leicht ab.

Beide Systeme folgen dem nach den Vernetzungsisothermen erwarteten Verlauf. Das Marching Modulus in dem CV System prägt sich nicht nur in der Erhöhung der Netzbogendichte, sondern auch in der Zunahme der Mikrohärte aus. Auch die Erweichung des SBR_25 SEV Vulkanisats ist aus dem Verlauf der Vernetzungsisotherme (Reversion) zu vermuten.

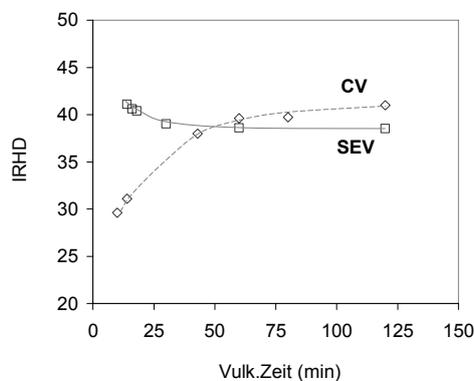


Abbildung 4.31: Einfluss der Vernetzungszeit auf die Mikrohärte für SBR_25 CV- und SEV Systeme

4.2.4 Einfluss des Polymertyps und der Mikrostruktur

Vernetzungskinetik

Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Vernetzungsreaktion durch die allylischen Protonen abläuft. Die Anzahl der Protonen in Allylposition hängt stark von der Mikrostruktur der Polymere ab. Wie das schon im Kapitel 3. erläutert wurde, beeinflussen einerseits die Seitengruppen die Allylprotonkonzentration an der Polymerkette, und dadurch die aktiven Zentren für die Vernetzung. Andererseits tragen die Seitengruppen, z.B. Styrolgruppen durch ihre Größe als sterische Verhinderung bei. Diese Faktoren wirken zusammen auf die Vernetzungskinetik aus. In diesem Kapitel wird die Reaktionskinetik von verschiedenen Polymere dargestellt, wobei alle Mischungen bei $T=160^{\circ}\text{C}$ mit dem gleichen Vernetzungsmittel (CBS/S) und mit der gleichen Konzentration vernetzt wurden.

Die Abbildung 4.32 stellt die Vernetzungsisotherme der SBR Polymere mit verschiedener Mikrostruktur dar. Durch die Änderung der Mikrostruktur wird die Allylische –Protonenzahl geändert. Die Polymere haben mit zunehmender Seitengruppenzahl weniger Doppelbindungen in der Hauptkette. Mit abnehmender Allylischen-Protonenzahl ist eine Verlängerung der Inkubationsphase zusammen mit einer Abnahme der Steigung der Vernetzungsphase zu beobachten. Auch in der dritten Phase der Vernetzung ist eine Differenzierung in dem Verlauf der Vernetzungsisothermen zu beobachten. Hierbei ergibt sich je nach Polymertyp in Abhängigkeit der allylischen-Protonenzahl bei dem Polymer SBR_18 eine Reversion, bei der SBR_25 eine Plateau und bei der SBR_50, mit wenigsten Allylischen-Protonen, ein Marching Modulus festzustellen. Die steilere Steigung und die kürzere Inkubationszeit sind auf den höheren Doppelbindungsgehalt der Polymerkette, d.h. auf die höhere Reaktivität des Polymers zurückzuführen. Gleichzeitig sinkt mit zunehmendem Vinyl- und Styrolanteil das Vernetzungsniveau, wobei einschränkend oberhalb von 60 Minuten Vernetzungszeit hier keine Aussage gemacht werden kann. Dieses Verhalten ist insgesamt auf die abnehmende Anzahl von C=C-Doppelbindungen in der Hauptkette mit zunehmenden Vinyl-, und Styrolgehalt zurückzuführen.

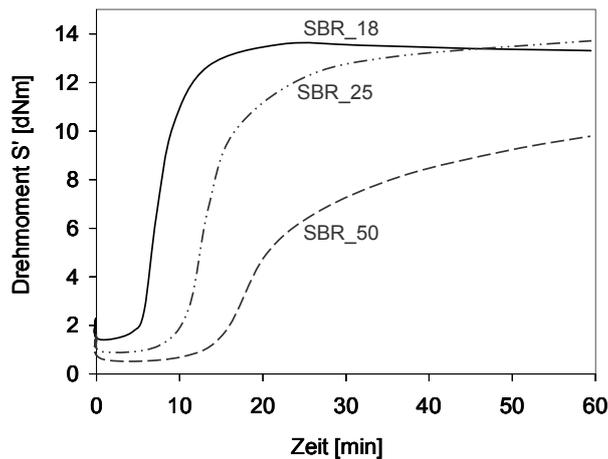


Abbildung 4.32: Vernetzungsverhalten der SBR Polymere mit unterschiedlicher Mikrostruktur (T=160°C)

Bei den BR Polymeren ist die gleiche Tendenz zu beobachten (Abbildung 4.33). Mit zunehmendem Vinylanteil nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab. Das Polymer mit 2% Vinyl zeigt eine ~8 Minuten lange Inkubationsphase, erreicht den höchsten Vernetzungsgrad mit einer Geschwindigkeitskonstante von $0,52 \text{ min}^{-1}$. Die Mischung mit 10% Vinylanteil zeigt eine geringere Steigung der Vernetzungsphase, hierbei beträgt die Geschwindigkeitskonstante $0,36$. Die Inkubationsphase dauert ~10 Minuten. Bei dem Polymer mit 20% Vinyl läuft die Reaktion nur sehr langsam, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt nur $0,15 \text{ min}^{-1}$, und gleichzeitig ist die deutliche Verlängerung der Inkubationsphase (~15 Minuten) festzustellen.

Bei den Polymeren mit 2% Vinylanteil ist bei ~18 Minuten ein Maximum und danach eine Reversion zu sehen. Der Kautschuk mit 10% Vinylanteil erreicht ein Maximum bei ~25 Minuten und danach stellt sich eine Reversion um. Das Polymer mit 20% Vinylanteil erreicht in 120 Minuten noch nicht das Ende der Vernetzungsphase.

Die unterschiedlichen Verläufe der Vernetzung sind mit dem Doppelbindungsgehalt der Polymere, d.h. mit der Reaktivität zu erklären. Eine höhere Konzentration an kettenständigen Doppelbindungen bewirkt eine schnellere und effektivere Reaktionskinetik. Im Vergleich zu den SBR Polymeren, wobei die Styrolgruppen auch einen Beitrag zu den Veränderungen der Reaktionskinetik haben, sind bei den BR Polymeren für diese Änderungen ausschließlich die Vinylgruppen verantwortlich.

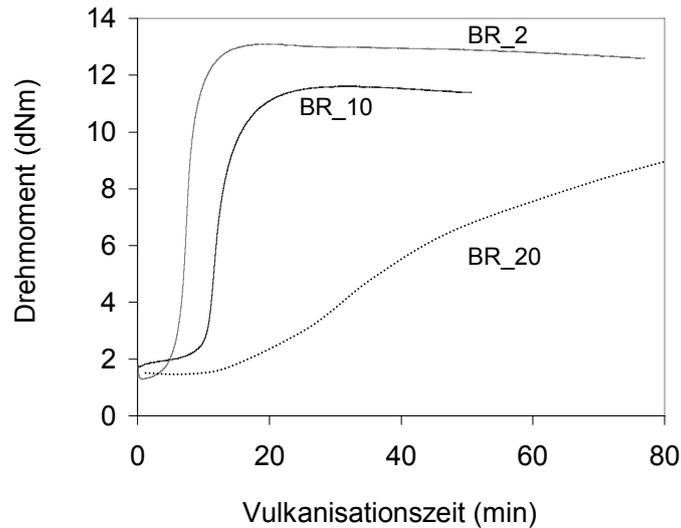


Abbildung 4.33: Vernetzungsverhalten der BR Polymere mit verschiedenem Mikrostruktur

Der Verlauf der Vernetzung der NR Mischung ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Der Naturkautschuk zeigt die schnellste Vernetzung, die durch eine Inkubationsphase von $t_i = 1,75$ Minuten und eine Reaktionsgeschwindigkeit von $k = 1,07 \text{ min}^{-1}$ charakterisiert wird. Nach der Vernetzungsphase ist eine starke Reversion zu erkennen. In dieser Phase erfolgen die Mastikation des Kautschuks und der Abbau des Schwefelnetzwerkes. Diese Prozesse zusammen bewirken einen weicheren Zustand des Vulkanisates und führen zur Abnahme des Drehmoments.

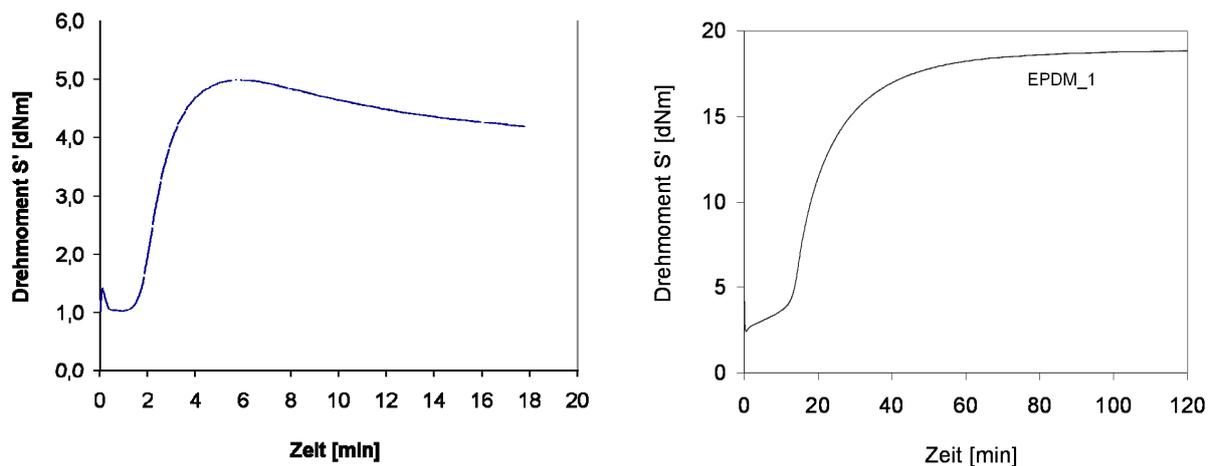


Abbildung 4.34: Vernetzungsverhalten a.) der Naturkautschuk Mischung b.) der EPDM_1 Mischung

Der Verlauf der Vernetzung von der EPDM Mischung ist in Abbildung 4.34 rechts gezeigt, wobei die Inkubationsphase 11,35 Minuten und die Reaktionsgeschwindigkeit $0,8 \text{ min}^{-1}$

betragen. Die EPDM_1 Mischung zeigt eine längere Inkubationsphase, die 11,35 Minuten beträgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzungsphase ist $0,8 \text{ min}^{-1}$.

Die Ergebnisse der kinetischen Auswertungen der Vernetzungsisothermen von BR- und SBR- EPDM- und NR- Polymeren sind in Abbildung 4.35 zusammengefasst. Auf dem linken Diagramm ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der allylischen-Protonenzahl dargestellt. Die Unterschiede zwischen den SBR- und BR Reihen zeigen sich deutlich. Die BR Reihe zeigt eine stärkere Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender allylischer-Protonenzahl. Der Grund hierfür ist die geringere Reaktivität, die bei den BR Polymeren nur auf die Vinylgruppen zurückzuführen ist. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Seitengruppenzahl (höhere Doppelbindungskonzentration in der Kautschuk-Hauptkette) bei den SBR Polymeren zeigt eine wesentlich langsamere Steigung, die an der sterischen Hinderung der Styrolgruppen liegt. Auffällig bei NR sind die kurze Inkubationsphase und die hohe Geschwindigkeitskonstante, die Ergebnisse auf die Struktur des Naturkautschukes zurückgeführt werden können. Der hohe Anteil an kettenständigen Doppelbindungen und die Methylengruppe als Seitengruppe bewirken zusammen einen, sehr günstigen Einfluss auf die Vernetzung.

Das EPDM Kautschuk zeigt trotz niedrigerem Anteil an Doppelbindungen eine normale Inkubationsphase und eine mittlere Vernetzungsgeschwindigkeit der Vernetzungsphase.

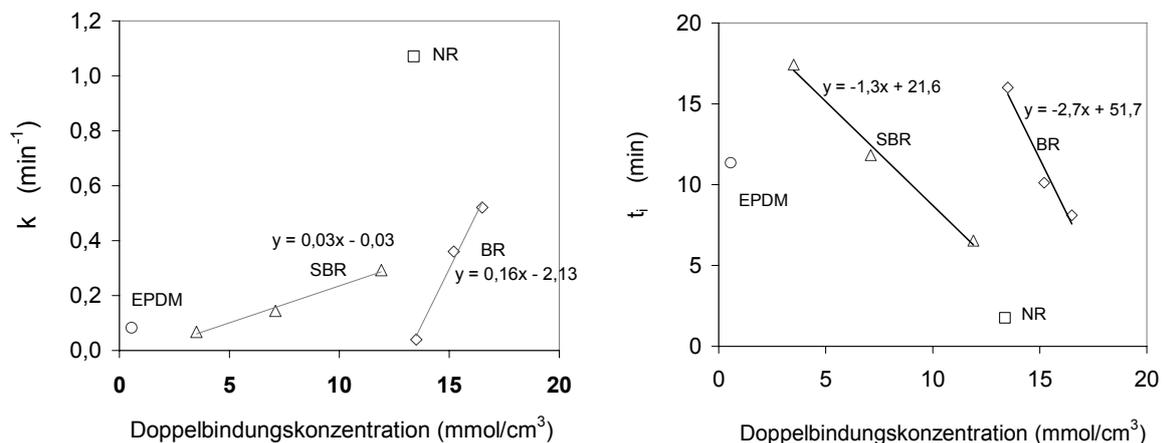


Abbildung 4.35: Reaktionsgeschwindigkeit (k) und Inkubationszeit (t_i) während der Vernetzung von SBR- und BR-, EPDM-, NR- Polymeren mit verschiedener Mikrostruktur

Bei der Inkubationszeit verursacht eine Abnahme der Allylischen- Protonenzahl eine starke Erhöhung der Inkubationsphase der Vernetzung. Dieser Effekt ist bei den BR-Polymeren ausgeprägter, wobei eine geringe Änderung der Allylischen-Protonenzahl eine

überdimensionale Verlängerung der Inkubationszeit bewirkt. Dieser Einfluss ist bei den SBR Polymeren ein wenig durch die sterischen Effekte Styrolgruppen reduziert.

Die Vernetzungskinetik zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Mikrostruktur und der Konstitution der Polymere. Um ähnliche Vernetzungsniveau bei den verschiedenen Proben zu erreichen, wurde die Vulkanisationszeit bei den verschiedenen Proben so ausgewählt (Tabelle 4.7), dass die Proben möglichst ähnliche Netzbogendichte erreichen. Ausnahme ist der NR, wobei die Netzbogendichte in Vergleich zu den anderen Proben einen deutlich niedrigeren Wert erreicht.

Tabelle 4.7: Vernetzungsparameter für die Vernetzung von verschiedenen Mischungen bei 160°C

Mischung	$\Delta S'(t_v)$ [dNm]	Vernetzungszeit [min]
NR_1	4	5
BR_2	12	15
BR_10	10	23
BR_20	10	120
SBR_18	11	18
SBR_25	11	40
SBR_50	11	120
EPDM_1	16	80

4.3 Charakterisierung der Netzwerke und des Ausgangszustandes von Vernetzten Polymeren

Um die Alterungsvorgänge detektieren zu können, wurden zuerst die Vulkanisate im Ausgangszustand beschrieben. Die chemischen Eigenschaften, d.h. der chemische Aufbau der Polymere wird mit FT-IR (ATR) Spektroskopie untersucht. Der Aufbau des Schwefel-Netzwerkes wird durch die Netzknotenstruktur und die Netzbogendichte beschrieben. Die Kettendynamik wird mit der NMR-Relaxationszeitmethode und mit DSC charakterisiert. Die mechanischen Eigenschaften werden mit Spannungs-Dehnungskurven und mit der Mikrohärtigkeit charakterisiert.

4.3.1 Einfluss der Mikrostruktur auf den Ausgangszustand des vernetzten Polymers

FT-IR Untersuchungen

Um die Ausgangszustände und die vernetzungsbedingten aufgetretenen Änderungen zu charakterisieren, wurden die FT-IR Spektren von Vulkanisaten aufgenommen. Die Abbildung 4.36 stellt die FT-IR Spektren von BR_2 Rohpolymer und von BR_2 Vulkanisat mit 2% Vinylanteil dar. In dem unteren Spektrum nach der Vernetzung sind kleine Änderungen zu beobachten.

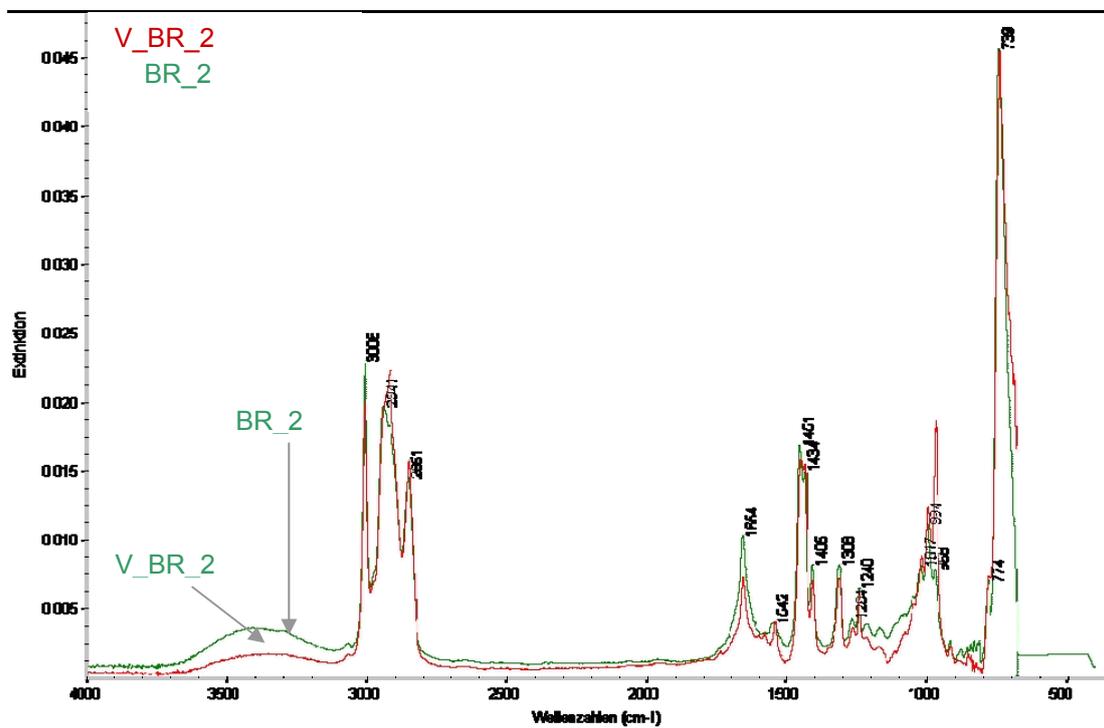


Abbildung 4.36: FT-IR Spektrum von BR Rohpolymer BR_2 und V_BR_2 Vulkanisat

Die Breite Bande bei 3400 cm^{-1} Wellenzahl zeigt eine niedrigere Intensität nach der Vernetzung. Diese Abnahme ist bei der Vernetzungstemperatur $T=160^\circ\text{C}$ auf die Verdampfung der Feuchtigkeit aus dem Vulkanisat zurückzuführen. Nach der Vernetzung ist die Abnahme der Bande bei 968 cm^{-1} Wellenzahl zu erkennen. Diese Bande ist typisch für die trans-Butadien Gruppen. Durch diese Erhöhung ist eine Abnahme des cis/trans-Verhältnisses der Butadien-Moleküle zu beobachten. Diese Veränderung weist darauf hin, dass die Vernetzung eine Änderung des S-Netzwerks durch die Konformationsänderung der Polymerkette bewirkt. Dies liegt an der Bildung von zyklischen Sulfiden, die durch einen höheren cis-Anteil begünstigt wird.

Eine ähnliche Veränderung ist bei den SBR –Polymeren festzustellen, wobei das cis/trans-Verhältnis mit der Vernetzung abnimmt (Abbildung 4.37).

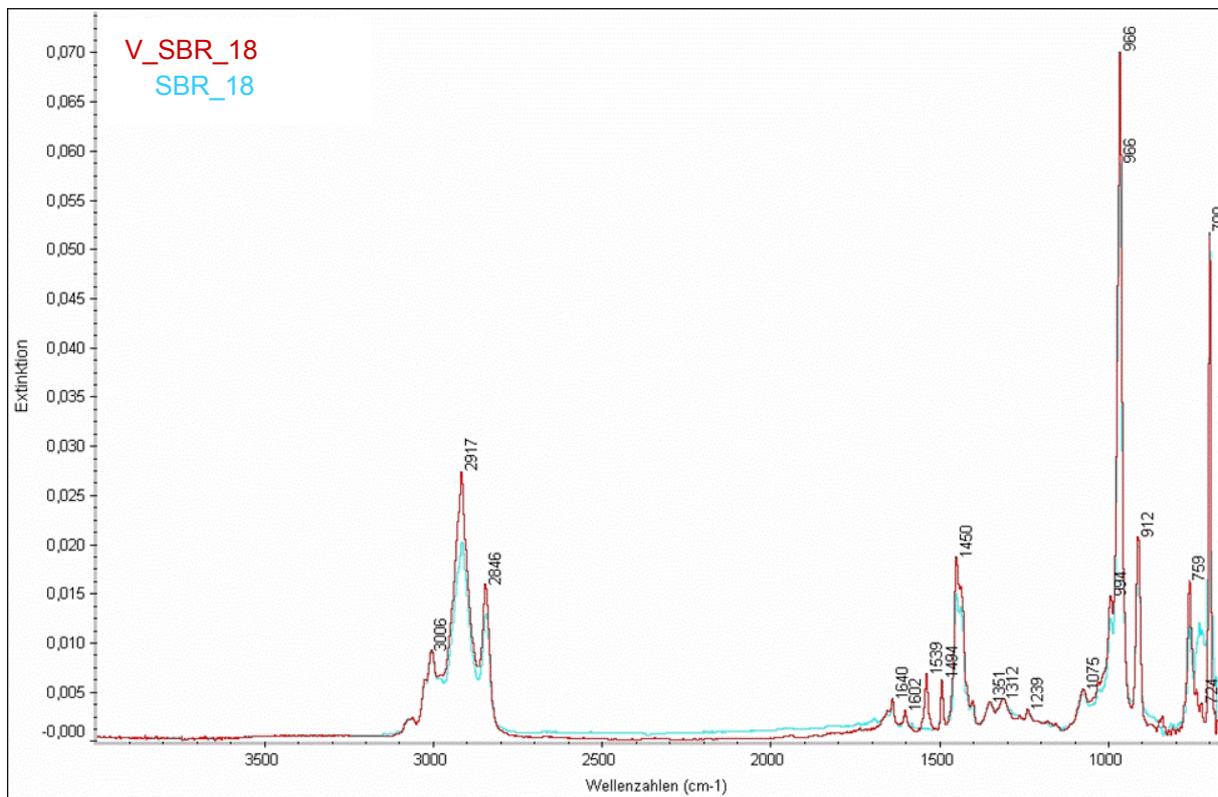


Abbildung 4.37: FT-IR Spektrum von SBR_18 Rohpolymer und V_SBR_18_Vulkanisat

Bei dem EPDM Polymer ist keine Änderung der Spektren zu erkennen, das Rohpolymer und das Vulkanisat zeigen das gleiche Spektrum.

Kettendynamik

Durch die Vernetzung wurden die Polymersegmente zwischen den Netzknoten verkürzt, daher ist eine Abnahme der Kettenbeweglichkeit bei der vernetzten Probe im Vergleich zu den unvernetzten Polymeren zu erwarten.

Die Messkurven von BR Polymere und BR Vulkanisate sind in Abbildung 4.38 dargestellt, wobei eine systematische Abnahme der Beweglichkeit zu sehen ist. Der Abfall der Magnetisierung ist erwartungsgemäß bei den Polymeren deutlich langsamer als bei den Vulkanisaten, wobei diese Änderung der Messkurve ist mit der beschränkten Beweglichkeit zu erklären. Es ist in Abbildung 4.38 zu erkennen, dass nicht nur der Gaussanteil deutlich reduziert wird sondern auch die Mikrostrukturabhängigkeit weniger ausgeprägt wird. Die

Abnahme der Magnetisierung ist schneller und die Kurven zeigen einen exponentiellen Abfall.

So lange, dass die Messkurven der Rohpolymeren sich voneinander deutlich je nach Mikrostruktur unterscheiden, ist diese Differenzierung bei den vernetzten BR-Proben, d.h. die unterschiedliche Abnahme des Gaussanteils mit zunehmendem Vinylanteil, nur noch schwach zu erkennen.

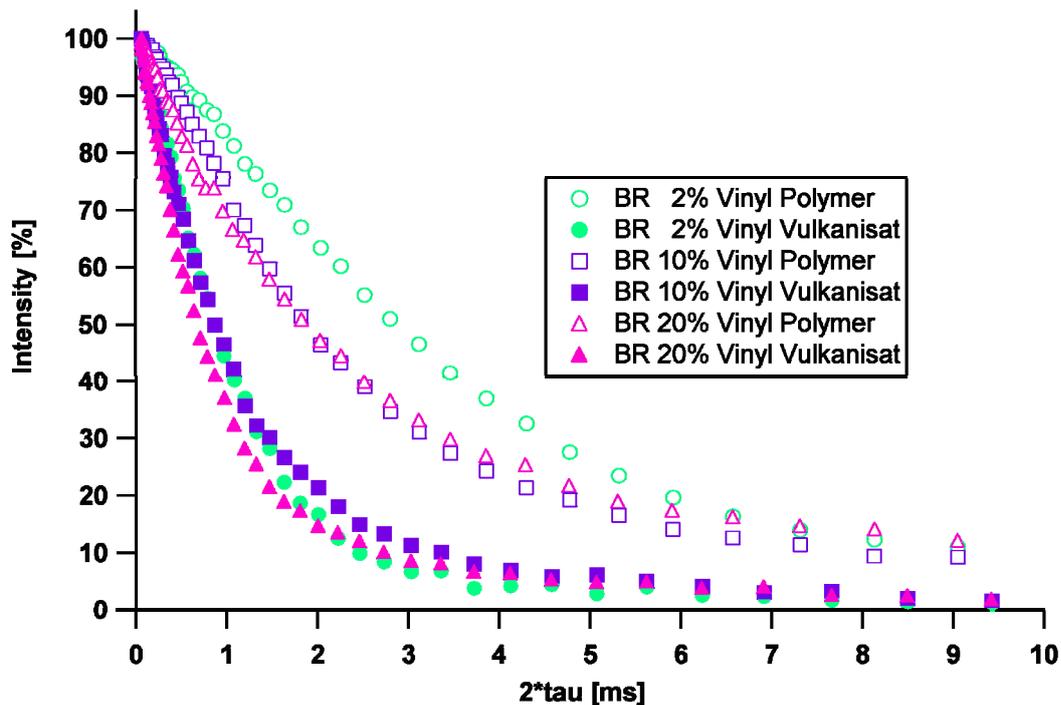


Abbildung 4.38: Einfluss der Vernetzung auf den Zerfall der Magnetisierung bei BR Polymeren und Vulkanisaten; Vernetzung bis t_{95} bei 160°C

Die durch Vernetzung verursachten Änderungen der NMR Messkurven bei den SBR-Proben sind in Abbildung 4.39 zu sehen. Hierbei ist im Vergleich zu den BR Proben ist die Mikrostrukturabhängige Differenzierung der Messkurven ist deutlich zu erkennen. Bei den vernetzten Proben im Vergleich zu dem Polymeren ist einen schnelleren Abfall der Magnetisierung, d.h. eine stark reduzierte Kettenbeweglichkeit zu sehen. Die Form der Messkurven ändert sich nach der Vernetzung. Während der Vernetzung wird die spezifische Kettenlänge reduziert und dadurch ist die Abnahme des Gaussanteiles zu beobachten.

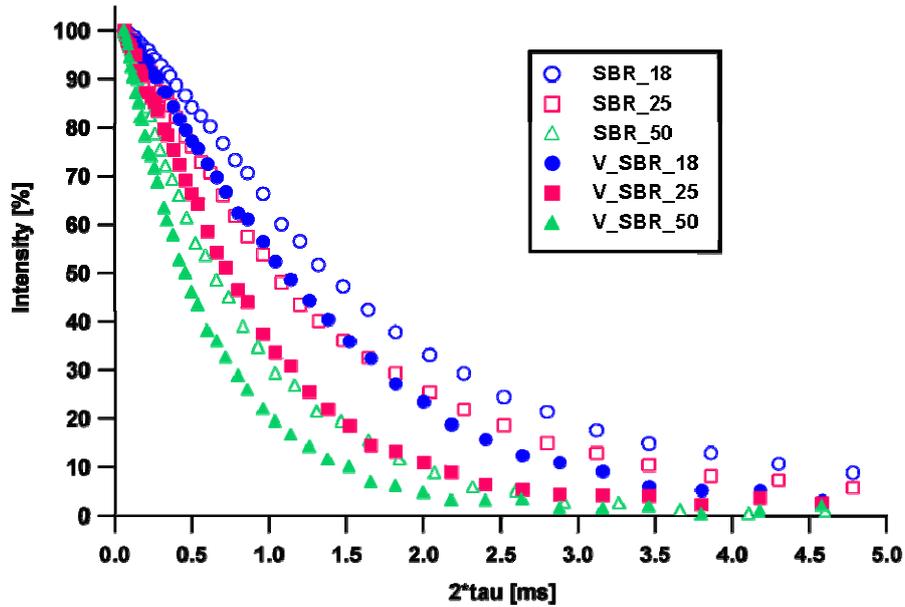


Abbildung 4.39: Einfluss der Vernetzung auf den Zerfall der Magnetisierung bei SBR Polymeren und Vulkanisaten; Vernetzung bis t_{95} bei 160°C

Die Änderung der Messkurven vor und nach der Vernetzung ist bei dem NR Vulkanisat am stärksten ausgeprägt (Abbildung 4.40). Die Messkurve des unvernetzten Polymers läuft über die Messkurve der vernetzten Probe, wobei der Abfall der Magnetisierung trotz dem steileren Abfall relativ großen Gaußanteil zeigt. Das NR Polymer weist nach der Vernetzung mit der Reduzierung des Gauß- und mit der Zunahme des exponentiellen Teils auf eine Vernetzung und auf eine starke Reduzierung der Beweglichkeit hin. Die Magnetisierung bei dem Vulkanisat fällt in ~ 6 ms auf 0. Die gleiche Abnahme erfolgt bei dem Polymer erst in 10 ms.

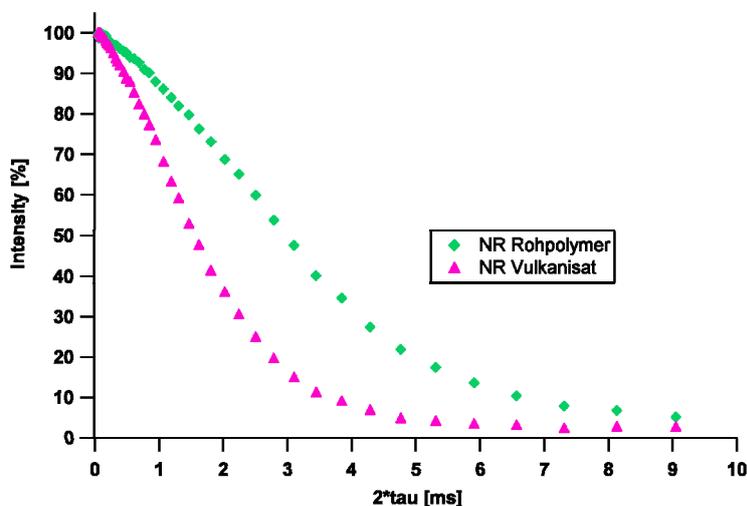


Abbildung 4.40: NMR Messkurven des NR Probe vor und nach der Vernetzung

Die Auswertungen der Kurven von allen Polymeren und vernetzten Proben sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt.

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der T_g - und T_2 -Werte vor und nach der Vernetzung

	T_g Polymer (°C)	T_g Vulkanisat (°C)	δT_g (°C)	T_2 Polymer (ms)	T_2 Vulkanisat (ms)	δT_2 (ms)	Gaußanteil Polymer (%)	Gaußanteil Vulkanisat (%)	Δ (Gaußanteil) (%)
NR	-59,55	-59,26	0,29	3,84	1,98	1,86	94	65	29
BR_2	-104,44	-101,14	3,30	3,93	1,3	1,63	60	40	20
BR_10	-91,16	-86,08	5,08	3,35	1,1	2,25	48	36	14
BR_20	-78,36	-68,30	10,06	2,07	1,1	0,97	31	12	12
SBR_18	-69,00	-63,44	5,56	1,95	1,41	0,54	88	70	20
SBR_25	-46,31	-39,43	6,88	1,4	1	0,4	73	55	15
SBR_50	-18,00	-7,54	10,46	0,89	0,63	0,26	3	1	2
EPDM	-46,00	-39,08	6,92	0,48	0,52	-0,04	0	0	0

In Abbildung 4.41 ist die vernetzungbedingte Abnahme des Gaussanteils bei den verschiedenen Polymertypen zu sehen. Es ist allgemein zu beobachten, dass beim gleichen Polymertyp ein zunehmender Vinylanteil eine niedrigere Abnahme des Gaussanteils zur Folge hat, bzw die Formänderung hängt mit der Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette zusammen. Der Naturkautschuk zeigt die stärkste Reduzierung des Gaussanteiles mit 29 % und bei dem gesättigten EPDM ist keine Änderung zu detektieren.

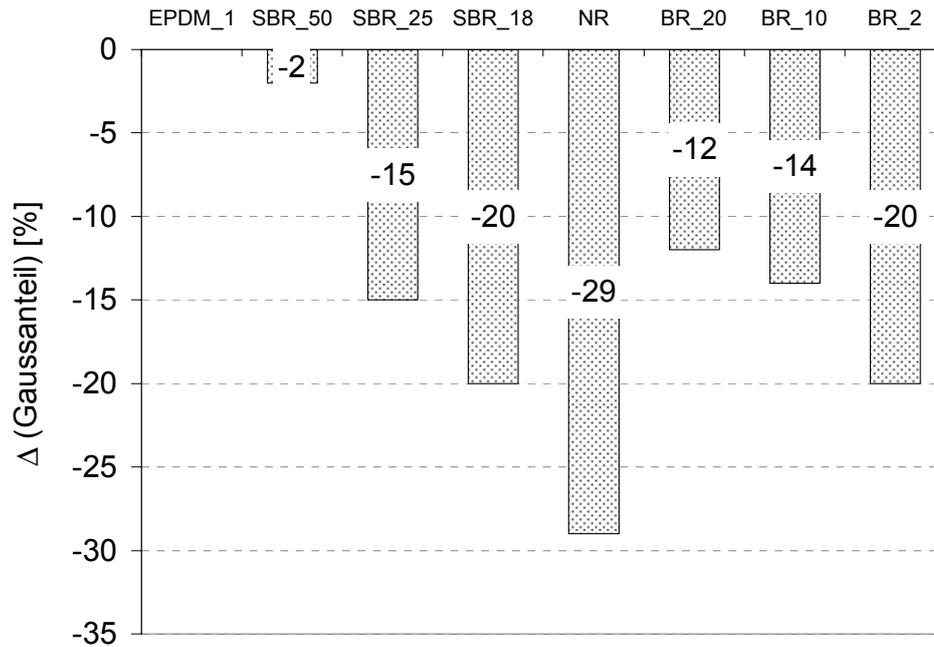


Abbildung 4.41: Einfluss der Vernetzung auf den Gaussanteil der NMR-Messkurve

Die Verschiebungen der Relaxationszeiten vor und nach der Vernetzung sind in Abbildung 4.42 in Abhängigkeit von der allylischen-Protonenkonzentration dargestellt, wobei die Amplitude von δT_2 Werten bei Synthesekautschuken mit der allylischen Protonenkonzentration korreliert werden kann. Es ist mit zunehmender allylischen-Protonenkonzentration bei den Synthesekautschuken ist eine Zunahme der δT_2 Werte zu erkennen. Diesbezüglich werden Vernetzungsstellen durch die höhere Reaktivität des Polymers begünstigt, die wiederum einen negative Einfluss auf die Kettenbeweglichkeit ausüben. Ausnahmerweise zeigt die NR Probe in Abbildung 4.42 einen in diese Reihe nicht passenden Wert. Diese kann auf die Struktur des NRs zurückgeführt werden, wobei die Methylgruppen auf die Bildung von Vernetzungsstellen einen positiven Einfluss ausüben.

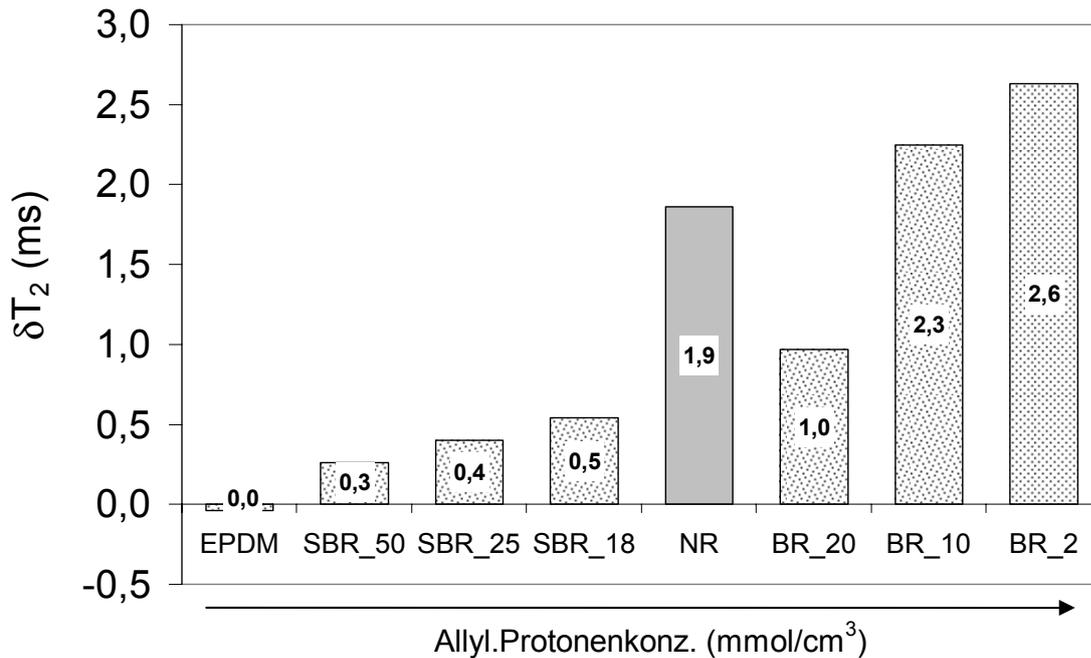


Abbildung 4.42: Verschiebung der T_2 -Werten nach der Vernetzung in Abhängigkeit der allylischen-Protonenkonzentration

Von der Verschiebung der T_2 -Werten und auch von der interpretierten Abnahme der Kettenbeweglichkeit ausgehend ist es zu erwarten, dass die Vernetzung auch auf die T_g -Werte auswirkt. Die Glasübergangstemperatur ist charakteristisch für jedes Polymer und die Verschiebung der T_g weist auf Änderungen an der Polymerkette oder der chemische Vorgänge hin. Der Ausbau des dreidimensionalen Netzwerkes und die resultierende Einschränkung der Kettenbeweglichkeit zeigt sich in Abbildung 4.43, wobei die Vernetzung eine Erhöhung der T_g verursacht. Diese Ergebnisse stimmen generell mit der bei der NMR Messungen festgestellten Abnahme der T_2 -Werte überein.

In Abbildung 4.43 ist der Einfluss der Vernetzung auf die Verschiebung der T_g -Werte in Abhängigkeit von der allylischen-Protonenkonzentration dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit abnehmendem Doppelbindungsanteil d.h. bei niedrigerer allylischer Protonenkonzentration in der Polymerkette bei den BR- und den SBR-Proben die T_g -zunimmt. Die Abhängigkeit bei den BR-Proben ist deutlich ausgeprägter im Vergleich zu den SBR Vulkanisaten. Die Gegenläufige Tendenz der Ergebnisse von verschiedenen Methoden in der Abhängigkeit der Doppelbindungskonzentration weist darauf hin, dass durch DSC und NMR-Relaxationsmethode verschiedene Wechselwirkungen detektiert werden, und schliesslich unterschiedliche Aussagen liefern.

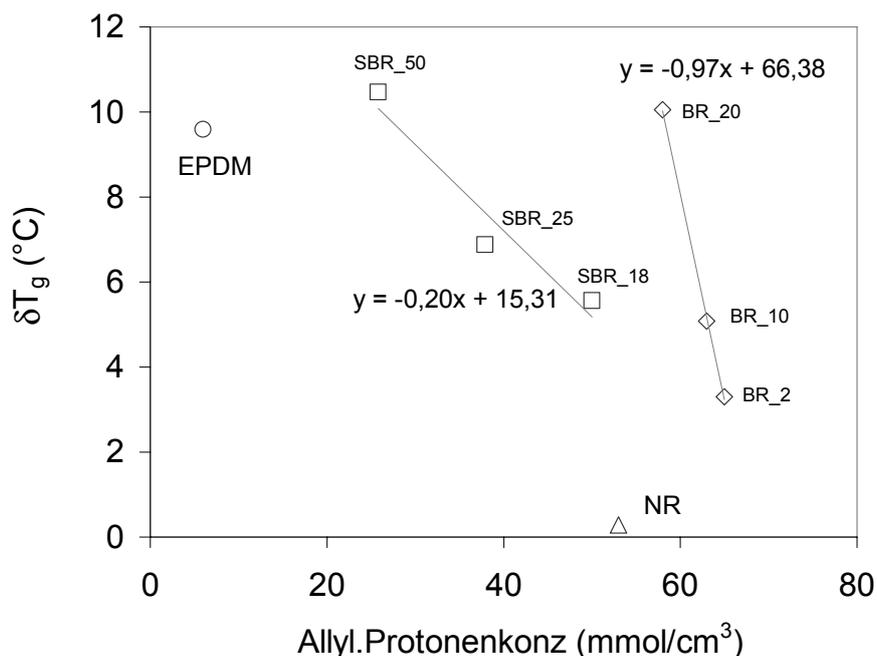


Abbildung 4.43: Verschiebung der T_g nach der Vernetzung von verschiedenen Polymeren

Netzbogendichtebestimmungen mittels Gleichgewichtsquellung

Eine höhere Konzentration an Kettenständigen Doppelbindungen bewirkt eine schnellere und effektivere Reaktionskinetik, was weiterhin wirkt auf die entstehende Netzbogendichte und Netzknotenstruktur beeinflusst. Die berechneten Netzbogendichtewerte in Abbildung 4.44 entsprechen den, nach den Vernetzungsisothermen erwarteten Ergebnisse. Die NR Probe besitzt die niedrigste Netzbogendichte mit einem Wert von $v_e = 15 \text{ mmol/cm}^3$. Bei den SBR- und BR-Proben beträgt die Netzbogendichte $v_e \approx 24\text{--}28 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Es ist bekannt, dass die durch die Quellung bestimmten Werte zeigen eine starke Abhängigkeit der von dem Lösungsmittel. In diesem Fall sind die Werte für den gleichen Polymertyp vergleichbar, aber sie sollen nicht bei verschiedenen Polymertypen als Absolutwert betrachtet werden. Beispielsweise zeigt die EPDM_1 Probe eine Netzbogendichte $v_e \approx 44 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Dieser Wert ist deutlich höher, fast doppelt so hoch, als bei den ungesättigten Proben. Diese Erhöhung ist von der Vernetzungsisotherme ausgehend ist aber nur in geringerem Maß zu erwarten. Die Zunahme des Drehmoments $\Delta S'$, die zur Netzbogendichte proportional ist, weist mit dem $\Delta S'$ Wert von 15 dNm auf eine mit ~25 % höhere Netzbogendichte hin, als bei der BR oder SBR Proben erreicht wurde.

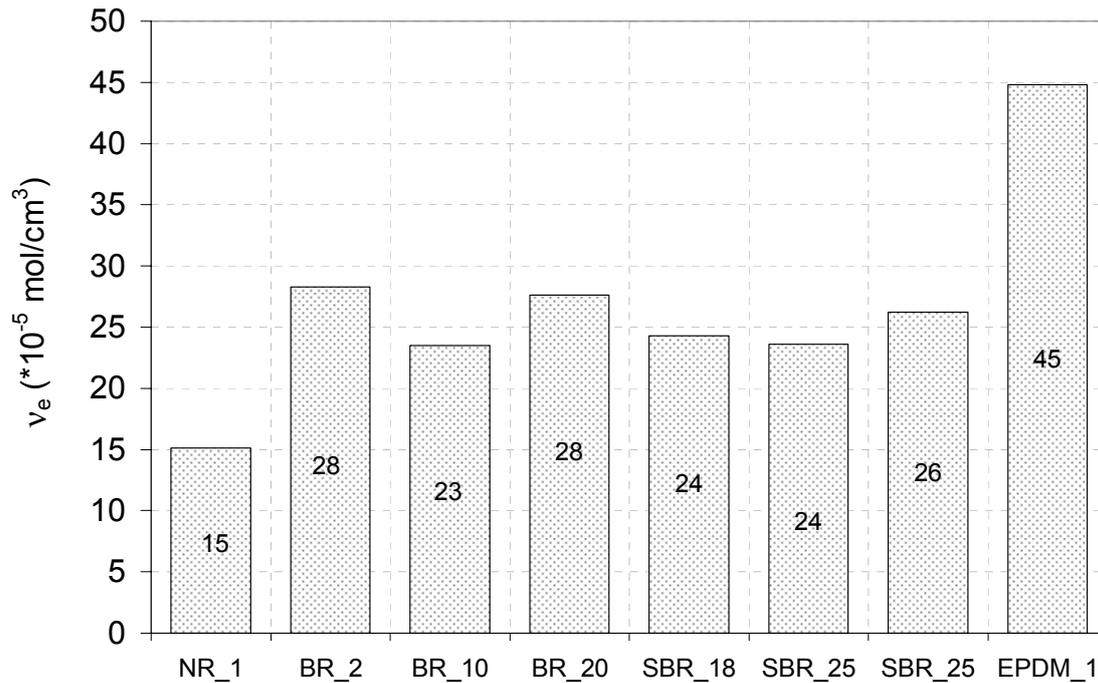


Abbildung 4.44: Netzbogendichte bei der verschiedenen Proben vor der Alterung

Der Unterschied zwischen der Quellung bestimmte Netzbogendichte und diesem erwarteten Wert kann einerseits auf das Quellmittel andererseits auf den χ - Parameter aus der Flory-Rehner Gleichung zurückgeführt werden. Bei der im Toluol durchgeführten Quellungsmessungen zeigen EPDM Polymere eine geringere Quellung, als die SBR oder BR Polymere. Dies zeigt sich in der Gewichtsänderung der Probe und beeinflusst die Auswertung. Auch der χ - Parameter wurde für jeden Kautschuktyp mit dem Wert von 0,25 verwendet. Aufgrund diesen „Fehler“ können nur die gleichen Polymertypen nebeneinander quantitativ berücksichtigt werden.

Charakterisierung des Netzwerks mittels Thiol-Amine Methode

Die Netzbogendichte-Ergebnisse von Vulkanisaten in Abbildung 4.45 zeigen, dass das NR Vulkanisat eine Netzbogendichte von $v_e \approx 15 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ erreicht. Das Vulkanisat besitzt keine monosulfidische, ~20% di- und ~80% polysulfidischen Anteile.

Bei den BR- und SBR-Polymeren zeigt sich eine ähnliche Tendenz der Netzknotenstruktur in der Abhängigkeit der Doppelbindungsanteil der Polymetrikette. Mit zunehmendem Vinylanteil weisen die Netzknotenstrukturen auf weniger polysulfidischen und gleichzeitig auf einen höheren Anteil an monosulfidischen Brücken hin. Die Polymere mit 2% (BR_2) und 10% (BR_10) Vinylanteil enthalten keine monosulfidischen Netzknoten.

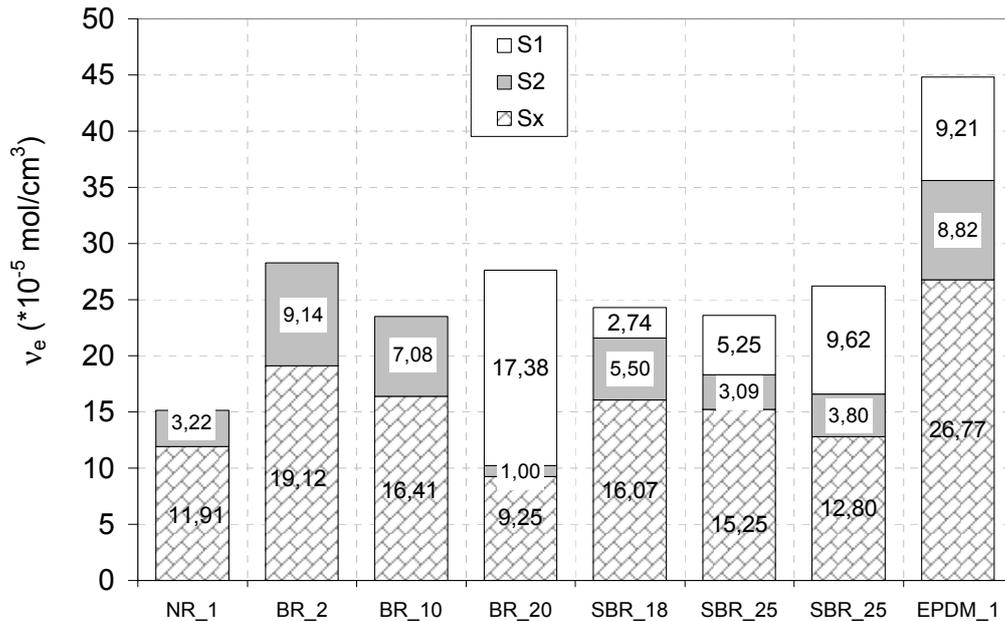


Abbildung 4.45: Netzknottedichte bei den verschiedenen Vulkanisaten

Die prozentuale Verteilung der Netzknottedichte zeigt, dass die Polymere mit dem höchsten Vinylanteil (SBR_50 und BR_20) besitzen den höchsten Anteil an monosulfidischen Netzknottedichten. Diese Polymere wurden wegen der langsamen Vernetzungskinetik länger vulkanisiert, was die Bildung von kürzeren Netzknottedichten begünstigt. Die längere Hitzebehandlung bewirkt eine thermische Umwandlung der polysulfidischen Netzknottedichten in kurzkettigen Netzknottedichten, deshalb ist gleichzeitig eine deutliche Abnahme des Anteils der polysulfidischen Netzknottedichten zu beobachten.

Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften zeigen eine Abhängigkeit von der Mikrostruktur der Polymere. Die Abbildung 4.46 stellt die Spannungs-Dehnungskurven von BR- und SBR-Vulkanisaten dar. Dabei ist es ersichtlich, dass die vernetzten BR- und SBR-Proben ein relativ ähnliches Zugspannungsverhalten zeigen. Es ist auch zu erkennen, dass die Änderung der Mikrostruktur im Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven geringe Änderungen verursacht. Während bei den BR Proben keine eindeutige Tendenz der Mikrostrukturänderung zu erkennen ist, zeigen die SBR Proben mit zunehmendem Vinylanteil einen flacheren Verlauf. Der Verlauf der Kurven bei niedrigeren Dehnungswerten weist auf eine ähnliche Netzknottedichte hin. Dieses stimmt mit den Ergebnissen der Netzknottedichtebestimmung überein. In den hinteren Teil der Kurven bei höheren Dehnungswerten ist aber eine Differenzierung je nach Mikrostruktur zu beobachten.

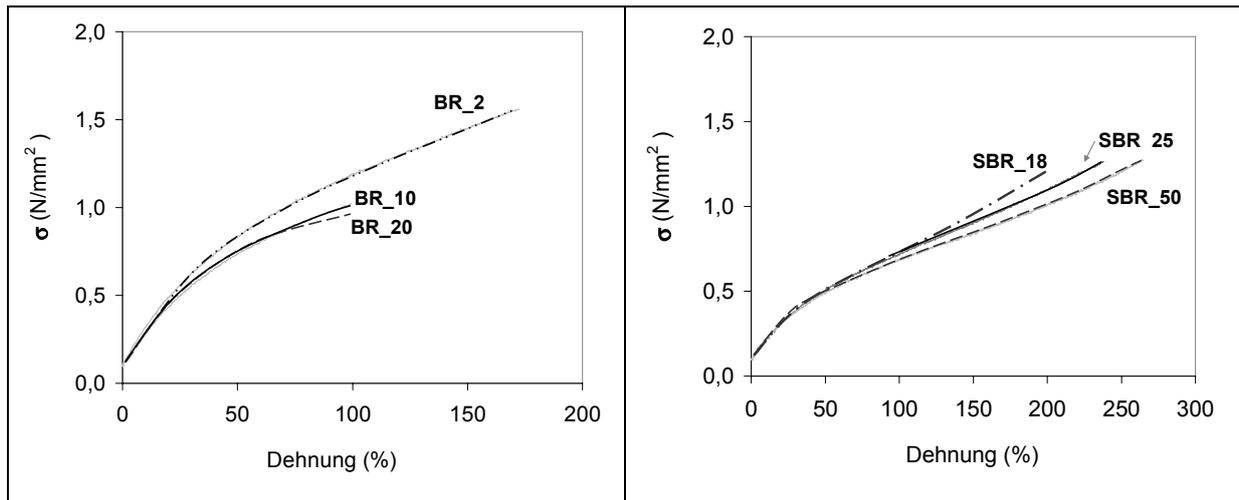


Abbildung 4.46: Spannungs-Dehnungskurven von BR (links) und SBR-Vulkanisaten (rechts)

Bei der NR Proben detektierten Verlauf in Abbildung 4.47 unterscheidet sich von den vorherigen Verläufe. Die Kurve steigt bis $\epsilon \approx 450$ % langsam wie bei den anderen Kautschuktypen. Über $\epsilon = 450$ % Dehnung ist ein für den Naturkautschuk typisches Verhalten, die Dehnungskristallisation zu erkennen in der steileren Zunahme der Steigung.

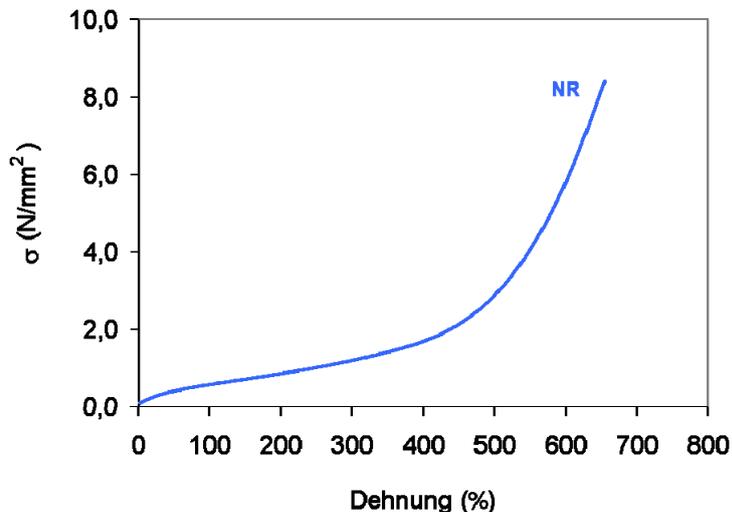


Abbildung 4.47: Spannungs-Dehnungskurve von NR Vulkanisat

In Abbildung 4.48 sind die Reißdehnungen der vernetzten Polymere dargestellt. Die Reißdehnungen lassen sich je nach Polymertyp klassifizieren. Die mit dem niedrigsten Doppelbindungsgehalt EPDM-Probe zeigt $\epsilon_b = 300$ % Reißdehnung. Bei den SBR-Proben erreicht die Reißdehnung je nach Mikrostruktur $\epsilon_b = 200-260$ %. Hierbei ergibt sich mit zunehmender allylischen-Protonenkonzentration eine Abnahme der Reißdehnung. Bei höherer allylischen-Protonenkonzentration mit gleichem Vernetzungssystem kann einen höheren Vernetzungsgrad erreicht werden und dadurch wird die Reißdehnung reduziert. Der

NR Kautschuk, mit einer Reißdehnung von $\varepsilon_b \approx 650\%$, zeigt einen extrem hohen Wert und unterscheidet sich dadurch deutlich von den Synthesekautschuken. Neben der ausgezeichneten Dehnbarkeit von NR ist die relative niedrigere Netzbogendichte bemerkenswert im Vergleich zu den anderen Vulkanisaten.

Die Reißdehnung von BR Proben beträgt $\varepsilon_b = 100\text{--}170\%$ je nach Mikrostruktur. Im Gegenteil zu der SBR Serie verursacht hierbei die Zunahme des Vinylanteils eine Abnahme der Reißdehnung, bzw. ist die höchste Reißdehnung bei dem niedrigsten Vinylanteil zu sehen. Die BR-Vulkanisate mit 10 % und 20 % Vinylanteil erreichen nur einen niedrigeren Dehnungswert von $\varepsilon_b = 100\%$.

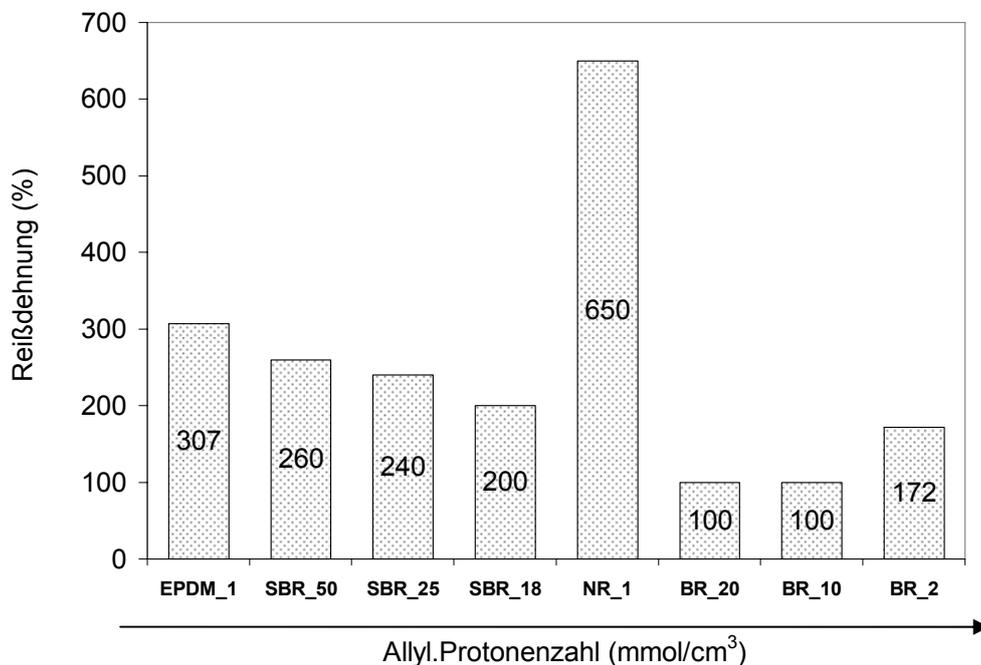


Abbildung 4.48: Reißdehnung von Vulkanisaten in Abhängigkeit von der allylischen-Protonenkonzentration

Die Reißfestigkeitswerte in Abbildung 4.49 können auch nach Polymertyp in Gruppen geteilt werden. Der gesättigte EPDM erreicht eine Reißfestigkeit $\sigma_b = 2,5\text{ MPa}$. Bei den Synthesedienkautschuken wie BR und SBR, ergibt sich eine niedrigere Verstärkung von $\sigma_b \approx 1\text{--}1,3\text{ MPa}$. Hierbei zeigt sich der Einfluss der Mikrostruktur nur weniger ausgeprägt. Die Werte für die BR Proben liegen in der gleichen Größenordnung. Während die BR_Probe mit 2 % Vinylanteil erreicht $\sigma_b = 1,6\text{ MPa}$, beträgt die Reißfestigkeit bei den anderen BR-Proben mit höherem Vinylanteil nur $\sigma_b = 1,0\text{ MPa}$. Im Gegensatz zu BR Vulkanisate bei den SBR-Polymeren mit verschiedener Mikrostruktur keinen bemerkenswerten Unterschied der Reißfestigkeitswerten zu sehen. Sie liegt unabhängig von der Mikrostruktur bei $\sigma_b \approx 1,3\text{ MPa}$.

Der Naturkautschuk fällt bei dieser Messserie wieder auf mit einem über die Serie liegendem Wert von $\sigma_b=9,1$ MPa. Dieser Verstärkungseffekt ist auf die Dehnungskristallisation des NR zurückzuführen.

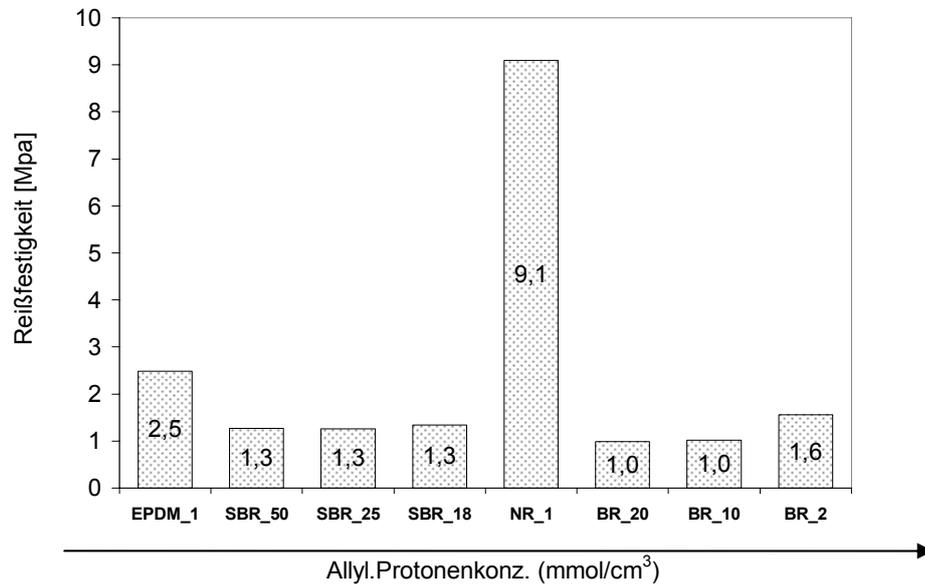


Abbildung 4.49: Reißfestigkeit von verschiedenen Vulkanisaten in Abhängigkeit von der allylischen-Protonenkonzentration

Die Mikrohärte-Werte sind in Abbildung 4.50 zusammengefasst, wobei die Härtewerte für die BR- und SBR-Polymere bei 50 IRHD liegen. Die EPDM Vulkanisate besitzen ein wenig höhere Werte 54 IRHD. Auffällig ist, dass das Naturkautschukvulkanisat einen sehr niedrigerem Wert (33 IRHD) erreicht. Dieser Wert ist auf die niedrigere Netzbogendichte, bzw Vernetzungsgrad zurückzuführen.

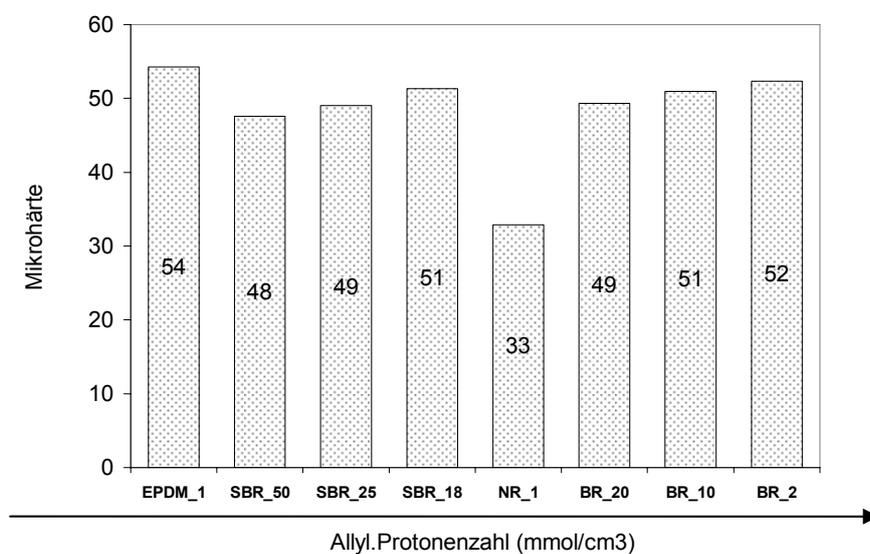


Abbildung 4.50: Mikrohärte in Abhängigkeit von der allylischen-Protonenkonzentration

4.3.2 Einfluss des Schwefel/ Beschleuniger Verhältnisses auf den Ausgangszustand des vernetzten Polymers

Vernetzungskinetik von EPDM Proben

Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Vernetzungskinetik durch die Änderung des Schwefel/Beschleuniger Verhältnisses beeinflusst wird. Da dieser Einfluss für SBR_25 schon im Kapitel 4.2 beschrieben wurde, wird hier nur die Vernetzung von EPDM Proben diskutiert. Die Abbildung 4.51 stellt die Vernetzungsisothermen von EPDM Proben mit verschiedenen Schwefel/Beschleuniger Verhältnissen dar, wobei die höhere Beschleunigerkonzentration eine deutliche Verkürzung der Inkubationsphase sowie eine Zunahme der Steigung der Vernetzungsphase.

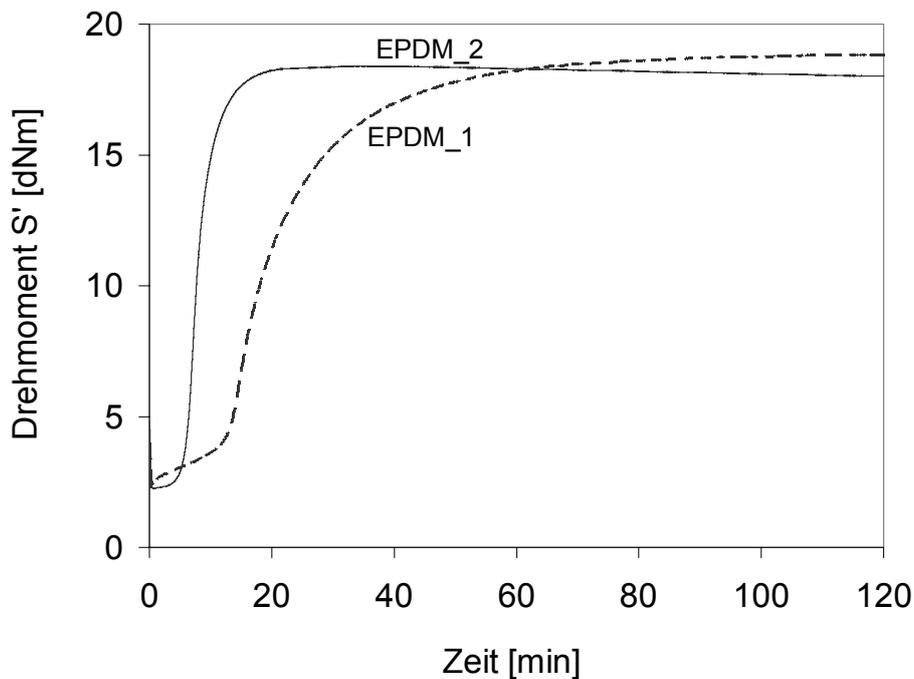


Abbildung 4.51: Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die Vernetzung bei den EPDM Proben

Die EPDM_1 (CV) Mischung hat eine Vernetzungszeit $t=60$ Minuten und die EPDM_2 (SEV) Mischung $t=35$ Minuten. Nach der Vernetzungsphase bei dem EPDM_1 Mischung zeigt sich eine sehr schwach ausgeprägter Marching Modulus und bei der EPDM_2 Probe ergibt sich eine geringe Reversion. Die Vernetzungsisothermen kreuzen sich bei $t=65$ Minuten. Der Einfluss des Vernetzungssystems auf die Inkubationsphase und auf die Steigung der Vernetzungsphase sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Kinetische Auswertung der CV und SEV Systeme

Vulk. System	Geschwindigkeitskonstante k (1/min)	Inkubationsphase t_i (min)
EPDM_1	0,0826	11,35
EPDM_2	0,3554	5,95

Kettendynamik

Der Einfluss des Vernetzungssystems auf die Kettenbeweglichkeit ist in Abbildung 4.52 und in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die Abbildung 4.52 stellt den Ablauf der Magnetisierung von SBR_25 CV und von SEV und EPDM_1 und EPDM_2 Systemen dar. Bei dem SBR_25 CV System zeigt der Zerfall der Magnetisierung einen schnelleren Abfall. Während bei dem SBR_25 SEV System der Gaussanteil deutlich ausgeprägt ist, zeigt das SBR_25 CV System einen exponentiellen Verlauf der Messkurve. Die Kurven laufen nach 4 ms zusammen, wobei in diesem Fall das Intensitätsniveau bei dem Polymer und Vulkanisat gleich ist. In dem ersten, auf das Netzwerk typischen Bereich bei den Vulkanisaten ist aus der steileren Abfall der Magnetisierung festzustellen, dass das CV System weniger beweglich ist.

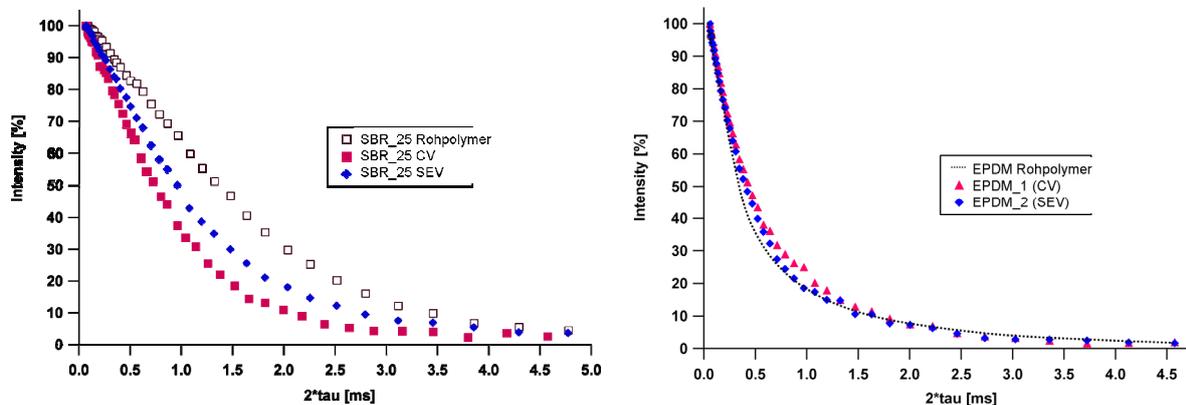


Abbildung 4.52: NMR Messkurven von SBR- und EPDM-Vulkanisaten mit CV und SEV System

Das EPDM Polymer zeigt einen sehr geringen Gaussanteil und einen hohen exponentiellen Anteil, bzw der Abklang der Magnetisierung ist schnell. Die EPDM Vulkanisate zeigen eine leichte Verschiebung zu längeren T_2 Zeiten im Vergleich zu dem EPDM Polymer. Unterhalb $2\tau \sim 0,3$ ms laufen die Messkurven zusammen. Dann erfolgt eine Differenzierung der Messkurven bis zum $2\tau = 1,5$ ms. Die Vulkanisate mit verschiedenen Vernetzungssystemen zeigen keinen signifikanten Unterschied in dem Gaussbereich der Messkurven. In dem

exponentiellen Bereich ist eine leichte Verschiebung zu sehen, wobei die EPDM_2 (SEV) Probe einen steileren Abfall der Magnetisierung zeigt. Der Einfluss der Vernetzung mit verschiedenen Schwefel/Beschleuniger Verhältnissen auf die Kettendynamikparameter ist in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Einfluss des Schwefel/Beschleuniger Verhältnisses auf die Änderung der T_g und T_2 Werte bei SBR und EPDM Vulkanisaten

	T_g Polymer (°C)	T_g Vulkanisat (°C)	ΔT_g (°C)	T_2 Polymer (ms)	T_2 Vulkanisat (ms)	ΔT_2 (ms)
SBR_25 CV	-46,31	-39,43	6,88	1,40	0,78	0,62
SBR_25 SEV	-46,31	-39,97	6,34	1,40	1,08	0,32
EPDM_1 CV	-48,67	-39,08	9,59	0,48	0,52	-0,04
EPDM_2 SEV	-48,67	-39,93	9,74	0,48	0,54	-0,06

Bei beiden Polymertypen ist es festzustellen, dass das Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis bei der gleichen Netzbogendichte keine signifikante Auswirkung auf die T_g - und T_2 -Werte hat. Die ΔT_g -Werte in der Tabelle 4.10 weisen auf eine von Polymertyp abhängige Differenzierung hin. Bei der SBR – Proben beträgt die Zunahme der T_g nach der Vernetzung $\Delta T_g \approx 6,5$ °C und bei den EPDM Proben $\Delta T_g \approx 9-10$ °C.

Netzbogendichtenbestimmung mittels Gleichgewichtsquellung

Die Gleichgewichtsquellung bestätigt die nach den Vernetzungsisothermen erwarteten Netzbogendichte. Weil die Vernetzung bei diesen Proben bis zum gleichen Vernetzungsgrad durchgeführt wurde, kann der Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses bei diesen SBR-, EPDM Proben nicht detektiert werden.

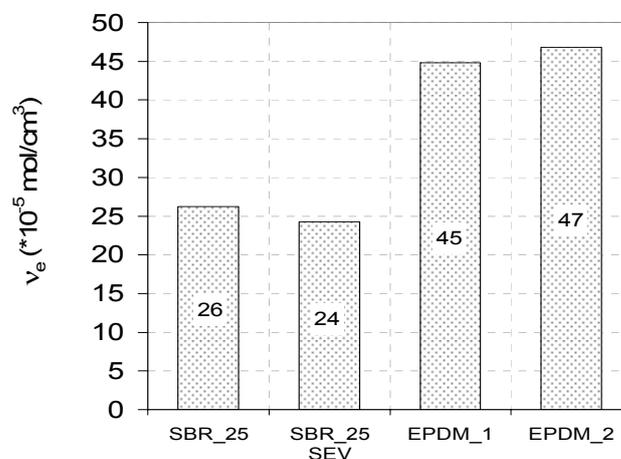


Abbildung 4.53: Netzbogendichte bei SBR_25 und EPDM Proben mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger Verhältnis

Wie in Abbildung 4.53 dargestellt ist, zeigt sich eine Differenzierung nur zwischen den Kautschuktypen. Die Netzbogendichte bei der SBR_25 CV Probe erreicht $v_e = 26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ und bei dem SBR_25 SEV Probe $v_e = 24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Bei den EPDM Proben wurde höhere Werte detektiert, wobei die EPDM_1 Probe erreicht die Netzbogendichte $v_e = 45 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ und die EPDM_2 Probe $v_e = 47 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

Netzknotenbestimmung mittels Thiol-Amine Methode

Die durch das Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis veränderte Reaktionskinetik der Vernetzung führt bei dem gleichen Polymer zu einer unterschiedlichen Netzknotenstruktur. Die Verteilung der Netzknotenstruktur in Abbildung 4.54 zeigt wesentliche Unterschiede zwischen den Systemen mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis beim gleichen Polymertyp. Generell gilt die Beobachtung, dass mit höherer Beschleunigerkonzentration höhere Anteile an kurzkettigen Netzknoten detektiert werden. Die SBR_25 CV Probe besitzt im Vergleich zu dem SEV Probe ~30% mehr polysulfidischen und ~ 35 % weniger monosulfidischen Netzknoten. Das EPDM_1 Vulkanisat ist sowohl reicher an polysulfidischen (60%), als auch an monosulfidischen Netzknoten, im Vergleich zu dem EPDM_2 Vulkanisat. Das EPDM_2 System ist aber insgesamt reicher an kurzkettigen Netzknoten, weil das Vulkanisat an disulfidischen Netzknoten einen hohen Anteil 50% besitzt.

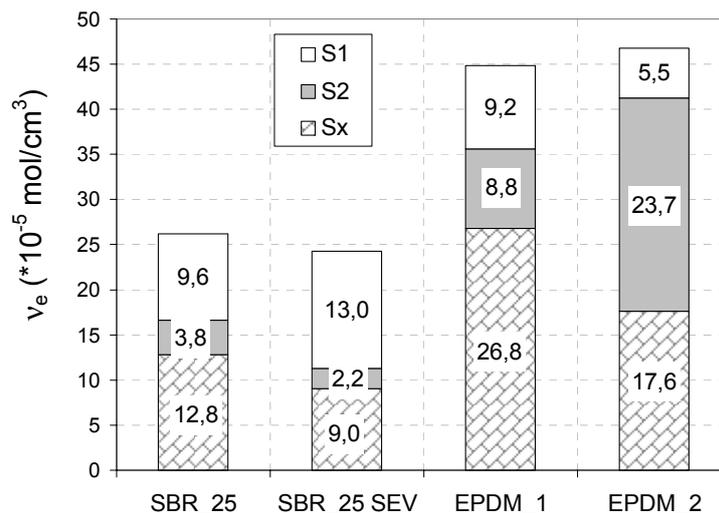


Abbildung 4.54: Einfluss des Schwefel/Beschleuniger Verhältnisses auf die Netzknotenstruktur bei SBR_25 und EPDM Vulkanisaten

Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die mechanischen Eigenschaften

Nicht nur die Kettenbeweglichkeit und die Netzknotenstruktur, sondern auch die mechanischen Eigenschaften werden durch das Vernetzungssystem beeinflusst. In Abbildung 4.55 (links) sind die SBR_25 Polymere mit verschiedenem Vernetzungssystem dargestellt. Das SBR_25 CV System zeigt einen steileren Verlauf und erreicht einen höheren Bruchspannungswert, während in den Dehnungswerten kein großer Unterschied festzustellen ist, obwohl die Netzbogendichte bei beiden Systemen den gleichen Wert erreicht. Wegen einem höheren Anteil an kurz-kettigen Netzknoten zeigt das SBR_25 SEV Probe ein schwächeres mechanisches Verhalten, was aus dem flacheren Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve erkennbar ist.

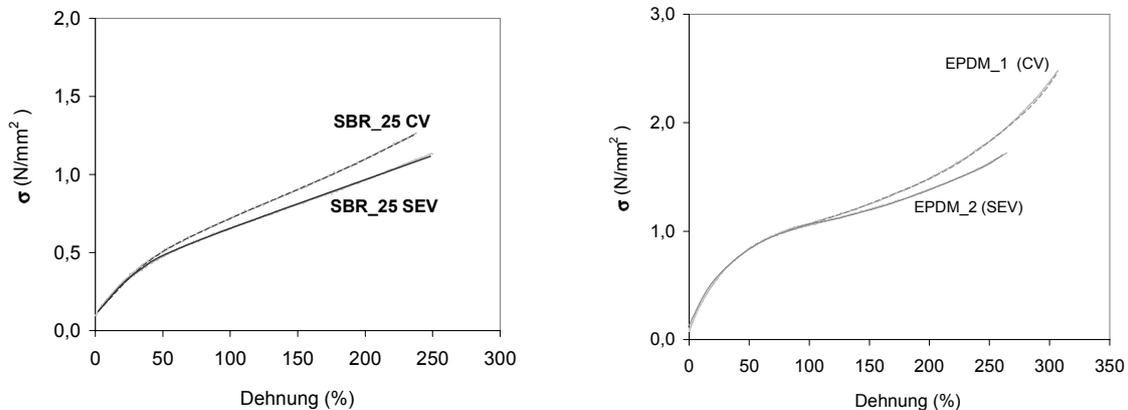


Abbildung 4.55: Einfluss der Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis auf die Spannungs-Dehnungskurven: a) SBR SBR_25 CV und SEV Vulkanisate, b.) EPDM CV und SEV Vulkanisate)

Die Abbildung 4.55 (rechts) stellt die Spannungs-Dehnungskurven von EPDM Vulkanisaten dar. Hier ist auch eine ähnliche Tendenz zu sehen wie bei den SBR Vulkanisaten. Das EPDM_1 Vulkanisat erreicht eine höhere Reißfestigkeit ($\sigma_b = \sim 2,5$ MPa) und eine höhere Reißdehnung $\varepsilon_b = \sim 300\%$, als die EPDM_2 Probe. Die Verläufe können durch die Netzknotenstruktur und die Netzbogendichte erklärt werden. Beide Vulkanisate haben nahezu die gleiche Netzbogendichte, aber das EPDM_1 System besitzt zweimal mehr polysulfidische Netzknoten, als das EPDM_2 System. Die Auswertung der Spannungs-Dehnungskurven und die Mikrohärtigkeit sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst, wobei es ersichtlich ist, dass beim gleichen Polymertypen das Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis keinen Einfluss auf die Mikrohärtigkeit hat.

Tabelle 4.11: Einfluss des Schwefel/Beschleuniger Verhältnisses auf die Änderung der T_g und T_2 Werte bei SBR und EPDM Vulkanisaten

	Reißdehnung [%]	Reißfestigkeit [MPa]	Mikrohärte [IRHD]
SBR_25 CV	240	1,3	49
SBR_25 SEV	250	1,2	48
EPDM_1	307	2,5	54
EPDM_2	270	1,5	55

4.4 Einfluss der thermischen Alterung

Es wurde versucht die thermische Alterung ohne Anwesenheit von Sauerstoff durchzuführen. Dadurch können die „rein“ thermischen Vorgänge verfolgt, und die Differenzen zu den auftretenden Effekten bei der thermisch-oxidativen Alterung aufgezeigt werden. Allerdings muß bei der Interpretation die Anwesenheit von Sauerstoff in der Probe berücksichtigt werden. Bei der thermischen Alterung ist zu erwarten, dass die Hitzebeständigkeit eine Abhängigkeit von der Mikrostruktur und der Konstitution des Polymers zeigt. Die Zusammensetzung des Polymers und sein Gehalt an Doppelbindungen werden in Bezug auf die Kettenbeweglichkeit betrachtet. Methodisch wurde auf dieselbe Art vorgegangen, wie auch unter Kapitel 4.3. Schließlich wurden die durch die Alterung verursachten Änderungen der Polymerketten im Rohpolymer detektiert, und mit den Ergebnissen von Vulkanisaten verglichen.

4.4.1 Thermische Alterungsvorgänge bei Polymeren

Um den Einfluss der thermischen Alterung in Abhängigkeit von der Mikrostruktur und des Sättigungsgrads zu untersuchen, wurden die in Kapitel 4.3 im Ausgangszustand schon beschriebenen Polymere für die Alterungsversuche ausgewählt. Die bei NR auftretenden Änderungen zeigen den Einfluss der Methyl-Seitengruppen in Vergleich zu BR Kautschuken. Bei den ungesättigten Proben liefern die BR Vulkanisate Aussage in wie fern die Mikrostruktur die thermische Alterung beeinflusst. Die SBR Proben leisten einen Beitrag zum Einfluss der Styrolgruppen im Vergleich zu den BR Proben. Als gesättigtes Polymer wurde zusätzlich ein EPDM Typ untersucht, dessen Alterungsverhalten der Alterungsbeständigkeit der Polydien-Vulkanisate gegenüber gestellt wurde. Auch der Einfluss der

Netznotenstruktur auf das Alterungsverhalten wurde untersucht. Diese Experimente wurden an einem SBR und EPDM Typ jeweils mit einem CV und einem SEV Vernetzungssystem durchgeführt.

Einfluss des Polymeraufbaus auf die thermischen Alterungsvorgänge

Kettenbeweglichkeit

Um die durch die thermische Alterung verursachte Änderung der Kettenbeweglichkeit zu bestimmen, wurde die Relaxationszeit an gealterten und nicht gealterten Polymeren verglichen. Die synthetischen Dienkautschuke (BR, SBR) zeigen einen ähnlichen Trend (Zunahme der T_2) in der Abhängigkeit der kettenständigen Doppelbindungskonzentration. Bei diesen Experimenten sollte nicht nur die Änderung der T_2 -Werte, sondern auch die Änderung der Form der Messkurve betrachtet werden. Abbildung 4.56 stellt beispielsweise nur den Abklang der Magnetisierung der BR Polymeren vor und nach der thermischen Alterung dar. Dieselbe Tendenz ist bei den SBR Proben zu erkennen. Der Verlauf der Messkurven zeigt deutlich, dass die thermische Alterung in Abwesenheit von Sauerstoff einen geringen, jedoch merkbaren Einfluss auf den Verlauf der Messkurven hat. Eine Abnahme der Verschiebung wird mit sinkender Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette deutlich. Im oberen Teil der Messkurve ist ein größerer Abfall zu beobachten, der als eine Erhöhung der Verhakungsdichte interpretiert wird. Dieses führt zu der Interpretation, dass unter den vorliegenden thermischen Bedingungen schon der in den Proben eingelagerte Sauerstoff eine geringe Oxidationswirkung zeigt. Dieses ist mit der thermischen Instabilität der in den Kautschuken entstandenen Peroxide und mit deren Zersetzung zu erklären. Diese Reaktion führt zur Kettenabbau, der teilweise in der Formänderung der Messkurven zum Ausdruck kommt wie es z.B. im Fall der BR_2 Probe in Abbildung 4.56 dargestellt ist.

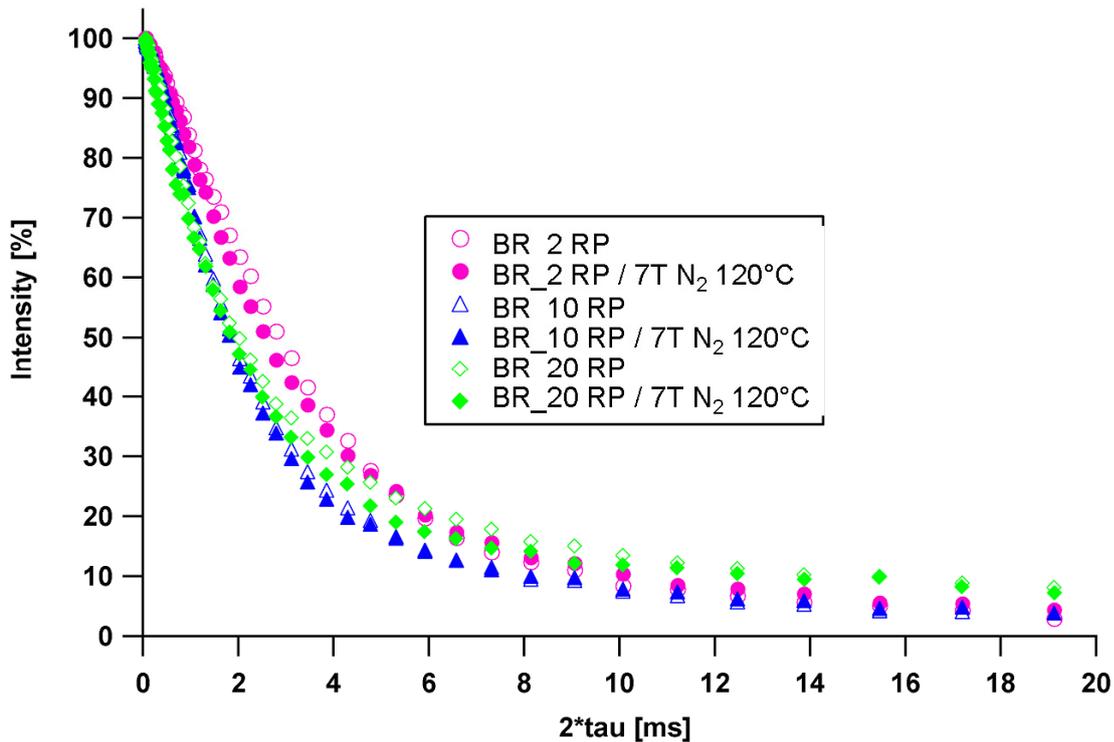


Abbildung 4.56: Zerfall der Magnetisierung bei BR Polymeren vor (ungefüllte Symbole) und nach (gefüllte Symbole) der thermischen Alterung

Die leichte Abnahme der T_2 Werte weist nur auf geringe Veränderungen der Polymeren hin. Im Gegensatz zu den T_2 Werten, ist eine Formänderung bei den NMR Kurven festzustellen. Der obere Teil der Messkurven läuft deutlich flacher, was aber nicht auf die Erhöhung des physikalischen Netzwerks zurückgeführt werden kann. Unter diesen Bedingungen ist es unwahrscheinlich, dass die Verhakungsdichte eine Erhöhung aufweist. Die Erhöhung der Steigung liegt eher an Dipol-Dipol Wechselwirkung des in der Kautschukmatrix gelagerten Sauerstoffs. Dadurch wird die Beweglichkeit der Polymerkette eingeschränkt, was weiterhin zum schnelleren Zerfall der Magnetisierung führt. Die Messkurven der BR_2 Proben vor und nach der Alterung zeigen einen Kreuzpunkt (Cross-over) bei $2\tau=6$ ms. Oberhalb dieser Zeit ist bei gealterten Proben ein langsamerer Abklang der Magnetisierung festzustellen. Dieses weist auf einen geringen Abbau der Polymerketten und damit eine Erhöhung der Beweglichkeit der freien Kettenenden.

Die gleiche Tendenz ist deutlich ausgeprägter bei NR, wobei das Polymer von der starken Neigung zur Kettenabbau bekannt ist. In Abbildung 4.57 zeigt der Vergleich der Messkurven von EPDM und NR, dass neben den T_2 –Werten auch die Form der Messkurven Informationen enthält. Der Verlauf der zwei Messkurven vor und nach der thermischen Alterung unterscheidet sich deutlich voneinander. Interessanterweise kreuzen sich die Kurven vor und nach der Alterung gerade bei der Intensität 37 %, bei der T_2 bestimmt wird.

In diesem Fall kann aus den T_2 -Werten vor und nach der thermischen Alterung kein Unterschied abgeleitet werden. Die Form der Messkurven weist aber bei thermischer Alterung im ersten Teil der Messkurve einen flacheren Verlauf, wovon eine Abnahme der Kettenbeweglichkeit des physikalischen Netzwerkes abzuleiten ist. Nach dem cross-over liegt die Kurve der gealterten Probe höher in Vergleich zu der ungealterten Probe, wodurch die Anwesenheit von freien Kettenenden ausgezeichnet wird. Der langsamere Abfall der Magnetisierung in diesem Bereich weist auf hochbewegliche Moleküle oder freien Kettenenden hin, die wahrscheinlich durch Kettenspaltung entstanden sind. In diesem Fall ist ein thermischer Abbau der Polymermoleküle anzunehmen. Dieser Abbau tritt bei Naturkautschuk und bei BR_2 auf. Der Kurvenverlauf bei EPDM ist sowohl vor, als auch nach der thermischen Alterung gleich. In diesem Fall erfolgt kein detektierbaren Kettenabbau und der Einfluss des im Kautschuk eingelagerten Sauerstoffs reicht nicht, um an den gesättigten Ketten Oxidationsprozesse einzuleiten die einen signifikanten Zerfall der Magnetisierung in der EPDM Probe zu verursachen.

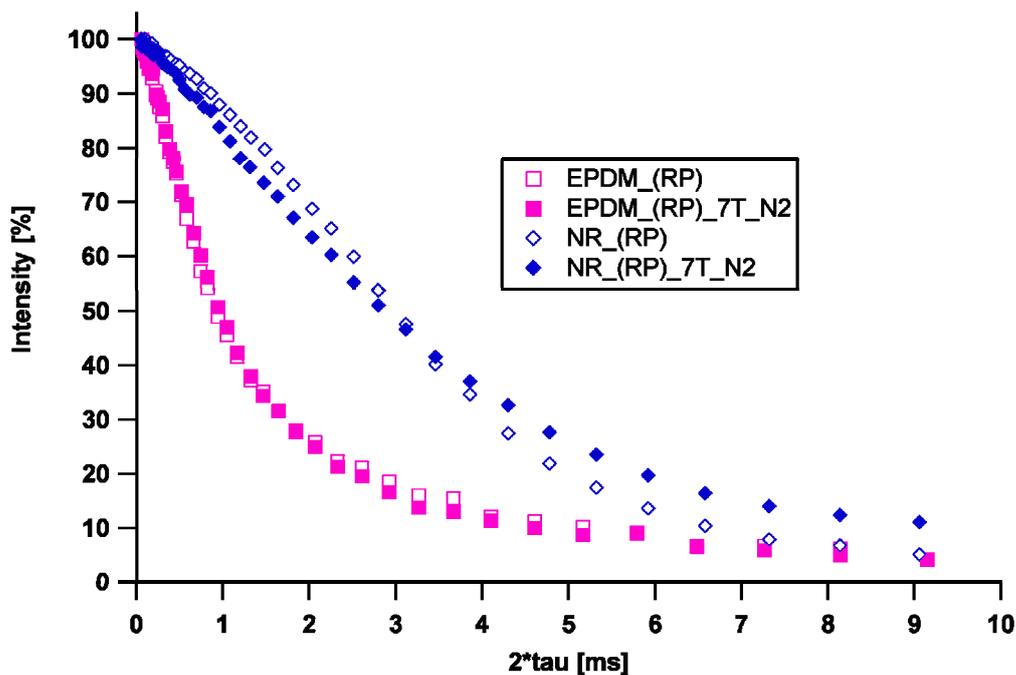


Abbildung 4.57: Zerfall der Magnetisierung bei ungealterten (ungefüllte Symbole) und gealterten (gefüllte Symbole) EPDM (□) und NR (◇) Polymeren

Die Änderungen der T_2 Werte nach der thermischen Alterung bei den verschiedenen Polymeren in der Abhängigkeit der kettenständigen Doppelbindungskonzentration ist in Abbildung 4.58 dargestellt. Mit zunehmender Doppelbindungskonzentration ist eine größere Änderung der T_2 Werte bis auf $\delta T_2 = -0,45$ ms. Dies weist darauf hin, dass die Änderung nur in der Polymermatrix erfolgt. Die Abnahme der δT_2 mit steigendem Seitengruppenanteil kann

einerseits mit der niedrigeren Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette bzw. mit deren Folge, d.h. mit der niedrigeren Reaktivität der Polymerkette erklärt werden. Andererseits wird die Kettenbeweglichkeit durch die Seitengruppen reduziert und damit gleichzeitig die Diffusion des Sauerstoffs während der Lagerung verlangsamt.

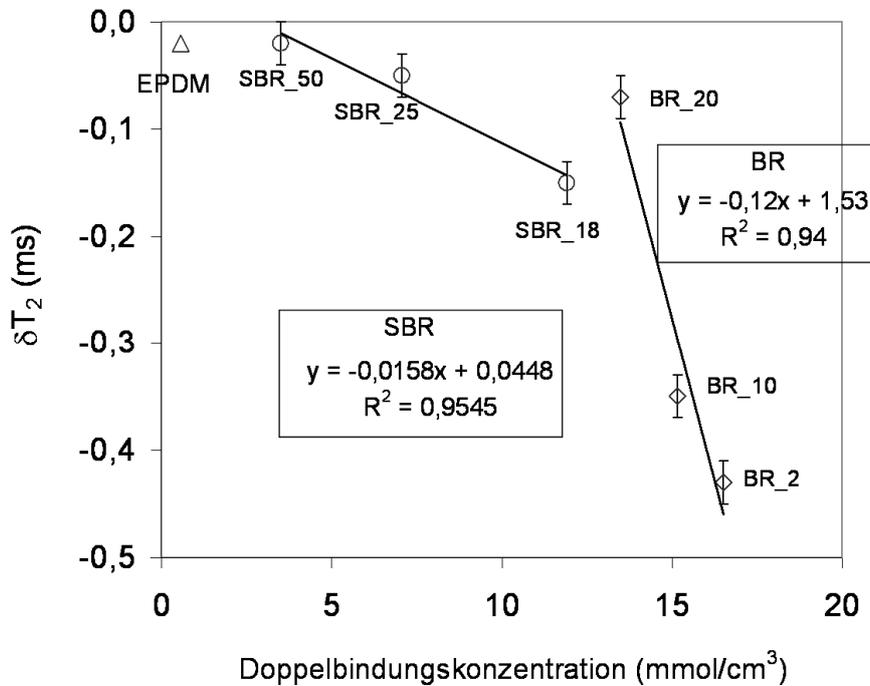


Abbildung 4.58: Änderung der T_2 Werte während der thermischen Alterung in Abhängigkeit von der Doppelbindungskonzentration in der Polymerkette

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der, in NR gelöster Sauerstoff genügt um Oxidation hervorzurufen. Allerdings werden weniger ausgeprägte Änderungen der T_2 -Werte bei den synthetischen Polymertypen mit niedriger Doppelbindungskonzentration festgestellt. Abbildung 4.58 zeigt mit der Gegenüberstellung der Änderung der T_2 -Werte und der kettenständigen Doppelbindungskonzentration, dass sich die Steigungen der SBR- und BR-Polymere um einen Faktor 8 unterscheiden. Die alterungsbedingte Änderung der Relaxationszeit bei EPDM und SBR mit hohem Styrol- und Vinylanteil bzw. entsprechend wenig Doppelbindung an der Polymerkette ist nicht signifikant. Im Vergleich dazu weisen die ungesättigteren Polymere auf stärkere Änderung der T_2 -Werte hin. Die NR Probe ist in Abbildung 4.58 nicht dargestellt, wobei aufgrund des cross-overs bei 37 % in den T_2 -Werten keine Änderung zu detektieren ist.

Der Einfluss der thermischen Alterung auf die Kettenbeweglichkeit von Polymeren wurde mit Hilfe von DSC Messungen untersucht. Die in Abbildung 4.59 zusammengefassten

Änderungen der T_g Werte zeigen eine geringe Verschiebung der Glasumwandlungstemperatur in Richtung höherer Werte, wobei eine Zunahme mit zunehmender Doppelbindungskonzentration bis auf $\delta T_g = 0,4$ °C zu beobachten ist. Die Tendenz der T_g Verschiebungen hängt mit der Änderung der T_2 Werte zusammen. Beide Methoden, NMR und DSC, weisen darauf hin, dass eine schwache „Vernetzung“ nach der thermischen Alterung geringfügig stattfindet. Ähnlich zu der bei der Relaxationszeit-Messung beobachteten Differenzierung der Polymergruppen können bei der DSC Messung die zwei Polymergruppen ebenfalls nach deren Sättigungsgrad und Konstitution unterschieden werden. Dieser beobachtbare Trend liegt allerdings innerhalb der Fehlergenauigkeit der Methode (± 1 °C). Es soll noch mal betont werden, dass die zwei Methoden verschiedener Wechselwirkungen detektieren, wobei die NMR Relaxationsmethode empfindlicher auf Änderungen der Polymermatrix reagiert.

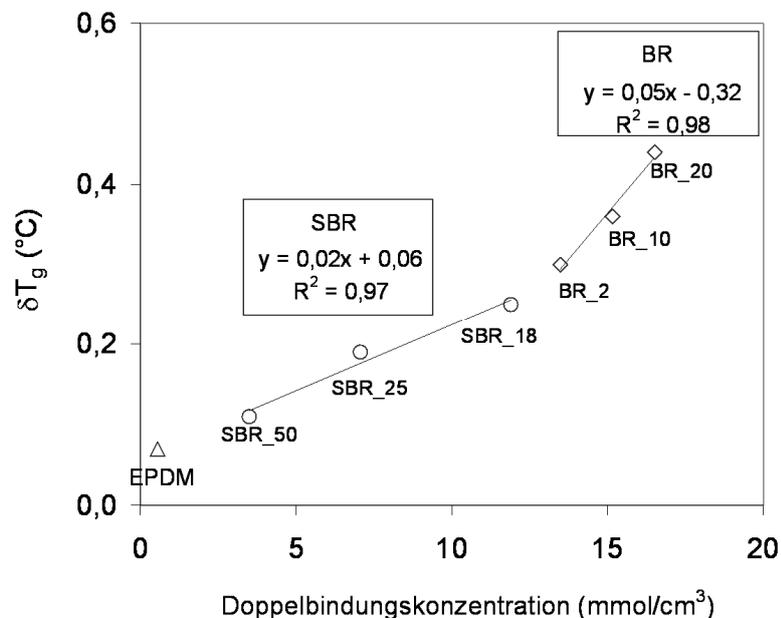


Abbildung 4.59: Einfluss der thermischen Alterung auf die T_g von unterschiedlichen Polymeren

FT-IR – ATR Spektroskopie

Die ATR Spektren zeigen nur einen geringen, aber sehr wichtigen Unterschied nach der thermischen Alterung. Als Beispiel ist das ATR Spektrum vom BR_20 Polymer vor und nach der thermischen Alterung in Abbildung 4.60 dargestellt. Die Carbonyl-Bande bei 1715 cm^{-1} ist bei jedem Polymer zu erkennen.

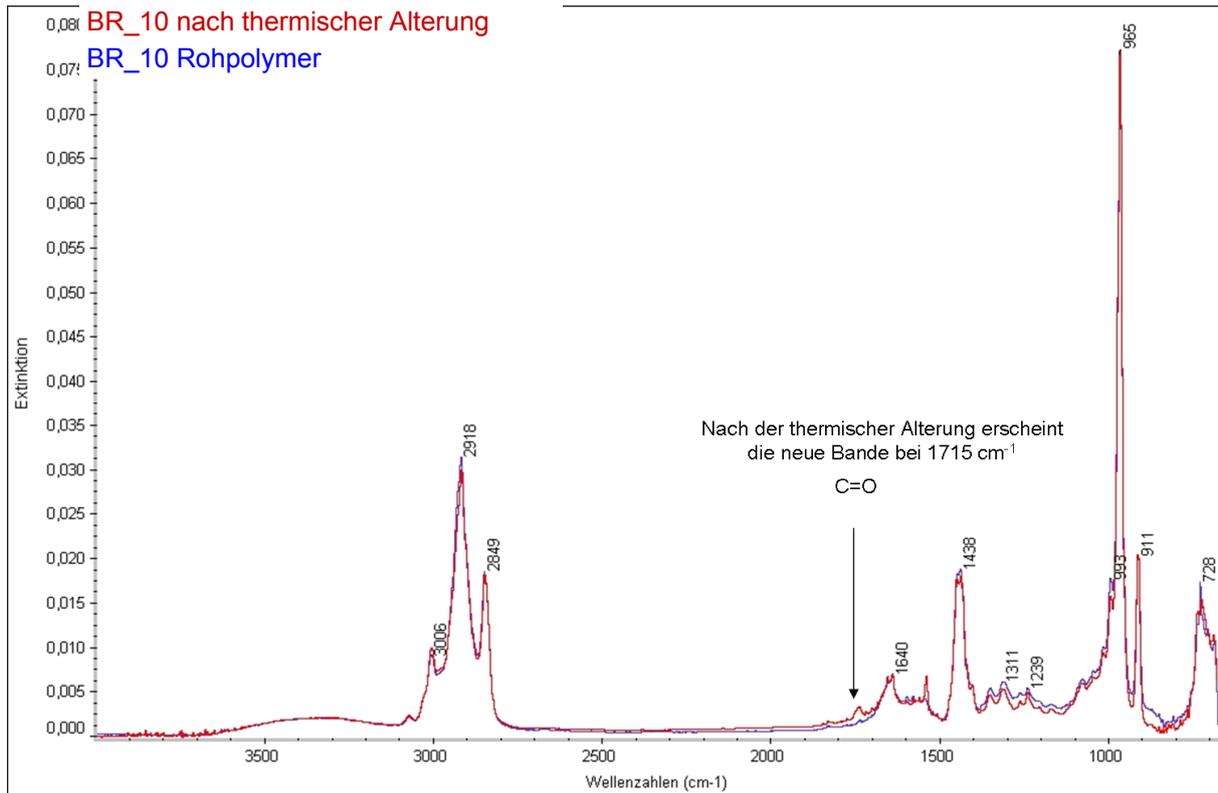


Abbildung 4.60: ATR-Spektren vom BR_20 Polymer vor und nach der thermischen Alterung

Die Bande bei der Wellenzahl 1715 cm^{-1} , die nach der thermischen Alterung erscheint, stellt die C=O Bindung dar. Dies ist ein Hinweis, dass in der Probe genügend Sauerstoff gelagert ist, um bei Polymeren mit höherer Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette eine schwache Oxidation zu verursachen. Diese Bande bestätigt die bei der Relaxationszeitmessung gegebene Interpretation, dass sich die Verschiebung der Messkurven nicht auf vermehrte physikalische Verhakungen, sondern auf die Oxidation der Polymermatrix zurückführen lässt.

Wie in Abbildung 4.61 ersichtlich, kann diese für die Oxidation typische Bande auch bei der gesättigten EPDM Probe festgestellt werden. Dies kann als Hinweis für einen beginnenden oxidativen Abbau des Polymers interpretiert werden.

In diesem Fall zeigt sich die ATR Spektroskopie deutlich empfindlicher um die Oxidationsvorgänge zu detektieren, als die beiden anderen Methoden. Bereits geringe Konzentrationen an Sauerstoff reichen aus, um bei EPDM eine Rückmeldung im ATR zu ergeben. Die vorher erwähnten Methoden zeigten keine Empfindlichkeit bei diesem Polymer.

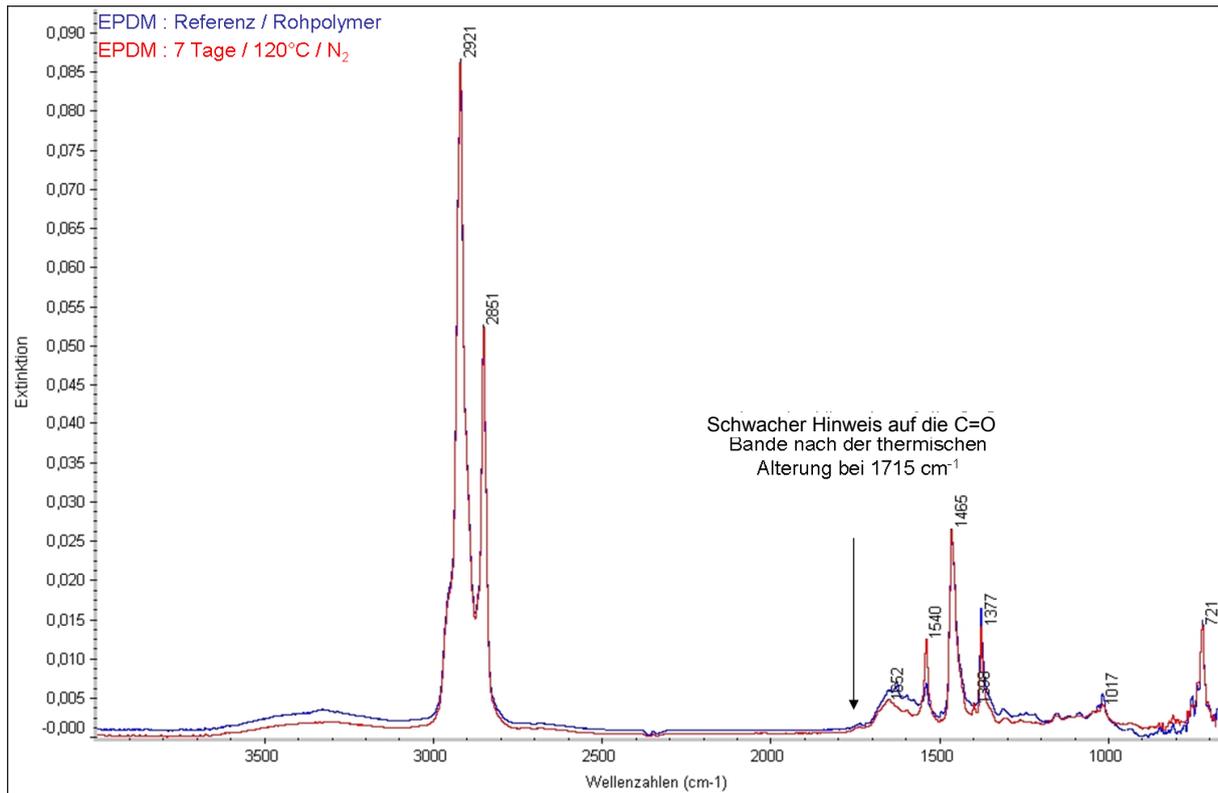


Abbildung 4.61: ATR-Spektren vomn EPDM Polymer vor und nach der thermischen Alterung

4.4.2 Thermische Alterung von Netzknoten

Änderung der Kettenbeweglichkeit

Bei den Vulkanisaten können die Änderungen nicht nur am Polymer, sondern auch am Schwefelnetzwerk erfolgen. Es ist zu erwarten, dass der Umbau des Schwefel-Netzwerks, die Bildung von neuen Vernetzungsstellen und die damit zusammenhängende Erhöhung der Netzbogendichte zu einer ausgeprägten Änderung der Kettenbeweglichkeit als bei Rohpolymeren führt. Dazu können die zusätzlichen Chemikalien der Mischung einen Einfluss auf den Vorgang der thermischen Alterung ausüben. Diese Vermutung scheint sich bei der NR Vulkanisat in Abbildung 4.62 zu bestätigen, wobei der Abfall der Magnetisierung keinen Hinweis auf die Bildung von freien Kettenenden zeigt. Der Abfall der Magnetisierung erfolgt fast vollständig innerhalb 5 ms und der exponentielle Teil der Messkurve nähert sich asymptotisch zu Null.

Der nicht vorhandene cross-over weist darauf hin, dass die thermische Alterung am Netzwerk noch einen zusätzlichen verhindernden Effekt auf die Kettenbeweglichkeit bewirkt,

wobei auch die bei der Alterung des Rohpolymers generierten freien Kettenenden wieder „gebunden“ werden. Dies kann vermutlich durch die Wirkung der Vernetzungschemikalien erklärt werden. Der Sulfenamid Beschleuniger (CBS) kann über das Amin wie auch über den Benzthiazol Teil auch als Alterungsschutzmittel wirken und durch Kettenspaltung die Bildung der freien Kettenenden deutlich reduzieren bzw. sogar verhindern.

Es ist auch erkennbar, dass die Magnetisierung beim Vulkanisat deutlich schneller abklingt als beim Rohpolymer. Dies kann auf die Bildung des Schwefelnetzwerks und die dadurch verkürzten Polymersegmente zwischen zwei Netzknoten zurückgeführt werden. Die thermische Alterung bewirkt beim Vulkanisat eine größere Abnahme der T_2 Relaxationszeit, aber gleichzeitig nur eine geringfügige Änderung der Messkurvenform. Die NMR Messkurven der NR Vulkanisate in Abbildung 4.62 zeigen bis 4 Tage Alterung geringe Unterschiede. Die Kurven zeigen erst nach 7 Tagen thermischer Alterung eine leichte Reduzierung der T_2 -Werte. Bei dieser Alterungsstufe nimmt der Gaussanteil der Messkurve nur wenig ab und es erfolgt ein steilerer Abfall der Magnetisierung, der auf eine niedrigere Kettenbeweglichkeit hindeutet. Durch die Änderung des Kurvenverlaufs kann eine niedrigere Kettenbeweglichkeit vermutet werden. Ausgehend vom Verlauf der Vernetzung der NR-Probe, die auf eine starke Reversion hingewiesen hat, ist keine Erhöhung der Netzbogendichte zu erwarten. In diesem Fall soll die Ursache für den schnelleren Abfall der Magnetisierung und den steileren Verlauf der Kurve bei kürzeren T_2 -Zeiten auf andere Beweglichkeit verhindernde Gründe zurückgeführt werden z.B. die Bildung von zyklischen Sulfiden.

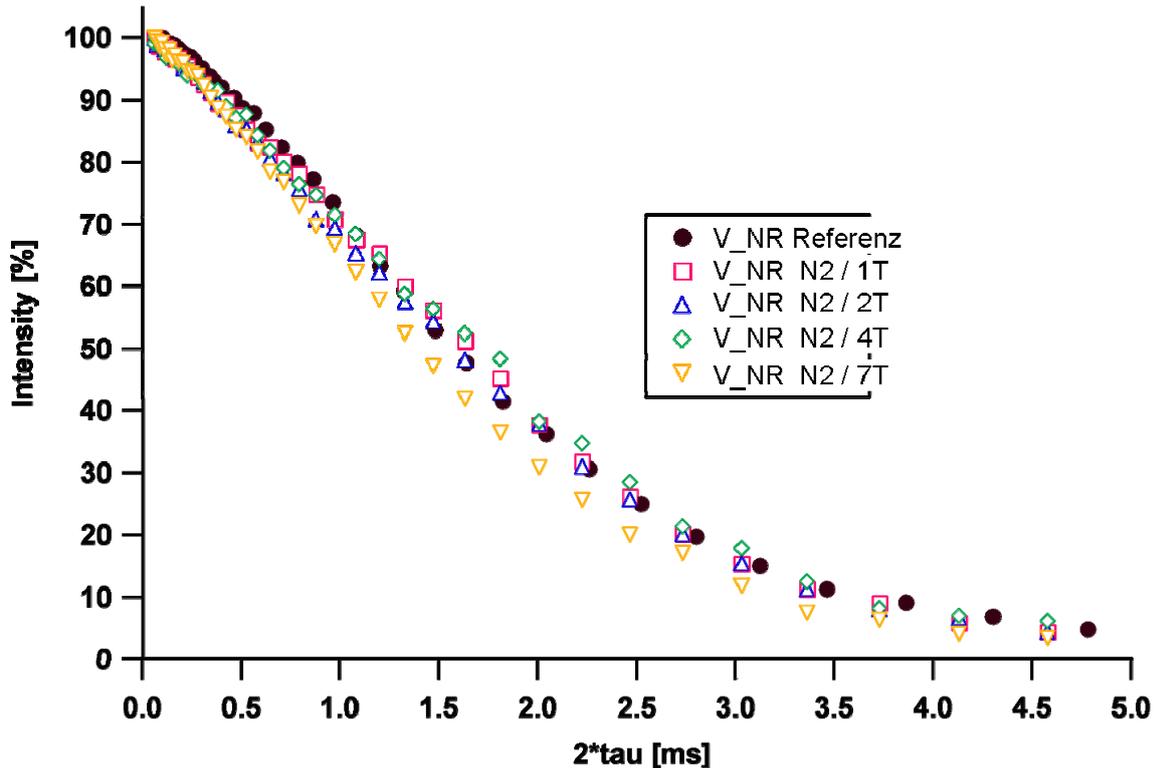


Abbildung 4.62: Einfluss der thermischen Alterung auf den Verlauf der NMR Messkurve von NR Vulkanisat ($t_{95} / 160^\circ\text{C}$)

Im Gegensatz zu dem NR-Beispiel ist bei dem EPDM Vulkanisat nur eine geringe Änderung der Messkurve vor und nach der Vernetzung festzustellen. Der Abfall der Magnetisierung kann sowohl beim EPDM Vulkanisat, als auch beim Rohpolymer, nur mit einem exponentiellen Ablauf beschrieben werden (Abbildung 4.63). Weiterführende Untersuchungen sollten hierfür bessere Erklärungen liefern.

Mit zunehmender Alterungszeit ist nicht nur die Änderung der Steigung, sondern auch eine Differenzierung im hinteren Teil der Kurve festzustellen. Im mittleren Teil der Messkurve ist bei den kurz gealterten Proben eine langsamere Abnahme der Kurven zu beobachten. Dieses weist auf einen höheren Anteil an beweglicheren freien Kettenenden hin. Nach weiteren Hitzebehandlungen nimmt dieser Anteil ab. Diese Veränderung der Messkurven ist nur bei der thermischen Alterung des EPDM Vulkanisats zu erkennen, während dieser Effekt beim EPDM Rohpolymer nicht stattfindet. Dies kann als eine gute Alterungsbeständigkeit interpretiert werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass im Vergleich zu dem nicht vernetzten EPDM Polymer, die größte Änderung beim EPDM Vulkanisat am Netzwerk erfolgt. Die Abnahme der Beweglichkeit sowie freien Kettenenden ist wahrscheinlich auf die Änderung der Netzwerkstruktur zurückzuführen. Die Verschiebung der Messkurve in Richtung kürzerer Relaxationszeiten kann mit der Nachvernetzung d.h. mit der Zunahme der Netzbogendichte erklärt werden.

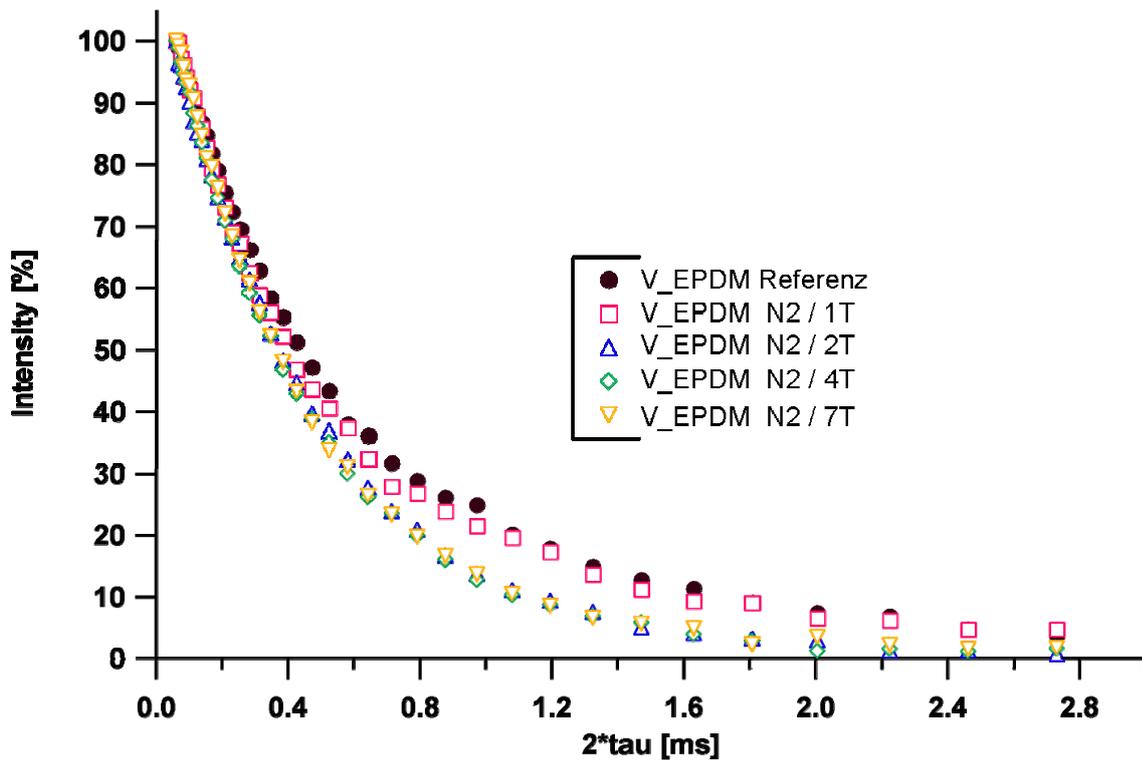


Abbildung 4.63: Einfluss der thermischen Alterung auf den Verlauf der NMR Messkurve von EPDM_1 Vulkanisat (t₉₅ / 160°C)

Wie auch bei den unvernetzten Systemen, zeigen die Messkurven der BR Vulkanisate einen Einfluss auf die jeweiligen Mikrostrukturen und darüber hinaus die Vernetzungsdichten und Netzwerkstrukturen. Dies wird in Abbildung 4.64 verdeutlicht, wobei die BR_20 Probe im Vergleich zu den anderen BR Vulkanisaten einen steileren Abfall der Intensität aufweist. Der Abfall der Magnetisierung bei diesem Vulkanisat zeigt einen exponentiellen Verlauf bei der ungealterten Probe und wird mit jeder Alterungsstufe steiler, wodurch die Messkurven sich deutlich voneinander unterscheiden. Diese Unterschiede sind sowohl in der T₂-Relaxationszeit, als auch im exponentiellen Abfall der jeweiligen Kurven festzustellen. Die Verschiebung der Messkurven ist nahezu konstant während der gesamten Alterungszeit. Der Zusammenlauf des hinteren Teils Messkurven bei 3 ms zeigt, dass keine freie Kettenende entstanden sind. Die Messkurven von SBR Vulkanisaten und die BR_20 Vulkanisate zeigen die gleiche Tendenz.

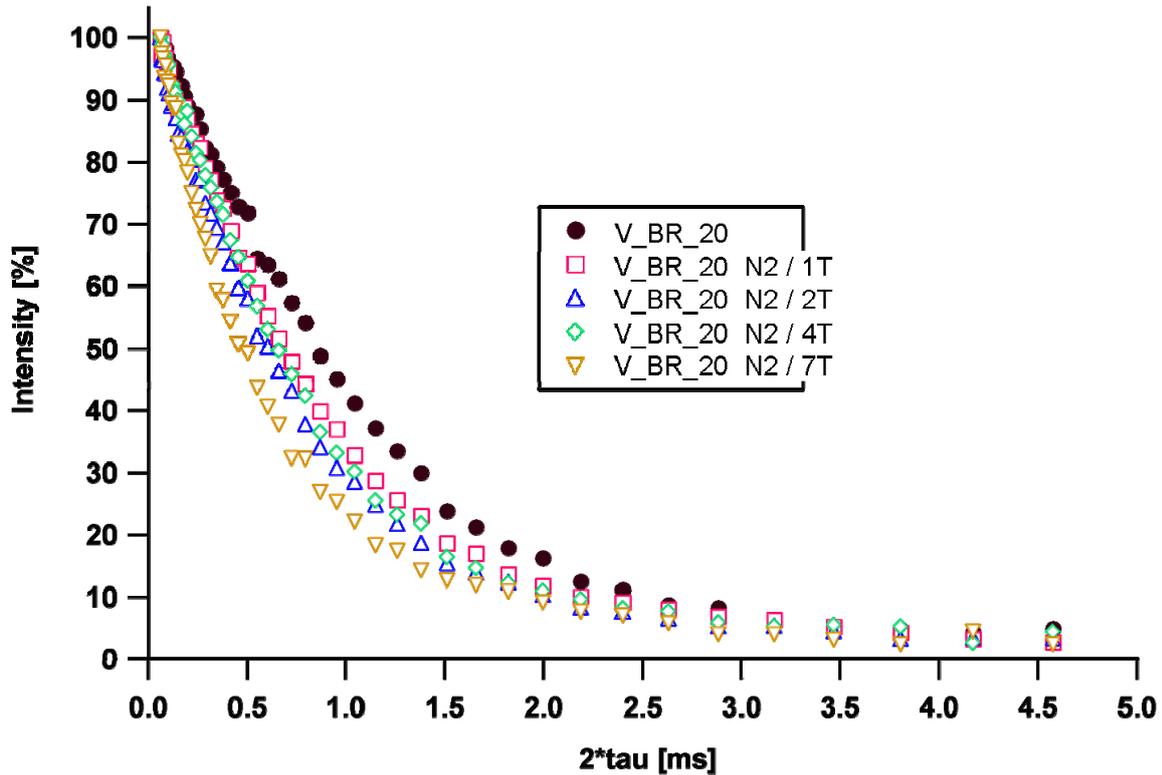


Abbildung 4.64: Einfluss der thermischen Alterung auf die NMR-Messkurven von BR₂₀ Vulkanisaten.

Bei BR-Vulkanisaten beeinflusst der Vinylanteil maßgeblich die Kettendynamik während der thermischen Alterung. Wie in Abbildung 4.65 dargestellt, zeigen die T_2 -Relaxationszeiten je nach BR-Typ unterschiedliche Minima in Abhängigkeit der Alterungszeit, was bedeutet, dass ein cross-over der Messkurven stattfindet. Dieses Verhalten kann auf eine Kettenspaltung nach längerer Alterungszeit (mehr als 4 Tage) hinweisen.

Der Einfluss der thermischen Alterung auf die Relaxationszeiten von SBR Vulkanisaten zeigt generell eine geringfügige Abnahme der T_2 Werte in Abhängigkeit von der Zeit. Bei den ungesättigten Dien-Vulkanisaten ist die Abnahme der Beweglichkeit abhängig von der Mikrostruktur. Die Ergebnisse zeigen, dass mit höherem Vinylanteil generell eine niedrigere Kettenbeweglichkeit zu detektieren ist, wobei dieser Effekt durch die thermische Alterung verstärkt wird.

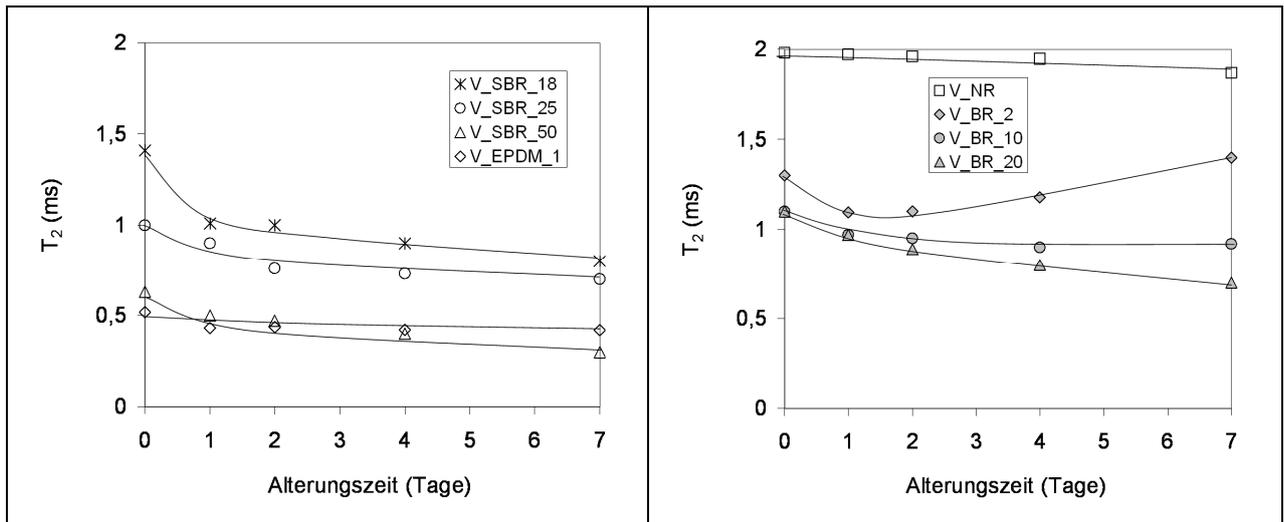


Abbildung 4.65: Einfluss der thermischen Alterung auf die T₂ Werte bei vernetzten Polymeren
 a.) SBR- und EPDM Vulkanisate (t₉₅ / 160°C) b.) BR- und NR Vulkanisate (t₉₅ / 160°C)

Die DSC Messungen zeigen eine weitere Auswirkung der thermischen Alterung auf die Kettenbeweglichkeit. Die Verschiebung der T_g Werte während der thermischen Alterung ist in Abbildung 4.66 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die T_g Werte linear zunehmen, wobei der Glasübergang für SBR Vulkanisate an meistens verschoben wird. Die Zunahme der T_g Werte ist bei den verschiedenen BR Vulkanisaten mit unterschiedlichem Vinylgehalt nahezu parallel, während bei den SBR Vulkanisaten die T_g Verschiebung während der thermischen Alterung mit zunehmendem Vinylgehalt ausgeprägter wird.

Beispielweise beträgt die Zunahme nach 7 Tagen thermischen Alterung $\Delta T_g = 10$ °C für SBR_18, $\Delta T_g = 8$ °C für SBR_25, und $\Delta T_g = 5$ °C für SBR_50. Die alterungsbedingte Änderung der T_g gegenüber dem Vinylgehalt kann mit dem Verlauf der T₂ Werte korreliert werden. Bei dem EPDM_1-Vulkanisat verursacht die thermische Alterung keine T_g Änderung über 7 Tage.

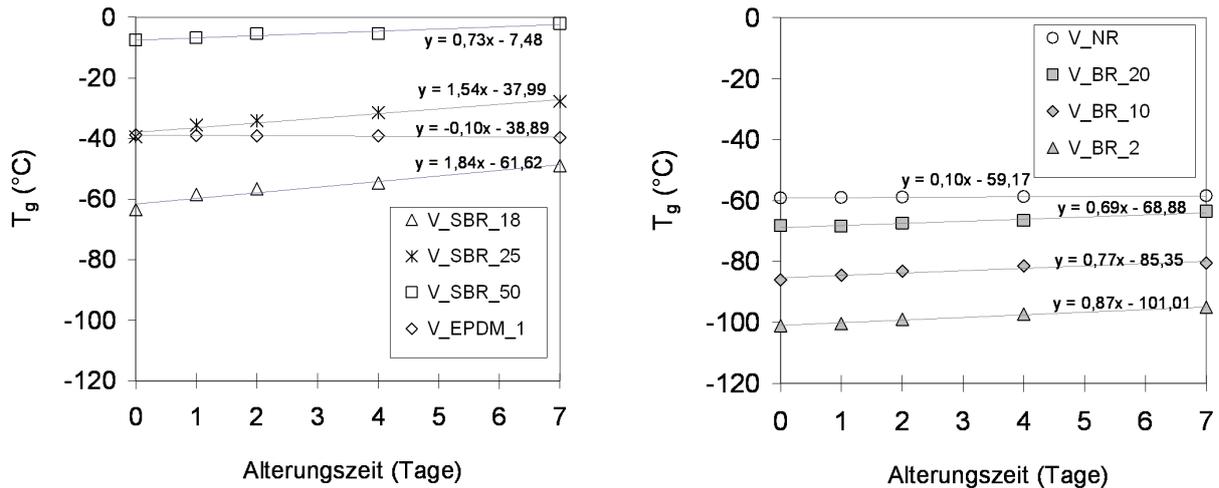


Abbildung 4.66: Einfluss der thermischen Alterung auf die T_g Werte bei vernetzten a.) SBR- und EPDM Vulkanisate (t₉₅ / 160 °C) b.) BR- und NR Vulkanisate (t₉₅ / 160 °C)

Die Korrelation zwischen den NMR und DSC Messmethoden zeigt eine klare Differenzierung nach Polymertyp. Bei den SBR Vulkanisaten ist eine gute Korrelation der zwei Methoden zu erkennen: mit zunehmender Alterungszeit ist eine Erhöhung der T_g und eine Abnahme der T_2 -Werte zu beobachten. Diese Korrelation zeigt sich beim EPDM_1 Vulkanisat auch zu bestätigen, wobei mit beiden Methoden kaum Unterschiede detektiert werden konnten. Bei EPDM weist eine Änderung der Messkurven auf einen möglichen Umbau der Netzwerkstruktur hin. Dieses ist aber aus den T_g Werten nicht ersichtlich. Ein ähnlicher Fall tritt bei den BR Vulkanisaten auf, bei denen sich eine lineare Erhöhung der T_g –Werte von den Minima der Relaxationszeiten unterscheidet. Dafür ist die genaue Erklärung noch nicht bekannt, aber es ist deutlich festzustellen, dass sich die Korrelation zwischen diesen zwei Methoden nur teilweise bestätigen lässt.

Vernetzungsdichtebestimmung mittels Gleichgewichtsquellung

Die Ergebnisse der Kettenbeweglichkeitsmessungen mittels NMR deuten auf Änderungen des Netzwerks hin. Da die Anwendung der NMR Methode noch nicht als Stand der Technik anerkannt ist, sollen in den folgenden Kapiteln mittels erprobter Methoden, wie z.B. Gleichgewichtsquellung, Thiol-Amin Methode, FTIR-ATR und Bestimmung der mechanischen Eigenschaften, die Interpretationen der NMR Messungen bestätigt werden.

Bei der Gleichgewichtsquellung wurde ein Anstieg der Netzbogendichte bei allen Substraten, mit Ausnahme von NR beobachtet. Aus der Darstellung in Abbildung 4.67 ist zu erkennen, dass die Netzbogendichte sich spezifisch je nach Polymertyp ändert.

Bei den BR_2 Vulkanisat ist eine durch ein Maximum geprägte Änderung der Netzbogendichte zu detektieren. Dieser Verlauf ist typisch für die BR Vulkanisate, wobei in der ersten Phase der Alterung die Netzbogendichte von $v_e \approx 28 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ auf $v_e \approx 32 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ steigt. Während dieser Phase laufen zwei Prozesse parallel, eine Nachvulkanisation und ein Netzwerkumbau. Die Nachvulkanisation, bei der neue Netzknotten zwischen den Polymerketten eingebaut werden, verursacht eine Erhöhung der Netzbogendichte. Der Abfall der Netzbogendichte nach dem Maximum, ist auf den Umbau des Schwefelnetzwerkes und auf die Bildung von zyklischen Sulfiden zurückzuführen. Nach 7 Tagen Alterung ist im Vergleich zum Ausgangszustand eine Zunahme der Netzbogendichte von $v_e \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ zu sehen.

Bei dem BR_10 Vulkanisat erhöht sich die Netzbogendichte nach einem Tag von $v_e \approx 24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ auf $v_e \approx 27 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Danach ist die Abnahme der Netzbogendichte zu beobachten. Nach 7 Tage Alterung ist im Vergleich zum Ausgangszustand eine Zunahme der Netzbogendichte von $v_e \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ zu sehen.

Beim BR_20-Vulkanisat erhöht sich die Netzbogendichte nach einem Tag von $v_e \approx 28 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ auf $v_e \approx 30 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Danach ist die Abnahme der Netzbogendichte zu beobachten. Nach 7 Tage Alterung ist im Vergleich zum Ausgangszustand keine Änderung der Netzbogendichte festzustellen.

Das NR Vulkanisat zeigt eine leichte Abnahme der Netzbogendichte über die Zeit. Diese ist auf den Abbau des Polymers zurückzuführen und das kann auch zur Erklärung der abnehmenden Netzbogendichte dienen.

Im Gegensatz zu den BR-Vulkanisaten zeigen die SBR Vulkanisate keine Abnahme während der thermischen Alterung. Bei diesem Vulkanisat ist eine stärkere Zunahme der Netzbogendichte zu sehen. Die Erhöhung ist bis 4 Tagen relativ gering, aber nach 7 Tagen ist eine größere Zunahme der Netzbogendichte zu beobachten. In der ersten Phase der Alterung erhöht sich die Netzbogendichte aufgrund einer Nachvulkanisation, die weiterhin die Erhöhung der polysulfidischen Netzknotten verursachen kann. Bei 7 Tagen thermischen Alterung ist allgemein für SBR Proben eine größere Zunahme der Netzbogendichte $v_e \approx 20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ im Vergleich zu dem Ausgangszustand zu beobachten. In dieser Phase läuft die Nachvulkanisation schneller, als der Umbau der Schwefelbrücken. Diese sprunghafte Erhöhung der Netzbogendichte deutet auf eine mögliche Oxidation hin.

Das SBR_25 Vulkanisat folgt der gleichen Tendenz aber nach 7 Tagen thermischen Alterung beträgt die Zunahme der Netzbogendichte nur $v_e \approx 19 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ im Vergleich zu dem Ausgangszustand, wobei diese Erhöhung ist in Vergleich zu dem SBR_18 Vulkanisat geringer ist. Mit zunehmendem Vinylanteil scheint diese Erhöhung der Netzbogendichte nach 7 Tagen thermischer Alterung abzunehmen. Bei dem SBR_50 Vulkanisat ist nach 7 Tagen thermischer Alterung eine noch leichtere Erhöhung der Netzbogendichte $v_e \approx 16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ im Vergleich zu dem Ausgangszustand zu beobachten. Einerseits kann die langsamere Zunahme der Netzbogendichte mit zunehmendem Vinylanteil durch die Reduzierung an kettenständigen Doppelbindungs-konzentration erklärt werden. Dadurch wird die Anzahl von möglichen Vernetzungsstellen reduziert und die Nachvulkanisation läuft schließlich deutlich langsamer. Die Erhöhung der Netzbogendichte ist auf die Nachvulkanisation und auf die Spaltung von polysulfidischen Netzknoten zurückzuführen. Andererseits wurde die Ausgangsstruktur der Netzknoten durch die Mikrostruktur des Polymers beeinflusst.

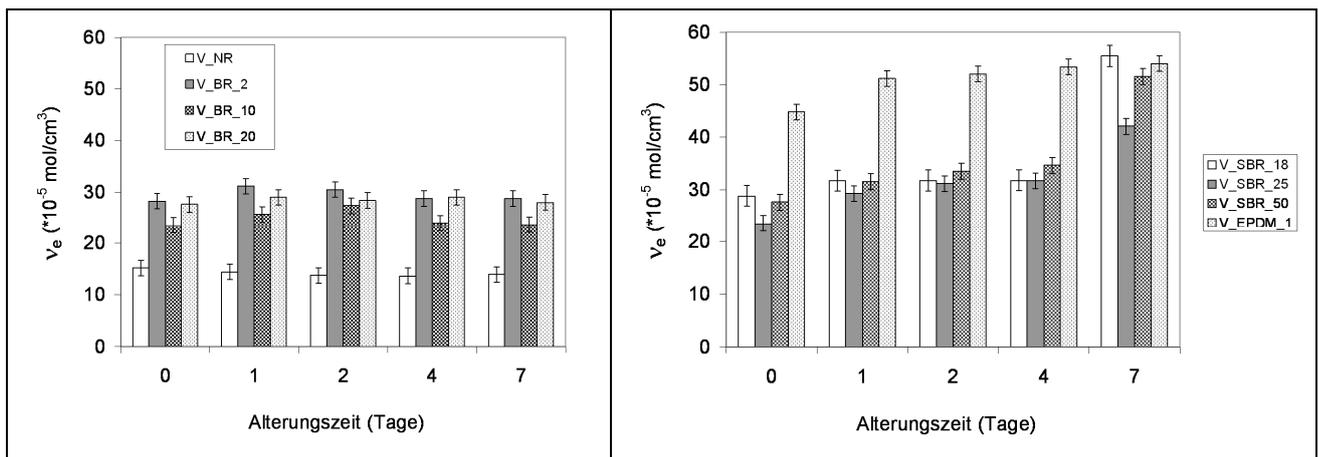


Abbildung 4.67: Änderung der Netzbogendichte während der thermischen Alterung bei den verschiedenen Vulkanisaten

Bei dem NR Vulkanisat bewirkt die thermische Alterung eine permanente lineare Abnahme der Netzbogendichte. In diesem Fall ist die geringe Abnahme der Netzbogendichte ($\Delta v_e \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$) zu sehen. Die Abnahme der Netzbogendichte zeigt, dass bei diesem Vulkanisat keine Nachvulkanisation stattfindet. Diese Vorgänge zusammen weisen auf eine Zyklisierung hin. Die polysulfidische Netzknoten werden thermisch gespalten und verkürzt, wobei die Bildung von zyklischen Strukturen eine weitere Vernetzung verhindert.

Im Gegensatz zu der permanenten Abnahme der Netzbogendichte bei NR-Vulkanisat, zeigen die EPDM-Vulkanisate eine stetige Zunahme der Netzbogendichte während der Alterungszeit. In diesem Fall findet eine Nachvulkanisation bis Ende der Alterungsphase statt, die sich durch die Erhöhung der Netzbogendichte von $v_e \approx 45 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ auf

$v_e \approx 55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ feststellen lässt. Aufgrund des ATR Spektrums in dem auch eine schwacher Hinweis auf beginnende Oxidation zu sehen ist, ist zu vermuten, dass es sich in diesem Fall hauptsächlich um den weiteren Verlauf der Vulkanisation und auf den Aufbau des S-Netzwerkes handelt. Dies erscheint logisch, da in inerter Atmosphäre eine weiterführende Oxidation weitgehend ausgeschlossen sein sollte.

Änderung der Netzknotenstruktur während der thermischen Alterung

Um den Einfluß der verschiedenen Mikrostrukturen auf die Vorgänge der thermischen Alterung sowie die Ergebnisse der Kettenbeweglichkeit besser zu verstehen, wurden die Netzknotenstrukturen mit der Thiol-Amin Methode bei jedem Vulkanisat für jede Alterungsstufen bestimmt.

Generell ist ein Umbau der Netzknoten festzustellen, wobei bei jedem Vulkanisat die Alterungszeit eine Abnahme der polysulfidischen Netzknoten und gleichzeitig eine Zunahme der monosulfidischen Netzknoten bewirkt. Dies läßt sich mit der geringen Stabilität der polysulfidischen Netzknoten erklären. Interessanterweise zeigt der Anteil an disulfidischen Netzknoten einen mehr oder weniger konstanten Wert während der thermischen Alterung.

Abbildung 4.68 stellt die Änderung der Netzknotenstruktur des BR_2 Vulkanisates in Abhängigkeit von der Alterungszeit dar. Der Umbau des Netzwerkes zeigt sich durch die Erscheinung von monosulfidischen Netzknoten. Bis zum ersten Tag überwiegt die Nachvulkanisation, dann erreicht die Netzbogendichte ein Maximum, und bei weiterer Alterung ist eine leichte Abnahme der Netzbogendichte zu erkennen.

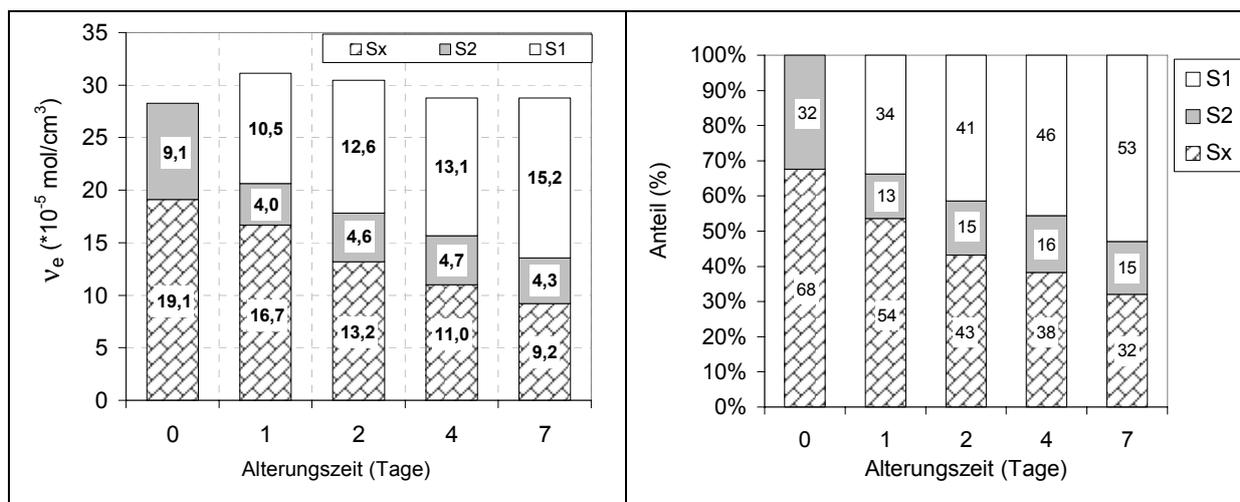


Abbildung 4.68: Änderung der Netzbogendichte und der Netzknotenstruktur des BR_2 Vulkanisates in Abhängigkeit von der Alterungszeit

Diese Abnahme ist durch eine Spaltung mit darauffolgender teilweiser Zyklisierung von polysulfidischen Netzknoten und daraus folgendem Netzknotenumbau zu begründen. Der Anteil an polysulfidischen Netzknoten sinkt von 68 % auf 32 % nach 7 Tagen Alterung, wobei der monosulfidische Anteil von 0 % auf 53 % ansteigt.

Beim BR_10 Vulkanisat sinkt der Anteil an polysulfidischen Netzknoten von 70 % auf 26 % nach 7 Tagen Alterung mit einer Alterung an monosulfidischen Anteil von 0 % auf ~60 % zunimmt.

Beim BR_20 Vulkanisat ist der hohe Anteil an monosulfidischen Netzknoten im Ausgangszustand auffällig. Der Anteil an polysulfidischen Netzknoten sinkt von 33 % auf 12 % nach 7 Tagen Alterung, wobei der monosulfidische Anteil von 63 % auf 80 % zunimmt.

Die Abbildung 4.69 stellt die Änderung der Netzknotenstruktur beim SBR_18 Vulkanisat während der thermischen Alterung dar. Die Erhöhung der Netzbogendichte und auch die gleichzeitige Zunahme der monosulfidischen Netzknoten sind auf die Spaltung der polysulfidischen Netzknoten zurückzuführen. Der Anteil an monosulfidischem Netzknoten beträgt vor der Alterung 11%. Nach 7 Tagen Alterung steigt dieser Wert bis auf 80 %, während die polysulfidischen Netzknoten eine Abnahme von 33 % auf 12 % zeigen.

Beim SBR_25 Vulkanisat beträgt der monosulfidische Anteil vor der Alterung 22 %. Nach 7 Tagen Alterung ist eine starke Zunahme dieses Werts auf 72 % zu sehen, wobei die polysulfidischen Netzknoten eine Abnahme von 64 % auf 14 % zeigen. Beim SBR_50 beträgt der monosulfidische Anteil vor der Alterung 37 %. Nach 7 Tagen Alterung ist eine starke Zunahme dieses Werts bis auf 81 % zu sehen, während der Anteil an polysulfidischen Netzknoten von 49 % auf 5 % sinkt.

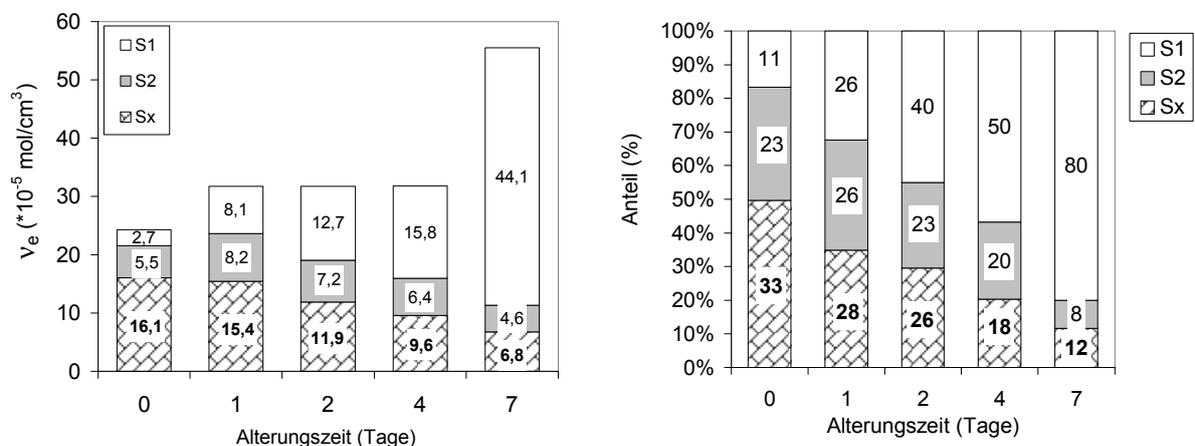


Abbildung 4.69: Änderung der Netzbogendichte und der Netzknotenstruktur des SBR_18 Vulkanisates in Abhängigkeit von der Alterungszeit

Beim Vulkanisat mit höherem Vinylanteil wurde auch ein höherer Anteil an monosulfidischen Netzknoten generiert, der zu einer besseren thermischen Stabilität des Vulkanisates führt.

Es ist auch festzustellen, daß sowohl die Änderung der Mikrostruktur als auch die Zusammensetzung des Polymers den Ausgangszustand der Netzknotenstruktur beeinflusst. Bei den Polymeren mit höherem Vinylanteil (BR_20 und SBR_50) ist der hohe Anteil an monosulfidischen Netzknoten schon im Ausgangszustand auffällig. Dadurch wird die Änderung der Netzknotenstruktur während der thermischen Alterung beeinflusst.

Mit höherem Vinylgehalt ist im Ausgangszustand auch eine Zunahme der monosulfidischen Netzknoten zu beobachten. Einerseits verursacht die thermische Stabilität dieser Netzknoten eine bessere thermische Stabilität des Netzwerks, andererseits erfolgt die Nachvulkanisation jedoch in einem geringeren Maß. Dies ist durch die Reduzierung der Doppelbindungsanzahl aufgrund des höheren Vinylanteils und der damit einhergehenden geringeren Anzahl an allylischen Protonen begründet. Die beiden Effekte „Thermische Stabilität“ und „Doppelbindungsanzahl“ bewirken bei den ungesättigteren Polymeren eine geringere Erhöhung der Netzbogendichte während der thermischen Alterung, als bei Polymerketten mit höherem Vinylanteil.

In Abbildung 4.70 ist die Änderung der Netzknotenstruktur für NR-Vulkanisate in Abhängigkeit von der Alterungszeit dargestellt. In diesem Fall ergibt sich eine geringe Abnahme der Netzbogendichte ($\Delta v_e \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$) mit dem Erscheinen von monosulfidischen Netzknoten. Der Anteil an polysulfidischen Netzknoten sinkt nach 7 Tagen Alterung von 79 % auf 21 %. Beim monosulfidischen Anteil ist eine Erhöhung von 0% auf 74 % zu beobachten. Diese Vorgänge zusammen weisen auf eine Zyklisierung hin, wobei die Spaltung von polysulfidischen Netzknoten und die Bildung von zyklischen Sulfiden weitere Vernetzung verhindert.

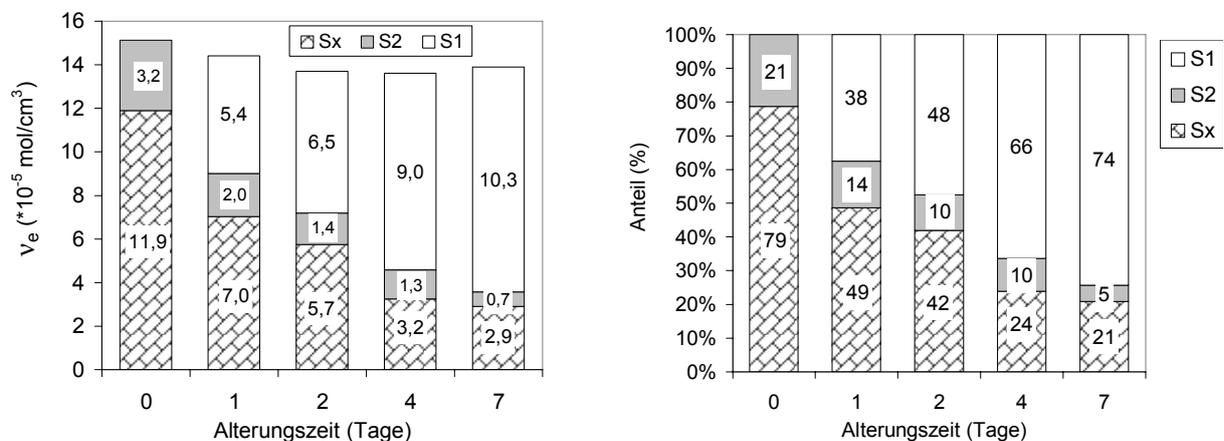


Abbildung 4.70: Änderung der Netzbogendichte und der Netzknotenstruktur des NR-Vulkanisates in Abhängigkeit von der Alterungszeit

Die Änderung der Netzbogendichte und Netzknotenstruktur beim EPDM-Vulkanisat ist in Abbildung 4.71 zusammengefasst. Parallel zur Nachvulkanisation läuft der Umbau des S-Netzwerks. Dies bewirkt nach 7 Tagen Alterung eine Zunahme des Anteils an monosulfidischen Netzknoten von 21 % auf 71 % und eine Abnahme der polysulfidischen Netzknoten von ~ 60 % auf 20 %.

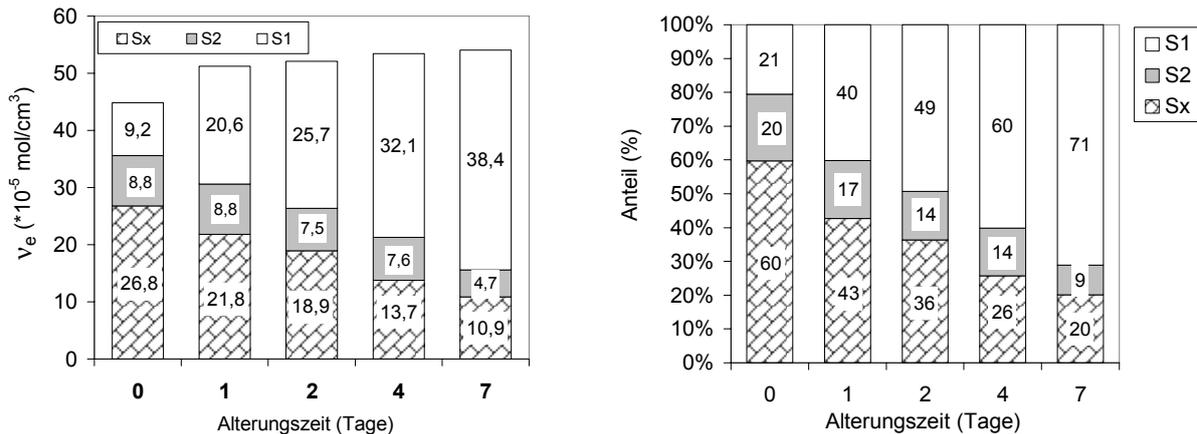


Abbildung 4.71: Änderung der Netzbogendichte und der Netzknotenstruktur des EPDM_1 Vulkanisates in Abhängigkeit von der Alterungszeit

Die Netzknotenstrukturergebnisse an Dienkautschuken weisen darauf hin, dass die Netzknotenstrukturänderungen generell unabhängig vom Vinylgehalt des Polymers sind. Bei allen Dienkautschuken wurde eine Erhöhung des Anteils an monosulfidischen Netzknoten und eine Abnahme der polysulfidischen Netzknoten beobachtet. Interessanterweise zeigt der Anteil an disulfidischen Netzknoten keine bemerkenswerte Änderung. Die Änderung des S1/Sx -Verhältnisses nimmt mit der Alterungszeit linear zu, wobei die verschiedenen Polymere durch deutlich unterschiedliche Steigungen auf eine Differenzierung hindeuten (Abbildung 4.72). Während der Vinylanteil den S₁/S_x -Verlauf während der thermischen Alterung beeinflusst, zeigen die SBR Proben dieselbe Steigung nach 4 Tagen Alterungszeit. Bei den SBR-Proben wurde die Steigung aber nur bis zum vierten Tag berechnet, danach ist ausgehend von der sprunghaften Zunahme der Netzbogendichte auf eine starke Oxidation zu schließen.

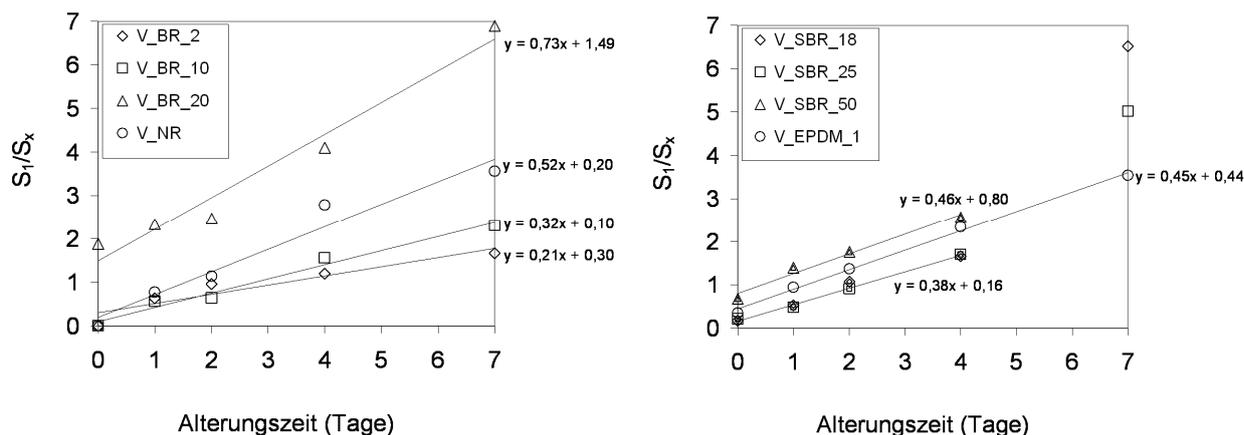


Abbildung 4.72: Änderung der S_1/S_x Verhältnis während der thermischen Alterung bei: a.) NR, BR Proben ($t_{95} / 160^\circ\text{C}$), b.) SBR, EPDM Proben ($t_{95} / 160^\circ\text{C}$)

FT-IR, ATR Spektren

Neben der Netzstrukturanalyse wurden ATR Messungen zur Aufklärung von während der thermischen Alterung erfolgten Strukturänderungen durchgeführt. Die Abbildung 4.73 fasst die typische Änderungen in dem ATR Spektrum von BR-Vulkanisate mit der Darstellung des ATR Spektrum von BR_2 Vulkanisat vor und nach der thermischen Alterung.

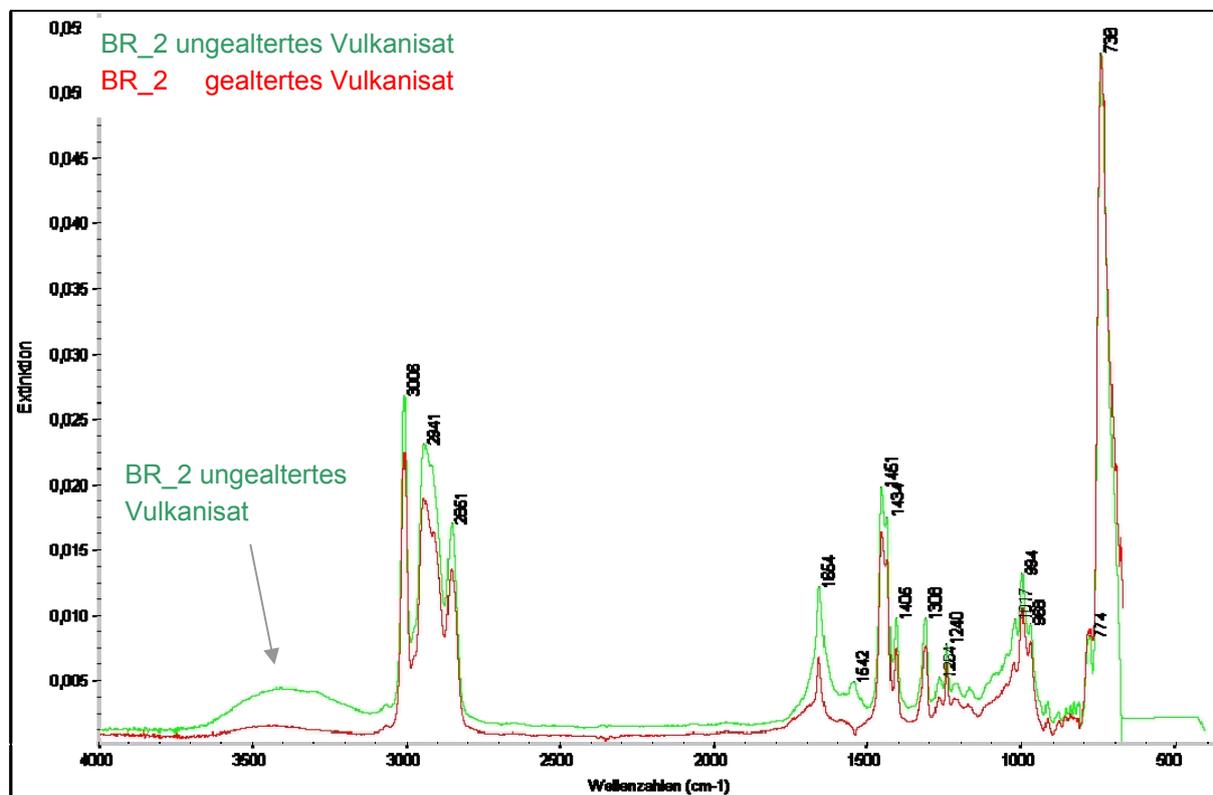


Abbildung 4.73: FT-IR Spektren von V_BR_2 vor und nach der thermischen Alterung

Es ist deutlich zu sehen, dass das Spektrum nach der Alterung im Vergleich zu dem ATR-Spektrum vor der thermischen Alterung zeigt weder Verhältnisänderungen zwischen den Banden, noch Erscheinen von neuen Banden zeigt. Um die Wellenzahl 1715 cm^{-1} ist aber eine schultermäßige Verbreiterung der C=C Bande bei 1654 cm^{-1} zu erkennen die einen Hinweis auf eine leichte Oxidation darstellt.

Der Oxidationsmechanismus ist für die SBR Proben wesentlich stärker, wobei das Erscheinen der Bande bei 1715 cm^{-1} zusammen mit dem ausgeprägten Signal im Bereich $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ auf Oxidationsvorgänge hindeuten (Abbildung 4.74).

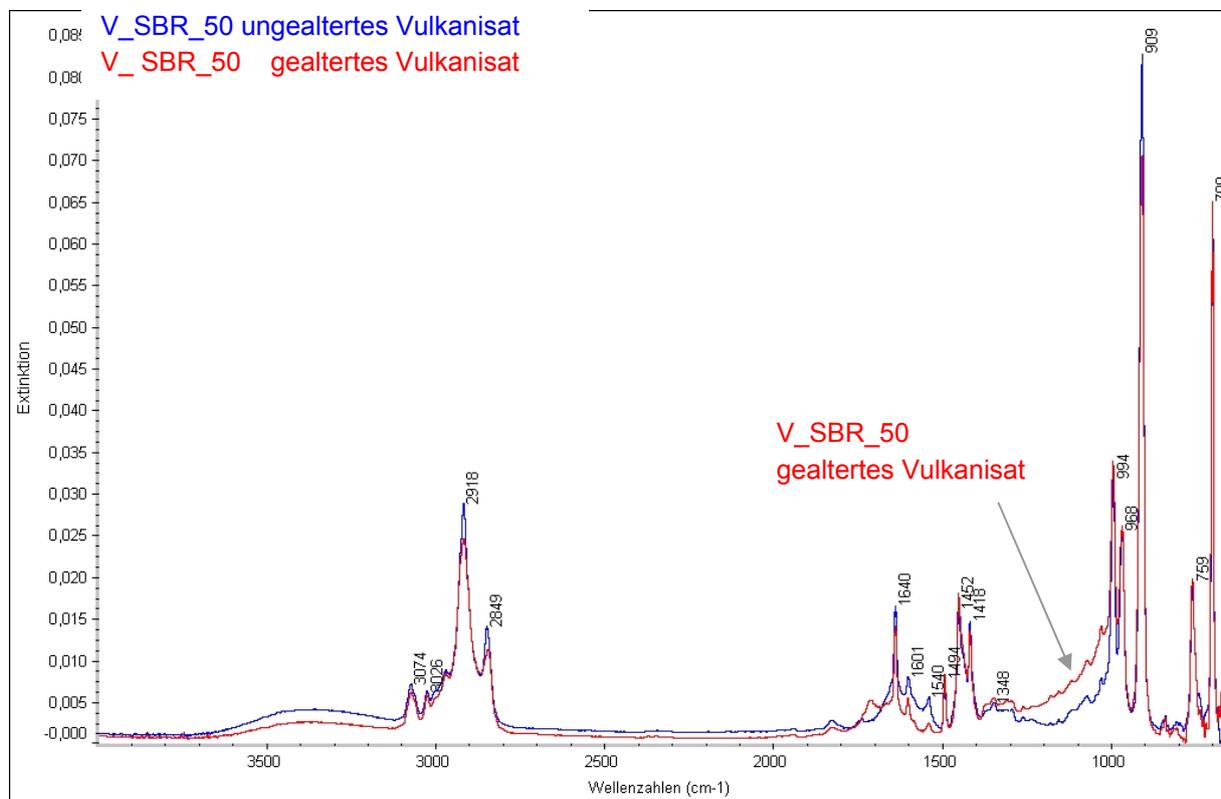


Abbildung 4.74: FT-IR Spektren von V_SBR_50 vor und nach der thermischen Alterung

Die Intensität der Vinylgruppen bei der Wellenzahl 909 cm^{-1} wird nach der thermischen Alterung reduziert. Ähnliche Änderungen sind bei der NR-Probe zu erkennen. Die schwache Oxidation lässt sich in dem Spektrum durch das Entstehen der neuen Bande bei 1715 cm^{-1} festzustellen. Die Oxidationsvorgänge wurden vermutlich von dem in dem Polymer gelösten Sauerstoff verursacht.

Bei dem NR-Vulkanisat ist zusätzlich zu der Oxidation auch eine relative Zunahme von dem Verhältnis zwischen der CH_2 –Gruppen (2916 cm^{-1}) und der $\text{C}=\text{C}$ –Gruppen (1570 cm^{-1}) zu erkennen (Abbildung 4.75), die auf eine Kettenspaltung hinweist.

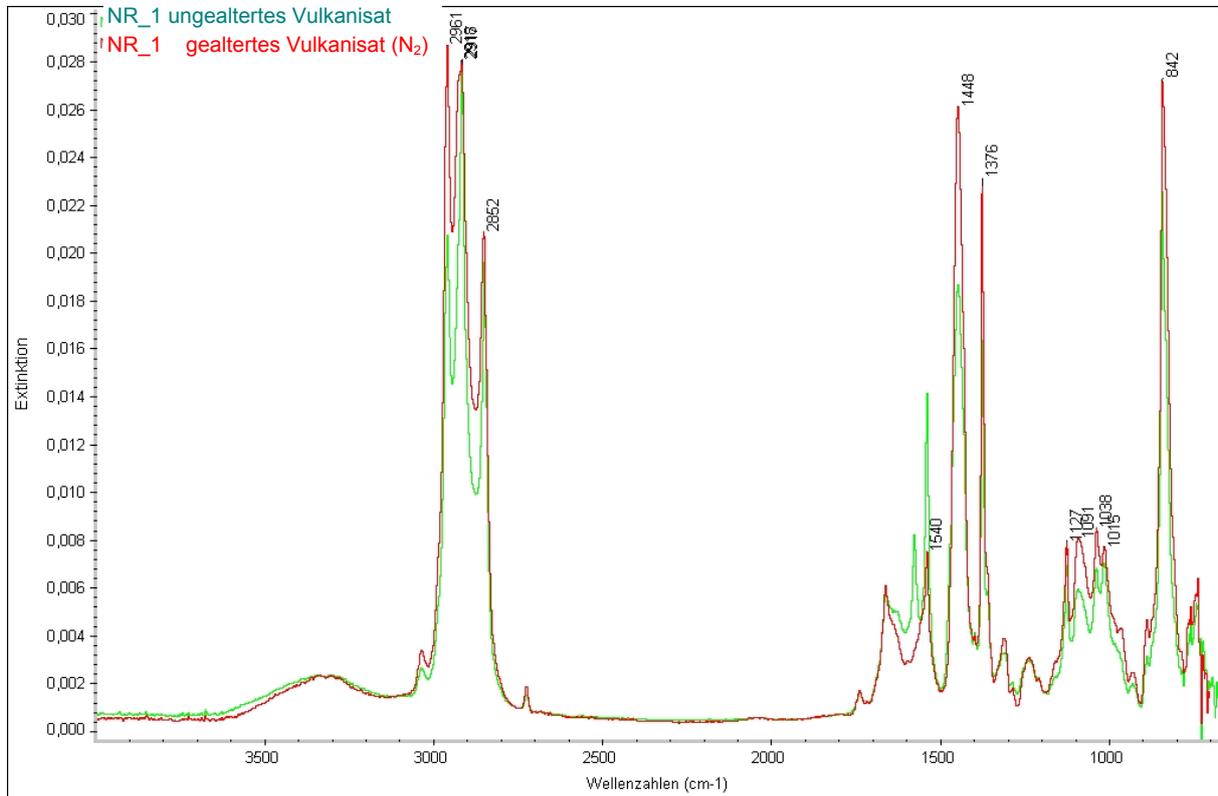


Abbildung 4.75: FT-IR Spektren von V_NR_1 vor und nach der thermischen Alterung

Bei dem gesättigten EPDM Vulkanisat ist keine Änderung vor und nach der thermischen Alterung im ATR Spektrum zu erkennen. In diesem Fall reicht in dem Polymer gelöste Sauerstoffkonzentration nicht eine mit ATR detektierbare Oxidation zu verursachen.

Mechanische Eigenschaften

Die chemischen Änderungen an der Netzknotenstruktur und Netzbogendichte beeinflussen stark die mechanischen Eigenschaften. Dadurch können Alterungsvorgänge durch die Änderung von mechanischen Eigenschaften wie z.B. die Reißdehnung, die Reißfestigkeit und die Härte verfolgt werden. Die Reißdehnung und die Reißfestigkeit werden an Spannungs-Dehnungskurven gemessen. Hierbei sind auch verschiedene Änderungen je nach Polymertyp zu beobachten.

Abbildung 4.76 zeigt, dass beim Naturkautschuk die thermische Alterung keine signifikante Änderungen bis auf 400 % Dehnung. Bei der gealterten Probe erfolgt die Dehnungskristallisation erst bei höheren Dehnungswerten und dies verursacht höhere Reißfestigkeit und Reißdehnung.

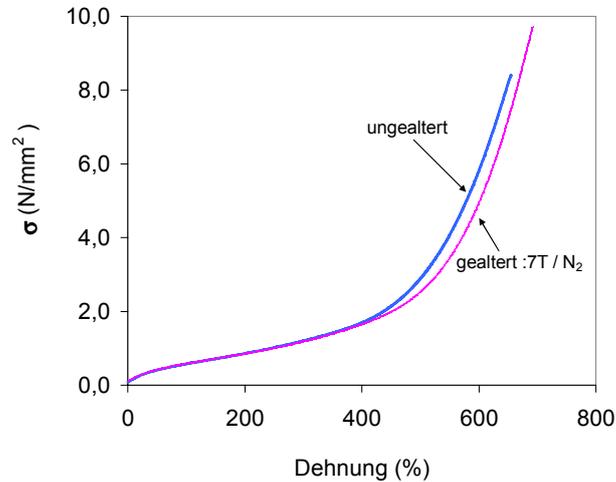


Abbildung 4.76: Einfluss der thermischen Alterung auf die Spannungs-Dehnungskurven von NR_1 Vulkanisat

Die thermische Alterung bewirkt beim EPDM-Vulkanisate ausgeprägte Veränderungen der mechanischen Eigenschaften (Abbildung 4.77) Oberhalb 40% lässt sich eine Erhöhung der Steifigkeit an der gealterten Probe erkennen, die auf eine Zunahme der Netzbogendichte hinweist. Dazu wird die Brucheigenschaft der gealterten Probe stark reduziert. Diese Änderungen können auf die Erhöhung des Anteils an weniger elastischen monosulfidischen Netzknoten, (wie bei der Änderung der Netzknotenstruktur beschrieben) zurückgeführt werden.

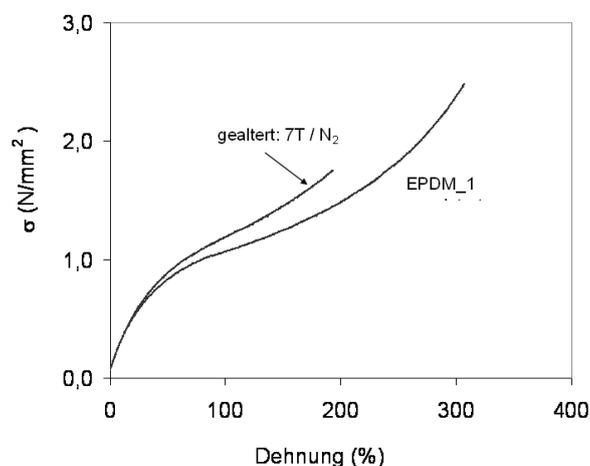


Abbildung 4.77: Einfluss der thermischen Alterung auf die Spannungs-Dehnungskurven von EPDM_1 Vulkanisat

Die Synthese-Dienkautschuke verfolgen generell einen anderen Trend. Als Beispiele sind die Änderungen der Spannungs-Dehnungskurven an SBR_50 Vulkanisat während der thermischen Alterung in Abbildung 4.78 zusammengefasst. Es ist eine deutliche Erhöhung der Reißfestigkeit mit einer Abnahme der Reißdehnung zu beobachten. Die thermische Alterung bewirkt eine Erhöhung der Materialsteifigkeit über den gesamten Dehnungsbereich.

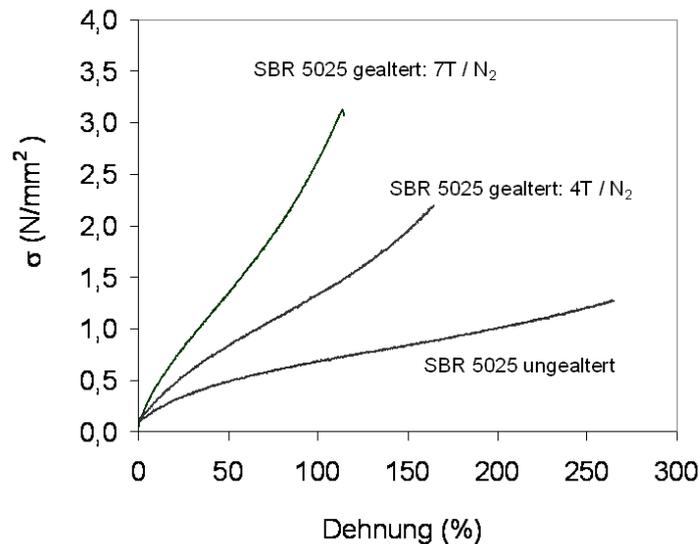


Abbildung 4.78: Einfluss der thermischen Alterung auf die Spannungs-Dehnungskurven von SBR_50 Vulkanisat

Die Abbildung 4.79 stellt die Änderung der Reißdehnung von verschiedenen Vulkanisaten während der thermischen Alterung dar, wobei das NR-Vulkanisat sich stark von den anderen Polymertypen unterscheidet. Bei dem NR-Vulkanisat zeigt die Reißdehnung eine lineare Zunahme mit einer Steigung von $\sim 9\%$ / Tag. Dieser Verlauf kann mit der Abnahme der Netzbogendichte und mit der Änderung der Netzknotenstruktur erklärt werden.

Im Gegenteil zu der NR Probe bewirkt die thermische Alterung bei den anderen Vulkanisaten eine deutliche Reduzierung der Reißdehnung. Diese Ergebnisse entsprechen der während der thermischen Alterung erfolgten Netzbogendichtenerhöhung mit der resultierenden Abnahme an elastischen polysulfidischen Brücken. Bei den BR Proben ist eine allgemeine schwache lineare Abnahme der Reißdehnung in der Abhängigkeit der Alterungszeit detektiert. Im Gegenteil dazu, zeigen die SBR Vulkanisate unterschiedlichen Verlauf der Reißdehnung je nach Vinylgehalt. Während die SBR_18 Probe noch eine lineare Abnahme zeigt, ist bei den höheren Vinylanteilen eine exponentielle Abnahme der Reißdehnung zu beobachten.

Auch bei dem EPDM_1 ergibt sich in Abbildung 4.79 (rechts) eine lineare Abhängigkeit der Reißdehnung als Funktion der Alterungszeit.

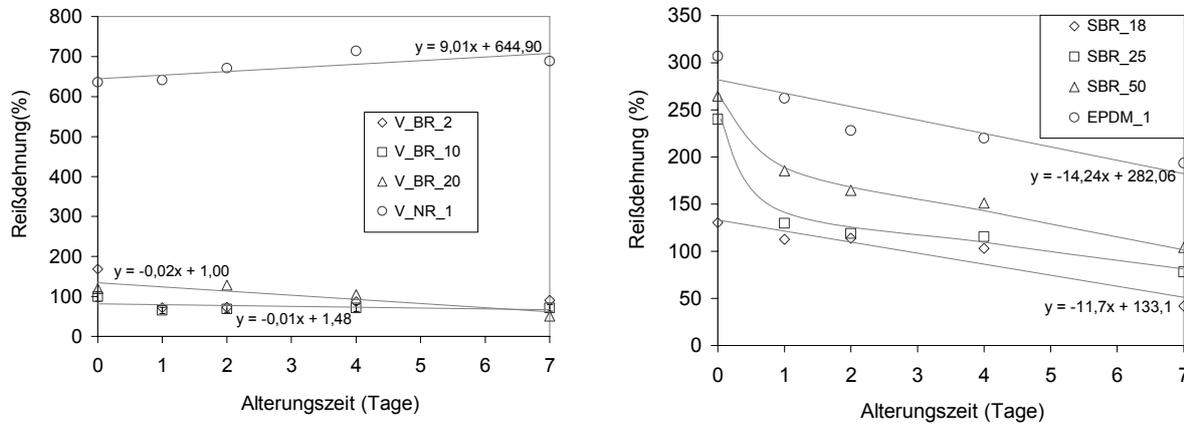


Abbildung 4.79: Änderung der Reißdehnung für verschiedene Vulkanisate während der thermischen Alterung

Die alterungsbedingten Netzknoten- und Netzbogendichteänderungen wirken auch auf die Reißfestigkeit aus. Die Abbildung 4.80 fasst die Änderung der Reißfestigkeit von verschiedenen Vulkanisaten während der thermischen Alterung zusammen. Im Gegensatz zu der Reißdehnung ist diesem Fall keine einheitliche Tendenz zu beobachten, wobei die Änderungen je nach Polymertyp und nach Mikrostruktur unterschiedlich sind. Bei den BR-Vulkanisaten ist in Abbildung 4.80 (links) eine geringfügige, lineare Abnahme der Reißdehnung mit einer Steigung von $-0,01$ und $-0,02$ MPa/Tag festzustellen. In diesem Fall wurde eine Umwandlung der Netzknotenstruktur beobachtet, aber die gesamte Netzbogendichte zeigte eine leichte Abnahme. Diese zwei Vorgänge scheinen ein Gleichgewicht zu halten, deswegen ist keine Änderung der Reißdehnung zu detektieren.

Beim NR_1 Vulkanisat läuft die Reißfestigkeit nach 4 Tagen Alterungszeit durch ein Maximum. Während diese Zunahme mit der abnehmender Netzbogendichte erklärt werden kann, ist die folgende Reduzierung der auf den hohen Anteil an monosulfidischen Netzknoten zurückzuführen.

Bei den SBR-Vulkanisaten in Abbildung 4.80 (rechts) wurde bei den verschiedenen Proben eine Abhängigkeit der Mikrostruktur beobachtet, wobei die SBR_18 und SBR_25 Proben eine Abnahme der Reißfestigkeit mit der Alterungszeit zeigen. Bei diesen Vulkanisate wurde auch eine Zunahme der Netzbogendichte festgestellt, die auch eine Reduzierung der Reißfestigkeit bewirken kann. Im Gegenteil zu diesen Proben ergibt sich während der

thermischen Alterung eine Erhöhung der Reißfestigkeit bei 0,21 MPa/Tag für die SBR_50 Probe.

Bei dem EPDM-Vulkanisat ist eine ähnliche abnehmende Tendenz zu sehen, wobei auch eine leichte Abnahme der Netzbogendichte mit einer Steigung von -0,08 MPa/Tag detektiert wurde.

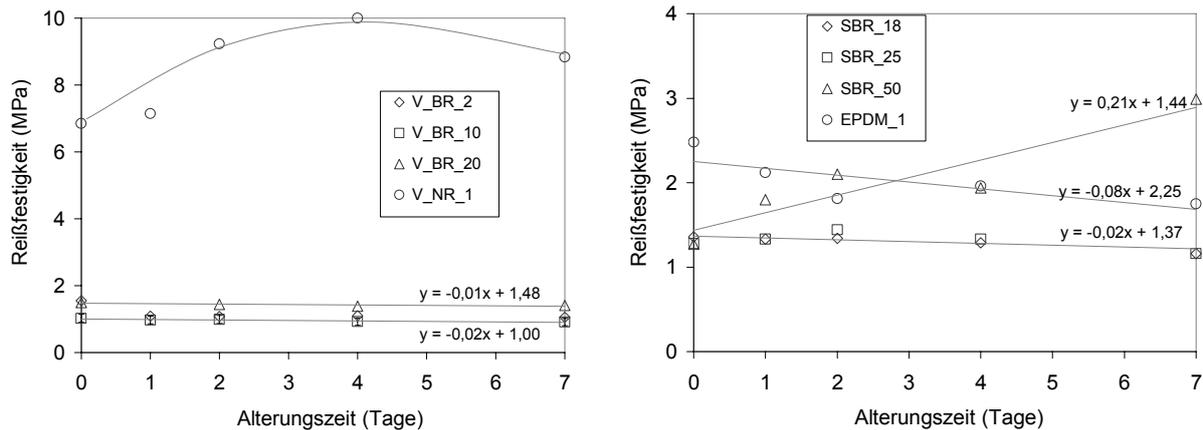


Abbildung 4.80: Änderung der Reißfestigkeit für verschiedene Vulkanisate während der thermischen Alterung

Bei den BR-Vulkanisaten wurde in der Änderung der Netzbogendichte ein Maximum in der Zeit detektiert. Diesen Verlauf auch ist in der Änderung der Mikrohärte nur bei der BR_10 Probe zu detektieren (Abbildung 4.81). Die Änderung der Mikrohärte kann generell auf den weiteren Verlauf der Vulkanisation und auf den Umbau des Netzwerkes zurückgeführt werden. Bei der NR Probe wurde eine Kettenspaltung am Polymer detektiert, die normalerweise zur Abnahme der Härte führt. In diesem Fall kompensiert der Umbau des Schwefel-Netzwerkes diesen Effekt, was zu keiner Änderung der Mikrohärte führt. Das EPDM-Vulkanisat und die SBR-Vulkanisate zeigen mit zunehmender Netzbogendichte eine leicht steigende Mikrohärte in Abhängigkeit von der Alterungszeit, die mit dem weiteren Ablauf der Vernetzung und auch mit dem Umbau des Schwefelnetzwerkes erklärt werden kann.

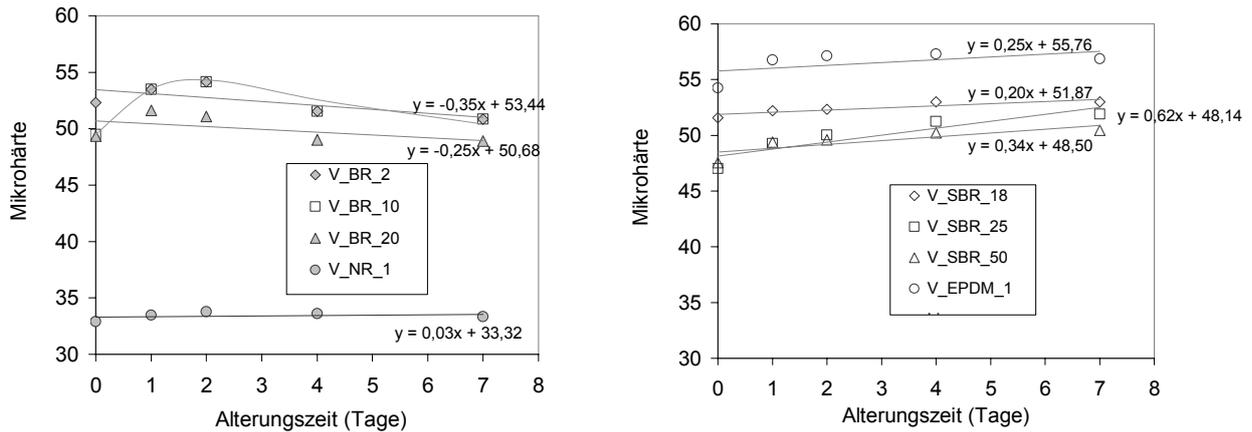


Abbildung 4.81: Änderung der Mikrohärtigkeit für verschiedene Vulkanisate während der thermischen Alterung

Einfluss des Schwefel-Beschleuniger Verhältnisses auf die thermischen Alterungsvorgänge

Das Schwefel/Beschleuniger Verhältnis beeinflusst die Netzbogendichte und die Netzknotenstruktur. Dadurch werden die chemischen Eigenschaften der Vulkanisate verändert. Bei konstanter Schwefel-, und erhöhter Beschleunigerkonzentration werden mehr kurzkettigen Schwefelbrücken mit besser thermischer Stabilität erzeugt. In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zusammengefasst, die die Auswirkung von Netzknotenstrukturänderungen auf die thermische Alterung beschreiben.

Kettenbeweglichkeit

Die Abbildung 4.82 zeigt den Abfall der Magnetisierung während der thermischen Alterung von EPDM_2 Vulkanisat. Im Gegensatz zum EPDM_1 Vulkanisat ist keine Verschiebung der Messkurven zu sehen, wobei der Abfall der Magnetisierung einen exponentiellen Verlauf zeigt.

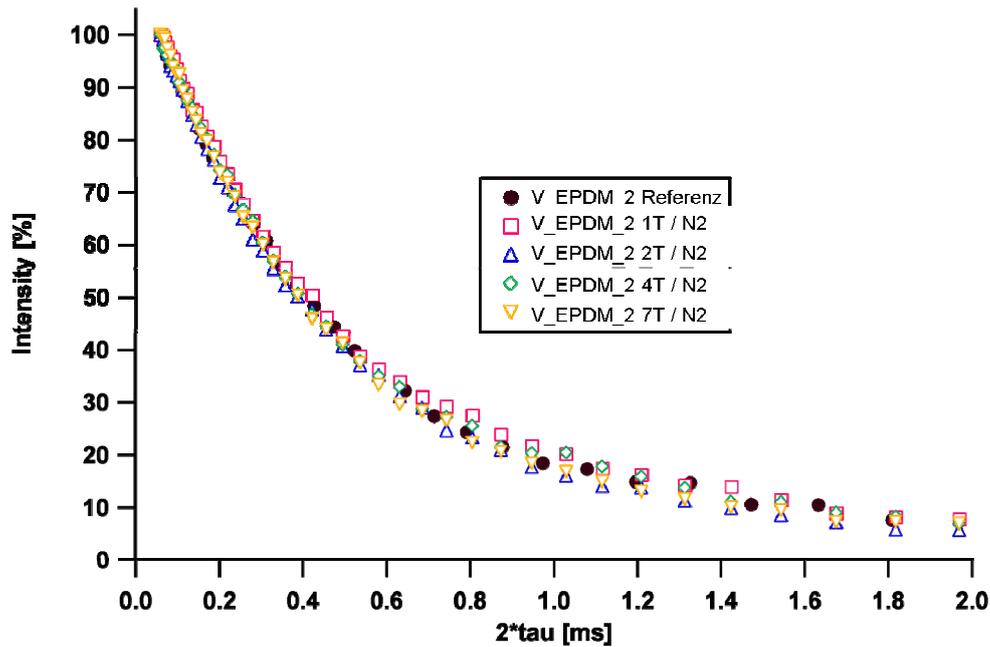


Abbildung 4.82: Einfluss der thermischen Alterung auf den Abklang der Magnetisierung von EPDM_2 Vulkanisat

Der Einfluss der thermischen Alterung auf den Abklang der Magnetisierung von SBR_25 mit verschiedenen Vernetzungssystemen ist in Abbildung 4.83 dargestellt. Im Gegensatz zu dem SBR_25 CV System ist bei dem SBR_25 SEV Vulkanisat eine Formänderung der Messkurve nach einem Tag Alterung zu sehen. Während die Messkurve des Ausgangszustandes auf einen Gaussanteil hinweist, zeigt der Abfall der Magnetisierung für die gealterte Probe nach einem Tag thermischen Alterung einen exponentiellen Verlauf. Während der weiteren thermischen Alterung folgt der Abfall der Magnetisierung einer exponentiellen Form, und der Abfall zeigt eine steigende Steigung mit zunehmender Alterungszeit. Damit ist eine leichte Verschiebung der Relaxationszeiten nach kleineren T_2 Werten festzustellen. Die größte Verschiebung ist zwischen einem Tag und zwei Tage zu sehen. Nach zwei Tagen laufen die Messkurven sehr dicht nebeneinander, es ist keine weitere Verschiebung zu erkennen. Der steilere Abfall der Messkurven weist auf die Abnahme der Kettenbeweglichkeit hin. Die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit ist mit der Änderung der Netzknotenstruktur und mit der Bildung von zyklischen Bindungen zu erklären.

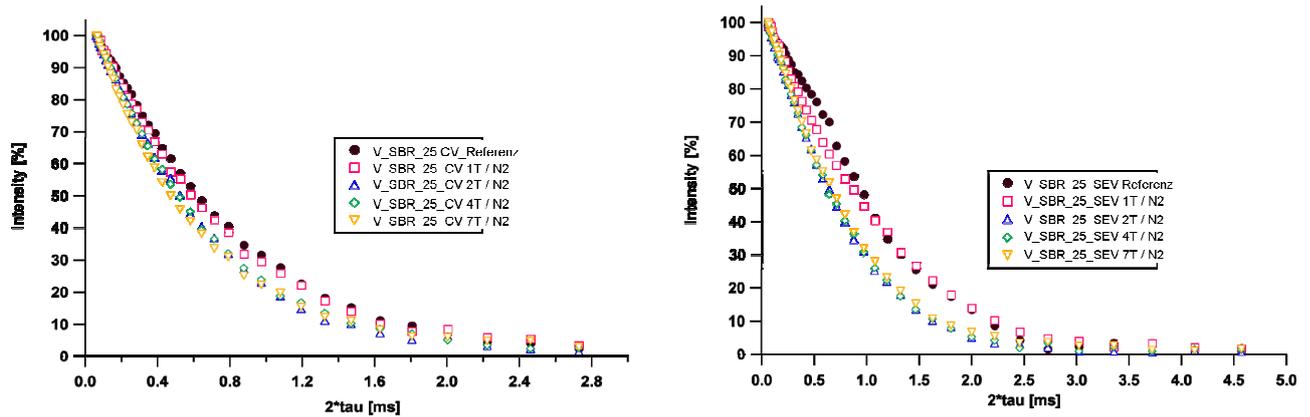


Abbildung 4.83: Einfluss der thermischen Alterung auf den Abklang der Magnetisierung bei a.) SBR_25 CV Vulkanisat und b.) SBR_25 SEV Vulkanisat

Die Messkurven von SBR Vulkanisaten laufen von 2 bis 7 Tagen Alterung sehr dicht aneinander. In diesem Fall ist keine weitere Verschiebung zu erkennen. Die Änderung der T_2 Werte in Abhängigkeit von der Alterungszeit von SBR Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel-Beschleuniger Verhältnis ist in Abbildung 4.84 zusammengefasst. Es ist zu beobachten, dass die Relaxationszeit bei dem SBR_25 SEV System einen anderen Verlauf in Vergleich zum SBR_25 CV System zeigt. Das SBR_25 SEV Vulkanisat zeigt nach einem Tag noch keine Abnahme der Relaxationszeit. In diesem Fall ist eine Formänderung der Messkurve zu sehen. Die Messkurven kreuzen sich und bei dem Bereich, wovon die Relaxationszeit bestimmt wird, laufen die Kurven aufeinander, deswegen ist keinen Unterschied in T_2 -Werte in Abbildung 4.84 nach einem Tag zu sehen. Die T_2 Werte zeigen nach 2 Tagen bis zum Ende der Alterung einen konstanten Wert. Im Vergleich zu dem Ausgangszustand nach 7 Tagen thermischen Alterung beträgt die Abnahme des T_2 -Wertes 0,15 ms beim SBR_25 SEV Probe und 0,3 ms beim SBR_25 CV Vulkanisat. Bei diesem Vulkanisat ist die Abnahme der T_2 -Werte permanent. Diese unterschiedliche Änderung der Relaxationszeit bei dem zwei SBR Vulkanisate ist auf das verschiedene Schwefel/Beschleuniger -Verhältnis zurückzuführen. Die NMR Relaxationsmessmethode ist auf die Konzentration der S_1 Brücken empfindlicher. Bei dem Ausgangszustand vor der Alterung deuten die zwei SBR_25-Vulkanisate mit ähnlicher Netzbogendichte auf unterschiedlichen T_2 Werte hin. Die SEV Probe mit höherem Anteil an monosulfidischen Netzknoten zeigt einen höheren T_2 -Wert, als an die polysulfidischen Netzknoten reicher CV Probe. Dieses Phänomen wurde auch im Kapitel 4.4.2.1 beobachtet, wobei die BR_2 Probe mit der Erhöhung des Anteils an monosulfidischen Netzknoten, bei gleicher Netzbogendichte eine Zunahme der T_2 gezeigt hat.

Bei dem SBR_25 SEV System wird der Ausgangszustand durch einen großen Anteil an monosulfidischen Netzknoten charakterisiert. Dadurch sind die Bildung von zyklischen Sulfiden und die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit nicht ausgeprägt.

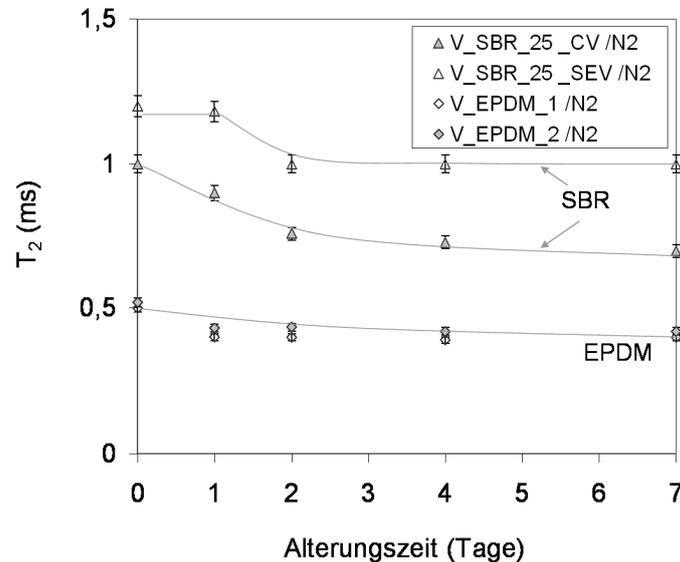


Abbildung 4.84: Änderung der T_2 Werte in Abhängigkeit von der Alterungszeit von SBR-, und EPDM-Vulkanisate mit verschiedenem Schwefel-Beschleuniger Verhältnis

Die T_2 Werte zeigen in Abbildung 4.84 eine Reduzierung während der thermischen Alterung, wobei diese Änderung zwischen dem Ausgangszustand und nach einem Tag Alterung bemerkbar ist, aber die weitere thermische Alterung verursacht keine weitere Verkürzung der T_2 -Werte. Das Schwefel/Beschleuniger –Verhältnis bei den EPDM Vulkanisaten hat anscheinend keinen Einfluss auf den Verlauf der T_2 Werte. Beide Systeme zeigen eine geringe Abnahme der Relaxationszeit (0,1 ms).

Der Einfluss der Netzknotenstruktur auf die Kettenbeweglichkeit zeigt sich auch bei der Verschiebung der T_g . Die Abbildung 4.85 zeigt eine sehr ausgeprägte Verschiebung der T_g von $\sim 25^\circ\text{C}$ bei dem SBR_25_CV Vulkanisat nach 7 Tagen Alterungszeit. Diese starke Zunahme der Glasübergangstemperatur weist auf eine starke Reduzierung der Kettenbeweglichkeit hin, die bei der an polysulfidischen Bindungen reicher Probe durch die Bildung von zyklischen Sulfiden erklärt werden kann. Bei demselben Polymer kann diese Verschiebung mit der Änderung der Schwefel/Beschleuniger Verhältnisses deutlich unterdrückt werden.

Der Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses zeigt sich bei den EPDM Vulkanisaten deutlich schwächer, als bei den SBR_25 Vulkanisaten. Das EPDM_1 zeigt keine Änderung der T_g während der thermischen Alterung. Nach dem Marching Modulus der

Vernetzungsisotherme dieser Mischung sind eine Erhöhung der Netzbogendichte und dadurch die Zunahme der T_g zu erwarten. Dies zeigt, dass die DSC Methode diese Änderungen in EPDM nicht detektieren kann.

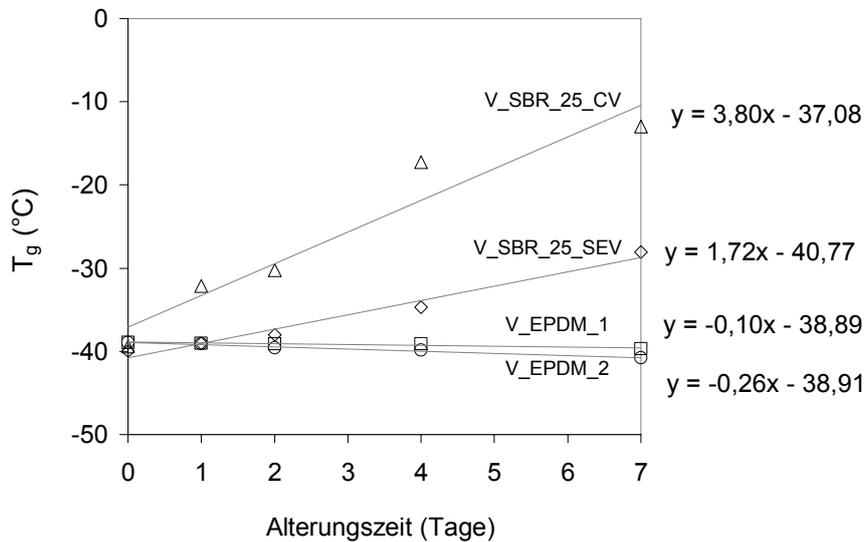


Abbildung 4.85: Änderung der T_g Werte in Abhängigkeit von der Alterungszeit von SBR-, und EPDM-Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel-Beschleuniger Verhältnis

Im Gegensatz zu dem EPDM_1 Vulkanisat, ist bei dem EPDM_2 Vulkanisat in Abhängigkeit von der Alterungszeit eine leichte Abnahme der T_g zu erkennen. Diese Abnahme beträgt 2°C . Ausgehend von der Vernetzungsisotherme von EPDM_2, wobei ein Plateau erreicht wurde, ist es zu erwarten, dass während der thermischen Alterung ist einen Umbau des S-Netzwerks erfolgt ohne eine Zunahme der Vernetzungsdichte hervorzurufen.

Netzbogendichte

Die Änderung der Netzbogendichte in Abbildung 4.86 zeigt auch eine gute Übereinstimmung mit den Vernetzungsisothermen, wobei die zwei SBR Mischungen unterschiedliche Verläufe zeigten. Bei dem SBR_25 CV Vulkanisat stimmt die Erhöhung der Netzbogendichte stimmt mit demr Marching Modulus der Vernetzungsisotherme überein. Dazu entspricht auch die Abnahme bei der SBR_25_SEV Probe dem Vernetzungsverlauf, wobei die Reversion sich in der Abnahme der Netzbogendichte zum Ausdruck kommt. Hierbei ist eine stetige leichte Abnahme der Netzbogendichte v_e von $\sim 24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ auf $\sim 21 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ nach 7 Tagen Alterung zu beobachten.

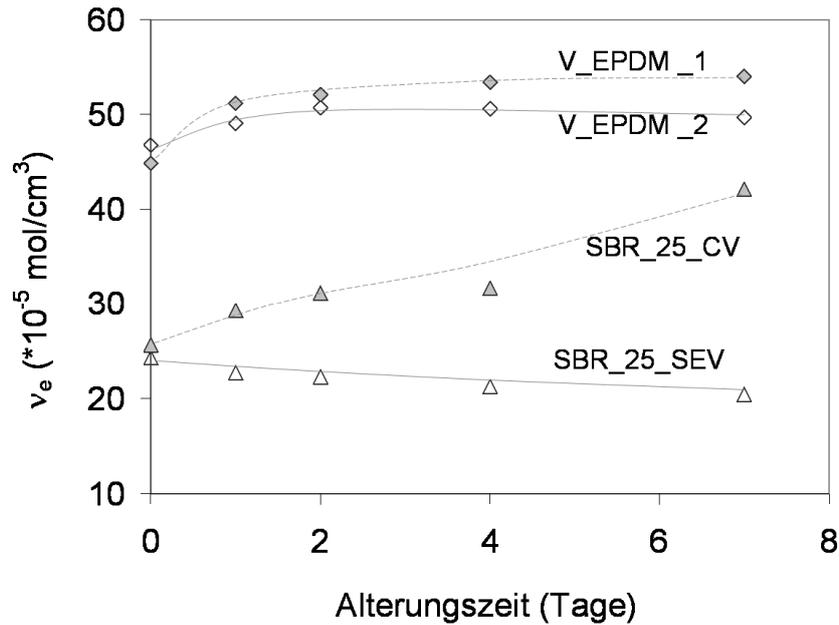


Abbildung 4.86: Einfluss des Schwefel-Beschleunigerverhältnisses auf die Änderung der Netzbogendichte während der thermischen Alterung

Der Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses bewirkt bei den EPDM Vulkanisaten einen deutlich schwächeren Einfluss. Bei diesem Polymer ist auch bei der an polysulfidischen Netzknoten reichen EPDM_1 Probe eine schnellere Zunahme der Netzbogendichte zu erkennen. Auch die EPDM_2 Probe mit höherem Anteil an kurzkettigen S-Brücken zeigt nach einer leichten Zunahme ein Plateauwert in der Zeit. In der ersten Phase der Alterung ist diese Erhöhung mit der Nachvulkanisation des Systems zu erklären. Danach bewirkt die weitere thermische Behandlung gleichzeitig einen Umbau des Schwefel-Netzwerks, der mit der parallel laufenden Nachvulkanisation im Gleichgewicht zu einem Plateauwert führt.

Netzknotenstruktur

Das Schwefel-Beschleuniger Verhältnis beeinflusst die entstehende Netzknotenstruktur. Durch die Erhöhung am thermisch stabilen monosulfidischen Anteil ist ein Unterschied im Alterungsverhalten zu erwarten. Die Änderungen der Netzknotenstruktur während der thermischen Alterung bei dem SBR_25 SEV Probe ist in Abbildung 4.87 dargestellt.

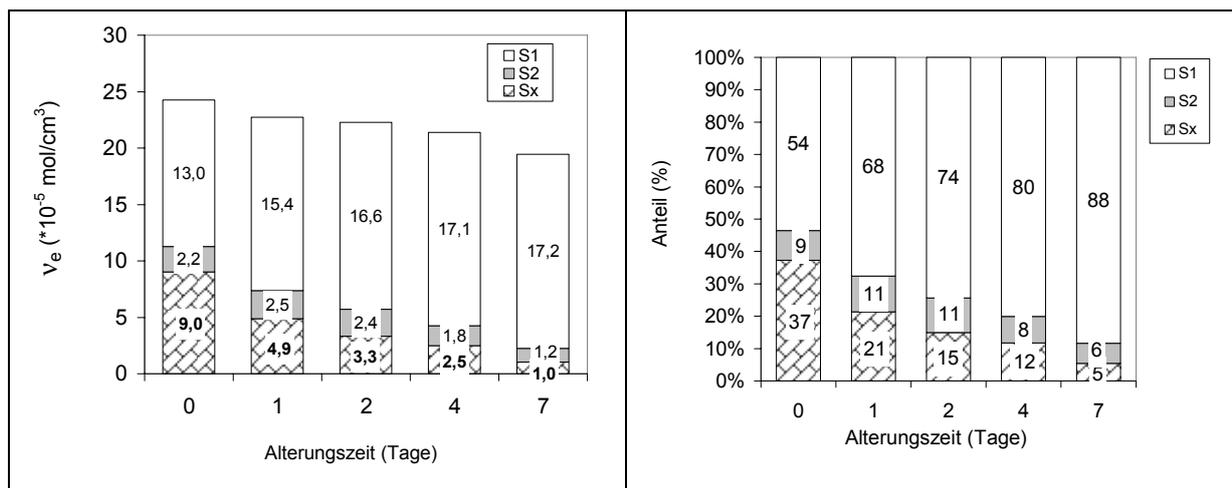


Abbildung 4.87: Änderung der Netznotenstruktur von SBR_25 SEV Vulkanisat in Abhängigkeit von der Alterungszeit

Die Netznotenstrukturänderung weist auf die gleiche Tendenz bei den SBR_25 Polymeren generell unabhängig vom Schwefel/Beschleuniger Verhältnis, wobei die Polysulfidischen Netznoten in monosulfidischen Netznoten umgebaut werden und dabei der Anteil an disulfidischen Netznoten keinen bemerkenswerte Änderung zeigt. In Abbildung 4.88 ist die Änderung der Netznotenstruktur von der SBR_25_CV Probe dargestellt, wobei der Anteil an monosulfidischen Netznoten von 54 % auf 88 % zunimmt. Der Anteil an polysulfidischen Netznoten zeigt eine Abnahme von 37 % auf 5%.

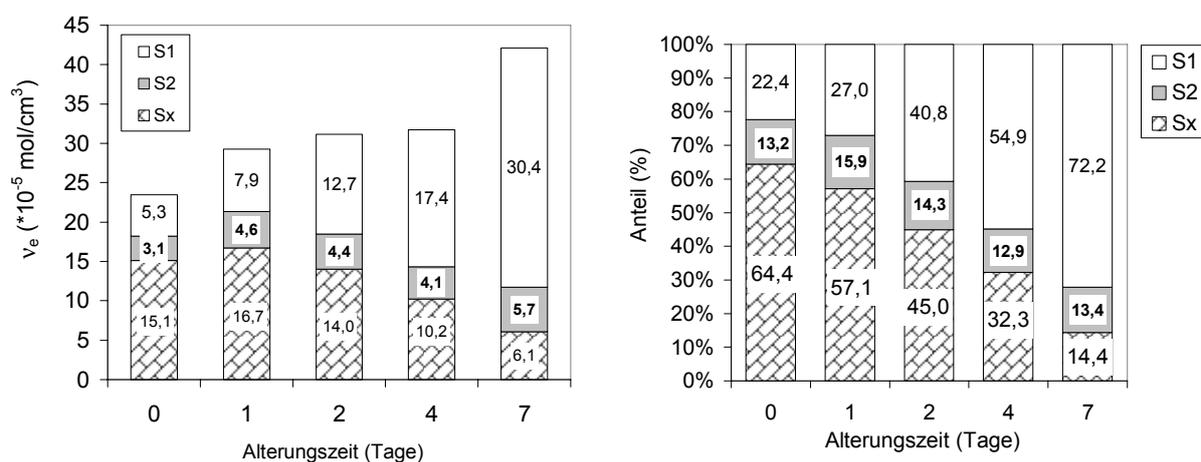


Abbildung 4.88: Änderung der Netznotenstruktur von SBR_25 CV Vulkanisat in Abhängigkeit von der Alterungszeit

Ein anderes Beispiel für den Einfluss des Schwefel-Beschleuniger Verhältnisses auf die Änderung der Netznotenstruktur stellt die Abbildung 4.89 für das EPDM_2 Vulkanisat dar. Es gilt auch für diese Probe die generelle Beobachtung, dass die polysulfidischen

Netzknotten in kürzere Netzknotten umgewandelt werden, aber im Gegenteil zu den anderen Vulkanisaten zeigt sich hier eine Änderung des disulfidischen Anteils auch. Hierbei liegt der Anteil an disulfidischen Netzknotten im Ausgangszustand relativ hoch bei 51% und wird innerhalb 7 Tagen Alterungszeit auf 24% reduziert. Gleichzeitig tritt eine Abnahme der polysulfidbrücken 31% von 38% auf 7%, und eine Zunahme des monosulfidischen Anteils von 12% auf 69% auf.

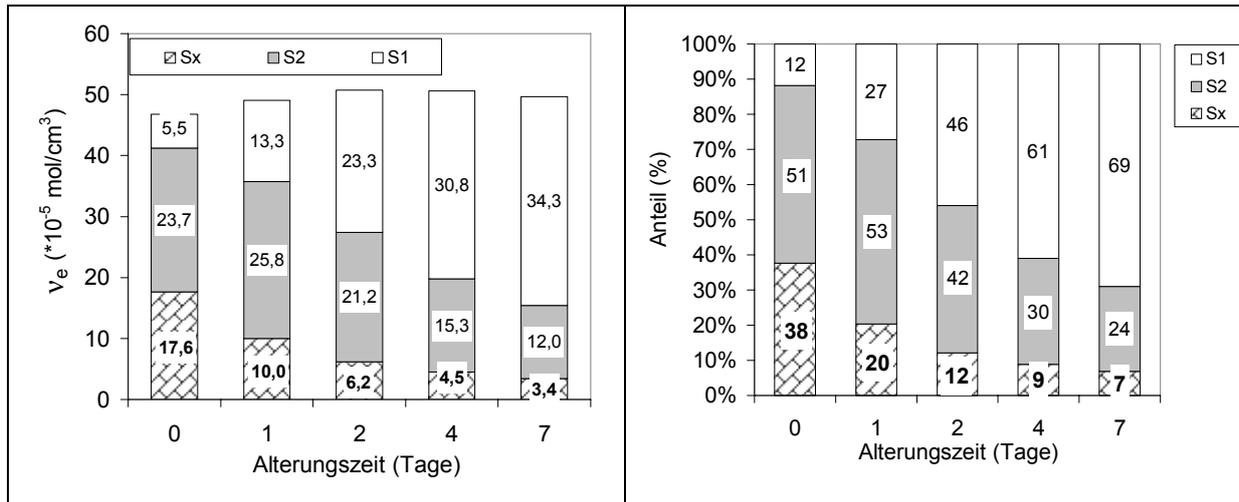


Abbildung 4.89: Änderung der Netzbogendichte und der Netzknottenstruktur von EPDM_2 Vulkanisate in Abhängigkeit von der Alterungszeit

Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss der thermischen Alterung auf die Reißdehnung von SBR Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis ist in Abbildung 4.90 zusammengefasst.

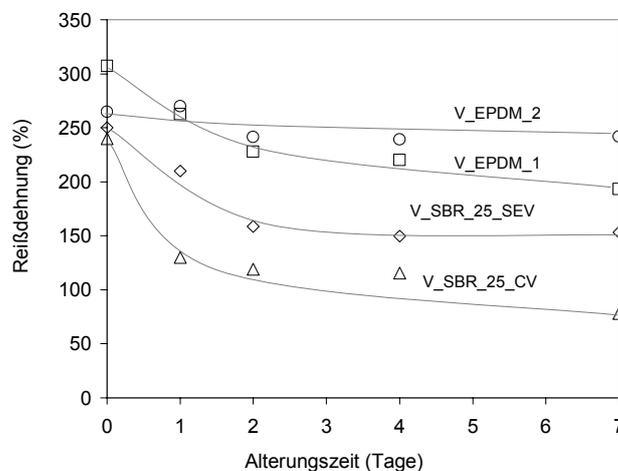


Abbildung 4.90: Einfluss der thermischen Alterung auf die Reißdehnung von SBR-, und EPDM-Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis

Die Reißdehnung beim SBR_25 Proben nimmt mit der Alterungszeit exponentiell ab, wobei die Abnahme nur während der ersten 2 Tagen signifikant ist. Beispielweise fällt die Reißdehnung für die SBR_25 SEV Probe von 260% auf 160% runter, was mit der Zunahme des monosulfidischen Anteils zu erklären ist. Die Reduzierung der Reißdehnung bei dem SBR_25 SEV Vulkanisat ist deutlich niedriger, als beim SBR_25 CV Vulkanisat, wobei diese Abnahme zeigt eine eher lineare Tendenz und beträgt von 240% auf 80%.

Beim EPDM Vulkanisat ist die Wirkung des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses nicht so stark ausgeprägt wie beim SBR Vulkanisate. Die Abbildung 4.90 zeigt, dass bei dem EPDM Vulkanisate folgt die Reißdehnung bei dem EPDM_1 (CV) einem exponentiellen Abfall. Das EPDM_2 (SEV) System zeigt hier eine lineare Tendenz. Dieses Verhalten ist genau umgekehrt wie bei dem SBR Vulkanisate. Bei EPDM Vulkanisaten zeigt das an polysulfidischen Netzknoten reicheren System, EPDM_1 im Ausgangszustand eine höhere initiale Reißdehnung von 310 %, die nach 7 Tagen Alterung auf 200 % runterfällt. Diese Änderungen der Reißdehnung beim EPDM Vulkanisaten können auch auf die Änderungen der Netzknotenstruktur und Netzbogendichte zurückgeführt werden. Die Erhöhung der Netzbogendichte und die Bildung von zyklischen Sulfiden führen zur Abnahme der Reißdehnung bei dem EPDM_1 System. Bei dem EPDM_2 System aufgrund des höheren Anteils an kurzkettigen Bindungen ist die Erhöhung der Netzbogendichte nicht so ausgeprägt und die Bildung der zyklischen Sulfide ist auch weniger wahrscheinlich.

Berücksichtigend die Netzbogendichte Ergebnisse sollte man eigentlich mit zunehmender Netzbogendichte eine Zunahme der Reißfestigkeit bei der SBR_25_CV Probe erwarten. Diese Erwartungen zeigen aber keine Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die in Abbildung 4.91 gezeigten Reißfestigkeitsänderungen in Abhängigkeit der Zeit deuten darauf hin, dass eine bemerkenswerte Änderung nur bei der EPDM_1 Probe auftritt, wobei die Reißfestigkeit von 2,5 MPa auf 1,8 MPa zurückfällt. Bei den anderen Proben kann man keine eindeutige Tendenz detektieren.

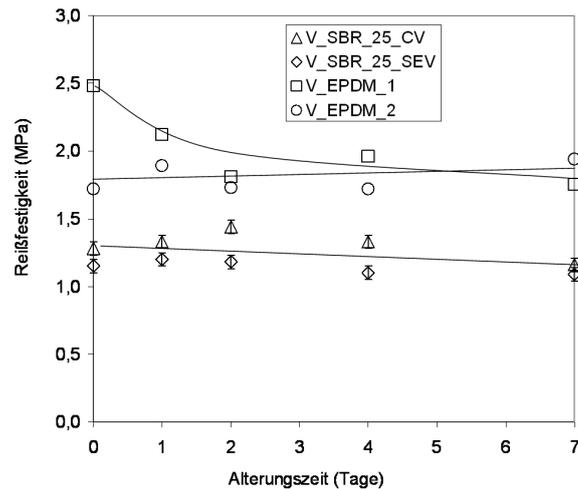


Abbildung 4.91: Einfluss der thermischen Alterung auf die Reißfestigkeit von SBR-, und EPDM-Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis

Die Änderung der Mikrohärtigkeit von SBR und EPDM Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis während der thermischen Alterung ist in Abbildung 4.92 dargestellt. Bei jeder Probe ändert sich die Mikrohärtigkeit nur geringfügig. Der Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses zeigt sich bei beiden Polymertypen ähnlich, wobei die an polysulfidischen Netzknoten reicheren Proben, d.h. EPDM_1 und SBR_25 CV eine schwache Verhärtung zeigen, die auf die Bindung von zyklischen Sulfiden zurückzuführen ist. Im Gegenteil dazu zeigt das SBR_25 SEV Vulkanisat eine initiale Abnahme der Mikrohärtigkeit, die die Abnahme der Netzbogendichte widerspiegelt.

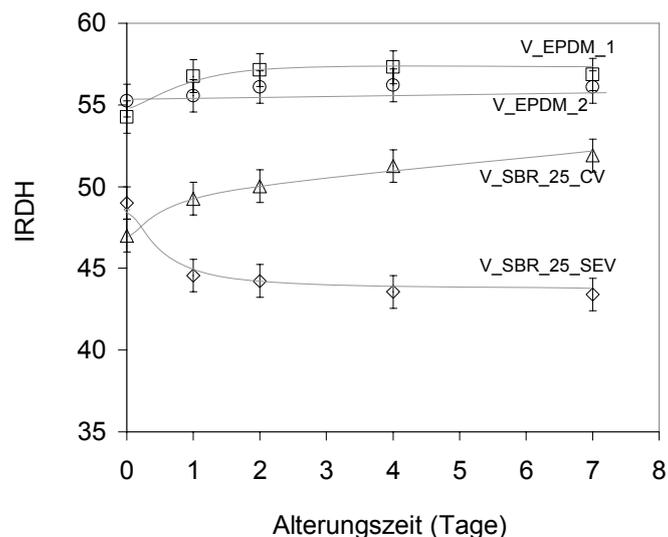


Abbildung 4.92: Änderung der Mikrohärtigkeit von SBR-, und EPDM-Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis während der thermischen Alterung

Die EPDM Vulkanisate zeigen geringere Änderung der Mikrohärtigkeit während der thermischen Alterung als die SBR Vulkanisate. Bei dem EPDM_2 System ist keine Erhöhung der Mikrohärtigkeit festzustellen. Diese Ergebnisse bestätigen den Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Netzbogendichte und der Mikrohärtigkeit. Auch der Verlauf der Mikrohärtigkeit bei dem EPDM_1 System zeigt eine gute Korrelation mit der Netzbogendichte, wobei mit zunehmender Netzbogendichte eine zunehmende Mikrohärtigkeit zu sehen ist.

4.5 Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung der thermischen Alterung von unvernetzten Polymeren und von vernetzten Vulkanisaten. In der Diskussion werden die Ergebnisse zu der thermischen wie auch die Ausgangszustände der Materialien als Referenz herangezogen. Es werden nicht nur die Einflüsse der Mikrostruktur und der Konstitution des Polymers, sondern auch die Auswirkung des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die Oxidationsbeständigkeit untersucht.

In diesem Kapitelteil werden die oxidativen Alterungsvorgänge zusammengefasst und mit dem Einfluss der thermischen Alterung verglichen. Auch hierbei werden die Änderungen in der Polymermatrix zuerst getrennt in den Rohkautschuken untersucht und ihren Beitrag bei den Vulkanisaten berücksichtigt. Die thermisch-oxidative Alterung von Vulkanisaten wurde im Umluftschrank bei 120°C durchgeführt und Stufenweise nach 1 / 2 / 4 / 7 Tagen bei den gleichen Alterungszeiten, wie bei der thermischen Alterung verfolgt. Die Oxidation an Rohpolymeren wurde nur nach 7 Tagen gemessen.

4.5.1 Polymere

Die Untersuchungen umfassen den Einfluss oxidativer Vorgänge mit Hilfe von NMR und DSC Methoden auf Kettenbeweglichkeit sowie auf die Modifikation der Polymerketten als Funktion ihrer Konstitution. Auf die Änderung des rheologischen Verhaltens von Polymeren hier wird nicht eingegangen.

Kettenbeweglichkeit

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die thermisch-oxidative Alterung einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Kettenbeweglichkeit der Polymeren hat, als die rein

thermisch ausgelöste Alterung. Dieses ist dadurch begründet, dass durch zahlreiche Oxidationsprozesse Hauptkettenmodifikationen wie auch Vernetzung auftreten. Die Abbildung 4.93 stellt die NMR-Messkurven der BR Polymeren vor und nach der thermisch-oxidativen Alterung dar. Der Abklang der Magnetisierung zeigt bei den gealterten Proben einen deutlich steileren Zerfall. Hierbei ergibt sich eine von der Mikrostruktur abhängige Differenzierung im Relaxationsverhalten. Niedrigere Doppelbindungskonzentrationen an der Polymerkette bewirken eine schwächere Änderung der Steigung und geringere Formänderung der Messkurve bewirken. Weiterhin wird beobachtet, dass die Messkurven von den ungealterten und den gealterten Proben im Fall des BR_2 Polymers sich bei $2\tau=5$ ms kreuzen. Bei kleinen Relaxationszeiten (Relaxationszeiten) zeigt die ungealterte Probe einen langsameren Abfall der Magnetisierung, als die gealterte Probe. Nach $2\tau=5$ ms ist bei längeren Relaxationszeiten zeigt die gealterte Probe einen langsameren Zerfall der Magnetisierung. Dies Phänomen deutet auf die Entstehung von freien Kettenenden und damit auf eine Kettenspaltung hin. Dieser Cross-over zeigt eine Differenzierung nach Mikrostruktur, z.B. bei der BR_10 Probe mit höherem Vinylanteil ergibt sich dieser Cross-over bei $2\tau = 2$ ms und bei der BR_20 Probe ist er nicht zu sehen. Diese Mikrostrukturabhängige Differenzierung kann auf den Versteifungseffekt der Vinylgruppen zurückgeführt werden, wobei der Gaussanteil im Magnetisierungsabfall mit zunehmendem Vinylanteil deutlich weniger ausgeprägt wird.

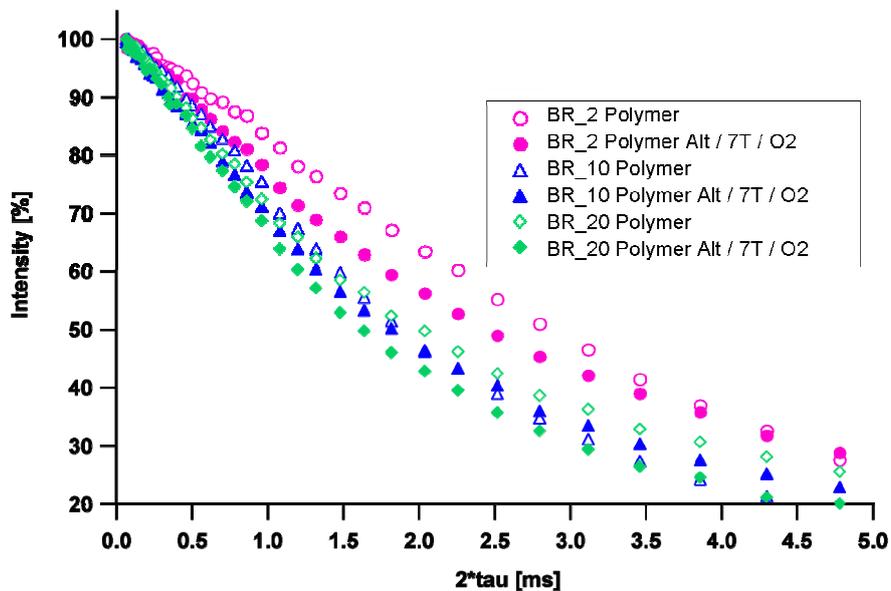


Abbildung 4.93: NMR Messkurven von BR Polymeren vor und nach der thermisch-oxidativen Alterung

Diese Differenzierung zeigt sich auch bei SBR. Die thermisch-oxidative Alterung bewirkt eine Abnahme des Gaussanteils. Dieses Ausmaß der Änderung ist ebenfalls von der Mikrostruktur abhängig. Mit zunehmender Doppelbindungskonzentration ist eine stärkere Formänderung zu beobachten. Abbildung 4.94 fasst die Änderung der Messkurven von SBR nach der thermisch-oxidativen Alterung zusammen. Der Cross-over ist auch bei den SBR Polymeren zu erkennen. Die Messkurven von den gealterten und ungealterten Proben kreuzen sich je nach Mikrostruktur bei verschiedenen Relaxationszeiten. Aufgrund der stärksten Abnahme des Gaussanteils bei dem SBR_18 nach der oxidativen Alterung ergibt sich der Cross-over bei niedrigerer Relaxationszeit, d.h. bei $2\tau = 1,8$ ms. Mit zunehmendem Vinylgehalt verschiebt sich der Cross-over zu längeren Relaxationszeiten, d.h. bei der SBR_25 Proben $2\tau = 2,4$ und bei den SBR_50 Proben $2\tau = 2,8$ ms.

Diese Ergebnisse lassen schussfolgern, dass die reduzierte Anzahl der kettenständigen Doppelbindungen bei SBR einen besseren Widerstand gegen Kettenspaltung bewirkt.

Die thermisch-oxidative Alterung bewirkt eine Abnahme der T_2 Werten, d. h. der steilere Abfall der Magnetisierung in Vergleich zu der ungealterten Probe. Diese Ergebnisse weisen auf die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit hin, die einerseits durch Entstehung von neuen Vernetzungsstellen, andererseits durch Oxidation in den Polymerketten erzeugte polare Gruppen hervorgerufen werden kann.

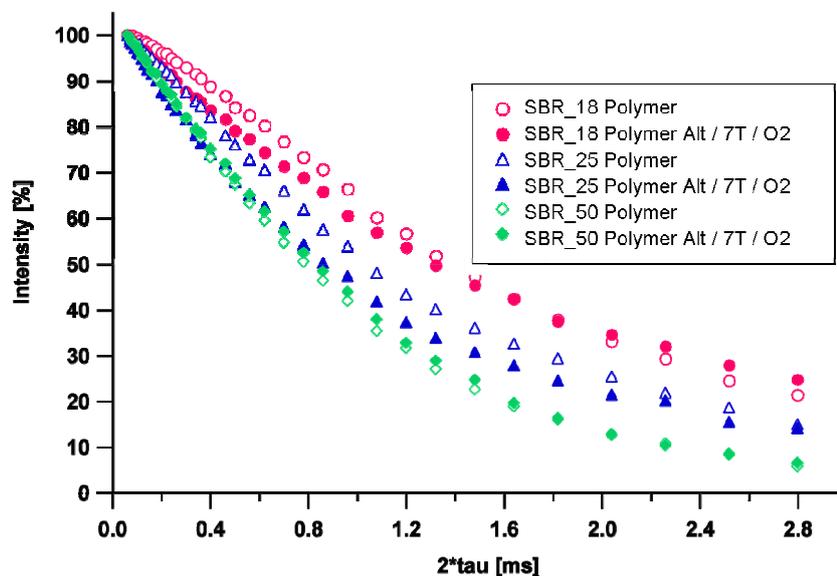


Abbildung 4.94: NMR Messkurven von SBR Polymeren vor und nach der thermisch-oxidativen Alterung

Die Abbildung 4.95 stellt die Messkurven von EPDM und NR gegenüber. Der Abfall der Magnetisierung bei EPDM wird von der thermischen Alterung nur unwesentlich beeinflusst. Von dem Verlauf der Messkurve kann man feststellen, dass das EPDM Polymer gegenüber thermische Alterung resistent ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Messkurve bei der gealterten NR Probe einen deutlich steileren Verlauf, was auf neue Vernetzungsstellen hindeutet. Bei der thermischen Alterung wurde eine Kettenspaltung bei dem NR Kautschuk beobachtet, wobei der hintere Teil der Kurve über die ungealterte Kurve lief. Im Gegensatz dazu ist nach der thermisch-oxidativen Alterung keine Kreuzung der Messkurve festzustellen. In diesem Fall reagieren die gespalteten Kettenenden mit den Sauerstoffmolekülen und führen zur Vernetzung. Dieses kann mit der Zustandsänderung des NRs während der thermisch-oxidativen Alterung bewiesen werden. Nach einer Verflüssigung des Polymers nach kurzen Alterungszeiten tritt eine starke Verhärtung des Materials auf.

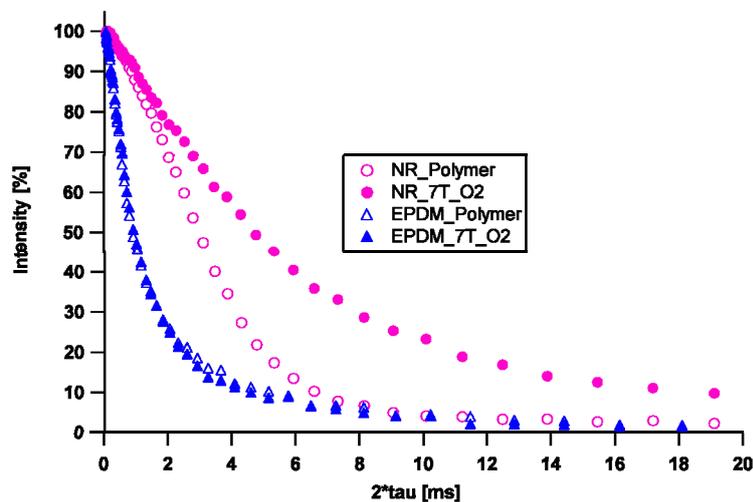


Abbildung 4.95: NMR Messkurven von EPDM und NR Polymeren vor und nach der thermisch-oxidativen Alterung

Die Änderung der T_2 Werte nach der thermischen Alterung bei den verschiedenen Polymeren in der Abhängigkeit der kettenständigen Doppelbindungskonzentration ist in Abbildung 4.96 dargestellt. Bei den Synthetikautschuken zeigt sich mit zunehmender Doppelbindungskonzentration eine starke Änderung der T_2 Werte. Diese Änderung wurde durch die oxidative Atmosphäre im Vergleich zu der thermischen Alterung deutlich verstärkt. Die Abnahme der ΔT_2 mit steigendem Seitengruppenanteil kann einerseits mit der niedrigeren Reaktivität des Polymers durch die Reduzierung der Doppelbindungskonzentration erklärt werden. Andererseits werden durch die Oxidation $-OH$ Gruppen entstehen die mit Wechselwirkung durch H-Bindungen die Kettenbeweglichkeit deutlich reduzieren können.

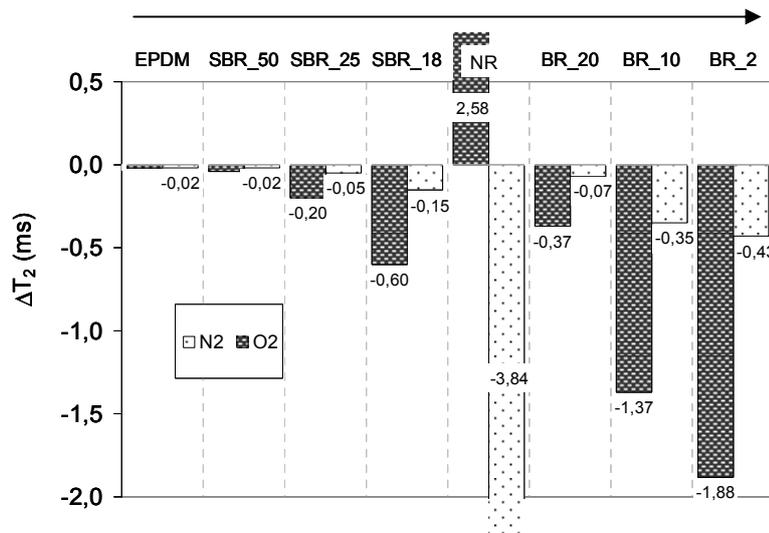


Abbildung 4.96: Änderung der T_2 Werte für die verschiedenen Polymertypen

Ausser der Kettenversteifung haben die Seitengruppen weitere Einflüsse, wie z.B. sterische Hinderung. Beide Effekte können eine Auswirkung auf die Oxidierbarkeit der Polymere beeinflussen. Die Kettenversteifung der Polymerketten bewirkt eine niedrigere Kettenbeweglichkeit und dadurch eine langsamere Diffusion der Sauerstoffmoleküle in den „Polymerbulk“ hinein.

Die Änderungen der T_g Werte nach der oxidativen Alterung sind mit den durch nur thermische Alterung verursachten Ergebnissen zusammen bei verschiedenen Polymeren in Abbildung 4.97 zusammengefasst, wobei den Beitrag von den verschiedenen Alterungsvorgängen deutlich zu erkennen ist. In Gegenwart von Sauerstoff ist eine deutlich größere Zunahme der T_g Werte zu erkennen in Vergleich zu den bei der thermischen Alterung erfolgten Änderungen. Die größte Zunahme der T_g von 7 °C ist bei dem gesättigten EPDM Polymer zu beobachten. Bei diesem Polymer erfolgt eine Gelbildung bei der Lagerung des Polymers bei höheren Temperaturen. Nach der oxidativen Alterung tritt bei dem EPDM Polymer eine Zustandsänderung auf wobei sich die Farbe des Polymers aus weiß in hell grau verändert. Aufgrund der durch die NMR Methode ermittelten Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die durch oxidative Alterung verursachten Änderungen bei dem EPDM Polymer mittels DSC besser erfassbar sind.

Bei SBR und BR wurden je nach Mikrostruktur die Zunahme der T_g in verschiedenem Maß beobachtet. Mit zunehmender Doppelbindungskonzentration ist eine steigende T_g -Zunahme zu erkennen. Bei SBR ergibt sich aufgrund des Einflusses der Styrolgruppen eine niedrigere Zunahme in Abhängigkeit der Doppelbindungskonzentration. Sowohl die Zunahme der T_g -Werten, als auch die Abnahme der Relaxationszeiten weisen auf die Reduzierung der

Kettenbeweglichkeit hin, die wahrscheinlich auf durch die oxidative Alterung bewirkte Erhöhung der Vernetzungsdichte zurückzuführen ist.

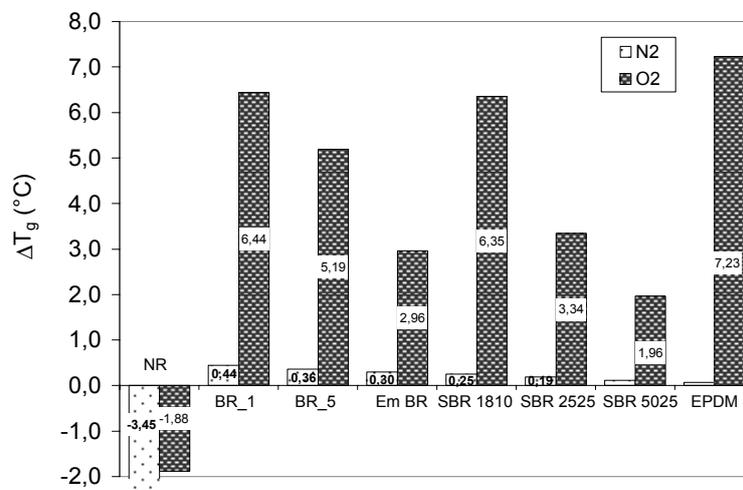


Abbildung 4.97: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die T_g von verschiedenen Polymeren

Das NR unterscheidet sich bei dieser Messmethode auch von den Synthesekautschuken. Bei dem NR Polymer sinkt die T_g . Diese Abnahme kann mit der Kettenspaltung des Rohpolymers erklärt werden, die bei kürzeren Alterungszeiten zuerst sogar zu einer Zustandsänderung des Polymers führt. Nach 1-2 Tagen oxidativen Alterung der feste Polymerzustand wandelt sich in eine viskose klebrige Masse um der bei weiterer oxidativen Änderung sich verhärt.

FT-IR Spektroskopie

Die FT-IR Spektren zeigen deutliche Unterschiede nach der oxidativen Alterung, wie z.B. das ATR Spektrum von BR_2 Polymer vor und nach der oxidativen Alterung (Abbildung 4.98). Nach der oxidativen Alterung erscheinen im Spektrum die Oxidation beweisende neue Banden, wie z.B. die breite Bande der –OH Gruppen bei der Wellenzahl 3500 cm^{-1} , der C=O Bande bei 1715 cm^{-1} . Im Bereich von 1500 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} erscheinen die C-O, R-O-R Gruppen, wobei aufgrund der Überlappung von mehreren Banden keine Differenzierung von Einzelbanden zu erkennen ist.

Von diesem Spektrum ist zusätzlich zu erkennen, dass das Verhältnis der cis/trans Butadien sich stark während der thermisch-oxidativen Alterung verändert. Bei dem gealterten Polymer erhöht sich die Bande des trans-Butadiens bei 970 cm^{-1} , und damit nimmt das cis/trans Verhältnis von 33,3 auf 1,54 ab. Die starke Abnahme des cis/trans-Verhältnisses weist

darauf hin, dass die Butadien-Polymersegmente mit cis Konformation gegen Oxidation anfälliger sind.

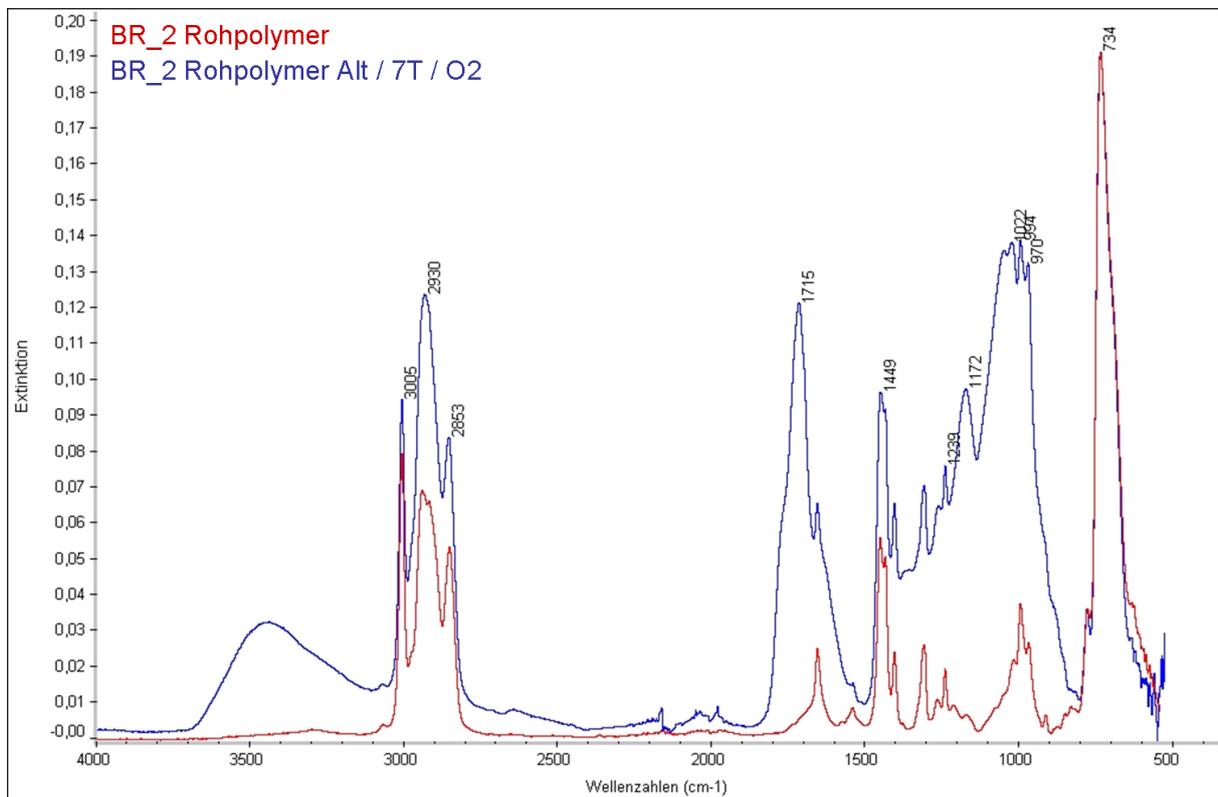


Abbildung 4.98: FT-IR Spektren von BR_2 Polymer vor und nach der thermisch-oxidativen Alterung

Im Gegensatz zu dem NR-, SBR- und BR-Polymeren, wobei in den Spektren eine stark ausgeprägte Oxidation aufgetreten ist, zeigt sich in Abbildung 4.99 in den Spektren von der oxidative gealterten EPDM-Probe nur eine leichte Oxidation mit dem Erscheinen der C=O Bande bei der Wellenzahl von 1715 cm⁻¹.

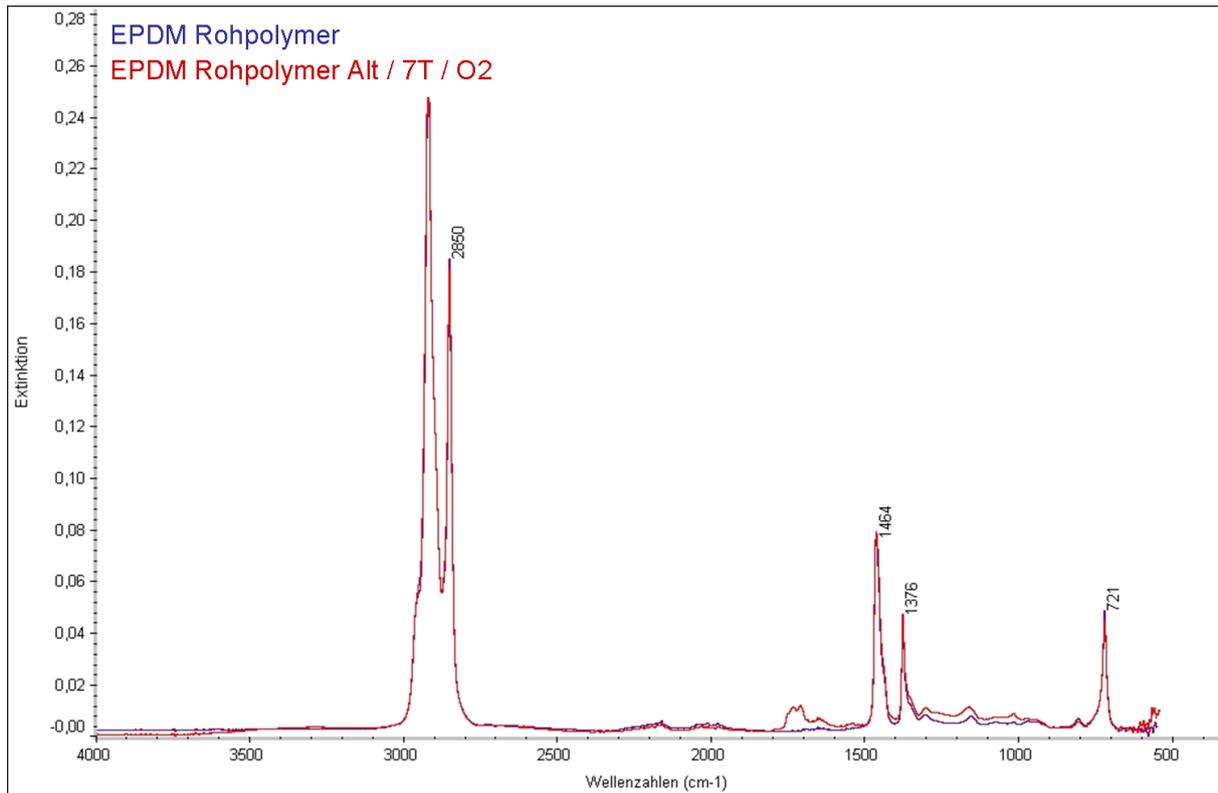


Abbildung 4.99: FT-IR Spektren von EPDM Polymer vor und nach der oxidativen Alterung

Anhand der FT-IR Technik ist auch die Oxidationstiefe bei den verschiedenen Polymeren ermittelbar. Die Oxidation des Polymers erfolgt durch die Diffusion des Sauerstoffes in das Polymer hinein. Dieser Prozess Zeit und Polymerabhängig ist. Die Abbildung 4.100 stellt die FT-IR Spektren eines Dünnschnitts von SBR₁₈ Polymer dar, wobei die Spektren um die Tiefe der Oxidation festzustellen, stufenweise bei unterschiedlicher Proben tiefe, d.h. in jeden 50 μm von der Oberfläche bis in tieferen Schichten aufgenommen wurden. Hierbei ist die Oxidation bei den verschiedenen Proben tiefen unterscheidet sich deutlich voneinander. Die Oxidation erfolgt im höchsten Maß auf der Oberfläche, wobei stark ausgeprägte Banden bei der Wellenzahl 3469 cm^{-1} von der $-\text{OH}$ Gruppe, bei 1725 cm^{-1} von der $\text{C}=\text{O}$ Gruppe, bei 1449 cm^{-1} von CH_2 Gruppe und im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} von $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, und $\text{C}-\text{O}$ Gruppen zu beobachten sind. Mit zunehmender Distanzen von der Oberfläche in den tieferen Schichten ist eine abnehmende Stärke der Oxidation festzustellen ist. Mit zunehmender Tiefe zeigen diese Bande eine Abnahme der Intensität. Aus dieser Spektren wurde die Relative Intensität von dem Verhältnis der $\text{C}=\text{O}$ Bande bei 1725 cm^{-1} zu der Bande bei 2919 cm^{-1} von der CH_2 Gruppe gerechnet.

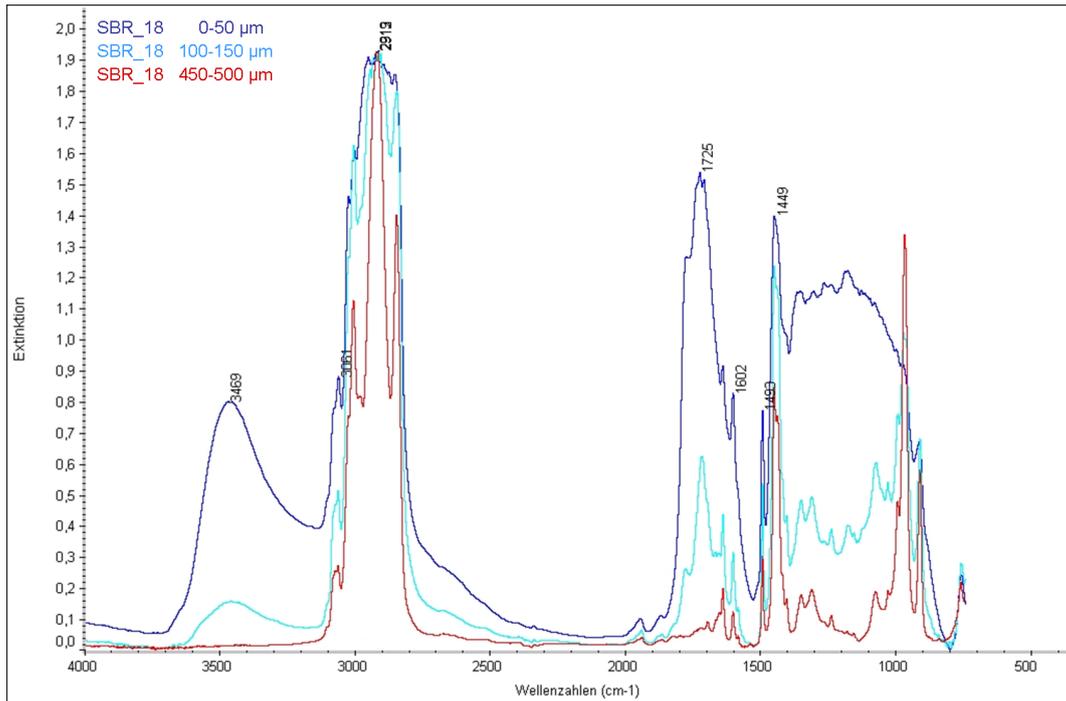


Abbildung 4.100: FT-IR Spektren von SBR_18 Polymer bei verschiedenen Tiefe von der Polymeroberfläche nach der thermisch-oxidativen Alterung.

Die Auswertung von der FT-IR Spektren von verschiedenen SBR Polymeren stellt die Abbildung 4.101 dar, wobei die Änderung der relativen Intensität in Abhängigkeit von der Distanz von der Oberfläche aufgetragen ist. Mit zunehmender Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette sind stärkere Oxidation der Oberfläche und tiefere Eindring der Sauerstoffmoleküle festzustellen. Für das SBR_18 Polymer ist die Carbonyl-Bande bis einer Probtiefe von 500 µm, für das SBR_25 Polymer bis auf 350 µm und für das SBR_50 Polymer die niedrigste Oxidationstiefe von 250 µm zu sehen.

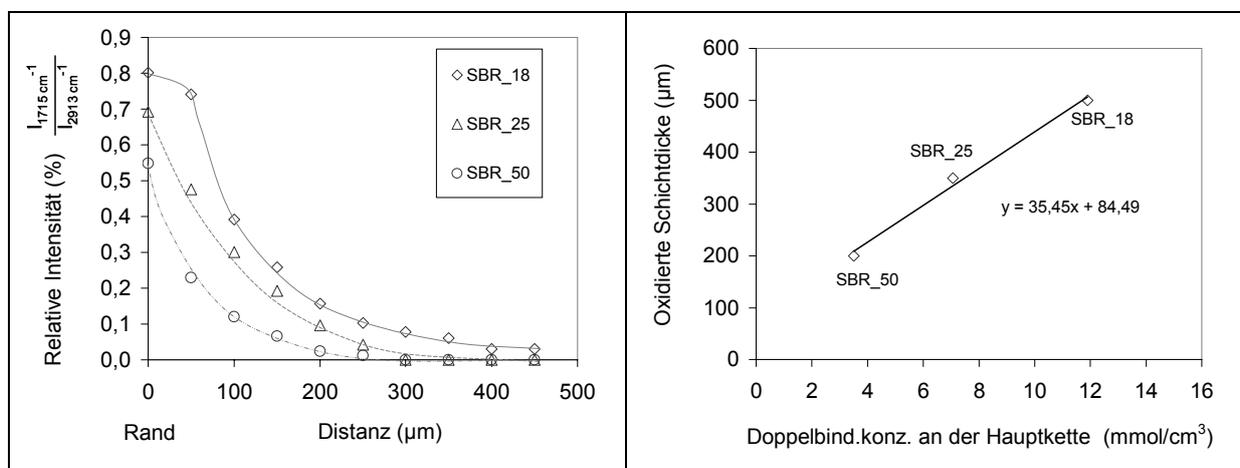


Abbildung 4.101: Änderung der relativen Intensität in Abhängigkeit von der Probtiefe bei verschiedenen SBR Typen

Die oxidative Alterung bewirkt generell bei den Polymeren eine starke gelbe Verfärbung, und starke Verhärtung der Oberfläche. Unter der Oberfläche die Bulkphase zeigt keine optischen Änderungen. Es entstehen weder Verfärbung noch Verhärtung des Polymers. Diese Schichten wurden von den Sauerstoffmolekülen nicht angegriffen.

4.5.2 Thermisch-oxidative vorgänge bei Vulkanisaten

Die thermisch-oxidativen Vorgänge werden verfolgt und gegenüber „rein“ thermischer Alterung gestellt. Bei der thermischen–oxidativen Alterung ist ebenfalls eine Mikrostrukturabhängige Hitzebeständigkeit zu erwarten. Die Zusammensetzung des Polymers und die kettenständige Doppelbindungskonzentration werden in Bezug auf die Kettenbeweglichkeit betrachtet. Methodisch wurde auf dieselbe Art vorgegangen, wie auch unter Kapitel 4.3. und 4.4. Schließlich Die Alterung verursachten Änderungen der Polymerketten wurden im Rohpolymer detektiert, und mit den Ergebnissen von Vulkanisaten verglichen.

Einfluss des Polymertyps auf die thermisch-oxidative Alterung

Bei den verschiedenen Polymertypen erfolgten die Alterungsvorgänge abhängig von dem Doppelbindungsanteil an den Polymerketten in verschiedenem Maß. Diese Tendenz ist bei den Vulkanisaten aufgrund der zusätzlichen Änderung der verschiedenen Netzknottenstruktur noch ausgeprägter zu erwarten.

Kettenbeweglichkeit

Bei den Vulkanisaten bewirkt die oxidative Alterung eine deutlich ausgeprägte Reduzierung der Kettenbeweglichkeit aufgrund der zusätzlichen Oxidation und Umstrukturierung der chemischen Vernetzungsstellen. Dieser Vorgang ist bei der NR_1 Probe besonders stark ausgeprägt. Der Einfluss der oxidativen Alterung auf die Kettenbeweglichkeit von NR_1 Probe ist in Abbildung 4.102 dargestellt. Die Alterung in Gegenwart von Sauerstoff verursacht eine wesentlich stärkere Änderung der Messkurve als die thermische Alterung. Die ungealterte Probe zeigt einen ausgeprägten Gaussanteil, wobei nach kürzeren Alterungszeiten durch die Oxidation eine Kettenspaltung und dadurch auch eine Zustandsänderung erfolgen. Dabei wird das Vulkanisat klebrig und waxartig. Diese Zustandsänderung zeigt sich in den Abklang der Magnetisierung und führt zu einer starken

Verschiebung nach längeren Relaxationszeiten. Die Messkurve von diesen Alterungsstufen zeigt keinen Gaussanteil, hat aber eine niedrigere Steigung als das ungealterte Vulkanisat. Der geringe Gaussanteils deutet auf eine erhöhte Netzbogendichte hin und aus der Verschiebung der Messkurve nach längeren tau-Zeiten kann eine höhere Beweglichkeit interpretiert werden. Aus dem hinteren Teil der Kurve mit dem langsameren Abfall kann eine Kettenspaltung der Polymerkette vermutet werden. Der Zerfall der Magnetisierung wird sehr langsam wobei das hintere Teil der Kurve innerhalb $2\tau=14$ ms nur auf 20% abfällt. Die ungealterte Probe im Gegensatz zu dem kurz gealterten Proben erreicht in 6 ms ~5%. Nach zwei Tagen Alterung ist ein ausgeprägter exponentieller Verlauf zu erkennen, aber der Zerfall der Magnetisierung läuft noch immer über die ungealterte Probe und bei dieser Alterungsstufe ist noch immer die Anwesenheit von freiem Kettenende zu erkennen. Im Vergleich zu der thermischen Alterung tritt bei der oxidativen Alterung kein „Cross-over“ zwischen ungealterten und gealterten Proben auf. Die weitere oxidative Alteung (mehr als 2 Tage) bewirkt aber einen steileren Abfall der Messkurve und tritt ein Cross-over zwischen den ungealterter und gealterter Probe bei ~30 % relative Intensität auf. Nach diesem Cross-over fällt das hintere Teil der Messkurven von den gealterten Proben langsamer ab. Dabei ist es aus dem schnelleren Abfall der Messkurve bei den längeren tau-Zeiten zu erkennen, dass die Anwesenheit von freien Kettenenden deutlich reduziert wird in Vergleich zu den kürzeren Alterungsstufen. Diese Änderung des Verlaufs im Zerfall der Magnetisierung zeigt, dass die Verhärtung des Materials und die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit erst ab zwei Tagen Alterungszeit auftreten.

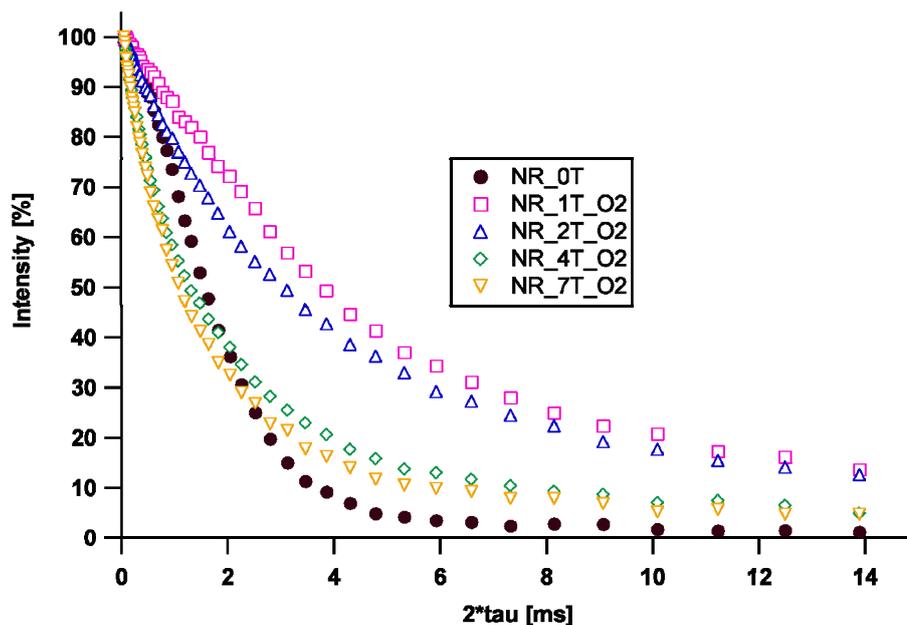


Abbildung 4.102: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf den Abklang der Magnetisierung bei NR Vulkanisate

Bei den vernetzten Synthesekautschuken ergibt sich generell während der oxidativen Alterung ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu der NR_1 Probe. Die NMR Messkurven vom BR_2 Vulkanisat mit verschiedenen Alterungsstufen sind in Abbildung 4.103 dargestellt. Im Vergleich zu der thermischen Alterung bewirken die thermisch-oxidativen Bedingungen einen schnelleren Abklang der gemessenen Intensität. Während das ungealterte Vulkanisat einen geringen Gaussanteil zeigt, ist bei den gealterten Proben einen exponentiellen Verlauf des Zerfalls der Magnetisierung zu sehen. Im oberen Teil der Kurven ist mit zunehmender Alterungszeit ein schnellerer Abfall zu erkennen. Der Kreuzpunkt zwische ungealterten und gealterten Proben befindet sich bei der Probe nach einem Tag Alterung bei 1,5 ms und nach zwei Tagen Alterung bei 1,8 ms. Bei diesen Alterungsstufen ist aus der steileren Abfall der Messkurven bei kürzeren Relaxationszeiten die Erhöhung der Netzbogendichte festzustellen. Andererseits weist das hintere Teil der Messkurve mit einem langsameren Zerfall der Magnetisierung auf die Anwesenheit vom freien Kettenende hin. Die längeren Alterungszeiten verursachen einen schnelleren Abfall der Magnetisierung auch bei längeren tau-Zeiten, d.h. dass in diesem Fall ist die Anwesenheit von freien Kettenenden durch die Bildung von neuen Vernetzungsstellen reduziert wird.

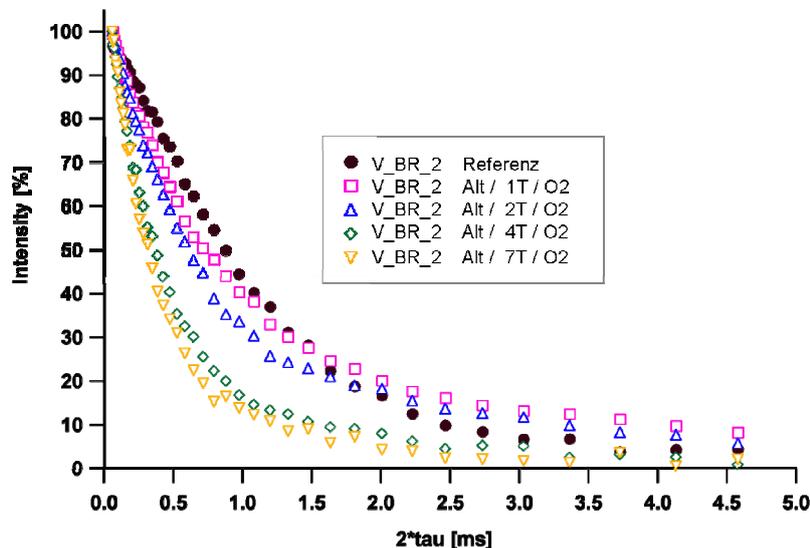


Abbildung 4.103: Verschiebung der NMR Messkurven von BR_2 Vulkanisat während der thermisch-oxidativen Alterung

In dem Verlauf der Messkurven von BR Proben zeigt sich eine Differenzierung nach Mikrostruktur während der themischen Alterung, wobei die Proben mit höherem Vinylgehalt (BR_10 und BR_20) sich von dem BR_2 Probe deutlich unterscheiden. Die BR_10 und BR_20 Proben folgen dem gleichen Verlauf, wie es bei den SBR-Proben beobachtet wird.

Aufgrund der ähnlichen Änderungen der Messkurven werden hier beispielsweise nur die bei SBR_25 Proben aufgetretenen Änderungen in dem Abklang der Magnetisierung diskutiert. Die Messkurven sind in Abbildung 4.104 dargestellt. Hierbei erfolgt die Verschiebung der Messkurven sehr ähnlich bei jedem SBR- und BR- Vulkanisate. Mit zunehmender Alterungszeit ist eine Verschiebung der Messkurven nach kürzeren Relaxationszeiten festzustellen. Die Verkürzung der Relaxationszeit kann auf die Oxidation der Polymerkette zurückgeführt werden. Einerseits entstehen durch den Einbau des Sauerstoffs in die Polymerketten Wasserstoff Bindungen die auch zu der Reduzierung der Kettenbeweglichkeit beitragen. Andererseits ist aus der NMR Messkurven bei $2\tau=2$ ms ist die deutliche Abnahme der Magnetisierung mit zunehmender Alterungszeit zu erkennen, die auf die Erhöhung der Netzbogendichte hindeutet.

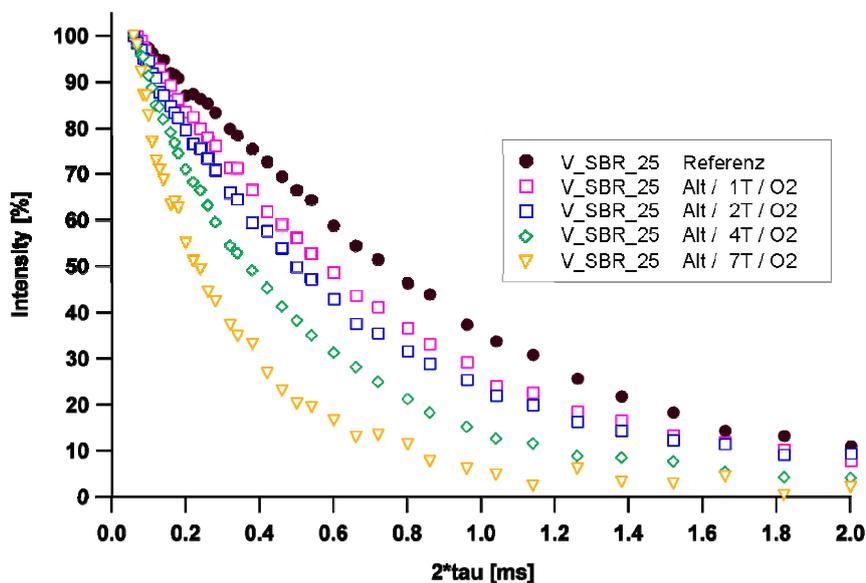


Abbildung 4.104: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf den Abklang der Magnetisierung bei SBR_25 Vulkanisat

Im Gegensatz zu den ungesättigten Polymeren ist bei dem gesättigten EPDM ein wesentlich geringerer Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die Kettenbeweglichkeit zu detektieren. In Abbildung 4.105 ist der Zerfall der Magnetisierung bei der EPDM_1 Probe dargestellt, wobei die oxidative Alterung eine Verschiebung der Messkurve nach längeren Relaxationszeiten bewirkt. Bei diesem Polymer wurde nur eine geringe Oxidation detektiert, deswegen werden die Verschiebungen der Messkurven während der oxidativen Alterung lediglich durch die Änderung des Schwefelnetzwerks erklärt.

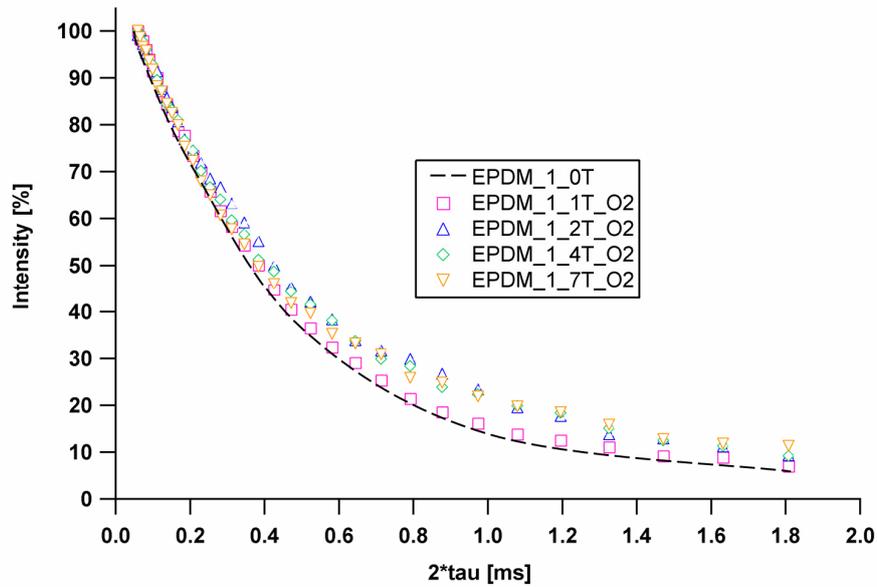


Abbildung 4.105: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf den Abklang der Magnetisierung bei EPDM_1 Vulkanisat

Die Auswertungen der NMR Messkurven mit den korrespondierenden Relaxationszeiten sind in Abbildung 4.106 zusammengefasst. Im Vergleich zu der thermischen Alterung ist ein Unterschied im Verlauf der T_2 Werte als Funktion der Alterungszeit in Gegenwart von Sauerstoff festzustellen. In Allgemeinen weisen die Synthese-Kautschuke kürzere Relaxationszeiten während der Alterung, wobei diese Abnahme unter oxidativen Bedingungen deutlich ausgeprägter ist, als bei thermischen Alterung.

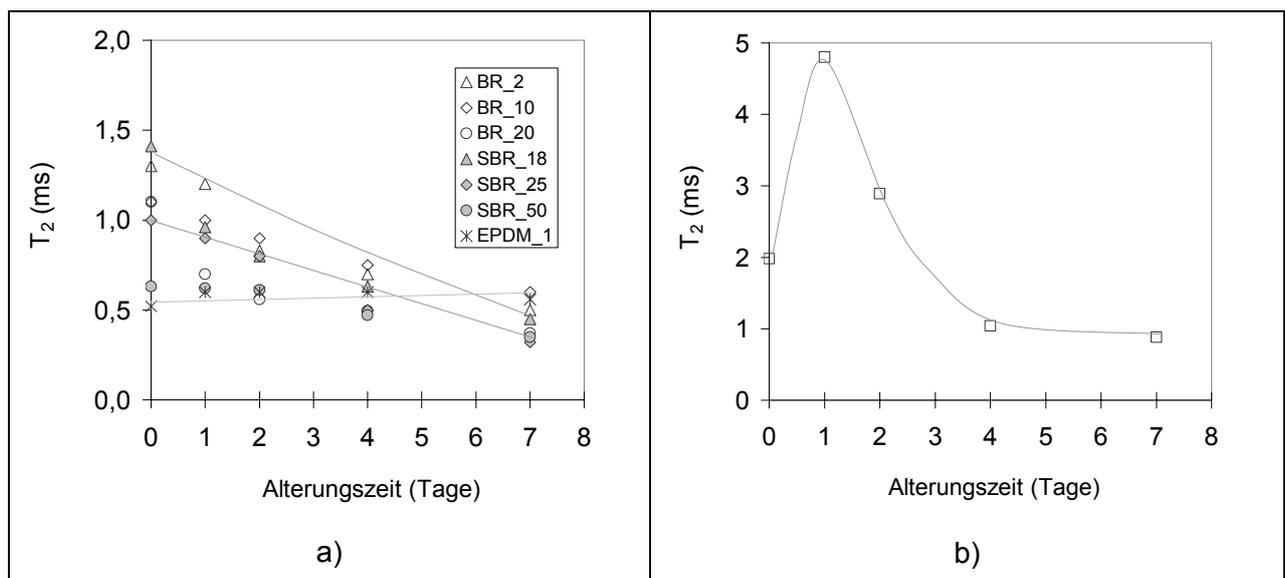


Abbildung 4.106: Änderung der T_2 -Werte während der thermisch-oxidativen Alterung
a.) bei BR-, SBR-, und EPDM Proben b.) NR Probe

Die Änderung der T_2 -Werte in Abhängigkeit von der Alterungszeit bei dem gesättigtem EPDM_1 Vulkanisat in Abbildung 4.106 steigt geringfügig. Dieser Trend unterscheidet sich von dem bei der thermischen Alterung (in Abwesenheit von Sauerstoff) beobachteten Trend, wobei es keine Änderung der T_2 festzustellen war.

Bei den ungesättigten BR- und SBR-Proben wird eine Abnahme der Relaxationszeit während der Alterung verdeutlicht, die sich auch bei der BR_2 Probe zeigt.

Bei der NR Probe läuft der T_2 -Wert über ein Maximum nach 1 Tag Alterung. Dieser Verlauf ergibt sich aus zwei parallel laufenden Reaktionen, nämlich eine Kettenspaltung und eine Vernetzung. Bei kurzen dominiert die Kettenspaltung die zu einer Zunahme der T_2 Werten führt. Bei längeren Alterungszeiten wird der Einfluss der Vernetzung überwiegend, die eine Abnahme der Relaxationszeit bewirkt.

In Abbildung 4.107 sind die δT_2 -Werte bei den untersuchten Vulkanisaten nach 7 Tagen thermischen- und oxidativen Alterung dargestellt. Hierbei sind die Beiträge von den verschiedenen Alterungsvorgängen zusammengefasst. Generell ist es festzustellen, dass die ungesättigten Synthetikgummi-Vulkanisate mit geringer Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette die kleinsten Änderungen zeigen. Bei dem SBR_18 Vulkanisat beträgt die Änderung der Relaxationszeit (δT_2) nach 7 Tagen Alterung beträgt $\sim 1,0$ ms. Bei dem SBR_25 Vulkanisat ist δT_2 erreicht nur noch 0,7 ms und bei dem SBR_50 Vulkanisat 0,3 ms. Mit zunehmendem Vinylgehalt der Polymerkette zeigen die Vulkanisate niedrigere Abnahme der T_2 Werte. Dies sich mit der Struktur des Polymers erklären. Dabei wird der Angriff von Sauerstoffmolekülen durch die Styrolgruppen sterisch verhindert. Als Ergebnis ist die Oxidation des SBR_50 Vulkanisates und die zusammenhängende Reduzierung der Kettenbeweglichkeit nicht so ausgeprägt, wie bei den anderen SBR Vulkanisaten.

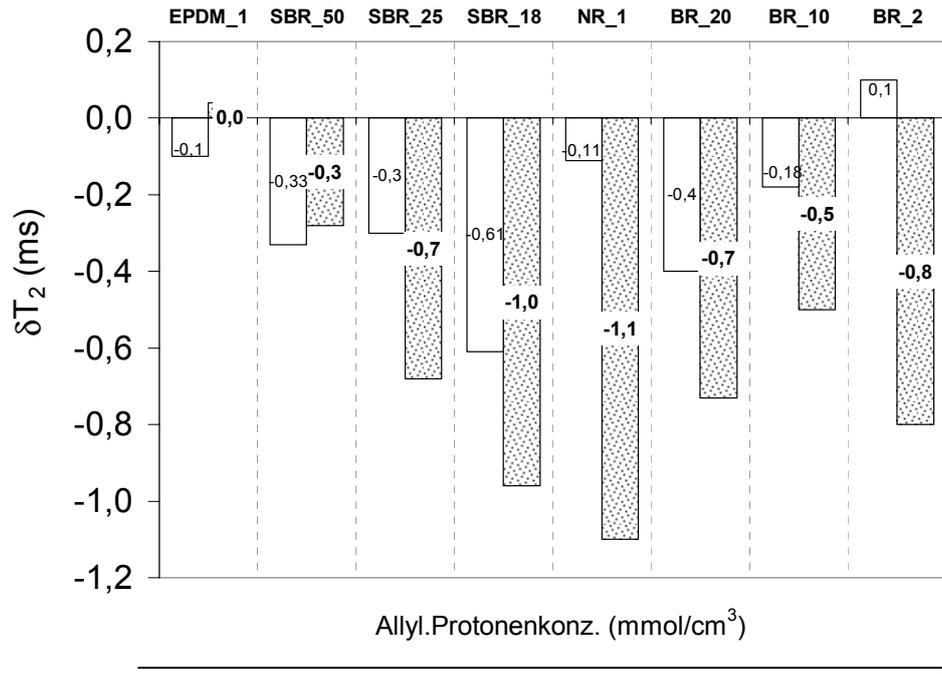


Abbildung 4.107: Änderung der T_2 -Werte bei den verschiedenen Vulkanisaten während der thermischen und der thermisch-oxidativen Alterung

Auch dieselbe Tendenz ist bei den BR Vulkanisaten festzustellen. Bei dem Vulkanisat BR_2 nach 7 Tagen Alterung in Gegenwart von Sauerstoff ergibt sich im Vergleich zu der Alterung ohne O_2 eine mehrfache Erhöhung der δT_2 von 0,8 ms. Bei dem BR_10 Vulkanisat mit 10% Vinylgehalt tritt nach 7 Tagen Alterung eine Abnahme der T_2 Werte von 0,5 ms auf. Dieses Vulkanisat zeigte eine Abnahme während der Alterung ohne Sauerstoff nur $\sim 0,2$ ms. Das BR_20 Vulkanisat mit $\sim 20\%$ Vinylgehalt erreicht eine Verkürzung der T_2 Werte von 0,7 ms. In Abwesenheit von Sauerstoff erreichte dieser Wert nur 0,4 ms. Es ist für die BR Proben deutlich zu erkennen, dass die Abnahme der T_2 Werte in Gegenwart von Sauerstoff ausgeprägter ist, was die verschiedene Mikrostruktur und dadurch die verschiedene Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff widerspiegelt.

Bei dem NR Vulkanisat ist eine Abnahme der Relaxationszeit nach 7 Tagen thermisch-oxidativen Alterung zu sehen. Diese Abnahme beträgt 1,1 ms, im Vergleich zu 0,1 ms während der thermischen Alterung.

Beim gesättigten EPDM_1 Vulkanisat ist eine geringfügige Verlängerung der Relaxationszeit in Gegenwart von Sauerstoff zu sehen, in Gegensatz zu der Verkürzung in inerter Gas-Atmosphäre. Diese Ergebnisse deuten auf unterschiedliche Alterungsvorgänge hin. So lange, dass bei der oxidativen Alterung die Kettenspaltung oder Spaltung des S-Netzwerks eine Erhöhung der T_2 -Werte verursacht, kann bei der Abnahme der T_2 -Werte bei der thermischen Alterung einen weiteren Vulkanisationsverlauf abgeleitet werden.

Die Verschiebung der T_g -Werte in Abbildung 4.108 zeigt eine ähnliche Abhängigkeit der Mikrostruktur während der oxidativen Alterung wie die T_2 -Werte. Hierbei ergibt sich von Polymertyp und Mikrostruktur unabhängig eine lineare Zunahme der T_g in Bezug auf die Alterungszeit. Bei den Synthese-Kautschuk-Vulkanisaten ist es deutlich zu sehen, dass die Steigung beim gleichen Polymertyp mit zunehmendem Vinylgehalt reduziert wird. Bei dem SBR_18 Vulkanisat ergibt sich eine Steigung von 5,68 °C/Tag, bei der SBR_25 Probe beträgt sie 3,80 °C/Tag und bei der SBR_50 nur 1,46 °C/Tag. Dieses Ergebnis in der Zunahme der T_g mit zunehmendem Vinylgehalt stimmt mit der sinkenden Tendenz der T_2 Werte mit steigendem Vinylanteil überein. Die Erhöhung der T_g Werte ist im Vergleich zu dem Einfluss der thermischen Alterung größer in Gegenwart von Sauerstoff.

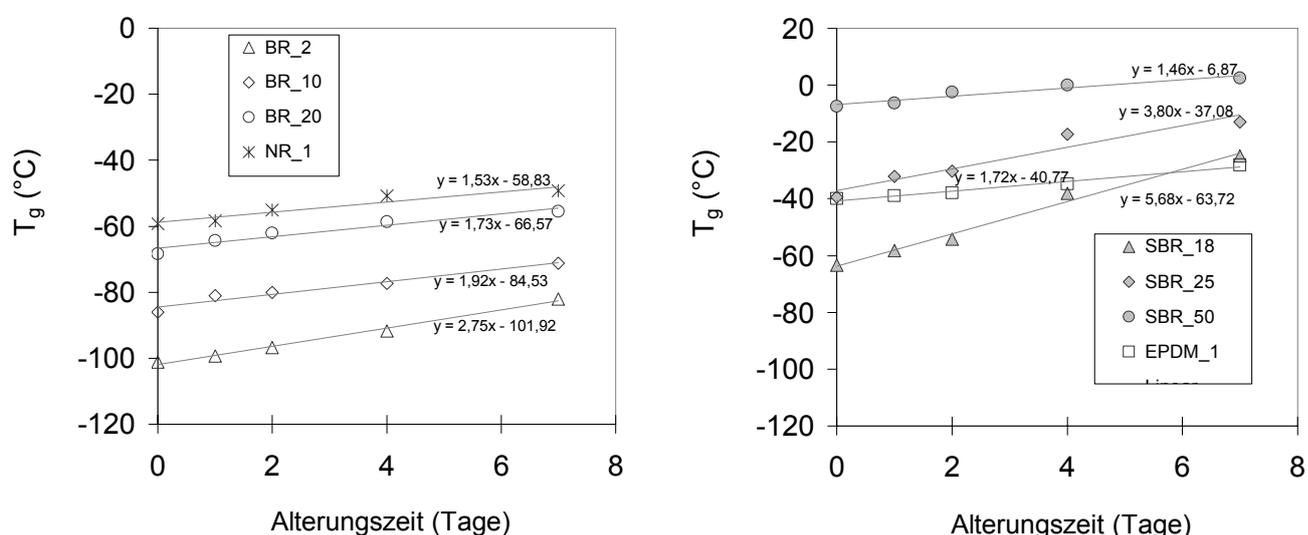


Abbildung 4.108: Verschiebung der T_g -Werte während der thermisch-oxidativen Alterung a.) bei BR- und NR- Vulkanisaten und b.) bei SBR- und EPDM- Vulkanisaten

Bei dem BR_2 Vulkanisat beträgt die Zunahme der Glasübergangstemperatur ~ 15 °C. Bei dem BR_10 Vulkanisat verschiebt sich die T_g mit ~ 10 °C. Die niedrigste Verschiebung (~ 7 °C) ist bei dem BR_20 Vulkanisat mit 20% Vinylgehalt zu erkennen. Diese Zunahme kann mit der Oxidation der Polymerkette und damit verbundene Reduzierung der Kettenbeweglichkeit interpretiert werden. Im Vergleich zu der thermischen Alterung (ohne Sauerstoff) zeigen die Verschiebungen der Glasübergangstemperaturen unter oxidativen Bedingungen eine grössere Amplitude, die durch Kettenspaltung und Vernetzung durch C-O-C Bindungen verursacht wird. Die NMR und DSC Untersuchungen beweisen deutlich, dass diese Reaktionen die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit in einem größeren Maß bewirken, als alleine der Umbau des S-Netzwerkes.

Die lineare Zunahme kann bei der NR Probe mit einer Steigung von 1,53 °/Tag beschreiben werden. Bei der thermischen Alterung in 7 Tage wurde eine T_g - Erhöhung von $\sim 0,35$ °C in Abbildung 4.108 beobachtet. Dieser Wert beträgt in Abbildung 4.108 in Gegenwart von Sauerstoff ~ 10 °C deutlich höher, als in Abwesenheit von Sauerstoff.

Bei dem EPDM_1 Vulkanisat nach 7 Tagen Alterung ist eine lineare Abnahme der T_g von ~ 3 °C festzustellen. Hierbei ergibt sich eine Steigung von 1,72 °C/Tag. Diese Verschiebung der T_g Werten nach negativen Temperaturen widerspricht der durch NMR bestimmten Zunahme der Kettenbeweglichkeit. Die Erklärung ist, dass während der Alterung werden die Kristalline geschmolzen und die Kettenlänge wird verlängert bei höheren Temperaturen. Dieses kann zum „Auslösen“ der Verschlaufungen und zur Abnahme der physikalischen Vernetzungsdichte führen können.

Die Abbildung 4.109 stellt die Ergebnisse nach 7 Tagen thermischer Alterung und oxidativer Alterung dar. Hierbei ist deutlich festzustellen, dass der Vinylanteil einen Einfluss auf die Verschiebung der T_g -Werte hat, deren Amplitude durch die Anwesenheit von Sauerstoff deutlich verstärkt wird.

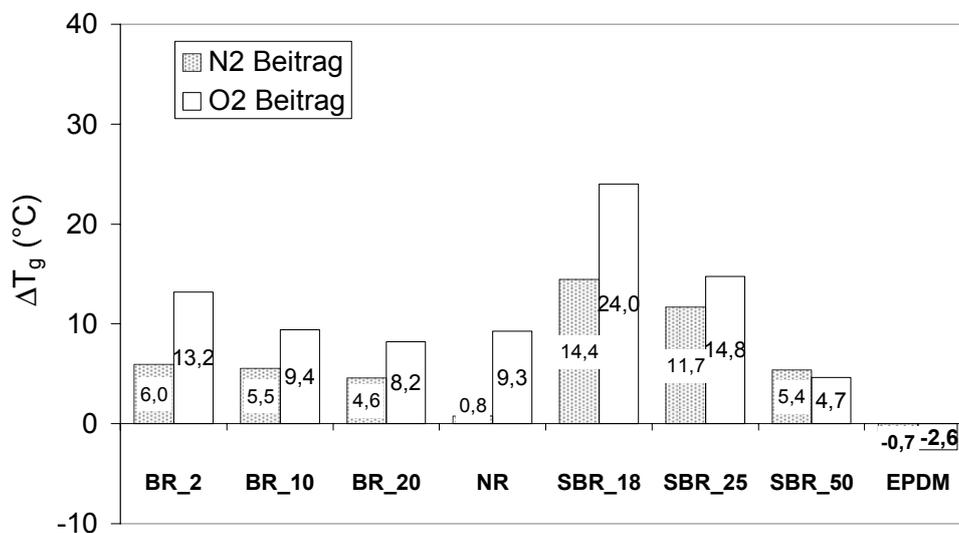


Abbildung 4.109: Änderung der T_g während der verschiedenen Alterungsprozessen

Es zeigt sich deutlich bei dieser Darstellung, dass der Beitrag des Netzwerkumbaus, der bei der thermischen Alterung detektiert wurde, mit abnehmender Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette eine zunehmende Rolle spielt. Bei den ungesättigten Proben dominiert der Einfluss der Oxidation auf die Kettenbeweglichkeit. Bei den SBR_50 und EPDM_1 Proben mit niedriger Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette sind die Änderungen nach der thermisch und nach der oxidativen Alterung vergleichbar.

Netzbogendichte

In dem vorherigen Kapitel wurde die Änderung der Kettendynamik beschrieben. Um die Interpretation zu vertiefen wurde die Netzbogendichte bei den Verschiedenen Vulkanisaten während der thermisch oxidativen Alterung bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.110 dargestellt. Bei der Synthese-Dienkautschuk-Vulkanisate stellt sich bis 4 Tagen Alterung eine lineare Zunahme der Netzbogendichte in der Abhängigkeit von der Alterungszeit, wobei der Einfluss des Vinylanteils verdeutlicht wird. Bei der BR_2 Probe beträgt die Zunahme der Netzbogendichte ohne Sauerstoff nach 7 Tagen Alterung nur $v_e \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ und in Gegenwart von Sauerstoff erreicht die Erhöhung der Netzbogendichte nach 4 Tagen $v_e \sim 100 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Bei der BR_10 Probe erhöht sich die Netzbogendichte schnell. Nach vier Tagen ist eine Zunahme von $v_e \sim 23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ auf $v_e \sim 95 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ zu beobachten. Diese Erhöhung beträgt $v_e \sim 72 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ und ist niedriger als bei dem BR_2 Vulkanisat. Bei der BR_20 Probe steigt die Netzbogendichte von $\sim 35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ auf $v_e \sim 130 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

Die höhere Zunahme der Netzbogendichte bei den Polymeren mit niedrigerem Vinylanteil zeigt sich bei den SBR Proben auch, wobei die Probe SBR_50 Nach 4 Tagen thermisch-oxidativen Alterung im Vergleich zu dem Ausgangszustand eine Erhöhung der Netzbogendichte von $v_e \sim 15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ zeigt. Die SBR_25 Probe $v_e \sim 30 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ und bei der SBR_18 Probe $v_e \sim 40 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

Die Erhöhung der Netzbogendichte in Gegenwart von Sauerstoff ist viel ausgeprägter im Vergleich zu der Erhöhung bei der thermischen Alterung. Dafür sind die Erklärungen einerseits der Umbau des Schwefelnetzwerks, andererseits durch die Oxidation neuen $-C-O-C-$ und $-C-C-$ und $-COOR-$ erzeugten Vernetzungsstellen.

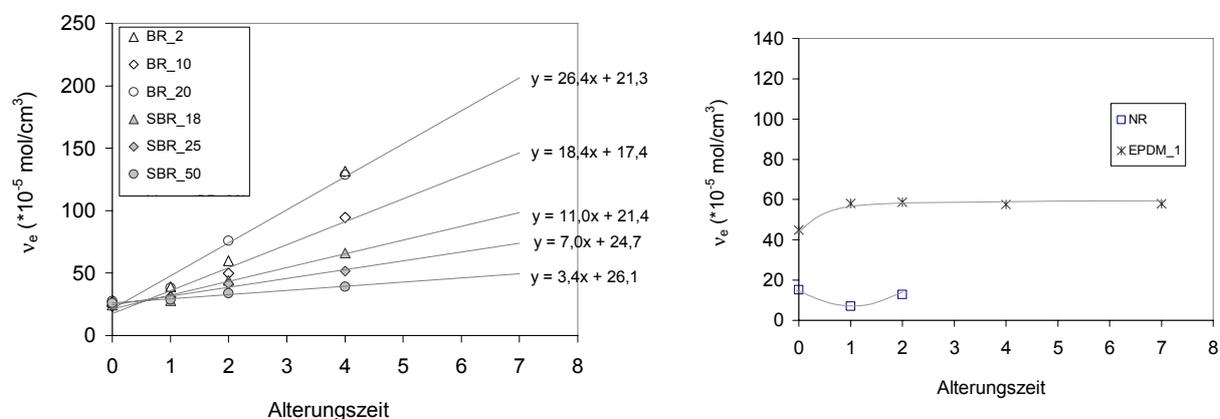


Abbildung 4.110: Änderung der Netzbogendichte während der thermisch-oxidativen Alterung a) Bei BR- und SBR-Proben, b.) bei NR- und EPDM- Proben

In Abbildung 4.110 (rechts) sind die Änderungen der Netzbogendichte von den NR- und EPDM_1 Proben dargestellt. Bei der NR- Probe läuft die Netzbogendichte nach einem Tag Alterung über ein Minimum, wobei dieser Verlauf mit den vorher schon beschriebenen Kettenspaltung und Vernetzung erklärt werden kann. Dabei ist die Netzbogendichte nur bis zwei Tagen Alterung messbar, da die starke Versprödung der Probe die Durchführung der Quellung verhindert.

Bei der EPDM_1 Probe die Netzbogendichte nach einer leichten initialen Zunahme auf einem konstantem Niveau.

Die berechneten Steigungen der Netzbogendichte aus der Abbildung 4.110 sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Die Steigungen deuten auf eine Differenzierung nach Polymertyp und nach Mikrostruktur hin. Bei den BR-Proben für die BR_2 und BR_20 Proben ergibt sich die gleiche Steigung. Bei der BR_10 Probe ist eine niedrigere Steigung zu erkennen. Bei den SBR-Proben werden generell niedrigere Steigungen festgestellt, als bei den BR-Proben. Bei den SBR-Proben zeigt sich mit zunehmendem Vinylgehalt ist eine Abnahme der Steigung zu erkennen.

Tabelle 4.12: Steigung der Netzbogendichteänderung in der Abhängigkeit der Alterungszeit während der thermisch-oxidativen Alterung.

Vulkanisat	Steigung
BR_2	26,4
BR_10	18,4
BR_20	26,4
SBR_18	11,0
SBR_25	7,0
SBR_50	3,4

Die Erhöhung der Netzbogendichte wird in Anwesenheit von Sauerstoff verstärkt. In Abbildung 4.111 sind die Änderungen der Netzbogendichte nach 4 Tagen Alterung in Anwesenheit von Sauerstoff und unter inertem Gas zusammengefasst. Generell ist es festzustellen, dass die oxidative Alterung für die Zunahme der Netzbogendichte verantwortlich ist und mit zunehmendem Vinylgehalt, d.h. mit der Reduzierung der kettenständigen Doppelbindungskonzentration wird die Reaktivität der Polymere geringer. Bei diesen Polymeren trägt der Umbau des Schwefelnetzwerkes signifikant zur gesamten Änderung der Netzbogendichte bei der Oxidation. Bei den EPDM und bei dem SBR_50

Proben beträgt der Anteil am Umbau des Schwefelnetzwerkes 40 % von der gesamten Netzbogendichteänderung.

Die Änderungen zeigen, dass in Anwesenheit von Sauerstoff die Zunahme nach 4 Tagen Alterung bei den BR-Vulkanisaten sich mindestens 5-fach erhöht, während die verschiedenen Mikrostrukturen keinen deutlichen Trend in Abhängigkeit des Vinylanteils zeigen. Im Gegensatz dazu ist bei den SBR-Vulkanisaten mit zunehmendem Vinylanteil eine geringere Zunahme der Netzbogendichte festzustellen.

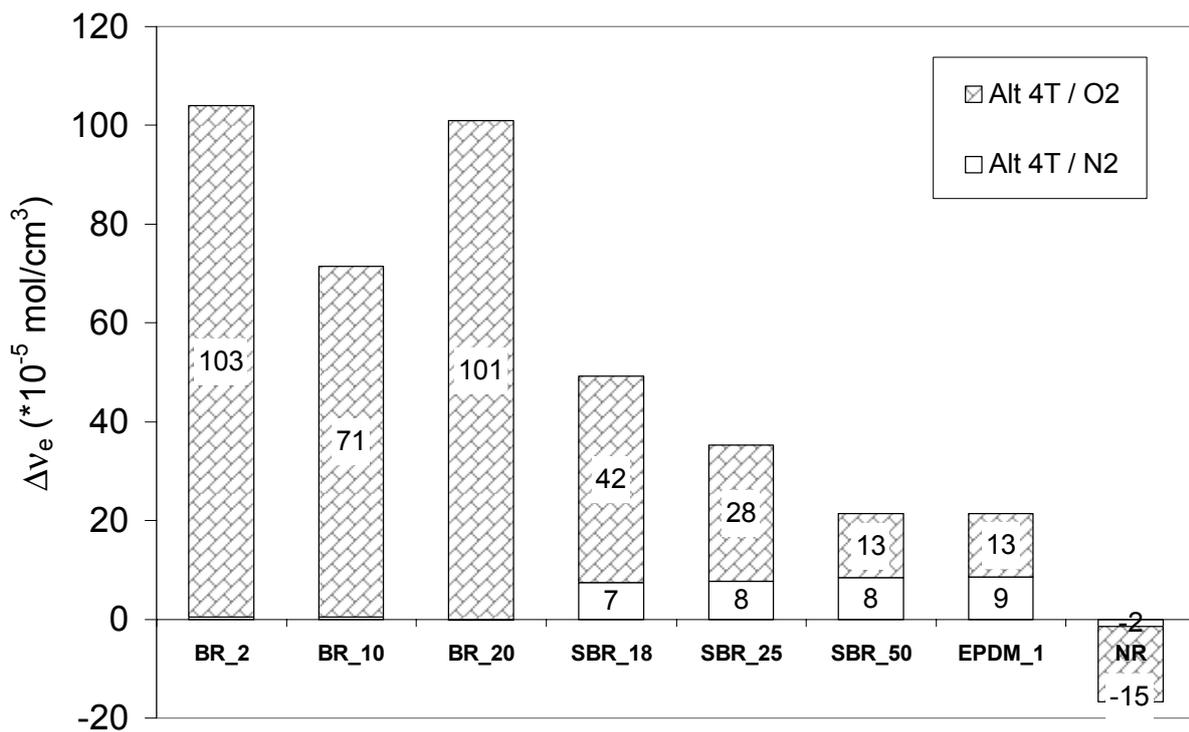


Abbildung 4.111: Änderung der Netzbogendichte während der verschiedenen Alterungsprozessen

Auch bei dem gesättigten EPDM-Vulkanisat zeigt sich eine stärkere Zunahme der Netzbogendichte in Gegenwart von Sauerstoff. Bei der NR-Vulkanisat wird das Polymer nach 4 Tagen so stark oxidiert, dass die Bestimmung der Netzbogendichte mit der Quellung nicht mehr möglich ist. Dies weist auf eine besonders schwache Oxidations-, Alterungsbeständigkeit von dem Naturkautschukvulkanisat hin.

Netznotenstruktur

Die Änderungen der Netznotenstruktur generell, unabhängig von der Polymerstruktur weisen auf stärkere Veränderungen nach der thermisch-oxidativen Alterung hin, als bei der

thermischen Alterung. Bei den ungesättigten Polymeren ist eine deutliche Verkürzung der „Lebensdauer“ festzustellen. In Allgemeinen Allgemein tritt die gleiche Tendenz wie bei der thermischen Alterung, auf, d.h. die Alterung eine Abnahme der polysulfidischen Netzknotten und gleichzeitig eine Zunahme der monosulfidischen Netzknotten bewirkt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen unter N_2 Atmosphäre sind die Ergebnisse der Netzknottenstrukturanalyse nach der Alterung in Gegenwart von Sauerstoff anders zu interpretieren, bzw neben dem Umbau des S-Netzwerks führt der oxidative Beitrag zur Bildung von neuen Vernetzungsstellen, die zur Ateil an monosulfidischen Netzknotten beitragen.

Die Änderung der Netzknottenstruktur ist ähnlich, wie bei der thermischen Alterung. Die Ergebnisse werden durch Bestimmung des monosulfidischen Anteils stark beeinflusst. Aufgrund der Beobachtung, dass das Hexanthiol-Amin die nach der Oxidation entstandenen neuen Vernetzungen nicht spalten kann, tragen sie in dem monosulfidischen Anteil bei. Dadurch wird aber die ganze prozentuale Verteilung beeinflusst und deswegen ist keine exakte Aussage möglich.

Die Abbildung 4.112 stellt die Änderung der Netzknottenstruktur von NR Vulkanisate in Abhängigkeit von der Alterungszeit dar, wobei sich das NR Vulkanisat von den Synthesedienkautschuk-Vulkanisaten aufgrund einer geringen Oxidationsbeständigkeit stark unterscheidet. Bei zwei Tagen Alterung erscheinen die monosulfidischen Netzknotten. Hierbei ist eine deutliche Erhöhung der Netzbogendichte zu erkennen. Diese Zunahme entsteht aber nicht nur durch den Umbau des S-Netzwerks, sondern auch durch die Bildung von neue -C-O-C-, -C-C- und -COOR Bindungen. Bei längeren als zwei Tage Alterungszeiten ist diese Analyse bei der thermisch-oxidativen Alterung nicht mehr anwendbar. Die Vulkanisate werden stark gealtert auf der Oberfläche, zerkrümeln sich im Lösungsmittel und schliesslich ist keine Auswertung mehr möglich. Bei der Synthesedienkautschuk-Vulkanisaten zeigt sich generell der Umbau des Schwefelnetzwerkes, d.h. die polysulfidischen Netzknotten wandeln sich in kurzketigen di- und monosulfidischen Netzknotten um.

Mit zunehmendem Vinylgehalt ist im Ausgangszustand ein zunehmender Anteil an monosulfidischen Netzknotten zu beobachten. Einerseits verursacht die thermische Stabilität dieser Netzknotten eine bessere thermische Stabilität des Netzwerks. Andererseits ist mit zunehmendem Vinyl- und Styrolanteil durch die Reduzierung der Doppelbindung an der Hauptkette erfolgt die Oxidation in geringerem Maß. Durch den sterischen Effekt der Styrolgruppe wird die Diffusion der Sauerstoffmoleküle verhindert. Diese Effekte zusammen bewirken eine niedrigere Erhöhung der Netzbogendichte während der thermisch-oxidativen Alterung bei höherem Vinyl- und Styrolanteil der Polymerkette.

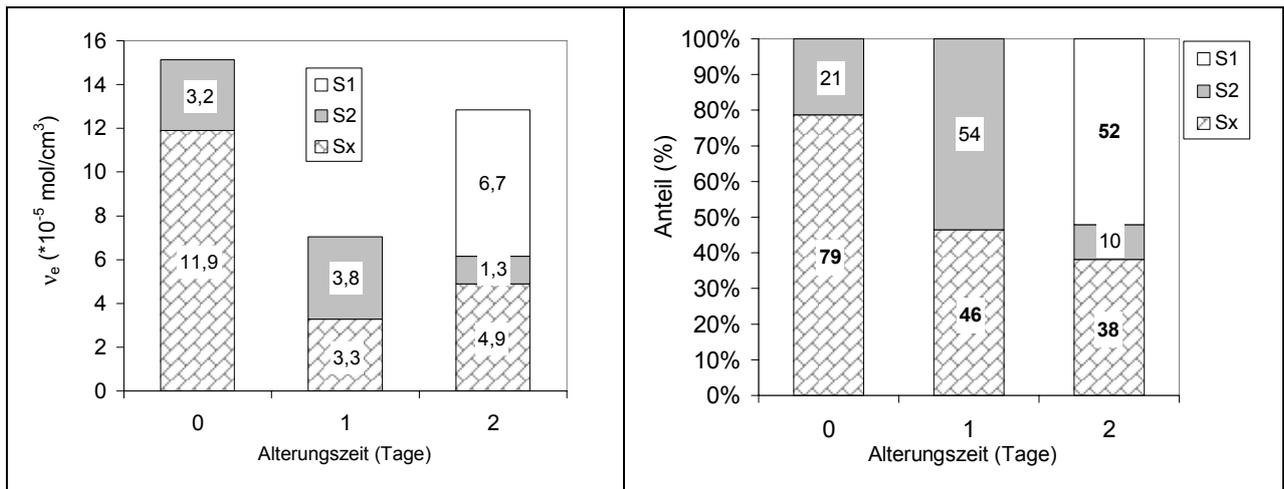


Abbildung 4.112: Änderung der Netzknottedstruktur von NR Vulkanisate während der thermisch-oxidativen Alterung

Um die Änderung der Netzknottedstruktur während der themisch-oxidative Alterung von BR Vulkanisaten darzustellen ist als Beispiel nur das BR_2 Vulkanisat in Abbildung 4.113 zusammengefasst.

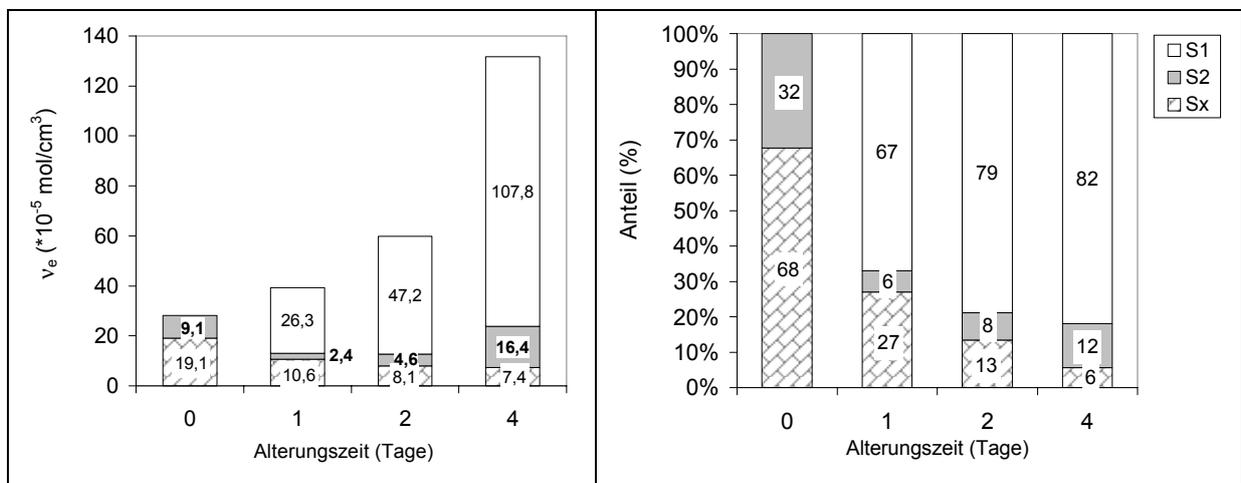


Abbildung 4.113: Änderung der Netzknottedichte und der Netzknottedstruktur von BR_2 Vulkanisate während der thermisch-oxidativen Alterung

Die Oxidation bewirkt bei den BR Vulkanisaten ähnliche Änderungen. Die Reduzierung des Anteils an polysulfidischen Netzknotted betradt bei den BR_2 und BR_10 Vulkanisaten von ~70 % auf ~5 % nach vier Tage Alterung. Bei der monosulfidischen Anteil ist eine Erhoherung von ~0 % auf ~84 % zu erkennen. Die Mikrostrukturabhangigkeit zeigt sich erst bei der BR_20 Probe, wobei aufgrund des hohen Anteils an monosulfidischen Netzknotted des Ausgangszustandes treten nur weniger ausgepragte Netzknottedstrukturanderungen auf. Der

Anteil der monosulfidischen Netzknoten steigt nur mit 20% in Vergleich bei den anderen BR Systeme, wobei diese Zunahme erreicht mehr als ~80%.

Bei den SBR Vulkanisaten zeigt sich eine ausgeprägte Differenzierung nach Mikrostruktur. Als Beispiel zeigt die Abbildung 4.114 die Änderungen der Netzknotenstruktur für die SBR_50 Probe als Funktion der Alterungszeit. Der Anteil an monosulfidischen Netzknoten beträgt vor der Alterung 35 %. Nach 4 Tagen Alterung ist eine starke Zunahme dieses Werts zu sehen. Der prozentuale Anteil dieses Werts erreicht 78 %. Die polysulfidischen Netzknoten zeigen eine Abnahme von 51 % auf 2 %.

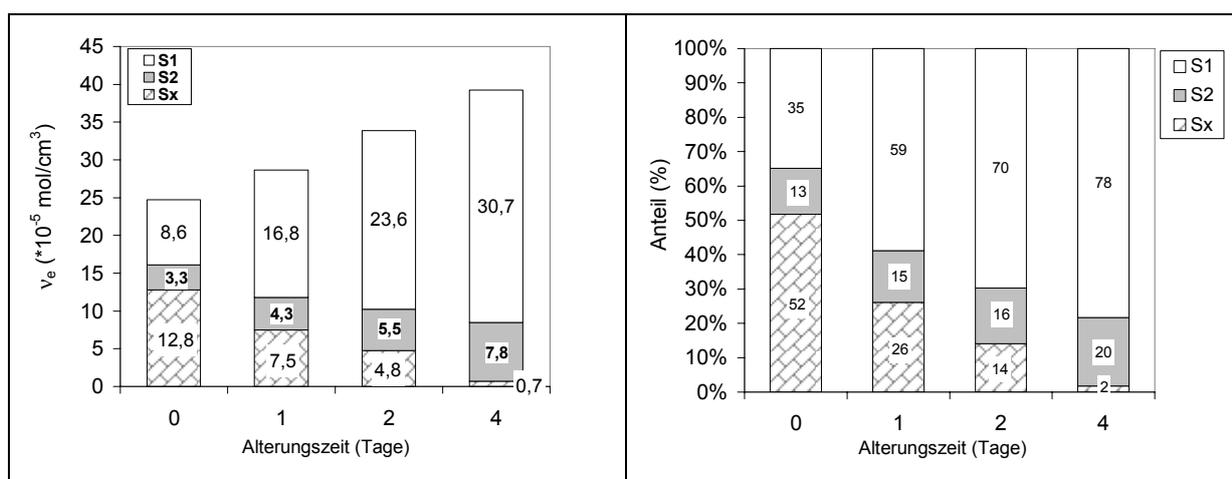


Abbildung 4.114: Änderung der Netzbogendichte und der Netzknotenstruktur von SBR_50 Vulkanisate während der thermisch-oxidativen Alterung

Entsprechend der Mikrostrukturabhängigkeit erfolgen die Netzknotenstrukturänderungen bei den SBR_18 und SBR_25 Proben in verschiedenem Mass.

Bei dem SBR_18-Vulkanisat beträgt der Anteil an monosulfidischen Anteilen vor der Alterung 11%. Nach vier Tagen Alterung steigt dieser Wert auf 80 %. Die polysulfidischen Netzknoten zeigen eine Abnahme von ~60 %.

Das SBR_25 Vulkanisat zeigt die gleiche Tendenz, aber in geringerem Maß, wobei der Anteil an monosulfidischen Netzknoten vor der Alterung 13% beträgt. Nach 4 Tagen Alterung ist eine starke Zunahme dieses Werts zu sehen. Der prozentuale Anteil dieses Werts erreicht 82%. Die polysulfidischen Netzknoten zeigen eine Abnahme von 82% auf 10 %.

Die Abbildung 4.115 stellt dar, dass die thermisch-oxidative Alterung auf die Netzknotenstrukturänderungen beim EPDM_1-Vulkanisat im Vergleich zu den ungesättigten Kautschuk Vulkanisate, wesentlich schwächer auswirkt.

Die Netzknotenstrukturänderungen wiesen für das EPDM_1 Vulkanisate auf zwei parallel laufenden Reaktionen hin. Während die Zunahme des polysulfidischen Anteils und die Erhöhung der Netzbogendichte von $v_e \sim 45 \cdot 10^{-5}$ mol/cm 3 auf $v_e \sim 60 \cdot 10^{-5}$ mol/cm 3 auf eine Nachvulkanisation hinweisen, läuft dazu parallel der Umbau des S-Netzwerks. Dieser

Umbau bewirkt die Zunahme des Anteils an monosulfidischen-, und der Abnahme der polysulfidischen Netzknotten. Der Anteil an polysulfidischen Netzknotten nimmt von 60 % auf 31 % nach 7 Tage Alterung. Der Anteil an monosulfidischen Netzknotten erhöht sich von ~21 % auf 56 %.

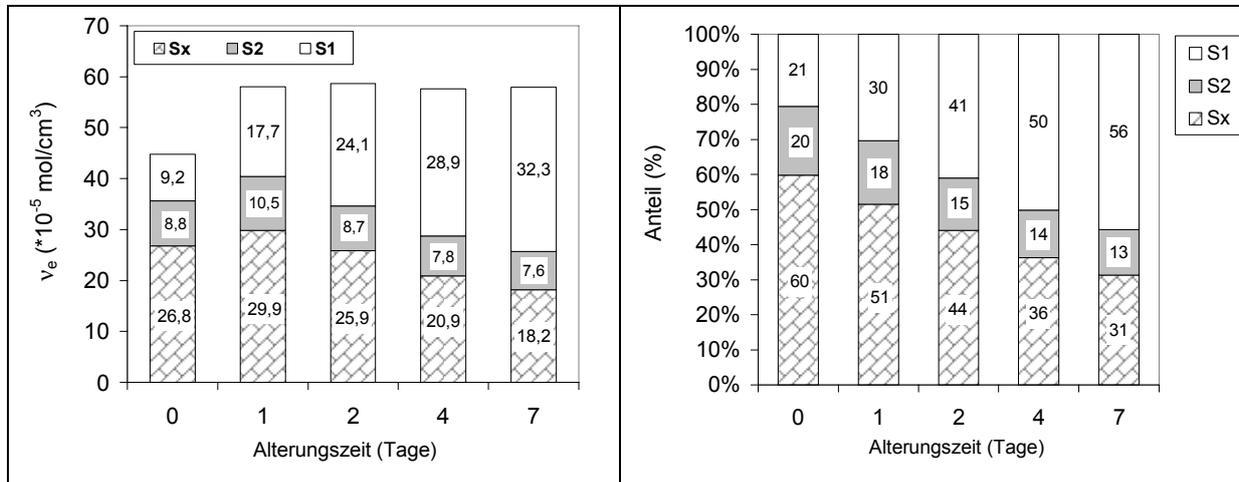


Abbildung 4.115: Änderung der Netzknottenstruktur von EPDM_1 Vulkanisate in während der thermischen Alterung

FT-IR, ATR Spektroskopie

Die bisherigen Ergebnisse zeigten, dass das NR-Vulkanisat zeigt ein verschiedenes Verhalten als die Synthese-Kautschuke und zeigt auch eine schwächer Oxidationsbeständigkeit als die Synthese Kautschuke. Um die Oxidationsvorgänge bzw Die Oxidation des Polymers im Vulkanisat zu detektieren wurden die ATR Spektren von Vulkanisate aufgenommen.

Das FT-IR Spektrum vor und nach der thermisch-oxidativen Alterung von NR_1 Vulkanisate ist in Abbildung 4.116 gezeigt, wobei nach der thermisch-oxidativen Alterung das Erscheinen von neuer Bande zu detektieren ist. Im Vergleich zu dem Ausgangszustand ist eine höhere Intensität bei der Wellenzahl 2961 cm⁻¹ von der CH₂-Gruppe festzustellen. Die Carbonylgruppe (-C=O) bei 1738 cm⁻¹ zeigt auch eine starke Zunahme. In den Bereich von 1000 cm⁻¹ bis 1500 cm⁻¹ ist eine Verbreiterung der Banden zu erkennen, d.h. die Bande überlappen sich. Dieser Bereich ist typisch für die -C-O-C- und -COOR Gruppen und weist auf eine starke Oxidation hin.

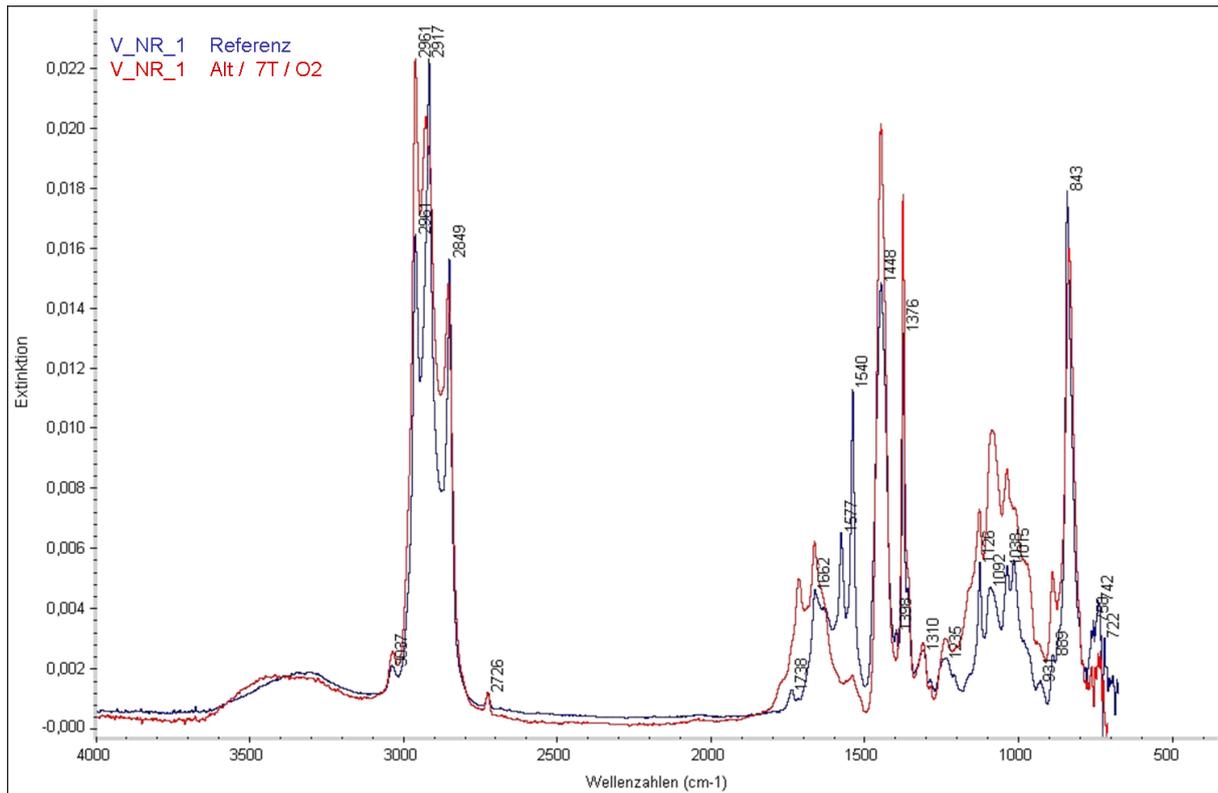


Abbildung 4.116: FT-IR Spektren von NR Vulkanisate vor und nach der thermisch-oxidativen Alterung

Bei den BR-Vulkanisaten zeigen die Polymere mit verschiedenem Vinylanteil ähnliche Änderungen im Spektrum, deswegen wird hier nur beispielsweise ein Spektrum von der BR_2 in Abbildung 4.117 diskutiert. Nach der thermisch-oxidativen Alterung erscheinen die breite Bande von –OH Gruppen bei der Wellenzahl 3400 cm^{-1} , die C=O Bande bei der Wellenzahl 1716 cm^{-1} . Die Intensität erhöht sich im für die C-O-C Bindungen typischem Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} .

Bei der Wellenzahl 967 cm^{-1} ist eine starke Zunahme des trans-Butadiens und gleichzeitig eine große Abnahme des cis-Butadiens bei der Wellenzahl 737 cm^{-1} zu erkennen. Es entsteht eine große Abnahme des cis/trans Verhältnisses. Das cis/trans Verhältnis nimmt von 1,07 auf 0,39 ab. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass durch die Oxidation zuerst die Butadiensegmente mit cis Konfiguration angegriffen und gespaltet werden. Dieses kann auf die günstige Position der Doppelbindung für den Angriff zurückgeführt werden.

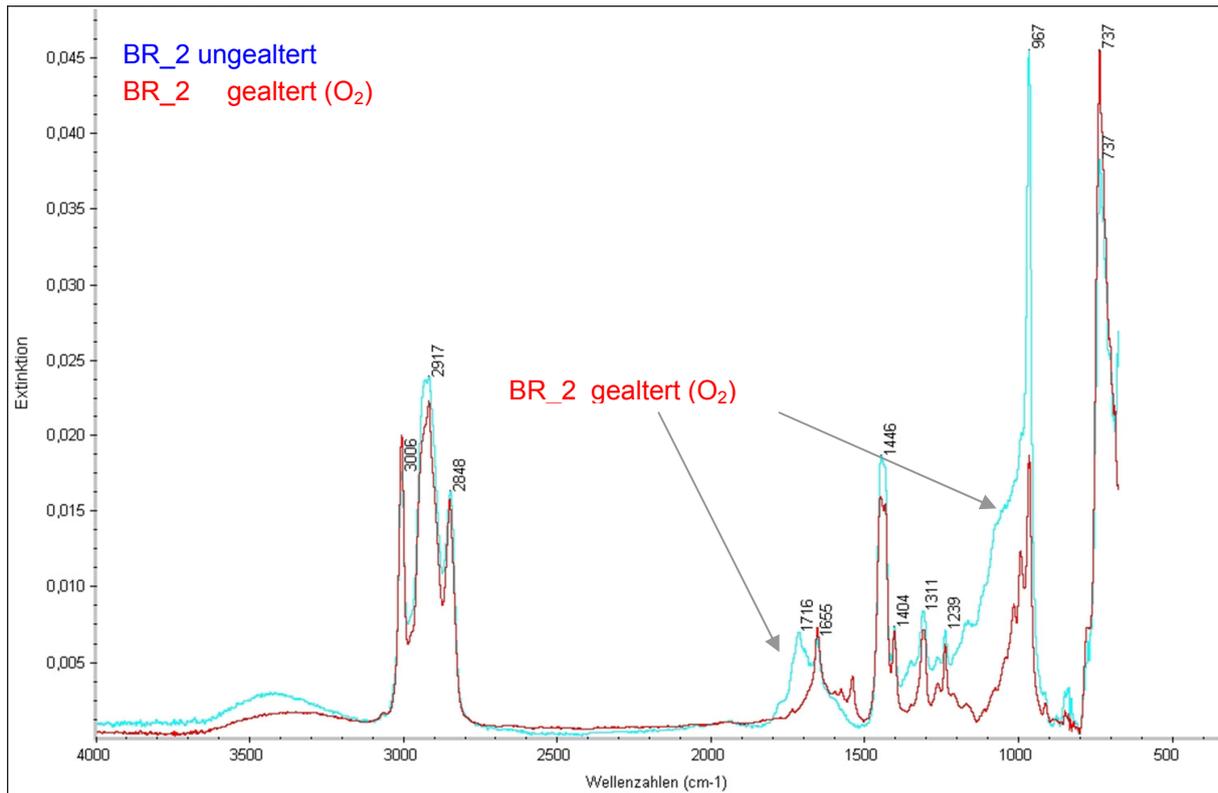


Abbildung 4.117: FT-IR Spektren von BR_2 Probe vor und nach der thermischen Alterung

Die Oxidationstiefe zeigt eine Abhängigkeit der Alterungszeit. Die Abbildung 4.118 stellt den Einfluss der Alterungszeit auf die Oxidationstiefe dar. Mit zunehmender Alterungszeit ist eine Zunahme der Oxidation nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch in den tieferen Schichten zu sehen. Bei dieser Auswertung wurde das Verhältnis zwischen der Carbonyl-Bande und der CH₂-Bande bei 3006 cm⁻¹ ausgewertet. Die relative Intensität nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Bei der ungealterten Probe ist keine Oxidation festzustellen. Nach vier Tagen ist eine Zunahme der Oxidation in der Mitte der Probe festzustellen. Diese Oxidation steigt mit weiterer Alterung weiter. Diese Untersuchung zeigt, dass bei dünne Proben wird das Vulkanisat in 7 Tagen auch in der Mitte der Probe teilweise oxidiert. Die Messergebnisse wie Zugfestigkeit, Reißdehnung, Quellung geben Informationen über die ganze Probekörper, deswegen wird ein Ergebnis von dem weniger oxidierten mittleren Teil und von der stark oxidierte Oberfläche zusammen erfasst. Diese Untersuchung bestätigt, dass mit zunehmender Probendicke ist eine bessere Alterungsbeständigkeit erreichbar.

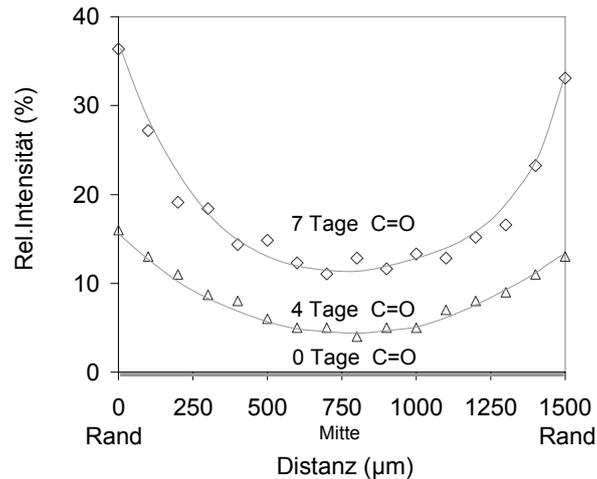


Abbildung 4.118: Einfluss der Alterungszeit auf die Oxidationstiefe beim BR_10 Vulkanisat

Das EPDM Vulkanisat zeigt eine gute Alterungsbeständigkeit. Nach 7 Tagen thermisch-oxidativen Alterung ist im Gegensatz zu den anderen Polymeren keine Oxidation des Vulkanisates im FT-IR Spektrum zu erkennen. Die diese Änderungen in Abbildung 4.119 stellt die FT-IR Spektren von EPDM Polymere vor und nach der thermisch-oxidativen Alterung dar. Die Spektren vor und nach der Alterung unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} ist vor der Alterung ist eine breite Bande von der -OH Gruppe zu erkennen. Eine andere breite Bande der -OH Gruppe ist bei der Wellenzahl 1650 cm^{-1} zu sehen. Aufgrund dass diese Banden nach der Alterung nicht mehr detektierbar sind, deuten die Banden auf Feuchtigkeitsspuren in der Probe hin. Dieses kann mit die Trocknung der Probe, d.h. die Verdampfung der Feuchtigkeit erklärt werden. Vor der Alterung ist eine andere für die Stearinsäure typisch Bande bei 1540 cm^{-1} zu sehen. Diese Bande nach der Alterung nicht mehr zu sehen, weil durch die Erwärmung erfolgt die Diffusion dieses Material in das Vulkanisat hinein.

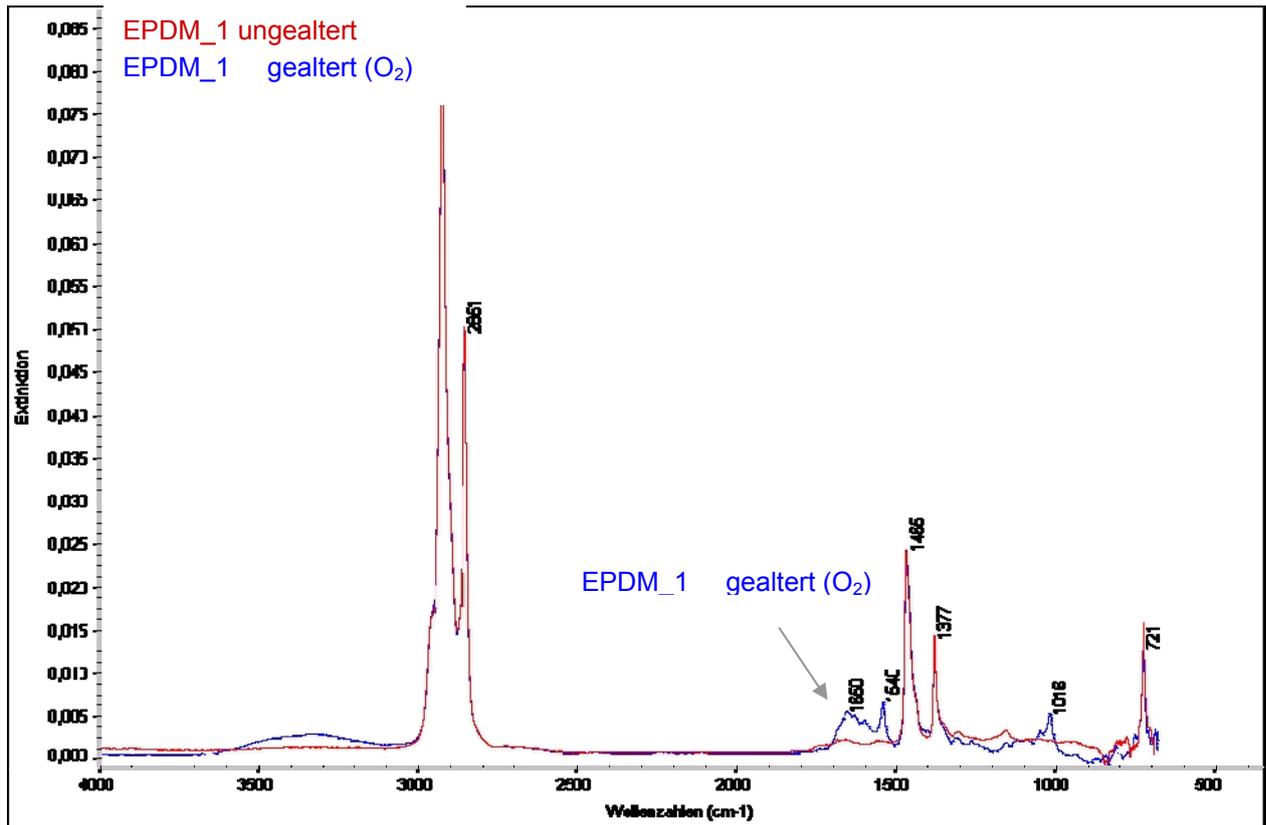


Abbildung 4.119: FT-IR Spektrum von EPDM_1 Vulkanisat vor und nach der thermisch-oxidativen Alterung

Mechanische Eigenschaften

Die oxidativen Vorgänge betreffen zwar erst nur die Oberfläche, trotzdem können große Veränderungen der mechanischen Eigenschaften detektiert werden. Nach der oxidativen Alterung sind starke Veränderungen im Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven zu beobachten.

Es ist wichtig festzustellen, dass die Oxidation und die Versprödung auf der Oberfläche erfolgt und die mittleren Schichten des Vulkanisats zeigen noch elastische Eigenschaften. Die Vulkanisate werden gezogen, und die verhärtete Oberfläche zerreißt schneller als die „Bulkphase“. Dadurch entsteht ein niedrigeres Volumen des Vulkanisats für den Zugversuch. Deswegen die Ergebnisse bei den gealterten Proben ergeben die Information zwar bezogen die ganze Probe, aber bei diesem Prozess ist eine inhomogene Probe wird untersucht. Bei der thermischen Alterung sind die Proben homogen, weil der Einfluss der Temperatur und der Netzwerkumbau in der Probe überall auftreten können.

Die oxidativen Bedingungen bewirken die stärksten Veränderungen beim NR Vulkanisat. Im Gegensatz zu den bei thermischer Alterung verursachte Änderung tritt in Folge der

oxidativen Alterung eine stark ausgeprägte Reduzierung der Reißdehnung und der Reißfestigkeit auf. Die Steigung der Kurve in Abbildung 4.120 weist bei niedrigeren Dehnungswerten auf eine sehr erhöhte Netzbogendichte hin. In diesem Fall ist die Probe schon durchoxidiert und auch hart und versprödet.

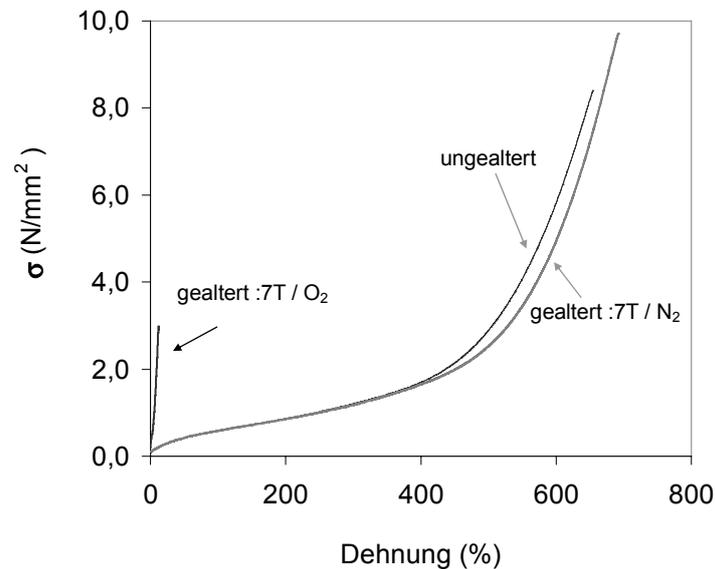


Abbildung 4.120: Einfluss der thermisch und thermisch oxidativen Alterung auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven vom NR-Vulkanisat

Die BR- und SBR –Vulkanisate zeigen einen ähnlichen Trend nach der oxidativen Alterung. Die Abbildung 4.121 stellt den Einfluss der thermischen und thermisch-oxidativen Alterung auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven vom BR_10 (links) und SBR_50-Vulkanisat (rechts) dar. Bei beiden Vulkanisate zeigt sich in Fall der oxidativen Alterung eine stärkere Auswirkung auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven, wobei nach der oxidativen Alterung ein Elastizitätsverlust auftritt. Die steilere Steigung der Spannungs-Dehnungskurven weist auf eine Erhöhung der Netzbogendichte hin. Auch die erhöhte Spannungswerte und die gleichzeitige Reduzierung der Dehnung bestätigen diese Zunahme der Netzbogendichte.

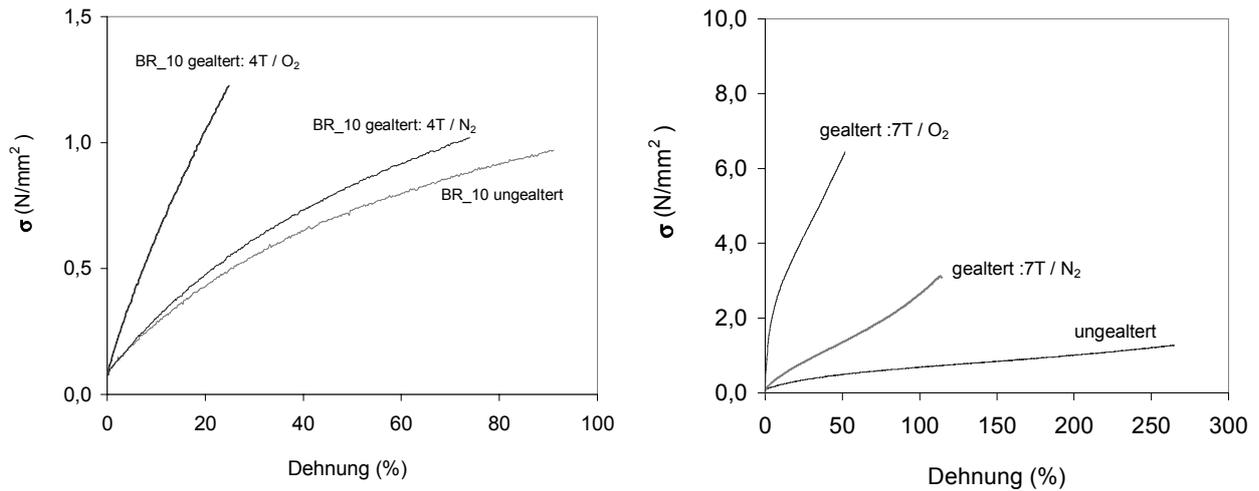


Abbildung 4.121: Einfluss der thermischen und thermisch-oxidativen Alterung auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven vom BR_10 (links) und SBR_50-Vulkanisat (rechts)

Der Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung bei dem EPDM_1 Vulkanisat ist auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven in Abbildung 4.122 dargestellt. In der ersten Phase bis 40% Dehnung laufen die Kurven von den gealterten und ungealterten Proben zusammen, was auf eine unveränderte Netzbogendichte hinweist. Dies stimmt mit den Netzbogendichtenergebnissen überein. Nach 7 Tagen Alterung fehlt aber das obere Teil der Kurve bei höheren Dehnungen weg. Die Bruchdehnung wird stark reduziert und auch die Reißfestigkeit nimmt deutlich ab. Dieses Verhalten ist aber bei beiden Alterungsweisen, in Anwesenheit von Sauerstoff und auch unter inert Gas Atmosphäre zu erkennen, d.h. diese Änderung der Dehnungsverhalten ist auf den Umbau des Schwefelnetzwerks, d.h. auf den höheren Anteil an wenig elastischen, monosulfidischen Netzknoten zurückzuführen.

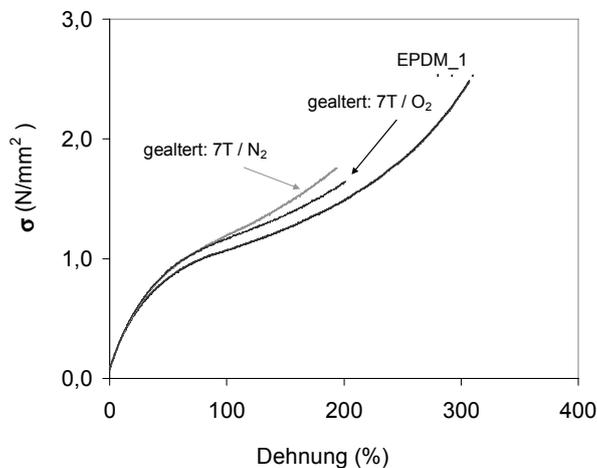


Abbildung 4.122: Einfluss der thermisch und thermisch-oxidativen Alterung auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven EPDM_1-Vulkanisat

Die Änderung der Reißdehnung in der Zeit während der thermisch-oxidative Alterung ist in Abbildung 4.123 zusammengefasst, wobei auch die durch thermische Alterung verursachten Änderungen dargestellt sind.

Bei dem NR-Vulkanisat ist nach einem Tag Alterung auf Grund der Verweichung des Polymers keine Reißdehnung mehr zu messen. Bei den ersten zwei Alterungsstufen zeigen die NR Vulkanisate in Folge der Kettenabbau keine Elastizität, das Material fließt. Nach weiterer Alterung tritt die Verhärtung des Materials auf und damit werden die Vulkanisate wieder dehnbar. Nach 4 Tagen Alterung in Gegenwart von Sauerstoff durch die Verhärtung des Vulkanisates ist eine geringe Reißdehnung zu sehen. Bei 7 Tagen Alterung ist aber die Oxidation in solchem Maß vorgeschritten, dass die Reißdehnung erreicht nur maximal 2%. Bei dieser Alterungsstufe ist das Vulkanisat nicht mehr dehnbar, sondern zerbrechlich.

Bei den ungesättigten Synthese-Dienkautschukvulkanisate bewirkt die thermisch-oxidative Alterung eine exponentielle Abnahme der Reißdehnung, wobei eine deutliche Abhängigkeit der Mikrostruktur zu erkennen ist. Bei den BR-Polymeren ist bis 4 Tagen Alterung eine exponentiellen Abnahme zu beobachten. Bei 7 Tagen Alterung ist aber keine Dehnbarkeit der BR-Proben zu beobachten. Das BR_2 Vulkanisat zeigt eine Abnahme der Reißdehnung nach 7 Tagen Alterung in Gegenwart von Sauerstoff von 170 % auf 2 %. Bei dem Vulkanisat BR_10 mit 10 % Vinylgehalt fällt die Reißdehnung von 100 % auf 2 %. Bei dem BR_20 Vulkanisat mit ~20 % Vinylgehalt ist eine Abnahme von 120 % auf 2 % zu sehen.

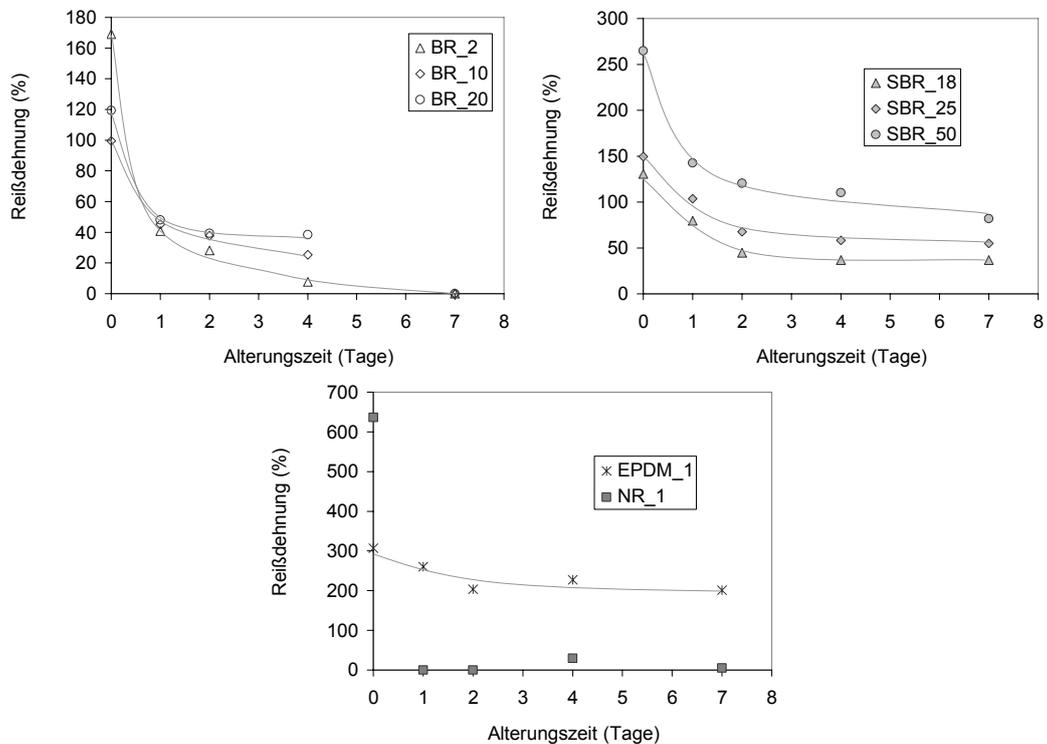


Abbildung 4.123: Änderung der Reißdehnung bei verschiedenen Vulkanisate während der thermisch-oxidativen Alterung

Diese Abnahmen in Vergleich zu den bei den thermischen Alterung beobachteten Abnahmen deutlich ausgeprägter. Diese Unterschiede sind hierbei auch auf die Oxidation der Polymerkette und damit die stärkere Strukturänderungen der Polymere zurückzuführen. Neben dem Umbau des Schwefelnetzwerks werden auch die Polymerketten oxidiert. Bei dieser Oxidation werden neue Vernetzungen entstehen und dieses führt zur Abnahme der Dehnbarkeit.

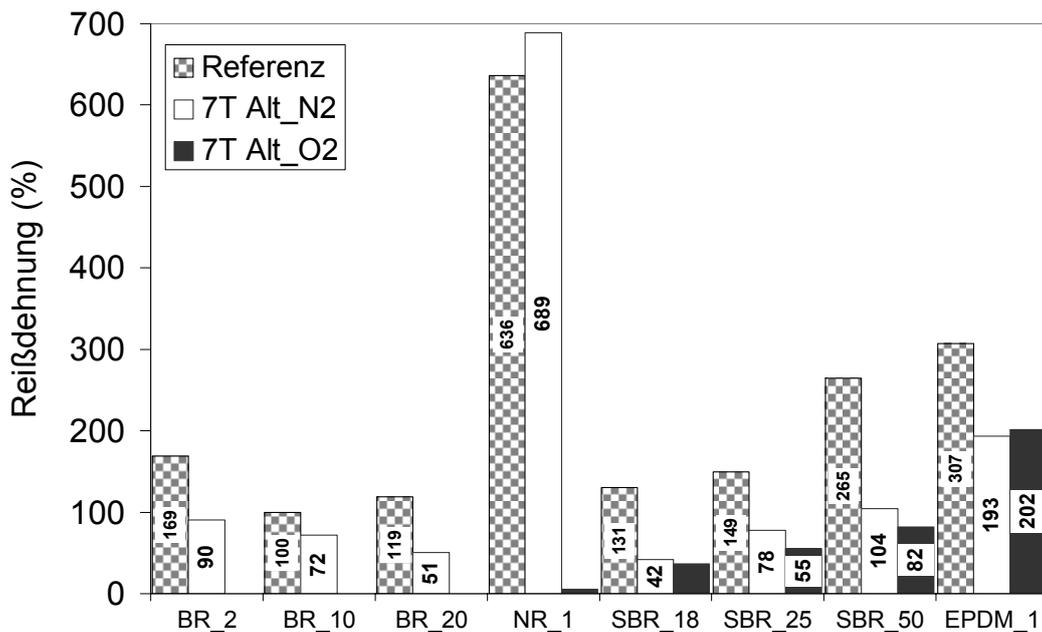


Abbildung 4.124: Änderung der Reißdehnung bei verschiedenen Vulkanisaten nach 7 Tagen thermischen- und thermisch-oxidativen Alterung

Die größte Abnahme von ~260 % auf 82 % ist bei der SBR_50 Vulkanisat zu beobachten. Das SBR_25 und SBR_18 Vulkanisate zeigen eine niedrigere Abnahme von ~100 %. Die Abnahme der Reißdehnung ist mit der Oxidation der Polymerkette zu erklären. Die starke Abnahme der Reißdehnung beim SBR_50 Vulkanisat stimmt mit der DSC Ergebnisse nicht überein. Hierfür ist der Grund der hohe Anteil an monosulfidischen Netzknoten, deren Anwesenheit in der DSC Messungen nicht genau detektiert werden kann.

Bei dem EPDM Vulkanisat ist auch eine exponentielle Abnahme der Reißdehnung während der thermisch-oxidativen Alterung festzustellen wobei die größte Abnahme nach einem Tag Alterung auftritt. Danach nimmt die Reißdehnung nur langsamer ab. Die weiteren Alterungsstufen zeigen nur einen geringfügigen Einfluss auf die Reißdehnung. Die Gegenwart von Sauerstoff verursacht keine starke Reduzierung der Reißdehnung, der

Verlauf in Gegenwart oder in Abwesenheit von Sauerstoff ist nahezu gleich. Es tritt bei der Alterung auch ohne und mit Sauerstoff eine Abnahme der Reißdehnung von ~300 % auf 200 %. Auch diese Ergebnisse entsprechen der Vermutung, dass bei dem gesättigten EPDM unter diesen Bedingungen erfolgt überwiegend der Umbau des Schwefelnetzwerks.

Aus der Abbildung 4.124 ist auch zu beobachten, dass der separate Beitrag von dem Umbau des S-Netzwerkes ist bei den BR Polymeren trägt im Vergleich zu dem bei der oxidativen Alterung verlaufenden Reaktionen nun einen vernachlässigbaren Einfluss. Dieser Beitrag nimmt mit abnehmender kettenständiger Doppelbindungskonzentration bemerkenswert zu. Bei dem SBR_50 und EPDM_1 Probe ist eine mit den oxidativen Beiträgen vergleichbaren Einfluss der thermischen Alterung zu erkennen. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass bei diesem Vulkanisaten, wobei die Oxidation nur in geringerem Maß abläuft, ist für die detektierten Veränderungen der Netzwerkumbau verantwortlich.

Die Änderung der Reißfestigkeit zeigt eine Differenzierung je nach Polymertyp. Die Abbildung 4.125 (links) zeigt, dass bei den BR- Proben nach einem Tag eine starke Reduzierung der Reißfestigkeit zu beobachten ist. Nach einem Tag ist ein, über ein Maximum laufender Verlauf zu detektieren. Dieses Maximum mit zunehmendem Vinylanteil verschiebt sich nach längeren Alterungszeiten. Bei diesem Maximum ist auf der steigenden Seite der Kurve eine Vernetzung zu vermuten. Nach dem Maximum ist die Probe verhärtet, und zerbricht.

Bei den SBR-Vulkanisaten ergibt sich in Abbildung 4.125 (mitte) generell eine exponentielle Zunahme der Reißfestigkeit. Hierbei ist auch die Differenzierung nach Mikrostruktur zu beobachten. Mit zunehmendem Vinylanteil ist eine stärkere Zunahme der Reißfestigkeit festzustellen. Das NR-Vulkanisat zeigt sofort am Anfang durch das Fließen der Probe eine steile Abnahme, nach einem und zwei Tagen Alterung. Nach 4 Tagen wird aber die Probe verhärtet. Und zeigt sich eine leichte Zunahme mit zunehmender Alterungszeit.

In Abbildung 4.125 (c) zeigt die EPDM-Probe eine leichte lineare Abnahme der Reißfestigkeit.

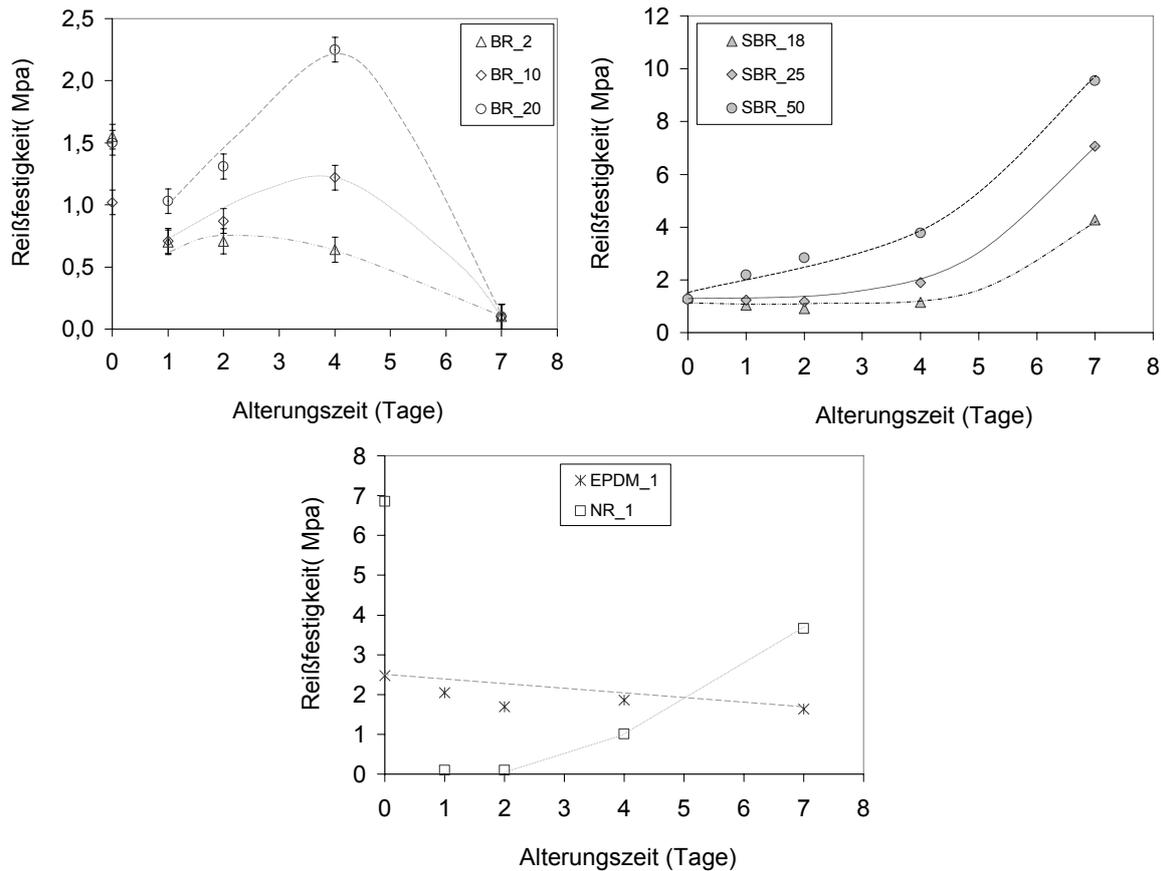


Abbildung 4.125: Änderung der Reißfestigkeit während der thermisch-oxidativen Alterung bei a.) BR Proben, b.) SBR Proben c.) EPDM und NR Proben

Die Änderungen der Reißfestigkeitswerte nach 7 Tagen thermisch und thermisch-oxidativen Alterung sind in Abbildung 4.126 verglichen. Bei dieser Darstellung ist es zu erkennen, dass je nach Polymertyp verschiedene Änderungen der Reißfestigkeit auftreten. Es ist auch zu beobachten, während die thermische Alterung nur geringfügige Änderungen verursacht, treten bei der thermisch-oxidativen Alterung deutlich ausgeprägte Änderungen auf. Bei dem BR Proben generell bewirkt die thermisch-oxidative Alterung eine Reduzierung der Reißfestigkeit. Im Gegenteil dazu nimmt die Reißfestigkeit bei der SBR- und EPDM-Proben deutlich zu. Die Darstellung in Abbildung 4.126 zeigt, dass der Beitrag der thermischen Alterung bei der BR Polymeren im Vergleich zu den bei oxidation aufgetretenen Änderungen vernachlässigbar ist. Der Umbau des Schwefelnetzwerkes trägt aber bei dem gesättigteren SBR_50 und EPDM_1 Proben bemerkenswert bei.

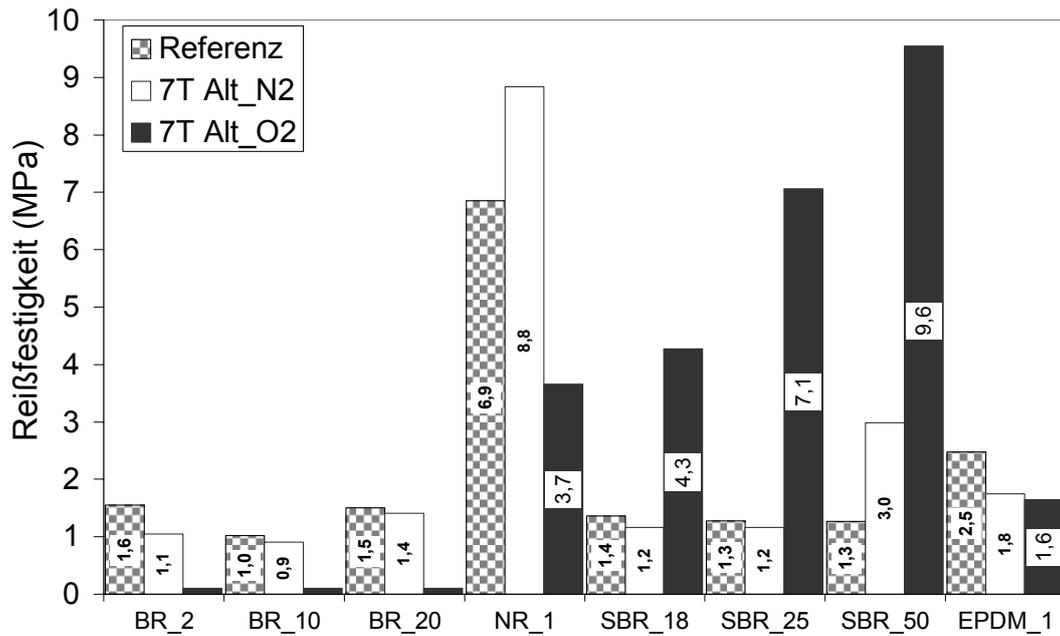


Abbildung 4.126: Einfluss der thermisch- und thermisch-oxidativen Alterung auf die Änderung der Reißfestigkeit von verschiedenen Vulkanisaten

Durch die Oxidation ist auch eine Verhärtung des Materials detektierbar. Die Änderung der Mikrohärtigkeit während der thermisch-oxidativen Alterung bei verschiedenen Vulkanisaten ist in Abbildung 4.127 dargestellt. Mit der Ausnahme der NR Probe ist eine Verhärtung bei jedem Polymertyp unabhängig von der Mikrostruktur zu erkennen. Diese Verhärtung weist darauf hin, dass bei diesen Proben die thermische Alterung eine Vernetzung der Probe bewirkt. Im Gegenteil dazu ist bei dem NR durch die Kettenspaltung eine Erweichung des Materials bei kürzerer Alterungszeit feststellbar. Bei längeren Alterungszeiten spielt überwiegend die Vernetzung die bestimmende Rolle und das Material zeigt eine Erhöhung der Mikrohärtigkeit.

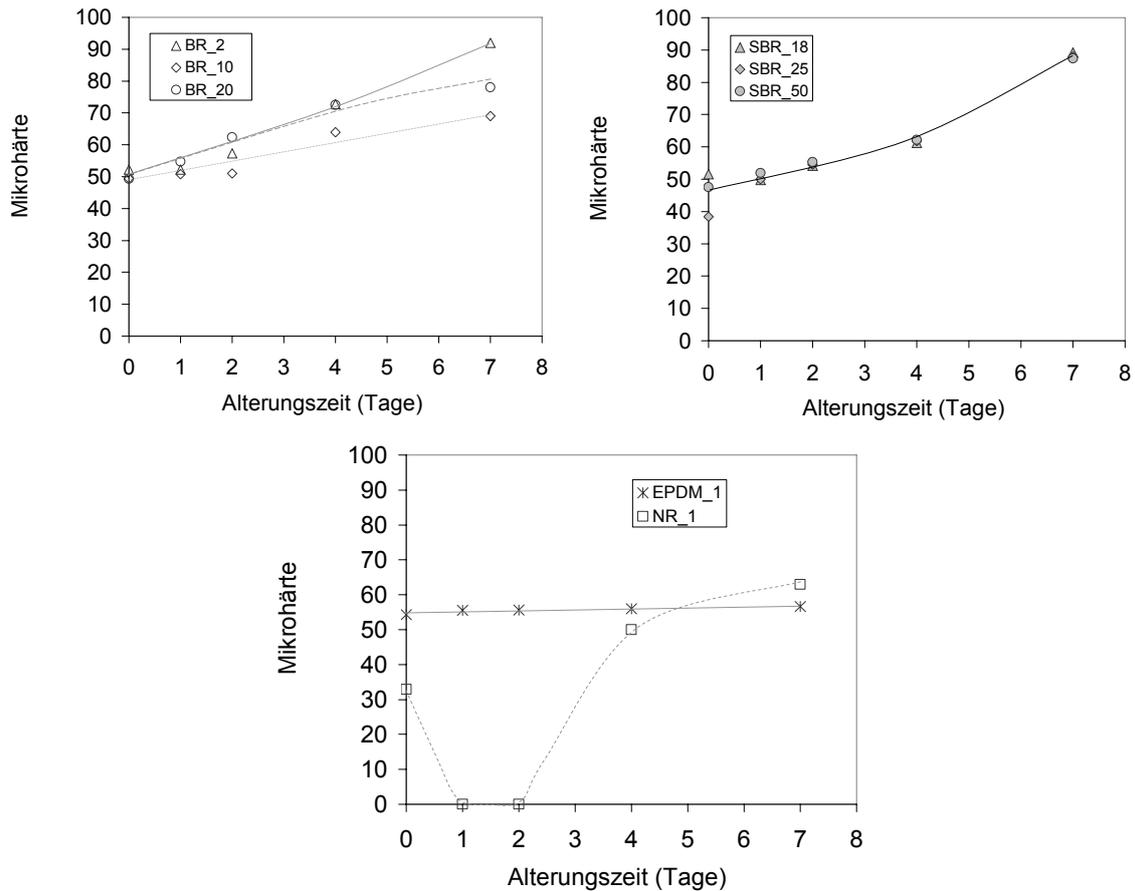


Abbildung 4.127: Änderung der Mikrohärte während der thermisch-oxidativen Alterung bei a.) BR Proben, b.) SBR Proben c.) EPDM und NR Proben

Bei jedem BR-, und SBR-Vulkanisat zeigt die Mikrohärte eine steigende Tendenz in Abhängigkeit von der Alterungszeit. Die BR_2 und BR_10 Vulkanisate zeigen nach kürzeren Alterungszeiten nur eine geringfügige Verhärtung. Diese Periode ist bei der BR_20 Vulkanisat nicht zu erkennen. Die stärkste Verhärtung ist bei dem Vulkanisat BR_2 mit einer Zunahme von 40 IRHD zu sehen. Das Vulkanisat BR_10 zeigt eine Erhöhung von 15 IRHD und das BR_20 Vulkanisat eine Zunahme von 25 IRHD. Im Vergleich zu der thermischen Alterung ist die Verhärtung der Vulkanisate in Gegenwart von Sauerstoff deutlich ausgeprägter. Bei dem NR-Vulkanisat ist die Mikrohärte bei kürzeren Alterungszeiten nicht messbar. Bei diesen Alterungsstufen zeigt das Material eine Verweichung. Bei den längeren Alterungszeiten ist eine zunehmende Verhärtung des Materials zu beobachten.

Der Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die Mikrohärte von EPDM_1 Vulkanisat verursacht nur eine leichte Erhöhung der Mikrohärte in Abhängigkeit von der Alterungszeit. Die maximale Zunahme beträgt 3 IRHD, genau so viel wie bei der thermischen Alterung. Diese Zunahme kann aufgrund der ATR Spektren nicht auf die Oxidation des Polymers,

sondern auf den Netzwerkumbau wie z.B. Bildung von zyklischen Sulfiden zurückgeführt werden.

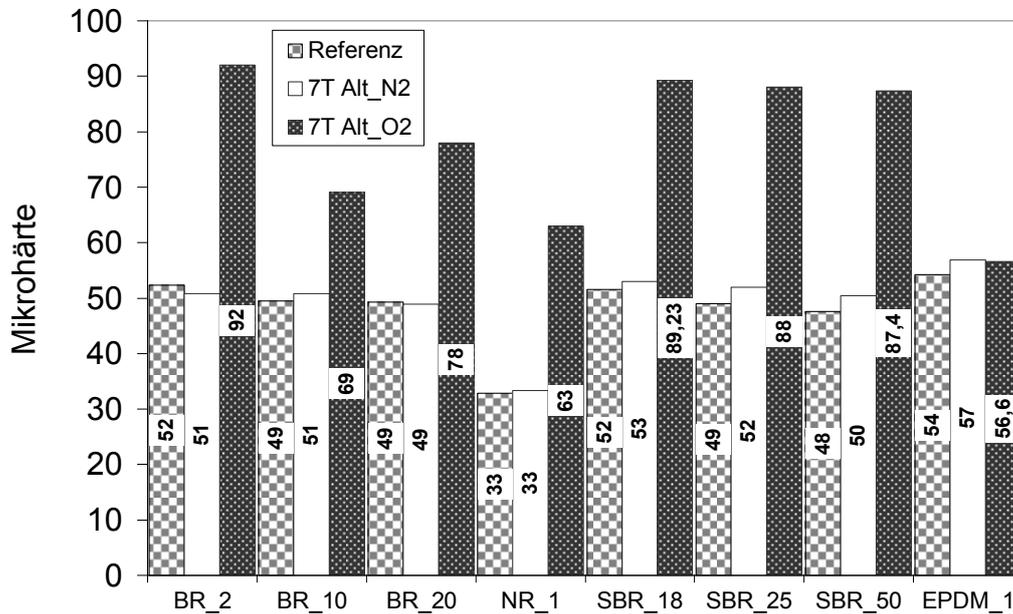


Abbildung 4.128: Änderung der Mikrohärte während der thermisch-oxidativen Alterung bei verschiedenen Vulkanisate

Einfluss des Schwefel-Beschleuniger Verhältnisses auf die thermischen Alterungsvorgänge

Da die Auswirkung des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die Vernetzungskinetik und auf den Ausgangszustand der Elastomere (Netzknottenstruktur, Kettenbeweglichkeit) wurde schon im Kapitel 4.2.3. beschrieben, wird in diesem Teil der Arbeit nur auf den Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die oxidative Alterung fokussiert.

Kettenbeweglichkeit

Der Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf den Abklang der Magnetisierung beim SBR_25 SEV Vulkanisat ist in Abbildung 4.129 dargestellt. Im Vergleich zu der thermischen Alterung bewirkt die Gegenwart von Sauerstoff eine Verschiebung der Messkurven zu kürzeren Relaxationszeiten. Oberhalb 2 Tagen wird der Effekt der Alterung bedeutungsvoll, wobei der Abfall der gemessenen Intensität schneller erfolgt. Im Gegensatz dazu wurde beim SBR_25 CV System festgestellt, dass hierbei die ersten Stufen der Alterung die NMR Kurven

stärker beeinflussen. Der steilere Abfall der Messkurven weist auf eine Abnahme der Kettenbeweglichkeit hin.

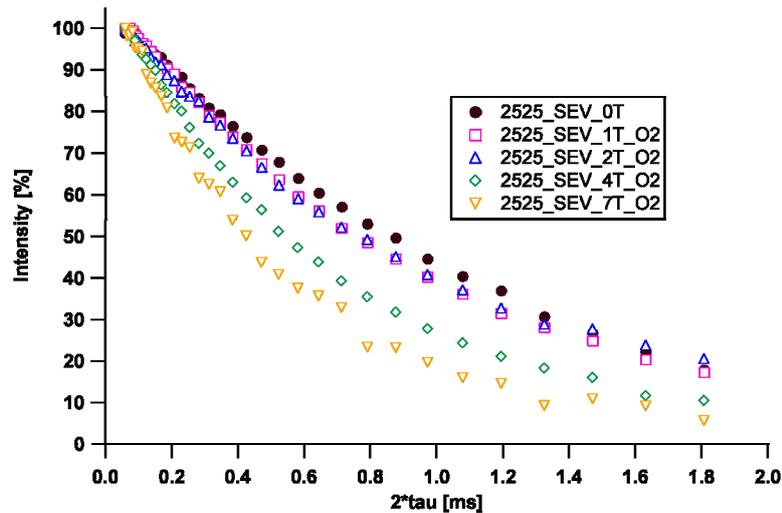


Abbildung 4.129: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf den Abklang der Magnetisierung vom SBR_25 SEV Vulkanisat

Die Abbildung 4.130 zeigt den Zerfall der Magnetisierung während der thermisch-oxidativen Alterung vom EPDM_2 Vulkanisat. Bei diesem Vulkanisat ist nur ein geringfügiger Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die gemessene Intensität zu sehen, wobei der Abfall der Magnetisierung einem exponentiellen Verlauf folgt, wie bei dem EPDM_1 Vulkanisat. Mit zunehmender Alterungszeit ist keine Änderung der Steigung zu erkennen. Diese Ergebnisse bestätigen die thermisch-oxidative Beständigkeit vom EPDM.

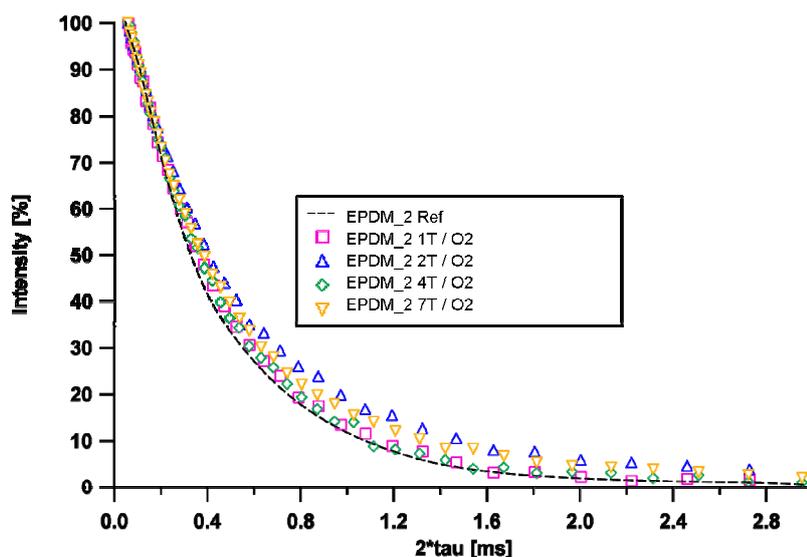


Abbildung 4.130: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf den Abklang der Magnetisierung von EPDM_2 Vulkanisate

Die Änderung der T_2 Werte von SBR Vulkanisate in Abhängigkeit von der Alterungszeit mit verschiedenem Schwefel-Beschleuniger Verhältnis ist in Abbildung 4.131 zusammengefasst. Dabei sind grundsätzlich unterschiedliche Verläufe zwischen SBR und EPDM Vulkanisaten festzustellen. Während die SBR Vulkanisate abhängig vom Schwefel/Beschleuniger Verhältnis eine lineare Abnahme der T_2 Werte aufweisen, bleibt das Niveau der Relaxationszeit für EPDM Proben nahezu konstant über den gesamten Zeitbereich. Der Abfall der T_2 beträgt bei dem SBR_25 CV Vulkanisat 0,8 ms und 0,5 ms bei dem SBR_25 SEV Vulkanisat. Der Einfluss der Sauerstoff zeigt sich in die starke Erhöhung der T_2 -Abnahme bei den SBR Vulkanisate.

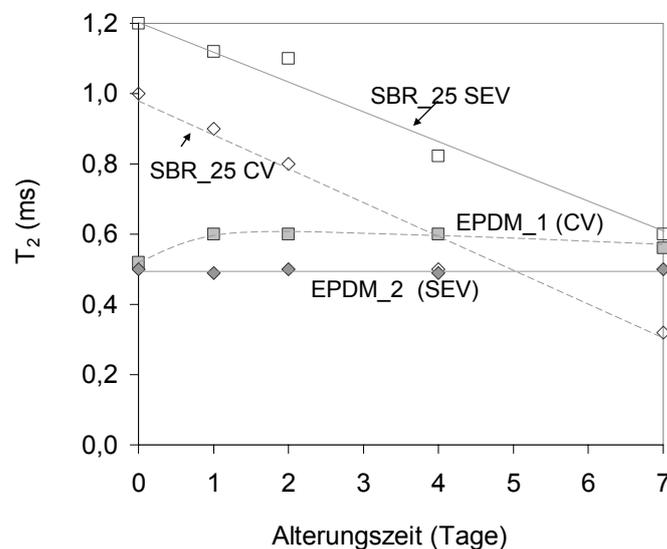


Abbildung 4.131: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die Änderung der T_2 Werte von SBR-, und EPDM-Vulkanisaten mit verschiedenen Schwefel-Beschleuniger Verhältnissen

Der Verlauf der T_2 Werte von dem EPDM_1 Vulkanisat zeigt nach einem Tag Alterung eine geringe Zunahme von 0,1 ms, wobei bei den weiteren Alterungsstufen keine weitere Änderung der T_2 Werte bewirken. Bei den EPDM Vulkanisate hat das Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der T_2 Werte. Bei dem EPDM_2 System wurde keine Änderung der Relaxationszeit während der thermisch-oxidativen Alterung festgestellt.

Der Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die Glasübergangstemperatur bei verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis ist in Abbildung 4.132 dargestellt. Diese

Ergebnisse zeigen, dass das SBR_25 CV gegen die thermisch-oxidative Alterung deutlich anfälliger ist als das SBR_25 SEV Vulkanisat. Während beim SBR_25 CV Vulkanisat eine deutliche Erhöhung der Glasübergangstemperatur auftritt, wird beim SBR_25 SEV Vulkanisat die Lage der T_g während der Alterung kaum beeinflusst. Diese Ergebnisse und die Änderung der Kettenbeweglichkeit sind auf die gleiche, vorher beschriebene Gründe zurückzuführen. Der Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die Verschiebung der T_g zeigt sich bei dem EPDM Vulkanisaten aufgrund der guten Alterungsbeständigkeit des Polymers deutlich abgeschwächt wobei nur eine leichte Abnahme der Glasübergangstemperatur (3 °C) in Abhängigkeit von der Alterungszeit gemessen wird.

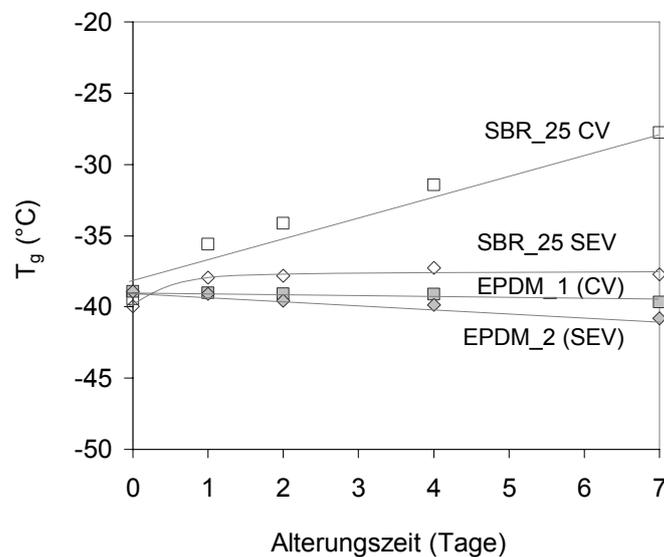


Abbildung 4.132: Änderung der T_g Werte in Abhängigkeit von der Alterungszeit von SBR-, und EPDM-Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel-Beschleuniger Verhältnis

FT-IR Spektroskopie

Die Abbildung 4.133 stellt die ATR Spektren von SBR_25 CV und SBR_25 SEV Vulkanisate nach 7 Tagen thermisch-oxidativen Alterung dar. Beim SBR_25 CV Vulkanisat werden signifikante Änderungen der Spektren detektiert, wobei die für die Oxidation typischen Bande wie –OH Bande im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} , die Bande der C=O Carbonylgruppe bei der Wellenzahl 1740 cm^{-1} und für die C-O-C und -COOR Gruppen typisch Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} erscheinen.

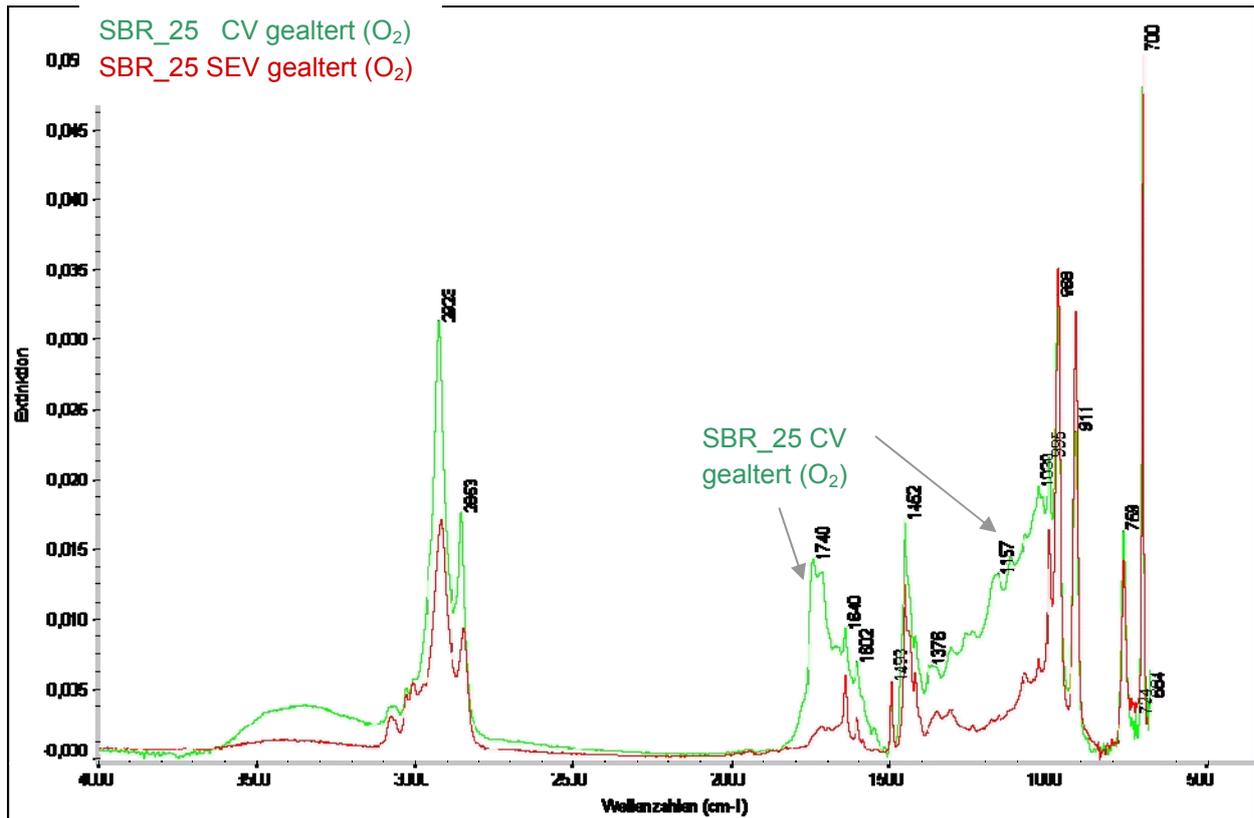


Abbildung 4.133: Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die Alterungsbeständigkeit von SBR_25 Polymer.

Netzbogendichte

Durch die Änderung des Schwefel/Beschleuniger Verhältnisses kann die Netzknottenstruktur der Vulkanisate beeinflusst werden. Es ist zu erwarten, dass dieser Effekt bei dem gleichen Polymertyp aufgrund der unterschiedlichen Stabilität der Netzknotten zur verschiedenen Alterungsbeständigkeit führt. Die Ergebnisse der Netzbogendichte an SBR und EPDM-Proben sind in Abbildung 4.134 dargestellt. Im Gegensatz zu dem SBR_25 SEV System wird die Netzbogendichte der SBR_25 CV Probe signifikant erhöht. Dabei wird die Netzbogendichte nach 4 Tagen Alterung auf $55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ verdoppelt. Die Gegenwart von Sauerstoff beeinflusst die Änderung der Netzbogendichte. In Abwesenheit von Sauerstoff zeigte dieses Vulkanisat eine leichte Abnahme der Netzbogendichte. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die Erhöhung der Netzbogendichte durch die neulich entstandenen Bindungen verursacht wird.

Diese Tendenz ist auch bei den EPDM Proben zu erkennen, die in Vergleich zu dem SBR Polymer einen geringeren Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses aufweisen. Bei dem EPDM_2 Vulkanisat ist in der ersten Phase der Alterung eine geringfügige Erhöhung der Netzbogendichte zu beobachten. Die Zunahme der Netzbogendichte ist mit der

Nachvulkanisation des Systems zu erklären. Die weitere thermische Behandlung bewirkt bei längeren Alterungszeiten eine geringfügige Abnahme der Netzbogendichte.

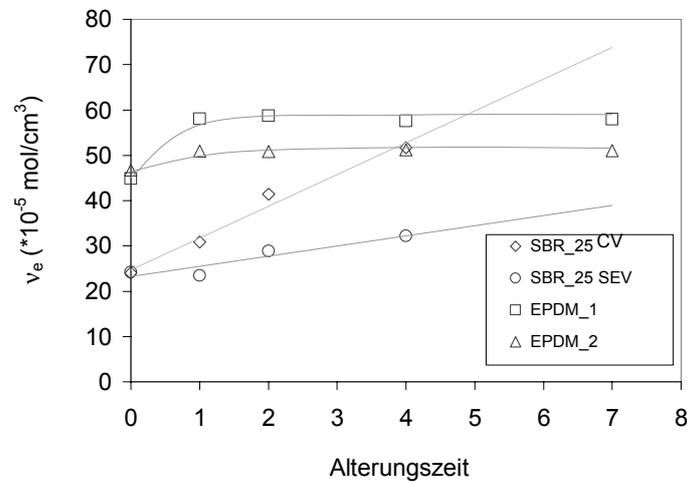


Abbildung 4.134: Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses auf die Änderung der Netzbogendichte in der Abhängigkeit der Alterungszeit bei EPDM- und SBR-Proben

In Abbildung 4.135 ist der Beitrag von den verschiedenen Alterungsvorgängen zur Änderung der Netzbogendichte zu sehen. Hierbei ist es ersichtlich, dass die Zunahme der Netzbogendichte während der oxidativen Alterung beim EPDM Polymer nur im geringeren Maß durch das Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu bewirkt die Anwesenheit von O_2 eine starke Erhöhung der Netzbogendichte.

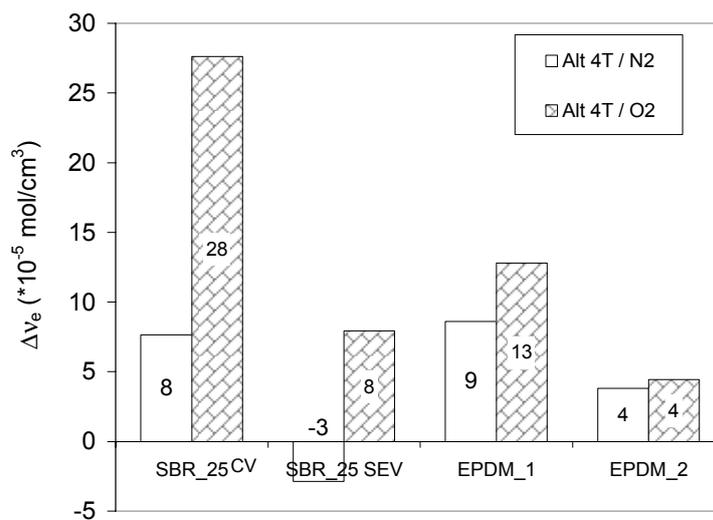


Abbildung 4.135: Beitrag der verschiedenen Alterungsvorgänge auf die Änderung der Netzbogendichte nach 7 Tagen oxidativen Alterung bei EPDM- und SBR-Proben bei verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis

Netznotenstruktur

Die entstehende Netznotenstruktur wird von dem Schwefel-Beschleuniger Verhältnis stark beeinflusst. Durch die Änderung des Verhältnisses zwischen den thermisch stabilen mono- und wenig stabilen polysulfidischen Netznoten ist ein Unterschied im Alterungsverhalten zu erwarten. Die Änderungen der Netznotenstruktur während der thermisch-oxidativen Alterung bei dem SBR_25 SEV System sind in Abbildung 4.136 dargestellt.

Die Zunahme unter Rücksicht auf die Netznotenstrukturänderungen bei der thermisch-oxidativen Alterung ist nicht nur auf den Umbau des Schwefelnetzwerks, sondern auch auf die Oxidation der Polymerkette zurückzuführen. Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass die Alterungsreaktionen bei Vulkanisaten zuerst durch die Spaltung der polysulfidischen Netznoten erfolgt und dieses in dem zweiten Schritt zur Spaltung der Hauptketten und letztlich zur Oxidation der Polymerketten führt. Die Netznoten-strukturänderung zeigt den gleichen Verlauf wie beim SBR_25 CV Vulkanisat. Der Anteil an monosulfidischen Netznoten nimmt von 54 % auf 71 % zu. Der Anteil an polysulfidischen Netznoten zeigt eine Abnahme von 38 % auf 14%.

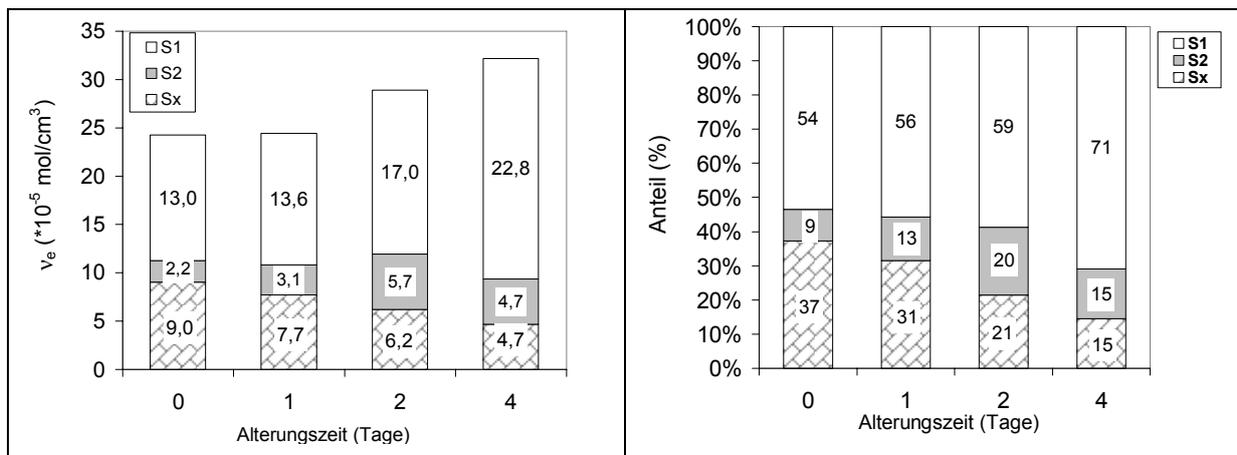


Abbildung 4.136: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die Änderung der der Netznotenstruktur von 2525 SEV Vulkanisaten

Ein anderes Beispiel für den Einfluss des Schwefel-Beschleuniger Verhältnisses auf die Netznotenstruktur stellt die Abbildung 4.137 dar. Hierbei ist die Änderung der Netznotenstruktur von EPDM_2 Vulkanisaten zu sehen. Bei diesem Vulkanisat ist in der ersten Phase der Alterung eine Netznotenverkürzung, d.h. die Erhöhung des Anteils an monosulfidischen Netznoten zu beobachten. Auffällig ist der relative hohe Anteil an disulfidischen Netznoten, die im Gegensatz zu anderen Vulkanisate von ~51% auf ~12% stark abnimmt. Die Zunahme des monosulfidischen Anteils ist von 12% auf 76%. Im gegensatz dazu beim EPDM_1 Vulkanisat betrug die Abnahme der polysulfidischen

Netzknotten von 60 % auf 30 %. Der Anteil der monosulfidischen Netzknotten wurde durch die thermisch-oxidativen Alterung von 21% auf 56% reduziert.

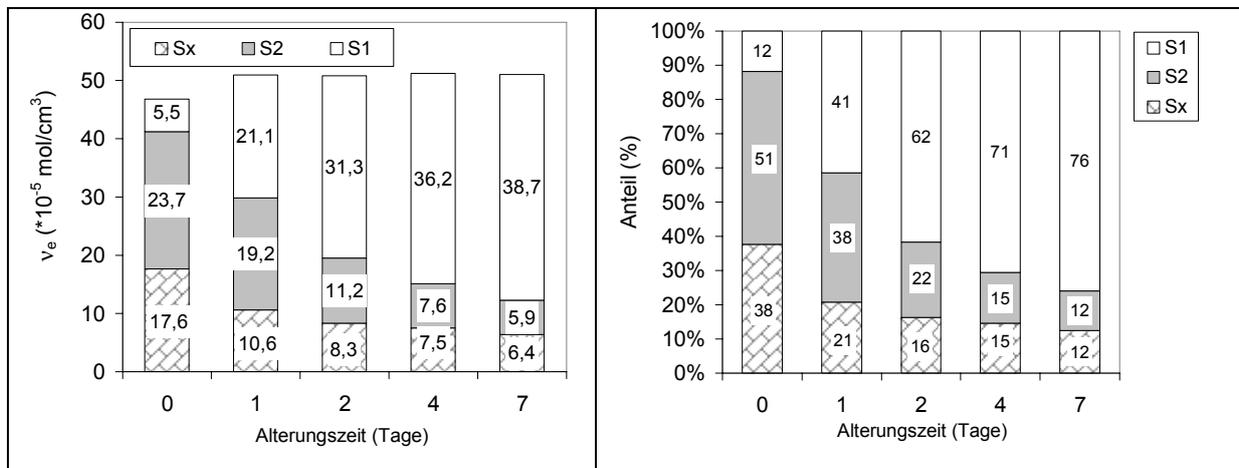


Abbildung 4.137: Änderung der Netzknottenstruktur vom EPDM_2 Vulkanisat während der thermisch-oxidativen Alterung

Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die Reißdehnung von SBR Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis ist in Abbildung 4.138 zusammengefasst. Während der thermisch-oxidativen Alterung ist bei jedem Vulkanisat eine Abnahme der Reißdehnung zu sehen, die beim SBR_25 SEV System den stärksten Abfall von 260% auf 0% zeigt. Dies liegt an der Zunahme des monosulfidischen Anteiles.

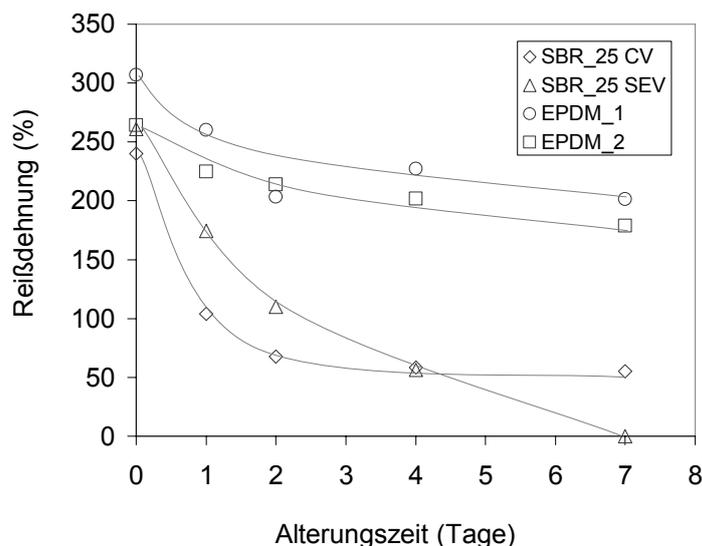


Abbildung 4.138: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die Reißdehnung von SBR-, und EPDM-Vulkanisaten mit verschiedenen Schwefel/Beschleuniger-Verhältnissen

Das EPDM Vulkanisate zeigt eine geringere Abhängigkeit der Reißdehnung gegenüber das Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses während der thermisch-oxidativen Alterung. Beim EPDM Vulkanisaten zeigt das an polysulfidischen Netzknotten reichere System, EPDM_1 im Ausgangszustand eine höhere Reißdehnung. Nach 7 Tage thermische Alterung fällt die Reißdehnung von 310% auf 230% ab. Das EPDM_2 Vulkanisat mit hohem Anteil an mono- und disulfidischen Netzknotten zeigt vergleichsweise eine niedrigere Abnahme von 260 % auf 200 % innerhalb 7 Tagen Alterung. Die Gegenwart von Sauerstoff bewirkt eine größere Abnahme der Reißdehnung im Vergleich zu der thermischen Alterung. Diese Änderungen der Reißdehnung bei den EPDM Vulkanisaten können auch auf die Änderungen der Netzknottenstruktur und Netzbogendichte zurückgeführt werden. Die Erhöhung der Netzbogendichte und die Bildung von zyklischen Sulfiden führen zur Abnahme der Reißdehnung bei dem EPDM_1 System. Bei dem EPDM_2 System, wobei die Abnahme der Reißdehnung viel geringer ist, ist die Erhöhung der Netzbogendichte nicht ausgeprägt und die Bildung der zyklischen Sulfide ist auch weniger wahrscheinlich.

Bei der Änderung der Reißfestigkeit in Abhängigkeit der Alterungszeit unterscheiden sich die beiden SBR Systeme deutlich voneinander, wobei die SBR_25 CV Probe eine stetige Zunahme der Reißfestigkeit aufweist (Abbildung 4.139). Bei den EPDM Proben werden wieder Mal die mechanischen Kenngrößen von der Alterung kaum beeinflusst.

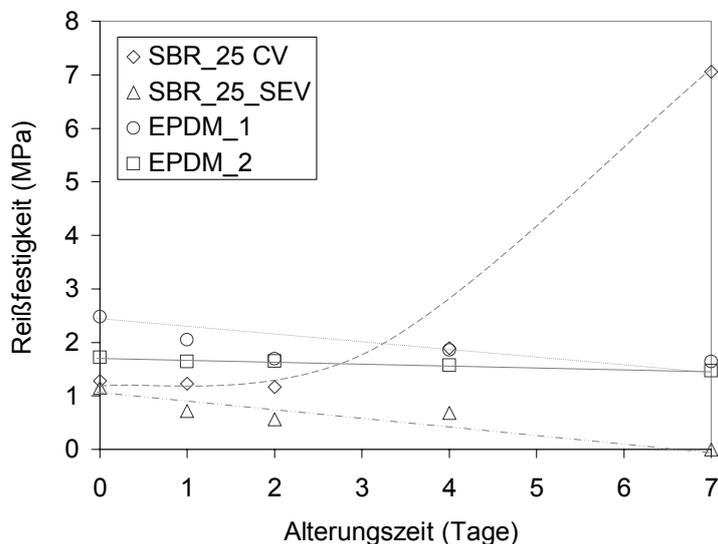


Abbildung 4.139: Einfluss der thermisch-oxidativen Alterung auf die Reißfestigkeit von SBR-, und EPDM-Vulkanisate mit verschiedenen Schwefel/Beschleuniger-Verhältnissen

Die Änderung der Mikrohärtigkeit von SBR und EPDM Vulkanisaten während der thermischen Alterung ist in Abbildung 4.140 dargestellt, wobei der Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses sich hauptsächlich bei den SBR Proben zeigt. Dabei steigt die Mikrohärtigkeit innerhalb 7 Tagen bis auf 80 IRHD.

Das SBR_25 SEV Vulkanisat läuft über ein Minimum nach einem Tag Alterung. Beim SBR_25 CV System ist kein Maximum zu erkennen, es erfolgt eine stetige Verhärtung des Materials. Die Verhärtung des Materials ist auf die Oxidation des Vulkanisats zurückzuführen. Die stärkere Oxidation und die größere Erhöhung der Netzbogendichte während der thermisch-oxidativen Alterung verursacht bei dem SBR_25 CV Vulkanisat nach 7 Tagen Alterung eine Erhöhung der Mikrohärtigkeit von 48 auf 87.

Die EPDM Vulkanisate zeigen eine geringe Änderung der Mikrohärtigkeit während der oxidativen Alterung, wobei bei dem EPDM_2 System keine Erhöhung der Mikrohärtigkeit festzustellen ist. Diese Ergebnisse bestätigen den Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Netzbogendichte und der Mikrohärtigkeit. Auch der Verlauf der Mikrohärtigkeit bei dem EPDM_1 System kann mit der Netzbogendichte korreliert werden, wobei mit zunehmender Netzbogendichte eine zunehmende Mikrohärtigkeit zu sehen ist. Die Erhöhung bei diesem Vulkanisat beträgt 3 IRHD in 7 Tagen.

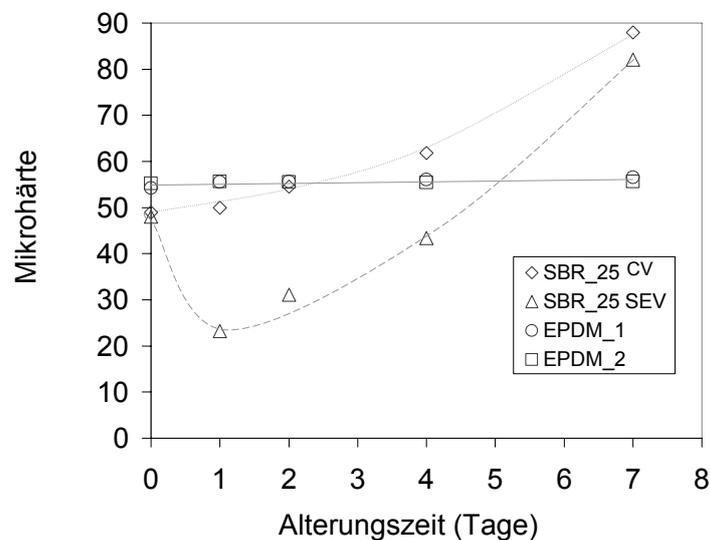


Abbildung 4.140: Änderung der Mikrohärtigkeit von SBR-, und EPDM-Vulkanisaten mit verschiedenem Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis während der thermisch-oxidativen Alterung

Der Einfluss der Alterungsbeständigkeit auf die mechanischen Kennwerte ist in Abbildung 4.141 dargestellt.

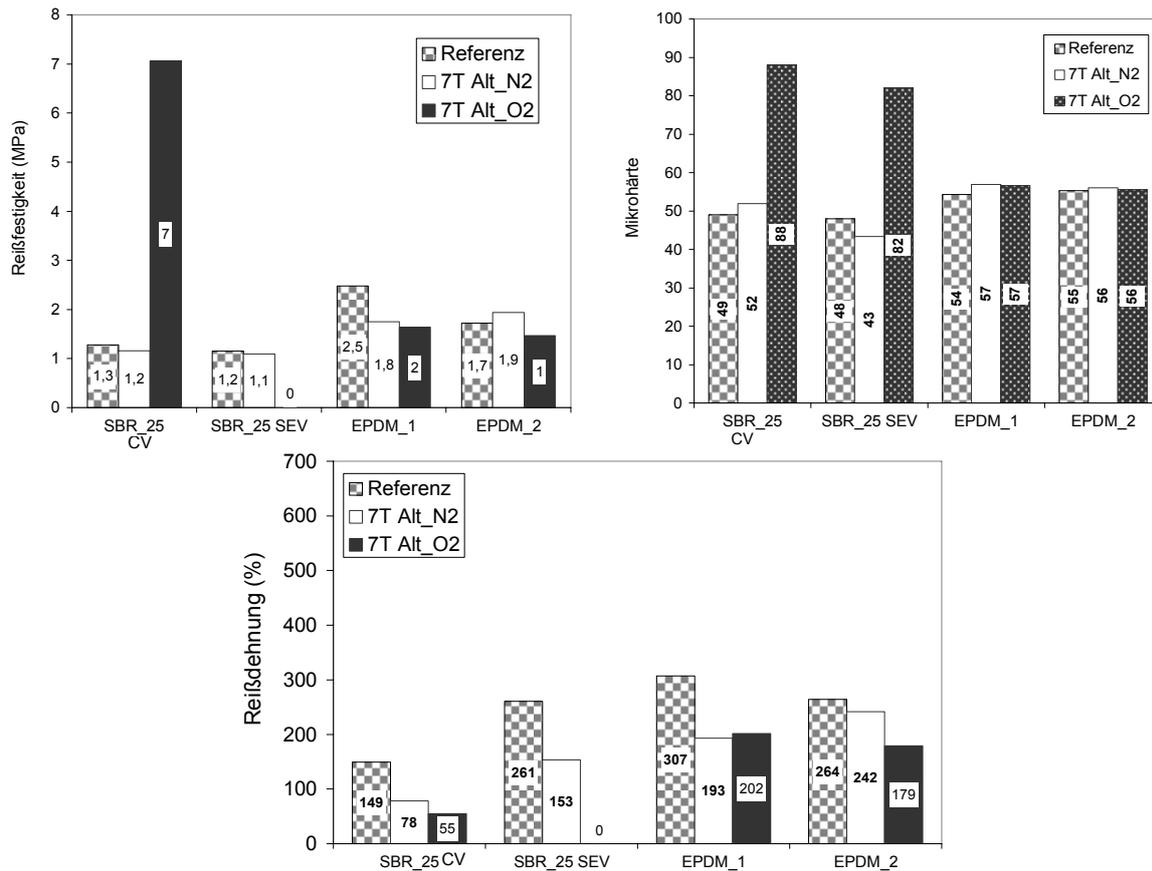


Abbildung 4.141: Beitrag der verschiedenen Alterungsvorgängen bei SBR- und EPDM Proben auf die Änderung der physikalischen Eigenschaften

Das ungesättigte SBR Polymer zeigt ein unterschiedliches Verhalten, wobei der Anteil an monosulfidischen Netzknoten eine entscheidende Rolle für die Alterungsbeständigkeit der Probe spielt. Bei dem EPDM Polymer verursachen die gesättigten Polymerketten eine gute Alterungsbeständigkeit mit stabilen Eigenschaften über die Alterungszeit.

5. Zusammenfassung

Um den genauen Ablauf der Alterung von Elastomeren näher zu verstehen, wurde eine Korrelation zwischen den erfolgten Strukturänderungen und den damit verbundenen physikalischen Eigenschaften untersucht. Die dabei untersuchten Polymere wurden in Abhängigkeit der Polymerkonstitution ausgewählt, daraus Vulkanisate mit gezielt eingestellter Netzknotenstruktur hergestellt und anschließend der künstlichen thermisch und thermisch oxidativen Alterung ausgesetzt. Um den Beitrag der Alterung der Netzknotten von der an den Polymerketten erfolgten Alterungsvorgänge trennen zu können, wurden parallel unvernetzte Polymere und die entsprechenden Vulkanisate gealtert.

Die Charakterisierung des Einflusses der Vinyl- und Styrolseitengruppen auf das Alterungsverhalten an ausgewählten SBR und BR zeigt eine starke Abhängigkeit der Kettenbeweglichkeit von der Mikrostruktur. Die NMR-Relaxationszeitmethode deutet sowohl durch die Verkürzung der T_2 -Relaxationszeit, als auch durch die Abnahme des Gaussanteiles der Messkurven, auf die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit bei einer zunehmenden Seitengruppenanzahl. Korrelierend zu den Ergebnissen der NMR-Relaxationsmethode bestätigen die DSC-Ergebnisse auch die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit durch eine erhöhte T_g . Zusätzlich wurde mittels FT-IR Spektroskopie eine Reduzierung der Reaktivität der Polymere aufgrund einer verringerten Anzahl an Doppelbindungen in der Hauptkette beobachtet. Hierbei wurde festgestellt, dass die Eindringtiefe des Sauerstoffs mit zunehmender Seitengruppenanzahl abnimmt. Die Ursache dafür liegt neben der kettenständigen Doppelbindungsanzahl auch in der Kettenbeweglichkeit, die die Diffusion des Sauerstoffs in das Polymer beeinflusst.

Im Fall des SBR sind gemeinsame Einflüsse von der Konstitution (Styrol-) und der Mikrostruktur (Vinylgruppen) verantwortlich für das Alterungsverhalten. Bei den BR-Kautschuken ist das Alterungsverhalten ausschließlich auf den Einfluss der Vinylgruppen, d.h. auf die Mikrostruktur, zurückzuführen. Bei der Vernetzung treten aufgrund der strukturellen Gegebenheiten Veränderungen in der Vulkanisationskinetik auf. Die Vulkanisation wird durch die Seitengruppen verlangsamt, wodurch entsprechend einer länger dauernden Vulkanisation die Bildung von kürzeren Netzknotten begünstigt wird. Diese kürzeren Netzknotten verbessern zusätzlich das Alterungsverhalten. Ähnliche Effekte findet man durch die Variation des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse von der thermischen und thermisch-oxidativen Alterung deutet auf einen zunehmenden Beitrag des Netzknottenumbaus mit abnehmender Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette. Bei ungesättigten Proben ist die Auswirkung der thermisch-oxidativen Alterung auf die Endigenschaften des Polymers deutlich ausgeprägter als die thermische Alterung. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass der Einfluss des Schwefelnetzwerkumbaus während thermisch-oxidativer Alterung zu vernachlässigen ist. Bei niedriger Doppelbindungskonzentration in der Polymerkette sind die Veränderungen nach der thermischen und thermisch-oxidativen Alterung vergleichbar. Der Schwefelnetzumbau spielt hier eine bedeutendere Rolle.

Untersuchungen mit gezielt eingestellter Netzknotenstruktur weisen auf einen stufenweisen Ablauf der thermisch-oxidativen Alterung von Elastomeren hin. Die Alterung bei Vulkanisaten erfolgt zuerst durch eine Spaltung der polysulfidischen Netzknotten, gefolgt von einer Spaltung der Hauptkette, die letztendlich zur Oxidation der Polymerketten führt.

6. Experimenteller Teil

6.1. Materialien

Um den Einfluss der Seitengruppen und den der Mikrostruktur besser zu verstehen, wurden BR- und SBR- Polymere mit unterschiedlicher Mikrostruktur untersucht. Die BR Polymere wurden nach der Doppelbindungskonzentration an der Kautschukette ausgewählt. Die verwendeten Polymere und deren Zusammensetzungen sind in der Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der verwendeten Polymeren

	Zusammensetzung (Gw%)			Dichte (g/cm ³)	T _g (°C)	Dopp.Bind.Konz mmol/cm ³
	Butadien	Vinyl	Styrol			
BR						
Buna CB 24	98	2	-	0,91	-104	16,5
Buna CB 65	90	10	-	0,91	-91	15,2
EM BR	80	20	-	0,91	-78	13,5
SBR						
Buna VSL 1810	74	18	8	0,93	-69	11,9
Buna VSL 2525	50	25	25	0,93	-46	7,1
Buna VSL 5025	25	50	25	0,95	-18	3,5

6.2. Mischungen

Um den Einfluss der Mikrostruktur besser zu verstehen, wurden BR- und SBR- Polymere mit unterschiedlicher Mikrostruktur untersucht. Die Zusammensetzung der Mischungen ist in der **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

Tabelle 6.2: Zusammensetzung der verwendeten Mischungen mit unterschiedlichem S Konzentration und mit verschiedenem S/B Verhältnis

	SBR VSL 2525						BR CB 24		
	CV			SEV					
Polymer	100								
ZnO	3								
Sterinsäure	1								
CBS	0,3	2,5	0,5	0,7	1,0	1,5	0,7	1,0	1,5
Schwefel	1,5	1,7	2,5	3,6	5,1	7,7	3,6	5,1	7,7

6.3. Mischprozess

Die Mischungen wurden gemäß folgender Vorgehensweise und Parameter auf einer Walze hergestellt:

Walzentyp	:Fa. Troester, (100 mm Walzendurchmesser, 250 mm Walzenlänge)
Walzenspalt	:ca. 2 mm
Umdrehung/ Minute	:16 bzw. 20
Friktion	:1 : 1,25
Walzentemperatur	:25 °C
Mischzeit	:6 Min.
Mischungsansatz	:100 g

Mischreihenfolge: Polymer 2 Minuten auf der Walze vorbehandeln,
Zugabe von Stearinsäure und Zinkoxid bzw. Weichmacher und Ruß,
Einmischen für 1 Minute
Zugabe und Mischen von Beschleuniger und Schwefel über 6 Minuten
Stürzen und Homogenisieren für 2 Minuten (6 x wiederholt)

6.4. Vulkanisationsbedingungen

Das Vulkanisationsverhalten bezüglich Inkubationszeit, Netzwerkaufbau und Reversion unter isothermen Bedingungen bei in der Regel 160 °C Vulkanisationstemperatur sowie die

Vernetzungsdichten werden im Vulkameter (TYP: Alpha Technology, MDR 2000) durch Messen des Drehmomentes bzw. seines Verlaufs charakterisiert. Die Auslenkung der Prüfkammer ist ± 5 Grad bei einer Frequenz von 1,66 Hz. Die unterschiedlichen Mischungen wurden unterschiedlich lang vulkanisiert. Die Tabelle 6.3 fasst die Vulkanisationszeiten für jede Mischung zusammen. Die Vulkanisation wurde in der Presse bei 160 °C durchgeführt.

Tabelle 6.3.: Vulkanisationszeiten von verschiedenen Mischungen

Mischung	Vulkanisationszeit (Min)	
BR_1	32,20	t_{100}
BR_5	55,08	t_{100}
BR_9	120	Marching Modulus
SBR 1810	17	t_{100}
SBR_2525_CV	84	Marching Modulus
SBR_2525_SEV	30	t_{100}
SBR 5025	120	Marching Modulus
EPDM_1	60	t_{100}
EPDM_2	34,48	t_{100}

6.5. Kinetische Auswertung der Rheometermessungen

Die Kinetik der äußerst komplexen Vernetzungsreaktion lässt sich allgemein durch folgendes Zeitgesetz beschreiben:

$$\frac{dc}{dt} = k_c^{(n)} \cdot (c_\infty - c_t) \quad (6.1)$$

wobei $\frac{dc}{dt}$ = Reaktionsgeschwindigkeit (zeitliche Änderung der Konzentration an Vernetzungsstellen)

c_t = Konzentration der Vernetzungsstellen zur Zeit t

c_∞ = Endkonzentration der Vernetzungsstellen bei unendlicher Reaktionszeit.

$k_c^{(n)}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante n-ter Ordnung

Experimentell lässt sich die Kinetik der Vulkanisationsreaktion ohne Berücksichtigung mechanistischer Zusammenhänge mit Hilfe der Vulkameterisotherme bestimmen, wobei die Proportionalität zwischen dem Schubmodul G und der Netzbogendichte gemäß der nachfolgenden Beziehung grundlegend ist:

$$G = \nu_e RT \quad (6.2)$$

mit R : Allgemeine Gaskonstante
 T : Absolute Temperatur
 ν_e : Netzbogendichte

Die formalkinetische Auswertung der Vernetzungsisothermen führt zur Inkubationszeit t_i , der Geschwindigkeitskonstanten k und zur Aktivierungsenergie E_A [35]. Diese Parameter lassen sich wie im Folgenden beschrieben aus experimentellen Daten evaluieren. Grundlage hierfür bildet die Registrierung des Drehmomentes S als Funktion der Reaktionszeit bei gegebener Temperatur. Es gilt:

$$S' = f(t) \quad (6.3)$$

wobei S' : Drehmoment der Vulkametermessung
 t : Reaktionszeit

Aus Gleichungen (3.7) und (3.8), und mit der Einführung einer dem relativen Vernetzungsgrad proportionalen Umsatzvariable x ergibt sich für das normierte Drehmoment zum Zeitpunkt t in einer rheologischer Messung folgende Beziehung:

$$S'_{norm.}(t) = \frac{S'_t - S'_{min}}{S'_{\infty} - S'_{min}} = x = \frac{c_t}{c_{\infty}} \quad (6.4)$$

wobei S'_t = Drehmoment zur Zeit t

S'_{min} = Drehmoment im Minimum der Vulkameterkurve

S'_{∞} = Drehmoment im Maximum bzw. im Plateau der Vulkameterkurve

c_t = Konzentration der Vernetzungsstellen zur Zeit t ,

c_{∞} = Endkonzentration der Vernetzungsstellen bei unendlicher Reaktionszeit.

Aus experimentellen Gründen wird anstelle von c_∞ für die maximal erreichbare Konzentration an Vernetzungsstellen auch c_{\max} eingesetzt, also lässt sich Gleichung (3.9) auch wie folgt formulieren:

$$S'_{norm.}(t) = \frac{S'_t - S'_{min}}{S'_{max} - S'_{min}} = x = \frac{c_t}{c_{max}} \quad (6.5)$$

Da das Vernetzungsmittel im Verlauf der Vernetzungsreaktion vollständig verbraucht wird, gilt im Allgemeinen für die Vulkanisationsreaktion folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{dx}{dt} = k^{(n)} \cdot (1-x)^n \quad (6.6)$$

Unter Einbeziehung von (3.10) ergibt sich für den Zusammenhang des normierten Drehmomentes und der Reaktionsgeschwindigkeit die folgende Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k^{(n)} \cdot \left(1 - \frac{S'_t - S'_{min}}{S'_{max} - S'_{min}}\right)^n \quad (6.7)$$

Durch Integration des Geschwindigkeitsgesetzes (3.12) erhält man im Fall einer Reaktion 1. Ordnung, also $n=1$, das Zeitgesetz, aus welchem sich die Inkubationszeit t_i berechnen lässt:

$$\log(1-x) = -\frac{1}{2,303} \cdot k^{(1)} \cdot (t - t_i) \quad (6.8)$$

wobei t_i = Inkubationszeit.

Ist die Reaktionsordnung $n \neq 1$ ergibt sich durch Integration entsprechend das nachfolgende Zeitgesetz:

$$\frac{1}{1-n} \cdot (1-x)^{1-n} = -k^{(n)} \cdot (t - t_i) + \frac{1}{1-n} \quad (6.9)$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (k) wird der Anstieg der Vernetzungsisotherme im Bereich von 10-90% des Maximums verwendet. Das Verfahren gliedert sich in folgende Schritte:

- Aufnahme der Vernetzungsisothermen $S'=f(t)$

- Bestimmung von Minimum S'_{\min} und Maximum S'_{\max}
- Bildung von Wertepaaren $S'_1, t_1; S'_2, t_2; S'_3, t_3; S'_n, t_n;$
- Berechnung von Wertepaaren $\log \left[\frac{S'_{\max} - S'_n}{S'_{\max} - S'_{\min}} \right], t_n$
- Auftragung der Wertepaare in Abhängigkeit der Zeit

Für verschiedene Reaktionsordnungen n bekommt man Kurven wie in Abbildung 6.1 zeigt.

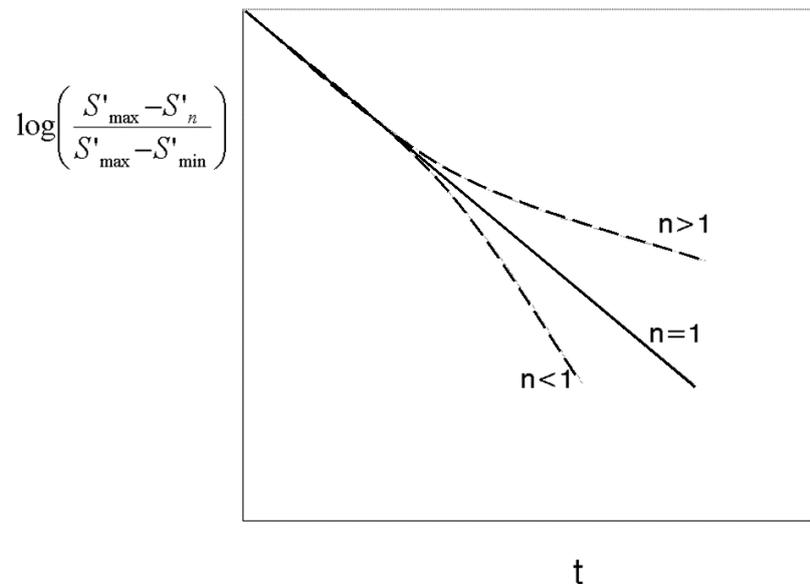


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Kurvenverlaufs für die Reaktionsordnung $n=1$, $n>1$, $n<1$

Hat die Reaktion eine Inkubationsphase, wird die logarithmierte Umsatzgerade dadurch auf der Zeitachse nach rechts verschoben. Die Inkubationszeit ist dann der Schnittpunkt der verlängerten logarithmierten Umsatzgeraden mit der Zeitachse. Die Auswertung von Vulkameterisothermen mit einem Zeitgesetz erster Ordnung ist geeignet, um die Vernetzungsgeschwindigkeit verschiedener Mischungen zu vergleichen.

Die Temperaturabhängigkeit der Vernetzungsgeschwindigkeit kann mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden und es folgt:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.10)$$

E_a : Aktivierungsenergie [kJ/mol]

R : Gaskonstante [J/(K mol)]

T: abs Temperatur [K]
k₀: Stossfaktor

Die logarithmierte Form der Gleichung (3.15) ergibt:

$$\ln(k) = \ln(k_0) + \left(-\frac{E_a}{RT} \right) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (6.11)$$

Die Aktivierungsenergie kann durch Auftragung der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen logarithmierten Geschwindigkeitskonstante gegen die inverse Temperatur aus der linearen Steigung der Gerade bestimmt werden. Der Achsenschnitt ergibt den Wert des Stossfaktors (k₀). Eine hohe Aktivierungsenergie bedeutet, dass sich die Vernetzungsgeschwindigkeit mit der Änderung der Temperatur ebenfalls stark ändert.

6.6. Alterungsbedingungen

6.6.1. Thermisch-oxidative Alterung

Die Vorgehensweise besteht in einer Lagerung von ca. 1 mm dicken Probekörpern im Umluftschrank bei 120°C von 0 bis 7 Tagen. Die Proben wurden auf ein Gitter gelegt und jeden Tag umgedreht.

6.6.2. Thermische Alterung

Die Vorgehensweise besteht in einer Lagerung von ca. 1 mm dicken Probekörpern im Umluftschrank in einer Stickstoffbombe bei 120°C von 0 bis 7 Tagen.

Die vulkanisierten Platten wurden erst in Vakuum gelagert, eine Woche lang. Das Vakuum wurde jeden Tag erneuert. Danach wurde die Bombe mit N₂ gefüllt und die geschlossene Bombe wurde im Umluftschrank gelagert.

6.6. Quellungsmessungen

Die Methode erfaßt letztlich die Summe aus der chemischen Vernetzungsdichte und des bereits im Rohpolymer vorliegende Verhakungsnetzwerks. Die SBR-Vulkanisate wurden bei Raumtemperatur in Toluol gequollen, wobei ein mittlerer χ -Parameter gültig für das System Toluol/SBR 1500 von 0,3150 (bezogen auf 28 °C) zunächst für alle Typen in der Auswertung verwendet wurde. Trotz eines gewissen Fehlers, sollte diese Annahme für vergleichende Aussagen anwendbar sein. Die Probengeometrie besteht aus runden Probekörpern mit einem Durchmesser von ca. 1 cm und einer Dicken von ca. 1 mm. Alle Messungen wurden mindestens als Dreifach-Bestimmungen durchgeführt. Das Quellmittel Toluol wurde jeweils nach 24 Stunden erneuert, der Gleichgewichtsquellgrad war in der Regel nach 72 Stunden erreicht.

6.7. Thiol-Amin Methode

Es werden aus dem gleichen Vulkanisat mehrere Probekörper gestanzt. Die Proben werden in drei Teile aufgeteilt. Bei dem ersten Teil der Proben wird die gesamte Netzbogendichte von 1 mm dicken Proben mittels Gleichgewichtsquellung in Toluol bestimmt. Die gesamte Netzbogendichte setzt sich aus mono-, di- und polysulfidischen Netzbögen zusammen. Ein anderer Teil der Proben wird gleichzeitig in n-Heptan gequollen und danach mit einer Lösung von i-Propanthiol (0,4 molar) und Piperidin (0,4 molar) in n-Heptan versetzt. In dieser Lösung erfolgt der selektive Abbau der polysulfidischen Netzknoten. Die Proben verbleiben in einer Stickstoffatmosphäre für 2 Stunden in dieser Reaktionslösung. Danach werden die Probekörper mehrere Stunden mit Petrolether gewaschen und schließlich im Vakuum zur Gewichtkonstanz getrocknet. Über Gleichgewichtsquellungsmessungen in Toluol wird anschließend die Netzbogendichte bestimmt. Aus der Differenz der Netzbogendichten vor und nach dem Abbau wird der Teil der polysulfidischen Netzbögen bestimmt. Der dritten Teil der Probekörper wird in eine 1 molare Lösung von 1-Hexanthiol in Piperidin (50 ml Reaktionslösung/ g Kautschuk) gegeben. Die Probekörper verbleiben 48 Stunden lang unter diese Lösung. Die Lösung wird zum Kochen gebracht mit einer Wasserstrahlvakuum. Danach wird das Vakuum abgeschaltet. In 48 Stunden werden quantitativ poly und disulfidischen Netzbögen abgebaut. Danach werden die Probekörper mehrere Stunden mit Petrolether gewaschen und schließlich im Vakuum zur Gewichtkonstanz getrocknet. Über Gleichgewichtsquellungsmessungen in Toluol wird anschließend die Netzbogendichte

bestimmt. In diesem Fall resultiert diese Netzbogendichte nur ausschließlich monosulfidischen Netzboögen. Aus der Differenz der Netzbogendichten nach der Reaktion mit i-Propan-Thiol und 1-Hexan-Thiol erhält man den Anteil an disulfidischen Netzbögen.

6.8. DSC Messungen

Die Messungen wurden mit einem MDSC Gerät von TA Instruments durchgeführt. Messungen mit der Differentialleistungskalorimetrie zur Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen wurden mit einer Heizrate von 10 °C/Minuten in einem Temperaturbereich von -150 °C bis 100°C gemessen. Die Einwaage der Proben beträgt ~10 mg.

6.9. NMR Relaxationsmessungen

Die Relaxationszeit T_2 beschreibt dabei den Zerfall der Kernmagnetisierung nach der Hahn-Echo (90° - 180° Puls) Anregung des Kernspinsystems. Als Signal wird die Magnetisierung über der Zeit $2 \cdot \tau$ aufgetragen. Die Relaxationszeiten (T_2) werden von diesem Signal durch eine Exponentielle Funktion ermittelt. Die Messungen wurden dreifach, bei 60°C durchgeführt.

6.10. FT-IR Spektren

Zur qualitativen Charakterisierung von Elastomeren wurde die IR-Spektroskopie mit einer speziellen Variante, der abgeschwächten Totalreflexion (ATR), angewandt. (Gerät: Nicolet Nexus). Bei der FT-IR Spektroskopie wird eine Dünnschnitt des Probenmaterials auf die eine Fläche eines Germanium-Kristalls gepresst. Vom reflektierten (abgeschwächten) Strahl lässt sich folglich, entsprechend der von Molekülen und Atomgruppierungen aufgenommenen Energie, ein Absorptionsspektrum registrieren. Dieses ist durch Banden (Signale) gekennzeichnet, die in Lage und Intensität für bestimmte Atomgruppierungen charakteristisch sind. Die Auswertung der Spektren erfolgt durch Interpretation bzw. mit Hilfe von Vergleichsspektren.

Die Polymere wurden trocken geschnitten. Das Schneiden wurde mit einem Kryo Ultramikrotom Ultracut EFC 4E Gerät von der Firma Reichert Jung durchgeführt. Die Messergeschwindigkeit war 3,5 mm/s. Für das Vorschneiden wurde ein Glasmesser und für das Schneiden ein Diamantmesser angewendet. Die Schnitte wurden mit einem Wimper auf ein KBr Kristall aufgelegt

6.11. Charakterisierung der Reißdehnung und Bruchspannung

Die Bestimmung der Reißdehnung und der Bruchspannung wurde gemäß folgenden Parametern im Zugversuch durchgeführt:

Zugmaschine: Zwick 1445
Zuggeschwindigkeit: 10 mm /Min
Vorkraft: 0,5 N Vorkraft
Probengeometrie: S 2 Stäbe, 1mm dick

6.12. IRHD Mikrohärtemessungen

Die Mikrohärtemessungen wurden nach der ISO 48 und DIN 53 519 Normen mit einem Härtemessgerät FRANK 38 230 durchgeführt.

7. Literatur

- [1] Bayer Handbuch für die Gummi-Industrie
- [2] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 14 Aufl., (1990)
- [3] W. Kleemann, K. Weber, Formeln und Tabellen für die Elastomerverarbeitung
- [4] K.C. Baranwal, H.L. Stephens, Basic Elastomer Technology, Rubber Division, American Chemical Society, Akron, 2001
- [5] H. Batzer, Polymere Werkstoffe, Georg Thieme Verlag Stuttgart Kautschuk und Gummi, 1984, New York
- [6] J. E. Mark, B. Erman, F. E. Eirich (Eds) aus Science and Technology of Rubber 2. Aufl. Academic Press Inc San Diego (1994)
- [7] D. Barnard and P. M. Lewis in Natural Rubber Science and Technology
- [8] G. Scott, RCT 58, 269, (1985)
- [9] P. M. Lewis NR Technol. 17, 4, (1986)
- [10] R. I. Barker, B. Sullivan, R. W. Wise, in Basic Elastomer Technology 1. Aufl. (2001) Ohio
- [11] N. J. Morrison, M. Porter RCT 57, 58, (1984)
- [12] Z. Bartha, Gumiipari Kezikönyv, S 184, 1. Aufl Budapest (1988)
- [13] C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman, Cox, RCT, 43, 572, (1970)
- [14] C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman RCT, 45, 467 (1972)
- [15] M.L. Studebacker, Rubber Chem. Technol., 43, 624, (1970)
- [16] G. C. Moore, A. A. Watson, J. Appl. Polym. Sci. 8, 581, (1964)
- [17] D. S. Campbell, J. Appl. Polym. Sci. 13, 1013, (1969)
- [18] D. S. Campbell, A. V. Chapman J. Nat Rubb. Res. 5, 246 (1990)
- [19] T.D. Skinner, RCT, 45, 182 (1972)
- [20] J. L. Koenig, M.A. Rana, RCT, 66, 242, (1993)
- [21] A. D. Roberts Natural Rubber Science and Technology, Oxford University Press, 1988
- [22] AIF Bericht (2042), R.H. Schuster, M. Säwe 2001
- [23] M.L. Studebacker, L. G. Nabors, Rubber Chem. Technol., 32, 941, (1959)
- [24] C. T. Loo, Porc Int. Rub. Conf. 31. 1975.
- [25] N.J. Morrison, RCT, 57, 97, (1984)
- [26] J. F. Sanders, J. D. Ferry, R. H. Valentine, J. Polym. Sci. Phys Ed. 6, 967, (1968)
- [27] J. Bühring Doktorarbeit, Köln (1995)
- [28] L. D. Loan, RCT 40, 149, (1967)

-
- [29] M. Porter in „The Chemistry of Sulfides“ A. V. Tobolski (Ed.) Interscience Publisher, New York (1968)
- [30] W. Gronski, U. Hoffmann, G. Simon, A. Wultzer, E. Straube, Rubber Chem. Technol. 65 (1992) 63
- [31] J.I. Cunneen, R. M. Russell, Rubber Chem. Technol. 43, 1215, (1970)
- [32] E. C. Gregg Jr, S.E. Katrenick, RCT 43, 549, (1970)
- [33] Ysajev, Levin, Tukachinsky, Schworm, RCT, 69, 92, (1996)
- [34] J. Hahn, M. Runk, M. Schollmeyer, U. Theimer, E. Walter, KGK 51, 206, (1998)
- [35] DIN 53 529 (1972)
- [36] W. Scheele, KGK, 18,138, (1965)
- [37] C.E. Anagnostopoulos, A.Y. Coran, H. R. Gamrath, J. Appl. Polym. Sci., 4,181, (1960)
- [38] P. J. Flory, J. Rehner Jr, J. Chem Soc. 11, 512, (1943)
- [39] W. Kuhn. Koll.Z. 2, 68, (1934)
- [40] M. Mooney, J. Appl. Phys. 11, 582, (1940)
- [41] R. S. Rivlin, Phil. Trans. Roy. Sci. 241, 379, (1948)
- [42] W. Gronski, U. Hoffmann, G. Simon, A. Wutzler, E. Straube, Rubber Chem. Technol. 65 (1992) 63
- [43] V. M. Litvinov, A. A. Dias, Macromolecules 34 (2001) 4051 - 4060
- [44] V. D. Fedotov, H. Schneider: "NMR 21, Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR-Methods", Springer Verlag Berlin Heidelberg 1981
- [45] W. Kuhn, Angewandte Chemie 102 (1990) 1
- [46] K. Baumann, W. Gronski, Macromolecules 25 (1992) 3624
- [47] K. H. Nordsiek, J. Wolpers, Kautsch. Gummi Kunststoffe 45 (1992) 791
- [48] M. Knörger, U. Heuert, H. Schneider, P. Barth, W. Kuhn, Spatially resolved and integral NMR investigation of the aging process of carbon black filled natural rubber, Polymer Bulletin 38 (1997) 101
- [49] W. Kuhn, P. Barth, S. Hafner, G. Simon, H. Schneider, Macromolecules 27 (1994) 5773
- [50] H. Menge, S. Hotopf, H. Schneider, Kautschuk Gummi Kunststoffe 50 (1997) 268
- [51] G. C. Moore, B. R. Trego, J. Appl. Polym. Sci., 8, 1957, (1964)
- [52] G. C. Moore, B. R. Trego, Tetrahedron, 18, 205, (1962)
- [53] H. I. Jacobsen, R. G. Harvey, E. V. Jensen, J. Am Chem. Soc. 77, 6064, (1955)
- [54] D. S. Campbell, B. Saville, Porc. Int. Rubber Conf. 1 (1967)
- [55] D. S. Campbell, RCT 43, 210, (1970)
- [56] W. C. Warner, RCT, 67, 559, (1994)
- [57] Gui-Yang Li, J. L. Koenig, RCT, 78, 355, (2005)
- [58] G. Scott, Rubber Chem. Technol. 58 (1984) 269

-
- [59] E. J. Blackman, E. B. McCall, *Rubber Chem. Technol.* 43 (1970) 651
- [60] C. R. Parks, O. Lorenz, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 2(4), (1963) 279
- [61] P. M. Norling, *Rubber Chem. Technol.* 38 (1965) 1198
- [62] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 108
- [63] P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* 11 (1945) 521
- [64] K. Ono, A. Kaeriyama, K. Murakami, *RCT*, 50, 43, (1977)
- [65] S.A. Pushpa, P. Goonetilleke, N.C. Billingham, *Rubber Chem. Technol.* 68 (1995) 705
- [66] P. J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. van Duin, W. J. Mc Gill, *RCT*, 70, 368, (1997)
- [67] Dr. J. Weidenhaupt, Dr. H. Buding, W. Jeske, *GAK* 55, 9/2002, 580
- [68] A. Hoff, S. Jacobson, *Journal of Appl. Polym. Science*, 27, 2539-2551 (1982)
- [69] Zhao, Hamed, *RCT*, 72, 721, (1999)
- [70] R. A. Pett, R. J. Tabar, *RCT* 51, 1, (1978)
- [71] D. Brück, St. David, Dormagen, *KGK* 47, 10 (1994)
- [72] T.C.P. Lee, S.H. Morrell, *Rubber Chem. Technol.* 43 (1973) 483
- [73] D.J. Burlett *Rubber Chem. Technol.* 72 (1999) 165
- [74] C. Wrana, *Physikalische Eigenschaften von Polymeren*, Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, 2005
- [75] V. Yu. Levin, S. H. Kim, A. I. Isayev, J. Massey, E. von Meerwall, *Rubber Chem. Technol.* 69, 104, (1996)
- [76] A. Santhosh Aprem, Kuruvilla, Sabu Thomas, *RCT*, 78, 458, (2005)
- [77] M.R. Krejsa, J. L. Koenig, *RCT*, 66, 376, (1993)
- [78] K. H. Nordsiek, J. Wolpers, *KGK*, 45, 791, (1992)
- [79] M. A. Sharaf, J. E. Mark, *RCT* 53, 982, (1980)
- [80] Mott, Roland, *RCT*, 74, 79, (2001)
- [81] Güntzler, Böck, *IR-Spektroskopie*, 2.Aufl. Weinheim, 1983
- [82] H. Menge, S. Hotopf, H. Schneider, *KGK* 50 (1997) 268
- [83] South, Case, Reifsnider, *RCT*, 76, 785 (2003)
- [84] DIN 53504 Zugversuch
- [85] G. Knobloch, *KGK* 56, 304 (2003)
- [86] J. L. Morand, *RCT*, 50, 373, (1977)
- [87] P. P. Nicholas, *RCT*, 55, 1499, (1982)
- [88] G. Scott, *Chemistry and Industry*, 271 (1963)
- [89] Hofmann, *Rubber Technology Handbook*, New York, 1989
- [90] Knörger, H. Heuert, H. Menge, H. Schneider, *Die Angewandete Makromolekulare Chemie* 261/262, 123-133, (1998)
- [91] J.H. Botkin, P. Solera, *Stabilizer Selection Guidelines 2001*, Ciba Specialty Chemistry
- [92] Ambelang, Kline, Lorenz, Parks, Wadelin, *RCT*, 36, 1497, (1963)

- [93] W. Kuhn, Optimierung von Vulkanisationsprozessen und Schadenanalyse mittels NMR Vernetzungsspektrometer, Conference KHK, Hannover, 2002
- [94] W. Kuhn, Conference KHK, Hannover, 2004
- [95] E. Peregi, U. Giese, Influence of the oxidative and thermal ageing on the crosslinkdensity and on the crosslinkstructure Poster 2002 KHK, Hannover
- [96] E. Peregi, B. Huneke, U. Giese, Th. Alshuth, M. Klüppel, Impact of polymer type and crosslinking structure on thermal aging properties of polymer Poster 2004 KHK, Hannover
- [97] E. Peregi, U. Giese, W. Kuhn, Practical application of NMR relaxation time methode, Vortrag KHK 2004, Hannover
- [98] E. Peregi, U. Giese, W. Kuhn, R. H. Schuster, The Influence of Dynamical load on sulfur crosslinked Elastomers, Poster on the South Brazilien Rubber Conference, 2003.

Lebenslauf

Schule:

1991-1995 JATE SÁGVÁRI Endre Gyakorló Gimnázium Szeged - französische Klasse
1995 Abitur in dem JATE SÁGVÁRI Endre Gyakorló Gimnázium Szeged
französische Klasse (C-23/1995)

Studium:

1995-2000 Studium an der Universität Szeged (SZTE) Naturwissenschaft, Chemie
2000 Diplom in Chemie (314 / 2000)

Beruflicher Werdegang:

1998/99 Projektarbeit an der Universität Szeged (Ungarn)
Untersuchung der kanzerogenen Wirkung von
Zinnorganometallkomplexen auf DNS-Moleküle
Präparation halbleitender Nanopartikel in Mikroemulsionen

12/99 NATO Stipendium drei Monate an der Universität Namur (Belgien)
Präparation halbleitender Nanopartikel in Mikroemulsionen

18.09.2000.1.1 Phoenix Rubber Factory in Ungarn als Entwicklungsingenieurin
Produktentwicklung Speziälschläuche

01/2002-03/2006 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie als Dipl.-Chemikerin
Untersuchung der Kautschuke

Seit 02.05.2006 Ciba Specialty Chemicals
Sen. Application Spezialist (Stabilisierung von Polymere)

Publikationen

- 1.) E. Peregi, U. Giese, Influence of the oxidative and thermal ageing on the crosslink density and on the crosslink structure Poster 2002 KHK, Hannover
- 2.) E. Peregi, B. Huneke, U. Giese, Th. Alshuth, M. Klüppel, Impact of polymer type and crosslinking structure on thermal aging properties of polymer Poster Tagungsband 2004 KHK, Hannover
- 3.) E. Peregi, U. Giese, W. Kuhn, Practical application of NMR relaxation time methode, Vortrag Tagungsband KHK 2004, Hannover
- 4.) E. Peregi, M. Gerster, Ch. Fagouri, Novel Coupling agent for silica filled rubber compounds with improved processability, Conference: 11th International Seminar on Elastomers, Freiburg, Germany 2007 Tagungsband
- 5.) W. Kuhn, E. Peregi, U. Giese, Quality assurance of Elastomers by investigation of molecular dynamics of the hydrocarbon backbone using nuclear magnetic resonance Brazilien
- 6.) E. Peregi, U. Giese, W. Kuhn, R. H. Schuster, The Influence of Dynamical load on sulfur crosslinked Elastomers, Poster on the South Brazilien Rubber Conference, 2003.
- 7.) M. Gerster, Ch. Fagouri, E. Peregi, Tire Society applied: Novel Coupling Agents for Silica-filled Rubbers with Superior Processing Safety and Improved Hysteresis of the Vulcanizates" Tire Society
- 8.) W. Kuhn, U. Giese, E. Peregi, Automotive Elastomers Conference, 2003 Cleveland Crosslink density NMR- A new tool for Quality assurance in rubber industry
- 9.) W. Kuhn, E. Peregi, U. Giese, Physik der Elastomerreibung auf rauen Oberflächen und Traktionseigenschaften von Reifen, 2nd Brazilian Seminar of Thermoplastic Rubber and TPV in Sao Paulo, 2005.
- 10.) E. Peregi, U. Giese, R. H. Schuster, Chemische Untersuchungen zum Ermüdungsverhalten von schwefelvernetzten Elastomeren, 5. DKG Forschungsprojektepräsentation, Fulda, 2005.
- 11.) E. Peregi, U. Giese, R. H. Schuster, W. Kuhn, Untersuchungen zu Alterungsvorgängen an Elastomeren mit der NMR-Relaxationszeit-Messmethode, Im Vorbereitung für das Kautsch. Gummi Kunstst.
- 12.) W. Kuhn, Z. Fei, S. Zhao, E. Peregi, U. Giese, R. H. Schuster, Crosslink density characterization and quality control of elastomers using NMR relaxation parameters, 11th International Seminar on Elastomers, Freiburg, Germany 2007 Tagungsband
- 13.) W. Kuhn, U. Giese, E. Peregi, Crosslink density NMR- A new tool for Quality assurance in rubber industry, International Tire Exhibition and Conference, Cleveland, OH, 2004

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass diese Dissertation selbständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dssertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Huningue, den 28.12.2007.

Eva Peregi