

Untersuchungen zur Phasenanbindung von vernetzenden Elastomersystemen

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Philipp Steffen Zutavern

geboren am 17. März 1966
in Freiburg i. Br.

1996

Abstract

Untersuchungen zur Phasenanbindung vernetzender Elastomersysteme

Philipp Zutavern, Dissertation Universität Hannover 1996

In der Zeit des steigenden Umweltbewußtseins und der Gewißheit, weltweit nur auf eine begrenzte Menge an fossilen organischen Rohstoffen zurückgreifen zu können, gewinnt die Frage der Wiederverwertung der elastomeren Werkstoffe zunehmend an Bedeutung. Die Rückgewinnung der Rohstoffe ist aufgrund der irreversiblen Vernetzung der Kautschukmatrix nur schwer möglich. Ein Ansatz zur Lösung der Problematik liegt in der Verwendung von Altgummi in feinerkleinertem Zustand in Form von Gummimehl. Bei Werkstoffen, die durch Covulkanisation bereits vernetzter Elastomere an eine Frischkautschukmatrix hergestellt werden, werden die mangelhaften mechanischen Eigenschaften meist als eine Folge ungenügender Phasenanbindung angesehen.

Da eine direkte Bestimmung der Belastbarkeit der Phasengrenze an den mikroskopisch kleinen Mehlpartikeln nicht möglich ist, wird in dieser Dissertation ein Verfahren basierend auf dem T-Peel-Test vorgestellt, mit dem die Phasenanbindung vorvernetzter Elastomere an eine Frischmischung untersucht werden kann. Hierzu sind einige Modifikationen der Meßgeometrie notwendig. Aus dem Modellversuch wird als Maß für die maximal zwischen Elastomer und Mischung wirksamen Kräfte die Peelenergie erhalten. Bei der Durchführung der Experimente fällt auf, daß die optische Beurteilung der Reißflächen im Zusammenhang mit den experimentell bestimmten Peelenergien sehr wichtig ist.

An der Phasengrenze zwischen verschiedenen hoch vernetzten SBR(23)-Elastomeren und mehreren SBR(23)-Mischungen wird Diffusion der Vernetzungskemikalien nachgewiesen. Über mikroskopische Aufnahmen und Bestimmungen der Mikrohärtten wird gezeigt, daß sich eine übervernetzte Phasengrenzschicht zwischen Elastomer und vernetzter Mischung ausbildet, die die Verschlechterung der Brucheigenschaften verursacht. Die übervernetzte Phasengrenzschicht entsteht innerhalb des Elastomers, während die vernetzte Mischung auf der gegenüberliegenden Seite der Phasengrenze geringere Vernetzungsdichten aufweist. Weiterhin wird durch Verwendung unterschiedlich hoch vernetzter SBR(23)-Elastomere gezeigt, daß je höher die anfängliche Vernetzungsdichte des Elastomers ist, um so weniger Vernetzungskemikalien in das Elastomer diffundieren müssen, um eine Übervernetzung der Phasengrenzschicht zu bewirken.

Die Phasenanbindung wird durch die Kautschukverträglichkeit beeinflusst. Es wird eine deutliche Zunahme der Peelenergie und damit auch der Phasenanbindung mit steigender Polymerverträglichkeit registriert. Bezüglich der Phasenanbindung einer Mischung an ein SBR(23)-Elastomer wird folgende Reihung erhalten:

SBR > trans-1,4-BR ; cis-1,4-BR > NR > EPDM > NBR.

Elastomere unterliegen bei hohen Temperaturen an Luftsauerstoff einer deutlichen Alterung, die sich sowohl in Kettenabbau mit Bildung polarer Endgruppen als auch in einer Erhöhung der Vernetzungsdichte bemerkbar macht. Dadurch sinkt die Peelenergie verglichen mit den nicht-gealterten Elastomeren auf ein geringeres Niveau ab. Eine Temperaturerhöhung im Hochvakuum beeinflusst die resultierende Peelenergie nicht in diesem Maße.

Die Untersuchungen zur Verifizierung der Ergebnisse mit Hilfe eines SBR(23)-Modellmehles werden an gummimehlgefüllten Werkkörpern verschiedener Matrices (SBR(23), cis-1,4-BR, NR, EPDM, NBR) durchgeführt. Aufgrund des unterschiedlichen mechanischen Verhaltens der Matrixmischungen ist eine Quantifizierung der Differenz in den Bruchspannungen bedingt durch die unterschiedlichen Verträglichkeiten jedoch nicht zu erreichen. Qualitativ läßt sich jedoch festhalten, daß sich eine vermehrte Unverträglichkeit der Polymere durch Vakuolenbildung, d.h. Ablöseerscheinungen in der Nähe der Phasengrenze (auf der Seite der Matrix), direkt an der Phasengrenze oder innerhalb der Phasengrenzschicht, auswirkt. Hierdurch wird die Bruchspannung eines gummimehlgefüllten Werkkörpers abgesenkt. Die im Peel-Test gefundene Abhängigkeit der Phasenanbindung von der Kautschukverträglichkeit kann demnach auch im Zug-Dehnungs-Experiment beobachtet werden.