

**Quantitative Investigations of Rubber Blend Compatibility and
Transport Phenomena in Rubbers influenced
by the Chemical Structure of the Low Molecular Components**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Ing. **Cristina Rosca**

geboren am 26.04.1976 in Avrig, Rumänien

Hannover 2006

Abstract

Quantitative Investigations of Rubber Blend Compatibility and Transport Phenomena in Rubbers influenced by the Chemical Structure of the Low Molecular Components

Cristina Rosca, Dissertation, University of Hannover, 2006

Modern rubber products are multicomponent systems. In order to optimise the properties of this system, it is important to characterize each component of the recipe to obtain further knowledge about the effect of additives in rubber. The amount and the type of each component influence the final properties of the compound.

In this work the phase morphology of NR-based blends in relation to the polarity of the second blend constituents (NBR, SBR with varying vinyl content, epoxidized NR and SBR) was investigated. The polymers were thermodynamically characterized by their solubility parameter. The phase morphology was determined by employing dynamic-mechanical spectroscopy and transmission-electron-microscopy (TEM). It was shown that the domain size of the minor constituent increases linearly with interfacial tension. The degree of compatibility was classified by the solubility parameter difference and in addition using the T_g shift and the half width of the damping maxima. The phase inversion region is determined from the stepwise increase in the loss modulus.

Model processing aids with well-defined molecular structure (alcohols, acids and esters derived from C_{12} - and C_{18} -hydrocarbons) were investigated in SBR for the plasticizing efficiency at low temperatures, the solubility and the viscoelastic properties of the rubber mixes. The influence of the molecular weight and the functional group on solubility in rubber was investigated by means of swelling. It was discussed the influence of additives on plateau modulus G_N^0 and the reptation time τ_{rep} by viscoelastic analysis.

The diffusion process of a homologous series of phthalates (DMP, DEP, DBP, DOP and DDP) in different nitrile rubbers (NBR), hydrogenated nitrile rubber (HNBR) and styrene butadiene rubbers (SBR) was investigated by using two methods based on FT-IR Spectroscopy, namely the macroscopical "time-lag" method and the microscopical "concentration-distance" analysis. Within the homologous series of the phthalates the diffusion coefficient demonstrates significant structure-property relationships concerning (i) the chain length of the alkyl groups of the phthalates, (ii) the content of nitrile groups in the matrix, (iii) the unsaturation of the rubber and (iv) the crosslinking density of the matrix.

An automatic permeation apparatus was built in order to measure the permeation rate and the diffusion coefficient in rubber mixes. The influence of the constitution and the type of polymer, the crosslinking density of the rubber matrix, the dispersion and distribution of the filler as well as the effect of the morphology of the rubber blends on permeation and diffusion processes was discussed.

Keywords: Compatibility, solubility, phase morphology, plasticizing efficiency, diffusion, permeation

Abstract

Quantitative Untersuchungen zur Verträglichkeit von Kautschukverschnitten und Einfluß der Chemischen Struktur niedermolekularer Komponenten auf Transportphänomene in Kautschuken

Cristina Rosca, Dissertation, Universität Hannover, 2006

Kautschukmischungen sind komplexe Vielstoffsysteme. Um eine effiziente Eigenschaftsoptimierung vorzunehmen, sind eine möglichst komplette Charakterisierung der einzelnen Komponenten einer Kautschukmischung und eine weitgehende Kenntnis von Auswirkung auf die Additive in Kautschuk die nötige Voraussetzung. Die Menge und Art jede Einzelkomponenten tragen zum gesamten Eigenschaftsbild bei.

In dieser Dissertation wurde die Phasenmorphologie von NR Verschnitten in Abhängigkeit von der Polarität der Verschnittkomponenten untersucht. Als Verschnittkomponenten wurden hierbei NBR, SBR-Typen mit unterschiedlichem Vinylgehalt, sowie epoxidierter NR und epoxidierter SBR eingesetzt. Sämtliche Kautschuke wurden thermodynamisch anhand des Löslichkeitsparameters charakterisiert. Die Phasenmorphologie wurde mit Hilfe von dynamisch-mechanischer Spektroskopie und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) untersucht. Der Grad der Verträglichkeit wurde zusätzlich zur Differenz der Löslichkeitsparameter über die T_g -Verschiebung und die Verbreiterung des Dämpfungssignals beschrieben.

Modell-Verarbeitungshilfsmittel mit definierter molekularer Struktur (Alkohole, Säuren und Ester von C_{12} - und C_{18} -Kohlenwasserstoffen) wurden in SBR auf ihre Weichmacherwirksamkeit, Löslichkeit und viskoelastische Effekte untersucht. Die Löslichkeit der Stoffe wurde bei tiefen Temperaturen thermoanalytisch untersucht. Der Einfluss der Molmasse als auch der funktionellen Gruppe des Verarbeitungshilfsmittel auf die Löslichkeit wurde mittels Quellungsmessungen durchgeführt. Durch Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens wurde der Einfluss der Modell-Verarbeitungshilfsmittel auf den Plateaumodul G_N und die charakteristische Relaxationszeit diskutiert.

Der Diffusionsprozess einer homologen Reihe von Phthalaten (DMP, DEP, DBP, DOP und DDP) wurde in verschiedenen Nitrilkautschuken (NBR), in hydriertem Nitrilkautschuk (HNBR) und Styrol-Butadienkautschuken (SBR) mit Hilfe von zwei FT-IR-spektroskopischen Methoden untersucht, nämlich mit der makroskopischen "Durchbruch" - Methode und der mikroskopischen "Konzentrations-Weg" Analyse. Durch Untersuchungen der Transportprozesse von Phthalaten wurden die Einflüsse (i) der Länge der Alkylreste (ii) des Gehaltes an Nitrilgruppen in der Kautschukmatrix und (iii) dem Gehalt an Doppelbindungen, sowie (iv) der Vernetzungsdichte der Matrix auf die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt.

Ein Schwerpunkt war dabei der Aufbau einer automatisierten Permeationsapparatur zur Bestimmung der Permeationsrate wie auch des Diffusionskoeffizienten. Im Besonderen ist der Einfluss von Polymertyp und dessen Mikrostruktur, der Vernetzung, der Füllstoffe und deren Dispersion und Distribution, sowie die Auswirkungen der Morphologie im Fall von Polymerverschnitten zu untersuchen.

Schlüsselwörter: Verträglichkeit, Löslichkeit, Phasenmorphologie, Weichmacherwirkung, Diffusion, Permeation

The following works are part of this thesis and were presented at different conferences:

Posters:

„Impact of Vinyl Groups on the Morphology of NR-SSBR by Dynamic-Mechanical Analysis“

C. Rosca, J. Ziegler, J. Meier, G. N. Bandur, R. H. Schuster

5. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, 30.10.-01.11.2002, Hannover, Germany

„Diffusion of accelerators in rubber compounds“,

C. Rosca, U. Giese, T. Früh

South Brazilian Rubber Conference, 28.09.-01.10.2003, Porto Alegre, Brazil

„Diffusion of additives in rubbers“

C. Rosca, U. Giese, R. H. Schuster

International Rubber Conference 2004, 30.06.-03.07.2004, Moscow, Russland

„Diffusion of Dithiophosphates in Rubber Compounds“

C. Rosca, U. Giese, R. H. Schuster, I. Manovicu, T. Früh

Junior EUROMAT, 06.09.-10.09.2004, Lausanne, Switzerland

„Permeability of elastomers“

C. Rosca, U. Giese, R. H. Schuster, I. Manovicu

6. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, 10.11.-13.11.2004, Hannover, Germany

„Influence of additives on processing properties of elastomers“

C. Rosca, J. Meier, R. H. Schuster, L. Steger

6. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, 10.11.-13.11.2004, Hannover, Germany

„Evaluation of permeation behaviour of fluids through polymer membranes“

C. Rosca, U. Giese, R. H. Schuster, I. Manovicu

X. International Macromolecular Colloquium, 10.04.-13.04.2005, Gramado, Brazil

Oral presentations:

„Diffusion und Verteilung von Dithiophosphaten“

C. Rosca, U. Giese, R. H. Schuster,

DKG-Tagung Rheinland Westfalen, 24.03.-25.03.2004, Bad Neuenahr-Ahrweiler, Germany

„Study of phase morphology in blends of natural rubber“

C. Rosca, T. Rocha, R. H. Schuster

Simposio Latinoamericano de Polimeros 2004, 12.07.-16.07 2004, Valencia, Spanien

„Additives Influence on Elastomers Properties“

C. Rosca, R. H. Schuster

10th International Seminar on Elastomers, 05.04.-08.04 2005, Rio de Janeiro, Brazil

„Permeationsdichtigkeit von Elastomeren“

C. Rosca, U. Giese, R. H. Schuster

DKG Forschungsprojektepräsentation, 20.04.2005, Fulda, Germany

Publications:

„Influence of polymer polarity on phase morphology of NR-blends“

T. Rocha, C. Rosca, J. Ziegler, R. H. Schuster

Kautschuk Gummi Kunststoffe, **1/2**, (2005) 22.

„Study of Plasticizing Efficiency and Viscoelastic Effects of Processing aid in S-SBR“

C. Rosca, R. H. Schuster

Kautschuk Gummi Kunststoffe, **12**, (2005) 662.

„Investigation of Diffusion of Phthalates in Nitrile Rubber“

C. Rosca, U. Giese, R. H. Schuster

Kautschuk Gummi Kunststoffe, **3** (2006) 86.