

Qualitative und Quantitative Untersuchungen zur thermisch-oxidativen Alterung von Kautschuken mittels Chemilumineszenz

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

M.Sc. Marcus Ardian Santoso

geboren am 30.03.1980 in Semarang (Indonesien)

2011

Referent: Prof. Dr. Robert H. Schuster

Koreferent: Prof. Dr. Ulrich Giese

Tag der Promotion: 13. September 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2005 bis September 2008 am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK) in Hannover unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Robert H. Schuster und Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese angefertigt.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden publiziert:

M. Santoso, U. Giese, R. H. Schuster
Thermal-oxidation of rubber – characterization by chemiluminescence
Kautschuk Gummi Kunstst. **60**. 2007. 192

M. Santoso, U. Giese, R. H. Schuster
Investigations on the initial stage of ageing of tire rubbers by chemiluminescence spectroscopy
Rubber Chem. Technol. **80**. 2007. 762

M. Santoso, Y. N. Torrejon, U. Giese, R. H. Schuster
Untersuchung thermischer und oxidativer Alterungsprozesse von Elastomeren mit Chemilumineszenz – Verbrauch von p-Phenylendiaminen
Kautschuk Gummi. Kunstst. **61**. 2008. 306

M. Santoso, S. Ronan, T. Alshuth, U. Giese, R. H. Schuster
The impact of chain oxidation on stress relaxation of NR-elastomers and life time prediction
Kautschuk Gummi Kunstst. **62**. 2009. 182

C. K. Santin, M. M. Jacobi, R. H. Schuster, M. Santoso
Thermal behavior of partially hydrogenated polydienes by p-toluenesulfonylhydrazide
J. Therm. Anal. Calorim. **101**. 2010. 273

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden präsentiert:

M. Santoso, U. Giese, R. H. Schuster
A new approach to characterize thermo-oxidative ageing mechanism of rubber materials by chemiluminescence
Junior European Material Scientist, Lausanne (Schweiz) 2006 (Poster)

M. Santoso, U. Giese, R. H. Schuster
Characterization of thermal oxidation ageing process of rubber material by chemiluminescence
7. Kautschuk Herbst Kolloquium, Hannover, 2006 (Poster)

M. Santoso, U. Giese, R. H. Schuster
Characterization of the thermal oxidation ageing process of polydienes using chemiluminescence method
International Macromolecular Colloquium, Gramado (Brasilien) 2007 (Vortrag)

M. Santoso, U. Giese, R. H. Schuster

Chemilumineszenz als eine Methode zur Charakterisierung thermisch-oxidativer Alterungsprozesse von Synthetikautschuk

Symposium Synthese Kautschuk, Schkopau, 28. Juni 2007 (Poster)

M. Santoso, S. Ronan, T. Alshuth, U. Giese, R. H. Schuster

The Impact of Chain Oxidation on Stress Relaxation of Elastomers and Lifetime Prediction

11. International Seminar on Elastomers, Freiburg, 23.-27. September 2007 (Vortrag)

M. Santoso, U. Giese, R. H. Schuster

Untersuchung thermischer und oxidativer Schädigung von Elastomeren mit Chemiluminescence

DKG Forschungs-Projekte-Präsentation, Fulda, 28. Februar 2008 (Vortrag)

S. Ronan, M. Santoso, T. Alshuth, U. Giese, S. Jerrams, R. H. Schuster

The effect of thermal oxidation on the stress relaxation of natural rubber and life time prediction

8. Kautschuk Herbst Kolloquium, Hannover, 26.-28. November 2008 (Poster)

Erklärung

Hierdurch erkläre ich, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, im September 2011

Marcus Ardian Santoso

Danksagung

Vielen Dank an Prof. Dr. Robert H. Schuster für die Betreuung, die Unterstützung, die vielen hilfreichen Hinweise und Denkanstöße. Die vielen Diskussionen, Anregungen und wertvolle Gespräche sind nicht nur für diese Arbeit sondern auch für meine wissenschaftliche Anschauung und Lebensweisheit sehr gedeihlich.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese danke ich für die Überlassung des Themas, die Betreuung, sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen in die Durchführung dieser Arbeit.

Ich danke ganz herzlich Frau Prof. Dr. Carla Vogt für die freundliche Übernahme der Drittprüferin.

Der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft e. V. in Frankfurt am Main gebührt der Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Georg Körner danke ich für die offene Tür und die vielen wissenschaftlichen Anregungen und Diskussionen.

Dem Laborteam der Abteilung Elastomerchemie und der Abteilung Werkstoffentwicklung im DIK: Burkhard Matschke, Silvia Bauder, Monika Schirmer, Bärbel Schwiedland, Ramona Maaß, Viktor Habermehl, Joachim Heier und Jürgen Hamann möchte ich für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung meine Dankbarkeit ausdrücken.

Herrn Dr. Thomas Alshuth, Frau Karin Hanne, Frau Marion Rathing, sowie den lieben Kollegen: Dr. Cristian Oprisoni, Dr. Stephan Ronan, Dr. Rainer Klauke, Dr. German Lucas, Dr. Joseph Gnanamani, Dr. Luciano Ribichini, Torsten Thust, Fabian Kurzidim, Mareike Hess, Maike Oehlerking, Corinna Schwarzendahl, Mathias Zabel, Luciane Klafke, Michael Freund, Yolanda Navarro-Torrejon, Anja Misiun, Markus Möwes, Matthias Lückmann, Cihan Kaplan, Denisa Bellusova danke ich für die hilfreiche Unterstützung in den lebhaften Zeiten im DIK und für viele lustige Stunden in Hannover.

Ein ganz großer und besonderer Dank gilt meiner ganzen Familie in Indonesien und in Deutschland, besonders meinen Eltern, für den unermüdlichen Rückhalt bei all meinen Vorhaben und ihren Glauben an mich. Felicia, dir danke ich für deine unendliche Liebe und Geduld, deine tatkräftige Unterstützung und die schönen Stunden mit dir.

Zusammenfassung

Die Lebensdauer von Elastomeren auf Basis von Polydienen wird maßgeblich durch thermisch-oxidative Alterungsprozesse bestimmt. Um die zeitabhängige Funktionsfähigkeit und Lebensdauer von Elastomeren richtig einzuschätzen und verbessern zu können besteht deshalb großes Interesse an der Charakterisierung der Kinetik und an mechanistischen Erkenntnissen zur oxidativen Alterung. Dafür wird in dieser Arbeit die im Bereich der Elastomere selten eingesetzte Messmethode der Chemilumineszenz (CL) eingesetzt. Die Methode nutzt die Emission von Lichtquanten, welche im Verlaufe der Oxidation von Polymeren durch intermediär gebildete Spezies entstehen. Die emittierte Lichtintensität ist mit der Konzentration der betreffenden Spezies im angeregten Zustand proportional. Daher kann sowohl der Anfangszustand als auch der Verlauf der oxidativen Prozesse über dieses Prinzip erfasst werden. Mit der Methode kann die Stabilität eines Polymers durch den OIT-Wert (*oxidation induction time*) quantitativ ermittelt und die Kinetik der Oxidationsreaktion festgestellt werden.

Der Effekt der Struktur und des chemischen Aufbaus auf die thermisch-oxidative Reaktion wurde durch CL-Messungen an ausgewählten Modellverbindungen und Polymeren in relevanten Temperaturbereichen aufgezeigt. Die Ergebnisse zeigen die Systematik bei gesättigten Verbindungen mit einer Abfolge von tertiären, sekundären und primären Kohlenstoffatomen. In der genannten Reihenfolge wird die Abstrahierbarkeit der Wasserstoffatome zur Bildung eines Radikals, das die Oxidation als Kettenreaktion einsetzt, erschwert. Der Unterschied im thermisch-oxidativen Verhalten von Polymeren mit gesättigten Ketten im Vergleich zu Polymeren mit ungesättigten Ketten wurde hinsichtlich der OIT-Werte und der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation quantifiziert. Es stellt sich heraus, dass die energetisch günstigere Bildung von Allylradikalen im Gegensatz zur Bildung von Alkylradikalen, welche die Dissoziationsenergie von C-H-Bindungen erfordern, den bestimmenden Einfluss hat. Weiterhin wurde der Einfluss elektronischer Effekte durch Seitengruppen in spezifisch konfigurierten Monomereinheiten herausgearbeitet. So wurde quantifiziert, in wie fern natürliches und synthetisches Polyisopren aufgrund des induktiven Effekts der Methylgruppe der Isopreneinheiten oxidationsanfälliger ist als Polybutadien.

Der exponentielle Abfall der OIT-Werte mit steigender Konzentration an Allylprotonen in der Hauptkette von Polydienen ist auf die Reaktivität von Wasserstoffatomen in der Allylposition an der ungesättigten Dien-Gruppe zurückzuführen. Mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie wurde der Beitrag von kettenständigen und seitenständigen Doppelbindungen am Oxidationsprozess aufgezeigt. Die Ergebnisse von IR-Messungen zeigen im gealterten Polymer eine erhöhte Konzentration von Carbonyl- und Hydroxylverbindungen als Oxidationsprodukte und geben eine quantitative Information für die Reduzierung der Doppelbindungskonzentration von Polydienen. Von Bedeutung ist das wesentlich höhere Oxidationspotential kettenständiger Doppelbindungen. Bis zu einer bestimmten Alterungs-

zeit werden Vinyl-Doppelbindungen weniger oxidiert, als die *cis/trans*-Doppelbindung. Der Vergleich der OIT-Werte von SBR und NBR zeigt den Einfluss von spezifischen Seitengruppen, wobei bei Styrol und Acrylnitril von Bedeutung ist, dass der elektronenanziehende Effekt der Nitrilgruppe das Wasserstoffatom in der benachbarten Allylposition deaktiviert und die Reaktivität der Allylprotonen stärker reduziert als der resonanzstabilisierende Effekt der Styrolgruppe. Deshalb ist NBR bei gleicher Doppelbindungskonzentration deutlich oxidationsbeständiger als SBR.

Aus der Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der CL-Signale wird mit steigender Temperatur folgendes deutlich: eine nichtlineare Abnahme der OIT-Werte, ein steilerer Anstieg der CL-Kurve nach OIT, der eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit anzeigt, und eine Zunahme der Intensität des CL-Signals am Maximum der Kurve. Aus dem Datenmaterial wurde die Kinetik des Oxidationsprozess über einen breiten Temperaturbereich erfasst und in Form von Antwortflächen als Funktion der Allylprotonenkonzentration und Temperatur beschrieben. Die Ergebnisse wurden für die Lebensdauervorhersage von Bauteilen verwendet, die mechanischen Langzeitstests ausgesetzt werden.

Die Untersuchungen zur Kinetik der Oxidationsreaktion an unvernetzten und vernetzten Polydienen weisen auf eine verarbeitungsbedingte Vorschädigung der Mischungen hin. Weiterhin wurde gezeigt, dass Beschleunigersysteme und die Schwefelkonzentration, die zu verschiedenen Netzknodenstrukturen und -konzentrationen führen, die thermisch-oxidative Stabilität der vulkanisierten Polydiene beeinflussen. Die OIT-Werte der vulkanisierten Polydiene korrelieren gut mit dem deutlichen Abfall der mechanischen Werte Reißfestigkeit, Reißdehnung und Relaxationszeit während der künstlichen Alterung. Dieses zeigt, dass bei Langzeitstests die oxidativen Prozesse einen erheblichen Beitrag zum frühzeitigen Ausfall der Probekörper leisten. Die Bewertung des Materialverhaltens aufgrund rein mechanisch-physikalischer Einflüsse muss daher differenziert vorgenommen werden.

Zum Abschluss der Arbeit wurde die Effektivität von Alterungsschutzmitteln mit definierten Strukturen aus der Gruppe der p-Phenylendiamine (PPD) untersucht. Bei konstanter molarer Dosierung wurden eindeutige Einflüsse der Molekülstruktur der PPD aufgezeigt, die einerseits auf die Art der Substituenten am Stickstoff und andererseits auf das Migrationsverhalten zurückgeführt wird.

Schlüsselworte: Kautschuk, thermisch-oxidative Alterung, Chemilumineszenz

Abstracts

The lifetime of elastomer materials based on polydiene is mostly influenced by the thermo oxidation ageing processes. In order to identify the time dependent functionalities and to improve the lifetime of elastomer materials, it is an enormous interest to characterize and to understand the kinetic and the mechanism of the oxidation ageing more deeply. For this reason the chemiluminescence method (CL), which is rarely applied in the elastomer sector, should be utilized. This particular method uses the emission of light, which is generated due to the intermediate species from an oxidation reaction. The intensity of the light is proportionally related to the concentration of the species. Based on this principle, the initial stage and the progress of the oxidation processes can therefore be recorded. With this method the stability of polymers can be quantitatively characterized in term of the oxidation induction time (OIT value) and also the kinetic of the oxidation reaction.

The influence of polymer structure composition on the thermo oxidation reaction is investigated with the means of CL-measurements by using model molecules and polymers at a relevant temperature range. The investigation of the saturated models with tertiary, secondary and primary carbon atoms shows a systematical order. In the order mentioned before, the ability of the hydrogen atoms to be abstracted for the generation of a radical for the oxidation chain reaction is becoming more difficult. The difference of the thermo oxidation characters between saturated and unsaturated polymer chains are quantified by means of OIT values and the oxidation reaction rate constants. It was observed, that the generation of allyl radicals, which is energetically rudimentary in comparison with alkyl radicals due to the dissociation energy of the C-H-bonds, is the decisive factor for these results. Furthermore, the influence of electronic effects from the side groups on the monomer units with specific configuration was investigated. This brought the quantitative results about the lower oxidation resistance of natural or synthetic polyisoprene compared with polybutadiene due to the inductive effects of methyl groups of the isoprene units.

The exponential decline correlation between OIT values and the concentration of allyl protons in the main polymer chains of polydienes is attributed to the reactivity of hydrogen atoms on the unsaturated diene groups. Using ATR-FT-IR spectroscopy the contribution of double bonds in the main chains and on the side chains in the oxidation processes was investigated. The results of the IR measurements show that there is an increment of the concentration of the carbonyl and hydroxyl groups as oxidation products in the altered polymer. Furthermore the reduction of the concentration of double bonds of polydienes, which have a high oxidation potential, due to the oxidation was quantitatively confirmed. At a definite ageing time the vinyl double bounds are less oxidized than the *cis/trans* double bounds. The comparison between SBR and NBR indicates the influences of specific side groups, styrene and acrylonitrile, in the way that the electron withdrawal effect of nitrile groups deactivates the hydrogen atom on the neighbor allyl position. Furthermore, this effect reduces the reactivity of allyl protons stronger than the resonance stabilizing effect of

the styrene groups. NBR is therefore significantly more resistance towards oxidation than SBR at the same double bonds concentration.

The observation of CL signals of a polymer at different increasing temperatures shows a nonlinear decline correlation of the OIT; steeper increases of the CL curves after OIT, which means an increase of reaction rate; and a proliferation of the intensities of the CL signals at the maximum. The kinetic of the oxidation process is described from the data based on a wide temperature range as a function of the concentration of allyl protons and the temperature. The results were applied for the life time prediction of elastomer components, which are exposed to the long time mechanical tests.

The investigations of the kinetic of the oxidation reaction at uncured and cured polydienes indicate an initial damage of the rubber mixtures due to the processing. Furthermore it was shown, that the accelerator systems and the concentration of sulphur, which leads to the diverse crosslink structure and crosslink concentration, influence the thermo oxidation stability of the cured polydienes. The OIT values of cured polydienes correlate well with the decline of the mechanical values of the tensile strength, the elongation at break and the relaxation time during an artificial ageing. It was shown, that the oxidation process has a significant contribution to the relatively early damages of the sample materials at the long time tests. The evaluation of the material characters due to the pure mechanical and physical influences must be nevertheless separately investigated.

In the final section of this work the efficiency of anti-ageing with the definite structures from the groups of p-phenyldiamines (PPD) was investigated. At a constant molar dosage the influence of molecular structure of PPD was clearly observed, which is attributed to the type of the substituents on the nitrogen atoms in PPD and to the migration character of the PPD molecules.

Keywords: rubber, thermo oxidation ageing, chemiluminescence

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Inhaltsverzeichnis | i |
| 1 Einleitung..... | 1 |
| Zielsetzung | 3 |
| 2 Stand des Wissens..... | 7 |
| 2.1 Kautschuke und Elastomere | 8 |
| 2.1.1 Entropieelastizität | 10 |
| 2.1.2 Naturkautschuk | 11 |
| 2.1.3 Synthetische Polydiene | 12 |
| 2.1.4 Kautschuke mit gesättigter Hauptkette | 17 |
| 2.1.5 Schwefelvernetzung | 20 |
| 2.1.6 Viskoelastische Eigenschaften | 26 |
| 2.2 Thermisch-oxidative Alterung | 28 |
| 2.2.1 Mechanismen der thermisch-oxidativen Alterung von Kohlenwasserstoffen | 29 |
| 2.2.2 Mechanismen der thermisch-oxidativen Alterung von Olefinen..... | 35 |
| 2.2.3 Mechanismen der thermisch-oxidativen Alterung von Schwefelverbindungen | 39 |
| 2.2.4 Antioxidantien | 40 |
| 2.2.5 Kinetik der themisch-oxidativen Reaktion von Polymeren..... | 44 |
| 2.3 Chemilumineszenz..... | 46 |
| 2.3.1 Photophysikalische Betrachtung des elektronisch angeregten Zustands..... | 47 |
| 2.3.2 Deaktivierungsprozesse von elektronisch angeregten Zustände | 49 |
| 2.3.3 Mechanismus der Chemilumineszenzreaktion bei der Oxidation | 51 |
| 2.3.4 Kinetik der Chemilumineszenzreaktion | 55 |
| 3 Charakterisierung der thermisch-oxidativen Alterung von unvernetzten Kautschuken . | 59 |
| 3.1 Thermisch-oxidative Alterung von Modellverbindungen | 60 |
| 3.1.1 Oxidationsinduktionszeit (OIT)..... | 60 |
| 3.1.2 Kinetik der Oxidation der Modellverbindungen | 64 |
| 3.2 Thermisch-oxidative Alterung von Polyolefinen | 67 |
| 3.3 Thermisch-oxidative Alterung von Polydienen | 70 |
| 3.3.1 Dien-Homopolymere..... | 70 |
| 3.3.2 Copolymere | 72 |
| 3.3.3 Temperaturabhängigkeit von OIT | 89 |
| 3.3.4 Kinetik des Oxidationsprozesses | 93 |
| 4 Charakterisierung der thermisch-oxidativen Alterung von vernetzten Kautschuken | 99 |
| 4.1 Vergleich der Oxidationsreaktion bei unvernetzten und bei schwefelvernetzten Kautschuken..... | 99 |
| 4.2 Einfluss der Mastikation | 101 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3 | Einfluss von Rezepturbestandteilen..... | 103 |
| 4.3.1 | Einfluss von Beschleunigern auf die thermisch-oxidative Alterung von vernetzten Polydienen..... | 104 |
| 4.3.2 | Einfluss der Beschleuniger auf die Oxidationskinetik..... | 110 |
| 4.3.3 | Extraktanalysen..... | 111 |
| 4.3.4 | Einfluss des Schwefel/Beschleuniger-Verhältnisses..... | 114 |
| 4.4 | Bezug der CL-Charakteristika zu physikalischen Eigenschaften..... | 116 |
| 4.4.1 | Dehnung und Festigkeitseigenschaften..... | 117 |
| 4.4.2 | Spannungs-Relaxation..... | 119 |
| 5 | Alterungsschutzmittel..... | 125 |
| 5.1 | Kinetik der Oxidationsreaktion von <i>cis</i> -BR mit Antioxidantien..... | 128 |
| 5.2 | Kinetik des Verbrauchs des PPD-Antioxidans..... | 129 |
| 6 | Geräteliste..... | 133 |
| 6.1 | Chemilumineszenz..... | 133 |
| 6.2 | ATR-FT-IR-Spektroskopie..... | 133 |
| 6.3 | Gaschromatographie Massenspektroskopie..... | 133 |
| 6.4 | Zugmaschine..... | 133 |
| 6.5 | Stress Relaxation..... | 133 |
| 6.4 | Soxhlet-Extraktion..... | 133 |
| 6.5 | Mischungsherstellung..... | 134 |
| 6.5.1 | Innenmischer..... | 134 |
| 6.5.2 | Laborwalze..... | 134 |
| 6.5.3 | Vulkanisationspresse..... | 134 |
| 7 | Literaturverzeichnis..... | 135 |