

Einflußgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Martin Müller

geboren am 01.04.1969 in Hannover

Hannover 2002

Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden Tagungen vorgestellt:

Poster:

M. Müller, T. Früh, M. Klüppel, R. H. Schuster, M. L. Hallensleben

"Elastomerverstärkung durch funktionalisierte Mikrogele"

- Kautschuk Herbst Kolloquium 1998, 15. - 17.10.1998, Hannover
Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. (Hannover)
- Gemeinsames Jahreskolloquium des Sonderforschungsbereiches 239 (Molekulare und kolloidale Organisation von Oligomeren und Polymeren) und des Graduiertenkollegs 328 (Molekulare Organisation und Dynamik an Grenz- und Oberflächen) der Universität Ulm, 27. - 28.11.1998, Ulm

M. Müller, M. Klüppel, R. H. Schuster, M. L. Hallensleben

"Control of Mechanical Properties in Rubber Blends by Fractal Supermolecular Organizations"

- 37th IUPAC Congress and 27th GdCh General Meeting, 14. - 19.09.1999, Berlin
Gesellschaft deutscher Chemiker e. V. (Frankfurt)

M. Müller, M. Klüppel, R. H. Schuster, M. L. Hallensleben

"Control of Mechanical Properties in Rubber Networks by Fractal Supermolecular Organization"

- World Amazon Rubber Conference, 31.10. - 04.11.1999, Manaus (Brasilien)
Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. (Hannover), Instituto de Quimica (UFRGS, BR), Centro Tecnológico de Polimeros (SENAI, S. Leopoldo, BR), Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha-Sul (Sul, BR), Sindicato das Industrias de Artefatos de Borracha no Estado do Rio Grande do Sul (SINBORSUL, BR)

M. Müller, R. H. Schuster

"Einfluß der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung auf die dynamischen Vulkanisateigenschaften"

- Polymerwerkstoffe 2000, 25. - 27.08. 2000, Merseburg
Institut für Polymerwerkstoffe e. V. (Merseburg) und Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Fachbereich Ingenieurwissenschaften)
- Kautschuk Herbst Kolloquium 2000, 06. - 08.11.2000, Hannover
Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. (Hannover)

Vorträge:

M. Müller

"Einfluß der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung auf die dynamischen Vulkanisateigenschaften"

- Jahrestagung der DKG-Bezirksgruppe Ost, 17.11.2000, Merseburg
Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e. V., Bezirksgruppe Ost

M. Müller

"Supermolekulare Organisation in Elastormischungen und ihre mechanischen Konsequenzen"

- Deutsche Kautschuk-Tagung 2000, 04. - 07.09.2000, Nürnberg
Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e. V. (Frankfurt)
- 82. DKG-Bezirksgruppentagung, 20. - 21.03.2002, Bad Neuenahr-Ahrweiler
Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e. V., Bezirksgruppe Rheinland-Westfalen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	3
3	Allgemeiner Teil	5
3.1	Füllstoffe	5
3.2	Beschleunigte Schwefelvulkanisation	10
3.2.1	Theoretische Aspekte zum Einfluß der Polymerstruktur	12
3.2.2	Theoretische Aspekte zum Einfluß von Füllstoffen	13
3.2.2.1	Ruß	13
3.2.2.2	Kieselsäure	13
3.2.2.3	Mikrogel	15
3.3	Füllstoffvolumenbruch	16
3.3.1	Theoretische Aspekte der Füllstoffverstärkung	16
3.3.1.1	Hydrodynamische Verstärkung	16
3.3.1.2	Verstärkung durch das Füllstoffnetzwerk	18
3.3.1.3	Weitere Verstärkungsmodelle	23
3.3.2	Untersuchung und Diskussion der Vulkanisateigenschaften in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs	24
3.4	Dispersion	36
3.4.1	Theoretische Aspekte der Füllstoffdispersion	36
3.4.1.1	Mischprozeß	36
3.4.1.2	Bestimmung des Dispersionsgrads	38
3.4.2	Untersuchung und Diskussion der Füllstoffdispersion	39
3.4.2.1	Einfluß der Dispersion auf die Vulkanisateigenschaften	39
3.4.2.2	Vernetzungsdichte isodisperser Vulkanisate	47
3.5	Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung	51
3.5.1	Theoretische Aspekte der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung	51
3.5.1.1	Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Löslichkeitsparameter zweiphasiger Polymere	51
3.5.1.2	Flokkulation des Füllstoffs	52
3.5.1.3	Bestimmung des Löslichkeitsparameters	54
3.5.1.4	Adsorption von Modellverbindungen auf Füllstoffen	56
3.5.2	Untersuchung und Diskussion der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung	58
3.5.2.1	BR-Mikrogel-Kautschuk-Wechselwirkung	58
3.5.2.2	NBR-Mikrogel-Kautschuk-Wechselwirkung	66
3.5.2.3	Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung	71
3.5.2.4	Kieselsäure-Kautschuk-Wechselwirkung	73
3.5.2.5	Temperaturabhängigkeit der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung	78

3.6	Interpartikelabstand und Kautschukadsorption	83
3.6.1	Theoretische Aspekte der geometrischen Einflußgrößen	83
3.6.2	Untersuchung und Diskussion der geometrischen Einflußgrößen	84
3.6.2.1	Abhängigkeit der Verstärkung vom Durchmesser und der spezifischen Oberfläche der Partikel	84
3.6.2.2	Abhängigkeit der Verstärkung von der Phasengrenzfläche	89
3.6.2.3	Abhängigkeit der Verstärkung vom Interpartikelabstand	90
3.6.2.4	Abhängigkeit der Verstärkung vom Volumenbruch des Füllstoffs	94
3.7	Partikelhärte	99
3.7.1	Theoretische Aspekte der Vernetzung von Polydien-Latices	99
3.7.2	Untersuchung und Diskussion der Eigenschaften Mikrogelgefüllter Vulkanisate	102
3.7.2.1	Vernetzung von BR-Mikrogel	102
3.7.2.2	Vernetzung von NBR-Mikrogel	111
3.8	Chemische Füllstoffmodifikation	116
3.8.1	Modifizierte Kieselsäure	116
3.8.1.1	Theoretische Aspekte der Kieselsäuresilanisierung	116
3.8.1.2	Untersuchung und Diskussion der Kieselsäuresilanisierung	118
3.8.1.2.1	Alkyl-Kieselsäure - Nicht reaktive Pfropfgruppen	119
3.8.1.2.2	Oligobutadienyl-Kieselsäure - Reaktive Pfropfgruppen	126
3.8.2	Br-BR-Mikrogel	131
3.8.2.1	Theoretische Aspekte der Bromierung von Poly(butadien)	131
3.8.2.2	Untersuchung und Diskussion Br-BR-Mikrogelgefüllter Vulkanisate	132
3.8.2.2.1	Bromierung von BR-Mikrogel	132
3.8.2.2.2	Thermische Dehydrobromierung von Br-BR-Mikrogel	133
3.8.2.2.3	Br-BR-Mikrogel-gefüllte Vulkanisate	135
4	Zusammenfassung	144
5	Experimenteller Teil	147
5.1	Verwendete Reagenzien, Polymere und Füllstoffe	147
5.1.1	Reagenzien	147
5.1.1.1	Feinchemikalien	147
5.1.1.2	Vulkanisationschemikalien	147
5.1.2	Polymere	147
5.1.2.1	Latices	147
5.1.2.2	Kautschuke	148
5.1.2.3	Flüssigkautschuk	150
5.1.3	Füllstoffe	150
5.1.3.1	Ruß	150
5.1.3.2	Kieselsäure	151

5.2	Meßgeräte und Methoden	152
5.2.1	FT-IR-Spektroskopie	152
5.2.2	Elementaranalyse	152
5.2.3	Differentielle Leistungskalorimetrie (DSC)	153
5.2.4	Thermogravimetrie (TGA)	153
5.2.5	Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)	153
5.2.6	Bestimmung der MOONEY-Viskosität	154
5.2.7	Bestimmung der Kautschukdichte	154
5.2.8	Rezeptur der Vulkanisate	154
5.2.9	Mischtechnik	155
5.2.10	Innenmischer	155
5.2.11	Vulkametrie	156
5.2.12	Vulkanisation	156
5.2.13	Füllstoff-Dispensionsmessung	157
5.2.14	Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA)	158
5.2.14.1	Torsion	158
5.2.14.2	Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analyse (DMTA)	160
5.2.14.3	Scherung	160
5.2.15	Zugversuch	162
5.3	Synthesen	163
5.3.1	Bestimmung des Feststoffgehalts von BR- und NBR-Latex	163
5.3.2	Herstellung von BR- und NBR-Mikrogel	163
5.3.3	Bromierung von BR-Mikrogel (Br-BR)	164
5.3.4	Emulsionspolymerisation von PS-Mikrogel	165
5.3.5	Pfropfung von Pentakis(trimethoxysilyl)oligobutadien auf Kieselsäure	167
5.3.6	Pfropfung von Alkyltriethoxysilanen auf Kieselsäure	167
6	Anhang	169
6.1	Berechnung des Interpartikelabstands	169
6.1.1	Kubisch primitives Gittermodell	169
6.1.2	Kubisch innenzentriertes Gittermodell	170
6.1.3	Kubisch flächenzentriertes Gittermodell	172
6.2	Literatur	174

1 Einleitung

Elastomere werden heute in einem weiten Bereich technischer Geräte und Maschinen eingesetzt. Die Leistungssteigerung dieser Maschinen führt zu hohen Anforderungen an die eingesetzten Elastomere, da sich die Einsatzbedingungen (Hitze, Deformation, Medienbeständigkeit, etc.) der Gummibauteile ständig verschärfen. Die verwendeten Materialien müssen somit permanent weiterentwickelt werden, damit sie den wachsenden Anforderungen gerecht werden. Bei den Polydienen führte diese Entwicklung vom anfänglich allein verfügbaren Naturkautschuk zu synthetischen Homo- und Copolymeren des Butadiens, die zuerst mittels Emulsionspolymerisation und in neuerer Zeit auch durch eine Polymerisation in Lösung hergestellt werden [1]. Mittels der Lösungspolymerisation können die relevanten Polymerparameter (Monomerverhältnis, Polymerisationsgrad, Uneinheitlichkeit, Mikrostruktur) für die jeweilige Anwendung eingestellt werden [2, 3].

Parallel dazu haben die gesteigerten Anforderungen im Bereich der mechanisch beanspruchten Elastomere zur Verwendung verstärkender Füllstoffe geführt, die die Bruch- und Abriebfestigkeit erhöhen, den Modul steigern und die dynamischen Eigenschaften der Vulkanisate verbessern. Nach einer Weiterentwicklung der anfangs nahezu ausschließlich verwendeten Ruße werden heute auch Kieselsäure-Silan-Systeme [4, 5] eingesetzt, mit denen in einigen Anwendungsbereichen die Eigenschaften Ruß-gefüllter Vulkanisate übertroffen werden können.

Lange wurden die Füllstoffe [6] und Kautschuke unabhängig voneinander weiterentwickelt. Seit der Verwendung der Kieselsäure-Silan-Systeme wird der Fokus der Entwicklung zunehmend auf das komplette System gerichtet, da sich die mechanischen Eigenschaften der Füllstoff-verstärkten Elastomere nicht allein aus der Summe der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten ergeben. Bei gefüllten Vulkanisaten handelt es sich um mehrphasige Systeme, deren mechanische Vulkanisateigenschaften auch von der Überstruktur (Füllstoffagglomeration und Partikelnetzwerk) der festen Füllstoffphase und der Wechselwirkung zwischen den Phasen geprägt wird. Die Wechselwirkung und die Bildung der Überstruktur sind abhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Füllstoffe und Polymere sowie den Herstellungsbedingungen der Vulkanisate (Prozeßdruck, -temperatur, -zeit, Mischenergie, Lagerdauer). Unabhängig hiervon ist die Vulkanisation eine chemische Reaktion, die ebenfalls von den genannten Eigenschaften der Komponenten und den Prozeßparametern abhängig ist. Neben den eingesetzten Rohstoffen muß somit der gesamte Herstellungsprozeß der Vulkanisate kontrolliert werden.

In der Praxis wird zunehmend eine chemische Modifizierung des Füllstoffs vorgenommen. Hierbei besteht das Ziel darin, die Verträglichkeit zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk zu erhöhen und chemische Bindungen zwischen beiden zu etablieren. Durch die Modifikation wird die Wechselwirkung zwischen den Komponenten gesteigert. Die Stärke der Wechselwirkung kann, in Abhängigkeit der funktionellen Gruppen des Kautschuks und der Füllstoffoberfläche, in einem weiten Bereich variiert werden. Das Spektrum reicht hierbei von schwachen VAN-DER-WAALS-Bindungen, stärkeren und gerichteten KEESOM- und H-Brücken-Bindungen bis zu chemischen Bindungen. Aller-

dings existieren nur wenige systematische Untersuchungen der mechanischen Vulkanisateigenschaften, die Bezug auf die Wechselwirkung der Komponenten nehmen.

Soll ein definierter mechanischer Eigenschaftsbereich der Vulkanisate erreicht werden, so erfordert dieses die Kenntnis der relevanten Einflußgrößen und der zugrunde liegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehung. Schwierigkeiten ergeben sich, wenn die Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe nicht genau bekannt sind. Angaben zur Polarität der Kautschuke liegen oft nur unzureichend vor und die chemische Oberflächenstruktur des Rußes wird noch immer kontrovers diskutiert [7]. Die Kenntnis beider Einflußgrößen ist jedoch zur Beurteilung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung von Bedeutung. Weiterhin erschwert die komplexe geometrische Struktur der konventionellen Füllstoffe [8, 9] sowie sich gegenseitig beeinflussende Parameter die Erstellung einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung.

Gut geeignet für die Untersuchung der mechanischen Vulkanisateigenschaften in Abhängigkeit der Füllstoffeigenschaften und der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung sind polymere Füllstoffe. Diese vernetzten Nanopartikel (Mikrogele) können mit definierter Größe, Härte und chemischer Struktur hergestellt werden, und ihre Charakterisierung kann mit gängigen chemischen und physikalischen Methoden erfolgen. Bei geeigneter Polymerbasis ist zudem eine chemische Modifizierung der Mikrogele möglich. Die Untersuchung der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung kann aber auch mit gezielt modifizierten Standardfüllstoffen oder aber mit Kautschuken vorgenommen werden, die über eine definiert variierte chemische und strukturelle Konstitution verfügen.

Mikrogele sind jedoch nicht nur als Modellfüllstoff geeignet. Interessante technische Anwendungen ergeben sich durch die gegenüber konventionellen Füllstoffen stark verminderte Dichte sowie die Möglichkeit, die Eigenschaften der Partikel, wie zum Beispiel ihre Dämpfung oder ihre Glasübergangstemperatur, maßzuschneidern. Die Materialeigenschaften der Mikrogele-gefüllten Vulkanisate können stärker gesteuert werden, als dieses bei konventionellen Füllstoffen möglich ist.