

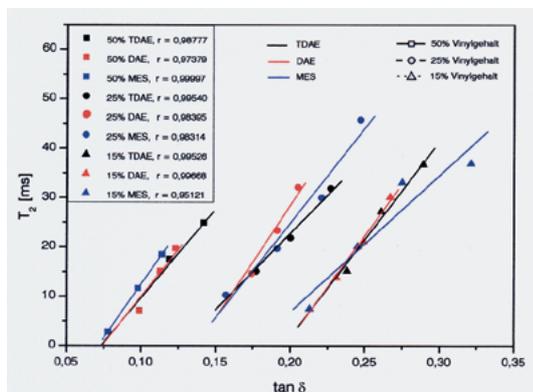
Untersuchungen zum Einfluss von hellen Füllstoffen und Additiven auf die Kettendynamik von Elastomeren mittels Relaxationszeit-NMR

Auftraggeber: Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e. V. (DKG)

Laufzeit: 01.07.2009 - 30.06.2012

Wesentlicher Inhalt des Projektes ist es, die Anwendbarkeit der Niedrigfeld-NMR-Relaxationszeitspektroskopie für die Charakterisierung des Einflusses von Weichmachern und Füllstoffen auf die Polymerkettenbeweglichkeit zu untersuchen. Zur Validierung der NMR-Daten wurden klassische Methoden wie T_g -Bestimmung über DSC, „Bound Rubber“-Bestimmungen und dynamisch-mechanische Messungen zur Erfassung von Schermodulen herangezogen. Zentraler Aspekt ist hier die quantitative Erfassung der Wechselwirkungen von Polymer und Weichmacher sowie von Polymer und Kieselsäuren.

Die Polymer-Weichmacherwechselwirkungen wurden an SBR-Systemen mit variierendem Vinyl-Gehalt (50 %, 25 % und 15 %) des Kautschuks konzentrationsabhängig mit Mineralölweichmachern vom Typ TDAE, DAE und MES analysiert. Die NMR- T_2 -Relaxationszeitkurven (T_2 = transversale Relaxationszeit) ermöglichen durch einen kombinierten Kurvenverlauf aus Gauss und exponentiellem Anteil eine Unterscheidung der Kettenbeweglichkeit vom Polymeren selbst und der weichmacherdominierten hochbeweglichen niedermolekularen Anteile der Mischungen. Die Effizienz der untersuchten Weichmacheröle ergibt in NMR-Messungen die Abfolge MES > TDAE > DAE. Der Dynamikanstieg mit zunehmendem Weichmachergehalt (Weichmachereffizienz) aus den NMR-Ergebnissen kann mit Hilfe des Verlustfaktors $\tan \delta$ aus dynamisch mechanischen Untersuchungen (RPA) bestätigt werden. Die Werte der longitudinalen Relaxation T_1 der Polymer-Weichmachermischungen zeigen im



Gegensatz zu den T_2 -Werten ein rein additives Verhalten der reinen Polymeren und der reinen Weichmacheröle mit hoher Korrelation zu den mittels DSC-Messungen ermittelten Glasumwandlungstemperaturen, die sich entsprechend der Flory und Fox Beziehung additiv verhalten. Der Vergleich zur DSC weist für $^1\text{H-NMR-T}_2$ -Zeitmessungen eine höhere Empfindlichkeit und Selektivität auf.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen Polymer/Silica wurden zunächst unvernetzte Mischungen von NR mit zwei Silicatypen unterschiedlicher spezifischer Oberfläche betrachtet. Die zu erwartende sinkende Dynamik der Mischungen wird in statischen $^1\text{H-NMR-Relaxationszeitmessungen}$ insbesondere mit den T_1 -Relaxationszeiten deutlich. Die Änderung der T_1 -Zeiten (und in geringem Maße der qM_2 -Werte)

ist dabei abhängig vom Füllstoffgehalt und der spezifischen Oberfläche. Je höher der Silica-Gehalt und je größer die spezifische Oberfläche, desto stärker resultiert eine Abnahme von T_1 aufgrund besserer physikalischer Anbindung des Polymers. Deutlichen Einfluss auf die $^1\text{H-NMR-Signale}$ hat der in der Probe enthaltene Wassergehalt. In vernetzten Materialien zeigt sich, dass im Gegensatz zu T_2 -Zeitrelaxationsmessungen die T_1 -Relaxationswerte, die überwiegend die Gesamtdynamik des Systems betrachten, auf die Zugabe von Füllstoffen sensibler reagieren. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich T_2 -Zeitmessungen gut eignen, um die Dynamik der Polymerketten spezifisch zu betrachten, während T_1 -Messungen die Beweglichkeit des jeweiligen Gesamtsystems widerspiegeln.