

**Untersuchungen zur Phasenmorphologie von Butadien-Copolymer-  
Verschnitten unter Berücksichtigung des Einflusses  
niedermolekularer Verbindungen**

Dem Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Jörg Deiters**

geboren am 18.05.1963  
in Hannover

1993

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

R.H. Schuster

**"Verträglichkeit von Kautschuken, Ein altes und ein aktuelles Problem"**

Die Angewandte Makromolekulare Chemie 202/203, 159 (1992)

J. Deiters, J. Weick, R.H. Schuster, M.L. Hallensleben

**"Transport Processes of Low Molecular Weight Model Components in Non Polar and Polar Rubbers"**

Plastics, Rubber and Composites: Processing and Applications", in Vorbereitung

wurden als Poster auf folgenden Tagungen vorgestellt:

J. Weick, H.M. Issel, L.Deiters, R.H. Schuster, M.L. Hallensleben

**"Thermodynamic Aspects on the Preparation of Elastomer Blends"**

epf 92 - 4th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials,  
27.9.-02.10.1992, in Baden-Baden

wurden als Vorträge anlässlich folgender Veranstaltungen vorgestellt:

J. Deiters, J. Weick, R.H.Schuster, M.L. Hallensleben

**"Transport Processes of Low Molecular Weight Model Components in Polar And Non Polar Rubbers with Respect to Time and Temperature"**

Rubbercon 92, A Vision for Europe, 15.07.-19.07.1992, in Brighton, England

L.Deiters, J. Weick, R.H. Schuster

**"Einfluß der Mischungsbestandteile auf die zeit- und temperaturabhängigen Verarbeitungseigenschaften von Kautschukmischungen"**

anlässlich der DKG-Tagung am 29.03.93, in Fulda

# Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung .....	1
2. Zielsetzung .....	4
2.1. Studien molekularer Zusammenhänge zur Mischbarkeit von binären und ternären Kautschukverschnitten .....	4
2.2. Transportprozesse von Mineralölweichmachern in Kautschuk und Kautschukverschnitten .....	5
3. Ergebnisse und Diskussion .....	7

## Teil A: Mischbarkeit von Kautschuken

A-3.1. Theorien zur Mischbarkeit .....	7
A-3.2. Konzept der Löslichkeitsparameter .....	10
A-3.3. Methoden zur Beurteilung der Mischbarkeit .....	12
A-3.3.1. Differentielle Leistungskalorimetrie .....	12
A-3.3.2. Mechanisch-dynamische Messungen .....	15
A-3.4. Grundlagen zur Untersuchung der Mischbarkeit auf der Basis von mechanisch-dynamischen Messungen .....	16
A-3.5. Binäre Systeme aus chemisch gleichen Copolymeren mit unterschiedlichem Comonomergehalt .....	18
A-3.5.1. Poly(acrylnitril-co-butadien) - Verschnitte .....	19
A-3.5.2. Poly(styrol-co-butadien) - Verschnitte .....	22
A-3.5.3. 1,4/1,2-Poly(butadien) - Verschnitte .....	26
A-3.6. Binäre Systeme mit chemisch unterschiedlichen Copolymeren .....	31
A-3.6.1. 1,4-Polybutadien - Poly(styrol-co-butadien) - Verschnitte .....	31
A-3.6.2. Naturkautschuk - 1,4-Poly(butadien) - Verschnitt .....	38
A-3.6.2.1. Rheologische Untersuchungen an mischbaren und nicht mischbaren Verschnitten .....	39
A-3.7. Ternäre Kautschukverschnitte .....	44
A-3.7.1. NR - 1,2-BR(49%) - 1,2-BR(69%) .....	46
A-3.7.2. Emulsions-BR - 1,2-BR(69%) - SBR(15%) .....	47
A-3.7.3. NR - Emulsions-BR - 1,2-BR(69%) .....	49
A-3.7.4. Viskoelastisches Verhalten ternärer Verschnitte .....	50
A-3.8. Spezifische Wechselwirkungen zur Verbesserung der Mischbarkeit.....	56
A-3.8.1. Theoretische Betrachtungen .....	56
A-3.8.2. Theorie der Inversen Gaschromatographie .....	58

A-3.8.3. System SBR(23%) - Oligostyrol .....	61
A-3.9. Zusammenfassung der Ergebnisse der Mischbarkeit von Kautschuken ..	65

## Teil B: Diffusion von Modellverbindungen

B-3.1. Allgemeine theoretische Betrachtungen .....	67
B-3.2. Theorien zum Mechanismus der Diffusion und Beziehungen zum freien Volumen .....	70
B-3.3. Experimentelle Bestimmungsmethoden .....	73
B-3.3.1. FT-IR/ATR - Spektroskopie .....	73
B-3.3.2. Zeitabhängige Quellungsmessungen .....	76
B-3.4. Grundlegende Untersuchungen zum Diffusionskoeffizienten .....	78
B-3.4.1. Korrekturen für Quellungsmessungen .....	80
B-3.4.2. Einfluß der Schichtdicke des Probekörpers .....	84
B-3.4.3. Einfluß der Vernetzungsdichte.....	85
B-3.4.4. Vergleich der beiden Methoden FT-IR/ATR und Quellung .....	88
B-3.5. Molekulare Einflußgrößen auf den Diffusionskoeffizienten .....	89
B-3.5.1. Einfluß der Molmasse des Diffusanten .....	89
B-3.5.2. Einfluß der Struktur des Diffusanten.....	96
B-3.5.3. Einfluß des chemischen Aufbaus des Diffusanten .....	101
B-3.5.4. Einfluß der Kautschukmatrix .....	105
B-3.5.5. Einfluß der Temperatur .....	107
B-3.5.6. Einfluß von Füllstoffen .....	109
B-3.6. Diffusion in Kautschukverschnitten .....	117
B-3.6.1. Mischbarer Kautschukverschnitt .....	117
B-3.6.2. Nicht mischbarer Kautschukverschnitt .....	118
4. Zusammenfassung .....	121
5. Experimenteller Teil .....	123
5.1. Ausgangsstoffe .....	123
5.1.1. Lösungsmittel .....	123
5.1.2. Kautschuke .....	123
5.1.3. Füllstoffe .....	125
5.2. Herstellung von Kautschukmischungen .....	125
5.3. Herstellung von Kautschuk/Füllstoff-Mischungen .....	126
5.4. Herstellung von Kautschuknetzwerken.....	126
5.5. Untersuchungsmethoden .....	126
5.5.1. Zeitabhängige Quellungsmessungen.....	126

5.5.2. Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	127
5.5.3. Differentielle Leistungskalorimetrie .....	127
5.5.4. Mechanisch-Dynamische Messungen (RDA) .....	128
5.5.5. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) .....	128
5.5.6. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) .....	128
5.5.7. Inverse Gaschromatographie (IGC) .....	129
5.5.8. Hochdruck-Kapillarviskosimetrie-Messungen.....	130
5.5.9. Scherscheibenviskosimeter.....	130
6. Literaturverzeichnis .....	131

## **1. Einleitung**

An alle Polymerwerkstoffe, insbesondere Elastomere (Gummi), werden immer höhere Leistungsanforderungen gestellt. Zu diesen Forderungen an das Elastomerfertigprodukt zählen gute Alterungsbeständigkeit, Ölfestigkeit, Abriebfestigkeit, Tieftemperaturflexibilität und gute mechanische Eigenschaften. Das beobachtete makroskopische Eigenschaftsbild eines solchen Hochleistungsgummiartikels wird im wesentlichen durch die molekulare Struktur der Kautschuk-Makromoleküle sowie durch den resultierenden phasenmorphologischen Aufbau bestimmt. Es sollte dabei angestrebt werden, durch den gezielten Einsatz von Bestandteilen das gewünschte Eigenschaftsbild der Elastomerwerkstoffe zu steuern. Die Erstellung zuverlässiger Vorhersagen kann jedoch nur dann garantiert sein, wenn das Zusammenwirken aller Systemkomponenten in ihrer Gesamtheit bekannt ist.

Kautschukmischungen sind vorwiegend komplexe Vielstoffsysteme. Sie enthalten neben dem Kautschuk wechselnde Anteile an Füllstoffen und eine Vielzahl an Additiven wie das Vernetzersystem, Weichmacher, Harze, Alterungsschutzmittel, etc.. Das resultierende Eigenschaftsbild des Elastomerendproduktes ist somit nicht nur durch die Einzelkomponenten bestimmt, sondern ein Resultat des Zusammenspiels von Wechselwirkungen zwischen den Hauptkomponenten. Die Wahl des Kautschuktyps bildet jedoch die Grundlage für das Niveau der Gebrauchseigenschaften der Elastomere. Die Auswahl an hochwertigen Basiskautschuken beschränkt sich jedoch durch das Multiplikationsprinzip der Synthese zunächst aus Gründen der Zugänglichkeit bzw. aus Kostengründen auf wenige Monomere. Durch die Kombination von zwei oder drei Monomeren zu binären bzw. ternären Copolymeren ergibt sich dennoch eine außerordentliche Vielfalt an Kautschuktypen. So konnten beginnend in den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts viele Synthesekautschuke entwickelt und erste Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen dem mikrostrukturellen Kettenaufbau und den physikalisch-chemischen Eigenschaften gewonnen werden. Neben den Allzweckkautschuken entstanden hierdurch eine Reihe an Spezialkautschuken, die im Vergleich zum Naturkautschuk (NR) bessere spezielle Eigenschaften besitzen. Kautschuke mit geringer Gasdurchlässigkeit sowie guter Bewitterungs-, Ozon- und Heißluftbeständigkeit wurden über die kationische Polymerisation von Isobuten und Isopren zum Butylkautschuk zugänglich <sup>1</sup>. Poly(acrylnitril-co-butadien)e (NBR) zeichnen sich durch eine gute Beständigkeit gegen Kraftstoffe, Öle und Fette aus <sup>2</sup>. Durch den Einsatz von halogenierten Butadien-Monomeren entstehen Halogenkautschuke (z.B. Poly(chloropren)e), welche sich durch extrem gutes Brandverhalten hervorheben <sup>3</sup>.

Weiterhin ergeben sich Varianten durch eine unterschiedliche Anordnung der Monomereinheiten in der Kette, wie z.B. statistisch oder alternierende Copolymere. Durch verschiedenartige Katalysatoren und/oder Prozeßbedingungen ergibt sich eine weitere Multiplikation der Synthesemöglichkeiten, d.h. die bei Dien-Monomeren auftretende Möglichkeit der 1,4- einerseits und der 1,2-Addition andererseits, die cis-trans-Isomerie, Kopf-Kopf-, Kopf-Schwanz-, Schwanz-

Schwanz-Anlagerungen sowie die sterische Anordnung (isotaktisch, syndiotaktisch, ataktisch). Diese gesamten Strukturprinzipien lassen sich unter dem Begriff Mikrostruktur zusammenfassen. Darüber lagert sich die Makrostruktur der Kautschuke. Hierzu zählen ihre Molmasse und Molmassenverteilung sowie kristalline Anteile.

Damit sind nach heutigem Ermessen nahezu alle Möglichkeiten zur Variation von Kautschuken bei der Synthese ausgeschöpft. Bis etwa Anfang der sechziger Jahre waren fast alle gebräuchlichen Synthesekautschuke auf dem Markt. Eine Alternative zu dem Konzept, neue Basiskautschuke durch Entwicklung neuer Monomere herzustellen, stellt die physikalische Vermischung von zwei oder mehr Uni- bzw. Copolymeren dar. So wurde der letzte großtechnisch eingesetzte Kautschuk mit hydriertem Nitrilkautschuk im Jahre 1973 entwickelt <sup>4</sup>. Weitere Bemühungen, einen "Integralkautschuk" für den Reifenbau aus den Monomeren Isopren, Butadien und Styrol durch Variation der Mikrostruktur zu synthetisieren, sind bis heute nicht abgeschlossen <sup>5, 6</sup>. Polymerverschnitte gewannen dagegen in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Hierfür sind u.a. die Möglichkeit, Eigenschaftsprofile bekannter Ausgangspolymere gezielt zu kombinieren, die geringe Entwicklungsdauer im Vergleich zu neuen Polymeren und auch teilweise die Erwartung synergetischer Effekte verantwortlich. Zu den ersten Kautschukverschnitten zählte der Einsatz von Poly(styrol-co-butadien)-Kautschuk (SBR) in Kombination mit Naturkautschuk (NR) und mit Poly(butadien)-Kautschuk (BR) im Reifenbau. Es entstand ein Laufflächenkautschuk, der eine gleichzeitige Verbesserung von Rollwiderstand, Naßrutschfestigkeit und Abriebwiderstand brachte.

Die erfolgreiche Einsetzung von Kautschukverschnitten setzt jedoch eine bekannte Phasenmorphologie nach der Mischungsherstellung und -verarbeitung voraus, da diese zum einen die Rheologie und zum anderen nach der Vernetzung das mechanische Eigenschaftsbild beeinflusst. In komplexer Weise wird die Phasenmorphologie neben den thermodynamischen Größen der Kautschuke im wesentlichen von der Temperatur und den Mineralölweichmacher- und Harzdosierungen geprägt.

Die Öle werden sowohl aus verarbeitungstechnischen als auch produktspezifischen Gründen in unterschiedlichen Dosierungen eingesetzt <sup>7</sup>. Als Öle werden hocharomatische, naphthenische und seltener paraffinische Öle verwendet, wobei die "Verträglichkeit" des Öls von der Mikrostruktur des Kautschuks bestimmt wird <sup>8, 9</sup>. Die Wirkung der Öle oder Weichmacher beruht auf ihrer Gleichgewichtsverteilung in den diskreten Kautschukphasen mit der Konsequenz, daß sich dadurch die Polarität der Phasen ändert, was sich schließlich auf die Grenzflächenspannung auswirkt und somit im günstigen Fall eine feinere Phasenmorphologie des Systems erzeugt. In der Praxis tritt aber gerade bei Kautschukverschnitten mit hohen Weichmacher- und Harzanteilen bei längeren Lagerzeiträumen eine unerwünschte Eigenschaftsänderung der Erzeugnisse bei ihrer Anwendung zutage. Die unterschiedliche Phasenmorphologie kurz nach der Mischungsherstellung und der Lagerung könnte für die Änderung des Eigenschaftsbildes

verantwortlich sein. Ursache hierfür wäre eine späte Gleichgewichtsverteilung der Harze und Öle in Abhängigkeit von der Löslichkeit in den heterogenen Kautschukverschnitten. Dies bedingt eine Änderung der Grenzflächenspannung des Verschnittes und würde zu einer veränderten Phasenmorphologie führen. Die langsamen Transportprozesse der Harze und Öle während der Verarbeitung wären dann für die oft ungünstigen Veränderungen der mechanischen und physikalischen Eigenschaften während der Lagerung verantwortlich.

Somit ist verständlich, daß Untersuchungen der Phasenmorphologie von binären und ternären Kautschukverschnitten in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern sowie eine Korrelation zu thermodynamischen Größen einen Beitrag zum Verständnis der erhaltenen Phasenmorphologie liefern kann. Ebenso stellt sich die Frage, ob eine Gleichgewichtsverteilung der Harze und Öle während der Verarbeitungszeit erreicht werden kann, oder ob die Diffusionsprozesse so langsam verlaufen, daß eine Gleichgewichtsverteilung erst während der Lagerzeit stattfindet.