

Der Einfluß von funktionalisierten Poly(butadien)-  
Mikrogelpartikeln auf die Eigenschaften von zweiphasigen  
Elastomervulkanisaten

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer.nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Thomas Früh

geboren am 01. September 1964

in Duderstadt

1996

## Abstract

### Der Einfluß von funktionalisierten Poly(butadien)-Mikrogelpartikeln auf die Eigenschaften zweiphasiger Elastomersysteme

Th. Früh, Dissertation Universität Hannover 1996

Durch physikalisches Mischen zweier Polymere wird eine Phasenmorphologie erhalten, die schwer reproduzierbar ist. Wenn eine der beteiligten Phasen bereits vor dem Mischprozeß in ihrer Form fixiert wird, können heterophasige Elastomersysteme erhalten werden, die eine definierte Phasenmorphologie besitzen. Auf diese Weise wird der Einfluß der Kontaktfläche zwischen dispergierter Phase und kontinuierlicher Phase sowie des Vernetzungsgrades der dispergierten Phase auf die Eigenschaften von zweiphasigen Elastomernetzwerken zugänglich. Im Rahmen dieser Arbeit sind Poly(butadien)-Mikrogelpartikel polymeranalog funktionalisiert und als polymere Füllstoffe eingesetzt worden. Durch peroxidische Vernetzung in der Latexphase wurden Mikrogelpartikel mit unterschiedlichen Netzbogendichten erhalten. Es wurden sowohl polare als auch unpolare Mikrogelpartikel mit variablem Funktionalisierungsgrad hergestellt. Die Epoxidierung der Poly(butadien)-Mikrogelpartikel kann wegen ihrer sphärischen Gestalt zu unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden geführt werden. Hierbei ist sowohl eine homogene wie auch eine inhomogene Epoxidierung möglich. Durch Reaktion mit einem Poly(butadien-co-maleinsäureanhydrid) können die epoxidierten Mikrogelpartikel mit einer Schale aus Ppropfästen versehen werden. Die Vernetzungsausbeute hängt von der Kontaktfläche ab.

Bei der Vernetzung durch Radikalreaktion von flüssigen und festen Kautschuken mit Poly(butadien)-Mikrogelpartikeln können Core/Shell-Systeme mit unterschiedlicher Ppropfastlänge und Ppropfastdichte hergestellt werden. Eine Ppropfungsreaktion ist sowohl mit festen wie auch mit flüssigen Kautschuken möglich. Vernetzungstemperatur und -zeit sowie die Dosierung mit DCP haben starke Auswirkungen auf die Netzwerkeigenschaften.

TEM-Aufnahmen belegen, daß die Mikrogelpartikel sowohl im Masterbatch als auch nach einem "Reactive Processing" Experiment nicht homogen dispergiert vorliegen. Nach Ppropfung mit flüssigen Kautschuken werden Mikrogelklustern erhalten. Diese Klusterbildung tritt auch bei epoxidierten Mikrogelpartikeln auf und wird auf die starke Wechselwirkung der polaren Füllstoffoberflächen zurückgeführt. Gering vernetzte Mikrogelpartikel können unter uniaxialer Deformation gedehnt werden.

Ein Teil des Vernetzungssystems diffundiert aus der Matrix in die Mikrogelpartikel. Das Ausmaß der Diffusion ist sowohl vom Vernetzungszustand der Mikrogelpartikel als auch von ihrem Volumenfüllgrad in der Mischung abhängig.

Bei Quellungsmessungen verhalten sich die polymeren Füllstoffe analog den Rußpartikeln. Das Ausmaß dieser Quellbehinderung ist bei Mikrogelpartikeln größer als beim Ruß N220. Es kommt auch bei einer herkömmlichen Schwefelvernetzung zu einer Co-Vernetzung. Bei geringen und mittleren Füllgraden ist die Abnahme des Quellvermögens linear zum Füllgrad. Bei hohen Füllgraden kommt es zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Mikrogelpartikel. Durch Ppropfung infolge von "Reactive Processing"-Experimenten mit festen und mit flüssigen Kautschuken wird eine sehr starke Quellbehinderung erzielt. Hierbei wird ein Einfluß von der Molmasse und von der chemischen Natur der Ppropfäste beobachtet. Es können die apparenten Netzbogendichten der Netzwerke und die Netzbogendichten der Polymermatrix bestimmt werden. Demnach sind die zusätzlichen Mikrogel-Matrix-Kontakte zugänglich. Bei gleichem Volumenfüllgrad ergeben sich mit zunehmendem Durchmesser der Mikrogelpartikel mehr Kontakte pro Füllstoffpartikel. Durch Ppropfen mit flüssigen Kautschuken kann die Anzahl dieser Kontakte deutlich gesteigert werden.

Bei einer mehrfachen Belastung unter uniaxialer Dehnung zeigen die Mikrogelpartikel eine Hysterese. Diese ist abhängig vom Mikrogelvernetzungsgrad, vom Volumenfüllgrad der Mikrogelpartikel und vom Grad der Phasenbindung der polymeren Füllstoffe. In Zug-/Dehnungsexperimenten zeigen die polymeren Füllstoffe ein rußanaloges Verhalten mit einem Festigkeitsmaximum bei einem Volumenfüllgrad von 33 %. Die Verstärkung ist geringer als bei den rußgefüllten Systemen. Bei geringen Dehnungen zeigen die Mikrogelpartikel einen hydrodynamischen Effekt. Durch eine kovalente Phasenbindung wird eine größere Verstärkung erzielt, wobei das Ausmaß sowohl von dem effektiven Volumenfüllgrad, dem Durchmesser, dem Vernetzungszustand und der Polarität der Mikrogelpartikel als auch von der Art und der Menge der Ppropfäste beeinflusst wird.

In amplitudenabhängigen dynamischen Experimenten zeigen die Mikrogelpartikel einen Payne-Effekt, dessen Ausmaß bei kovalent phasenangeordneten Mikrogelpartikeln größer ist als bei rußgefüllten Systemen und erst bei größeren Deformationsamplituden einsetzt. Bei kovalent angeordneten Mikrogelpartikeln wird der Ausgangsmodul bis zu größeren Deformationsamplituden gehalten. Nach einer Epoxidierung ist der Payne-Effekt kleiner. Bei Deformationsamplituden zwischen 0,1 bis ca. 1 % ist der Ausgangsmodul in zwei aufeinanderfolgenden Belastungszyklen gleich. Bei großen Amplituden bis 100 % ist er bei der zweiten Belastung kleiner. Die Entwicklung des  $\tan \delta$  Maximum zeigt für die epoxidierten Mikrogelpartikel eine starke Adhäsion. Deshalb tritt das  $\tan \delta$  Maximum erst bei 10 % Deformationsamplitude auf.

Temperaturabhängige dynamische Experimente zeigen, daß die Tg der Mikrogelpartikel nach der Phasenbindung zu höheren Temperaturen verschoben wird. G' zeigt im Temperaturverhalten eine starke Abhängigkeit von der Stärke der Phasenbindung und von der Polarität der Mikrogeloberfläche. Aus den temperaturabhängigen Messungen kann die Festigkeit der Füllstoffnetzwerke näherungsweise ermittelt werden.

# Inhaltsverzeichnis

## 1. Einleitung 1

## 2. Zielsetzung 4

## 3. Ergebnisse und Diskussion 5

- 3.1. Polymeranaloge Funktionalisierung der Mikrogelpartikel 5
  - 3.1.1. Polymeranaloge Funktionalisierung polarer Mikrogel-partikel 6
  - 3.1.2. Oberflächenfunktionalisierung polarer Mikrogelpartikel durch Pfropfung 12
  - 3.1.3. Ermittlung der experimentellen Bedingungen für die Knetereperimente zur Co-Vernetzung durch "Reactive Processing" 17
  - 3.1.4. Polymeranaloge Funktionalisierung unpolarer Mikrogelpartikel durch Pfropfung mit flüssigen Synthesekautschuken 22
  - 3.1.5. Polymeranaloge Funktionalisierung unpolarer Mikrogelpartikel mit Pfropfästen aus festem Kautschuk 24
  - 3.1.6. TEM-Untersuchungen zum Einfluß des Massenverhältnisses von BR-Mikrogel zu Kautschukmatrix auf die Dispergierbarkeit der BR-Mikrogele 29
  - 3.1.7. Herstellen von Referenzsystemen durch Co-Vernetzung unpolarer Mikrogelpartikel mit festem Kautschuk 34
- 3.2. <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie 35
- 3.3. Ermittlung des Einflusses der Mikrogele auf die Verteilung des Vernetzungssystems 37
- 3.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zum Dispersionsverhalten der funktionalisierten BR-Mikrogele 43
- 3.5. Der Einfluß der Mikrogele auf das Quellverhalten und die Netzbogendichte von Netzwerken 51
  - 3.5.1. Der Einfluß der Mikrogele auf das Quellverhalten von Netzwerken ..... 52
  - 3.5.2. Einfluß von Füllstoffen auf die apparenten Netzbogendichten von Netzwerken und die Netzbogendichten der Matrix bei gefüllten Netzwerken 61
- 3.6. Einfluß der Mikrogele auf Spannungserweichung gefüllter Netzwerke 70
- 3.7. Der Einfluß der Mikrogelpartikel auf die Brucheigenschaften 75
- 3.8. Der Einfluß der Mikrogelpartikel auf die dynamischen Eigenschaften von Netzwerken 88
  - 3.8.1. Amplitudenabhängigkeit dynamischer Meßgrößen 88
  - 3.8.2. Temperaturabhängiger Verlauf dynamischer Meßgrößen 99
  - 3.8.3. Bestimmung der Bildungsenthalpien für Füllstoffnetzwerke 108

## 4. Zusammenfassung 112

Inhaltverzeichnis

**5. Experimenteller Teil**116

**6. Anhang**125

**7. Literaturverzeichnis**135

## 1. Einleitung

Kautschuke werden heute in vielen Bereichen eingesetzt. Mit dem breiten Anwendungsspektrum geht eine Vielzahl von Anforderungen an die elastomeren Werkstoffe einher. Da so unterschiedliche Ansprüche wie gute mechanische Eigenschaften, gute Alterungsbeständigkeit, ein hoher Widerstand gegen Ölquellung, eine gute Kälteflexibilität oder auch ein hoher Abriebwiderstand beziehungsweise ein geringer Rollwiderstand nicht von einem Polymeren allein erfüllt werden, ist es ein gängiges Verfahren, durch Verschneiden verschiedener Kautschuke, dem sogenannten Blenden, einen Werkstoff herzustellen, der dem geforderten Eigenschaftsprofil nahe kommt. Die Erfahrung zeigt, daß es für diese Vorgehensweise enge Grenzen gibt, weil die Eigenschaftsverbesserung in der einen Richtung häufig mit Einbußen bei anderen Eigenschaften verbunden ist. Andererseits können mit dem Verschneiden von Polymeren neue Eigenschaftskombinationen erzeugt werden, die neue Anwendungen möglich machen.

Für die Anwendung von Kautschuk im Reifen und insbesondere in der Reifenlauffläche gibt es die Anforderung, daß aus Gründen einer größeren Verkehrssicherheit das Naßrutschverhalten verbessert und gleichzeitig unter dem Gedanken einer Verringerung des Kraftstoffverbrauchs der Rollwiderstand gesenkt werden sollen.

Einem Ansatz von **Nordsiek** folgend kann eine ideale Reifenlauffläche erhalten werden, wenn die Eigenschaften von NR, SBR, vinyl-1,2-Poly(butadien) und cis-1,4-Poly(butadien) kombiniert werden, d.h. daß durch Copolymerisation ein optimierter Synthesekautschuk, der Integralekautschuk, entsteht /1/. Zur Zeit stehen aber keine entsprechenden Reifenlaufflächen zur Verfügung.

Um z.B. die Lage und die Breite des Glasüberganges in der gewünschten Weise einzustellen, müssen Polymerblends hergestellt werden, deren Komponenten mehrphasig entmischt sind, damit die Glasübergangstemperatur der einzelnen Komponenten erhalten bleibt. In der Praxis kann ein mehrphasig entmischt System nur schwer gezielt hergestellt werden, da die notwendigen Informationen bezüglich der thermodynamischen Daten der verwendeten Polymere oder auch der rheologischen Daten der Polymerschmelze oft nicht vorliegen. Die Vielfalt der verwendeten Zuschlagstoffe wie z.B. unterschiedliche Füllstoffe, Weichmacher, Vernetzungssysteme oder auch Licht-schutzwachse erschwert die Steuerung der gewünschten Phasenmorphologie im Produkt ebenso wie wechselnde Lagerbedingungen und -zeiten nach der Mischungsherstellung. Neben der Phasenmorphologie übt die Anbindung der Polymerphasen über die Phasengrenzen hinweg einen starken Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften aus /2/.

Durch die Synthese von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren war es möglich, mikroskopisch entmischte Systeme herzustellen, die zwei Glasübergangsstufen besitzen, und die bei Gebrauchstemperaturen, die unterhalb der zweiten Tg liegen, Eigenschaften von Kautschukvulkanisaten zeigen, ohne daß eine Vernetzung stattgefunden hat /3/, /4/.

Hierbei bilden die Poly(styrol)-Segmente die Hartphasen, die sich unterhalb ihrer Tg wie multifunktionelle Netzknoten verhalten und dem System Festigkeit verleihen. Die Poly(butadien)-Segmente befinden sich bei normalen Gebrauchstemperaturen von ca. -20 °C bis ca. + 70 °C oberhalb ihres Glasübergangsbereiches und bestimmen deshalb die dynamischen Eigenschaften dieses Mehrphasensystems. Diese Blockcopolymere waren die ersten Vertreter einer neuen Substanzklasse, der Klasse der thermoplastischen Elastomere (TPE).

Für die industrielle Produktion ist es von großem Vorteil, daß diese Substanzen bei erhöhter Temperatur wie thermoplastische Polymere verarbeitet werden können. Da sie nicht kovalent vernetzt sind, ist ein erneutes Verarbeiten von Produktionsabfällen möglich. Gleichzeitig wird durch die Hartphase auch ihre maximale Gebrauchstemperatur festgelegt, die heute für die meisten TPEs bei ca. 140 °C liegt /5/.

Um die Gebrauchstemperaturen zu erhöhen, gibt es den Ansatz, während eines reaktiven Verarbeitungsschrittes - dem "**Reactive Processing**" - die funktionalisierte Kautschukphase mit einer ebenfalls funktionalisierten Thermoplastphase kovalent zu verbinden. In verschiedenen Übersichtsartikeln sind ganz unterschiedliche Ansätze beschrieben worden, denen gemeinsam ist, daß die verwendeten funktionellen Gruppen an den beteiligten Polymeren wie "Schlüssel und Schloß" zueinander passen /6/, /7/, /8/, /9/, /10/, /11/, /12/, /13/.

Nach anderen Arbeiten werden die Kautschuke derartig funktionalisiert, daß sie unter Temperaturerhöhung einen selbstvulkanisierenden Kautschukblend bilden /14/, /15/, /16/. Die mit diesen Systemen bisher erzielten Eigenschaften begrenzen ihre Anwendung auf Modelluntersuchungen.

**Coran** hat bei der dynamischen Vernetzung einer Mischung aus Acrylatkautschuk (ACM) und Nitrilkautschuk die Vernetzungsreaktion derartig geführt, daß nach dem "Reactive Processing" der Acrylatkautschuk in vernetzter Form in der weiterhin nicht vernetzten NBR-Matrix vorlag /17/. Der Durchmesser der kleineren der dispergierten ACM-Domänen wurde mit ca. 1 µm bestimmt. Die Domänen hatten eine breite Domänengrößenverteilung und eine unregelmäßige Form. Das Reaktionsprodukt konnte weiterhin auf herkömmlichen Mischaggregaten der Kautschukindustrie verarbeitet werden. In einem zweiten Vulkanisationsschritt wurde der Nitrilkautschuk vernetzt. Auf diese Weise wurde ein mehrphasiges Vulkanisat erhalten, das die gute Hochtemperaturbeständigkeit und den Widerstand des NBR gegen Ölquellung mit einer guten Kälteflexibilität und einer geringen Anfälligkeit des Acrylatkautschuk gegen Ozonalterung verband. Eine breitere Anwendung dieses Verfahrens wird dadurch begrenzt, daß die beteiligten Kautschuke auf verschiedene Weise vernetzbar sein müssen.

**Bischoff** hat vernetzte Mikrogelpartikel aus Elastomerlatices erhalten und in verschiedene Kautschuke dispergiert. Da diese Mikrogelpartikel noch Doppelbindungen enthalten, die bei der Vernetzung Bindungen über die Phasengrenze hinweg bilden

können, sind auf diese Weise covernetzte, heterophasige Elastomernetzwerke zugänglich, die eine definierte Phasenmorphologie aufweisen /18/.

Eine technische Anwendung dieser an die Matrix gekoppelten Mikrogele wird ermöglicht oder zumindest erleichtert, wenn der Pfropfungsprozeß unter Ausschluß von Lösungsmitteln und in einem heute bereits eingesetzten Verarbeitungswerkzeug in der Weise erfolgt, daß das Produkt weiterhin verarbeitbar bleibt. In diesem Fall könnte ein polymerer Füllstoff aus Mikrogel mit Pfropfästen für die Anwendung in unterschiedlichen Matrixkautschuken gezielt hergestellt werden. Hierbei ist zu erwarten, daß sowohl die Kontaktfläche zwischen Mikrogelpartikel und Polymermatrix als auch der Vernetzungszustand der Mikrogelpartikel und der Grad der Phasenankopplung die Wirkung der polymeren Füllstoffe beeinflusst. Das Reaktionsprodukt sollte so dosierbar sein wie Ruß, so daß zwischen partiellem und vollständigem Rußersatz frei gewählt werden kann.

Für den Prozeß der Matrixankopplung an Mikrogelpartikel bietet sich das "Reactive Processing" an, wie es in ähnlicher Form heute bereits für thermoplastische Elastomere durchgeführt wird.