

Thermisch-oxidative Alterungsvorgänge bei Dienkautschuken

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer nat.

genehmigte
Dissertation

von
vegyész, Éva Kató Peregí
geboren am 28. April 1977 in Szentés, Ungarn

2008

Schlagwörter

Dienkautschuke, Thermische Alterung, Mikrostruktur

Kurzfassung

Die Alterungsvorgänge an schwefelvernetzten Elastomeren wurden hinsichtlich von zwei Schwerpunkten der Alterung betrachtet, wobei zwischen der Alterung der Polymerketten und der Alterung des Netzknoten voneinander unterschieden.

Die Charakterisierung des Einflusses der Vinyl- und Styrolseitengruppen auf das Alterungsverhalten an ausgewählten SBR und BR zeigt eine starke Abhängigkeit der Kettenbeweglichkeit von der Mikrostruktur. Die NMR-Relaxationszeitmethode deutet sowohl durch die Verkürzung der T_2 -Relaxationszeit, als auch durch die Abnahme des Gaussanteiles der Messkurven, auf die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit bei einer zunehmenden Seitengruppenanzahl. Korrelierend zu den Ergebnissen der NMR-Relaxationsmethode bestätigen die DSC-Ergebnisse auch die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit durch eine erhöhte T_g . Zusätzlich wurde mittels FT-IR Spektroskopie eine Reduzierung der Reaktivität der Polymere aufgrund einer verringerten Anzahl an Doppelbindungen in der Hauptkette beobachtet. Hierbei wurde festgestellt, dass die Eindringtiefe des Sauerstoffs mit zunehmender Seitengruppenanzahl abnimmt. Die Ursache dafür liegt neben der kettenständigen Doppelbindungsanzahl auch in der Kettenbeweglichkeit, die die Diffusion des Sauerstoffs in das Polymer beeinflusst.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse von der thermischen und thermisch-oxidativen Alterung deutet auf einen zunehmenden Beitrag des Netzknotenumbaus mit abnehmender Doppelbindungskonzentration an der Polymerkette. Bei ungesättigten Proben ist die Auswirkung der thermisch-oxidativen Alterung auf die Endeigenschaften des Polymers deutlich ausgeprägter als die thermische Alterung. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass der Einfluss des Schwefelnetzwerkumbaus während thermisch-oxidativer Alterung zu vernachlässigen ist. Bei niedriger Doppelbindungskonzentration in der Polymerkette sind die Veränderungen nach der thermischen und thermisch-oxidativen Alterung vergleichbar. Der Schwefelnetzumbau spielt hier eine bedeutendere Rolle.

Untersuchungen mit gezielt eingestellter Netzknotenstruktur weisen auf einen stufenweisen Ablauf der thermisch-oxidativen Alterung von Elastomeren hin. Die Alterung bei Vulkanisaten erfolgt zuerst durch eine Spaltung der polysulfidischen Netzknoten, gefolgt von einer Spaltung der Hauptkette, die letztendlich zur Oxidation der Polymerketten führt.

Key words

Dien-polymer, thermal aging, microstructure

Short summary

The aging of sulfur cured elastomers was investigated from two points of view, namely the aging of polymer chains and the aging of sulphur network. Thereby the impact of vinyl – and styrene pendant groups on the aging behaviour of SBR and BR was found pronounced.

Results of NMR relaxation method indicate through a shortening of the T_2 relaxation time and decreasing Gauss fraction that an increasing concentration of pendant groups strongly reduces the chain mobility. This was confirmed by thermal analysis (DSC). In addition, the reactivity of polymer chains was found to be correlated with the concentration of double bonds. Moreover the penetration depth of thermo-oxidative processes was reduced with increasing pendant group concentration on the chain mobility which limits the diffusion of oxygen into the polymer matrix.

The examination of material properties after thermal and thermal.oxidative aging show a strong rearrangement of the sulphur network in case of saturated polymers. The impact of thermal oxidative aging is more pronounced in case of unsaturated polymers on the end properties than the thermal aging. Consequently, the effect induced by the network rearrangement can be assumed to be negligible for unsaturated polymers.

Highly saturated rubbers show similar changes of end properties after thermal and thermal oxidative aging, indicating that the rearrangement of the sulphur network strongly contributes to the aging process.

Investigation of specific controlled networks indicates a complex stepwise aging process characterized by a cleavage of polysulfidic bridges followed by polymer chains finally leading to the oxidation of polymer.