

**Zusammenhang von Gaspermeabilität und Morphologie
in zweiphasigen Elastomeren**

Vom Fachbereich Chemie der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Jens Schaube

geboren am 28. November 1963
in Langenhagen bei Hannover

2003

Abstract

Zusammenhang von Gaspermeabilität und Morphologie in zweiphasigen Elastomeren

J. Schaub, Dissertation Universität Hannover 2003

Zur Bereifung von modernen PKW werden in heutiger Zeit bevorzugt schlauchlose Luftreifen eingesetzt. Ein hohes Niveau von Verkehrssicherheit und Wartungsfreundlichkeit wird durch ein gutes Lufthaltevermögen des Reifens erreicht. Das Entweichen der Luft im Reifen wird hauptsächlich durch die sogenannte Innenschicht verhindert. Diese etwa 1 mm starke Innenschicht befindet sich auf der Innenseite des Reifens und ist der Felge zugewandt. Die Innenschicht, die auch als Innerliner bezeichnet wird, besteht zu einem großen Teil aus Halobutylkautschuk (HIIR) (Chlor- und Brombutylkautschuk). Dieser Kautschuk wird aus Verfahrens- und Kostengründen mit Füllstoffen und anderen Kautschuksorten, meist Naturkautschuk (NR), vermischt. Dabei entstehen zweiphasige Elastomersysteme, deren Morphologie durch die Eigenschaften der verwendeten Rohstoffe und Mischbedingungen bestimmt wird.

Es wird angenommen, daß die Phasenmorphologie der Systeme einen bestimmenden Einfluß auf den Gaspermeationskoeffizienten und damit auf das Lufthaltevermögen der Innenschicht hat. Zum gezielten Erreichen der Morphologie mit dem geringsten Permeationskoeffizienten müssen die einzelnen Morphologiegrößen bekannt sein, die den Permeationskoeffizienten bestimmen.

Verschiedene Morphologiegrößen wurden durch spezielle Mischverfahren gezielt eingestellt und die Permeationskoeffizienten mit Hilfe einer, in Anlehnung an DIN 53535 entwickelten und gebauten, Gaspermeationsapparatur bestimmt. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang die mittlere Domänengröße, der bestimmende Einfluß des Matrixpolymers, die Rußdispersion und die Distribution der Rußpartikel auf die Phasen eines Elastomerverschnittes. Die Morphologie der Verschnitte wurde durch Lichtmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

Als Grundlage für die nachfolgenden Permeationsuntersuchungen an Verschnitten, wurde der Einfluß der Struktur der reinen Elastomere, der Temperatur, der Molmasse und der Vernetzung auf den Permeationskoeffizienten bestimmt. Die Molmasse hat dabei nur einen geringen und die Vernetzung einen erheblichen Einfluß auf den Permeationskoeffizienten.

In zweiphasigen ungefüllten Elastomeren konnte kein Einfluß der mittleren Domänengröße auf den Permeationskoeffizienten festgestellt werden. Dagegen konnte im System HIIR/NR der bestimmende Einfluß des Matrixpolymers auf den Permeationskoeffizienten über einen breiten Bereich des Verschnittverhältnisses nachgewiesen werden.

In gefüllten Elastomeren konnte der Einfluß des Füllstoffs auf den Permeationskoeffizienten durch einen mathematischen Ausdruck beschrieben werden. Ein besonderer Einfluß von Ruß als Füllstoff konnte weder in Bezug auf verschiedene Matrixpolymere noch auf die Rußdispersion festgestellt werden. Dagegen hat die Rußdistribution im System HIIR/NR einen erheblichen Einfluß auf den Permeationskoeffizienten. Wenn der Ruß in der HIIR-Phase detektiert wurde, ergaben sich geringere Permeationskoeffizienten.

Schlagworte: Elastomer, Morphologie, Gaspermeation.

Abstract

Influence of the Morphology on the Gaspermeability in two phase Elastomers

J. Schaube, Dissertation Universität Hannover 2003

Nowadays for the wheels of modern cars mostly tubeless tires are used. A high level of security in traffic and little work in service is caused by a low airloss of the tyre. The airloss is mostly controlled by the so-called innerliner. This 1 mm thick innerliner is located on the inside of the tyre with face to the rim. Most of this innerliner is made of Halobutylrubber (HIIR) (Chloro- and Bromobutylrubber). For the reason of cost and production this rubber is mixed with fillers and other types of rubber, mostly natural rubber (NR). In this case a two phase elastomer system is produced and its morphology depends on the use raw material and the mixing conditions.

It is expected, that the phasemorphology of a two phase elastomer system has a considerable influence on the coefficient of gas permeation. To get the morphology with the lowest possible coefficient of gas permeation it is necessary to know the different kinds of morphology which effect the coefficient of gas permeation.

Several kinds of morphology are produced with special mixing techniques. The coefficient of gas permeation of the produced elastomers is measured with a apparatus which has been deduced from DIN 53536. The types of morphology analysed are the effect of the average domainsize, the effect of matrix polymer, the effect of carbon black dispersion and the effect of the distribution of the carbon black particle on the different elastomer phases. The morphology of the rubber had been determined via transmission electron microscopy using the crosslinked compound.

As a base for the following analysis of two phase elastomer systems the effect of the structure of the pure gum, of the temperature, of the molecular mass and of the crosslinking on the coefficient of gas permeation is measured. It had been found that the molecular mass has only a small and that the crosslinking has a strong effect on the coefficient of gas permeation.

In twophase elastomers without fillers has not been measured any effect of the average domainsize on the coefficient of gas permeation. But in the blends of HIIR/NR was found that the nature of matrix polymer effects the coefficient of gas permeation in a wide range of composition ratio.

In elastomers with fillers the effect of filler on the coefficient of gas permeation could be discribed with a mathematical formulation. It had not been found any special effect of carbon black neither in different types of rubber nor with the carbon black dispersion. But the carbon black distribution on the different phases of HIIR/NR showed a strong effect on the coefficient of gas permeation. If the carbon black was found in the HIIR-phase, lower coefficients of gas permeation was detected.

Keywords: Rubber, Morphology, Gaspermeation

Teile aus dieser Arbeit wurden bereits in Vorträgen präsentiert:

J. Schaube

„ Gaspermeation in Butylverschnitten “

71. Zusammenkunft der Bezirksgruppe Rheinland-Westfalen der DKG, 15. und 16.11.1995, in Bad Neuenahr

R.H. Schuster, J. Schaube

„ Gaspermeation in Elastomeren – neue Untersuchungen zu den Einflüssen des Gastransports “

Kautschuk-Herbst-Kolloquium '96, wissenschaftliche Fachtagung des DIK und der DKG, 24.10. – 26.10.1996, in Hannover

J. Schaube, R.H. Schuster, M.L.Hallensleben

„ Bestimmung des Gaspermeationskoeffizienten mit modernen Methoden “

International Rubber Conference IRC '03 Nürnberg 30.06.-03.07.2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
3	Stofftransport in Polymeren	5
3.1	Sorption	5
3.1.1	Glasige Polymere	6
3.1.2	Dual-Mode-Sorption Modell	6
3.1.3	Partielles Immobilisierungsmodell	7
3.1.4	Gas-Polymer-Matrix Modell.....	8
3.1.5	Gummielastische Polymere	9
3.2	Diffusion	10
3.2.1	Konzentrationsunabhängige Diffusion	11
3.2.1.1	1. Fick'sches Gesetz	11
3.2.1.2	2. Fick'sches Gesetz	12
3.2.2	Lösung der partiellen Differentialgleichung für den stationären Zustand.....	13
3.2.3	Lösung der partiellen Differentialgleichung für den instationären Zustand.....	14
3.2.4	Konzentrationsabhängige Diffusion	17
3.2.5	Welche Größen bestimmen den Diffusionskoeffizienten in Polymeren?.....	19
4	Rheologische Steuerung der Phasenmorphologie.....	21
4.1	Einfluß der Mischzeit.....	21
4.2	Einfluß des Viskositätsverhältnisses der Verschnittkomponenten	23
4.3	Einfluß der Mischzeit auf die Rußdispersion.....	26
4.4	Einfluß des Mischverfahrens und der Mischzeit auf die Rußdistribution	27
5	Bestimmung des Permeationskoeffizienten.....	29
5.1	Methoden zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten.....	29
5.1.1	Gravimetrische Methoden.....	29
5.1.2	Manometrische Methoden	30
5.1.3	Volumetrische Methoden.....	31
5.1.4	Isostatische Methoden.....	31
5.1.5	Sonstige Methoden	32
5.2	Vergleich der Meßmethoden.....	32
5.2.1	Empfindlichkeit der Methode	32
5.2.2	Apparativer Aufwand.....	33

Inhaltsverzeichnis

5.2.3	Geschwindigkeit der Meßwerterfassung.....	33
5.2.4	Eigenschaften des Diffusanten.....	33
5.2.5	Methodenspezifische Probleme	34
5.2.6	Genauigkeit der Methoden.....	34
5.3	Auswahl einer Bestimmungsmethode.....	34
5.4	Beschreibung der Apparatur zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten.....	36
6	Permeabilität einphasiger Elastomere	38
6.1	Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten verschiedener Elastomere	38
6.2	Einfluß der Polymermolmasse auf den Permeationskoeffizienten	40
6.3	Einfluß der Vernetzungsart bzw. -dichte auf den Permeationskoeffizienten.....	42
7	Permeabilität mehrphasiger Elastomere.....	46
7.1	Modelle und theoretische Betrachtungen zum Einfluß der Phasenmorphologie auf die Permeabilität fester Stoffe.....	46
7.1.1	Permeabilität lamellarer Strukturen	47
7.1.2	Disperse Morphologie.....	48
7.1.3	Permeabilität von Elastomeren mit disperser Morphologie.....	50
7.2	Einfluß der Morphologie in Verschnitten aus zwei Elastomeren auf die Permeation	54
7.2.1	Einfluß des Verschnittverhältnisses auf die Permeabilität.....	54
7.2.2	Einfluß der mittleren Domänengröße auf die Permeabilität	55
7.2.3	Einfluß der Phasenumkehr auf den Permeationskoeffizienten	57
7.3	Permeabilität von feststoffgefüllten Elastomeren	59
7.3.1	Struktur und Eigenschaften von Füllstoffen für Elastomersysteme	59
7.3.2	Einfluß des Füllstoffvolumenbruchs auf den Permeationskoeffizienten.....	62
7.3.2.1	Einfluß des Volumenbruchs eines Modellfüllstoffs auf den Permeationskoeffizienten.....	62
7.3.2.2	Einfluß des Volumenbruchs von Ruß N660 auf den Permeationskoeffizienten.....	63
7.3.3	Einfluß der Rußdispersion auf den Permeationskoeffizienten.....	64
7.3.4	Einfluß der Rußdistribution in Verschnitten aus zwei Elastomeren.....	64
8	Zusammenfassung.....	67
9	Experimenteller Teil	70
9.1	Kautschuke und Chemikalien	70

Inhaltsverzeichnis

9.1.1	Kautschuke.....	70
9.1.1.1	Poly(isobuten-co-isopren).....	70
9.1.1.2	Poly(ethen-co-propen)-Dien-Termonomer (EPDM).....	70
9.1.1.3	Poly(cis-1,4-isopren) Naturkautschuk.....	71
9.1.2	Chemikalien.....	71
9.2	Mischungsrezepturen.....	73
9.2.1	Mischungen zur Untersuchung des Einflusses der Molmasse.....	73
9.2.2	Mischungen zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte in Naturkautschuk.....	73
9.2.3	Mischungen zur Untersuchung des Einflusses der Phasenmorphologie.....	74
9.2.4	Einfluß des Rußgehalts (N 660).....	74
9.2.5	Einfluß der Rußdispersion.....	75
9.2.6	Einfluß der Rußdistribution.....	75
9.2.7	Einfluß eines Modellfüllstoffes.....	75
9.3	Mischungsherstellung.....	75
9.3.1	Einfluß der Molmasse.....	75
9.3.2	Einfluß des Verschnittverhältnisses und der Mischzeit.....	76
9.3.3	Einfluß des Viskositätsverhältnisses.....	76
9.3.4	Einfluß der Vernetzungsdichte in Naturkautschukvulkanisaten.....	77
9.3.5	Einfluß des Rußgehaltes.....	77
9.3.6	Einfluß der Rußdispersion.....	77
9.3.7	Einfluß der Rußdistribution.....	78
9.4	Charakterisierung der Kautschukmischungen.....	78
9.4.1	Bestimmung der apparenten Viskosität durch Hochdruckkapillarviskosimetrie (HKV).....	78
9.4.2	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	79
9.4.3	Differentielle Leistungskalorimetrie (DSC).....	79
9.5	Vulkanisation von Prüfplatten.....	79
9.6	Untersuchung der vernetzten Elastomere.....	79
9.6.1	Analyse der Rußdispersion.....	79
9.6.2	Mechanische Eigenschaften.....	80
9.6.3	Durchführung von Gaspermeationsmessungen.....	80

Inhaltsverzeichnis

	9.6.3.1 Apparatur und Rahmenparameter	80
	9.6.3.2 Eichen einer Meßkapillare	80
	9.6.3.3 Probenvorbereitung	81
	9.6.3.4 Durchführung der Messung	81
	9.6.3.5 Auswertung der Messungen	84
10	Literaturverzeichnis	85

1 Einleitung

In der traditionell gewachsenen Gummiindustrie werden die Rezepturen für Kautschukmischungen zum großen Teil noch heute empirisch optimiert. Dabei werden ausgehend von einer Grundrezeptur ein oder mehrere Mischungsbestandteile in ihrer Konzentration verändert oder neue Stoffe in die Rezeptur aufgenommen, ohne die genauen Einflüsse auf die Eigenschaften des Elastomerartikels, des aus der Kautschukmischung hergestellten Produkts, im einzelnen systematisch zu untersuchen. Nicht nur die Art und Menge der verwendeten Stoffe sondern auch die Vorgehensweise bei der Herstellung und Vulkanisation der Mischung beeinflusst die Eigenschaften des Produkts.

Der größte Teil der Gummierzeugnisse wird für die Herstellung von Kraftfahrzeugbereifungen produziert. Diese sogenannten Reifen, die seit der Erfindung der Luftbereifung in zunehmender Zahl über unsere Straßen rollen, sind im Laufe ihrer Entwicklung zu einem Hochleistungsprodukt mit erstaunlichen Eigenschaften geworden. Jede seiner Konstruktionseinheiten (Abb. 1) ist auf ihren speziellen Verwendungszweck zugeschnitten und optimiert.

Ein Beispiel ist der Laufstreifen: Er soll verschleißarm sein und doch eine ausreichende Fahrbahnhaftung aufweisen, um die Lenk-, Antriebs- und Verzögerungskräfte des Fahrzeugs auf die Fahrbahn zu übertragen. Die Innenschicht (engl. Innerliner) wiederum, auf der der Felge zugewandten Innenseite des Reifens, hat im schlauchlosen Reifen die Aufgabe, die den Reifen tragende Luft zu halten. Diese Aufgabe erfüllte früher der separat eingelegte Luftschlauch. Die lufthaltenden Eigenschaften dieser etwa 1 mm starken Innenschicht aus Spezialkautschuk soll Gegenstand dieser Untersuchung sein.

Der Spezialkautschuk mit der gegenüber anderen Kautschuken herausragenden Eigenschaft des guten Lufthaltevermögens bzw. einer geringen Gasdurchlässigkeit, das Poly(isobuten-co-

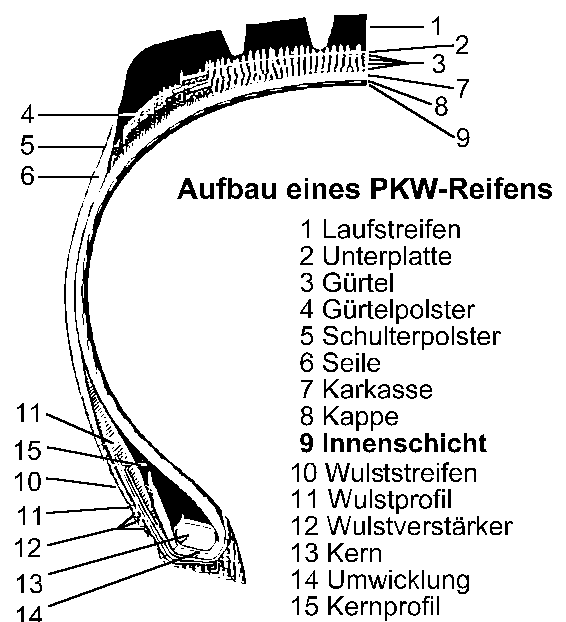


Abb. 1: Querschnitt durch einen Pkw-Reifen

isopren) (Butylkautschuk, IIR), ist ein aufwendig herzustellender Synthetikautschuk und deshalb teurer als andere Reifenkautschuke. Aus diesem Grund wird versucht, die Einsatzmengen dieses Kautschuks möglichst klein zu halten. Eine Möglichkeit besteht darin, die Stärke der Innenschicht, im Rahmen der geforderten Gasundurchlässigkeit, zu verringern. Da aber eine bestimmte Untergrenze der Stärke der Innenschicht aus Gründen der Verarbeitbarkeit nicht unterschritten werden kann, wird ein anderer Lösungsweg beschritten. Dieser besteht darin, den teuren Butylkautschuk mit preiswerterem Kautschuk zu mischen und so zu verdünnen.

Im alltäglichen Leben sind wir es gewohnt, daß viele Stoffe sich untereinander mischen und zwar, was nicht ohne weiteres offensichtlich ist, auf molekularer Ebene im Sinne einer echten Lösung. Ein Beispiel dafür wären Wasser und Haushaltsalkohol (Spiritus). Genauso oft kommt es vor, daß sich Stoffe nicht mischen bzw. sogar wieder entmischen. Hier kann man als Beispiel Wasser und Öl anführen. Bekannt ist, daß die beiden Stoffe chemisch so verschieden sind, daß sie sich ohne besondere Maßnahmen nicht mischen. Im Gegensatz zum System Wasser/Öl sind die meisten Kautschuksorten einander jedoch chemisch ähnlicher und bilden wegen der Größe ihrer Moleküle trotzdem keine Mischung auf molekularer Ebene. Vielmehr entstehen gerade auf dem Gebiet der Kautschuktechnologie auf Grund von fehlenden Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und auf Grund der Molekülgröße beim mechanischen Mischen der Kautschuksorten phasenseparierte Systeme.

Diese Tatsache wiederum führt dazu, daß die Eigenschaften einer solchen Mischung nicht ausschließlich durch die Zusammensetzung bestimmt werden. Vermutlich wird vielmehr auch die Anordnung der Phasen zueinander, die sogenannte Phasenmorphologie, das Leistungsvermögen der Mischung mitbestimmen. Diese Bildung von zweiphasigen Systemen ist hier durchaus als Vorteil anzusehen, denn sie gibt dem, der die Zusammenhänge kennt, die Möglichkeit, die Eigenschaften dieser Mischungen über das Leistungsvermögen der reinen Lösung hinaus durch das gezielte Beeinflussen der Phasenmorphologie zu steuern.

Wie zuvor angesprochen, ist hier die Gasdurchlässigkeit, oder besser der Permeationskoeffizient, von Butylkautschukverschnitten, die in der Innenschicht von Pkw-Reifen eingesetzt werden, von Interesse. Dabei sollen sowohl morphologische Eigenschaften wie z.B. Phasenmorphologie und Füllstoffverteilung als auch Eigenschaften, die im chemischen Netzwerkaufbau der Elastomere begründet liegen, behandelt werden.