

Autohäsion Messen und Einflussgrößen

U. Giese, R.H. Schuster

Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V.

1. Einleitung

Bei der Herstellung komplexer Elastomerprodukte kommt der Konfektionierung nichtvernetzter Rohlinge aus mehreren vorgefertigten Halbzeugen eine besondere Bedeutung zu. Der Zusammenhalt und vor allem die Maßhaltigkeit des „grünen“ Rohlings wird durch die Haftung der Halbzeuge bestimmt. Bei geringer Haftung (Klebrigkeit) der aufeinandergelegten Schichten wird der Zusammenhalt und damit die gewünschte Formstabilität des Rohlings nicht gewährleistet, während zu starke Haftung der Schichten den Eintrag von Lufteinschlüssen fördert und damit zu einer schlechten Verschweißung der Schichten im Vulkanisationsprozeß führt. Derartige Fehler werden oft erst nach der Vulkanisation, z. T. im Gebrauch des Fertigproduktes, erkannt, was zu Reklamationen oder Ausschuss führt.

Empirische Methoden zur Verbesserung der Klebrigkeit von Mischungen wie Oberflächenbehandlungen und der Einsatz von Klebrigmachern („Tackifier“) sind bislang wenig verstanden.

Aus diesen Zusammenhängen heraus ist es hilfreich, Konfektionsklebrigkeit praxisrelevant zu messen und zur Steuerung ein umfassendes Verständnis zu Einflussparametern und Mechanismen zu haben.

2. Theoretische Aspekte

Phänomenologisch wird eine Trennkraft zwischen zwei Platten eines Polymeren, Kautschuks oder Mischungen beobachtet, wenn die Platten mit einer definierten Kraft und einer begrenzten Zeit zusammengepresst und anschließend durch Krafteinwirkung wieder getrennt werden. Führt das Trennen der aufeinandergepressten Teststreifen zu einem Bruch, der außerhalb der ursprünglichen Oberflächen liegt und haben die Teststreifen die gleiche chemische Zusammensetzung, so spricht man von Autohäsion [1-3], die im Nachfolgenden ausschließlich betrachtet wird.

Grundvoraussetzung für eine optimale Klebrigkeit ist ein flächendeckender inniger Kontakt zwischen den Teststreifen. Für die Erfüllung dieser Bedingung sind die rheologischen Eigenschaften von Bedeutung. In Gegenwart eines Anpressdrucks kommt es bei geeigneter Viskosität zu makroskopischen Fließprozessen, welche letztlich eine physikalische Anbindung durch Interdiffusion von Polymermolekülen bewirken [3-7]. Die Haftung (Autohäsion) ist im Wesentlichen dabei der Anzahl diffundierter Moleküle pro Volumeneinheit proportional. Die hierfür notwendige Molekülbeweglichkeit der Polymere wird durch Parameter wie die Verhakungsmolmasse, Molmasse und Molmassenverteilung, die Mikrostruktur, Lage von T_g und im Fall von Mischungen zusätzlich durch niedermolekulare Zuschlagstoffe beeinflusst [4,6].

Weiterhin müssen die Oberflächen frei sein von Staub und von die Diffusion behindernden Komponenten [8]. Veränderungen der chemischen Beschaffenheit der Oberflächen beeinflussen die Güte der Autohäsion sowohl in positiver als auch in negativer Richtung [1]. Zusätzlich haben Umgebungseinflüsse wie Feuchtigkeit und Temperatur im Prozess Auswirkungen.

3. Entwicklung einer neuen Meßmethode

Für das Messen von Autohäsion bzw. „Tack“ sind eine Reihe von Methoden und Geräten entwickelt worden [9-16], die häufig Schwächen bezüglich der Probengeometrie, dem Präparationsaufwand, der Probenbefestigung und dem Problem, Lufteinschlüsse in der Kontaktfläche während des Aufeinanderpressens der betroffenen Probestreifen zu erzeugen, besitzen.

Für zuverlässiges praxisorientiertes Messen von „Tack“ ist eine neue Methode entwickelt worden, die ähnlich der sogenannten Tackmeter nach einem Abzugsverfahren arbeitet.

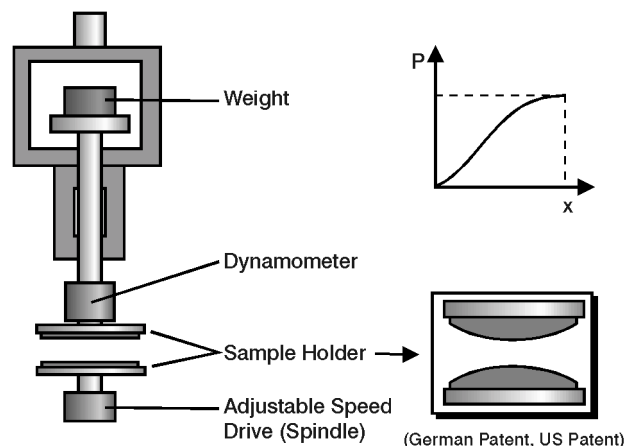


Abb. 1: Apparatur zum Messen von „Tack“ an konvexen Oberflächen

Eine Besonderheit ist das Messen von Klebrigkeit an konvexen Probenflächen [17,18]. Durch den Einsatz spezieller Probenhalter in Verbindung mit einer Lochfolie zur Begrenzung der Kontaktflächen werden konvexe Oberflächen der Teststreifen (2 - 4 mm Platten) definiert (Zeit, Druck) aufeinander gepresst. Durch die konvexen Oberflächen werden Lufteinschlüsse in der Kontaktfläche vermieden, so dass eine reproduzierbare und gut definierte Kontaktfläche erzeugt wird.

Der Trennvorgang wird über einen regelbaren Spindeltrieb realisiert. Die zur Trennung notwendige Kraft wird über eine Kraftmeßdose in Abhängigkeit der Zugstrecke gemessen. Im Vergleich zu herkömmlichen Methoden wie Peeltest [15,19] oder Rollingball ist die Reproduzierbarkeit mit $S_{rel.}$ ca. 6 % als außerordentlich gut zu bewerten.

4. Einfluss von Meßparametern

Zur Charakterisierung und Überprüfung der Funktion der Messmethode wurden Parameter wie Anpresszeit und Abzugsgeschwindigkeit variiert. Am Beispiel eines L-SBR's und einer NR-Rußmischung zeigt sich erwartungsgemäß eine steigende Trennkraft mit einer Erhöhung der Anpresszeit (10 bis 120 s.). Bei ca. 60 s wird eine konstante Trennkraft erreicht, welche der Rohfestigkeit des Polymeren bzw. der Mischung entspricht [7,8].

Eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeiten am Beispiel von verschiedenen L-SBR's zeigt eine leichte Zunahme der Trennkraft mit der Abzugsgeschwindigkeit. Das Erreichen eines Grenzwerts bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten ist bei SBR im Gegensatz zu NR nicht mit einer Dehnungskristallisation zu erklären, sondern ergibt sich aus den viskoelastischen Eigenschaften des Polymeren.

5. Klebrigkeit in Abhängigkeit der Lagerzeit und Lagerbedingungen

Aus der Praxis ist bekannt, dass Mischungen ohne „Tackifier“-Zusätze bei offener staubgeschützter Lagerung in Abhängigkeit der Zeit, Umgebungsfeuchtigkeit und -temperatur an Klebrigkeit verlieren [4]. Dieser Effekt ist u.a. am Beispiel einer PKW-Reifenauflächmischung untersucht worden.

Innerhalb weniger Stunden fällt die Trennkraft extrem ab. Ein konstantes aber niedriges Niveau wird im allgemeinen nach ca. 24 Std. erreicht. Ob für dieses Verhalten eine Oxidation an der Oberfläche verantwortlich ist, konnte nicht geklärt werden. Andererseits haben ATR-FT-IR-spektroskopische Analysen gezeigt, dass die Klebrigkeitsabnahme mit dem Ausblühen von Mischungskomponenten wie z. B. Lichtschutzwachsen oder Zn-Stearat zum Teil einhergeht.

Erhöhte Temperatur und Feuchtigkeit während der Lagerung haben einen negativen Einfluss auf die Haftung.

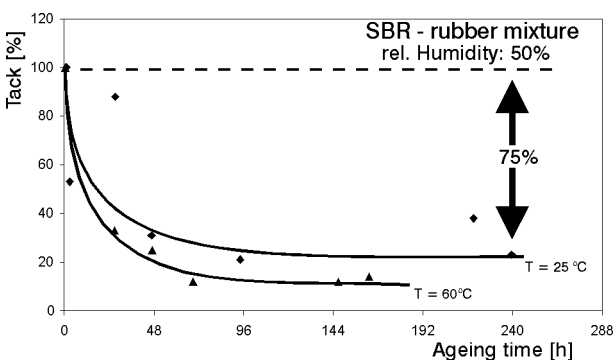


Abb. 2: Einfluß der Lagerung auf die Haftung.

5. Einfluss viskoelastischer Eigenschaften

Betrachtete L-SBR's besitzen in Abhängigkeit ihrer Mikrostruktur eine unterschiedliche Kettenbeweglichkeit, die sich aufgrund unterschiedlicher Verhakungsmolmassen auf den Plateaumodul und auf die Diffusionsfähigkeit der Polymerketten auswirken [20].

Messungen an L-SBR-Typen unterschiedlicher Vinyl- und Styrolgehalte (VSL 4515-0, VSL 2525-0, VSL 25-0, VSL 5525-0) zeigen eine deutliche Abnahme der Klebrigkeit mit steigendem Plateaumodul, also abnehmender Kettenbeweglichkeit und Diffusionsfähigkeit.

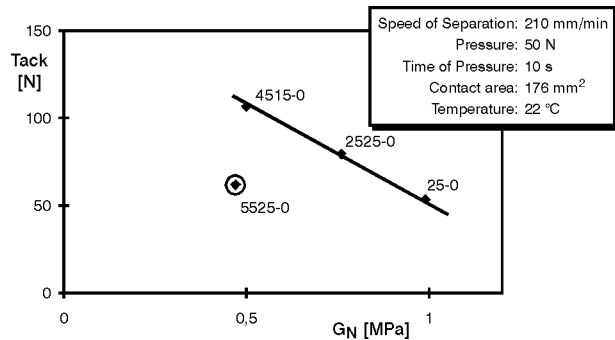


Abb. 3: Abhängigkeit zwischen Kettenbeweglichkeit (Plateaumodul) und Klebrigkeit an L-SBR's.

6. Literatur:

- [1] O.K.F. Bussemaker, Rubber Chem. Technol. 37, 1178 (1964)
- [2] J.R. Beatty, Rubber Chem. Techn. 42, 1040 (1969)
- [3] E. Bister, W. Borchard und G. Rehage, Kautsch. Gummi Kunstst., 29, 527 (1976)
- [4] C.K. Rhee and J.C. Andries, Rubber Chem. Technol. 54, 101, 1981
- [5] D.W. Aubrey und M. Sherriff, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 2597 (1980)
- [6] D.W. Aubrey, Rubber Chem. Technol., 61, 448 (1988)
- [7] L. Bothe und G. Rehage, Angew. Makromol. Chem., 100, 39 (1981)
- [8] G. Koszterszlit, Kautsch. Gummi Kunstst., 35, 11 (1982)
- [9] S.S. Voysutski, Autohesion und Adhesion of High Polymers", Interscience Publ. N.Y. 1964
- [10] W.G. Forbes und L.A. McLeod, Trans. IRI, 34, 154 (1958)
- [11] B. Pickup, Trans. IRI, 33, 58 (1957)
- [12] O.K.F. Bussemaker und W.V.C. van Beek, Rubber chem. Technol., 37, 28 (1964)
- [13] S.S. Voysutski und V.M. Zamazij, Rubber Chem. Technol., 30, 544 (1957)
- [14] A.N. Gent und H.J. Kim, Rubber Chem. Technol., 63, 613 (1990)
- [15] A.V. Pocius: Adhesion and Adhesives Technology, Hanser Verlag 1997, S. 61 ff.
- [16] R.H. Schuster: Verträglichkeit von Kautschuk in Verschnitten, Teil 3, Grünes Buch Nr. 44, Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e.V. (WdK), S. 205
- [17] Deutsches Patent, DE 19612410 C2
- [18] US-Patent 5, 753, 822
- [19] G.R. Hamed, C.H. Shieh, Rubber Chem. Technol. 59, 883, (1986)
- [20] J.D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, 2. Aufl., Wiley New York 1970
- [21] A. J. Franck: Adhesives Rheology, AFERA Compress in Chester, 9/1992