

# Entwicklung von Gummierungsmaterial als Korrosionsschutz



Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
-Fachbereich Ingenieurwissenschaften-  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von  
Frau Dipl.-Ing. Andrea Hanke  
geb. am 22.03.1970 in Lutherstadt Wittenberg

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. S. Marinow: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr.-Ing. habil. G. Leps: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
3. Prof. Dr.-Ing. G. Mennig: Technische Universität Chemnitz

Tag der Verteidigung: 13.10.2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>III</b>
<b>SYMBOLVERZEICHNIS</b> .....	<b>IV</b>
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2 ANALYSE DES ENTWICKLUNGSSTANDES</b> .....	<b>3</b>
2.1 METHODEN DES KORROSIONSSCHUTZES .....	3
2.2 AUFBAU UND TECHNOLOGIE VON GUMMI-METALL-BESCHICHTUNGEN .....	7
2.2.1 Metallvorbereitung.....	8
2.2.2 Grundierung (Primer).....	8
2.2.3 Haftmittel .....	9
2.2.4 Aufbau der Gummierung.....	9
2.2.4.1 Kautschuk.....	10
2.2.4.2 Füllstoffe und Pigmente.....	11
2.2.4.3 Weichmacher .....	13
2.2.4.4 Vernetzungsmittel.....	14
2.2.5 Herstellung eines Gummi-Metall-Verbundes.....	16
2.2.6 Applikation der Gummibahnen .....	17
2.2.7 Vulkanisation der Gummi-Metall-Beschichtung .....	17
2.2.8 Prüfung der Gummi-Metall-Beschichtung.....	19
2.3 PERMEATIONSVERHALTEN.....	21
2.3.1 Modellvorstellungen zum Permeationsverhalten von Beschichtungen .....	21
2.3.1.1 Abdeckung der Stahloberfläche durch die Beschichtung .....	21
2.3.1.2 Beschichtung als Membran.....	22
2.3.2 Modellvorstellungen zur Diffusion in Polymeren .....	22
2.3.2.1 Fick´sche Diffusion (Diffusion Typ I).....	23
2.3.2.2 Nicht - Fick´sche Diffusion (Typ II Sorption) .....	24
2.3.3 Einflussgrößen auf die Permeabilität.....	25
2.3.3.1 Temperatur und Temperaturgradient .....	26
2.3.3.2 Netzwerk der Vulkanisate.....	27
2.3.3.3 Beanspruchung der Gummierung durch Wasser.....	32
2.3.3.4 Beanspruchung der Gummierung durch Wasserdampf.....	34
2.3.4 Folgen der Permeabilität.....	34
2.3.4.1 Blasenbildung.....	35
2.3.4.2 Haftungsverlust.....	36
2.3.4.3 Unterrostung.....	36
<b>3 ENTWICKLUNG DES GUMMIERUNGSMATERIALS</b> .....	<b>38</b>
3.1 ENTWICKLUNGSKONZEPTION .....	38
3.1.1 Kautschuk.....	38

3.1.2 Füllstoffe und Pigmente .....	39
3.1.3 Weichmacher und Flüssigkautschuk .....	40
3.1.4 Mischungshomogenität .....	41
3.1.5 Vernetzersystem .....	44
3.1.6 Behebung von Netzwerkdefekten.....	45
3.2 VERWENDETE MATERIALIEN FÜR DIE GUMMIERUNG.....	46
3.2.1 Synthetische Kautschuke .....	46
3.2.2 Füllstoff.....	46
3.2.3 Weichmacher.....	47
3.2.4 Vernetzungsmittel.....	47
3.2.5 Zusatzstoffe .....	47
3.3 REZEPTURIERUNG UND HERSTELLUNG DER KAUTSCHUKMISCHUNGEN .....	47
3.4 CHARAKTERISIERUNG DES VERARBEITUNGSVERHALTENS.....	51
3.4.1 Bestimmung der Viskosität.....	51
3.4.2 Vernetzungskinetik .....	54
3.5 EIGENSCHAFTEN UND MORPHOLOGIE DER VULKANISATE .....	57
3.5.1 Bestimmung mechanischer Kennwerte.....	57
3.5.2 Dynamisch-mechanische-Analyse.....	59
3.5.3 Festkautschukmischungen.....	60
3.5.4 Spachtelbare Kautschukmischungen.....	61
3.5.5 Morphologie.....	66
3.5.6 Quellungsuntersuchungen und Netzkettendichte .....	73
3.5.7 Wasserdampfdurchlässigkeit.....	76
3.5.8 Struktur-Eigenschafts-Korrelationen.....	78
3.6 CHARAKTERISIERUNG DER GUMMI-METALL-VERBUNDE .....	81
3.6.1 Kondenswassertest .....	82
3.6.2 Kochtopfdeckeltest .....	90
3.6.3 Vergleich zwischen den Korrosionsschutztests .....	96
3.6.3.1 Wasseraufnahme der Gummi-Metall-Verbunde .....	96
3.6.3.2 Haftfestigkeit der Gummi-Metall-Verbunde.....	97
<b>4 ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>99</b>
<b>5 SUMMARY .....</b>	<b>101</b>
<b>6 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>103</b>
<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>109</b>
<b>LEBENS LAUF.....</b>	<b>110</b>

## Abkürzungsverzeichnis

BIIR	Brom-Isopren-Isobuten-Rubber = bromierter Butylkautschuk
BR	Butadien-Rubber
CR	Chloropren-Rubber
CVD	Chemical vapour deposition
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Cyclohexan
DMA	Dynamisch-Mechanische-Analyse
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Polymer
FKM	Festkautschukmischung
HNBR	Hydroxylgruppenhaltiger Acrylnitril-Butadien-Rubber
IIR	Isobuten-Isopren-Rubber = Butylkautschuk
PIB	Polyisobuten
KTDT	Kochtopfdeckeltest
KTW	Kondenswassertest mit Temperaturwechsel
LBR	Liquid-Butadien-Rubber = Flüssiger Polybutadien Kautschuk
LIIR	Liquid-Isopren-Isobuten-Rubber = flüssiger Butylkautschuk
NBR	Acrylnitril-Butadien-Rubber
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NR	Naturkautschuk
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	physical vapour deposition
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBR	Styrol-Butadien-Rubber
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
TOR	trans-Polyoctenamer
VDK	Viskositäts-Dichte-Konstante
WDD	Wasserdampfdurchlässigkeit

## Symbolverzeichnis

$\chi$	Wechselwirkungsparameter für das System Quellmittel / Kautschuk
$\eta$	Viskosität
$\Delta U$	innere Energie der einzelnen strukturellen Gruppen
$\Delta T$	Temperaturdifferenz
$\Delta p$	Druckdifferenz
$\varphi_Q$	Dichte des Quellmittels
$\varphi_P$	Dichte des Polymeren
$\Theta$	time lag-Verzögerungszeit
$\omega$	Schergeschwindigkeit
A	Membranfläche
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
d	Schichtdicke
$D_0$	stoffspezifische Konstante
E	freie Energie des Polymeren
$E'$	Speichermodul Zugmodus
$E_A$	Aktivierungsenergie der Permeation
$E_{coh}$	kohäsive Energie der einzelnen strukturellen Gruppen
$E_D$	Aktivierungsenergie der Diffusion
$E_i$	freie Energie der elastisch aktiven Ketten
F	Gewichtsanteil des Polymeren im Compound
$H_S$	Lösungswärme
j	Stromdichte
$\dot{m}$	Massenstrom
$M_H$	maximales Drehmoment
$M_L$	minimales Drehmoment
$N^*$	Anzahl der elastisch aktiven Ketten
$n_{chem.}$	chemische Netzkettendichte
$n_{ent.}$	Netzkettendichte der Verschlaufungen (entanglements)
$n_{phys.}$	physikalische Netzkettendichte
p	Gasdruck
$p_H$	Hydraulischer Druck
P	Permeationskoeffizient
$p_2$	Dampfdruck des Wassers bei $T_2$
$p_3$	Dampfdruck des Wassers bei $T_3$
phr	Dosierungsangabe, die sich auf 100 Gewichtsteile Kautschuk bzw. Kautschukverschnitt (Masterbatch) bezieht: parts per hundred parts of rubber by weight: phr (p.p.h.r.)
Q	Gasmenge
$Q_V$	Volumenbezogener Quellgrad
R	Allgemeine Gaskonstante
S	Löslichkeitskoeffizient
$S_0$	Stoffspezifische Konstante
$S_E$	Entropie
$S_{Ei}$	Entropie der einzelnen freien, elastischen Ketten
$S_Q$	Löslichkeitskoeffizient des Quellmittels
$S_P$	Löslichkeitskoeffizient des Polymeren
T	Absolute Temperatur

---

$T_1$	Außentemperatur des Behälters
$T_2$	Temperatur an der Phasengrenze Beschichtung/Metall
$T_3$	Innentemperatur des Behälters
$T_G$	Temperatur am Glasübergang
$t$	Zeit
$\tan \delta$	Verlustfaktor
$t_2$	Anvulkanisationszeit
$t_{90}$	Zeit, bei der 90 % des maximalen Vernetzungsgrades erreicht ist
$U$	Innere Energie
$V$	Volumen
$V_0$	Volumenfraktion des Polymeren im ungequollenen Zustand
$V_G$	Volumen des Gels
$V_{mol}$	Molares Volumen der strukturellen Gruppen
$V_P$	Volumen des Polymers vor der Quellung
$V_Q$	Molares Volumen des Quellmittels
$V_r$	Volumenfraktion des gefüllten Kautschukes im gequollenen Netzwerk
$V_{r0}$	Volumenfraktion des ungefüllten Kautschukes im gequollenen Netzwerk
$W_0$	Probengewicht zu Beginn der Quellung
$W_Q$	Gewicht der gequollenen Probe
$W_T$	Gewicht der trockenen Probe
$x$	Abstand

## 1 Einleitung und Zielstellung

Die am häufigsten angewendeten Korrosionsschutzmaßnahmen für metallische Werkstoffe stellt die Aufbringung organischer Beschichtungen dar. Zur Vermeidung funktionsbeeinträchtigender Korrosionsschäden wird deren Barrierewirkung gegenüber dem Angriff äußerer korrosiver Medien genutzt /1/. Neben dem Einsatz von organischen Beschichtungen zur Vermeidung atmosphärischer Korrosion werden diese vor allem als Korrosionsschutz gegen hochaggressive Medien eingesetzt. Hierbei unterliegen diese Beschichtungsmaterialien einem chemisch-thermischem Angriff, der mit Quellung verbunden ist.

Unter den organischen Korrosionsschutzbeschichtungen nehmen die Gummierungen einen beträchtlichen Anteil ein. Unter Gummierungen werden Auskleidungen mit Gummibahnen von drei bis sechs Millimeter Dicke verstanden, welche unter einem hohen Arbeitsaufwand manuell an die metallisch blanken und mit Haftmittel behandelten Behälterwände mit Hilfe von Andruckrollen angepresst werden. Für die überschlägige Kalkulation kann dabei mit einer Leistung von einem Quadratmeter pro Mann und Stunde inklusive aller Vorbereitungsarbeiten bei Gruppeneinsatz gerechnet werden /2/. Eine der wesentlichsten Zielsetzungen im Korrosionsschutz durch organische Beschichtungen besteht darin, den Angriff korrosionsaktiver Substanzen auf das Trägermaterial zu unterbinden. Eine Gummierung soll im Idealfall wasserresistent, unquellbar, homogen und porenfrei sein, um einen Korrosionsangriff unterhalb der Beschichtung zu verhindern /3/.

Infolgedessen besteht das wissenschaftliche Ziel dieser Arbeit darin, die für den Einsatz als Beschichtungsmaterial entscheidenden Permeationseigenschaften zu analysieren. Dies beinhaltet die Aufdeckung von Zusammenhängen zwischen der Rezepturierung der Kautschukmischung, den daraus resultierenden Netzwerkparametern und dem Permeationsverhalten des Vulkanisates in Abhängigkeit von der Art des Prüfmediums und den Prüfbedingungen (siehe Bild 1-1). Aufgrund einer exakten Analyse der erhaltenen Permeationseigenschaften der Vulkanisate bzw. Gummi-Metall-Verbunde erfolgt rückwirkend eine gezielte Modifizierung der Rezeptur der Kautschukmischungen mit dem Ziel der Verringerung der Permeation korrosionsaktiver Substanzen in der Gummierung.

Durch eine solche Modifikation von Mischungsbestandteilen einer Kautschukmischung können die Endeigenschaften des Beschichtungsmaterials präzise auf die Anwendung im Korrosionsschutz abgestimmt werden. Hierbei wurde eine Mischungszusammensetzung auf wissenschaftlicher Basis entwickelt.

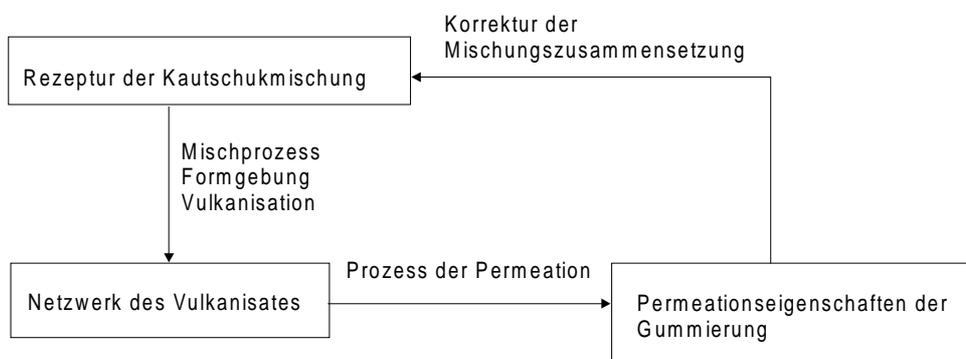


Bild 1-1: Korrelation zwischen Rezepturierung und Permeationsverhalten von Gummierungen

Das technologische Ziel beinhaltet die Entwicklung eines Beschichtungsmaterials auf Kautschukbasis, dessen Viskosität die Applikation über Spritzen oder Spachteln ermöglicht, ohne dass die anwendungstechnischen Eigenschaften des Vulkanisates beeinträchtigt werden. Durch die angestrebte Materialentwicklung kann der hohe manuelle Aufwand bei der Applikation von Gummierungen drastisch reduziert werden. Um die genannten hohen Applikationskosten bei der Aufbringung der Gummibahnen und gleichzeitig die Gefahr des Korrosionsangriffes unterhalb der Beschichtung (Blasenbildung durch unterschiedliche Krafteinwirkung beim Anrollen der Gummibahnen) durch einen gleichmäßigeren Schichtauftrag der Deckschicht zu senken, wird in dieser Arbeit eine alternative Möglichkeit in Form einer Spachtelbeschichtung auf Kautschukbasis vorgestellt. Durch diese kontinuierliche Applikation der Gummierung können die Kosten bei Aufbringung einer vier Millimeter starken Korrosionsschutzschicht auf das Trägermaterial, bei dem ein Quadratmeter in nur 15 Minuten aufgebracht werden kann, erheblich gesenkt werden /2, 4/. Darüber hinaus eröffnen sich in ökonomischer Hinsicht aussichtsreiche Möglichkeiten der Reparatur von Gummierungen.

## **2 Analyse des Entwicklungsstandes**

### **2.1 Methoden des Korrosionsschutzes**

Sind Konstruktionswerkstoffe unter bestimmten Umweltbedingungen nicht beständig, dann sind zusätzliche Korrosionsschutzmaßnahmen erforderlich. In der Praxis wird zwischen „aktivem“ und „passivem“ Korrosionsschutz unterschieden /5/. Beim aktiven Korrosionsschutz wird eine Modifizierung des Konstruktionswerkstoffes und des Mediums vorgenommen. Beim passiven Korrosionsschutz wird zwischen den zu schützenden Werkstoff und das korrosive Medium eine organische Schutzbeschichtung bzw. ein anorganischer oder metallischer Schutzüberzug gebracht. Diese wirken als Schutzbarrieren. Eine detaillierte Übersicht über beide Arten des Korrosionsschutzes wird in Bild 2-1 gegeben, wobei in korrosionsschutzgerechte Gestaltung, Schutzmaßnahmen am Werkstoff, Schutzmaßnahmen im Korrosionsmedium und Kompensation der freien Energie unterschieden wird.

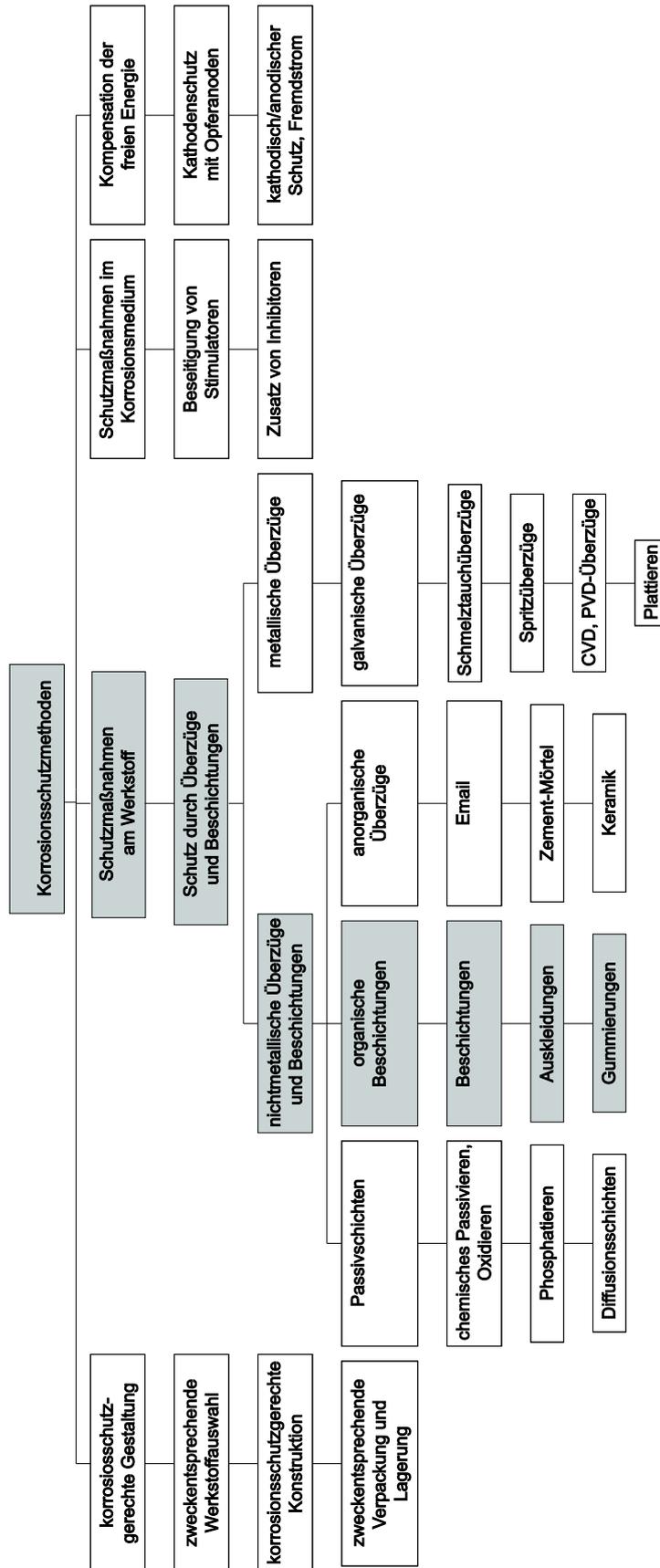


Bild 2-1: Übersicht über Methoden des Korrosionsschutzes /6/

Etwa 80 % aller Korrosionsschutzmaßnahmen werden durch organische Beschichtungen abgedeckt, zu denen

- lösemittelhaltige oder wässrige bei der Applikation flüssige Beschichtungsstoffe /6 - 10/,
- Pulverlacke /6, 10, 11/ und
- Bahnen oder Folien aus Gummi oder Kunststoff

gehören.

Lösemittelhaltige oder wässrige Beschichtungsstoffe bestehen aus Bindemittel (organische Flüssigkeiten), Pigment (fein verteilte Feststoffe) und Lösemittel bzw. Wasser. Die Filmbildung erfolgt nach den zwei Grundprinzipien der physikalischen Trocknung (Verdunsten von Lösemittel oder Wasser) und der chemischen Filmbildung (oxidative Trocknung, chemische Härtung) /3, 6, 12/.

Pulverlacke sind Beschichtungspulver, die nach dem Auftragen, Aufschmelzen und chemischen Härtung auf dem Untergrund eine Lackierung ergeben.

Gummiauskleidungen oder Gummierungen auf der Basis von Natur- und Synthetikgummi sind Hart- oder Weichgummibeschichtungen von Metallbehältern /13/.

In Tabelle 2-1 sind die zur Zeit gebräuchlichsten organischen Werkstoffe für den Oberflächenschutz und deren Auftragverfahren aufgeführt.

Tabelle 2-1: organische Beschichtungen und deren Verarbeitungsverfahren /6/

organische Beschichtung	Gummiauskleidungen auf der Basis synthetischer und natürlicher Kautschuke	Pulverlacke bzw. Beschichtungspulver	lösemittelhaltige oder wässrige Beschichtungsstoffe
stoffliche Basis	Naturkautschuk, Isopren-Kautschuk, Styren-Butadien-Kautschuk, Butylkautschuk, Chloroprenkautschuk	Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Acrylatharze	Lacke, Dispersionsfarben, Wasserlacke
Auftragverfahren	Kleben und Vulkanisieren	Wirbelsintern, elektrostatisches Pulversprühen	Streichen, Gießen, Tauchen, Spritzen

Als Gummierung wird die Herstellung vulkanisierter, elastischer Überzüge auf verschiedenen Substraten (Holz, Metall, Gewebe, Stein) durch Aufstreichen, Spritzen, Spachteln, Tauchen mittels Lösung oder Latex oder aber durch Aufkleben oder Aufvulkanisieren von Gummibahnen verstanden /13/.

Ein Anwendungsgebiet ist der innerseitige Korrosionsschutz der Stahloberflächen in Rauchgasentschwefelungsanlagen.

Tabelle 2-2: Beanspruchungen in einer REA /6/

Ort	Steinkohlekraftwerke			Braunkohlekraftwerke		
	Medium	pH-Wert	Temperatur	Medium	pH-Wert	Temperatur
Absorber	A	4 - 6	45 - 55 °C	A	4 - 6	60 - 68 °C
Absorberkopf und Reingaskanal	B	1 - 2	45 - 55 °C	B	1 - 2	60 - 68 °C

A: suspendierende Feststoffe (Kalkstein und andere), gelöste Salze (Sulfite, Chloride und andere) und Gase (SO<sub>2</sub>, HCl, NO<sub>x</sub> und andere)

B: Wasserdampf (100 % relative Luftfeuchte), Kondensate (Säuren und Salze) und Gase (NO<sub>x</sub>, HCl, Restanteile SO<sub>2</sub> und andere)

An derartige Beschichtungen werden wegen der besonderen Verarbeitung und spezifischen Beanspruchungen (Tabelle 2-2) vielfältige Anforderungen gestellt, die die Auswahl der Rohstoffe stark beeinflussen. Hierzu zählen insbesondere:

- Wahl eines resistenten Kautschukmaterials, d.h. Diffusionssperre gegen alle angreifenden aggressiven Medien bei den einwirkenden Temperaturen;
- chemische Beständigkeit gegen Säuren und Salze;
- hoher Widerstand gegen Abrasion;
- Vermeiden jeglicher leicht herauslösbarer Füllstoffe in der Rezepturierung;
- Vermeiden von Weichmachermigration, d.h. Weichmacherwanderung an die Beschichtungsoberfläche während der Anwendung;
- Fehlen von reaktionsfähigen Gruppen, Porenfreiheit und Unquellbarkeit;
- gute Dauerhaftfestigkeit;
- hohe Wirtschaftlichkeit und lange Schutzdauer /14, 15/.

## 2.2 Aufbau und Technologie von Gummi-Metall-Beschichtungen

Gummi-Metall-Beschichtungen bestehen meist aus mehreren, in ihrer stofflichen Zusammensetzung unterschiedlichen Einzelschichten. Diese werden in Abständen, die durch die Trocknungs- und Reaktionszeiten bestimmt sind, auf einen Untergrund appliziert (Bild 2-2). Daraus ergibt sich der in Bild 2-3 dargestellte Schichtenaufbau.

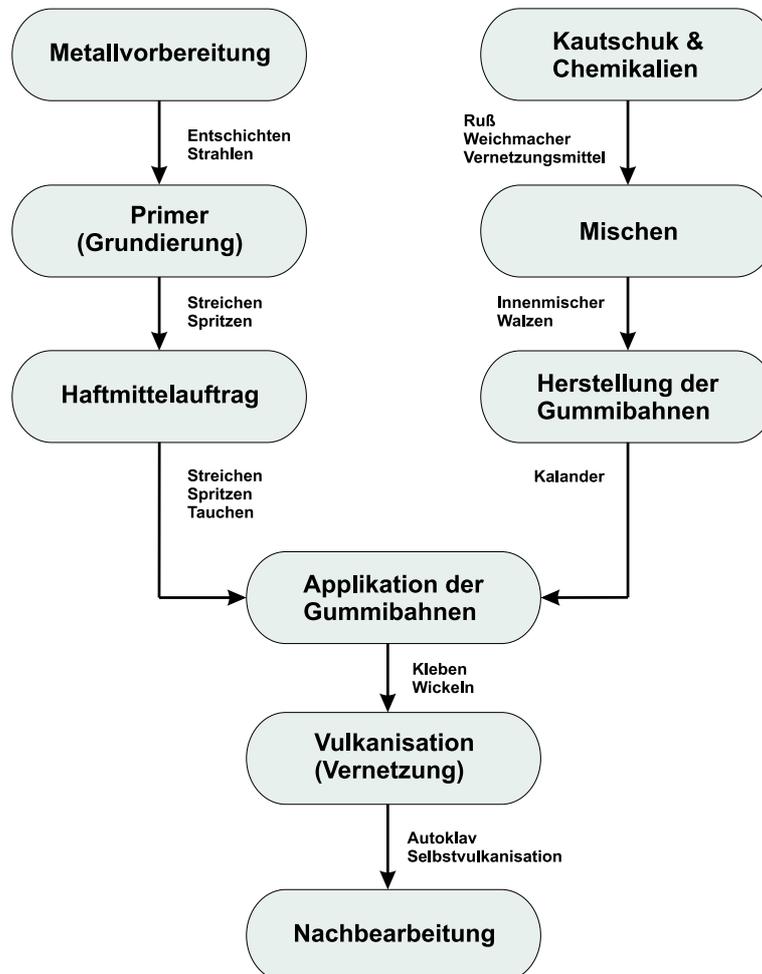


Bild 2-2: Herstellung einer Gummi-Metall-Beschichtung

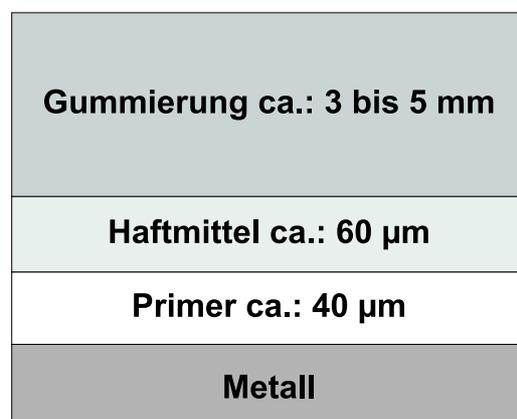


Bild 2-3: Aufbau einer Gummi-Metall-Beschichtung

### 2.2.1 Metallvorbereitung

Mit Hilfe von Gummierungen werden die verschiedensten Metalle (unlegierte Stähle, hochlegierte Stähle, Aluminium, Zink) gegen Korrosion geschützt. Daraus ergeben sich für die Vorbehandlung solcher Metalle unterschiedliche Möglichkeiten. Die Metalle können sowohl chemisch (z.B.: Beizen, Entfetten, Phosphatieren) als auch mechanisch (z.B.: Bürsten, Schleifen, Strahlen) vorbehandelt werden /16 - 18/. Von den Autoren *Rimanek* /16/ und *Bonfiglio* /18/ wurde der Einfluss dieser verschiedenen Metallvorbereitungen auf die Haftfestigkeit des Gummi-Metall-Verbundes untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass eine schlechte Untergrundvorbehandlung zu einer geringen Anfangshaftfestigkeit führt, was mit einem vorzeitigen Herauslösen von Mischungsbestandteilen oder mit Korrosion unter der Beschichtung verbunden ist. Von *Klement* /19, 20/ wurde ein großer Einfluss der verschiedenen Metallvorbehandlungsverfahren auf die Wasserbeständigkeit einer Gummi-Metall-Beschichtung nachgewiesen. Für hohe Anforderungen an die Diffusionsdichtheit der Gummiauskleidung und um eine einheitlich aktive Oberfläche des Metalls zu erhalten, müssen als Vorbereitung für Gummi-Metall-Bindungen Strahlverfahren eingesetzt werden /3, 15/. Strahlverfahren sind Oberflächenbehandlungsmethoden, bei denen pneumatisch (Druckluft), hydraulisch (Flüssigkeitsstrom) oder mechanisch (Schleuderräder) Strahlmittel (z. B. Hartgusskies, Korund) auf die zu behandelten Oberflächen geschleudert werden /6, 12/. Die hierbei erzeugte Rauhtiefe steht in enger Korrelation mit der Klebschichtdicke. Mit ansteigender Rauhtiefe wird zunächst die Klebefestigkeit erhöht, da die Oberfläche des Metalls vergrößert und in einen energiereichen Zustand gebracht wird.

Nach Durchlaufen eines Maximums sinkt die Klebefestigkeit, da die Rauhspitzen nicht mehr vollständig von der Grundierung bzw. dem Haftmittel bedeckt werden, so dass es zu einem Durchdringen der Klebefuge durch die Gummierungsoberfläche und die Rauhspitzen des Metalls kommt. Es entsteht somit eine Kerbwirkung, die zur Abnahme der Klebefestigkeit führt. In den Tälern entstehen Stellen mit sehr großen Klebeschichtdicken, d.h. die Klebefestigkeit sinkt, da hohe kohäsive Bindungsanteile in der Klebeschicht auftreten. Eine zu hohe Rauheit des Metalls führt zu ungleichmäßigen Klebeschichtdicken, d.h. die Spannungsausbildung wird ungünstig und ungleichmäßig /21/. Anhand der DIN EN ISO 12944, Teil 4 ist für eine Gummi-Metall-Bindung eine Rauigkeit des Metalls von Sa 2 ½, was einer maximalen Rauhtiefe von mindestens 30 µm nach DIN 4768 entspricht, einzustellen, um eine optimale Haftung zwischen Gummi und Metall zu gewährleisten.

### 2.2.2 Grundierung (Primer)

Durch die Metallvorbehandlung wird ein energiereicher Zustand der Metalloberfläche erzeugt. Die Moleküle und Atome im Grenzschichtbereich haben das Bestreben, einen thermodynamisch günstigeren Zustand mit niedrigerem Energieniveau einzunehmen. Durch Lagerung werden Stoffe aus der Umgebung aufgenommen, die zu einer Herabsetzung der Adhäsionskraft zwischen Haftmittel und Metall führt, d.h. die Festigkeit der Haftmittelschicht sinkt. Der Auftrag der Grundierung und die Fixierung des energiereichen Zustandes muss deshalb unmittelbar nach dem Strahlen und Entfetten der zu beschichtenden Metallteile erfolgen. Anforderungen für Grundierungen sind somit: ein hohes Bindevermögen für Metalle, Temperaturbeständigkeit und chemische Beständigkeit. Der Primer bildet einen hochaktiven Untergrund für die Haftmittelschicht. Die Grundierung ist damit ein Mehrphasensystem, welches aus

polymeren Makromolekülen mit polaren und/oder funktionellen Gruppen, Stabilisatoren und Füllstoffen besteht, die in einem organischen Lösemittel gelöst sind /21/.

### 2.2.3 Haftmittel

An den Primerauftrag schließt sich der Haftmittelauftrag an. Dieser kann durch Spritzen, Streichen oder Tauchen erfolgen. Hierbei ist eine optimale Benetzung der grundierten Metallteile zu beachten /22 - 24/.

Das Haftmittel besteht aus den gleichen Bestandteilen wie die Grundierung, wobei ein reaktives Vernetzungsmittel hinzukommt, um innerhalb des Gummi-Metall-Verbundes folgende Aufgaben erfüllen zu können:

- Ausbildung einer optimalen Haftung zum Primer (stabile Grenzflächenschicht);
- Bildung eines homogenen, geschlossenen Filmes, d.h. weitestgehende Verhinderung der Diffusion von Gasen und/oder Flüssigkeiten, um die Gefahr der Unterrostung zu minimieren;
- Ausbildung einer optimalen Haftfestigkeit zur polymeren Deckschicht (stabile Grenzflächenschicht);
- ausreichende Flexibilität;
- gute chemische Beständigkeit gegen aggressive Medien /21, 23/.

Diese Funktionen erfüllt der Haftmittelfilm durch zwei Reaktionen während der Vulkanisation. Es erfolgt eine chemische Reaktion des Polymeren im Haftmittelfilm mit dem Vernetzer und zusätzlich reagiert der Vernetzer des Haftmittels mit der aufgetragenen Kautschukmischung, um die geforderte Haftfestigkeit und Diffusionsdichtigkeit zu erfüllen /21, 25/. Die Festigkeit und die mechanischen Eigenschaften des Gummi-Metall-Verbundes hängen wesentlich von der Adhäsion und Kohäsion der Haftmittelschicht ab. Die Haftfestigkeit an der Grenzfläche Gummi-Haftmittel und innerhalb des Haftmittels muss höher sein, als die Festigkeit innerhalb des Vulkanisates. Um diese Forderung zu erfüllen, muss bei der Prüfung auf Haftfestigkeit des Gummi-Metall-Verbundes mittels Schälversuch nach DIN 53531 der Bruch im Gummi (Kohäsionsbruch) erfolgen. Hierauf wird mit verschiedenen Vernetzersystemen des Haftmittels (z.B.: Amine oder Peroxide) und unterschiedlichen Vulkanisationsbedingungen (z.B.: Variation von Druck und Temperatur) Einfluss genommen /26, 27/.

### 2.2.4 Aufbau der Gummierung

Parallel zu der Metallvorbehandlung, dem Auftrag der Grundierung und des Haftmittels erfolgt die Herstellung der Kautschukmischung. Diese bildet die Deckschicht der Gummi-Metall-Beschichtung (Bild 2-2).

Im Auskleidungssektor sind Hartgummierungen (Schwefelanteil > 15 phr) und Weichgummierungen (Schwefelanteil < 5 phr) von Bedeutung. Die aus dem Schwefelgehalt resultierenden unterschiedlichen Vernetzungsdichten und somit Festigkeiten und Elastizitäten bestimmen den Einsatz der Hart- und Weichgummierungen. Sind die Beschichtungen großen Temperaturschwankungen ausgesetzt, werden Weichgummierungen aufgrund ihrer hohen Elastizität eingesetzt.

Die geringe Elastizität der Hartgummierung und die große Differenz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Gummi und Metall würde hier zu inneren Spannungen und zu Rissbildung führen. Hartgummierungen werden in Bereichen

eingesetzt, die hohe Festigkeiten, verbunden mit einer Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen, benötigen bei denen die Beschichtungen nur geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt werden /28/.

Eine Kautschukmischung besteht aus einer Vielzahl von Komponenten. Die Basis bildet der Kautschuk, zu dem die verschiedenen Zusätze, wie Füllstoffe, Weichmacher, Vernetzungsmittel und andere Additive (z.B.: Korrosionsinhibitoren und Stabilisatoren) zugegeben werden.

In den folgenden Abschnitten wird auf die Abstimmung dieser Bestandteile hinsichtlich der Anwendung einer Kautschukmischung als Korrosionsschutzmaterial gegen hochaggressive Medien eingegangen.

### 2.2.4.1 Kautschuk

Die Grundeigenschaften einer Kautschukmischung werden durch das Basismaterial Kautschuk bestimmt. Eine drastische Einschränkung bei der Kautschukauswahl ergibt sich aus der außerordentlich wichtigen Forderung nach einer geringen Permeabilität der Gummierung für Gase und Flüssigkeiten (2.1). Nur wenige Kautschukarten weisen niedrige Permeationskoeffizienten für Gase vor allem bei höheren Temperaturen auf. Naturkautschuk und viele synthetische Kautschuksorten sind hoch ungesättigt (> 70 %). Wie aus Bild 2-4 ersichtlich, führt dies vor allem bei höheren Temperaturen zu einer schlechten Beständigkeit gegenüber Gasen und Flüssigkeiten /29, 30/.

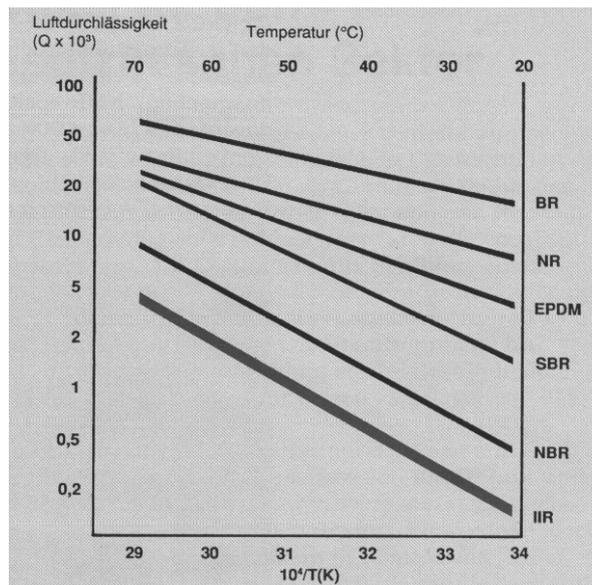


Bild 2-4: Luftdurchlässigkeit von Vulkanisaten in Abhängigkeit von der polymeren Basis und der Temperatur /30/

Die in Bild 2-4 dargestellte Abhängigkeit der Luftdurchlässigkeit von der Temperatur favorisiert den IIR /31/. Die geringe Luftdurchlässigkeit liegt in seinem molekularen Aufbau begründet.



Demgegenüber zählt der Füllstoff Ruß in vielen Fällen zu den verstärkenden Füllstoffen, da dieser stark in Wechselwirkung mit dem Polymeren tritt. Das Verarbeitungsverhalten und die physikalischen Vulkanisateigenschaften einer rußgefüllten Kautschukmischung werden von dessen Teilchengröße, Struktur, spezifischer Oberfläche und der kautschukaktiven Oberfläche bestimmt /35/. Über spezielle Oberflächenbehandlungsverfahren und bestimmte Kopplungsagenzien kann die Verteilbarkeit und Oberflächenaktivität erhöht werden /35, 36/.

Gleichzeitig dient der Ruß zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Beschichtung. Bei der Anwendung eines rußgefüllten Vulkanisates als Korrosionsschutz von Behältern wird das Wärmegefälle zwischen auftreffendem Medium und Behälteraußenwand durch den Einsatz von Ruß als Füllstoff verringert /37/. Außerdem wirkt Graphit als Sperrpigment (wenig quellbar und undurchlässig), d.h. es stellt sich ein möglichst langer Weg für das jeweilige angreifende Medium ein. Dies wird als Barrierewirkung von Sperrpigmenten bezeichnet. Durch eine optimale Packungsdichte und günstige Korngrößenverteilung der verwendeten Füllstoffe und Pigmente wird ein heterodisperses System mit einem sehr langen Diffusionsweg eingestellt (Bild 2-5) /3, 12, 15, 38/.

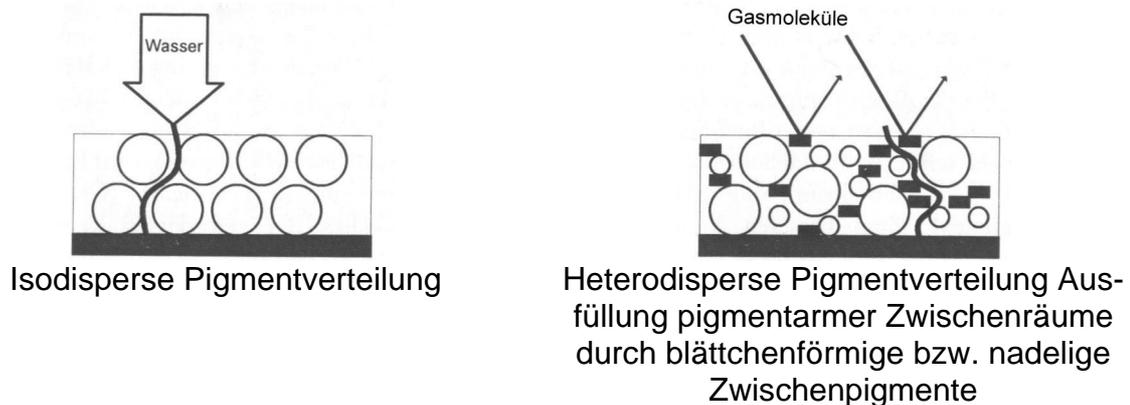


Bild 2-5: Barrierewirkung in Abhängigkeit der Pigmentgrößen /B26/

Neben der Barrierewirkung von Pigmenten führt z. B. die Zugabe von Blei(II)oxid zu einer Verringerung der Volumenquellung in Butylkautschukmischungen. Die Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser wird von der Wasserdurchlässigkeit des Kautschukes bestimmt, wobei der Prozess kontinuierlich verläuft (ohne Metalloxid oder Zinkoxid) oder bis zu einem Gleichgewicht (Bleioxid), bei dem der Druck des gequollenen Kautschukes gleich dem osmotischen Druck der internen Lösung ist (Bild 2-6) /32/. Allerdings ist beim Einsatz von Bleiverbindungen auch dessen toxische Wirkung zu beachten.

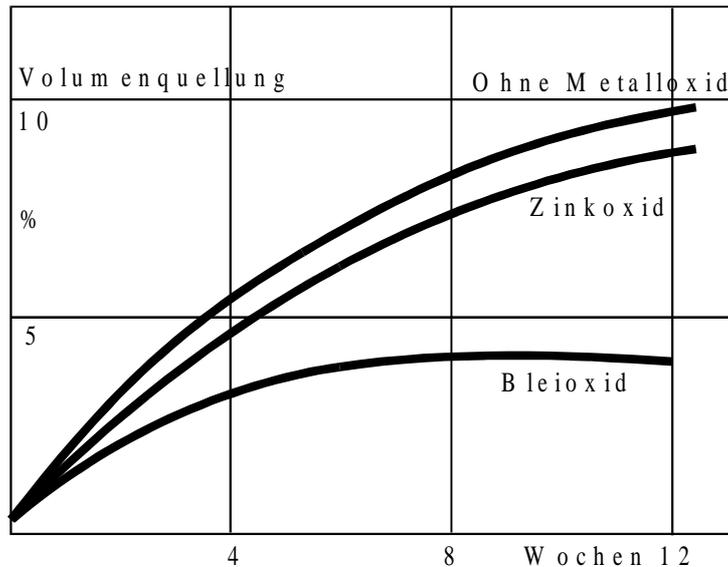


Bild 2-6: Volumenquellung von Auskleidungen auf BIIR-Basis in Wasser bei 100 °C /32/

### 2.2.4.3 Weichmacher

Weichmacher sind flüssige bzw. zähflüssige polare oder unpolare Zuschlagstoffe mit weichmachender, d.h. viskositätsmindernder und/oder härtemindernder Wirkung auf die Kautschukmischung und das Vulkanisat /13/. Hierzu zählen die Mineralölweichmacher, die alle die gleiche Art von Rohöl als Ausgangsbasis bei der Herstellung haben. Rohöl besteht aus Leichtfraktionen, die paraffinische, naphthenische und aromatische Anteile besitzen (Bild 2-7) und aus Schwerfraktionen. Durch die Destillation werden die schweren Moleküle in Bitumenfraktionen aufgespalten. Die leichtere Fraktion wird für die Produktion von naphthenischen basischen Ölen, Prozessölen und Isolierölen verwendet.

Die Paraffine bestehen aus einer geraden Kohlenwasserstoffkette. Die Naphthene bestehen aus Kohlenwasserstoffen eines oder mehrerer Ringe mit fünf bis sechs Atomen an jedem Ring. Sie besitzen keine Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen innerhalb des Ringes. Die Aromaten bestehen aus einem oder mehreren aromatischen Ringen.

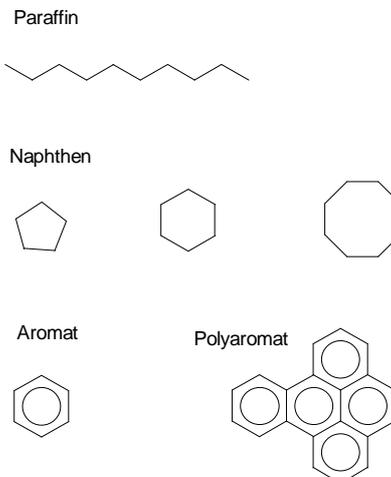


Bild 2-7: Schematische Darstellung der molekularen Strukturen von Mineralölweichmachern /39/

Die polaren Anteile des Weichmachers treten in Wechselwirkung mit den Füllstoffteilchen und bewirken dadurch eine bessere Dispergierung der Füllstoffe im Kautschuk. Das Zusammenwirken von Weichmacher und Kautschuk beruht auf Solvation, d.h. auf der Anbindung von Weichmachermolekülen an die Kettenmoleküle der Kautschuke über Wechselwirkungen. Diese Bindungskräfte sind Nebervalenzbindungen /40/. Dies führt zu einer Herabsetzung der zwischenmolekularen Kräfte der Makromoleküle und somit zu einer Erhöhung der Beweglichkeit, d.h. es entsteht eine Kautschukmischung mit niedrigerer Viskosität /41, 42/. Diese höhere Beweglichkeit der Kettenmoleküle hat eine Erhöhung der Permeation zur Folge, da die Anzahl der durchführbaren Platzwechselforgänge deutlich ansteigt. Für polare Kautschuke wird mit naphthenischem Weichmacher die beste Solvation erreicht. Hohe Anteile naphthenischen Weichmachers führen aus den genannten Gründen zu einer deutlichen Verschlechterung der Permeationseigenschaften.

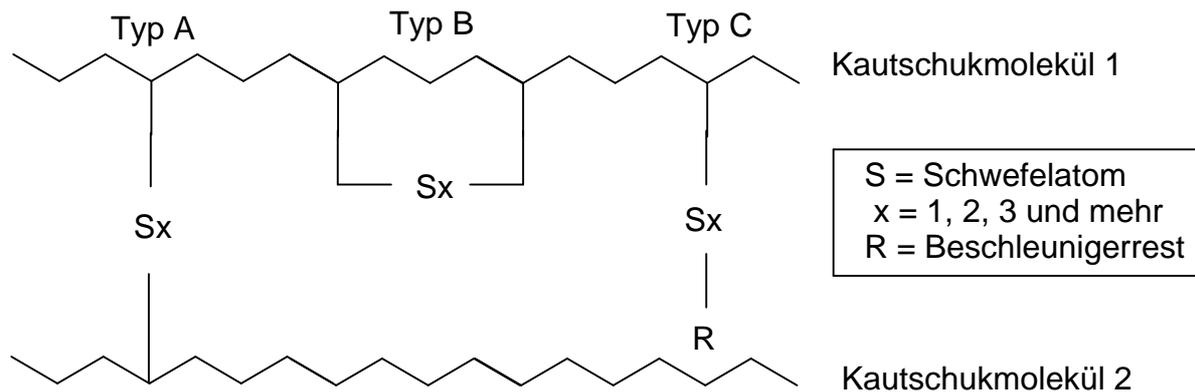
Durch die Vernetzungsreaktion können die naphthenischen Ringe nicht mit Schwefelatomen verknüpft werden. Das bedeutet, dass ein hoher Weichmacheranteil zu einem beschleunigtem Angriff aggressiver Medien führt, da ein Großteil des Weichmachers nicht mit in die Kautschukmatrix eingebunden wird. Dies wird durch den Einsatz von polymeren Weichmachern (z. B.: LIIR) verringert, da diese vollständig durch die Vernetzungsreaktion des Kautschukes mit in die Kautschukmatrix eingebunden werden können /43/. Sie reagieren selbst während der Vulkanisation mit dem Vernetzungsmittel. Auf diese Weise verbessern sie das Verarbeitungsverhalten der Kautschukmischung bei gleichzeitiger Beibehaltung der chemischen Beständigkeit, da eingebundener Weichmacher durch angreifende Medien schwer herauszulösen ist /43, 44/.

#### **2.2.4.4 Vernetzungsmittel**

Das Vernetzungsmittel hat einen großen Einfluss auf die Vulkanisateigenschaften, insbesondere der Netzkettendichte. Im folgenden sollen einige wichtige Vertreter dieser Klasse vorgestellt werden.

##### *Schwefel*

Die Vernetzung von Kautschuk mit Schwefel und Beschleuniger ist das weitaus wichtigste Verfahren der industriellen Vulkanisation mit den Modifikationen der schwefelarmen bis hin zur schwefelfreien Vernetzung. Um Polymere mit elementarem Schwefel oder schwefel spendenden Chemikalien wie TMTD vernetzen zu können, müssen diese zwingend Kohlenstoff-Doppel-Bindungen enthalten. Dabei wird ein Teil der Doppelbindungen aufgespalten und zu Schwefelbrücken zwischen den Makromolekülen umgesetzt. Diese Brücken enthalten ein bis acht Schwefelatome. Längerkettige Schwefelbrücken entstehen bei der Vernetzung mit Schwefel und Beschleunigern und kurzkettige Schwefelbrücken entstehen bei der Vernetzung mit Schwefel spendern (Bild 2-8). Diese Reaktionsmechanismen sind sehr komplex und sind deshalb nicht in allen Fällen vollständig aufgeklärt worden. Der Reaktionsprozess wird mit Hilfe von Vulkanisationsbeschleunigern und auch Vulkanisationsverzögerern gesteuert. Dadurch können die hergestellten Vulkanisate in den resultierenden Eigenschaften stark beeinflusst werden /6, 45 - 48/.



- Vernetzung mit Schwefel und Beschleunigern: Typ A, B und C: x überwiegend > 3
- Vernetzung mit Schwefelspendern: Typ A, B, C und D: x hauptsächlich 1 oder 2

Bild 2-8: Vernetzung der Kautschukmoleküle mit Schwefel oder Schwefelspendern /45, 46/

### Peroxide

Die Peroxidvernetzung ist nicht an Kautschuk mit Doppelbindungen gebunden. Die erhaltenen Vulkanisate besitzen eine gute thermische Beständigkeit. Bei der Vernetzung muss aber die Reaktionsfreudigkeit der Peroxide mit beachtet werden, d.h. die Reaktion kann unter Umständen durch unterschiedliche Mischungsbestandteile gestört werden (z. B. mineralölgestreckte Kautschuke) /3, 6, 12, 33, 46 - 50/. Diese Vernetzungsmöglichkeit ist bei der Vulkanisation des halogenierten Butylkautschukes allerdings nicht relevant, da dieser durch Peroxidzugabe depolymerisiert.

### Phenolharz

Eine Möglichkeit der schwefelfreien Vernetzung für Kautschukmischungen ist die Vulkanisation über Phenole unter Beschleunigung dieser durch aromatische Amine, Metallchloride oder Halogene. Hierbei sind jedoch sehr hohe Temperaturen und lange Vulkanisationszeiten notwendig, um zum Beispiel Vulkanisate mit ausgezeichneter Wärme- und Ozonbeständigkeit zu erhalten /46, 51, 52/. Für die Vernetzung von Kautschuk mit Phenolharzen werden die Auffassungen von *Hultzs* /53/ und *van der Meer* /54/ herangezogen.

Nach *Hultzs* müsste das zwei Kautschukketten verknüpfende Bindeglied aus mindestens zwei Phenolkernen bestehen. Nach der Formulierung von *van der Meer* sind auch Verknüpfungen über Bindeglieder mit einem Phenolkern möglich. Während der Vernetzungsreaktion ist es allerdings sehr wahrscheinlich, dass beide Mechanismen parallel ablaufen werden. Demzufolge können im Vulkanisat sowohl einzelne Phenolkernbrücken, Di - Brücken oder Brücken aus höhermolekularen Harzresten vorliegen (Bild 2-9) /55, 56/.

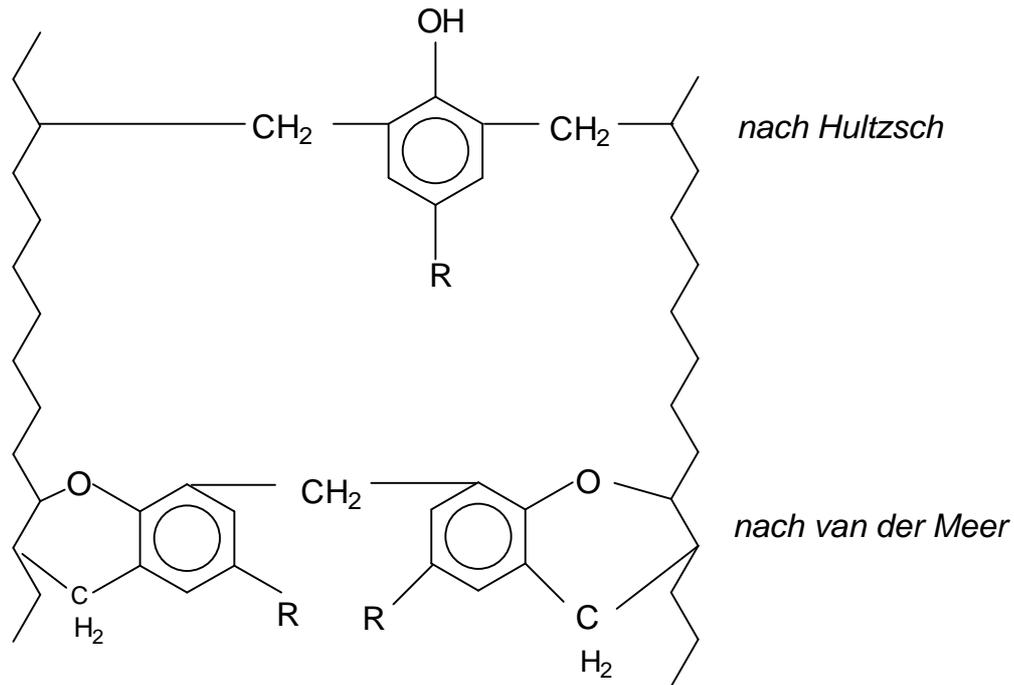


Bild 2-9: Möglichkeiten der Vulkanisation von Kautschuk durch Alkylphenolharze /56/

Um eine Vernetzung zwischen Harz und Kautschuk herzustellen, muss der Kautschuk durch Metallhalogenide, anorganische oder organische Säuren bzw. halogenhaltige Verbindungen angeregt werden. Sie protonisieren den Kautschuk und lösen dadurch Kettenreaktionen aus, die intermolekular zu Vernetzungen und intramolekular zu Zyklisierungen führen /56-58/.

### 2.2.5 Herstellung eines Gummi-Metall-Verbundes

Die konventionelle Herstellung der Gummibahnen erfolgt nach dem im Bild 2-10 schematisch dargestellten Ablauf. Die in den Gummibahnen enthaltenden Rohstoffe werden im entsprechenden Mengenverhältnis in einem Innenmischer intensiv vermischt. Auf einem Walzwerk erfolgt die weitere Homogenisierung der Mischung und das Auswalzen zu einem Mischungsfell gewünschter Dicke. Wenn die Weiterverarbeitung der so hergestellten Fütterungsstreifen nicht unmittelbar danach erfolgt, empfiehlt es sich, die Streifen in einer Batch-Off-Anlage abzukühlen und ein Trennmittel aufzutragen, um ein Verkleben während der Zwischenlagerung zu verhindern. In der Roller-Head-Anlage wird die Kautschukmischung in einem Extruder plastifiziert und verdichtet, durch einem mit dem Extruder verflanschten Breitschlitzkopf gleichmäßig auf die gesamte Breite verteilt und in einem Zweiwalzenkalander zur Ausformung der gewünschten Dicke von ca. drei bis fünf Millimeter zugeführt /4/.

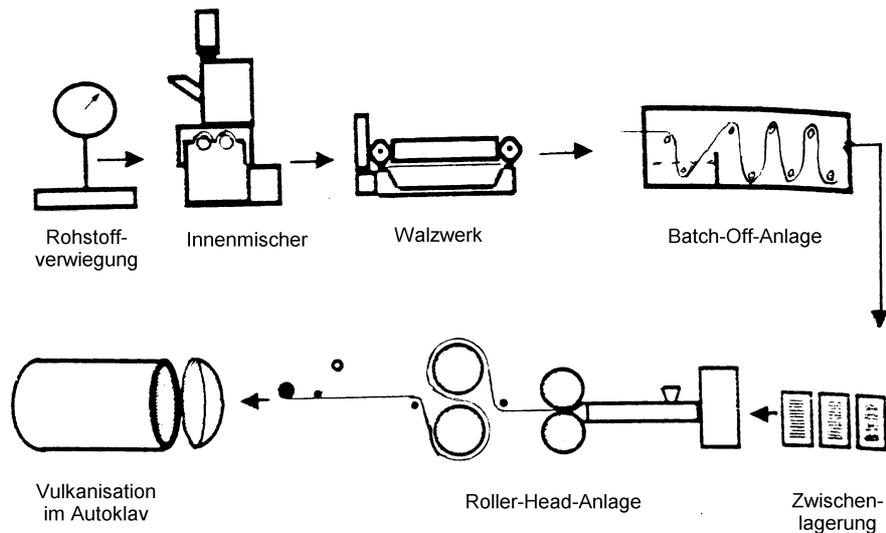


Bild 2-10: Schematische Darstellung der Gummibahnenproduktion bei der Applikation von Großbehältern /5/

### 2.2.6 Applikation der Gummibahnen

Ein Großteil dieser kalandrierten Gummibahnen werden üblicherweise auf Stahlbehälter in drei bis sechs Millimeter Schichtdicke manuell an die metallisch blanken und mit Haftmittel vorbehandelten Behälterwände mit Hilfe von Andruckrollen angepreßt. Kleinere Behälter werden nach erfolgter Applikation im Autoklav vulkanisiert. Bei größeren Behältern werden vorvulkanisierte Gummibahnen oder selbstvulkanisierende Gummibahnen zur Auskleidung verwendet.

### 2.2.7 Vulkanisation der Gummi-Metall-Beschichtung

Zwischen den Polymerketten und dem Vernetzersystem finden während des Vulkanisationsprozesses Reaktionen statt, die zu einer irreversiblen weitmaschigen dreidimensionalen Vernetzung der größtenteils amorph angeordneten Polymerketten führt. Das dabei ausgebildete Netzsystem ist für die Elastizität des Gummis verantwortlich /45/.

In Tabelle 2-3 werden die Vulkanisationsverläufe der Schwefelvernetzung /61/ und der Phenolharzvernetzung nach *van der Meer* /56/ gegenübergestellt. Diese Reaktionen lassen sich in drei Abschnitte gliedern: Anvulkanisation, Vernetzung und Reversion.

Tabelle 2-3: Vulkanisationsreaktionen der Schwefel- und Phenolharzvernetzung

Vulkanisationsreaktion	Schwefelvernetzung	Phenolharzvernetzung
Anvulkanisationsphase	Hauptdomäne der Beschleunigerchemie; Bildung der sulfurierenden Agens;	Protonisierung des Kautschukes; Bildung des Chinonmethids;
Vernetzungsphase	Beschleunigerintermediate reagieren ab; Bildung des Netzwerkes;	Verknüpfung des Chinonmethids mit $\alpha$ -ständigen Methylgruppen des Kautschukes;
Reversionsphase	Brückenbildende Schwefelketten werden verkürzt; Brückenzerstörung mit Modifikation der Polymerkette;	Abreaktion der Chinonmethid-Brücken; Bildung reaktionsunfähiger Methylene- und Hydroxylgruppen;

Der Vulkanisationsverlauf einer Kautschukmischung bei einer bestimmten Temperatur kann über Rheometer, z. B. Göttfert Elastograph verfolgt werden. Hierbei wird das Drehmoment gegenüber der Zeit aufgetragen. Einen typischen Verlauf für die Schwefelvernetzung zeigt Bild 2-11. Für die Phenolharzvernetzung ist dieser im Bild 2-12 dargestellt.

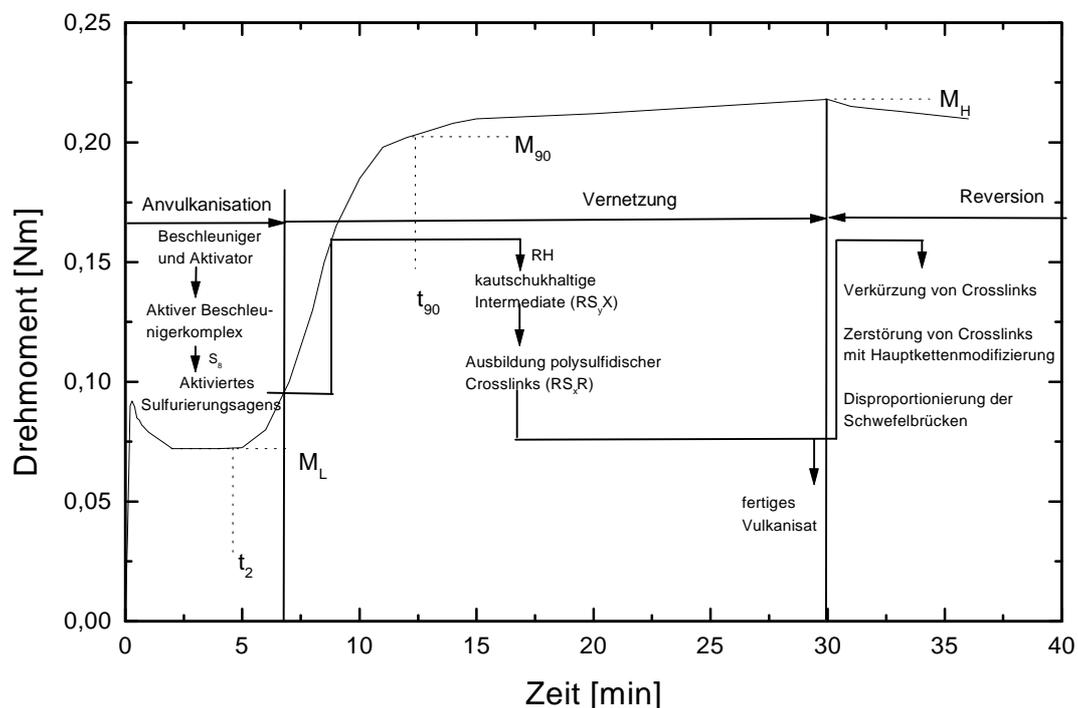


Bild 2-11: Typische Vulkanisationsisotherme und genereller Vulkanisationsverlauf einer Schwefelvernetzung (R = Kautschukette, H = allylisches Proton, X = Beschleunigerrest) /61/

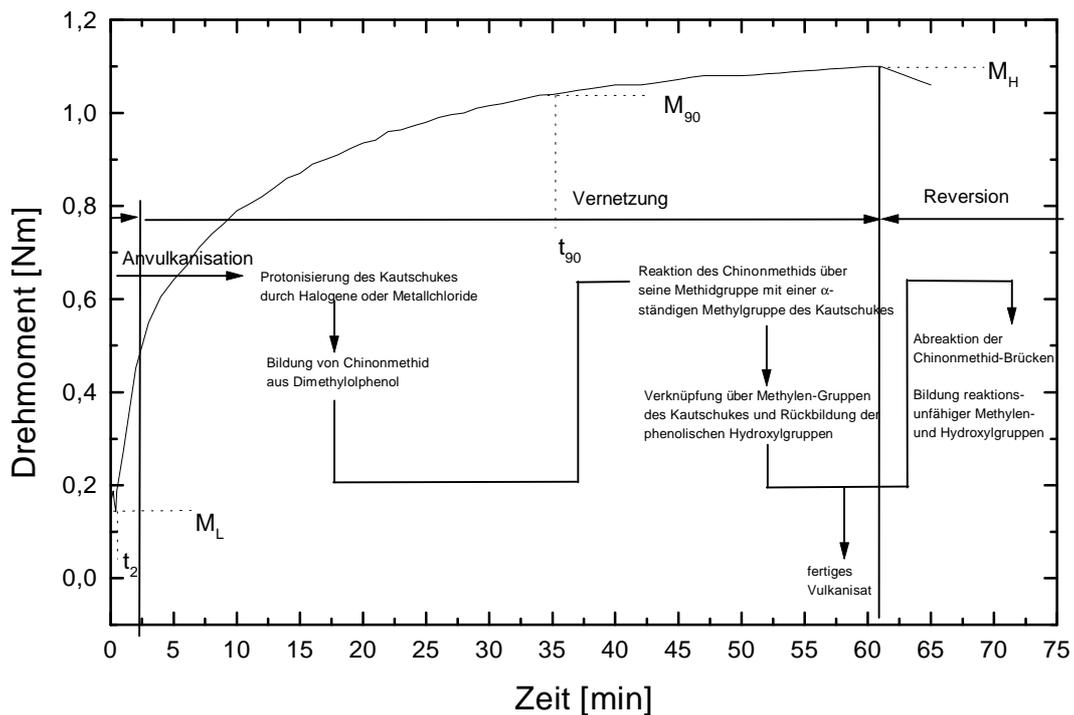


Bild 2-12: Typische Vulkanisationsisotherme und genereller Vulkanisationsverlauf einer Phenolharzvernetzung nach *van der Meer /56/*

### 2.2.8 Prüfung der Gummi-Metall-Beschichtung

Aufgabe einer jeden Prüfung ist die Ermittlung charakteristischer Stoffdaten, die zur Kennzeichnung der Qualität geeignet ist. Die Beschichtungsprüfung nimmt im Rahmen der Werkstoffprüfung eine Sonderstellung ein, da Beschichtungen nie als Konstruktionswerkstoffe zum Einsatz kommen, sondern immer im Zusammenhang mit einem Beschichtungsträger. Daher sind für die Anwendung stets die Eigenschaften des Verbundsystems von Interesse, die sich nicht additiv aus den Eigenschaften der Komponenten ergeben müssen. Beschichtungsprüfungen können demzufolge in zwei Richtungen eingeteilt werden:

- Charakterisierung des Beschichtungsstoffes (Vulkanisat einschließlich Kautschuk und Rohmischung)
- Charakterisierung der Beschichtung (Gummi-Metall-Verbindung)

Des weiteren ist zu beachten, dass sich Beschichtungsstoffe, unter gleichen Bedingungen geprüft, im Betrieb unterschiedlich verhalten können. Dies bedeutet, dass es nicht möglich ist mit Hilfe von Standard-Korrosionstests eine Beständigkeitsreihe der Beschichtungsstoffe und Beschichtungen aufzustellen, die für alle Verhältnisse Gültigkeit hat. Kein Test kann das richtige Resultat für sämtliche vorkommenden Fälle ergeben, da die Beständigkeit von vielen äußeren Faktoren abhängig ist. Aus diesem Grunde ist es zwingend notwendig, Beschichtungsprüfungen so nah wie möglich an den Realbedingungen durchzuführen, um den Einsatz des Beschichtungsstoffes möglichst praxisnah zu testen /14/.

Am kompliziertesten ist es, für den einzusetzenden Beschichtungsstoff Angaben über dessen Beständigkeit zu geben. Eine Aussage darüber zu treffen, ist deshalb so schwierig, da hierzu nur Langzeitversuche oder Praxistests eine klare Antwort geben können. Jedoch fehlt dafür meistens die erforderliche Zeit. Aufgrund dessen werden Labortests mit Hilfe von rekonstruierten Apparaten und Klimaschränken, die eigens für Beschichtungsprüfungen eingesetzt werden, durchgeführt (Bild 2-13). Dies bedeutet, dass der neu zu entwickelnde Beschichtungsstoff mit den Ergebnissen des bisher in der Praxis verwendeten Beschichtungssystems verglichen werden muss, um zu einem objektiven Prüfergebnis zu gelangen /14, 62/.

Effertz /63/ und Steinmetz /64/ haben anhand vieler Untersuchungen feststellen können, dass mit den üblichen Prüfmethode an unbelasteten Proben im Labor grobe Applikationsfehler, die durch mangelhafte Untergrundvorbereitung, fehlerhafte Rezeptur oder vorschriftswidrige Spritzausführung hervorgerufen wurden kaum bzw. nicht nachgewiesen werden können. Das bedeutet, dass ein Hauptteil der Prüfungen erst nach simulierter oder tatsächlicher Betriebsbeaufschlagung durchgeführt werden sollte.

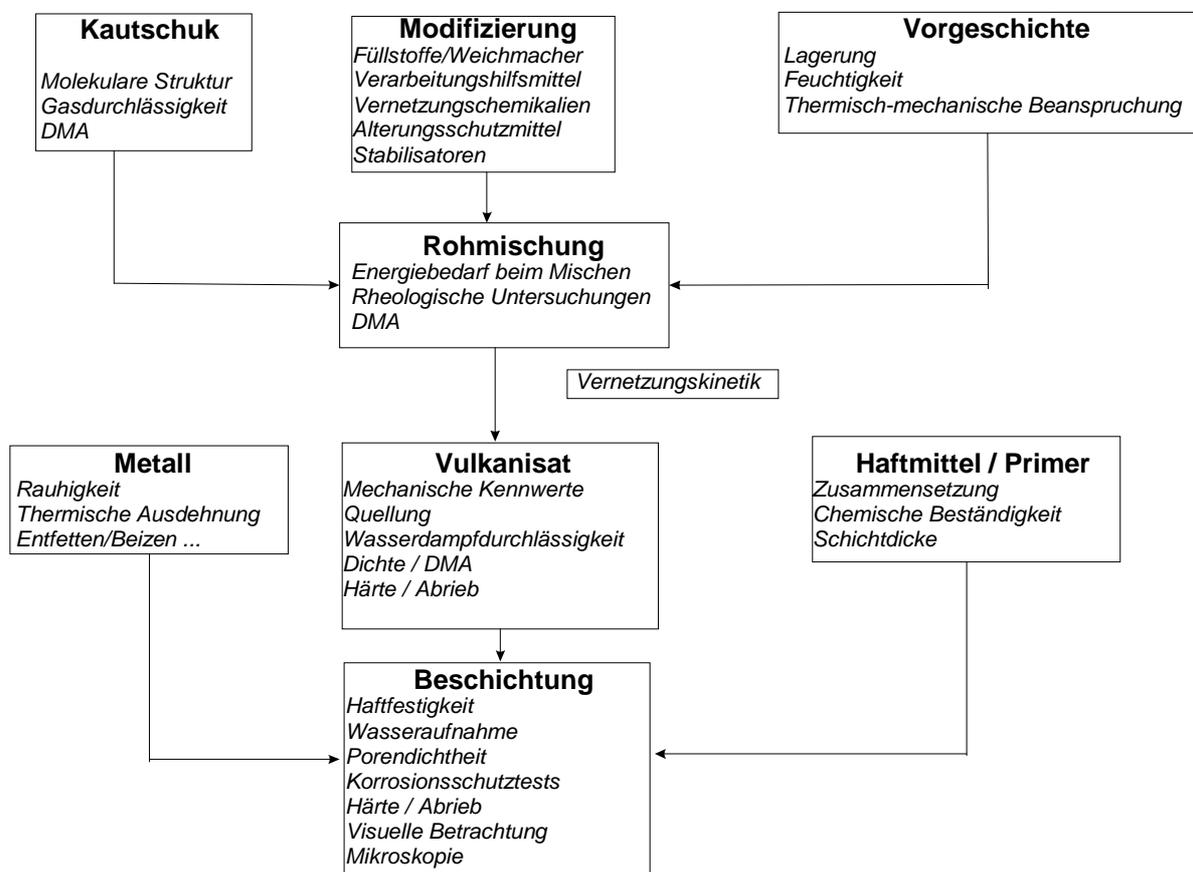


Bild 2-13: Schematische Darstellung möglicher Prüfverfahren für Gummi-Metall-Verbindungen

### 2.3 Permeationsverhalten

Zwischen der Korrosionsschutzwirkung von Beschichtungen und der Permeabilität gasförmiger oder flüssiger Stoffe besteht ein unmittelbarer Zusammenhang. Die Durchlässigkeit bzw. Undurchlässigkeit einer Beschichtung wird dabei von den Parametern des durchtretenden Stoffes und der zu durchdringenden Beschichtung bestimmt.

Als Permeation wird die Wanderung niedermolekularer Substanzen z. B. durch hochmolekulare Polymere verstanden. Gemäß zahlreicher Untersuchungen über die Gasdurchlässigkeit fester, organischer Beschichtungsmaterialien läuft dieser Vorgang durch eine homogene Beschichtung - ohne Defekte oder Risse - wie folgt ab: Die Gasmoleküle treffen auf die Beschichtung und werden dort adsorbiert. Diese Adsorption ist von Druck und Löslichkeit der Moleküle abhängig. Danach wandern die aufgenommenen Moleküle über Platzwechselforgänge (Diffusion) durch die Beschichtung und werden an der Rückseite der Beschichtung desorbiert. Hierbei gelten die gleichen Gesetze wie für die Adsorption /65, 66/.

Die gerichtete Diffusion eines Stoffes entsteht durch die Bildung eines Konzentrationsgradienten zwischen der Beschichtungsoberfläche und dem Inneren bzw. der werkstoffseitigen Phasengrenze der Beschichtung. Bei gleichmäßiger Konzentration des Gases im Raum und konstantem Druck wird die Permeationsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption und durch die Geschwindigkeit der Diffusion im Inneren bestimmt /67 - 69/.

Für Beschichtungen gilt, dass aufgrund des Verhältnisses zwischen Fläche und Dicke die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge im Vergleich zum Diffusionsvorgang wesentlich schneller ablaufen. Somit wird die Beständigkeit des Beschichtungsmaterials durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Auf diese kann mit einer gezielten Auswahl an Bestandteilen einer Kautschukmischung (z. B. durch Kautschukart, Vernetzungsmittel oder Metalloxiden) deutlich Einfluss genommen werden (2.2.4) /3, 12, 70/.

#### 2.3.1 Modellvorstellungen zum Permeationsverhalten von Beschichtungen

Um das Permeationsverhalten in Auskleidungsbahnen beim Auftreten von Applikationsfehlern erklären zu können, existieren für Weichgummi folgende Vorstellungen:

##### 2.3.1.1 Abdeckung der Stahloberfläche durch die Beschichtung

Bei dem Modell der Abdeckung der Stahloberfläche durch die Beschichtung geht *Holz Müller* /65/ davon aus, dass diese vollständig ist, d.h. dass keine Poren oder Kanäle in Kapillardimensionen auftreten. Die Moleküle des angreifenden Mediums werden von der Beschichtungsoberfläche adsorbiert, absorbiert und diffundieren durch die Beschichtung. Die Moleküle können in die Primerschicht eindiffundieren, aber nicht auf der die Stahloberfläche bedeckenden Seite desorbieren. Die Moleküle werden sich in der Beschichtung und in der Primerschicht soweit ansammeln, bis das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem äußeren Partialdruck der Moleküle und ihrer Konzentration in der Beschichtung und in der Primerschicht erreicht ist.

Bei dieser Modellvorstellung hängt die Dichtigkeit einer Beschichtung gegen das Eindringen von Molekülen des eindringenden Mediums von der Absorptionsfähigkeit

des Mediums ab. Eine Charakterisierung dieser Vorgänge erfolgt durch den Löslichkeitskoeffizienten, der von der Flüchtigkeit des Betriebsmediums abhängig ist und von der Wechselwirkung zwischen Beschichtungsmaterial und eindringendem Medium. Ist diese Wechselwirkung stärker als die Eigenwechselwirkung des Beschichtungsmaterials, so quillt das Beschichtungsmaterial auf und bietet Platz für das weitere Eindringen des Mediums. Diese Quellung wird mit zunehmender Vernetzungsdichte von Elastomeren eingeschränkt.

### 2.3.1.2 Beschichtung als Membran

Die Modellvorstellung der teilweise durchlässigen Beschichtung der Stahloberfläche (Membran) von [71, 72] geht davon aus, dass sich Hohlräume zwischen Gummierung und Stahloberfläche befinden. Im Gegensatz zu der vorher dargelegten Modellvorstellung können die absorbierten Moleküle nach dem Vorgang der Diffusion in die Hohlräume desorbieren, wobei das thermodynamische Gleichgewicht in der Gummierung gestört wird und infolgedessen eine ständige Permeation stattfindet.

Die Anzahl der Moleküle, die unter den Bedingungen des Konzentrationsgleichgewichtes durch die Membran diffundieren können, ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle; diese wird durch den Diffusionskoeffizienten ausgedrückt. Weiterhin ist die Anzahl der diffundieren Moleküle wie schon im ersten Modell von dessen Löslichkeit in der Beschichtung abhängig. Dies bedeutet, dass die Permeation  $P$  das Produkt aus Löslichkeit  $S$  und Diffusion  $D$  der Moleküle bildet.

$$P = S \cdot D$$

Gleichung 2-1

Diese Theorien wurden für Weichgummi aufgestellt. Allerdings könnte die erste Theorie, wenn überhaupt, dann nur für stark vernetzte Polymere (Hartgummi) zutreffen, da hier die Porengröße aufgrund der höheren Netzkettendichte wesentlich geringer ist als bei gering vernetzten Polymeren (Weichgummi). Des weiteren geht aus dieser Modellvorstellung hervor, dass je weniger Hohlräume an der Grenzfläche Gummierung/Metall vorliegen, um so geringer ist der Konzentrationsgradient und um so geringer ist die Diffusionsgeschwindigkeit absorbierter Moleküle. Da diese Modellvorstellung den Realfall eines Gummi-Metall-Verbundes darstellt, soll im Rahmen der Auswertung der vorliegenden Ergebnisse die Modellvorstellung der teilweise durchlässigen Membran zur Erklärung für das Auftreten von Beschichtungsschäden an den im Rahmen der experimentellen Untersuchungen hergestellten Gummi-Metall-Verbunden angewendet werden.

### 2.3.2 Modellvorstellungen zur Diffusion in Polymeren

Damit ein Gasmolekül durch einen Polymerfilm durchdiffundieren kann, braucht es ein freies Volumen, indem es sich bewegen kann. Entweder sind diese freien Volumina schon vorhanden, oder sie werden durch Kettensegmentbewegungen neu geschaffen. Gummierungen weisen stets feine Hohlräume auf und sind mit Kanälen in Kapillardimensionen durchzogen.

Die Gasdiffusion in Polymeren kann in *Fick'sche* und Nicht - *Fick'sche* Diffusion eingeteilt werden.

### 2.3.2.1 Fick'sche Diffusion (Diffusion Typ I)

Eine quantitative Beschreibung der Diffusion Typ I erfolgt mit Hilfe der *Fick'schen* Gesetze. Das erste Gesetz besagt, dass die Dichte des Diffusionsstromes  $j$  proportional zum Konzentrationsgefälle  $\frac{\partial c}{\partial x}$  in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur ist. Der Proportionalitätsfaktor  $D$  ist der Diffusionskoeffizient, welcher seinerseits von Temperatur, Art der diffundierenden Moleküle sowie Struktur und Morphologie des Polymeren abhängt /73/.

$$j = \frac{\dot{m}}{A} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Die Wasserdampfdurchlässigkeit von dünnen Polymerfolien lässt sich anhand dieses Gesetzes wie folgt berechnen:

$$WDD = j = \frac{\dot{m}}{A} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Damit die Zahl der Moleküle insgesamt erhalten bleibt, muss für jedes beliebige Teilvolumen folgende Bedingung gelten: Die Änderung der Konzentration  $c$ , d.h. die Änderung der Zahl der Moleküle in dem betrachteten Teilvolumen ist gleich der Differenz von Zufluss und Abfluss, also gleich  $\frac{\partial j}{\partial x}$ . Die Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0 \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Die Stromdichte  $j$  aus Gleichung 2-2 in Gleichung 2-4 eingesetzt, führt zur partiellen Differentialgleichung des zweiten *Fick'schen* Gesetzes /74/:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Mit der Gleichung 2-5 wird die Konzentration  $c$  an jeder beliebigen Stelle und zu jedem Zeitpunkt innerhalb des untersuchten Körpers beschrieben.

Die Form des Körpers (Randbedingungen) und die Konzentrationsverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt (Anfangswerte) müssen natürlich bekannt sein.

Für diese Art der Diffusion existieren zwei Modellvorstellungen. Einerseits erfolgt die Diffusion über die vorhandenen Poren und über die Beweglichkeit der Kettensegmente. Andererseits erfolgt die Diffusion nur über die Umordnung der Kettensegmente:

1. Im Verhältnis zu den beweglichen Kettensegmenten hat der Permeand eine geringe Molekülgröße.

*Shivaputrappa* /76/ und *Fitch* /77/ fanden heraus, dass für gasförmige kleine Moleküle die Löslichkeit dieser im Polymeren und nicht die Diffusion die Permeabilität bestimmt. Die geringe Löslichkeit dieser Moleküle im Polymeren ist auf geringfügige Polaritäten von He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> zurückzuführen, wodurch diese zum Polymeren nur eine minimale Wechselwirkung aufweisen. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Kettensegmente oberhalb der Glasübergangstemperatur von Polymeren ist es möglich, dass die Diffusion sowohl über die vorhandenen Poren abläuft, als auch über die Beweglichkeit der Kettensegmente /78/. Dies konnte für

eine Vielzahl von Elastomeren (z.B.: EPDM, NBR, CR, NR, SBR und IIR) nachgewiesen werden.

2. Im Verhältnis zu den beweglichen Kettensegmenten hat der Permeand eine vergleichbare Molekülgröße.

Für diesen Fall läuft die Diffusion dann nur über die Umordnung der Kettensegmente ab. Für diese Art des Stofftransportes existieren verschiedene Modellvorstellungen:

Von einem Spektrum freier Volumina und Dichteunterschiede im Polymeren (z.B.: PS, IM) geht *Bueche* /79/ aus. Im zeitlichen Mittel gibt es eine Verteilung dieser Volumina, deren Größe sich im Laufe der Zeit allerdings ändert. Nur die Volumina, die groß genug sind, ein Molekül des Permeanden aufzunehmen, tragen zum Stofftransport bei.

*Cohen* und *Turnbull* /80/ beschreiben ähnlich wie *Fick* den Diffusionstransport als eine Zusammensetzung der Translationsbewegung der Moleküle, verbunden mit der Bewegung des freien Volumens innerhalb des Polymerverbandes. Dies bedeutet, dass der Diffusionsprozess nicht vorrangig ein Aktivierungsprozess ist, sondern ein Ergebnis der Neuverteilung des freien Volumens.

Die Energiebilanz der Diffusion wird von *Barrer* /81/ und *Kosiyanon* /78/ betrachtet.

Das eindiffundierte Gasmolekül befindet sich in einer Potentialmulde. Nach einer Energieübertragung durch Stöße oder Schwingungen gelingt es dem Gasmolekül die Potentialmulde zu verlassen und es fällt in eine andere. Dies bedeutet, dass nur bei einer ausreichend hohen Aktivierungsenergie ein Diffusionsprozess stattfinden kann. Dies wurde anhand von fünf Gasen ( $H_2$ , He,  $O_2$ ,  $N_2$  und  $CO_2$ ) und neun Polymeren (z.B.: NR, BR, NBR) bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen.

Für amorphe Polymere (z.B.: BR, NR, IM, CR und PVC) im gummielastischen Zustand gilt, dass die Kettensegmentbeweglichkeit des Polymers viel kleiner als die Diffusionsgeschwindigkeit ist. Somit wird das Sorptionsgleichgewicht schnell erreicht. Die Grundlage für die Theorie dieser Art von Diffusion wird von *Fick* gegeben; auch *DiBenedetto* und *Paul* /82/ wenden diese an. Die Vorstellung beruht auf der Fluktuation des freien Volumens ähnlich wie von *Bueche* beschrieben, kombiniert mit einem Aktivierungsschritt. Hierbei wird der Permeand als harmonischer Oszillator betrachtet, der in allen drei Raumrichtungen Freiheitsgrade hat. Dieser Oszillator befindet sich in einer Matrix von Polymer-Kettensegmenten. Im Grundzustand besitzt dieser keinen Bewegungsfreiraum. Im aktivierten Zustand hingegen findet eine Ordnung der Kettensegmente statt, die freie Volumina für den Permeanden schaffen /83/.

### 2.3.2.2 Nicht - Fick'sche Diffusion (Typ II Sorption)

Abweichungen von der *Fick'schen* Diffusion können Absorptionsvorgänge zeigen, die mit einer starken Quellung verbunden sind. Diese „Typ II Sorption“ findet bei Polymeren im Glaszustand oder bei Lagerung eines Vulkanisates in Lösungsmittel statt /84/. Unter Quellung wird eine homogene Flüssigkeitsadsorption verstanden, bei der die Polymermoleküle oder Kettenstücke gleichmäßig solvatisiert werden /85/. Werden vernetzte Polymere gequollen, so werden sie zu Gelen. Der Unterschied zwischen dem Gelzustand und dem Zustand der makromolekularen Lösung ist, dass sich die Knäuel nicht mehr als Ganzes bewegen, d.h. dass sie nicht mehr ihre Plätze wechseln können. Bei einem Gel können sich allerdings große Teile der Polymer-

ketten in einem Lösungsmittel frei bewegen. Der Grad der Bewegungsfreiheit richtet sich nach der Netzkettendichte des Polymers. Das Lösungsmittel wird während des Prozesses durch Verdampfen oder Diffusion abgegeben oder wieder aufgenommen. Diese reversible Aufnahme von Lösungsmittel wird als Quellung bezeichnet. Den Verlauf der Quellung regulieren zwei konkurrierende Prozesse: Zum einen mischen sich Polymer und Lösungsmittel unter Zuwachs von Entropie. Die elastischen Rückstellkräfte der vernetzten Ketten wirken zum anderen der Auflösung des Netzwerkes entgegen. Die Aufnahmemenge an Lösungsmittel ist bei der Quellung begrenzt. Bei der Quellung tritt ein Gleichgewichtszustand der Aufnahme eines maximalen Lösemittelgehaltes ein, der auch bei beliebig langer Lagerung im Quellungsmittel nicht mehr zunimmt /86 - 89/. Das Verhältnis aus der Gelmenge zur Polymermenge im Gleichgewichtszustand wird als Quellgrad bezeichnet /87/:

$$Q_v = \frac{V_G}{V_P}$$

Gleichung 2-6

Eine effektive Beschreibung des Permeationsverhaltens der Polymere im kautschukelastischen Zustand bietet das Modell von *DiBenedetto* und *Paul*, da hierbei alle Faktoren (Fluktuation des freien Volumens in Kombination mit der notwendigen Aktivierungsenergie) berücksichtigt worden sind. Deshalb wird dieses Modell bei der Auswertung des Permeationsverhaltens der Vulkanisate favorisiert.

### 2.3.3 Einflussgrößen auf die Permeabilität

In Bild 2-14 ist eine große Anzahl von Stoff-, Prozess- und Umgebungsparametern zusammengefasst, die einen Einfluss auf die Permeabilität haben. Die Einteilung dieser für die zu untersuchenden Systeme kann in den drei Komplexen Morphologie, Gummi-Metall-Verbund und Beanspruchung des Gummi-Metall-Verbundes erfolgen.

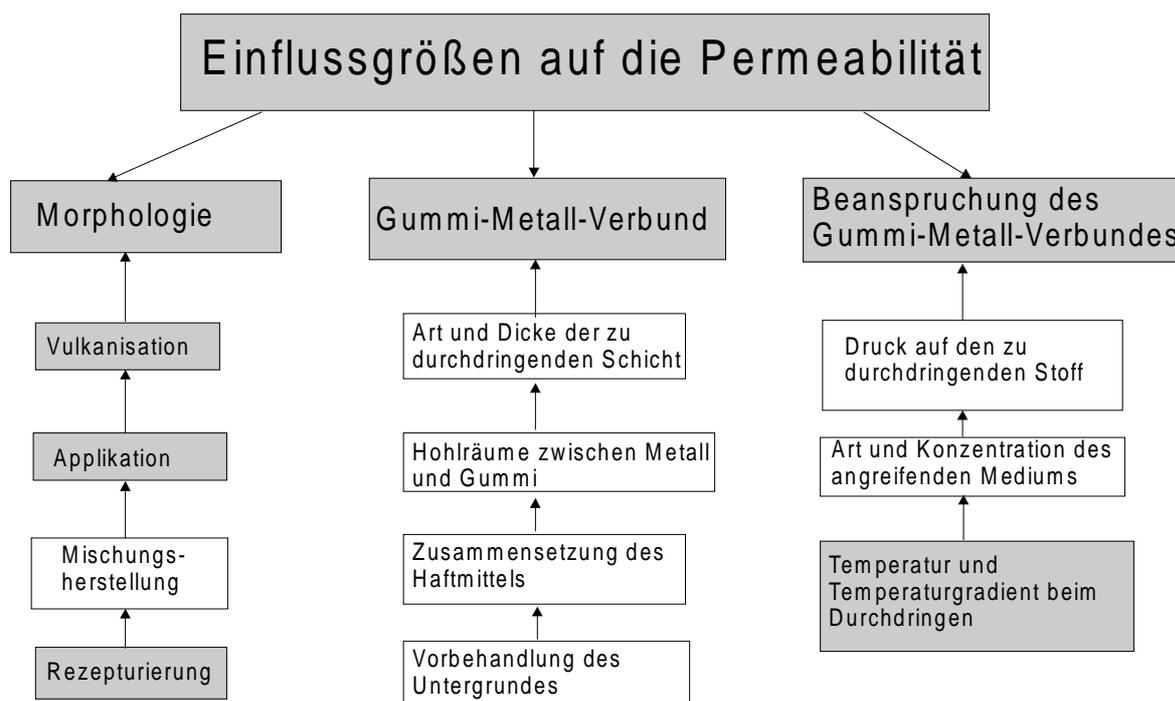


Bild 2-14: Einflussgrößen auf die Permeabilität einer Beschichtung

In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen unterschiedlicher Rezepturierungen bzw. die Applikations- und Vulkanisationsbedingungen und die damit verbundene Morphologie der Vulkanisate, besonders im Hinblick auf die Netzwerkbildung und das Permeabilitätsverhalten unter gleichen Prüfbedingungen korreliert. Die Gummi-Metall-Verbunde werden bei verschiedenen Temperaturen bzw. bei Einstellung eines Temperaturgradienten innerhalb der Beschichtung getestet. Deshalb soll an dieser Stelle eine gezielte Betrachtung dieser Einflussgrößen auf die Permeabilität erfolgen.

### 2.3.3.1 Temperatur und Temperaturgradient

Die Konzentration einer Fremdschubstanz im Polymeren hängt von der chemischen Struktur und der Morphologie des Polymeren sowie von der Temperatur und dem wirkenden Druck ab. Zwischen dem Gasdruck und der Konzentration des Gases gilt in erster Näherung das *Henrysche Gesetz*:

$$c = S \cdot p \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Der Temperatureinfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit wird durch zwei gegenläufige Prozesse bestimmt. Einerseits sinkt die Löslichkeit  $S$  der eindiffundierenden Gasmoleküle mit steigender Temperatur (Ausnahme  $H_2$  und  $He$ ) und andererseits erhöht sich die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur /90/.

Die Löslichkeit der eindiffundierenden Gase wird über folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$S = S_0 \cdot e^{-H_s/RT} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur, da die Molekülgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur steigt bzw. in den kondensierten Phasen die Zahl der Platzwechsellvorgänge pro Zeiteinheit zunimmt. Eine Erhöhung der Temperatur hat eine Erhöhung der Beweglichkeit der Molekülketten zur Folge /65, 69/. Von *Arrhenius* wird dazu folgende Formel angegeben, die zu einer Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen dient:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_D/RT} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2-8 und Gleichung 2-9 in Gleichung 2-1 ergibt sich dann die Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten:

$$P = D_0 \cdot S_0 \cdot e^{-E_A/RT} \quad \text{Gleichung 2-10}$$

wobei für die Aktivierungsenergie der Permeation gilt:

$$E_A = H_s + E_D \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Diese ist immer positiv, da die Aktivierungsenergie der Diffusion den Beitrag der Lösungswärme übertrifft. Das bedeutet, dass mit steigender Temperatur die Permeation zunimmt /72/.

Des weiteren erfolgt eine gerichtete Diffusion (z. B. von Wasserdampf) aufgrund des Dampfdruckunterschiedes  $\Delta p$  zwischen der Außenseite der Beschichtung und der Phasengrenze Beschichtung/Metall (Bild 2-15), wenn dort ein negativer Temperaturgradient anliegt (z. B. durch heiße Gase im Behälterinneren und Kühlung an der Stahlwand durch eine wesentlich kältere Umgebung). Die Wasserpermeation erfolgt durch die Kondensation des Wassers an der Phasengrenze Beschichtung/Metall, die zu Blasenbildung und zur Enthftung führt /70/.

Um diesen Wärmegradienten innerhalb der Beschichtung zu verringern ist einerseits eine gute Wärmedämmung der Behälterwand und andererseits die Verwendung entsprechender Mischungsbestandteile (2.2.4) notwendig /37/. Die dadurch erreichte Reduzierung des Konzentrationsgradienten wird anhand des 1. Fick'schen Gesetzes (Gleichung 2-4) quantitativ beschrieben.

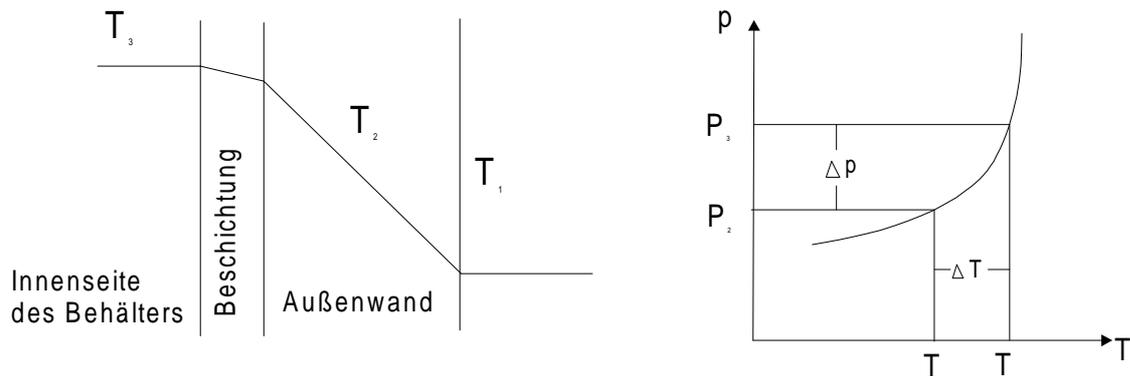


Bild 2-15: a) Temperaturprofil in der Behälterwand

b) Wasserdampfdruckkurve von Wasser /70/

### 2.3.3.2 Netzwerk der Vulkanisate

Ein elastomeres Netzwerk ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

- Dichte der Netzstellen - man unterscheidet die Dichte der physikalischen und chemischen Netzstellen  $n_{\text{phys.}}$ ,  $n_{\text{chem.}}$ ,
- Dichte der Verschlaufungen  $n_{\text{ent.}}$  (entanglements),
- Dichte der Kettenenden,
- Funktionalität der Netzstellen /91/.

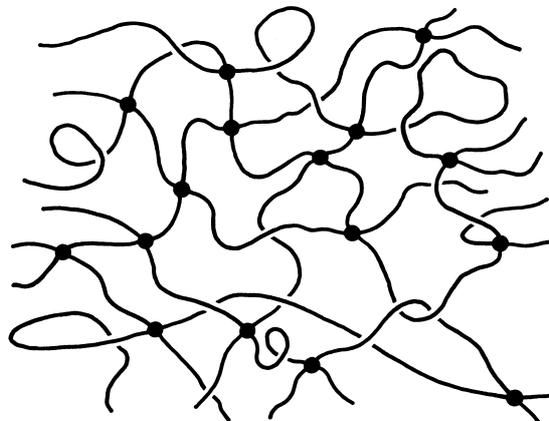


Bild 2-16: Schematische Darstellung eines vernetzten Polymeren /92/

Die Bestimmung der Netzkettendichte oder der Netzstellendichte - beide Größen werden bei der Beschreibung von Netzwerken verwendet - kann sowohl über Quellungsmessungen als auch über das Spannungs-Dehnungsverhalten /93/ der zu un-

tersuchenden Vulkanisate erfolgen. Als moderne und alternative Verfahren können auch NMR-Methoden zur Beschreibung des Netzwerkes herangezogen werden /94 - 96/. Die Gesamtheit der die physikalischen und chemischen Eigenschaften beeinflussenden Vernetzungen setzt sich aus physikalischen und chemischen Netzstellen zusammen. Die aus einer Messung bestimmte physikalische Netzkettendichte besteht demzufolge nicht nur aus den Verschlaufungen, sondern auch aus dem Anteil an chemischen Netzstellen /94, 97/.

Das Verhalten der Polymere im gummielastischen Zustand wird über die Vernetzung der Molekülketten bestimmt /72/.

Eine Änderung der freien Energie des Polymeren setzt sich aus einer Änderung der inneren Energie und der Änderung der Entropie zusammen, wenn keine Temperaturänderung eintritt:

$$dE = dU - TdS_E \quad \text{Gleichung 2-12}$$

Bei einem ideal gummielastischen Körper erfolgt die Dehnung ohne Änderung der inneren Energie. Die Änderung der Entropie bestimmt dann die Kraft, welche sich proportional zur Temperatur verhält /72, 103, 104/.

Bei vernetzten Polymeren im gummielastischen Zustand ergibt sich ein bestimmter mittlerer Abstand der Vernetzungsstellen.

Durch äußere Kräfte wird das Polymer gedehnt, dabei stellt sich nach der Entlastung wieder der ursprüngliche mittlere Abstand ein. Für das klassische Modell der Gummielastizität nach *Kuhn* und *Grün* /105/ gelten folgende Annahmen:

1. Die innere Energie ist von der Konformation der einzelnen Ketten unabhängig.
2. Die einzelnen Netzwerkketten sind ohne Volumen. Ihr End-zu-End-Abstand ist klein gegenüber der Länge der Kettensegmente und sie bewegen sich unabhängig voneinander.
3. Die Summe der freien Energie der einzelnen Ketten bildet die freie Energie des Netzwerkes.
4. Die Vernetzungsstellen verändern bei einer Deformation des Netzwerkes ihre Position in der selben Art und Weise wie die gesamte Probe (affin).

Demnach setzt sich die freie Energie des gummielastischen Körpers aus den einzelnen Energien der elastisch aktiven Ketten zusammen (Annahme 3). Im unverformten Zustand gilt /72, 105/:

$$E = \sum_{i=1}^{N^*} E_i = dU - T \sum_{i=1}^{N^*} S_{Ei} \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Für den gummielastischen Zustand ist eine hohe Anzahl an beweglichen Gliedern in den Segmenten zwischen den Vernetzungsstellen verantwortlich. Allerdings gilt in einem polymeren Netzwerk, dass nicht alle Konformationen einer isolierten Kette angenommen werden können, da die anderen Ketten dazu den Weg versperren. Aus Gleichung 2-2 geht hervor, dass eine Änderung der Entropie einzelner molekularer Strukturen, die beispielsweise durch ein Eindringen von niedermolekularen Substanzen in das Netzwerk hervorgerufen werden kann, eine Änderung der freien Energie des gesamten Polymernetzwerkes zur Folge hat /72/. Dieser Diffusionsprozess wird unter anderem von den Reibungskräften zwischen den Teilchen bestimmt, d.h. je niedriger die Viskosität der Vulkanisate, um so niedriger ist die Aktivierungsenergie der Moleküle. Ebenso gilt, dass bei niedriger Viskosität die Anzahl der

durchführbaren Platzwechselforgänge deutlich ansteigt, was sich in einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit ausdrückt /107/. Dem kann durch die gezielte Zugabe von Füllstoffen entgegengewirkt werden.

Denn neben der schon erwähnten Barrierewirkung von Füllstoffen (2.2.4) wird durch die Zugabe aktiver Füllstoffe auch die Netzkettendichte von Vulkanisaten (z. B.: Ruß) deutlich erhöht.

Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Kautschuk und Füllstoff können zusätzliche physikalische Vernetzungspunkte (*van der Waals*, Füllstoff-Füllstoff, Wasserstoffbrückenbindungen) aufgebaut werden /108, 109/. Neben dem durch chemische Bindungen und Verschlaufungen zwischen den Makromolekülen erzeugten Netzwerk weisen rußgefüllte Elastomere ein Sekundärnetzwerk auf, das auf Bindungen zwischen den Rußteilchen oder zwischen Rußteilchen und Makromolekülen beruht /94/ (Bild 2-17).

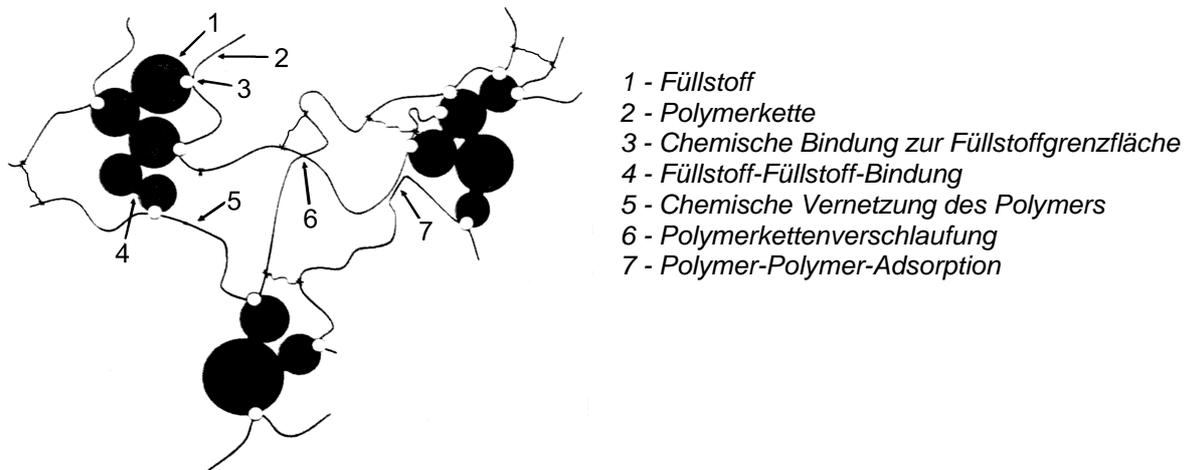
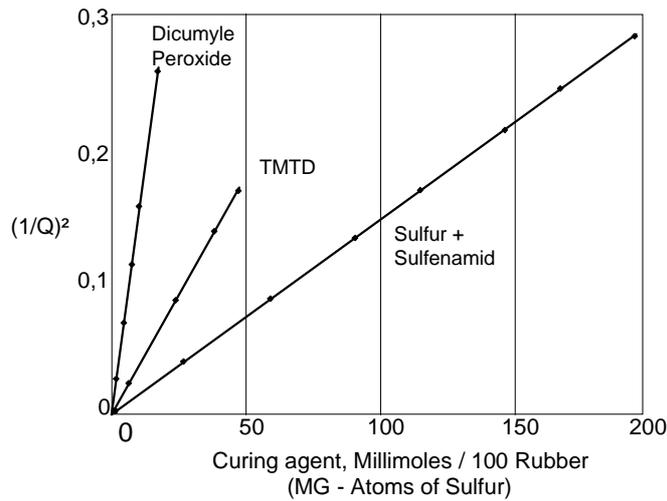


Bild 2-17: Schematische Darstellung eines rußgefüllten Polymers /94/

Einen weiteren Einfluss auf die Netzkettendichte übt der eigentliche Kettenaufbau der vernetzten Makromoleküle aus. Eine hohe Kettenbeweglichkeit bedingt ein hohes freies Volumen, welches sich in einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur ausdrückt. Die Beweglichkeit längerer Molekülketten setzt sich aus der Beweglichkeit einzelner Strukturelemente zusammen. Das heißt, durch Doppelbindungen, Ringe oder großvolumige Atome kann die Kettenbeweglichkeit verringert und somit die Diffusionsgeschwindigkeit verringert werden. Durch den Einsatz von Harzen (z. B.: Phenolharz als Vernetzungsmittel) kann somit die Netzkettendichte erhöht und die Diffusionsgeschwindigkeit verringert werden, weil in diesem Fall das freie Volumen der einzelnen Strukturelemente verringert und daher die Kettenbeweglichkeit der gesamten vernetzten Kette des Makromoleküls ebenfalls eingeschränkt wird /72/.

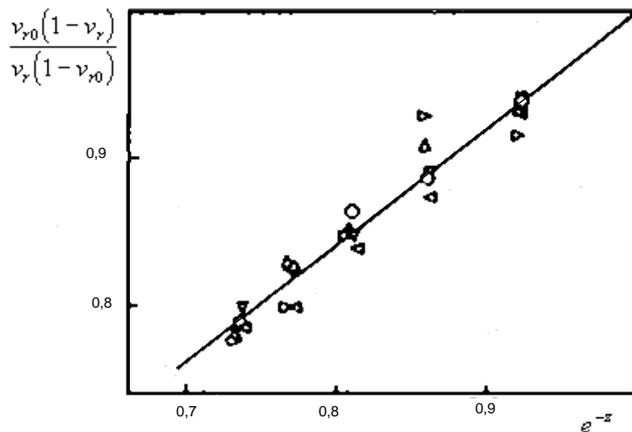
In früheren Arbeiten konnten Zusammenhänge zwischen Vernetzungsdichte und Rezepturbestandteilen einer Kautschukmischung meist auf Basis Naturkautschuk aufgezeigt werden. Von verschiedenen Autoren /95, 96, 110/ wurden Korrelationen zwischen der Vernetzungsdichte und eingesetztem Vernetzungsmittel untersucht. *Lorenz* und *Parks* /97/ geben z.B. die Netzkettendichte in Abhängigkeit vom Anteil an Peroxid, TMTD und Schwefel sowie Sulfenamid an (Bild 2-18).



Q = Verhältnis zwischen Anteil an Quellmittel und Anteil an Kautschuk im Quellungsgleichgewicht

Bild 2-18:  $(1/Q)^2$  als eine Funktion des Verbrauches an Vernetzungsmittel auf 100 g Kautschuk

Von Porter /111/, Brown /95/ und Kelm /94/ erfolgte eine strukturelle Charakterisierung gefüllter Vulkanisate auf der Basis von NR. Porter zeigt, dass sich mit zunehmendem Rußgehalt die Netzkettendichte erhöht (Bild 2-19).



Basisgleichung:

Vernetzungsdichte:

$$v_{r0}(1-v_r) / v_r(1-v_{r0}) = ae^{-z} + b,$$

wobei z = Anteil an Füllstoff bezogen auf Anteil an Kautschuk und a, b = Konstanten

Bild 2-19: Korrelation zwischen Vernetzungsdichte und Anteil an HAF-Ruß für Vulkanisate auf der Basis von NR /111/

De Candia /112/ hat das Permeationsverhalten rußgefüllter Elastomere auf Basis Polybutadien näher untersucht. Als gasförmige Permeanden dienen Methylenchlorid und Pentan (Bild 2-20).

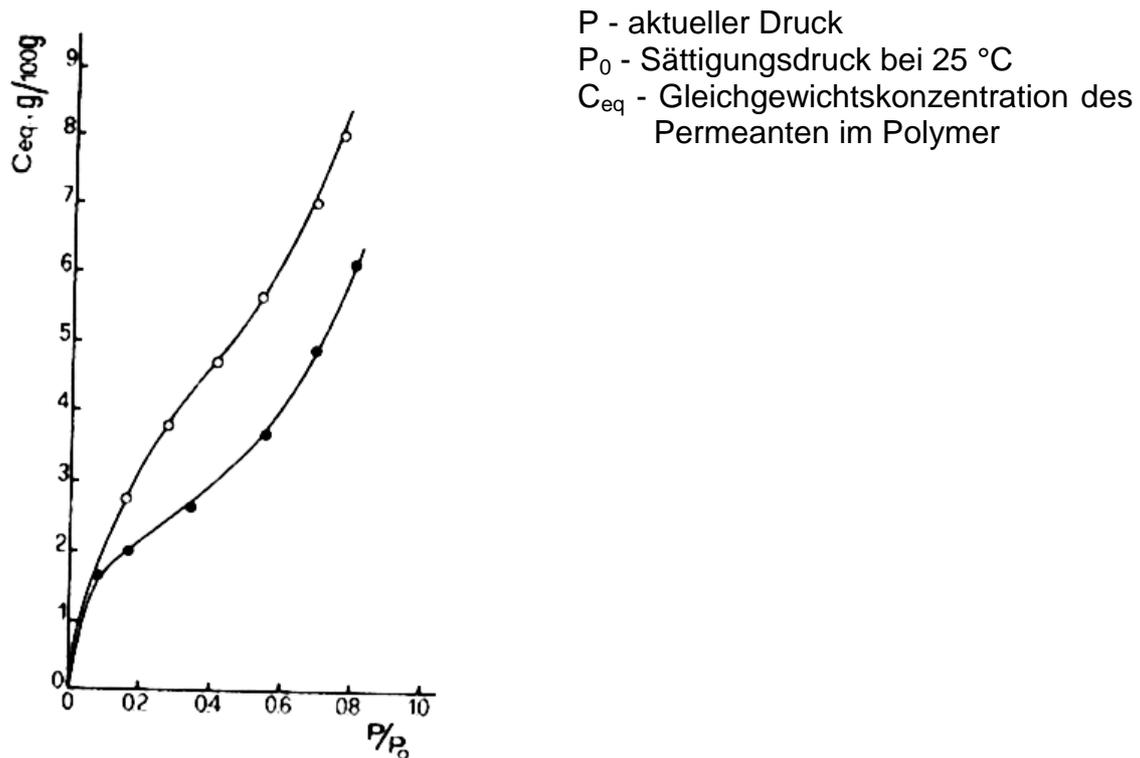


Bild 2-20: Gleichgewichtskonzentration in rußgefüllten Elastomeren (•) n-Pentan; (o) Methylenchlorid

Darüber hinaus hat *Aminabhavi* /113/ das Quellverhalten verschiedener Kautschuke in mehreren Lösungsmitteln untersucht. Als Beispiel soll hier das Quellverhalten verschiedener Kautschuke in Essigsäure bei 25 °C dienen (Bild 2-21).

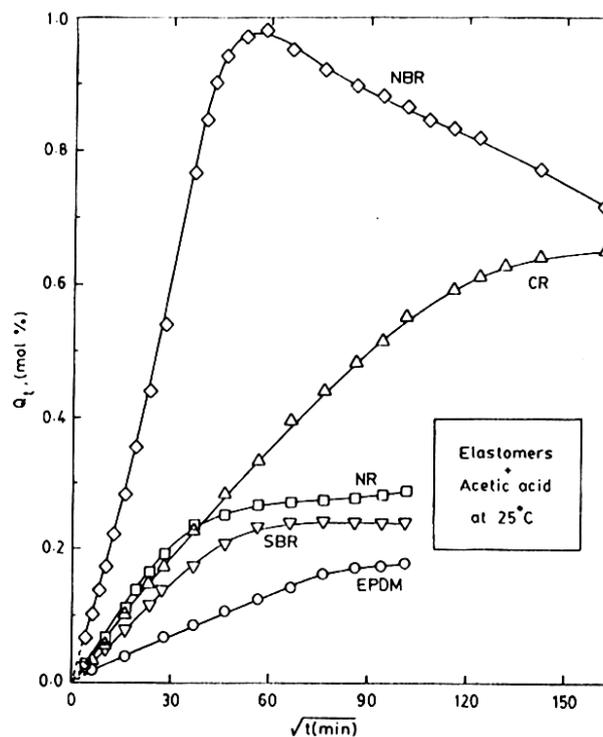
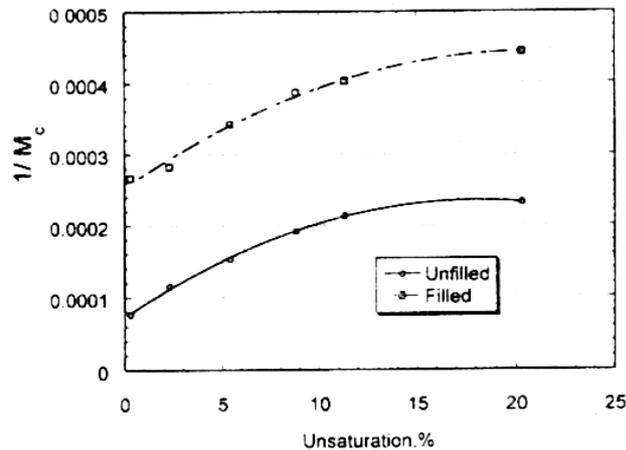


Bild 2-21: Quellgrad in Abhängigkeit von der Zeit der Lagerung in Essigsäure für verschiedene Kautschuke bei 25 °C

*Dinzburg /108/* hat ergänzend zu diesen Arbeiten die Netzkettendichte mit verschiedenen Parametern eines HNBR korreliert, so z. B. in Abhängigkeit von der Konzentration an ungesättigten Molekülen des Kautschukes. Bei konstantem Anteil an Vernetzungsmittel ist für Vulkanisate mit Füllstoff die Netzkettendichte höher als bei Vulkanisaten ohne Füllstoff (Bild 2-22). Aus dem Vergleich zwischen Bild 2-16 mit Bild 2-17 geht hervor, dass bei gefüllten Vulkanisaten ein hoher Anteil an zusätzlichen Vernetzungsstellen im Polymer vorliegt, was zu diesem Anstieg der Vernetzungsdichte führt.



$M_c$  - Molekülmasse zwischen den Vernetzungsstellen  
 gefüllt - 65 phr Ruß N550

Bild 2-22: Netzkettendichte in Abhängigkeit von der Konzentration an ungesättigten Molekülen eines HNBR

In der vorliegenden Arbeit wird eine Korrelation zwischen der ermittelten Vernetzungsdichte, die beim Einsatz zweier Vernetzungsmittel (Schwefel und Phenolharz) in Butylkautschukmischungen erreicht wurde, und dem Permeationsverhalten hergestellt.

### 2.3.3.3 Beanspruchung der Gummierung durch Wasser

Anhand zahlreicher Literaturstellen /4, 114-119/ und der Praxis ist bekannt, dass die Einwirkung von Wasser zur Quellung, zu einem Verlust der Haftung und zur Unterrostung führen kann. Bild 2-23 zeigt die Arten der Wassereindringung und dessen Auswirkungen.

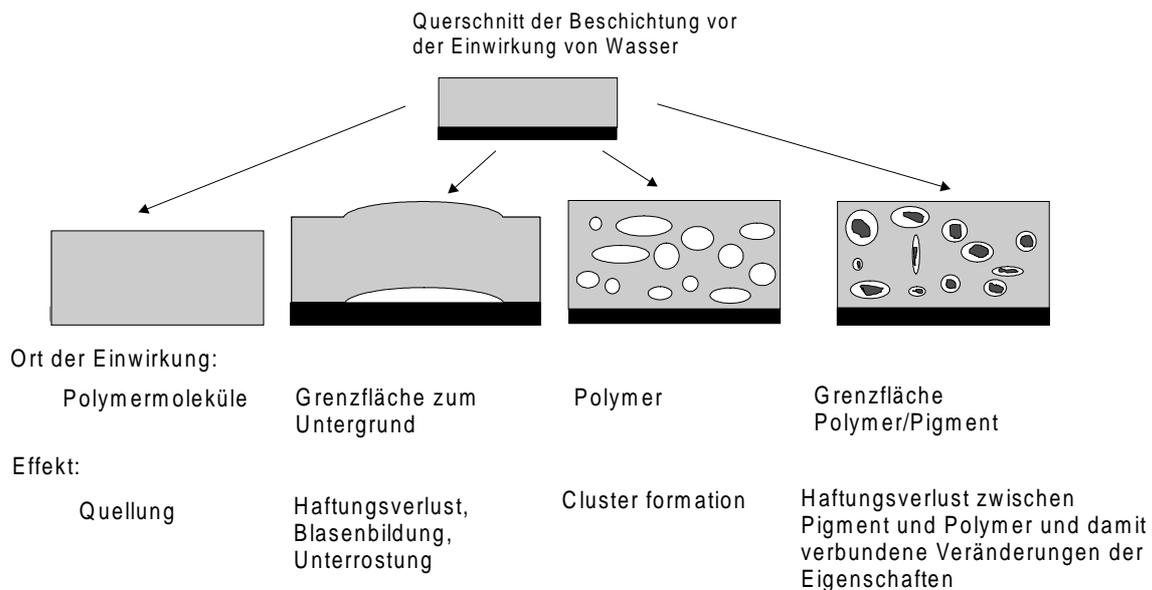


Bild 2-23: Schematische Darstellung der verschiedenen Einwirkungsmöglichkeiten von Wasser auf organische Beschichtungen /85/

### *Homogene Wasseraufnahme infolge Quellung*

Eine der bekanntesten Arten der Wasseraufnahme ist die homogene Wasseraufnahme infolge Quellung. Die Modellvorstellungen hierzu gehen hierbei von einer gleichmäßigen Solvatisierung in einem völlig homogenen Beschichtungsfilm aus. In der Praxis werden aber meist füllstoffhaltige Beschichtungen verwendet, bei denen die folgenden Arten der Wassereindringung dominieren /85/:

### *Wasseraufnahme in der Grenzfläche Gummierung/Metall*

Für diese Art der Wasseraufnahme existieren verschiedene Auffassungen über deren Ursachen. Einerseits kann die Einlagerung von Wasser passiv in Hohlräume erfolgen und andererseits über osmotische Vorgänge, die durch am Metall befindliche wasserlösliche Substanzen verursacht werden. Dabei wirkt die Gummierung als semipermeable Membran (2.3.1.2) /85, 120, 121/.

### *Heterogene Wassereinlagerung im Polymeren*

Diese Art der Wassereinlagerung ist bei organischen inhomogenen Beschichtungen häufig anzutreffen und wird als „Schwarmingbildung“ oder „Cluster formation“ bezeichnet. Eine Trübung bzw. Weißfärbung der Beschichtung kann eintreten, wenn diese Wasserschwärme die Größenordnung von Lichtwellenlängen erreichen.

Als Ursachen hierfür werden vorhandene hydrophile Gruppen pulverförmiger Mischungsbestandteile angesehen, die so Keimzellen für die Wassereinlagerung bilden. Die dann in Schwärmen vorliegenden Wassermoleküle weisen eine nahezu räumliche Anordnung auf, da sie über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Deshalb wird ab einer bestimmten aufgenommenen Menge an Wasser die Wasserdiffusion erschwert /85, 120/.

### Heterogene Wassereinlagerung in die Grenzflächen Pigment/Polymer

Diese weitere Möglichkeit der Wassereinlagerung in den inneren Grenzflächen zwischen Pigmentteilchen und Polymer tritt häufig bei gefüllten organischen Beschichtungen auf. Dazu existieren folgende Vorstellungen (Bild 2-24):

1. Unter Einwirkung von Wasser löst sich das Pigment vom Polymer und es erfolgt gleichzeitig eine isotrope Ausdehnung infolge Quellung. Das bedeutet, dass um die Pigmentteilchen schalenartige Hohlräume entstehen, die sich gleichzeitig mit Wasser auffüllen.
2. In den gefüllten Polymerfilmen laufen selbst osmotische Prozesse ab, wenn sich an den inneren Grenzflächen zwischen Pigmentteilchen und Polymer wasserlösliche Substanzen angereichert haben und die umgebenden Polymerhüllen semi-permeabel oder permeationsverzögernd wirken, so dass das Wasser schneller in die Grenzflächen eindiffundiert als diese Substanzen herausdiffundieren können /14, 85, 120, 122/.



Bild 2-24: Schematische Darstellung einer isotropen Aufweitung der Beschichtung durch Quellung nach Haftungsverlust an den inneren Grenzflächen /120, 122/

#### 2.3.3.4 Beanspruchung der Gummierung durch Wasserdampf

Wenn eine Gummierung mit Wasserdampf beaufschlagt wird, dann können die gleichen Prozesse wie bei der Wassereindringung stattfinden. Allerdings ist dabei die Temperaturerhöhung zu beachten, welche zu der beschriebenen Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit und zusätzlich zu einer Erhöhung der Beweglichkeit der Polymerketten selbst führt. Des weiteren liegen die Wassermoleküle als dreidimensional vernetztes Gebilde vor, dessen Größe mit ansteigender Temperatur abnimmt. Dies bedeutet, dass je kleiner die eindiffundierenden Moleküle sind, um so stärker ist die Adsorption, da die Aufnahmefähigkeit steigt, wenn größere Poren vorhanden sind.

Ebenso gilt, dass Wasserdampf bei 100-facher kleinerer Viskosität beweglicher ist als flüssiges Wasser und deshalb schneller und tiefer mit steigender Temperatur in enge Kapillaren eindringen kann /14, 119, 123/.

#### 2.3.4 Folgen der Permeabilität

Als Folgen der Permeation bzw. Diffusion beschichtungsfremder Substanzen kann einerseits die Auswirkung dieser Vorgänge auf die Beschichtung und deren Eigenschaften aus physikalischer und chemischer Sicht und andererseits die Folge der Korrosion des zu schützenden Substrates an der Grenzfläche, welche erst durch die Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff möglich ist, genannt werden /70/.

Im Vordergrund der Betrachtungen steht meist ein Eindringen von Wasser und Sauerstoff, da sie zu den häufigsten Medien gehören, mit denen Beschichtungen kon-

frontiert werden. Es finden aber auch weitere Korrosionsvorgänge durch das Eindringen anderer Substanzen (z.B.:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_x$ ) statt /70/.

### 2.3.4.1 Blasenbildung

Der Beginn der Blasenbildung bei Korrosionsversuchen erfolgt bei chemischer Beanspruchung durch Flüssigkeiten oder Gase und muss als beginnende Zerstörung der Beschichtung gewertet werden. Die Ursachen und Auswirkungen einer Blasenbildung sind im Bild 2-25 schematisch dargestellt.

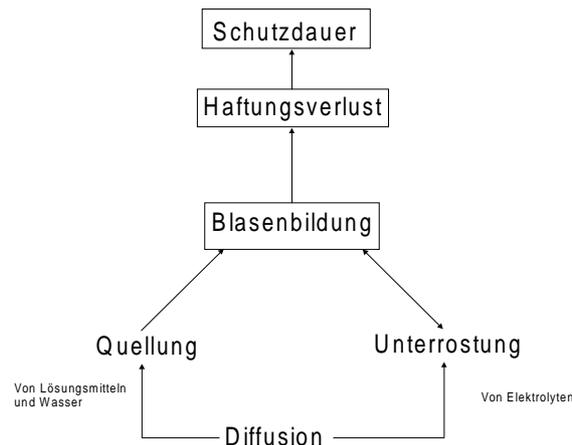


Bild 2-25: Parameter der Schutzdauer einer Beschichtung

Die Quellung im Sinne einer Volumenvergrößerung infolge der Aufnahme z. B. von Wasser wird bei mangelnder Haftung auf dem Untergrund zum Aufwerfen führen, da sich die Volumenvergrößerung bei der Quellung einer Beschichtung nur senkrecht zur Haftfläche frei entfalten kann. Dadurch kann es zu hohen mechanischen Druckkräften kommen.

Die Quellung einer mechanisch stark beanspruchten Beschichtung erfolgt nicht immer reversibel, was zu Runzelbildung, Blasenbildung, Schwächung des Gefüges, Auftreten von Rissen oder Ablösung vom Untergrund führen kann /14/. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Quellmittels ist an einigen Punkten der Beschichtung schneller als an anderen Stellen, d.h. es tritt innerhalb der Beschichtung eine unterschiedliche Quellung ein.

Die Beschichtung dehnt sich an den Punkten erhöhter Quellbarkeit lokal in Form einer immer größer werdenden Kuppe auf, die meist als Blase bezeichnet wird /14/. Im Bild 2-26 sind die verschiedenen Arten der Blasenbildung eines Gummi-Metall-Verbundes dargestellt.

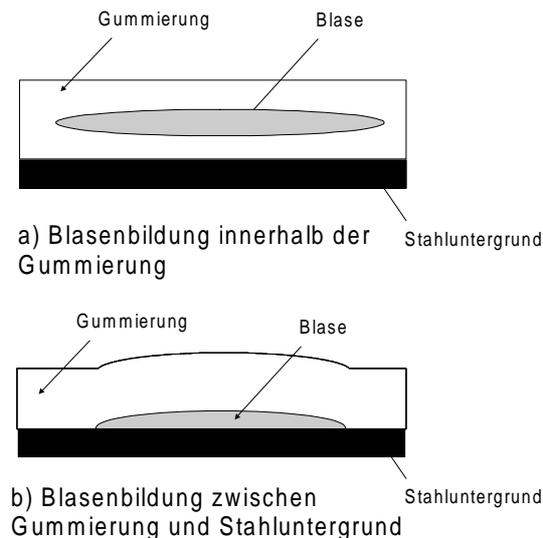


Bild 2-26: Blasenbildung in Gummi-Metall-Verbunden /117/

Bei weiterer Fortführung der Quellung können die mechanischen Spannungen durch die Volumenvergrößerung ein solches Ausmaß erreichen, dass sich die Kuppe vom Untergrund ablöst und dann immer noch weiterwächst, bis sich schließlich auf den Kuppen halbmondförmige Risse bilden. Wird das Quellmittel verdunstet, fallen die Kuppen wieder ein. Bei weiterer Fortführung der Quellung kann es bis zum vollständigen Ablösen der Beschichtung kommen, wenn sich die Kuppen wieder vereinigen /14/.

#### 2.3.4.2 Haftungsverlust

Bei der chemischen Beanspruchung einer Beschichtung kann diese zu einer Blasenbildung mit Kontakt der Blase zum Untergrund führen (Bild 2-26 Teil b), was einen deutlichen Haftungsverlust zur Folge hat.

Die Inhaltsstoffe solcher Blasen bestehen meist aus relativ hohen Salzkonzentrationen, mit hohen Anteilen von Chlorid-, Magnesium- oder Sulfationen. Diese Stoffe können alle aus den üblicherweise verwendeten Klebstoffen stammen (2.2.3). Da zwischen der Phasengrenze Beschichtungsmaterial/Grundmaterial unterschiedliche Drücke herrschen, erfolgt eine gerichtete Wasserdiffusion im Sinne einer Permeation mit dem Ziel des Konzentrationsausgleiches. Dadurch kommt es zu einer Blasenbildung an der Phasengrenze Beschichtung/Grundmaterial mit dem Ergebnis der Schichtenthaftung /70/.

#### 2.3.4.3 Unterrostung

Durch die Beschichtung durchdiffundiertes Wasser oder andere aggressive Stoffe führen nicht nur zu der beschriebenen Verminderung der Haftung, sondern auch zu einer Förderung der Korrosion an der Grenzfläche zwischen Gummierung und Metall /70/.

Frühere Untersuchungen hierzu haben ergeben, dass die Permeation von Sauerstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Korrosionsvorgang unterhalb einer Beschichtung (Unterrostung) sein kann. Allerdings konnte nachgewiesen werden, dass diese Durchlässigkeit in der Regel wesentlich niedriger ist als die Durchlässigkeit von Wasser /3/.

Für die Unterrostung kommen folgende Ursachen in Frage:

- mangelhafte Entrostung vor Beginn der Beschichtung,
- ungünstige Witterung bei der Durchführung der Beschichtung,
- Porosität der Beschichtungen, die ein Diffundieren von Wasser, Sauerstoff und anderen aggressiven Stoffen zum Untergrund zulässt,

Die Unterrostung hat die Zerstörung des Metalls zur Folge und führt zum Ablösen oder Abblättern der Beschichtung. Da dieser Vorgang unterhalb einer Beschichtung stattfindet, sind die Folgen erst nach einem längeren Zeitraum sichtbar. Zwischen der Beschichtung und dem Untergrund sind Kapillaren und Hohlräume vorhanden, die zu der Diffusion von Wasser und aggressiven Stoffen führt, wodurch gefährliche Unterrostung hervorgerufen wird. Diese Bildung von Rost führt zu einer erheblichen Volumenvergrößerung, da dieser ein bis zu 60 % größeres Volumen einnimmt als Stahl. Dies führt zu einem hohen Druck an der Grenzfläche zwischen Stahl und Gummierung, so dass sich der entstehende Rost von der Stahloberfläche abheben kann. Aus diesem Grund sind porenfreie und wenig quellbare Beschichtungen für den Einsatz als Korrosionsschutzbeschichtung unabdingbar.

Dabei muss ein Kompromiss zwischen ausreichender Haftung und geringer Permeabilität geschlossen werden /3, 12, 14/.

## 3 Entwicklung des Gummierungsmaterials

### 3.1 Entwicklungskonzeption

Anhand der technologischen Zielstellung soll ein Gummierungsmaterial entwickelt werden, dessen Viskosität die Applikation über Spritzen oder Spachteln ermöglicht, ohne dass die anwendungstechnischen Eigenschaften des Vulkanisates beeinträchtigt werden. Dies konnte nur im Zusammenhang mit der wissenschaftlichen Zielstellung, welche eine Analyse der erreichten Permeationseigenschaften des Gummierungsmaterials beinhaltet, erfüllt werden. Dabei werden Zusammenhänge zwischen der Rezepturierung der Kautschukmischung, den daraus resultierenden Netzwerkparametern und dem Permeationsverhalten des Vulkanisates in Abhängigkeit von der Art des Prüfmediums und den Prüfbedingungen aufgedeckt. Aufgrund einer exakten Analyse der erhaltenen Permeationseigenschaften der Vulkanisate bzw. Gummi-Metall-Verbunde erfolgt rückwirkend eine gezielte Modifizierung der Rezeptur der Kautschukmischungen mit dem Ziel der Verringerung der Permeation korrosionsaktiver Substanzen in der Gummierung. Zur Realisierung dieser Zielstellung wurde folgende Entwicklungskonzeption unter Beachtung der Ausführungen in Kapitel 2.2 zugrunde gelegt:

1. Auswahl des Basismaterials Kautschuk
2. Erhöhung der Netzwerkdicke und des Permeationskoeffizienten durch Füllstoffe und Pigmente
3. Drastische Senkung der Viskosität der Rohmischung durch Weichmacher und Flüssigkautschuk
4. Gewährleistung der Mischungshomogenität durch Dispergierhilfen
5. Behebung von Netzwerkdefekten durch geeignete Zusätze
6. Realisierung einer möglichst dichten Vernetzung durch gezielte Auswahl des Vernetzersystems

#### 3.1.1 Kautschuk

Die Grundeigenschaften eines Gummierungsmaterials werden im wesentlichen vom eingesetzten Kautschuk bestimmt. Auf Basis der Literaturanalyse wurde eine Vorauswahl an Kautschuksorten getroffen, welche die außerordentlich wichtige Forderung nach einer geringen Permeabilität aufweisen. Hier wurden allerdings nur Angaben über die Luftdurchlässigkeit verschiedener Kautschuke (Bild 2-4) aufgezeigt. Da aber eine der wesentlichsten Zielstellungen im Korrosionsschutz durch organische Beschichtungen besagt, dass der Angriff korrosionsaktiver Substanzen (dazu zählen hauptsächlich Sauerstoff und Wasser) auf das Trägermaterial unterbunden werden muss, wurden die ausgewählten Rohkautschuke hinsichtlich ihrer Permeabilität gegenüber Wasserdampf bei  $T = 38 \text{ }^\circ\text{C}$  und 90 % Luftfeuchte nach DIN 53122, Teil 1 getestet.

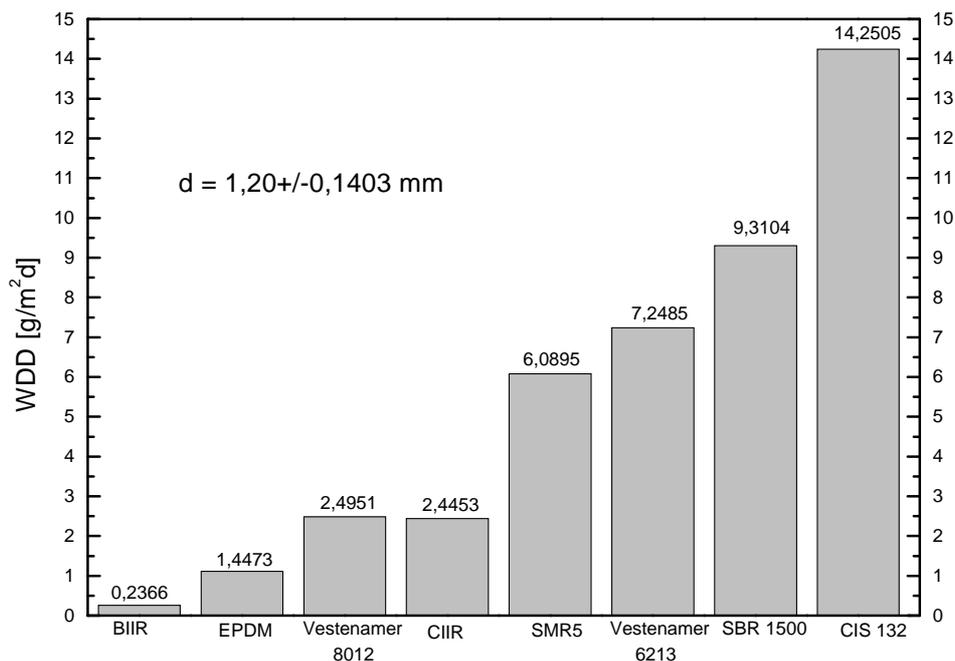


Bild 3-1: Wasserdampfdurchlässigkeit verschiedener Kautschuke und Verträglichkeitsvermittler

Die in Bild 3-1 dargestellte WDD in Abhängigkeit von der Kautschuksorte favorisiert den BIIR, welches in seinem molekularen Aufbau begründet liegt.

Die sehr geringe Anzahl an Doppelbindungen, das Fehlen funktioneller Gruppen und die vorhandenen Methylgruppen in der Kette führen zu einer sterischen Hinderung, welche einerseits die geforderten geringen Permeationseigenschaften hervorruft, andererseits ist die chemische Struktur des BIIR mit einer geringen Vulkanisationsrate und einer schlechten Verträglichkeit mit anderen Kautschuken verbunden /29-34/. Diese negativen Eigenschaften können aber mit geeigneten Schwefel-Beschleuniger-Systemen bzw. Dispergierhilfen eingeschränkt werden /45-48/.

### 3.1.2 Füllstoffe und Pigmente

Bei guter Dispergierung aus den Agglomeraten bzw. Aggregaten des Füllstoffes wird oberhalb einer kritischen Konzentration ein durchgängiges dreidimensionales Netzwerk gebildet, welches das Kautschuknetzwerk interpenetriert. Diese Anordnung der Agglomerate im Füllstoffnetzwerk wirkt sich auf die dynamischen Eigenschaften aus (Bild 2-17). Die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen erhöhen einerseits wesentlich den dynamischen Modul und andererseits fördern sie die Energiedissipation bei dynamischer Beanspruchung /132/. Darüber hinaus wird die Kettensegmentbeweglichkeit der Polymerkette deutlich eingeschränkt, welche sich in einer äußerst niedrigen Permeabilität ausdrückt.

Eine weitere Senkung der Permeabilität des Vulkanisates wird durch eine optimale Packungsdichte und günstige Korngrößenverteilung der verwendeten Füllstoffe und Pigmente erreicht. Es wird ein heterodisperses System eingestellt, welches einen

sehr langen Diffusionsweg aufweist /15, 38/. Zusätzlich wird durch die Zugabe von Blei(II)oxid die Volumenquellung von Brombutylkautschukmischungen verringert /32/.

### 3.1.3 Weichmacher und Flüssigkautschuk

Nach der Auswahl der Kautschukbasis und des Füllstoffes musste die Viskosität der Rohmischung gesenkt werden. Hierzu wurden verschiedene Typen und Anteile von Weichmachern getestet.

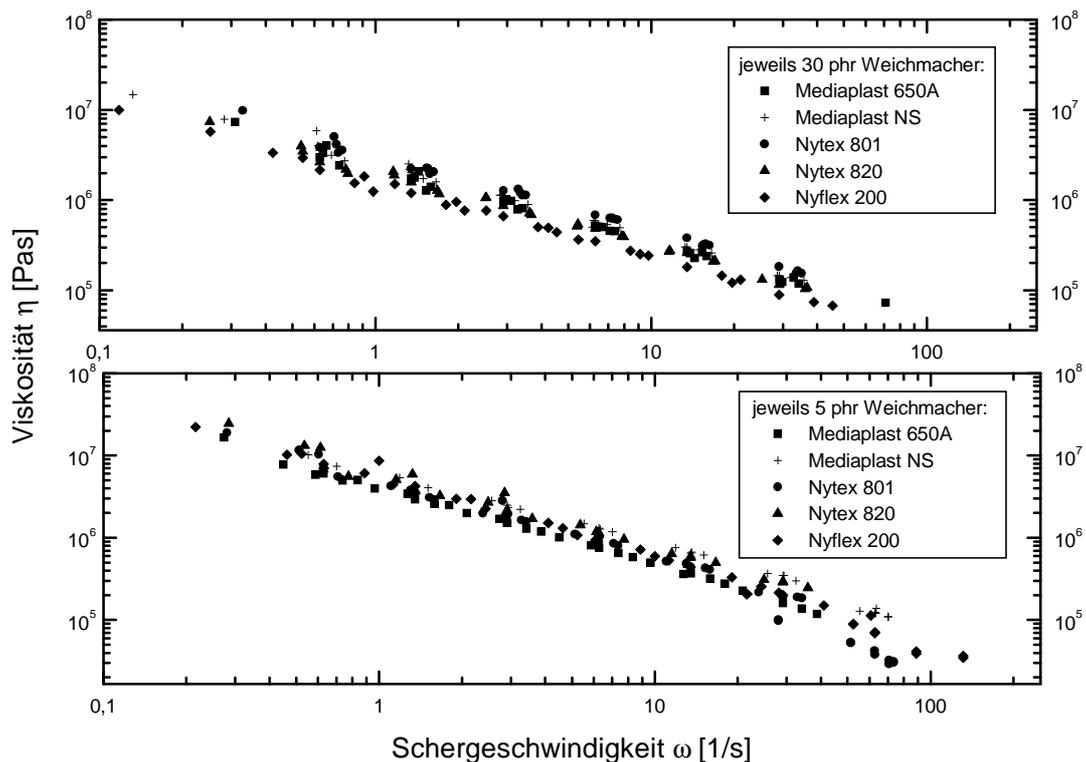


Bild 3-2: Viskositäten rußgefüllter Kautschukmischungen auf der Basis von BIIR bei  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem Platte-Platte-Rheometer

Im Bild 3-2 ist zu erkennen, dass eine geringe Erniedrigung der Mischungsviskosität aufgrund hoher Anteile an Weichmacher (30 phr) und der für die Anwendung als Korrosionsschutzbeschichtung notwendige Mindestanteil an Ruß (50 phr) erreicht werden konnte. Denn es werden die zwischenmolekularen Kräfte der Makromoleküle herabgesetzt und somit deren Beweglichkeit erhöht, was zu einer Kautschukmischung mit niedriger Viskosität führt. Der Anstieg der Anzahl der durchführbaren Platzwechsellvorgänge aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Polymerkette führt zu einer deutlichen Zunahme der Permeabilität und somit zu einer drastischen Verschlechterung der geforderten anwendungstechnischen Eigenschaften des Vulkanisates /41,42/. Die geforderte Applikation dieser Materialien über Spachteln ist in diesem Viskositätsbereich noch nicht möglich.

Da eine weitere Anhebung des Anteil an Weichmacher auf Mineralölbasis zu einem beschleunigten Angriff aggressiver Medien führt, werden oligomere Weichmacher eingesetzt.

Diese werden durch die Vernetzungsreaktion des Kautschukes mit in die Kautschukmatrix eingebunden und sind somit schwer durch angreifende Medien herauszulösen. Demzufolge kann der geforderte Viskositätsbereich der Kautschukmischung bei gleichzeitiger Beibehaltung der chemischen Beständigkeit eingestellt werden /43, 44/. Es erfolgte wiederum eine Variation hinsichtlich Typ und Menge des oligomeren Weichmachers.

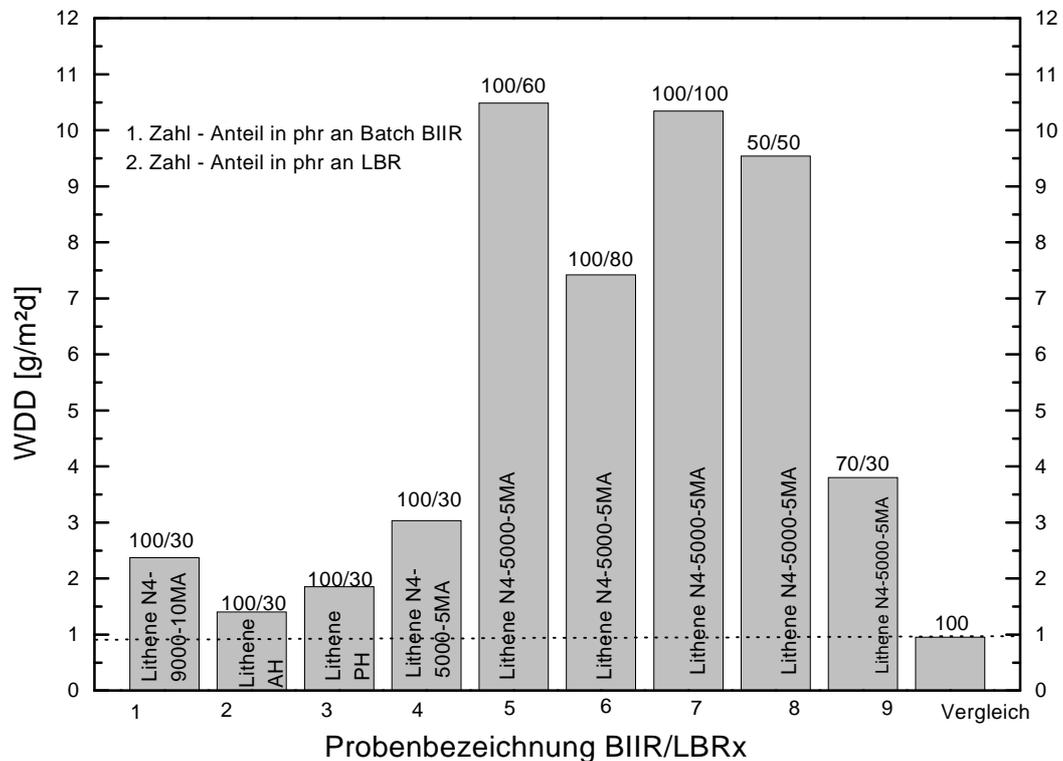


Bild 3-3: WDD rußgefüllter Vulkanisate auf der Basis von BIIR in Abhängigkeit vom Anteil an flüssigem Polybutadien bei  $T = 38 \text{ °C}$  und 90 % Luftfeuchte

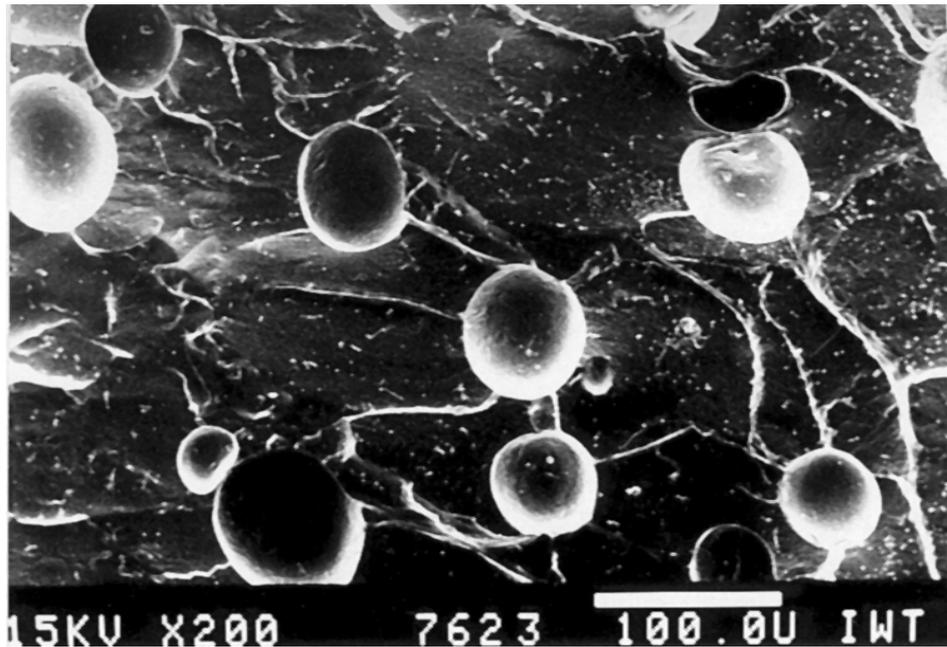
Durch den Einsatz von flüssigem Polybutadien (LBR) wurde eine drastische Senkung der Mischungsviskosität erreicht, so dass bei Raumtemperatur eine Applikation über Spachteln oder Spritzen erfolgen konnte. Da LBR sehr hoch ungesättigt ist, sind deutliche Verschlechterungen der anwendungstechnischen Eigenschaften eingetreten. Es trat eine drastische Erhöhung der WDD ein (Bild 3-3). Aufgrund dieser schlechten chemischen Beständigkeit des LBR wurde als Alternative flüssiger Butylkautschuk (LIIR) verwendet. Dieser Kautschukverschnitt hat aber den Nachteil, dass eine Applikation über Spachteln erst bei ca.  $70 \text{ °C}$  problemlos möglich ist.

### 3.1.4 Mischungshomogenität

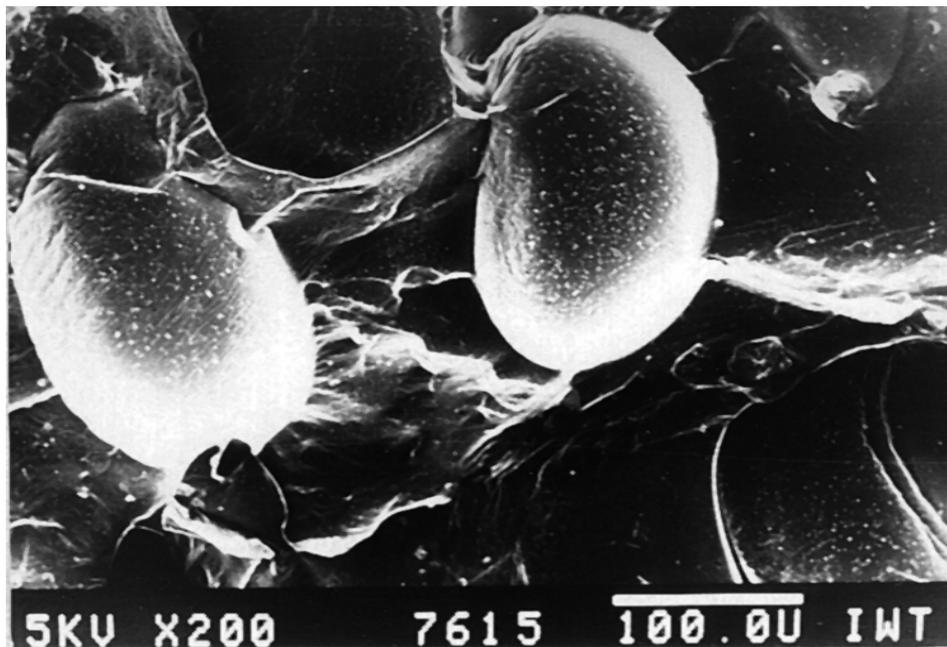
Die Eigenschaften eines Kautschukverschnittes werden in starkem Maße von der im Mischprozess erhaltenen Morphologie bestimmt. Die Größe der diskreten Kautschukdomänen, deren Verteilung, das Vorliegen scharfer Phasengrenzen oder sich

diffus durchdringende Bereiche an den Domänengrenzen bestimmen das Eigenschaftsbild ebenso wie die Füllstoffdispersion und -distribution /134/. Das Zusammenmischen der miteinander nichtmischbaren Komponenten erfolgt unter Einwirkung von hohen Scherkräften, Druck und Temperatur, die als unabhängige Variable den Zustand des Systems und damit auch den Dispergiergrad der Polymeren und die Morphologie des resultierenden Verschnittes entscheidend mitbestimmen. Polymerverschnitte reagieren sehr empfindlich auf geringe Änderungen des Wechselwirkungsparameters und liegen in der Regel phasenetrennt vor. Durch die Vernetzung der Kautschukmischung wird die Phasenbindung erhöht. Eine ausreichend gute Phasenbindung wird allerdings nur dann erreicht, wenn die Moleküle der Komponenten sich partiell an der Phasengrenze durchdringen /128/.

Die Untersuchung der Phasenmorphologie des Kautschukverschnittes BIIR/LIIR mittels REM zeigt deutliche Phasentrennung zwischen den eingesetzten Kautschuken aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten und Viskositäten (Bild 3-4). In der Kautschukmatrix des BIIR liegt der LIIR als diskrete Phase vor, dessen Domänengröße mit steigendem Anteil an LIIR deutlich zunimmt (Vergleiche Bild 3-4 a) und b)). Durch das Eindringen niedermolekularer Substanzen in das Netzwerk wird eine Änderung der Entropie einzelner molekularer Strukturen hervorgerufen, welche eine Änderung der freien Energie des gesamten Polymernetzwerkes zur Folge hat /72/. Dies bedeutet, dass durch die niedrige Viskosität die Anzahl der durchführbaren Platzwechselforgänge deutlich ansteigt, was sich in einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit ausdrückt /128/. Dem wurde durch eine gezielte Zugabe von Füllstoffen, Pigmenten und einer dritten Kautschukkomponente trans-Polyoctenamer (TOR) entgegengewirkt. Der TOR hat eine grenzflächenaktivierende Wirkung im Sinne eines Emulgators und dient somit als Dispergierhilfe. Aufgrund einer breiten Molekulargewichtsverteilung weist TOR oberhalb seines Schmelzpunktes eine relativ niedrige Viskosität auf, was die Verarbeitungseigenschaften der Mischungen erheblich verbessert. Nach dem Abkühlen steigt die Viskosität aufgrund seines teilkristallinen Charakters schnell stark an, so dass eine deutliche Erhöhung der Rohfestigkeit der Kautschukmischungen eintritt /131/. Durch geringe Zusätze an TOR im Kautschukverschnitt BIIR/LIIR werden feindisperse Morphologien erzeugt, die zu einer erheblichen Verringerung der Permeabilität der Vulkanisate und somit zur Erhöhung der anwendungstechnischen Eigenschaften beitragen.



a) Batch BIIR und 20 phr LIIR



b) Batch BIIR und 80 phr LIIR

Bild 3-4: Morphologie der Bruchflächen rußgefüllter Vulkanisate auf der Basis von BIIR durch REM

### 3.1.5 Vernetzersystem

Bei der bisherigen Betrachtung der Eigenschaften von Kautschukverschnitten fällt auf, dass mit dem Grad an Unverträglichkeit der Reinkomponenten auch ein Rückgang der gewünschten physikalischen Eigenschaften verbunden ist. Der Grund für das frühe Versagen oder für die unzureichenden mechanischen Eigenschaften liegt in erster Linie an der Güte der Phasenbindung und in zweiter Linie in der unterschiedlichen Vernetzung der Kautschukphasen. Für eine gute Phasenbindung müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

Die Ausbildung einer ausreichend dicken Phasengrenzschicht, was sowohl von der Grenzflächenspannung, von dem Grad an Verträglichkeit als auch von den Mischtemperaturen und -zeit abhängt.

Eine höhere Konzentration an vernetzungsfähigen Gruppen, vorzugsweise mit ähnlicher Reaktivität, sowie ein geeignetes Vernetzungssystem in der Phasengrenzschicht.

Die Grundlage für die beim Vernetzungsprozess zu realisierende hauptvalenzmäßige Verknüpfung der Ketten beider Phasen bietet die gebildete Phasengrenzschicht. In der vorliegenden Arbeit wird einerseits der Einfluss von Schwefel und Phenolharz als Vernetzungsmittel auf die Covernetzung und andererseits auf die Diffusionsgeschwindigkeit absorbierter Moleküle untersucht. Die Covernetzung ist der Vorgang, der den mehrphasigen physikalischen Verschnitt zu einem einzigen Netzwerk verbindet, in dem die benachbarten Domänen gebunden werden. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der diskreten Phase (LIIR) ist das entstandene Netzwerk heterogen und kann abhängig von der Verteilung des Vernetzersystems sowie dem Umsatz der Vernetzung in den Phasen, auch bezüglich der Vernetzungsdichte der Phasen, eine Heterogenität aufweisen. Bei dem Kautschukverschnitt BIIR/LIIR hat man es mit Kautschuken zu tun, die sich durch eine stark unterschiedliche Viskosität und durch verschiedene Polaritäten auszeichnen. Damit wird die Güte der Covulkanisation dieses Verschnittes im wesentlichen von zwei weiteren Einflüssen bestimmt:

- Die Löslichkeit der Komponenten und Verteilung der Vernetzersysteme (Schwefel-Beschleuniger oder Phenolharz) in den Verschnittkomponenten.
- Die Vernetzungskinetik und Vernetzungsausbeute.

Unterschiede zwischen Schwefel und Phenolharz werden demzufolge anhand verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten erwartet. Diese werden entweder durch einen Unterschied in der Konzentration einer oder mehrerer Reaktionspartner oder durch verschiedene Reaktivitäten der Elastomerphasen gegenüber den Vernetzungschemikalien hervorgerufen /128, 130/.

Für schwefel- und phenolharzvernetzte Kautschuke ergeben sich unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten absorbierter Moleküle aufgrund ihrer unterschiedlichen Molekülgröße. Dies soll modellhaft im Bild 3-5 anhand der Vorstellung eines Platzwechsels im Fall von kleinen Molekülen gezeigt werden.

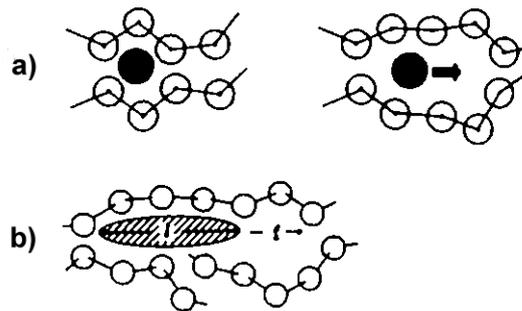


Bild 3-5: Modellvorstellung zu Platzwechsellvorgängen bei der Diffusion  
 a) von Gasen (nach der Theorie des freien Volumens)  
 b) von großen Molekülen /128/

Besitzt das diffundierende Molekül ausreichend thermische Energie und das erreichbare Loch die erforderliche Größe, erfolgt ohne größeres Hindernis ein Platzwechsel. Bei größeren Molekülen (z.B.: Phenolharz) wird deutlich, dass sich das diffundierende Molekül nur portionsweise um einen Bruchteil seiner Länge fortbewegen kann /128/. Um den Einfluss des gewählten Vernetzersystems auf die Diffusionsgeschwindigkeit absorbiert Moleküle herauszustellen, wurden in der vorliegenden Arbeit diese von der chemischen Struktur her sehr unterschiedlichen Vernetzersysteme gewählt.

### 3.1.6 Behebung von Netzwerkdefekten

Mit der Zugabe von TOR in Kautschukmischungen mit Schwefel und Phenolharz als Vernetzungsmittel wird neben der beschriebenen Erhöhung der Mischungshomogenität während der Herstellung ein zusätzliches Netzwerk während der Vulkanisation dieser Kautschukmischungen erzeugt. Aufgrund der molekularen Struktur des TOR lässt sich dieser mit den genannten Vernetzungsmitteln vernetzen. Entscheidend ist hier, dass dieser zyklische Ringe mit Doppelbindungen aufweist, die idealerweise ein perfektes Netzwerk ohne freie Kettenenden erzeugen (Bild 3-6) /125, 131/.

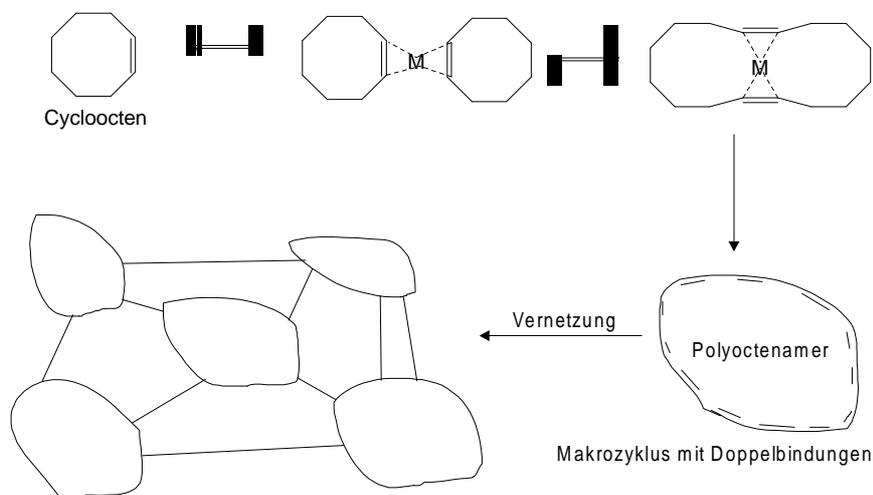


Bild 3-6: Vernetzung von makrozyklischen Molekülen

Die bei der Schwefel- bzw. Phenolharzvernetzung entstehenden freien Kettenenden können so abgefangen und mit in das Netzwerk des Vulkanisates integriert werden. Auf diese Art und Weise entsteht im Idealfall ein interpenetrierendes Netzwerk aus drei verschiedenen Kautschuken, welches zu hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften führen kann /125/.

### 3.2 Verwendete Materialien für die Gummierung

Entsprechend dieser Konzeption erfolgte die Auswahl von Rohstoffen für die Rezepturformulierung.

#### 3.2.1 Synthetische Kautschuke

Von der Bayer AG /33, 50/ wurde bromierter Butylkautschuk (BIIR: Polysar 2030) bezogen, welcher folgende Qualitätsmerkmale aufweist:

Dichte	0,92 g/cm <sup>3</sup>
Mooney-Viskosität ML (1+8) bei 125 °C	32 ± 4
Molekulargewicht M <sub>w</sub>	466 900 g/mol
Halogengehalt	2 %

Für die spachtelbaren Kautschukmischungen wurde flüssiger Butylkautschuk (LIIR) der Firma Hermann Ter Hell & Co GmbH (Kalene 800) eingesetzt /124/:

Dichte	0,92 g/cm <sup>3</sup>
Viskosität bei 66 °C	80 000 Pas
Molekulargewicht M <sub>w</sub>	43 000 g/mol

Als Verträglichkeitsvermittler wurde bei den spachtelbaren Kautschukmischungen ein trans-Polyoctenamer (TOR - Vestenamer 6213) der Firma Hüls AG (jetzt Vianova) eingesetzt /125/. Folgende Eigenschaften dieses Kautschuktypes führten zu dessen Auswahl:

- Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung an jedem achten Kohlenstoffatom,
- Kristallinität bedingt durch das trans/cis - Verhältnis der Doppelbindungen,
- Niedrige Viskosität oberhalb des Schmelzpunktes,
- Hoher Zyklenanteil im Polymer,
- sehr gute Verträglichkeit mit unterschiedlich polaren Kautschuken.

Dichte	0,89 g/cm <sup>3</sup>
Mooney-Viskosität (1+4) bei 100 °C	< 10
Molekulargewicht M <sub>w</sub>	120 000 g/mol
trans/cis-Verhältnis der Doppelbindungen	60 % : 40 %
Schmelzpunkt	ca. 35 °C

#### 3.2.2 Füllstoff

Als Füllstoff wird Ruß Corax N 990 der Firma Degussa AG eingesetzt /126/. Dieser inaktive Ruß erlaubt hohe Füllgrade und trägt zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Kautschukmischung bei.

### 3.2.3 Weichmacher

Es wurde ein naphthenischer Weichmacher der Firma BP Schmierstoff GmbH (Enerthene 1849-1) eingesetzt /39/. Dieser weist eine Viskositäts-Dichte-Konstante (VDK) von 0,885 auf und besitzt eine Dichte von 0,945 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.2.4 Vernetzungsmittel

Zur Vernetzung des Kautschukes wurde einerseits ein Schwefel-Beschleuniger-System und andererseits Phenolharz verwendet. Das Schwefel-Beschleuniger-System setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen: Schwefel mit 5 % Öl der Firma Solvay Barium Strontium GmbH, Perkacit TMTD der Firma Flexsys, Vulkacit DM der Firma Bayer Antwerpen, Vulkacit NPV der Firma Rhein Chemie Rheinau GmbH. Das Phenolharz in Pulverform wurde von der Firma Advances Resins Limited GmbH bezogen. Dessen Schmelzpunkt liegt bei ca. 85 °C.

### 3.2.5 Zusatzstoffe

Als Verarbeitungshilfsmittel kamen Stearinsäure der Firma Roth und Aflux 54 der Firma Rhein Chemie Rheinau GmbH zum Einsatz, um eine homogenere Verteilung der Mischungsbestandteile zu gewährleisten. Des Weiteren wurde ein sehr feines, gelbes Blei(II)oxid (Bleiglätte L5) der Firma Penarroya Oxide GmbH mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 4-6 µm eingesetzt, um die WDD der hergestellten Vulkanisate zu minimieren. Aufgrund der basischen Eigenschaften des Blei(II)oxid hat dieses eine stabilisierende Wirkung in der Beschichtung, die bei der Einwirkung saurer, aggressiver Stoffe zum Tragen kommt und so die Diffusion bis zum Untergrund erschwert bzw. sogar ganz unterbindet /3/.

## 3.3 Rezepturierung und Herstellung der Kautschukmischungen

Zur Beurteilung der Qualität der Probenmischungen wurde eine handelsübliche Festkautschukmischung auf BIIR-Basis als Referenzprobe verwendet. Diese wird zur Zeit als Korrosionsschutzbeschichtung gegen hochaggressive Medien eingesetzt. Die Rezepturierung dieser ist in Tabelle 3-1 zusammengestellt.

Tabelle 3-1: Rezepturierung der Festkautschukmischungen

Material	Anteil [phr]	Vernetzungssystem	Probenbezeichnung
BIIR	100	Schwefel	S1P
Ruß	100	Phenolharz	P1P
Weichmacher	5		
Stearinsäure	2		
Gleitmittel	2		

Um Beschichtungsmaterial mit geringerer Mischungviskosität herzustellen, werden in Festkautschukmischungen hohe Anteile an viskositätserniedrigenden Substanzen wie z. B.: oligomerer Weichmacher (Flüssigkautschuk: LIIR) eingemischt. Um eine bessere Verträglichkeit dieser unterschiedlich polaren Kautschuke verbunden mit

einer Verringerung der Permeabilität zu erreichen, wurde diesen ein Dispergiermittel TOR beigemischt. In diesem Zusammenhang werden folgende Beschichtungsmaterialien diskutiert. Detaillierte Angaben zu den verwendeten Materialien sind in Abschnitt 3.2 gegeben. In Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3 sind die Rezepturierungen der spachtelbaren Kautschukmischungen zusammengestellt.

Tabelle 3-2: Feste Mischungsbestandteile spachtelbarer Kautschukmischungen

Material	Anteil [phr]
Ruß	50
Weichmacher	30
Bleioxid	12
Gleitmittel	5
Stearinsäure	2

Tabelle 3-3: Variable Mischungsbestandteile spachtelbarer Kautschukmischungen

Anteil TOR [phr]	Verhältnis BIIR/LIIR [phr]	Vernetzungssystem	Probenbezeichnung
0	50 / 50	Schwefel	S2P
		Phenolharz	P2P
10	45 / 45	Schwefel	S3P
		Phenolharz	P3P
20	40 / 40	Schwefel	S4P
		Phenolharz	P4P
30	35 / 35	Schwefel	S5P
		Phenolharz	P5P

Zur Herstellung der Kautschukmischungen wurde ein Plasticorder PL 2000 der Firma Brabender mit einer 75 cm<sup>3</sup> - Knetkammer des Types N 50 verwendet. Für die verwendeten Vernetzersysteme wurden verschiedene Kneteranfangstemperaturen gewählt, um eine beginnende Anvernetzung der Kautschukmischungen mit Phenolharz als Vernetzungsmittel während des Mischprozesses zu unterdrücken.

Füllgrad der Knetkammer	0,7
Drehzahl des Kneters	50 U/min
Kneteranfangstemperatur: T <sub>A</sub>	50 °C - Phenolharz 70 °C - Schwefel
Zeit der Mischungsherstellung	10 min
Zugaberegime	aus Bild 3-7 zu entnehmen

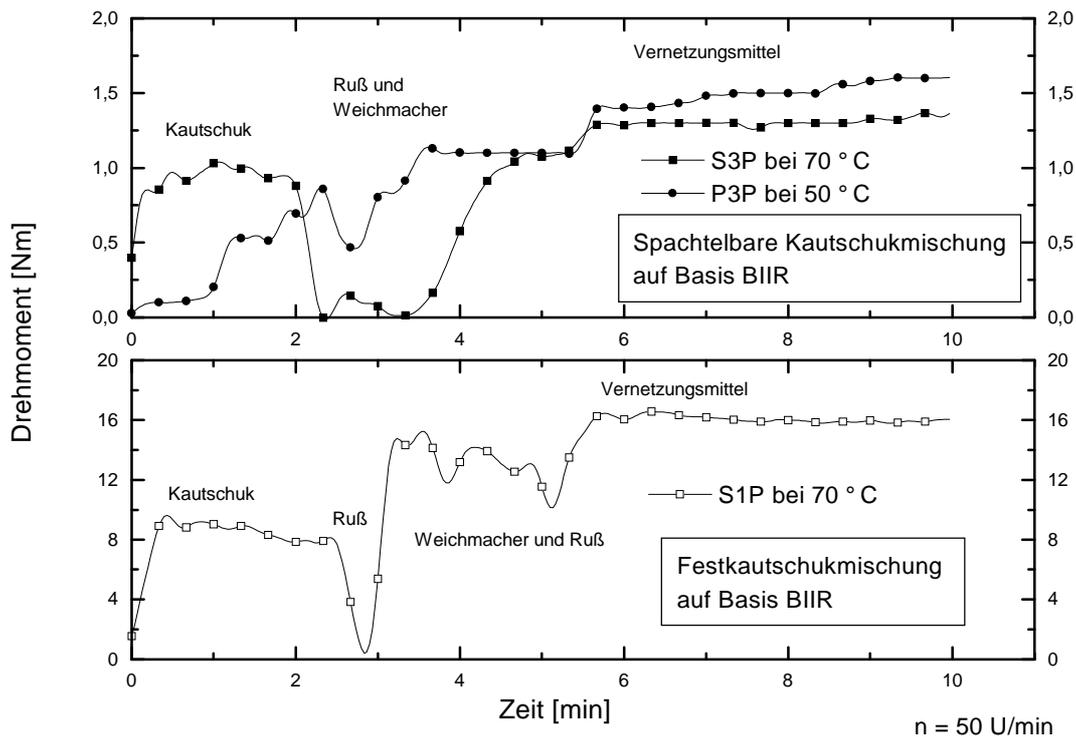


Bild 3-7: Prinzipieller Verlauf des Drehmomentes in Abhängigkeit von der Temperatur für rußgefüllte Kautschukmischungen

Der bei der Mischungsherstellung im Brabender Plasticorder notwendige Energieeintrag ist im Bild 3-8 für die einzelnen Mischungen gegenübergestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass durch die Zugabe von Flüssigkautschuk der Energieeintrag während der Mischungsherstellung und somit die Viskosität der Kautschukmischung deutlich gesenkt wird. Allerdings weisen die Kautschukverschnitte aus BIIR und LIIR eine äußerst heterogene Phasenstruktur auf, welche sich negativ auf die Permeabilität der Vulkanisate auswirkt. Um die geringe Mischungsviskosität bei gleichzeitiger Erzeugung eines feindispersen Zustandes zu erreichen, wird den Kautschukmischungen zusätzlich TOR als polymerer Emulgator zugegeben. Die Wirkung dieses Homopolymeren beruht auf der Einstellung der Gleichgewichtsverteilung in den Phasen mit der Konsequenz, dass sich dadurch die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ändert. Wenn eine Verteilung des TOR in beiden Kautschukphasen erfolgt, kommt es zu einer Verringerung der Differenz der Grenzflächenspannungen, die sich in einer gleichzeitig feineren Morphologie des Systems widerspiegelt. Darüber hinaus wird durch die Zugabe der Drittkomponente nicht nur die Grenzflächenspannung der Kautschuke gesenkt, sondern die Kautschukmischungen werden hinsichtlich der in den anschließenden Verfahrensschritten auftretenden thermischen Belastungen stabilisiert. Die gegenseitige Durchdringung der verschiedenen Molekülknäuel sind einerseits mikroskopisch für die Phasenbindung der Domänen und andererseits makroskopisch für den Verbund der Polymere untereinander von entscheidender Bedeutung.

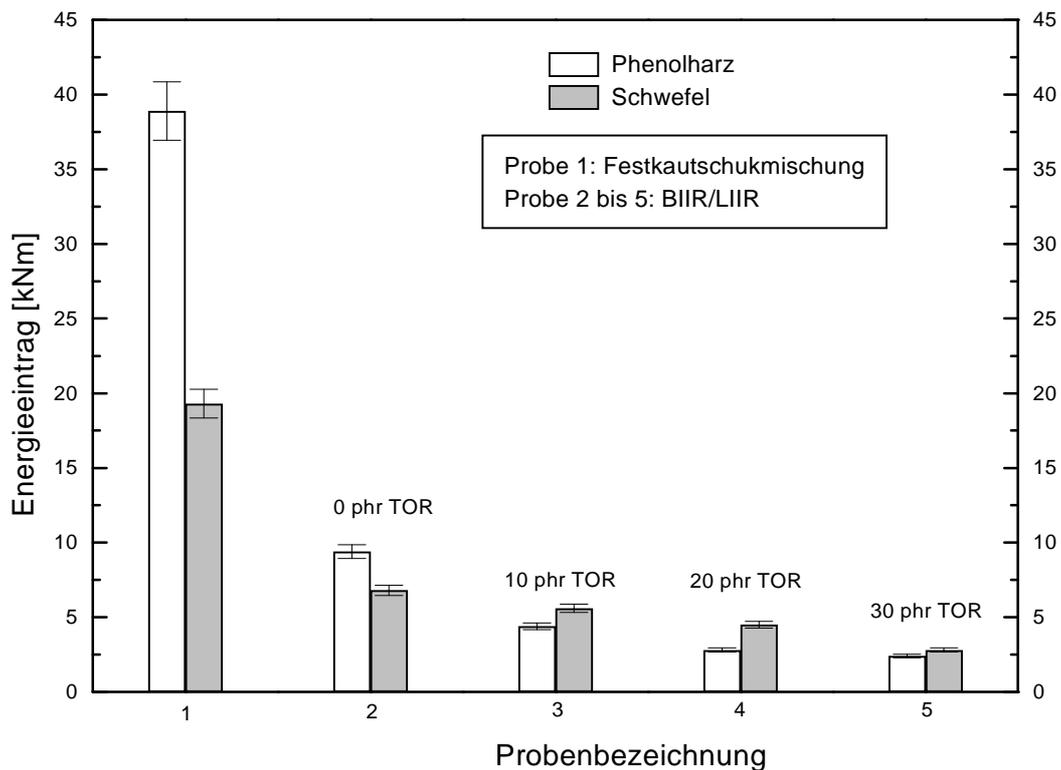


Bild 3-8: Energieeintrag während der Mischungsherstellung rußgefüllter Kautschukmischungen auf Basis BIIR (Rezepturierung nach Tabelle 3-1 bis Tabelle 3-3)

Die treibende Kraft für diese Interdiffusion der Polymere ist, ein gewisses Maß an Verträglichkeit vorausgesetzt, das Bestreben, das Konzentrationsgefälle an der Phasengrenze auszugleichen. Die Intensität dieses Ausgleichs hängt vom chemischen Aufbau der Komponenten, ihrem Molekulargewicht und den äußeren physikalischen Parametern Temperatur, Druck sowie von der Zeit ab, in der dieser Prozess ablaufen kann. Als Folge der Entropieänderung und der Wechselwirkung zwischen den Komponenten stellt sich an der Grenzfläche ein unterschiedliches Konzentrationsprofil der Kautschuke ein. Die Zugabe von TOR führt bei den Systemen mit Phenolharz als Vernetzungsmittel trotzdem zu einer Phasentrennung. Die Gründe hierfür liegen in der Behinderung der Interdiffusion zwischen den Polymeren bei dieser Art der Vernetzung. Die Kettenmoleküle weisen einen hohen Verzweigungsgrad (Vorhandensein sperriger Seitengruppen) auf, was zu einer geringeren Diffusionsgeschwindigkeit zwischen den Kautschukphasen führt /128-130/.

Die durch die Zugabe von LIIR erreichte deutliche Herabsetzung des Energieeintrages während der Mischungsherstellung von Kautschukmischungen ist mit einer wesentlich niedrigeren Viskosität dieser verbunden, welche eine andere Art der Applikation der Gummierungen über Spachteln möglich macht.

### 3.4 Charakterisierung des Verarbeitungsverhaltens

#### 3.4.1 Bestimmung der Viskosität

Mit Hilfe des Rotationsrheometer Rheo Stress RS 150 der Firma HAAKE wird das Fließverhalten des Kautschuks und der Rohmischung bestimmt. Bei der Bestimmung der Viskosität einer Probe befindet sich diese zwischen zwei Prüfplatten, deren eine Hälfte oszilliert, wobei der Speicher- und Verlustfaktor der Probe registriert wird. Daraus wird die Viskosität der Mischung berechnet. Die Messung findet entweder in einem Frequenzbereich von 0,1 bis 100 Hz, unter einer Belastung von 100 Pa und bei einer Temperatur von 70 °C statt, oder bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz unter einer Belastung von 100 Pa und in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 90 °C. Die Belastung der Probe wurde aus vorherige Amplitudentests bestimmt. Hierbei wird bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz die Deformation in Abhängigkeit von der Schubspannung bei verschiedenen Belastungen ermittelt.

Tabelle 3-4: Vergleich der Viskositäten von Kautschuk und Rohmischung bei verschiedenen Temperaturen

Material	Viskosität [Pas] bei 30 °C	Viskosität [Pas] bei 50 °C	Viskosität [Pas] bei 70 °C	Viskosität [Pas] bei 90 °C
BIIR	33900	31500	29500	29200
TOR	291000	25200	6700	4120
LIIR	6900	3500	1830	318
P3P	47600	21300	13300	9340
S4P	36600	15400	8800	5910

Das Bild 3-9 und die Tabelle 3-4 zeigen, dass lediglich der BIIR über den gesamten Temperaturbereich eine konstante Viskosität von ca. 30000 Pas aufweist. Alle anderen Materialien weisen eine drastische Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur auf. Bedingt durch das niedrige Molekulargewicht in Kombination mit einer breiten Molmassenverteilung stellt der TOR oberhalb des Schmelzpunktes eine relativ niedrigviskose Schmelze dar, deren Viskosität unterhalb 10 000 Pas liegt. Bei LIIR ist die geringe Viskosität ebenfalls auf das geringe Molekulargewicht des Kautschuks zurückzuführen. Die Kautschukmischungen (oberer Teil von Bild 3-9) weisen eine deutliche Abnahme der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur auf, was auf den hohen Anteil an viskositätserniedrigenden Substanzen (TOR und LIIR) zurückzuführen ist. Diese für Kautschukmischungen sehr niedrige Viskositäten und die daraus resultierende gute Fließfähigkeit wird im Verarbeitungsprozess genutzt. Einerseits wird dadurch eine deutliche Energieersparnis während des Verarbeitungsprozesses erreicht (Bild 3-8). Andererseits erlaubt es der erreichte Viskositätsbereich von ca. 10000 Pas ab einer Temperatur von ca. 70 °C, diese Kautschukmischungen als Korrosionsschutzbeschichtung auf den vorbehandelten metallischen Untergrund aufzuspachteln oder aufzuwalzen. Durch diesen gleichmäßigen Auftrag des Beschichtungsmaterials wird die Gefahr der Unterrostung einer Beschichtung stark minimiert, da der Angriff von korrosionsfördernden Substanzen auf das Trägermaterial durch einen gleichmäßigeren Kraftaufwand bei dieser Art der Applikation verringert wird. Die Blasenbildung durch unterschiedlichem Krafteintrag beim Aufrollen der Gummibahnen, welche die Möglichkeit des Korrosionsangriffes unterhalb einer Beschichtung bietet, kann dadurch stark eingeschränkt werden.

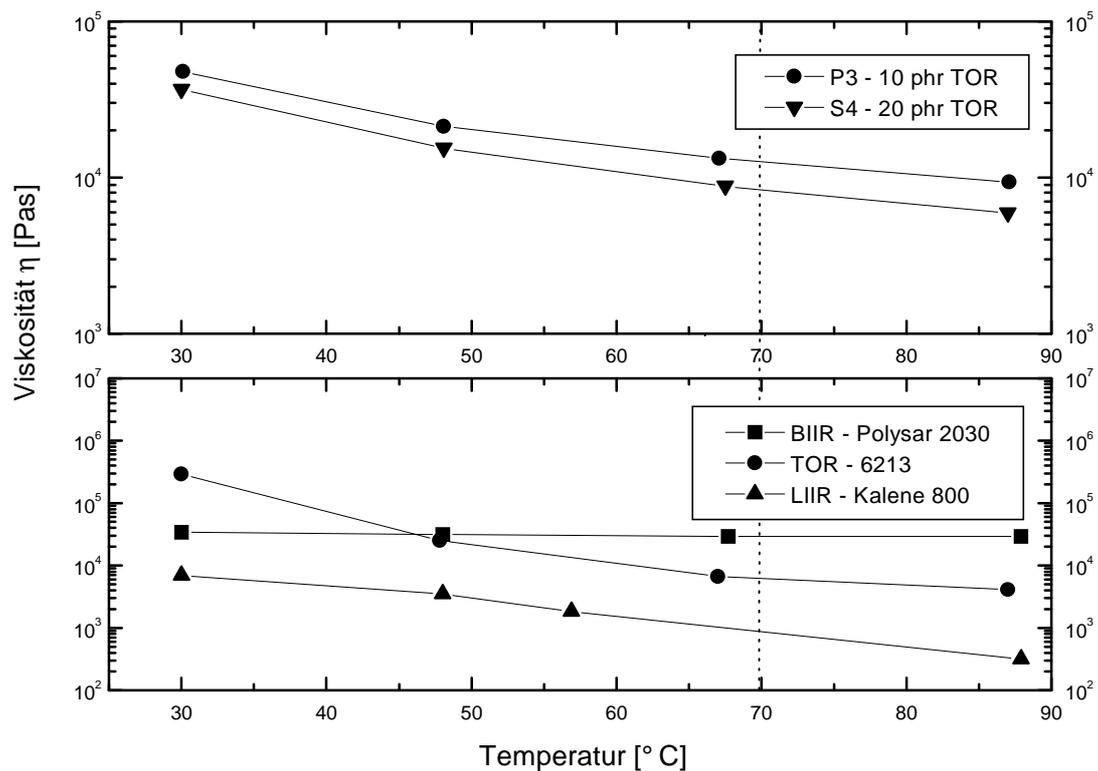


Bild 3-9: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für drei eingesetzte Kautschuke und für zwei ausgewählte rußgefüllte Kautschukmischungen

Aus Bild 3-10 ist ersichtlich, dass die hergestellten spachtelbaren Beschichtungsmaterialien, deren Kennwerte im oberen Bereich der Darstellung gezeigt werden, eine deutlich niedrigere Viskosität im gesamten Schergeschwindigkeitsbereich aufweisen, als eine Festkautschukmischung mit gleichem Basiskautschuk. Der LIIR trägt demzufolge zu einer deutlichen Viskositätserniedrigung bei und gewährleistet somit eine andere Möglichkeit der Applikation dieser Beschichtungsmaterialien. Durch die Zugabe des TOR erfolgt keine Beeinträchtigung hinsichtlich der Spachtelbarkeit der Materialien trotz einer leichten Viskositätserhöhung.

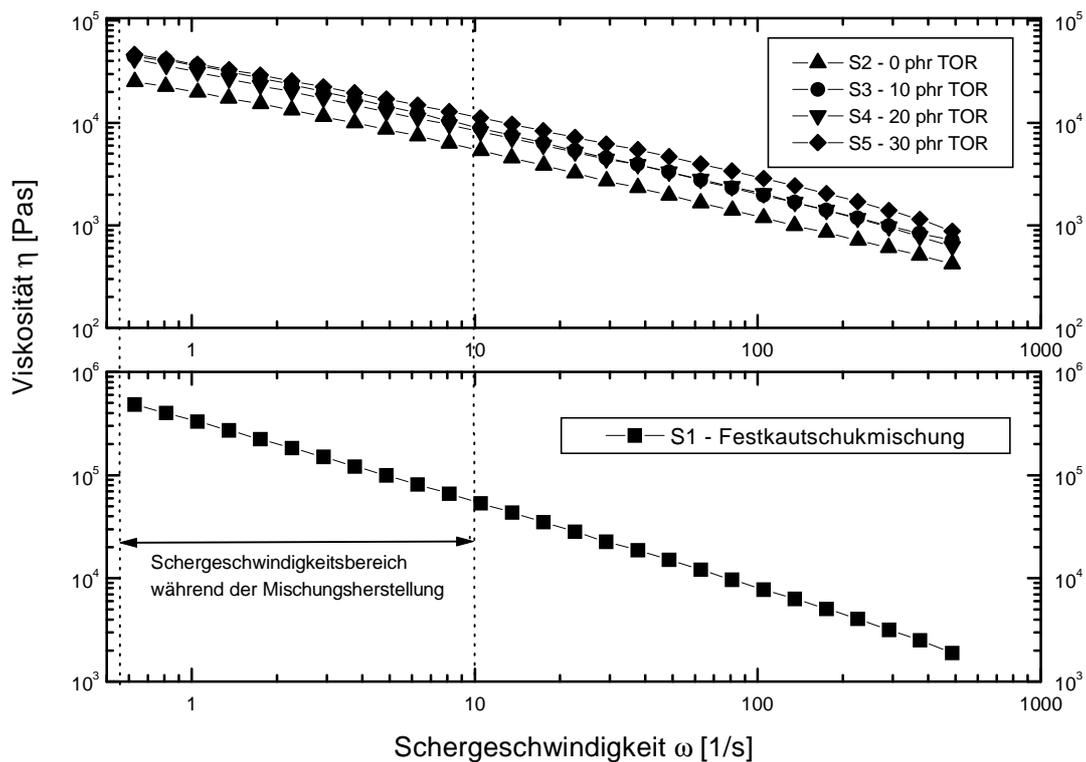


Bild 3-10: Vergleich der Viskositäten zwischen Festkautschukmischungen und spachtelbarer Kautschukmischungen mit Schwefel als Vernetzungsmittel bei  $T = 70$  °C

Ein Vergleich zwischen Bild 3-10 und Bild 3-11 ergibt, dass die Viskosität der spachtelbaren Kautschukmischungen mit Schwefelvernetzsystem niedriger ist als bei den Materialien mit Phenolharz als Vernetzungsmittel. Hierfür ist die Menge an eingesetztem Vernetzungsmittel verantwortlich. Um die gleiche Anzahl an Vernetzungsstellen für Schwefel- und Phenolharzvernetzung sicherzustellen, wurde nach *Giller* die erforderliche Menge an Vernetzerharz berechnet, welche von der molekularen Masse des Harzes abhängt /51/. In der vorliegenden Arbeit wurden 1 phr Schwefel und 10 phr Phenolharz verwendet.

Die Viskosität einer Festkautschukmischung beträgt ca. 600 000 Pas bei 70 °C. Durch die Zugabe von Flüssigkautschuk konnte bei gleicher Temperatur auf weniger als 40 000 Pas gesenkt werden. Durch die niedrige Viskosität ergeben sich folgende Nachteile: mäßige Oberflächengüte, geringe Festigkeiten und hohe Porenanzahl.

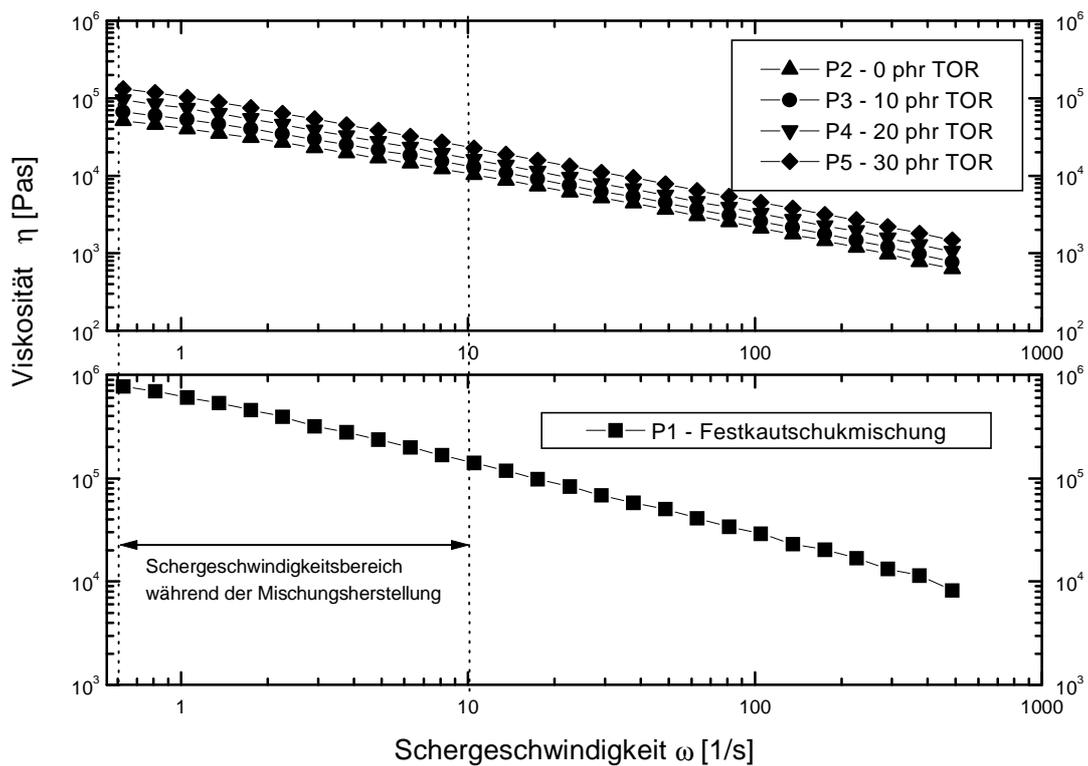


Bild 3-11: Vergleich der Viskositäten zwischen Festkautschukmischungen und spachtelbarer Kautschukmischungen mit Phenolharz als Vernetzungsmittel bei  $T = 70\text{ °C}$

### 3.4.2 Vernetzungskinetik

Sofort nach der Mischungsherstellung wurden die Kautschukmischungen im rotorlosen Torsionsschub-Vulkameter der Firma Göttfert hinsichtlich der Vernetzungskinetik getestet. Die Probe befindet sich in einer quasi geschlossenen Prüfkammer, deren eine Hälfte um einen konstanten Winkelbetrag von  $0,5^\circ$  oszilliert, wobei das benötigte Drehmoment registriert wird /127/. Im Bild 2-10 ist ein typischer Vulkanisationsverlauf für eine Schwefelvernetzung dargestellt.

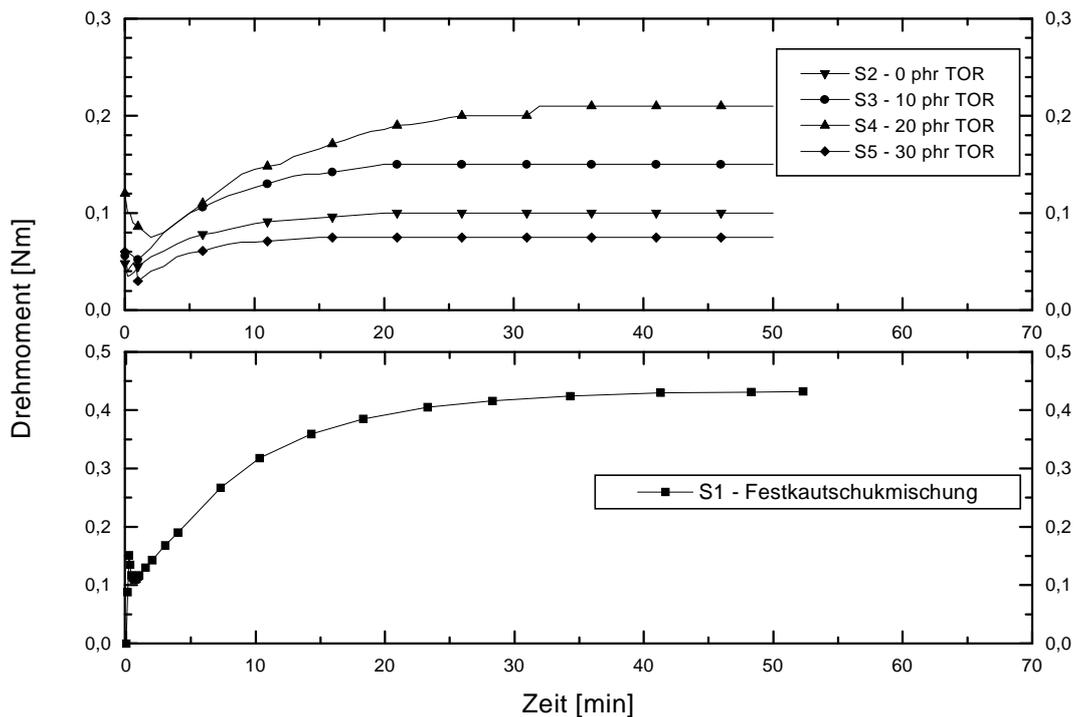


Bild 3-12: Vulkanisationsisothermen rußgefüllter Kautschukmischungen, schwefelvernetzt auf Basis BIIR

Im Bild 3-12 ist der Vulkanisationsverlauf einer Festkautschukmischung den Vernetzungsisothermen der spachtelbaren Kautschukmischungen bei der Schwefelvernetzung gegenübergestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass die spachtelbaren Kautschukmischungen wesentlich geringere Vernetzungsgrade bei vergleichbarer Vulkanisationszeit aufweisen als die Festkautschukmischung. Dies ist auf die chemische Struktur des Flüssigkautschuk zurückzuführen. Dieser weist kürzere Kettenlängen bei geringerem Molekulargewicht auf, was zwangsläufig zu einer geringeren Netzkettdichte als bei Festkautschukmischungen führt. Durch die Zugabe von TOR kann innerhalb der spachtelbaren Kautschukmischungen zusätzlich zur genannten feineren Phasenmorphologie und Stabilisierung dieser Kautschukmischungen während der Vulkanisation eine Erhöhung des Vernetzungsgrades der Vulkanisate erreicht werden, weil der TOR über dessen Doppelbindungen vernetzt werden kann. Bei der Schwefelvernetzung werden aufgrund seines zyklischen Aufbaus dabei sperrige Formen erhalten, die sich weniger leicht in der Kautschukmatrix dispergieren lassen.

Unterhalb einer kritischen Konzentration führt TOR zur Verbesserung des Vernetzungsverhaltens, da dieser die noch offenen Kettenenden bei der Schwefelvernetzung mit in das TOR Netzwerk integriert. Dies führt zu einer höheren Netzwerkdichte bei guter Dispergierung der Kautschukmischung. Oberhalb dieser kritischen Konzentration (mehr als 20 phr) wird die Vernetzung von BIIR behindert, da der TOR hoch reaktiv ist und sich aufgrund seiner chemischen Struktur (hohe Anzahl an Doppelbindungen) wesentlich leichter vernetzen lässt. Eine deutliche Verbesserung des Vernetzungsverhaltens wird somit bei 20 phr TOR erreicht /125, 131/.

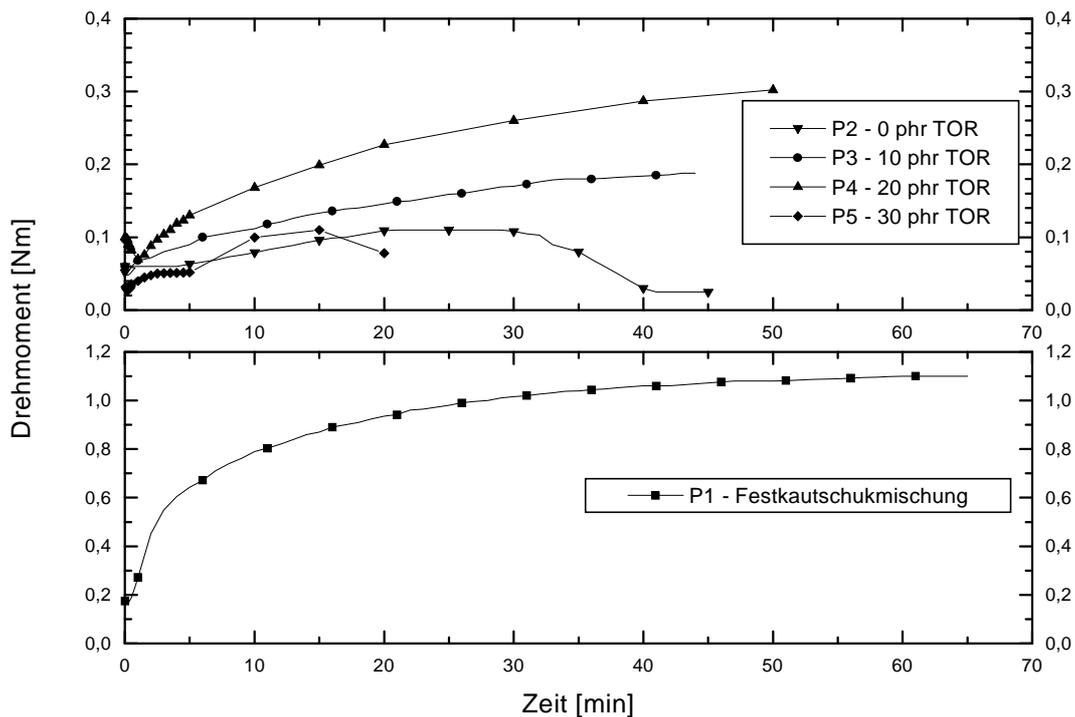


Bild 3-13: Vulkanisationsisothermen rußgefüllter Kautschukmischungen phenolharzvernetzt auf Basis BIIR

Die Vernetzung durch Phenolharz ruft höhere Drehmomente bei längeren Vulkanisationszeiten im Vergleich zur Schwefelvernetzung hervor (Bild 3-12 und Bild 3-13). Dies ist auf den Einbau großvolumiger chemischer Gruppen während der Phenolharzvernetzung zurückzuführen, welche eine geringere Kettensegmentbeweglichkeit verbunden mit einem höheren Widerstand gegen die oszillierende Bewegung des Messkopfes hervorrufen. Dies bedeutet, dass eine langsame Netzwerkausbildung aufgrund schlechter Dispergierung sperriger Phenolharzringe in der Kautschukmatrix erfolgt.

Die geringe Kettensegmentbeweglichkeit phenolharzvernetzter Vulkanisate geht mit einer geringeren Diffusionsgeschwindigkeit absorbierter Moleküle einher und lässt niedrigere WDD erwarten. Wie bei der Schwefelvernetzung liefert auch bei der Phenolharzvernetzung die Zugabe von 20 phr TOR das beste Vernetzungsverhalten. Unterhalb dieser Konzentration tritt eine Verbesserung des Vernetzungsverhaltens und oberhalb von 20 phr eine deutliche Verschlechterung der Vernetzungskinetik und bereits nach 15 min Reversion ein. Dies tritt sowohl in diesem Fall als auch ohne der Zugabe von TOR nach 30 min ein. Hierbei kommt es zu einer Abreaktion der durch die Phenolharzvernetzung gebildeten Chinonmethidgruppen und zu einer Bildung reaktionsunfähiger Methylen- und Hydroxylgruppen /56/.

### 3.5 Eigenschaften und Morphologie der Vulkanisate

Die Herstellung der Probeplatten erfolgte unter Verwendung einer elektrisch beheizten Presse der Firma Collin bei nachfolgenden Bedingungen:

$$T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$p_H = 50 \text{ bar}$$

und der der Mischung entsprechenden  $t_{90}$  - Zeit.

#### 3.5.1 Bestimmung mechanischer Kennwerte

Die Bestimmung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens der hergestellten Vulkanisate erfolgte mittels Zugversuch nach DIN 53504 an einer Zwick 1425 mit der Software Zwick 7005. Dazu wurden von jedem Vulkanisat 7 Probekörper der Form Schulterstab S2 verwendet. Die Prüfung wurde bei Raumtemperatur, bei einer Vorkraft von 0,05 MPa und bei einer Traversengeschwindigkeit von 200 mm/min durchgeführt. Der statistische Fehler dieser Messungen liegt unter 12 %. Auf die Eintragung der Fehlertoleranz in Diagrammen wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Bei den Diagrammen (Einzelmessungen) wurden diese so ausgewählt, dass sie den mittleren Kurvenverläufen möglichst exakt entsprechen.

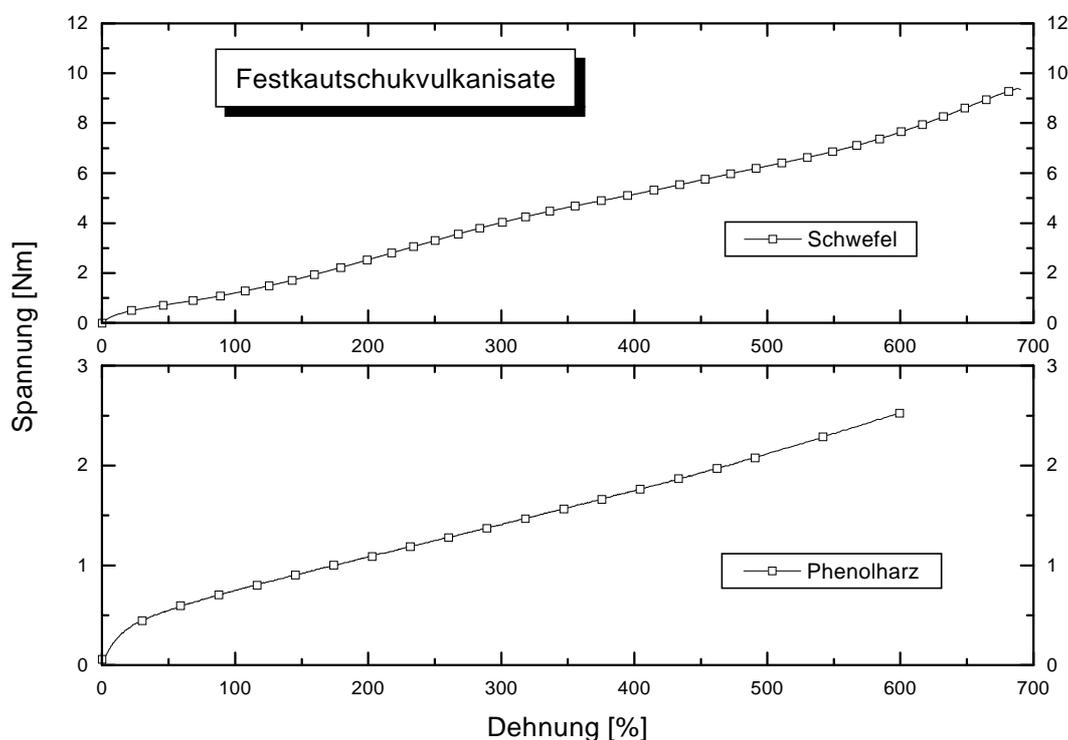


Bild 3-14: Spannungs-Dehnungsuntersuchungen an rußgefüllten Vulkanisaten von Festkautschukmischungen auf Basis BIIR

Im Bild 3-14 ist zu erkennen, dass phenolharzvernetzte Vulkanisate trotz ihrer höheren Netzkettendichte geringere Bruchfestigkeiten, gepaart mit geringeren Reißdehnungen im Vergleich zur Schwefelvernetzung aufweisen. Die Gründe für dieses Verhalten sind die heterogene Morphologie der Vulkanisate und deren geringes freies Volumen. Ein Einsatz als Beschichtungsmaterial im Korrosionsschutz kann für beide Vernetzungsmittel erfolgen, da die Anforderungen an das Spannungs-Dehnungs-Verhalten in beiden Systemen erfüllt werden.

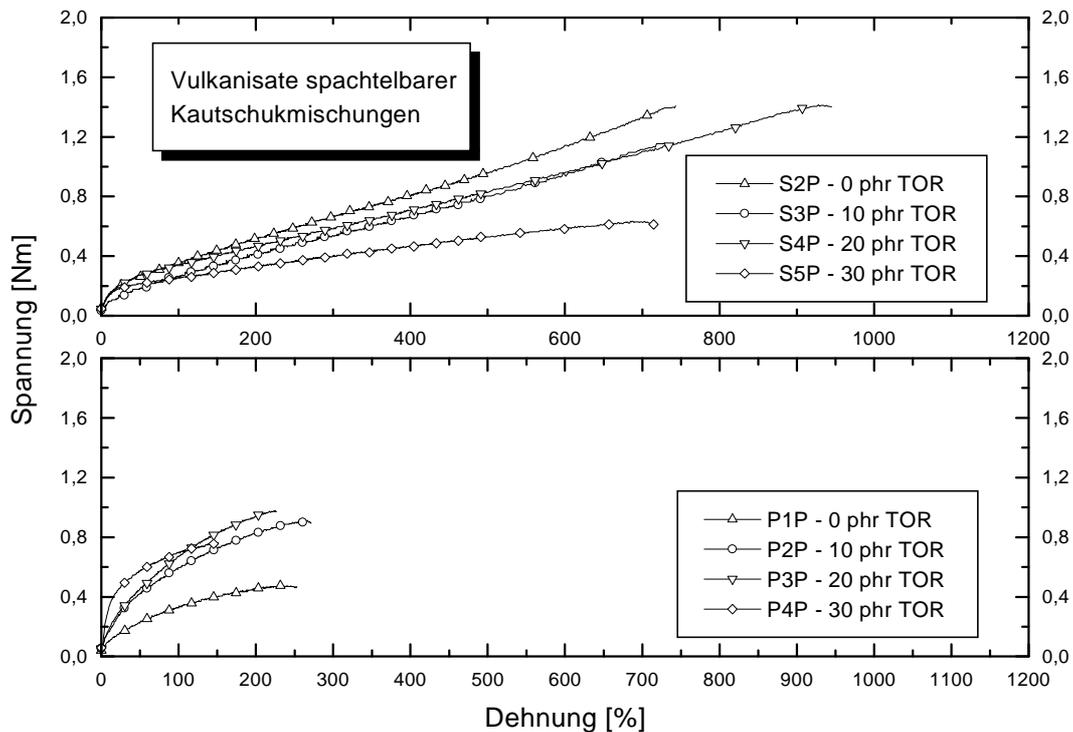


Bild 3-15: Wie Bild 4-10 von spachtelbaren Kautschukmischungen auf Basis BIIR ( S = Schwefelvernetzung, P = Phenolharzvernetzung)

Bei spachtelbaren Kautschukmischungen bestehen zwischen den verschiedenen Vernetzungssystemen, bedingt durch die unterschiedliche Morphologie der Vulkanisate hinsichtlich der mechanischen Kennwerte Unterschiede (Bild 3-15). Für phenolharzvernetzte Vulkanisate werden wesentlich niedrigere Spannungs-Dehnungswerte nachgewiesen als für schwefelvernetzte Vulkanisate. Dies ist um so erstaunlicher, da diese Materialien eine höhere Netzkettendichte aufweisen. Während der Mischungsherstellung erfolgt eine schlechte Dispergierung der Phenolharzringe aufgrund niedriger Viskosität. Die dadurch erzeugte heterogene Phasenstruktur der Vulkanisate und die geringe Kettensegmentbeweglichkeit der Vulkanisate führt zu dem Abfall der mechanischen Eigenschaften. Aufgrund der außerordentlich geringen Festigkeiten der Vulkanisate spachtelbarer Kautschukmischungen kommt hier der Einfluss des TOR kaum zum Tragen.

### 3.5.2 Dynamisch-mechanische-Analyse

Die Durchführung der DMA-Messungen erfolgte an einem GABO-Qualimeter Eplexor 150 N. Bei der Messeinrichtung handelt es sich um ein mechanisches Beanspruchungssystem mit zwei getrennten Vorrichtungen zur Beanspruchung der Probe. Im oberen Teil der Prüfmaschine wird die statische Probebeanspruchung vorgenommen. Dort befindet sich eine hydraulisch feststellbare kugelspindel-betriebende Traverse. Im unteren Teil der Prüfmaschine werden sinusförmige Kraftverläufe aufgebracht, die sich aufgrund des eingebauten elektrodynamischen Verformungsgebers realisieren lassen. Die Probe wird somit einer periodisch wechselnden sinusförmigen Beanspruchung ausgesetzt und die dazu zeitlich verzögerte Reaktion wird gemessen. Das viskoelastische Verhalten der Probekörper ist verantwortlich für diese Verschiebung, die im Verlustwinkel  $\delta$  ausgedrückt wird.

Die Heizrate betrug 1 K/min, die Frequenz 1 Hz und es wurde ein Temperaturbereich von -140 °C bis +200 °C realisiert. Die Kühlgeschwindigkeit ist in Tabelle 3-5 gegeben.

Tabelle 3-5: Verlauf der Kühlgeschwindigkeit

Temperaturbereich [°C]	Kühlgeschwindigkeit [K/min]
23 bis -60	10
-60 bis -120	3,5
-120 bis -140	2

Die DMA dient zur Bestimmung der Kettensegmentbeweglichkeit der Vulkanisate und zur Ermittlung der Phasenverträglichkeit zwischen den eingesetzten Kautschuken. Mit Hilfe der DMA kann die Glasübergangstemperatur als wichtigste Umwandlungstemperatur amorpher hochpolymerer Werkstoffe ermittelt werden, welche den Grad der energieelastischen Effekte eines Materials reflektiert. Diese physikalische Kenngröße spiegelt die Mobilität der Kettensegmente möglichst genau wider. Die  $T_G$  ist keine exakte Materialkonstante. Die genaue Lage schwankt in Abhängigkeit von der Prüffrequenz und des Abkühlregimes. Diese Parameter wurden bei allen Messungen konstant gehalten, um Zusammenhänge zwischen Molekülaufbau und technologischen Eigenschaften der zu untersuchenden Vulkanisate nachzuweisen /134 - 136/.

## 3.5.3 Festkautschukmischungen

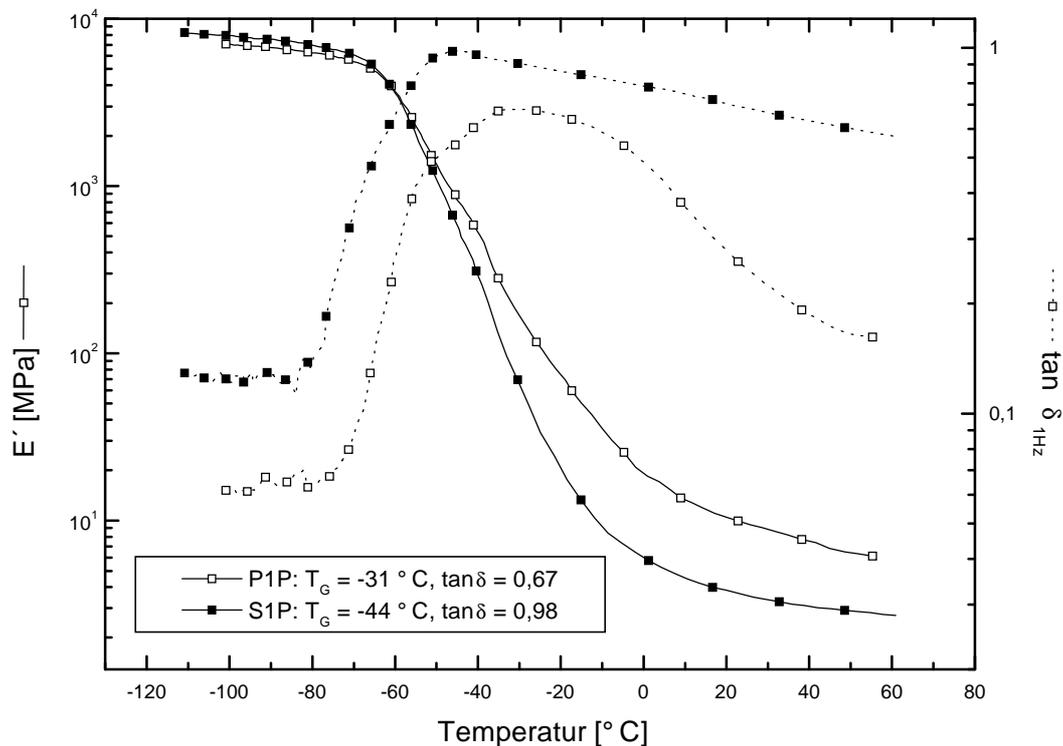


Bild 3-16: Speichermodul  $E'$  und Phasenverschiebung  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur für Vulkanisate der Festkautschukmischungen auf Basis BIIR

Im Bild 3-16 ist der Speichermodul  $E'$  und der mechanische Verlustfaktor  $\tan \delta$  für schwefel- und phenolharzvernetzte Vulkanisate auf Basis von BIIR für Festkautschukmischungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Beweglichkeit polymerer Kettensegmente setzt bei Elastomeren bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ein, welche bis zum Glasübergangsbereich reicht. Die Temperaturfunktion des Speichermoduls durchläuft an dieser Stelle einen Wendepunkt, während der mechanische Verlustfaktor ein Maximum aufweist. Die dieser Zustandsänderung zugeordnete Temperatur wird als Glasübergangstemperatur bzw. Glaspunkt bezeichnet /138/. Ein Glasübergang findet dann statt, wenn die thermische Anregungsenergie groß genug ist, um die molekularen Wechselwirkungskräfte so weit zu lösen, dass Platzwechselvorgänge möglich werden. Das bedeutet, dass die Beweglichkeit von polymeren Molekülsegmenten an das Vorhandensein eines freien Volumens im Vulkanisat geknüpft ist. Dieses freie Volumen geht bei  $T_G$  auf einen Minimalbetrag zurück, d.h. eine Verschiebung der  $T_G$  ist mit einer Veränderung des Anteils an freiem Volumen im Vulkanisat verknüpft /137, 138/.

Im Gegensatz zu allen bekannten Elastomeren nimmt der Butylkautschuk bei der DMA eine Sonderstellung ein. Bei relativ geringer Quellung in organischen Medien und hoher Gasdichte wird dennoch ein günstiges Tieftemperaturverhalten registriert. Dies kommt im ungewöhnlichen Temperaturverlauf des mechanischen Verlustfaktors bei der DMA zum Ausdruck. Denn im Gegensatz zu vielen anderen Elastomeren wird hier ein erstaunlich breiter Übergangsbereich detektiert. Dies ist auf die Vielzahl

unterschiedlicher Bewegungsmöglichkeiten der Polyisobutylenkette zurückzuführen /138/.

Bei der Phenolharzvernetzung werden kooperative Bewegungen durch sperrige Seitengruppen oder großvolumige Atome erschwert, was mit einer höheren Netzkettendichte verknüpft ist. Das dokumentiert sich am vergleichsweise niedrigeren Absolutwert des Verlustfaktors von 0,67 der phenolharzvernetzten Probe gegenüber 0,98 des schwefelvernetzten Vulkanisates am Glasübergang.

Bei phenolharzvernetzten Vulkanisaten wurde aufgrund der größeren sterischen Behinderung der polymeren Molekülsegmente im Vergleich zur Schwefelvernetzung eine Erhöhung der  $T_G$  von  $-44\text{ °C}$  auf  $-31\text{ °C}$  nachgewiesen. Ausschlaggebend für das Ausmaß der  $T_G$ -Erhöhung sind neben dem Anteil an Substituenten am Gesamtsegment ihre Größe und Polarität sowie die sterischen Verhältnisse und die Kettensteifigkeit. Die deutliche  $T_G$ -Erhöhung phenolharzvernetzter Vulkanisate ist demzufolge nicht nur auf die Erhöhung der Kettensteifigkeit durch Phenolharzringe zurückzuführen, sondern auch auf dessen hohe Polarität. Die hohe Adhäsionsenergie zwischen den Molekülsegmenten und der damit verbundene höhere Energiebedarf für die Anregung der Segmentschwingungen sind weitere Gründe für die Erhöhung der  $T_G$ . Hinzu kommt, dass phenolharzvernetzte Vulkanisate einen vergleichsweise höheren Vernetzungsgrad aufweisen, was sich ebenfalls in einer Erhöhung der  $T_G$  ausdrückt /137/.

#### 3.5.4 Spachtelbare Kautschukmischungen

Die hier untersuchten Kautschukverschnitte bestehen aus nichtmischbaren Komponenten, dessen Phasenmorphologie von folgenden Parametern abhängt:

- dem Mischungsverhältnis,
- den rheologischen Eigenschaften der Einzelkomponenten bzw. der Mischung,
- dem Schergefälle im Mischaggregat,
- der Grenzflächenspannung zwischen den Komponenten.

Die durch den Verarbeitungs- und Vulkanisationsprozess erzeugten separaten Phasen sind in ihrer Größe und Form nicht stabil, sondern ändern sich in Abwesenheit der Scherkräfte beim Tempern oder Lagern der Mischungen. Aufgrund von unterschiedlichen Grenzflächenspannungen der Komponenten tritt Phasenseparation ein, welche von einer geringen Phasenanbindung begleitet ist. Durch den Vernetzungsprozess bzw. durch Zugabe von Verträglichkeitsvermittlern oder Additiven können die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen den Komponenten der Phasen erhöht werden. Eine ausreichend gute Phasenanbindung wird dann erreicht, wenn die Moleküle der Komponenten sich partiell an der Phasengrenze durchdringen.

Die molekulare Interpretation des sehr ausgeprägte breiten Glasübergangsbereiches des BIIR im Kautschukverschnitt wird durch die Überlagerung verschiedener Relaxationsvorgänge erschwert. Das bedeutet, dass bestimmte Relaxationsvorgänge schwer wirklichen Mechanismen bzw. Kettensegmentbewegungen zuzuordnen sind. Das Ausmaß bzw. die Temperaturlage der Maxima der Glasübergänge wird durch Segmentstruktur, Morphologie und Vorgeschichte beeinflusst. Neben dem Morphologieeinfluss sind die Mehrphasigkeit, Füllstoffe und die Grenzschicht zum Polymeren von großer Bedeutung für den Glasübergang /137, 138/. Um Struktur/Eigenschaftsbeziehungen zwischen den Materialien aufstellen zu können, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- identische Compound-Zusammensetzung
- vergleichbare Molekulargewichte und ähnliche Verteilungskurven der Materialien.

Tabelle 3-6: Glasübergangstemperatur  $T_G$  bei  $\tan \delta_{\max}$  und Verlustfaktor  $\tan \delta_{\max}$  bei  $T_G$  für die untersuchten Rohkautschuke

Kautschuk	$T_G$ [°C]	$\tan \delta_{1\text{Hz}}$
BIIR	-34	1,53
TOR	-68	0,15
LIIR	-36 (aus DSC bestimmt)	

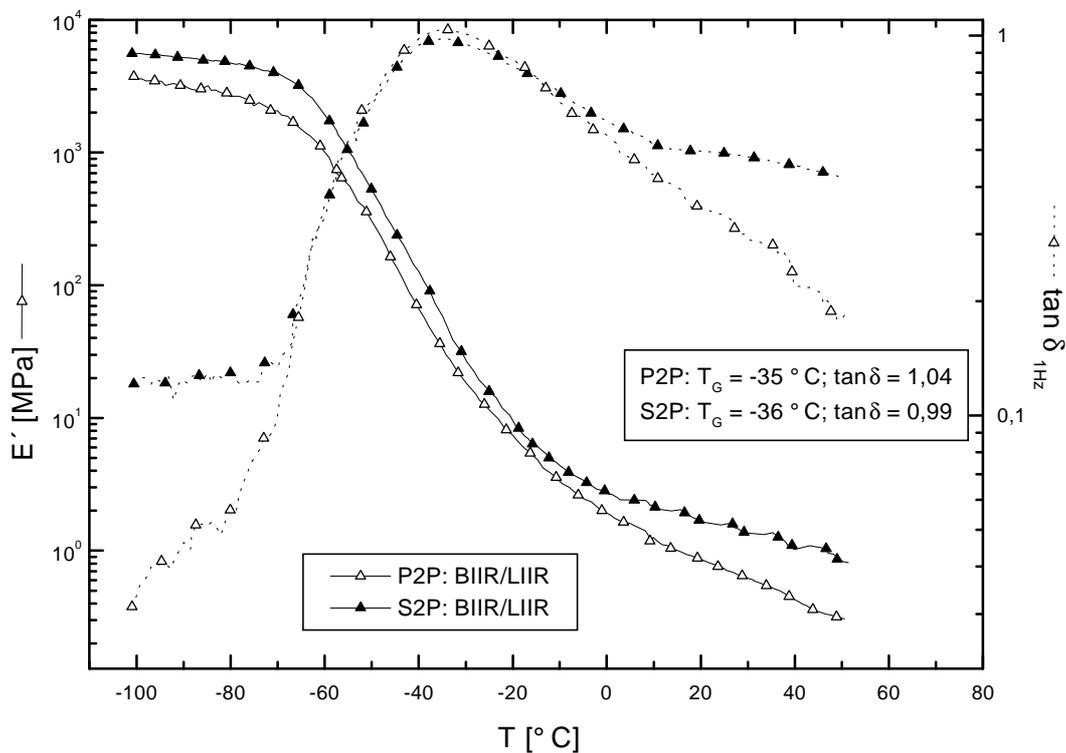


Bild 3-17: Speichermodul  $E'$  und Verlustfaktor  $\tan \delta$  der Vulkanisate rußgefüllter Kautschukmischungen der Zusammensetzung S2P und P2P

Im Bild 3-17 ist zu erkennen, dass sich für beide Vernetzersysteme durch die Zugabe von LIIR, hohem Anteil an Weichmacher und 50 phr Ruß ein sehr breiter Glasübergangsbereich ergibt. Die  $T_G$  (S2P:  $-36^\circ\text{C}$  und P2P:  $-35^\circ\text{C}$ ) sind für beide Systeme fast identisch. Dieser erstreckt sich über den gesamten Bereich der Reinkomponenten ( $T_{G\text{BIIR}}$ :  $-34^\circ\text{C}$  und  $T_{G\text{LIIR}}$ :  $-36^\circ\text{C}$ ), so dass makroskopisch kein einphasiges System vorliegt, sondern ein Zweihasensystem mit unterschiedlicher Zusammensetzung besteht, welches in mehr oder minder von einem Gleichgewicht entfernten Zustand koexistiert. Diese Phasen führen in der Summe zu einem quasikontinuierlichen Glasübergangsbereich. Das System erhält einen makroskopisch einphasigen Charakter, da ein hoher Beitrag an intermolekularen Segmentwechselwirkungen an der

Phasengrenze vorliegt. Bei längeren Lagerungszeiten gehen diese Systeme wieder in einen phasenseparierten Zustand über [128].

Am Verlauf des Verlustfaktors ist zu erkennen, dass das schwefelvernetzte System unterhalb  $-60\text{ °C}$  und oberhalb  $0\text{ °C}$  eine deutlich höhere Kettensegmentbeweglichkeit als das phenolharzvernetzte System aufweist. Dies ist auf die Erhöhung der Kettensteifigkeit durch Phenolharzringe, was mit einer höheren Netzkettendichte des Vulkanisates einhergeht, zurückzuführen. Im Glasübergangsbereich weisen beide Systeme eine in etwa identische Kettensegmentbeweglichkeit auf, was sich auch in der Höhe des  $\tan \delta$ -Maximums von ca. 1,0 dokumentiert.

Der Speichermodul zeigt für das schwefelvernetzte System vergleichsweise höhere Werte, was mit einer geringeren Elastizität und einem geringeren Vernetzungsgrad dieses Vulkanisates verknüpft ist.

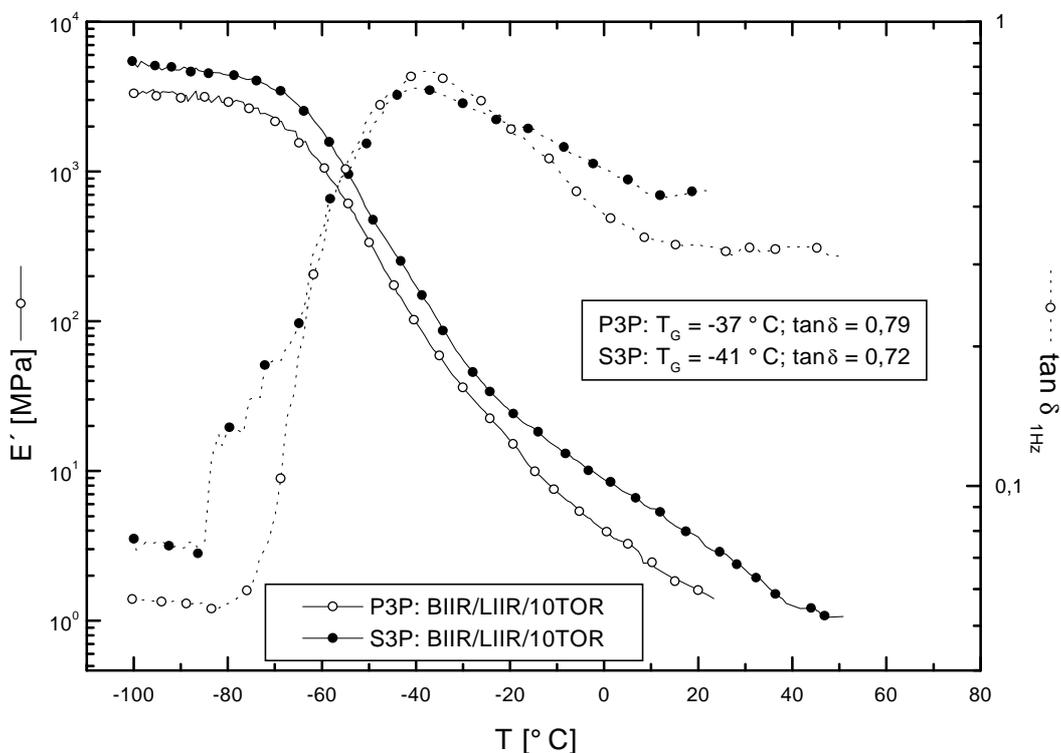


Bild 3-18: Speichermodul  $E'$  und Verlustfaktor  $\tan \delta$  der Vulkanisate rußgefüllter Kautschukmischungen der Zusammensetzung S3P und P3P

Im Bild 3-18 ist wiederum aus den schon genannten Gründen ein sehr breiter Glasübergangsbereich für beide Vernetzersysteme zu erkennen. Durch die Zugabe von TOR wird ebenfalls ein makroskopisch einphasiges System erhalten. Es existieren in diesem Fall drei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung nebeneinander und deuten auf ein metastabiles System hin.

Aus dem Vergleich zwischen Bild 3-17 mit Bild 3-18 wird der Einfluss des TOR auf das dynamische Verhalten der Polymere deutlich. Durch die geringe Zugabe von 10 phr TOR wird die Kettensegmentbeweglichkeit der Vulkanisate für beide Systeme deutlich eingeschränkt, was sich in einer Verringerung des  $\tan \delta$ -Maximums um ca. 0,3 dokumentiert. Durch die Zugabe von TOR wird für beide Vernetzungsmittel die Netzkettendichte des Kautschukverschnittes vergrößert (3.4.2), so dass eine erhöhte

Steifigkeit der Molekülketten eintritt, welche kooperative Bewegungen erschwert und somit zum Abfall des Verlustfaktors führt. Hinzu kommt, dass durch die Zugabe an TOR der Anteil an niedermolekularen Substanzen abnimmt, was ebenfalls zu einer Einschränkung der Kettensegmentbeweglichkeit führt.

Der Verlauf des Speichermoduls ist ähnlich der Systeme ohne TOR. Für das schwefelvernetzte System werden wiederum vergleichsweise höhere Werte nachgewiesen, was mit einer geringeren Elastizität und einem geringeren Vernetzungsgrad dieses Vulkanisates verbunden ist.

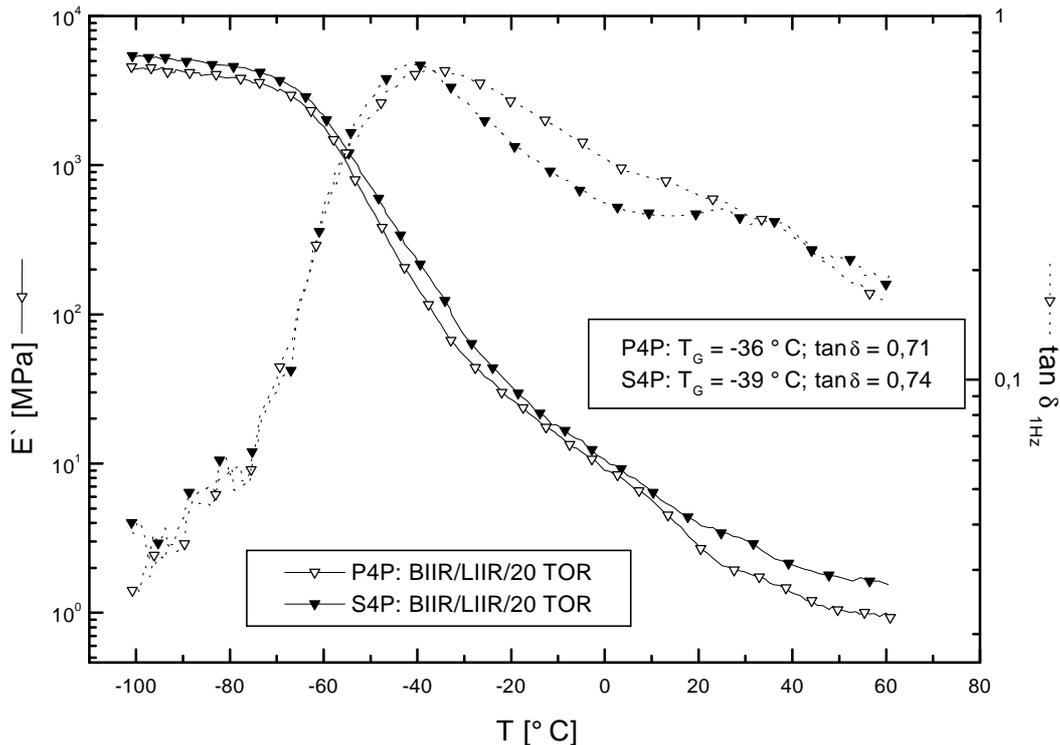


Bild 3-19: Speichermodul  $E'$  und Verlustfaktor  $\tan \delta$  der Vulkanisate rußgefüllter Kautschukmischungen der Zusammensetzung S4P und P4P

Im Bild 3-19 ist ebenfalls der breite Glasübergangsbereich für beide Vernetzungsmittel zu erkennen. Aus diesem Verhalten wird auf Mischbarkeit des Systems geschlossen. Es kann aber anhand des mechanisch-dynamischen Verhaltens dieses Systems jedoch weder auf molekulardispere Vermischung noch auf Vorliegen von Mikrophasen, deren Größe unterhalb eines kritischen Wertes von 20 nm liegt, geschlossen werden. Es ist daher angebracht, von makroskopisch beurteilter Mischbarkeit zu sprechen /134/.

Der Verlauf des Verlustfaktors und des Speichermoduls ist für Schwefel und Phenolharz fast deckungsgleich, da für beide Systeme die Netzkettendichte ebenfalls in etwa identisch ist.

Aus dem Vergleich zwischen Bild 3-18 mit Bild 3-19 geht hervor, dass die  $T_G$  für beide Vernetzungsmittel um ca. 2 °C erhöht und das  $\tan \delta$ -Maximum um ca. 0,07 verringert wurde. Die Einschränkung der Kettensegmentbeweglichkeit wird in einer Erhöhung der Netzkettendichte durch die weitere Zugabe von TOR nachgewiesen.

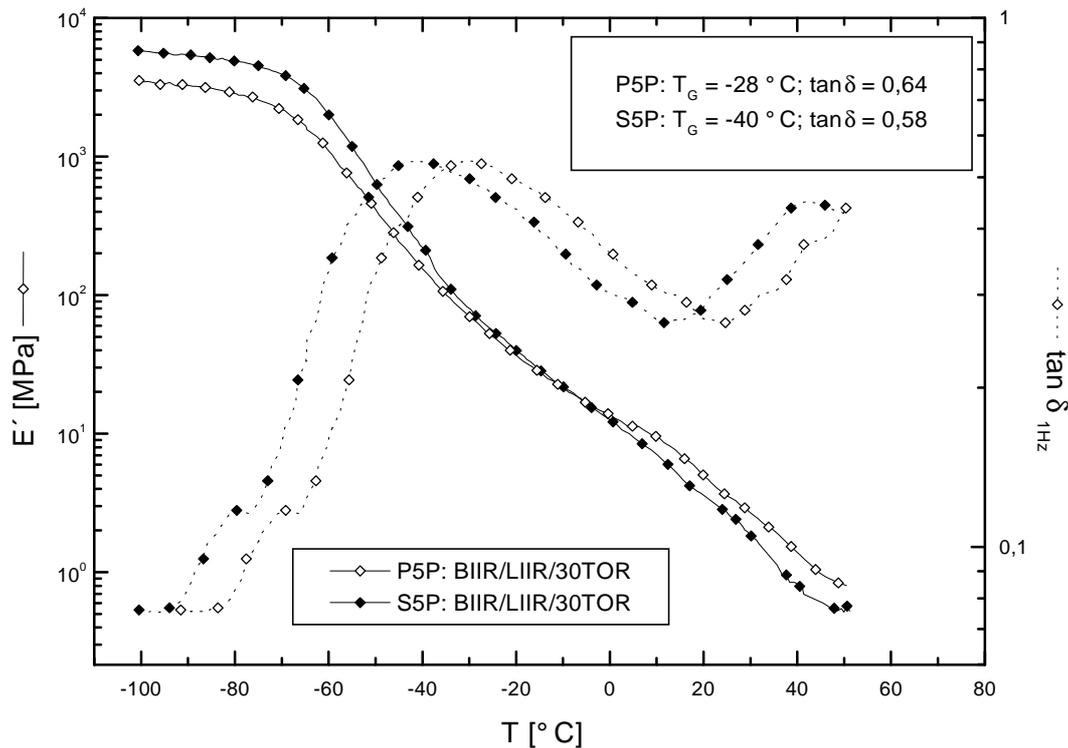


Bild 3-20: Speichermodul  $E'$  und Verlustfaktor  $\tan \delta$  der Vulkanisate rußgefüllter Kautschukmischungen der Zusammensetzung S5P und P5P

Im Bild 3-20 ist erneut ein breiter Glasübergangsbereich bei unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen für beide Vernetzungsmittel zu erkennen.

Aus dem Vergleich zwischen Bild 3-19 mit Bild 3-20 geht hervor, dass für phenolharzvernetzte Vulkanisate die hohe Zugabe von 30 phr TOR zu einer deutlichen Erhöhung der Glasübergangstemperatur von  $-36\text{ °C}$  auf  $-28\text{ °C}$  führt. Dies ist durch den zusätzlichen Einbau des TOR in das Phenolharznetzwerk des Vulkanisates zu begründen, welches die Kettensegmentbeweglichkeit einschränkt. Dies dokumentiert sich ferner in dem niedrigeren  $\tan \delta$ -Maximum von 0,71 auf 0,64. Für schwefelvernetzte Vulkanisate ist die hohe Zugabe von TOR mit einer Einschränkung um 0,16 des  $\tan \delta$ -Maximums verbunden. Die  $T_G$  bleibt fast unverändert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Auftreten einer einzigen Glasübergangsstufe kein Maß für die Mischbarkeit eines Polymer-Polymer-Systems ist, sondern nur eine Beschreibung der Güte der Dispersion mit der die Komponenten vermengt sind. Mischbarkeit in Kautschukverschnitten setzt einen bestimmten Grad an Verteilung der Komponenten voraus, der das gesamte System physikalisch einheitlich erscheinen lässt. Ein mischbares System mit einem einzigen Glasübergang setzt sich demzufolge immer aus miteinander mischbaren Komponenten zusammen. Der Umkehrschluss ist nicht gestattet. Entscheidend für die Beurteilung des Phasenverhaltens nach dem Kriterium der  $T_G$  ist die Frage, ab welcher Größe einer Polymerdomäne eine eigene Glasübergangstemperatur bildet. Diese tritt dann auf, wenn eine Polymerkette eine bestimmte Knäuelgröße erreicht hat oder, wenn von Verbindungen mit geringer Kettenlänge Domänen einer bestimmten Größe gebildet werden. Dies bedeutet andererseits, dass das makroskopisch einphasige System aller-

dings keine Auskunft darüber gibt, ob eine molekulardisperse Vermischung vorliegt, oder ob Domänen mit einer sehr geringen Größe vorliegen, was zwangsläufig einen hohen Beitrag intermolekularer Segmentwechselwirkungen an der Phasengrenze zur Folge hat /128, 132/.

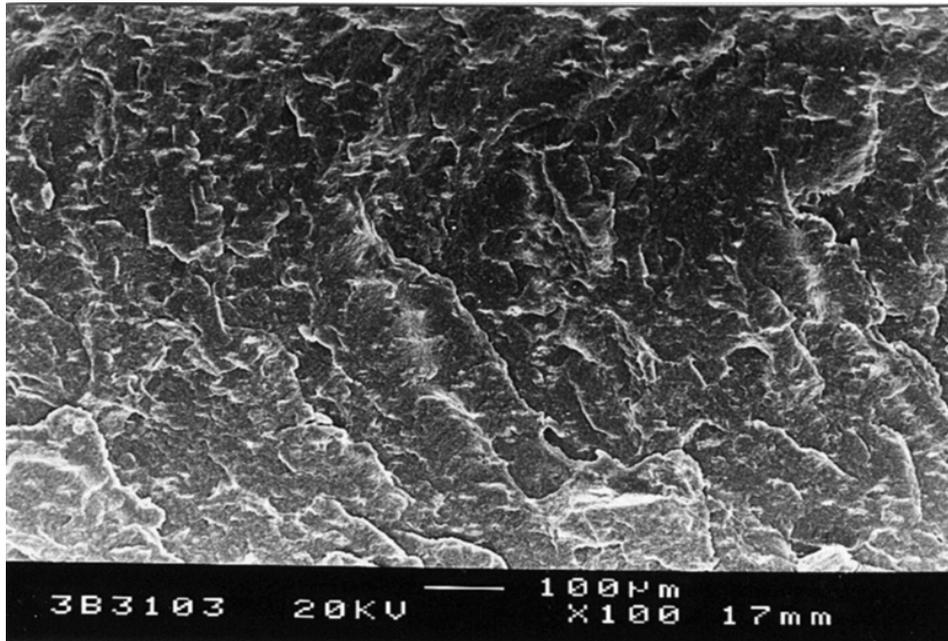
Aus dem dargelegten Bewegungsprinzip der Kettensegmente ergibt sich die molekulare Deutung der Diffusions- und Quellvorgänge. In polymeren organischen Werkstoffen werden Transportvorgänge löslicher niedermolekularer Verbindungen durch das freie Volumen bestimmt, welches intermediär bei der Molekularbewegung der Ketten auftritt /136 - 138/.

Demnach wird für phenolharzvernetzte Vulkanisate eine vergleichsweise niedrigere Permeabilität gegenüber niedermolekularen Verbindungen erwartet, da diese eine deutlich niedrigere Kettensegmentbeweglichkeit im Gebrauchstemperaturbereich aufweisen, als schwefelvernetzte Vulkanisate.

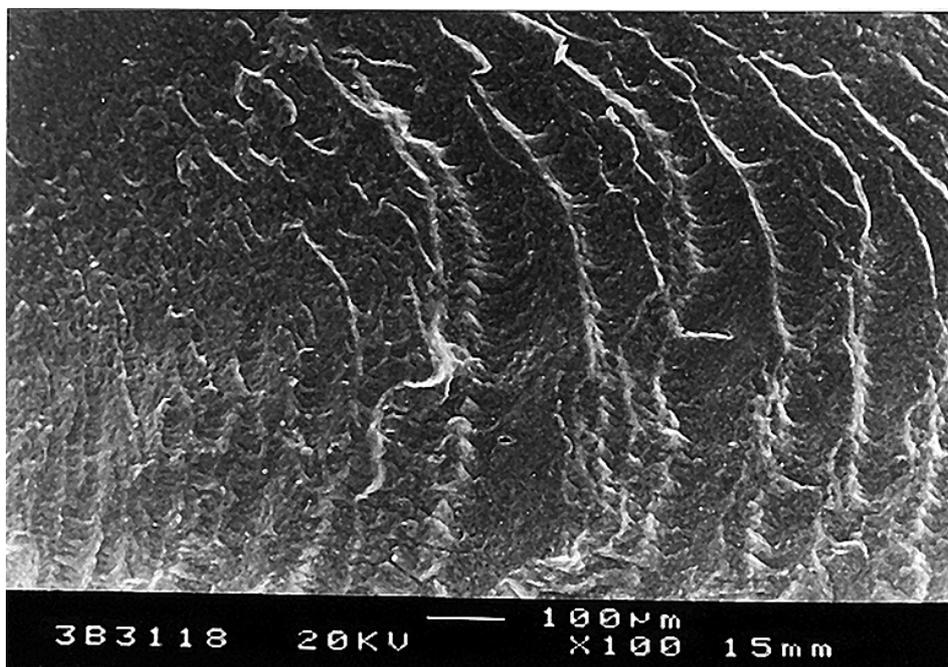
### 3.5.5 Morphologie

Eine direkte Aussage über die Morphologie von Kautschukmischungen und Vulkanisaten bietet die Mikroskopie mit ihren sich durch unterschiedliche Vergrößerung, Auflösung und Dimension unterscheidenden Varianten. Von der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung ist die Auflösung der Methoden mit denen die Betrachtung durchgeführt wird, abhängig. Mit dieser visuellen Prüfung kann nicht primär die Mischbarkeit der Polymeren beurteilt werden, sondern vielmehr wird die Morphologie des Systems untersucht.

Als Nachteil muss genannt werden, dass bei ausreichend großen separaten Phasen in einem phasenetrennten System und bei vergleichbarer Dicke der präparierten Probe mit der Phasengröße, der Betrachter einen irreführenden optischen Eindruck von dem System erhalten kann, wenn das betrachtete Feld nur eine einzige Phase einschließt. Mit einer Strahlung, deren Wellenlänge weit unterhalb der des sichtbaren Lichtes liegt, wird eine deutlich bessere Auflösung erreicht. Die Beurteilung der Morphologie der Vulkanisate vor den experimentellen Untersuchungen erfolgte aus diesem Grund mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes. Die Probenpräparation erfolgte durch Kryobruch der Vulkanisate, welche anschließend mit Gold bedampft wurden.

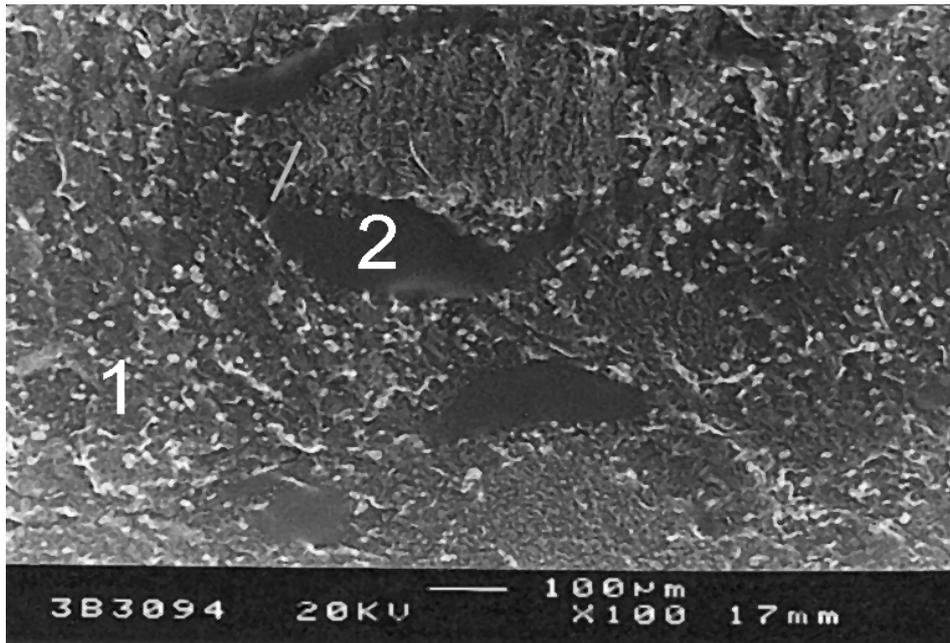


a) P1P - FKM phenolharzvernetzt

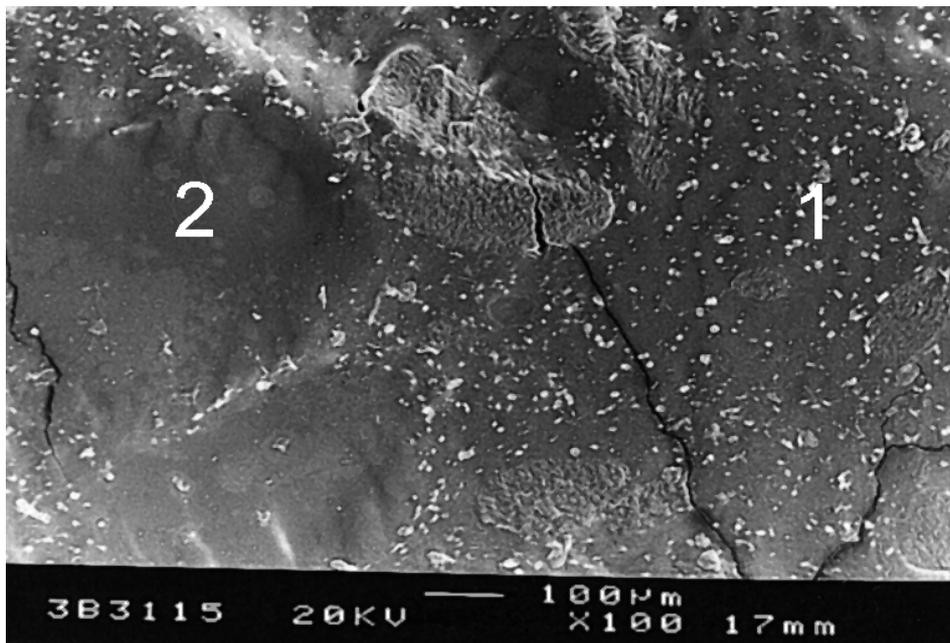


a) S1P - FKM schwefelvernetzt

Bild 3-21: Morphologie rußgefüllter Festkautschukmischungen

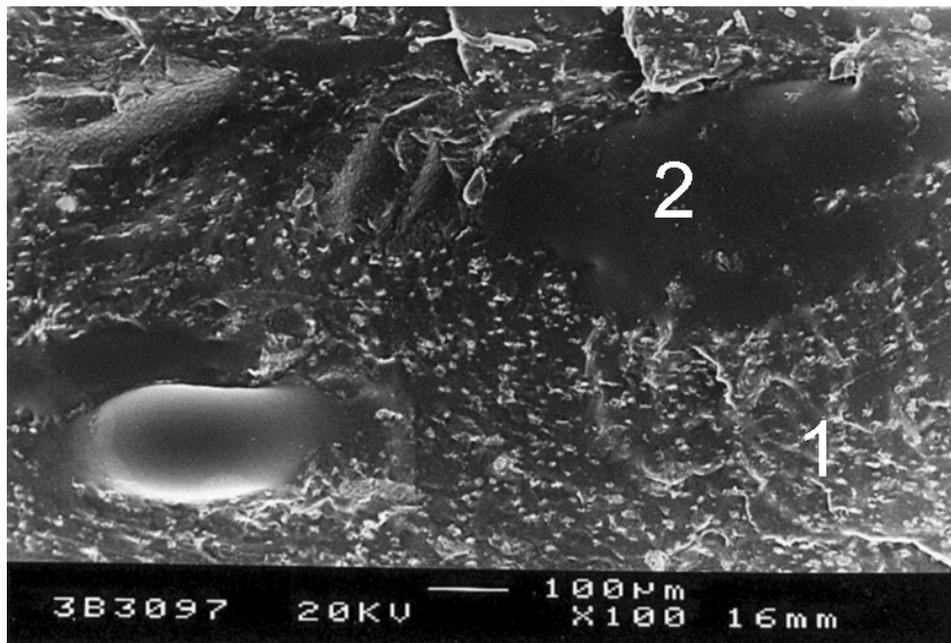


a) P2P: 1...BIIR; 2...LIIR; 0 phr TOR

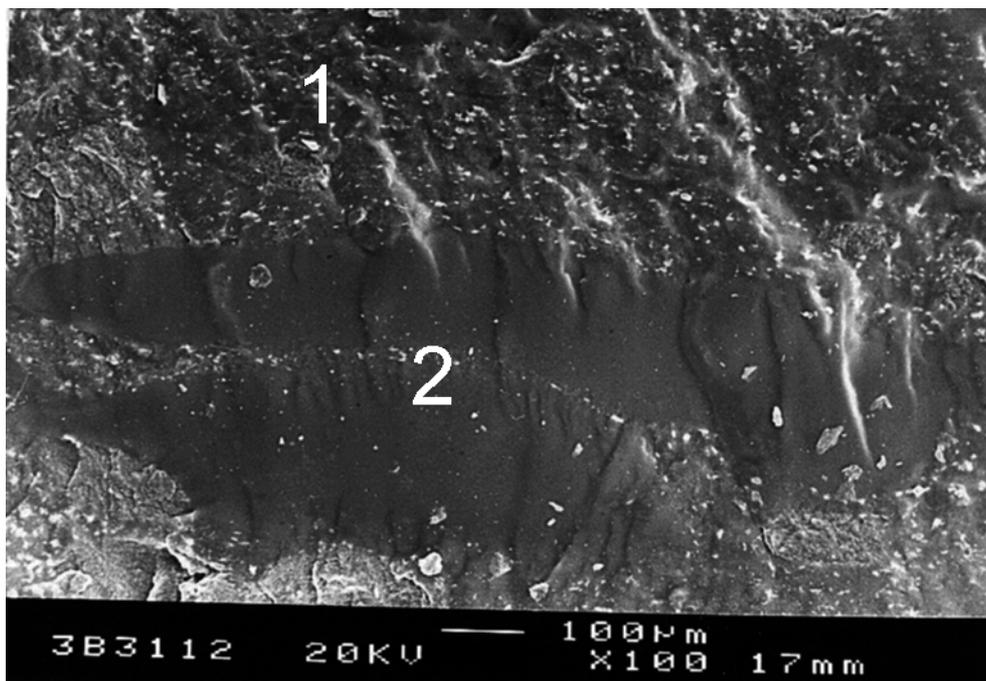


b) S2P: 1...BIIR; 2...LIIR; 0 phr TOR

Bild 3-22: Morphologie spachtelbarer rußgefüllter Kautschukmischungen ohne Verträglichkeitsvermittler TOR

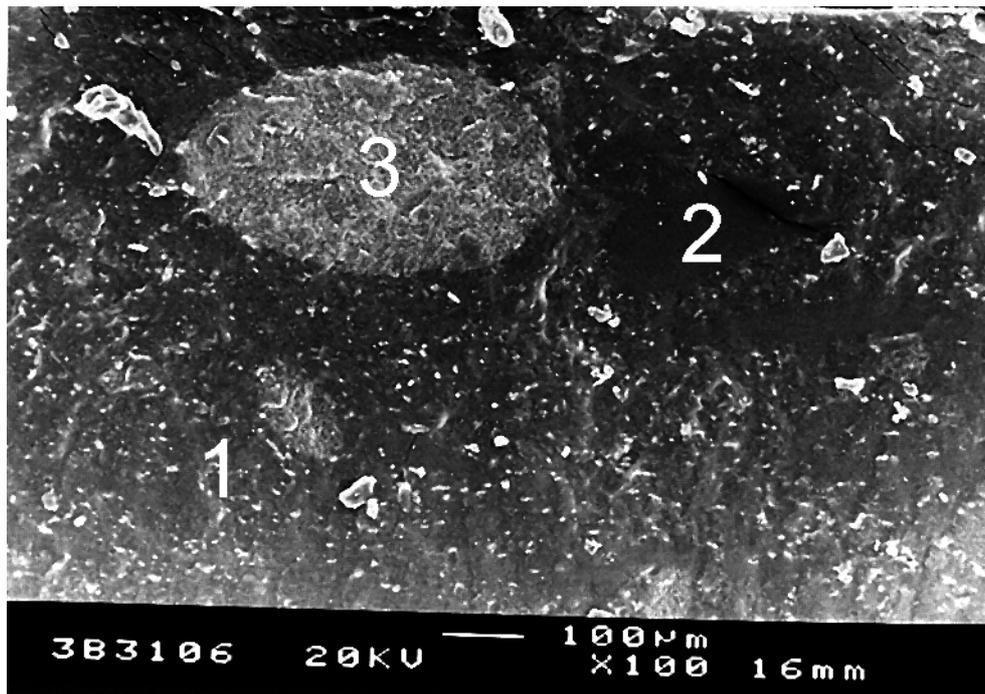


a) P3P: 1...BIIR; 2...LIIR; 10 phr TOR

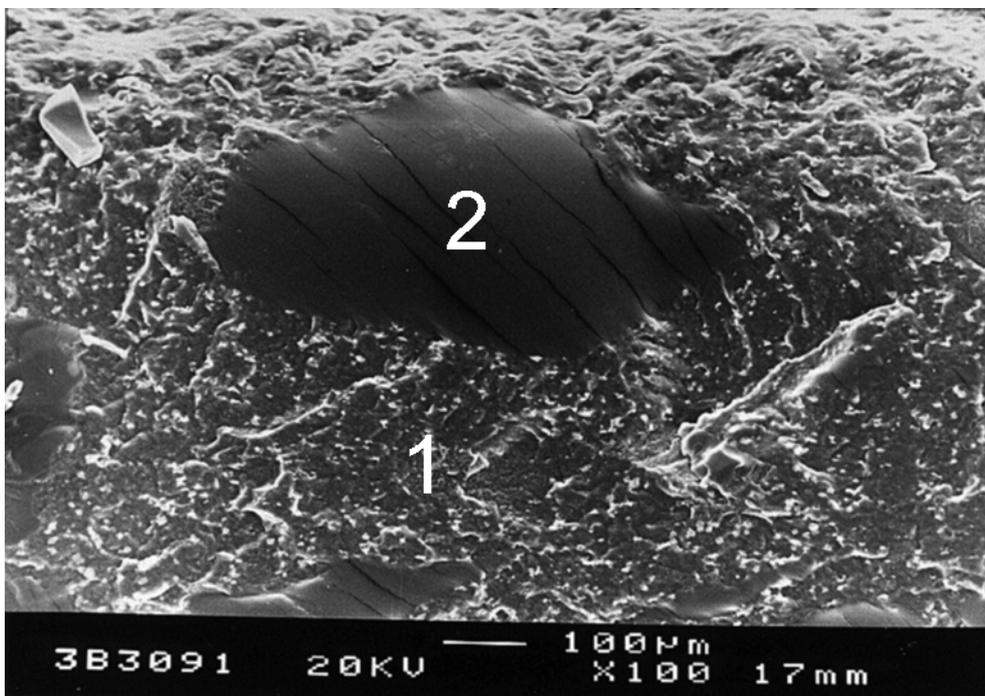


b) S3P: 1...BIIR; 2...LIIR; 10 phr TOR

Bild 3-23: Morphologie rußgefüllter spachtelbarer Kautschukmischungen mit 10 phr Verträglichkeitsvermittler TOR

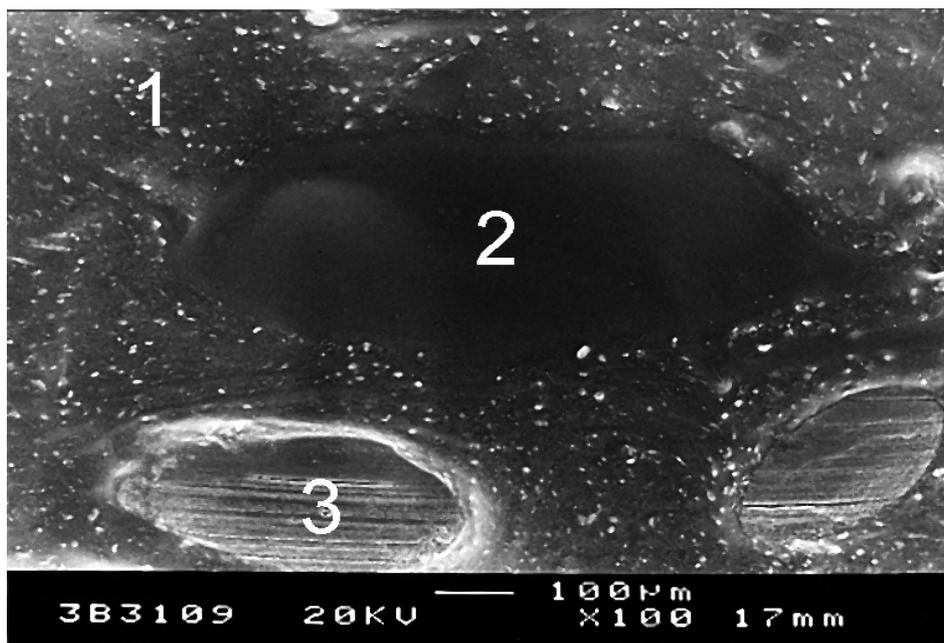


a) P4P: 1...BIIR; 2...LIIR; 3...TOR (20phr)

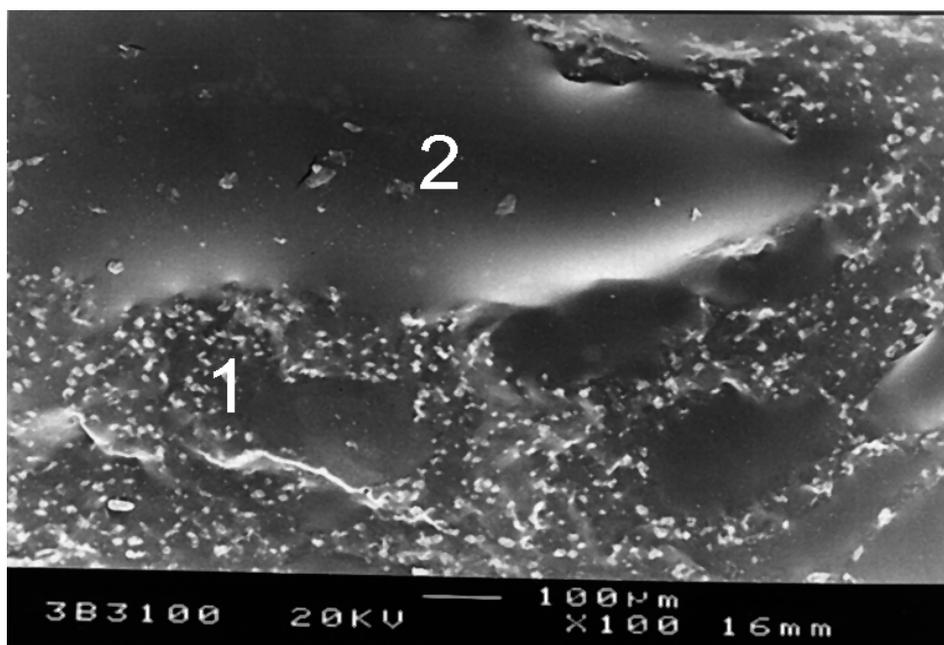


b) S4P: 1...BIIR; 2...LIIR; 20 phr TOR

Bild 3-24: Morphologie rußgefüllter spachtelbarer Kautschukmischungen mit 20 phr Verträglichkeitsvermittler TOR



a) P5P: 1...BIIR; 2...LIIR; 3...30 phr TOR



b) S5P: 1...BIIR; 2...LIIR; 30 phr TOR

Bild 3-25: Morphologie rußgefüllter spachtelbarer Kautschukmischungen mit 30 phr Verträglichkeitsvermittler TOR

Im Bild 3-21 sind hinsichtlich der Morphologie der Vulkanisate von Festkautschukmischungen Unterschiede zwischen den gewählten Vernetzungsmitteln zu erkennen. Bei der Schwefelvernetzung ist eine homogenere Phasenmorphologie im Vergleich zur Phenolharzvernetzung festzustellen.

Im Bild 3-22 bis Bild 3-25 ist die Morphologie spachtelbarer Kautschukmischungen dargestellt. Aufgrund einer längeren Lagerungszeit (ca. 6 Wochen bei Raumtemperatur) der Vulkanisate im Vergleich zu der DMA ist bei den Kautschukverschnitten Phasenseparation eingetreten. Durch den Lagerungsprozess werden für das einphasige Mehrkomponentensystem, das Konzentrationschwankungen einer Komponente aufweist, die Moleküle sich zu thermodynamisch günstigeren Clustern zusammenschließen und demzufolge aus Bereichen niedrigerer Konzentration in Cluster mit höherer Konzentration hineindiffundieren. Für diesen Prozess ist die treibende Kraft die Absenkung der freien Energie dieser Cluster gegenüber der Umgebung. Bei dieser spinodalen Entmischung tritt in Abhängigkeit von der Zeit eine Änderung der Phasenzusammensetzung und auch der Domänengröße ein [128/].

Die Morphologie der Kautschukverschnitte der Zusammensetzung S2P bzw. P2P zeigt das Bild 3-22. Hier ist eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Phasenseparation durch die Zugabe von LIIR bei beiden Vernetzungsmitteln zu erkennen. Phenolharzvernetzte Vulkanisate weisen vergleichsweise geringere Domänengrößen an dispers eingelagerten LIIR auf (Bild 3-22 a)). Das Vernetzungsmittel Phenolharz dient obendrein zur Verträglichkeit der beiden Kautschuke. Die polaren Gruppen des Phenolharzes werden am BIIR gut angebonden und die geringe Viskosität des Phenolharzes während der Vulkanisation der Kautschukmischung führt zu einer guten Anbindung des LIIR. Die Phasenseparation zwischen BIIR und LIIR ist im schwefelvernetzten System wesentlich deutlicher ausgeprägt, da hohe Viskositäts- und Polaritätsunterschiede der Kautschuke zu einer starken Entmischung führen. Auch bei schwefelvernetzten Vulkanisaten wird der LIIR dispers in der BIIR-Matrix eingelagert (Bild 3-22 b)).

Da die Glasübergangstemperaturen der beiden Kautschuke sehr ähnlich sind, konnte durch die DMA aufgrund des sehr breiten Glasübergangsbereiches nur ein Glasübergang für diese Vulkanisate ermittelt werden. Die vergleichsweise geringere Netzkettendichte und die damit verbundene höhere Kettensegmentbeweglichkeit schwefelvernetzter Systeme ist aufgrund der wesentlich stärker ausgeprägten Phasenseparation zwischen BIIR und LIIR zu erklären.

Die Unterschiede für beide Vernetzungsmittel hinsichtlich der Morphologie der Vulkanisate durch die Zugabe von TOR geht aus Bild 3-23 bis Bild 3-25 hervor. Es wird in allen untersuchten Kautschukverschnitten ein Mehrphasensystem aufgrund von Konzentrationsunterschieden zwischen den Kautschuken erzeugt.

Im Bild 3-23 sind für beide Vernetzungssysteme nur zwei Phasen im REM deutlich zu erkennen. In der BIIR-Matrix ist der LIIR dispers eingelagert. Der TOR bildet eine sehr dünne Grenzschicht zwischen diesen Kautschuken, was auf die bessere Phasenbindung zwischen der dispersen Phase und der Matrix zurückzuführen ist.

Für phenolharzvernetzte Vulkanisate (Bild 3-23 a)) nimmt die Domänengröße der dispers eingelagerten Phase (LIIR) im Vergleich zu Bild 3-22 a) zu. Durch die Zugabe von TOR wird Phenolharz zu dessen Vernetzung benötigt. Demzufolge nimmt der Anteil an Phenolharz ab, welcher eine bessere Verträglichkeit zwischen BIIR und LIIR erzeugt. Aufgrund der höheren Vernetzungsdichte und der damit verbundenen geringeren Kettensegmentbeweglichkeit tritt hier ein Optimum der anwendungstechnischen Eigenschaften ein.

Für schwefelvernetzte Vulkanisate (Bild 3-23 b)) ist kaum ein Unterschied in der Domänengröße der dispers eingelagerten Phase (LIIR) im Vergleich zu Bild 3-22 b) zu

erkennen. Für die Vernetzung des LIIR steht nur eine geringe Menge des eingesetzten Schwefels zur Verfügung, so dass eine Anvernetzung des LIIR stattfindet. Das zeigt sich in der besseren Anbindung der dispersen Phase an die Matrix im Vergleich zu den Systemen ohne TOR.

Im Bild 3-24 wird der Unterschied in der Morphologie zwischen den Vernetzungsmitteln sehr deutlich. Hier ist die kritische Zugabe von 20 phr TOR erreicht. Dies führt bei phenolharzvernetzten Vulkanisaten zu einem Dreiphasensystem (Bild 3-24 a)). In der BIIR-Matrix sind der LIIR und der TOR dispers eingelagert. Der Anteil an Phenolharz reicht zur Vernetzung der eingesetzten Kautschuke nicht mehr aus, so dass eine deutliche Phasenseparation eintritt und der TOR zusätzlich in der BIIR-Matrix dispers eingelagert wird. Die Erhöhung der Vernetzungsdichte und die damit verbundene Verringerung der Kettensegmentbeweglichkeit durch die Zugabe von TOR führt aufgrund des Dreiphasensystems zu einer deutlichen Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften (z.B.: deutliche Erhöhung der WDD aufgrund der hohen Konzentration an ungesättigten Molekülen des TOR).

Im Gegensatz dazu wird bei dieser kritischen Konzentration von 20 phr TOR für schwefelvernetzte Systeme (Bild 3-24 b)) die günstigste Morphologie spachtelbarer Kautschukmischungen verbunden mit den rentabelsten anwendungstechnischen Eigenschaften erzielt. Die Größe der dispers eingelagerten Phase (LIIR) nimmt im Vergleich zu Bild 3-23 b) deutlich ab. Es findet eine gute Dispergierung des TOR im Kautschukverschnitt statt, so dass dieser eine dünne Phasengrenzschicht zwischen BIIR und LIIR bildet. Der eingesetzte Schwefel wird zur Vernetzung des BIIR, TOR und LIIR benötigt. In diesem Fall kann der LIIR ebenfalls wieder nur anvernetzt werden, da für eine vollständige Vernetzung der Anteil an eingesetztem Vernetzungsmittel nicht ausreicht.

Eine weitere Erhöhung des Anteiles an TOR führt bei beiden Vernetzungsmitteln zu einer deutlichen Verschlechterung der Morphologie und der damit verbundenen anwendungstechnischen Eigenschaften.

Bei phenolharzvernetzten Vulkanisaten nimmt die Größe der dispers eingelagerten Phasen (LIIR und TOR) im Vergleich zu Bild 3-24 a) weiter zu, da der Anteil an Phenolharz nicht ausreicht alle eingesetzten Kautschuke gut miteinander zu vernetzen.

Bei schwefelvernetzten Vulkanisaten nimmt die Größe der dispers eingelagerten Phase im Vergleich zu Bild 3-24 b) ebenfalls deutlich zu, was auf den erhöhten Anteil an TOR zurückzuführen ist, da der zur Phasenverträglichkeit zwischen BIIR und LIIR notwendige Anteil an TOR überschritten wird. Hinzu kommt, dass der Anteil an Schwefel nicht ausreicht, um alle eingesetzten Kautschuke gut miteinander zu vernetzen.

Aufgrund der beschriebenen Unterschiede in dem Verarbeitungsverhalten der Kautschukmischungen und in der Morphologie der Vulkanisate ergeben sich verschiedene Netzkettendichten der Vulkanisate.

### 3.5.6 Quellungsuntersuchungen und Netzkettendichte

Zur Bestimmung des Quellgrades und der Netzkettendichte der Vulkanisate wurden Probenplättchen ( $d \approx 1 \text{ mm}$ ) in Anlehnung an DIN 53521 bei Raumtemperatur 72 Stunden in Cyclohexan gelagert.

Vor der Prüfung wurden die Proben gewogen, um den durch Quellung erfolgten Masseaufbau bzw. -abbau nach der Quellung verfolgen zu können. Danach wurde der Verlauf der Entquellung bei Raumtemperatur nach folgendem Schema aufgenommen:

Zeit nach der Quellung	Anzahl der Messungen
innerhalb der 1. Stunde	13
innerhalb der 2. Stunde	4
innerhalb der 3. Stunde	2
jede weitere Stunde (4 Stunden)	1
jeden weiteren Tag	1

Bringt man vernetzten BIIR in ein organisches Lösemittel, so quillt das Netzwerk auf, bis nach endlicher Zeit ein Sättigungsgleichgewicht erreicht ist. Die Probe ist dann voll gequollen. Der Verlauf der Quellung wird durch zwei konkurrierende Prozesse bestimmt. Einerseits mischen sich Polymer und Lösemittel unter Erzeugung von Entropie und andererseits wirken die elastischen Rückstellkräfte der vernetzten Ketten der Auflösung des Netzwerkes entgegen. Dieses Kriterium bildet die Grundlage für die Berechnung von Netzkettendichte nach *Flory-Rehner* aus Quellungsuntersuchungen über folgende Zwischenschritte /88, 140/.

Zunächst wurde der Wechselwirkungsparameter für die verwendeten Kautschuke mit dem Quellmittel Cyclohexan bestimmt. Die Bestimmung dieses Parameters erfolgt über die Ermittlung der Löslichkeitsparameter. Diese werden aus den kohäsiven Energien ermittelt. Von verschiedenen Autoren wurden diese Energien aufgrund deren chemischer Struktur bestimmt und sie sind wie folgt definiert:

$$E_{\text{coh}} = \Delta U \text{ in J/mol} \quad \text{Gleichung 3-14}$$

Daraus ergibt sich der Löslichkeitsparameter zu:

$$S = \sqrt{\frac{E_{\text{coh}}}{V_{\text{mol}}}} \text{ in J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2} \quad \text{Gleichung 3-15}$$

*Ealier* und *Small* /Zitat in 98/ haben demonstriert, dass die Gleichung 3-14 sowohl für hoch- als auch für niedermolekulare Systeme bei Raumtemperatur Gültigkeit hat. *Fedors* /Zitat in 98/ hat für eine große Anzahl an strukturellen Gruppen die kohäsive Energie und deren molekulares Volumen bestimmt. Daraus wurde dann der Löslichkeitsparameter für BIIR, LIIR, TOR und Cyclohexan nach Gleichung 3-15 berechnet. Der Wechselwirkungsparameter nach der *Flory-Huggins*-Methode /99, 100/ wird über folgenden Zusammenhang bestimmt:

$$\chi = \frac{(S_Q - S_P)^2 \cdot V_Q}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 3-16}$$

$$\chi_{\text{BIIR/C6H12}} = 0,0159$$

$$\chi_{\text{LIIR/C6H12}} = 0,0228$$

$$\chi_{\text{TOR/C6H12}} = 0,1177$$

Anschließend wurde das molare Volumen des Kautschukes im gequollenen Gel mit Hilfe der *Flory-Rehner* Gleichung, modifiziert durch *Kraus* /101/, die für gefüllte Polymere gilt, berechnet:

$$V_r = \frac{(W_0 \cdot F)\varphi_p}{(W_0 \cdot F)\varphi_p + (W_Q - W_T)\varphi_Q} \quad \text{Gleichung 3-17}$$

Für die Bestimmung der chemischen Vernetzungsdichte des Netzwerkes von gefüllten Vulkanisaten mit verstärkenden Füllstoffen wird von Kraus /101, 102/ folgende Gleichung verwendet:

$$n_{chem} = -\frac{V_0}{V_Q} \cdot \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2}{V_r^{1/3} \cdot V_Q^{2/3} - V_r/2} \quad \text{Gleichung 3-18}$$

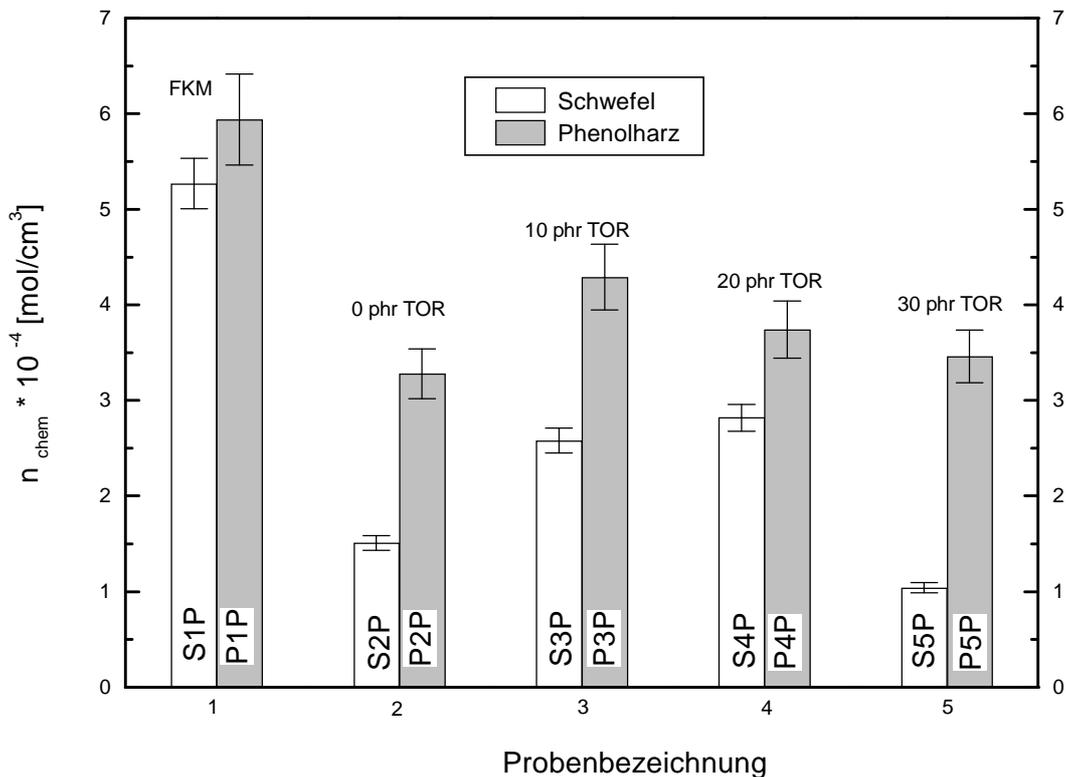


Bild 3-26: Netzkettendichte rußgefüllter Kautschukmischungen auf Basis BIIR

Anhand Bild 3-26 ist ersichtlich, dass bei allen Rezepturierungen phenolharzvernetzte Vulkanisate eine höhere Netzkettendichte aufweisen als schwefelvernetzte. Da die Phenolharzringe zu einer großen sterischen Hinderung der Kettensegmentbeweglichkeit führen und somit die Netzkettendichte erhöhen.

Die Zugabe von Flüssigkautschuk (Kautschukmischung 2) führt bei beiden Vernetzungsmitteln zu einem drastischen Abfall der Vernetzungsdichte, da der LIIR kürzere Kettenlängen bei niedrigerem Molekulargewicht aufweist. Bei der Schwefelvernetzung werden durch die Zugabe von TOR noch offene Kettenenden mit in das TOR Netzwerk integriert (Kautschukmischung 3 bis 5). Somit tritt bei Konzentrationen unterhalb 20 phr eine Erhöhung der Netzkettendichte ein. Oberhalb 30 phr TOR nimmt die Netzkettendichte ab, da der zugegebene Anteil an Schwefel zur vollständigen Vernetzung der drei Kautschuke nicht ausreicht. Bei der Phenolharzvernetzung wird durch die Zugabe von 10 phr TOR (Kautschukmischung 3) die Netzkettendichte erhöht. Da der TOR sich aufgrund seiner chemischen Struktur durch Phenolharz besser vernetzen lässt als die Butylkautschuke. Bei einer weiteren Erhöhung des Anteiles an TOR tritt eine Verringerung der Netzkettendichte ein, da der zur vollständigen

gen Vernetzung der drei Kautschuke notwendige Anteil an Phenolharz in den Kautschukmischungen nicht gegeben ist. Diese unterschiedlichen Netzkettendichten spiegeln sich auch in den Permeabilitätseigenschaften der Vulkanisate wider.

### 3.5.7 Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Bestimmung der WDD erfolgte nach DIN 53122, Teil 1. Dazu wurden von jeder Mischung drei Elastomerfolien ( $d \approx 0,5 \text{ mm}$ ) geprüft. Als Absorptionsmittel dient Silicagel, welches in einer Aluminiumschale mit Paraffin vergossen wird (Bild 3-27). Anschließend wird das Anfangsgewicht der Probe mittels Feinwaage bestimmt und diese Probe dann einem Prüfklima von  $38 \text{ °C}$  bei  $90 \%$  Luftfeuchte in einem Klimaschrank ausgesetzt. Die Massezunahme der Proben wird innerhalb zeitlicher Abstände von 24 Stunden bestimmt.

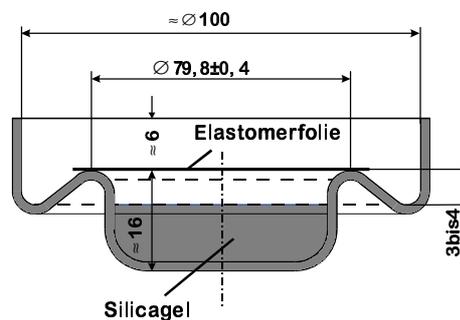


Bild 3-27: WDD einer Elastomerfolie nach DIN 53122

Im Bild 3-28 ist die WDD in Abhängigkeit von der gewählten Rezepturierung der Kautschukmischungen dargestellt. Hierbei zeigen sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von den gewählten Mischungsbestandteilen. Die Diffusion eines Gasmoleküls durch einen Polymerfilm ist nur durch freies Volumen möglich. Dies ist entweder schon vorhanden oder wird durch Kettensegmentbewegungen neu geschaffen. Für amorphe Polymere im kautschukelastischen Zustand gilt die Fick'sche Theorie der Diffusion, welche auf der Fluktuation des freien Volumens kombiniert mit einem Aktivierungsschritt beruht /90/.

Für Festkautschukmischungen ist ersichtlich, dass phenolharzvernetzte Vulkanisate eine niedrigere WDD aufweisen, als schwefelvernetzte. Dies ist auf die Anwesenheit polarer Gruppen (z.B.: Phenolringe) und der damit verbundenen höheren Netzkettendichte zurückzuführen. Die aus der DMA ermittelte geringere Kettensegmentbeweglichkeit bei  $38 \text{ °C}$  phenolharzvernetzter Vulkanisate (Bild 3-16) führt zu einer geringeren Diffusionsgeschwindigkeit, da in diesem Fall das freie Volumen einzelner Strukturelemente verringert und daher die Kettensegmentbeweglichkeit der gesamten Polymerkette eingeschränkt wird.

Durch die Zugabe von LIIR (Kautschukmischung 2) wird die WDD für beide Vernetzungsmittel deutlich erhöht, da die Abstände innerhalb des Molekülverbandes vergrößert und somit die Wirkung der Kohäsionskräfte verringert wird. Aufgrund der niedrigeren Kettensegmentbeweglichkeit phenolharzvernetzter Vulkanisate (Bild 3-17) und deren höheren Netzkettendichte ist die WDD vergleichsweise geringer.

Eine geringe Zugabe von TOR als Verträglichkeitsvermittler (Kautschukmischung 3) führt zu einer Verringerung der WDD, da die Netzkettendichte ansteigt. Im gummielastischen Zustand beschränkt die chemische Vernetzung die Beweglichkeit der Ketten und behindert damit die Diffusion.

Eine weitere Erhöhung des Anteiles an TOR (Kautschukmischung 4) führt bei den verwendeten Vernetzungsmitteln zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der WDD. Für schwefelvernetzte Vulkanisate nimmt die WDD ab, da die Domänengröße an dispers eingelagertem LIIR in der BIIR-Matrix (Bild 3-24 b)) bei dieser Rezepturierung am geringsten ist für schwefelvernetzte Vulkanisate. Der TOR dient zur Erhöhung der Phasenverträglichkeit zwischen den eingesetzten Kautschuken und zur Erhöhung der Vernetzungsdichte (3.4.2), was sich in einer Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit dokumentiert. Für phenolharzvernetzte Vulkanisate ist ein deutlicher Anstieg der WDD zu erkennen. Dies ist auf die sehr heterogene Phasenstruktur der Vulkanisate (Bild 3-24 a)) zurückzuführen. Aufgrund der deutlich ausgeprägten Phasengrenzen steigt die Diffusionsgeschwindigkeit absorbierter Moleküle sprunghaft an.

Bei 30 phr TOR (Kautschukmischung 5) ist für beide Vernetzungsmittel ein klarer Anstieg der WDD zu erkennen. Dies ist ebenfalls auf die deutlich heterogene Phasenstruktur der Vulkanisate zurückzuführen. Im Bild 3-25 sind scharf ausgeprägte Phasengrenzen für beide Materialien zu erkennen, welche die Diffusionsgeschwindigkeit rasch erhöhen.

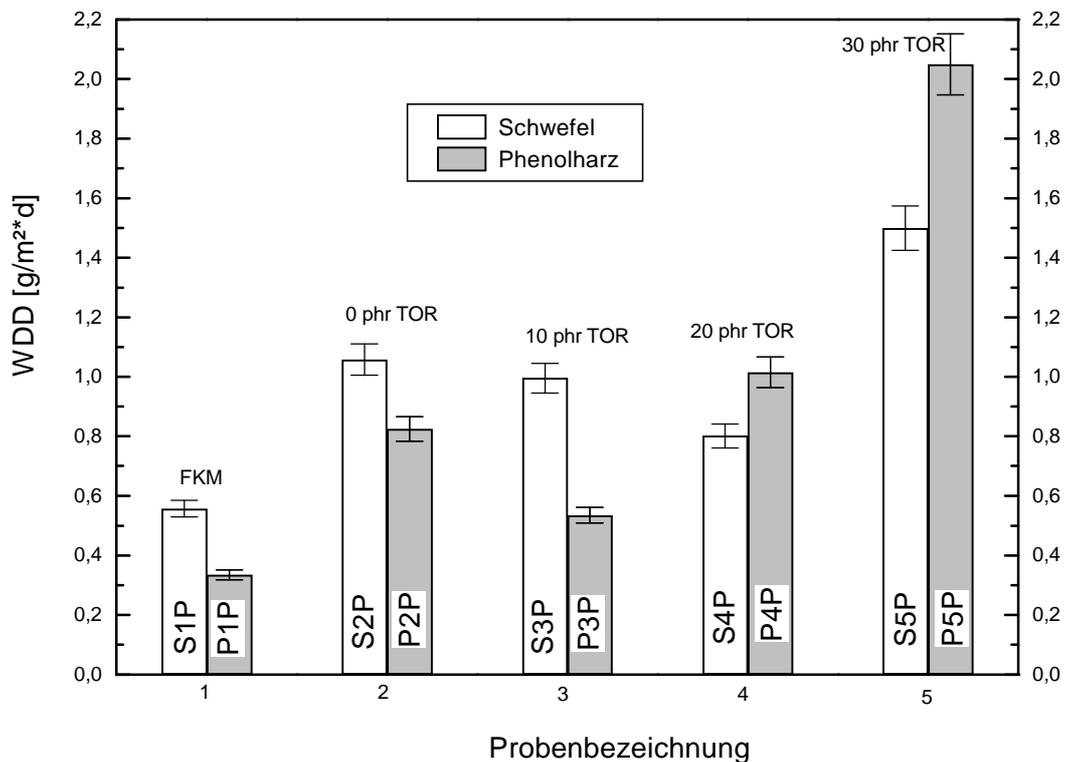


Bild 3-28: WDD rußgefüllter Vulkanisate auf Basis BIIR

## 3.5.8 Struktur-Eigenschafts-Korrelationen

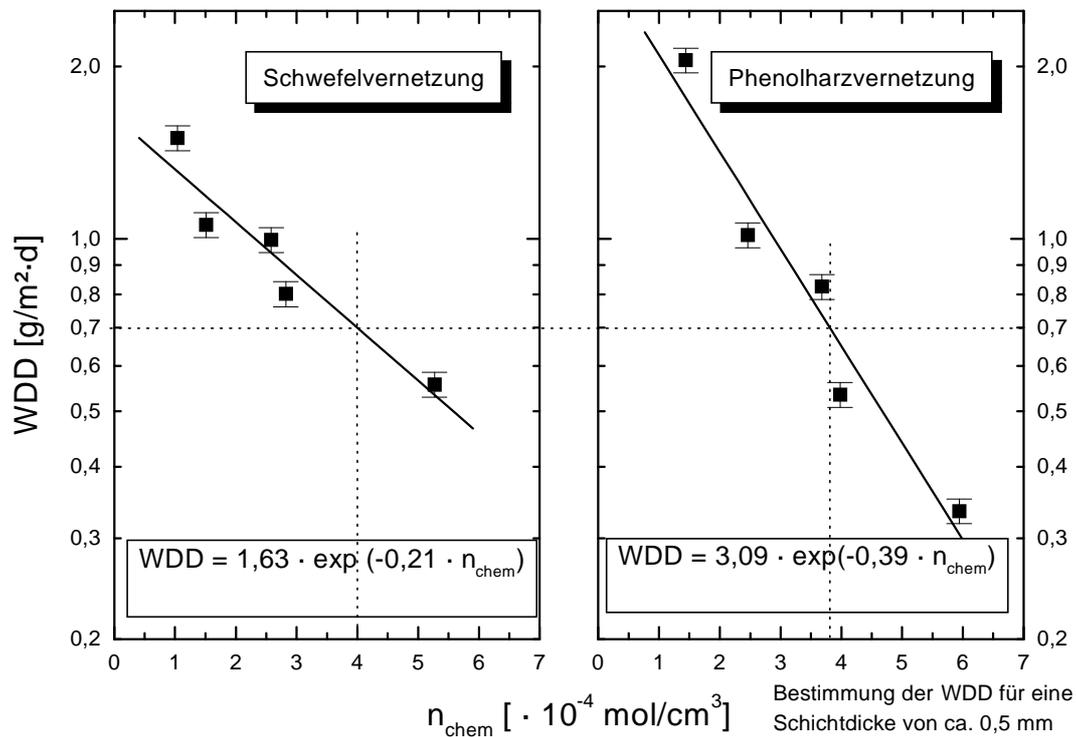


Bild 3-29: Korrelation zwischen der Netzkettendichte und der WDD rußgefüllter Vulkanisate auf der Basis BIIR

Die Korrelation zwischen der WDD und der erreichten Netzkettendichte der Vulkanisate zeigt Bild 3-29. Bei der Schwefelvernetzung werden aufgrund des homogeneren Netzwerkes und der deutlich geringeren Adsorptionsneigung zu Wasser bis zu einer kritischen Netzkettendichte von ca.  $4 \cdot 10^{-4}$  mol/g vergleichsweise niedrigere WDD ermittelt. Bei dieser Art der Vernetzung wird für geringe Vernetzungsdichten eine bessere Phasenbindung zwischen den eingesetzten Kautschuken erreicht worden, was zu einer Verringerung der WDD führt.

Aufgrund der Wassereinlagerung in Form von „Cluster formation“ (2.3.3.3) tritt bei phenolharzvernetzten Vulkanisaten ab der kritischen Netzkettendichte von ca.:  $3,7 \cdot 10^{-4}$  mol/g eine vergleichsweise geringere WDD auf. Die Ursache für die besondere Form der Wasseraufnahme liegt an dem höheren Anteil hydrophiler Gruppen des Phenolharzes, die Keimzellen für die Wassereinlagerung bilden. Über Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich die in Clustern vorliegenden Wassermoleküle in einer gewissen räumlichen Ordnung. Eine Folge davon ist, dass die Wasserdiffusion durch solche Wassercluster erschwert wird /65, 139/.

Die von Daynes /75/ entwickelte Gleichung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe eines Permeationsexperimentes ist aus dem allgemeinen Diffusionsgesetz (2. Fick'sches Gesetz) abgeleitet worden. Hierbei kann der Diffusionskoeffizient aus der Zeit bestimmt werden, die benötigt wird, um in den stationären Zustand überzugehen.

Dabei ist die Gasmenge  $Q$ , die eine Polymerfolie im stationären Zustand passiert, proportional zur Zeit  $t - (d^2/6D)$ . Wenn die Asymptote an die Kurve  $Q(t)$  rückwärts verlängert wird, wie in Bild 3-30 dargestellt, so schneidet die Zeitachse in:

$$\Theta = \frac{d^2}{6 \cdot D} \quad \text{Gleichung 3-19}$$

der Achsenabschnitt (time lag)  $\Theta$  und die Foliendicke  $d$  ergeben dann den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{d^2}{6 \cdot \Theta} \quad \text{Gleichung 3-20}$$

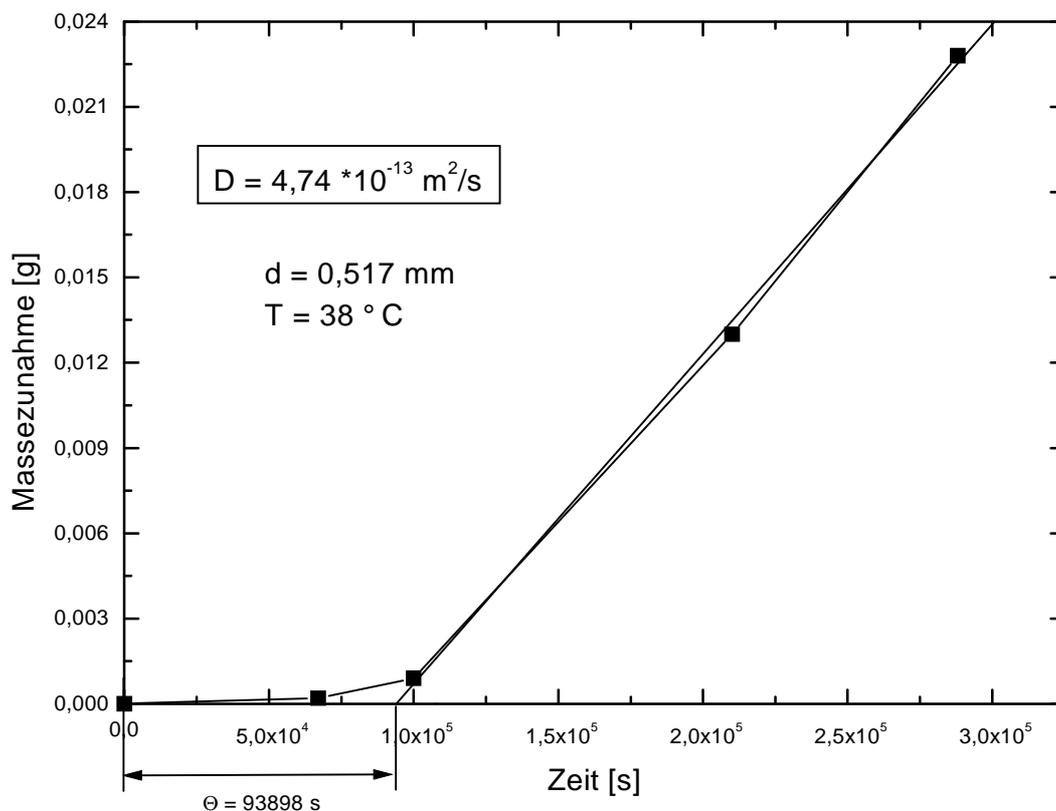


Bild 3-30: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe des „time lag  $\Theta$ “; Permeation von  $\text{H}_2$  durch rußgefüllte Kautschukmischungen auf Basis BIIR bei  $38 \text{ °C}$ ,  $d \approx 0,5 \text{ mm}$

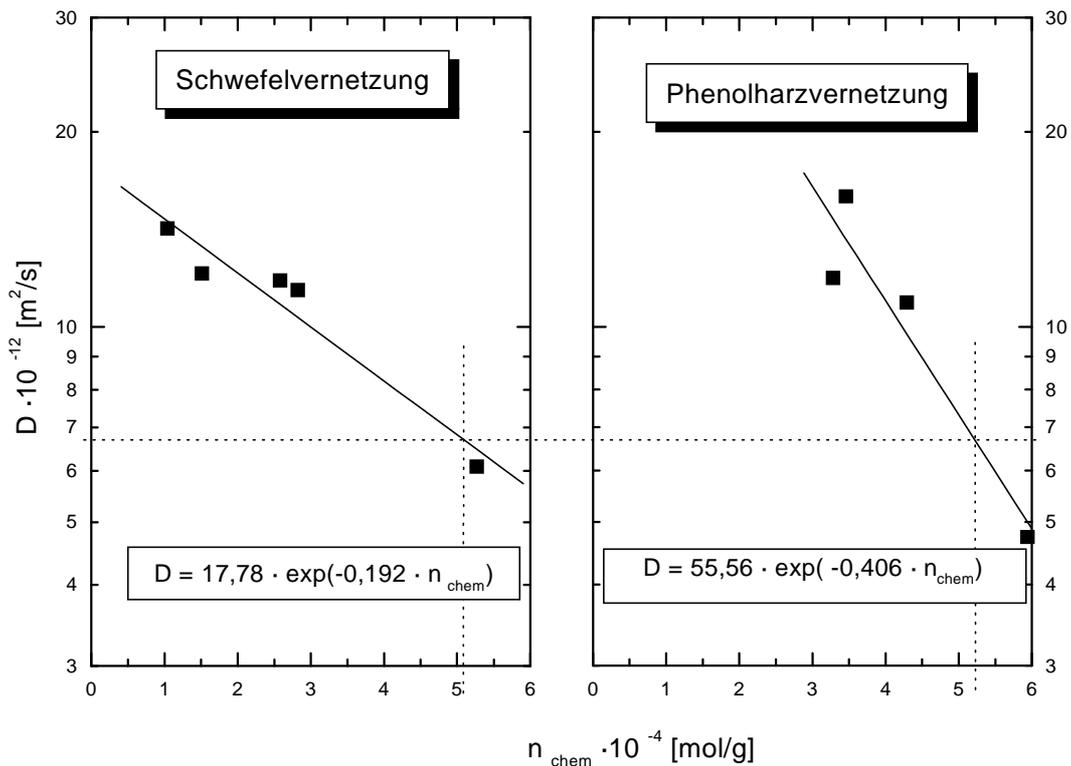


Bild 3-31: Korrelation zwischen der Netzkettendichte und dem Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf rußgefüllter Vulkanisate auf der Basis BIIR

Ebenso besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf und der Vernetzungsdichte rußgefüllter schwefelvernetzter und phenolharzvernetzter Vulkanisate auf der Basis BIIR, wie im Bild 3-31 dargestellt.

Aus dem Vergleich zwischen Bild 3-31 und Bild 3-29 wird deutlich ersichtlich, dass die Art des Vernetzungsmittels, die Netzwerkichte und die Löslichkeit der auftretenden Moleküle einen starken Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten und die WDD hat. Ebenso wie bei der WDD werden für den Diffusionskoeffizienten unterhalb einer kritischen Netzkettendichte für phenolharzvernetzte Vulkanisate vergleichsweise höhere Diffusionskoeffizienten registriert und unterhalb nimmt der Diffusionskoeffizient ab. Die kritische Netzkettendichte liegt in diesem Fall bei ca.  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$ . Diffusionsprozesse sind nicht nur an die molekulare Beweglichkeit der absorbierten Moleküle geknüpft, sondern auch an die Kettensegmentbeweglichkeit des Polymers. Des Weiteren sind diese an freie Volumina gebunden, welche entweder schon im Polymer vorhanden sind oder durch Kettensegmentbewegungen neu geschaffen werden. Dies bedeutet, dass die Diffusionsrate von der Konzentration  $n$  freiem Volumen und von der Löslichkeit der auftretenden Moleküle abhängig ist /90/. Bis zu einer kritischen Vernetzungsdichte von ca.  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$  sind die Kettensegmentbeweglichkeiten für die gewählten Vernetzungsmittel in etwa identisch (Bild 3-17 bis Bild 3-20). Der Diffusionskoeffizient hängt in diesem Fall von der Löslichkeit der auftretenden Moleküle und von der Morphologie der Vulkanisate ab. Die Löslichkeit ist aufgrund der hydrophilen Gruppen des Phenolharzes vergleichsweise stärker, was mit einem höheren Diffusionskoeffizienten verbunden ist. Hinzu kommt, dass bei geringen Ver-

netzungsdichten eine heterogene Morphologie der Vulkanisate nachgewiesen wurde. Dies führt ebenso zu einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten, da an den Phasengrenzen eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit eintritt.

Ab einer kritischen Vernetzungsdichte von ca.  $5,6 \cdot 10^{-4}$  mol/g ist die Kettensegmentbeweglichkeit phenolharzvernetzter Vulkanisate geringer (Bild 3-16), was zu einer Verringerung des Diffusionskoeffizienten führt. Es ist weiterhin anzunehmen, dass vergleichsweise längere Diffusionspfade (z. B.: durch sperrige Phenolharzringe oder Clusterbildung durch Wasseraufnahme) existieren /139/.

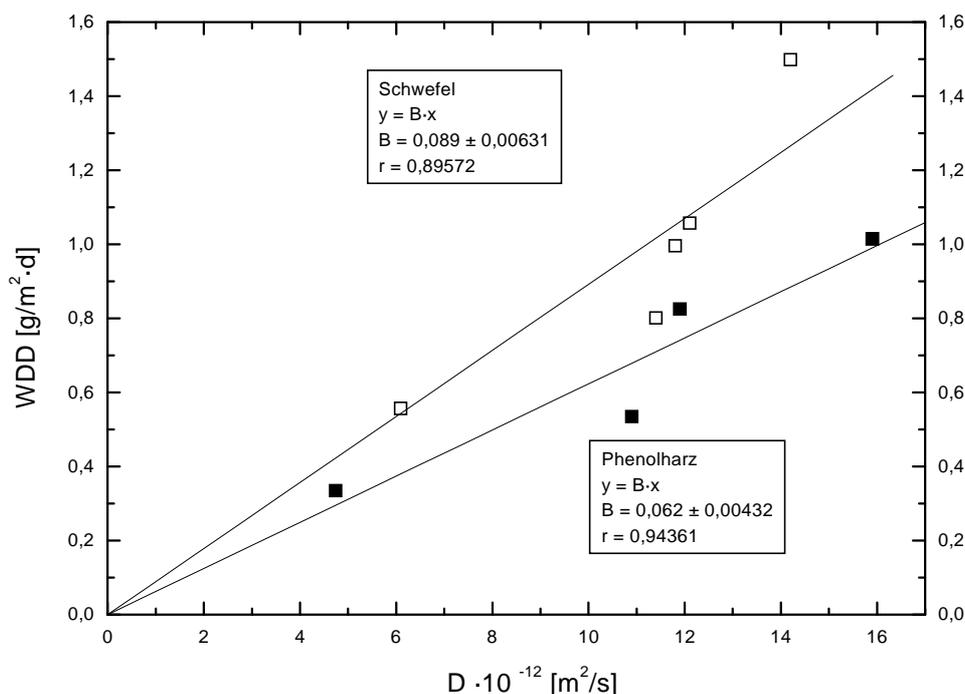


Bild 3-32: Korrelation zwischen dem Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf gegenüber der WDD für rußgefüllte Vulkanisate auf der Basis BIIR

Zur Überprüfung, ob es eine spezifische Konstante zwischen der WDD und des Diffusionskoeffizienten gibt, ist in Bild 3-32 der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf und der WDD für rußgefüllte Vulkanisate auf der Basis BIIR dargestellt. Aus den verschiedenen Anstiegen der beiden Geraden ist ersichtlich, dass keine materialunabhängige Konstante zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der WDD bestimmt werden kann. Das Verhältnis zwischen  $B_S$  und  $B_{PH}$  beträgt  $0,089/0,062$ .

### 3.6 Charakterisierung der Gummi-Metall-Verbunde

Als Primer für die untersuchten Gummi-Metall-Verbindungen wurde Parlock PM 05 zweimalig auf die sandgestrahlten Stahlbleche ( $d = 1,5$  mm) aufgestrichen. Nach einer Trocknungszeit von ca. einer Stunde wurde das Haftmittel PC 14 aufgestrichen und nach einer weiteren Trocknungszeit von ca. 20 Minuten erfolgte der Auftrag der jeweiligen Kautschukmischung. Diese Produkte wurden von der Firma Par Oberflächenchemie GmbH mit Sitz in Hückelhoven bezogen.

Zur besseren Verarbeitung der Rohmischung wurde diese zunächst im Trockenschrank auf 60 °C vorgewärmt. Damit wurde der Schmelzpunkt des Verträglichkeitsvermittlers überschritten und eine niedrige Viskosität erhalten, um ein Aufwalzen des Beschichtungsmaterials zu ermöglichen. Die vorbehandelten Bleche wurden in einem Pressrahmen mit dem Beschichtungsmaterial belegt, mit Teflonfolie beidseitig abgedeckt und nochmals durchgewärmt (ca. 15 min). Nach der Entnahme aus dem Trockenschrank wurde die Rohmischung schnell mittels gummierter Walze auf das Blech aufgerollt (Bild 3-33).

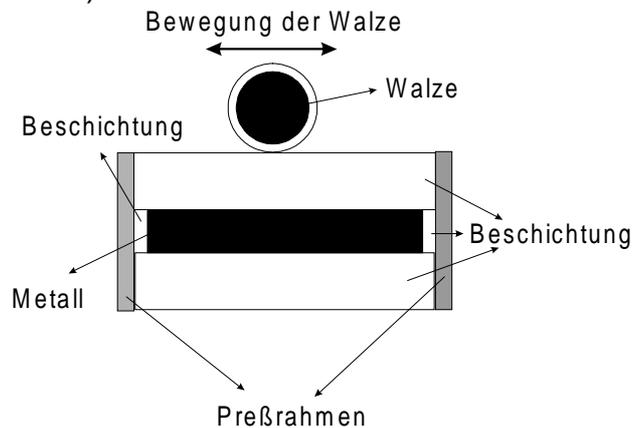


Bild 3-33: Herstellung eines Gummi-Metall-Verbundes durch Aufwalzen der Rohmischung auf das vorbehandelte Metall

Um die Teflonfolie von der entstandenen Beschichtung zu lösen, muss das Material wieder abgekühlt werden (ca. 2 Stunden bei 8 °C), um eine ausreichende Festigkeit der Rohmischung unterhalb des Schmelzpunktes des Verträglichkeitsvermittlers zu erhalten. Es wurden Schichtdicken von 4 bis 6 mm aufgetragen.

An ausgewählten Beschichtungsmaterialien wurden Korrosionsschutztests durchgeführt. Dazu wurde das vorbehandelte ca. 1,5 mm dicke Metallblech allseitig mit einer 4 mm dicken Gummierungsschicht versehen. Die Vernetzung des Verbundes erfolgte in der Presse bei  $T = 150\text{ °C}$ ,  $p_H = 50\text{ bar}$  und den entsprechenden  $t_{90}$ -Zeiten. Es wurden für die kurzzeitige Bestimmung der Schutzwirkung von Beschichtungsmaterialien zwei Verfahren verwendet. Diesen Prüfverfahren, wie Kondenswassertest (DIN 50017) und Kochtopfdeckeltest ist gemeinsam, dass sie in einem Feuchtmedium, d.h. 100 % relative Feuchte, in Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff erfolgen.

### 3.6.1 Kondenswassertest

Das Kondensieren der Luftfeuchte auf Probenoberflächen, deren Temperaturen durch Abstrahlung auf die Kammerwände oder durch Probenkühlung kleiner als die der gesättigten Prüfraumlufte ist, wird durch Kondenswasser-Prüfklimäte ermöglicht. Die untersuchten Gummi-Metall-Verbunde wurden einem Kondenswasser-Wechselklima mit einem Wechsel von Lufttemperatur entsprechend DIN 50017 ausgesetzt. Hierzu wurden die Verbunde folgendem Prüfzyklus unterworfen:

- 8 Stunden  $T = 40\text{ °C}$  und 100 % relative Luftfeuchte
- 16 Stunden  $T = 18\text{ bis }28\text{ °C}$  und 100 % relative Luftfeuchte

Während der Beanspruchung wurde die Massezunahme in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl (Tage) ermittelt, da sich eine Wasseraufnahme in einer Massezunahme der Verbunde nachweisen lässt.

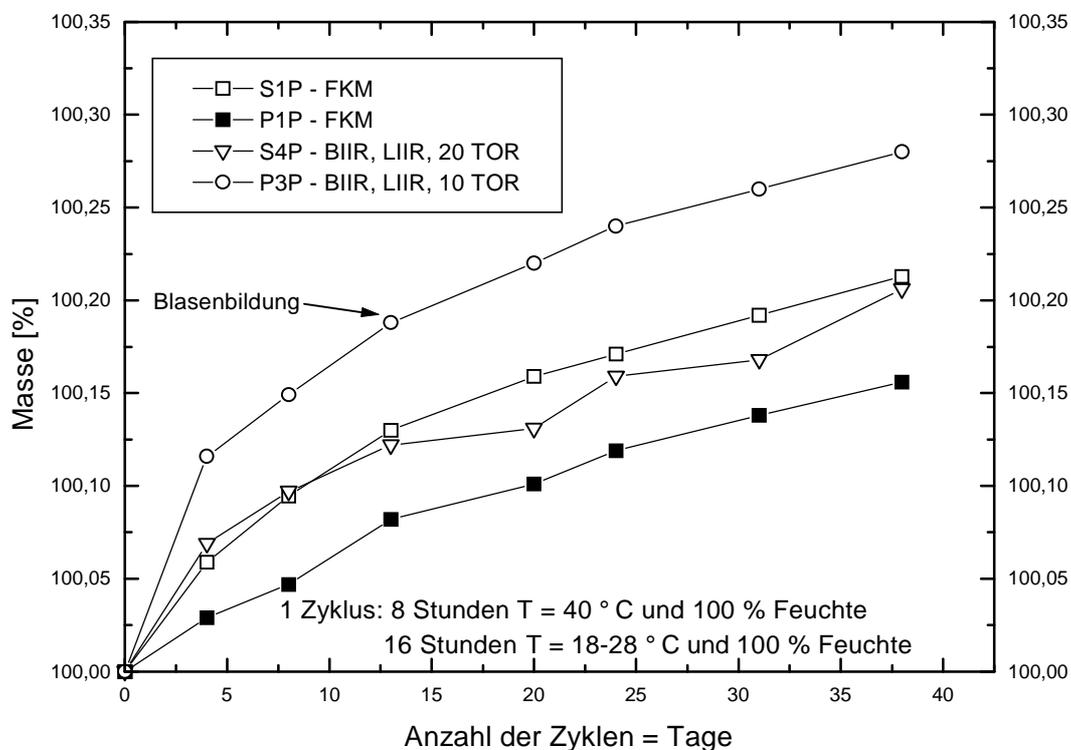


Bild 3-34: Massezunahme der Gummi-Metall-Verbunde während des Kondenswassertests nach DIN 50017

Im Bild 3-34 ist ein deutlicher Unterschied in der Wasseraufnahme zwischen den verschiedenen Beschichtungsmaterialien in Abhängigkeit von der Art der Applikation und des verwendeten Vernetzungsmittels zu erkennen. Die Kautschukmischung P3P nimmt im gemessenen Zeitraum die meiste Menge an Wasser auf. Dies ist auf die deutliche Heterogenität des Kautschukverschnittes (Bild 3-23a)) zurückzuführen. Das Phenolharz hat eine höhere Adsorptionsneigung aufgrund seiner Polarität als Schwefel. Des weiteren kann an den Phasengrenzen eine rasche Diffusion des absorbierten Wassers erfolgen. Die phenolharzvernetzte Festkautschukmischung allerdings weist aufgrund des einheitlichen Matrixmaterials (Bild 3-21 a)) die niedrigste Wasseraufnahme auf. Hinzu kommt, dass diese die höchste Netzkettendichte verbunden mit der geringsten Kettensegmentbeweglichkeit aufweist, was eine deutliche Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit bedeutet. Die schwefelvernetzten Kautschukmischungen zeigen unabhängig von der Art der Applikation und von der Festigkeit des Materials eine in etwa identische Wasseraufnahme. Zwischen der dispersen Phase (LIIR) und dem Matrixmaterial BIIR wird durch die Zugabe von TOR eine so gute Phasenbindung erzielt, dass die Wasseraufnahme im gemessenen Zeitraum in dem angestrebten Bereich liegt.

Das Bild 3-28 zeigt für die phenolharzvernetzte Kautschukmischung P3P eine wesentlich niedrigere WDD als die WDD der schwefelvernetzten Kautschukmischung S4P. Demzufolge war ein entgegengesetzter Verlauf der Wasseraufnahme zu ver-

muten. Aus dem Vergleich zwischen Bild 3-28 und Bild 3-34 geht hervor, dass die Sorption des Wasserdampfes im Vulkanisat unabhängig von der Wasseraufnahme des Gummi-Metall-Verbundes verläuft.

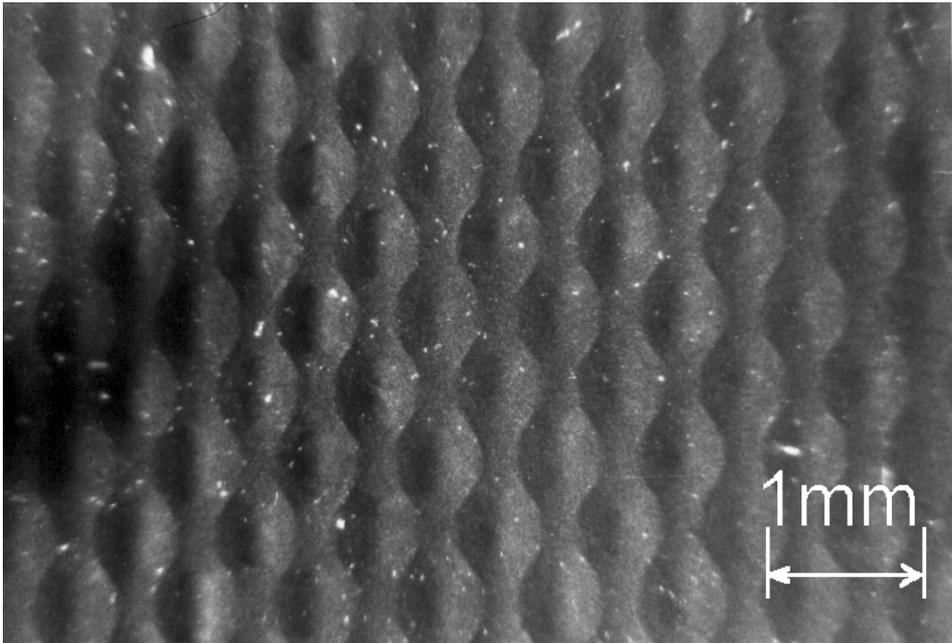
Die visuelle Begutachtung der Schadensfälle an der Beschichtungsoberfläche und dem Beschichtungsquerschnitt der Gummi-Metall-Verbunde nach den Korrosionsschutztests erfolgte mit Hilfe eines Stereomikroskopes SMXX. Dabei ist es ein Schwachpunkt dieser Verfahren, dass eine objektive Beurteilung der Schutzwirkung kaum möglich ist. Die Kenndaten der genutzten mikroskopischen Methoden sind in Tabelle 3-7 aufgeführt.

Tabelle 3-7: Kenndaten der mikroskopischen Methoden

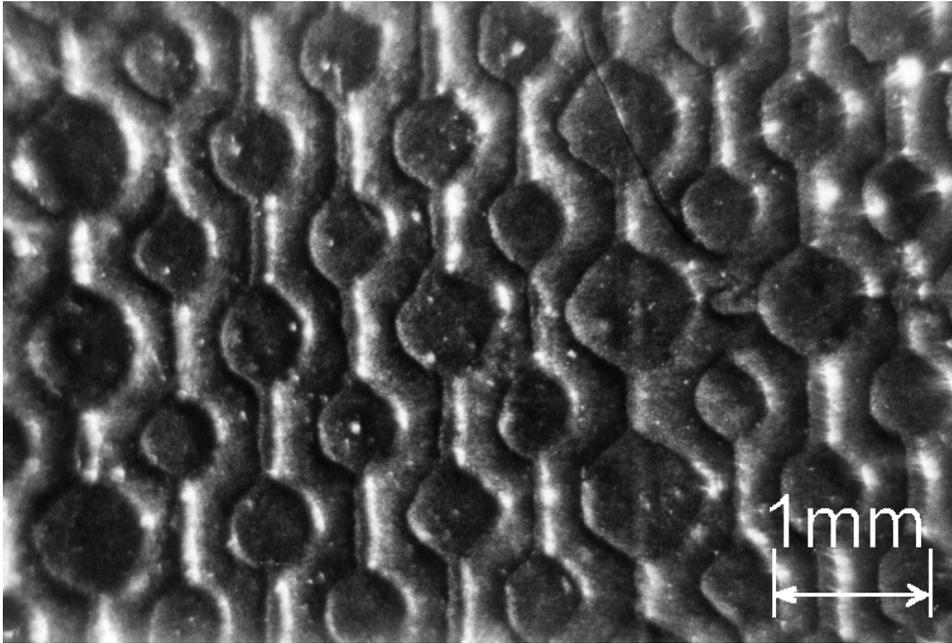
	Lichtmikroskopie	Rasterelektronenmikroskopie
Objektvergrößerung (fach)	bis 500	$10 - 10^5$
Auflösung (nm)	500 - 1000	5 - 10
Betrachtetes Feld ( $\mu\text{m}$ )	$10^3 - 10^5$	$1 - 10^4$
Probe	Oberfläche bzw. Querschnitt der Vulkanisate	Bruchfläche der Vulkanisate
Präparation	keine bzw. Schnitt mit dem Messer	Kryobruch; Bedampfung mit Gold

Anhand der folgenden lichtmikroskopischen Aufnahmen wird die Beständigkeit der Beschichtungsmaterialien in Abhängigkeit von der Morphologie der Vulkanisate und der damit verbundenen verschiedenen Arten der Wassereinlagerung diskutiert.

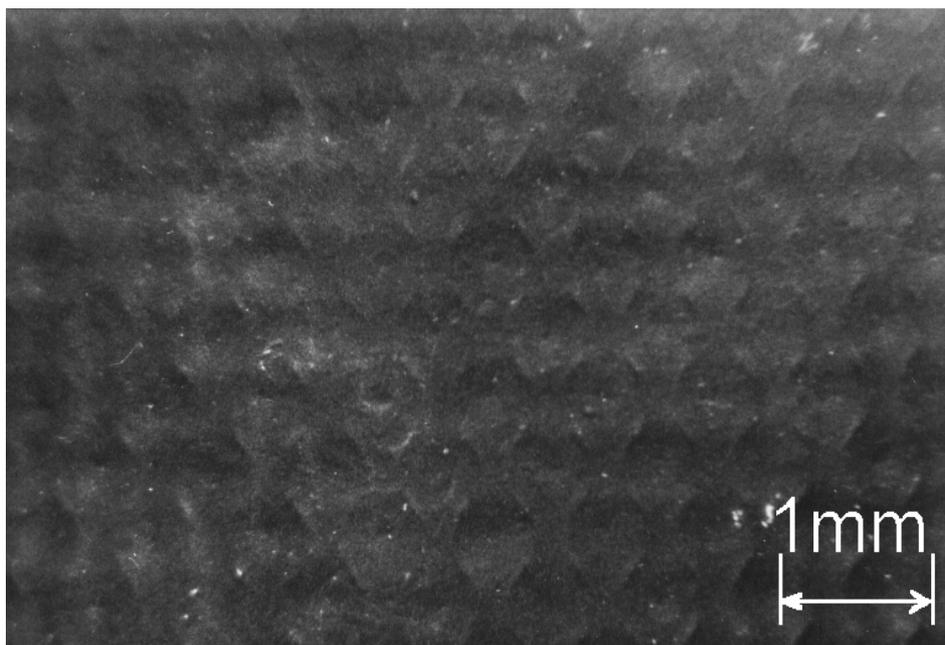
Im Bild 3-35 ist die Struktur der Beschichtungsoberfläche für alle untersuchten Beschichtungsmaterialien vor den Korrosionsschutztests zu erkennen, die sich aufgrund der Verwendung einer Teflonfolie als Trennschicht zwischen dem Gummi und der Pressplatte während der Vulkanisation ergibt.



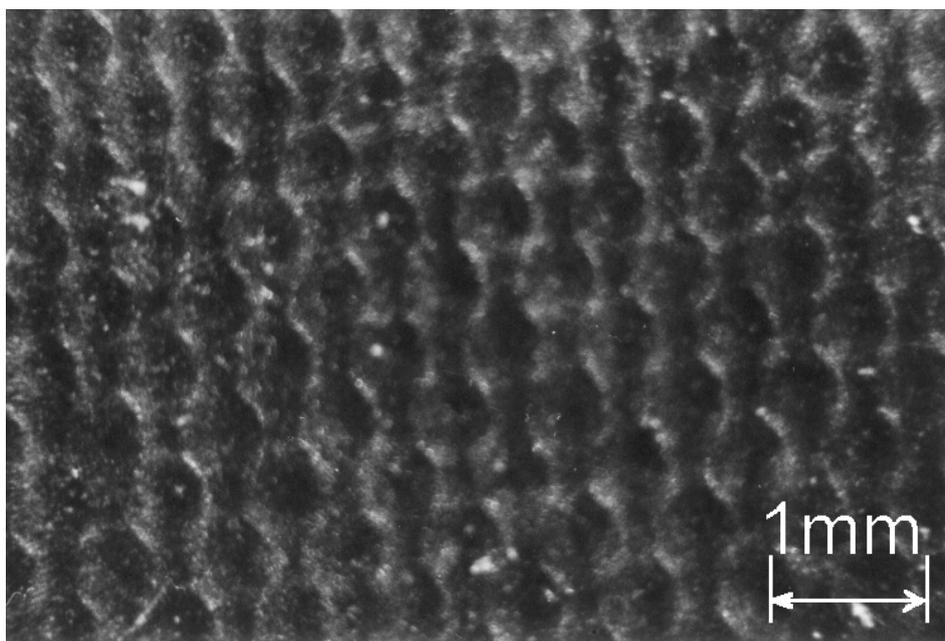
a) P1P



b) S1P



c) P3P

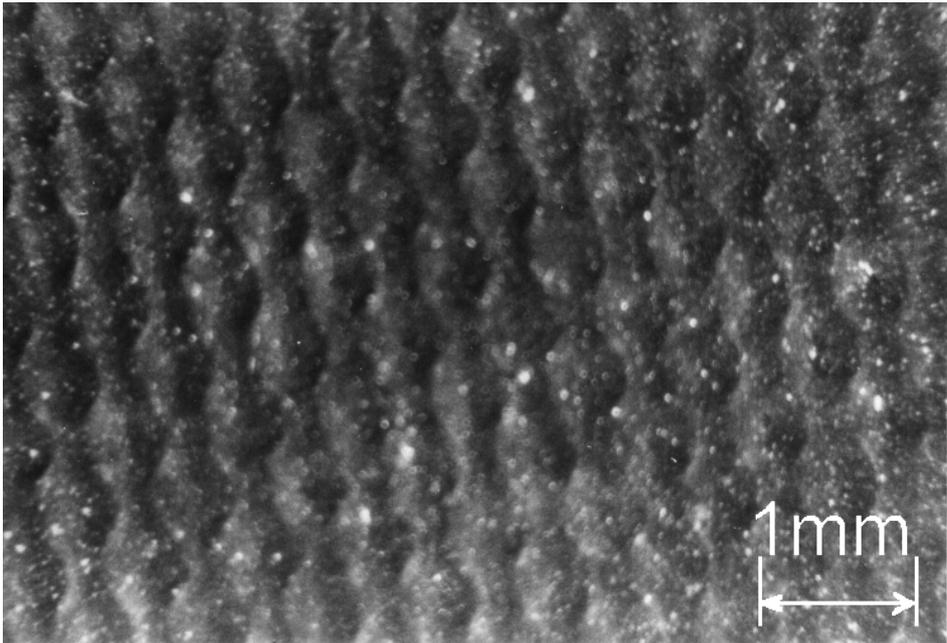


d) S4P

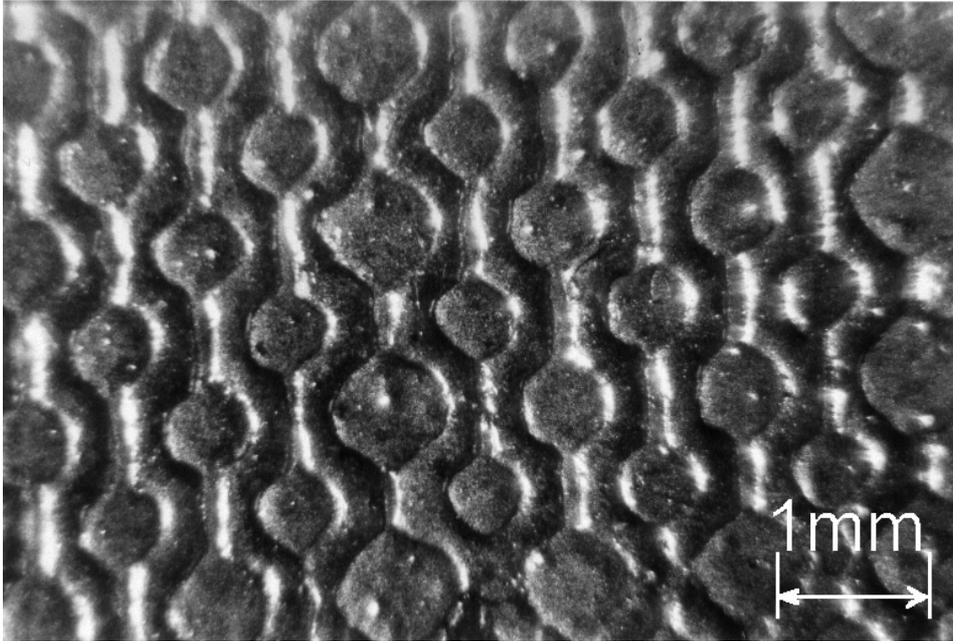
Bild 3-35: Beschichtungsoberflächen vor den Korrosionsschutztests

Im Bild 3-36 sind die Beschichtungsoberflächen nach der Belastung durch KTW dargestellt. Für die Festkautschukmischungen (S1P bzw. P1P) und für die schwefelvernetzte spachtelbare Kautschukmischung (S4P) sind hier keinerlei Schädigungen zu erkennen, die mittels Lichtmikroskopie nachweisbar sind. Die phenolharzvernetzte Kautschukmischung P3P weist allerdings deutliche Schädigungen an der Beschichtungsoberfläche auf (Bild 3-36 c)). Es handelt sich hierbei um Blasen, die sich bereits nach einer Belastung von 13 Zyklen KTW zeigten. Diese Blasen weisen einen Durchmesser von 100 bis 600  $\mu\text{m}$  auf. Dies ist auf eine erhöhte heterogene Wassereinlagerung in Form von „Cluster formation“ bzw. auf eine raschere Diffusionsgeschwindigkeit der absorbierten Wassermoleküle an den Grenzflächen des heterogenen Kautschukverschnittes (2.3.3.3 und Bild 3-23) zurückzuführen. Im Gegensatz zu der Bestimmung der WDD in einem Feuchtebereich von 95 % werden die Gummi-Metall-Verbunde hier in einem flüssigen Medium unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre geprüft. Hierbei können Wassermoleküle, Sauerstoffmoleküle und in Wasser gelöster Sauerstoff durch die Beschichtung permeieren.

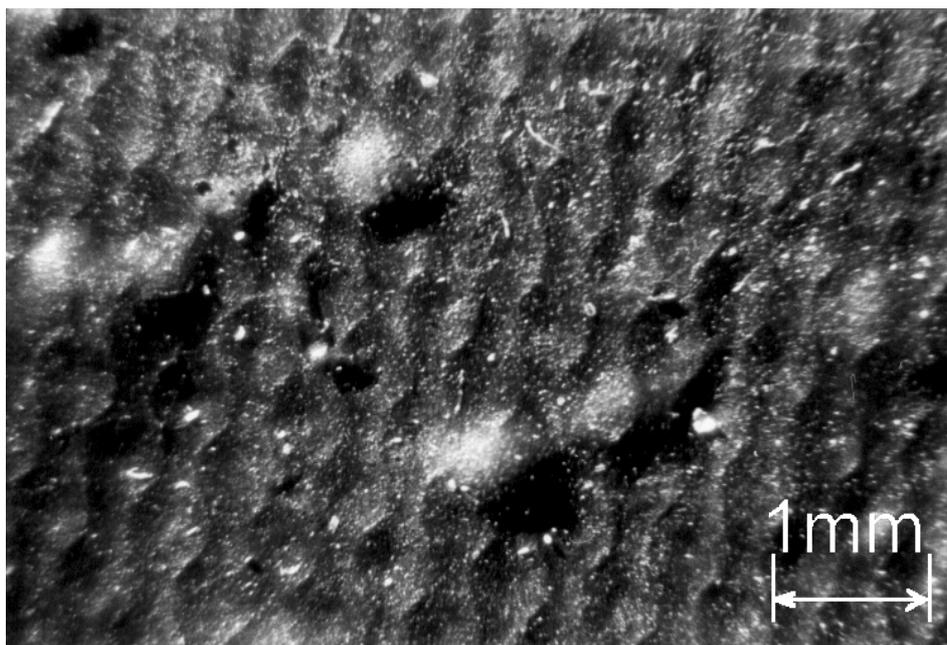
Die höhere Wasseraufnahme ist auf die höhere Adsorption des phenolharzvernetzten Beschichtungsmaterials zu flüssigem Wasser zurückzuführen. Gleichzeitig kann durch die höhere Wasseraufnahme ein höherer Anteil an Sauerstoff durch die Beschichtung diffundieren. Dies wirkt sich dann ebenfalls in einer Gewichtserhöhung aus und kann zu Schädigungen innerhalb der Beschichtung führen.



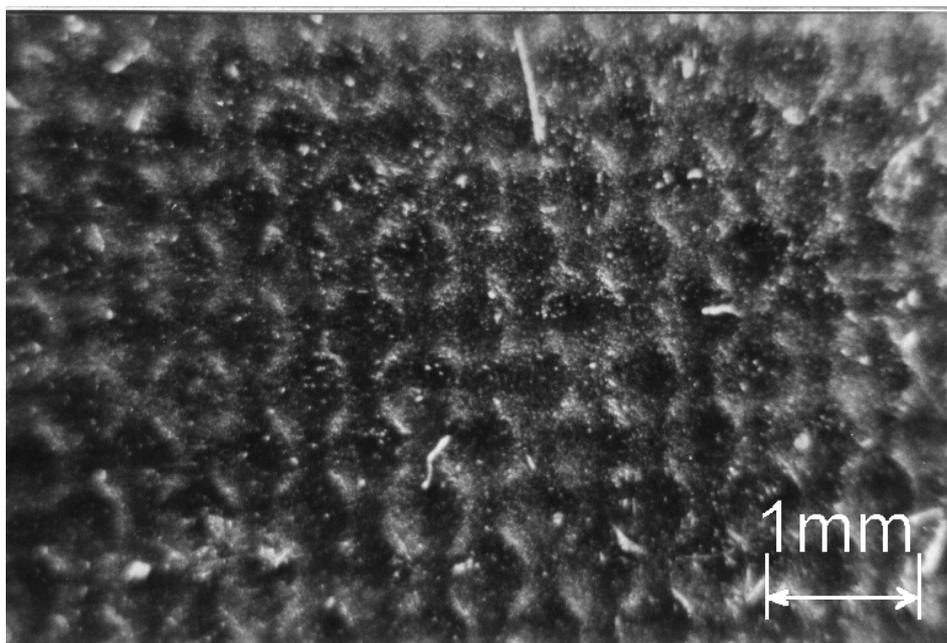
a) P1P



b) S1P



c) P3P



d) S4P

Bild 3-36: Beschichtungsoberflächen nach der Belastung durch KTW

### 3.6.2 Kochtopfdeckeltest

Da die Dichtheit einer Beschichtung gegen Wasserdiffusion keineswegs die Fähigkeit der Abdichtung gegen Wasserdampfdiffusion einschließt, wurde zur näheren Untersuchung der Kochtopfdeckeltest konzipiert.

Die zu testende Beschichtung wird bei diesem Test mit einer Wasserdampf-atmosphäre bei erhöhter Temperatur ( $T < 100 \text{ °C}$ ) konfrontiert, während gleichzeitig ein Temperaturgradient im Verbundsystem vorliegt, der zur Förderung der Wasserdampfdiffusion dient. Im Bild 3-37 ist der Versuchsaufbau des durchgeführten KTDT dargestellt. Hierbei wird ein mit destilliertem Wasser halbgefülltes Gefäß verwendet, dessen Öffnung durch eine beschichtete Probenplatte verschlossen ist. Die beschichtete Seite der Platte zeigt ins Gefäßinnere. Dieses Gefäß wurde mittels Heizplatte erhitzt, wobei sich eine Wasserdampf-atmosphäre oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mit einem der Temperatur entsprechenden Wasserdampfgehalt bildet. Aufgrund des Temperaturunterschiedes zwischen dem Gefäßinneren und der durch die Laborluft gekühlten Probenrückseite stellt sich ein Temperaturgefälle ein. Dieses wird durch die Wasserdampf-temperatur, die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems und durch die Außenluft bestimmt /70/.

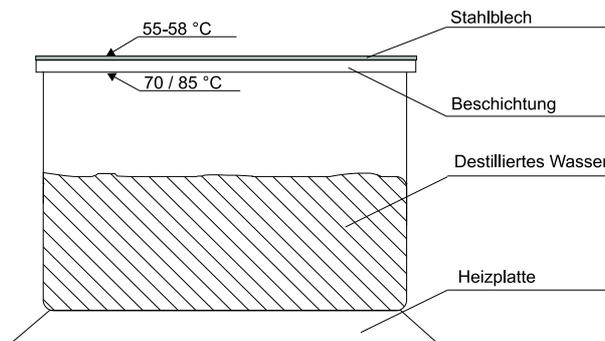


Bild 3-37: Versuchsaufbau des KTDT

Zum KTW bestehen folgende Unterschiede:

- Temperaturgradient innerhalb der Beschichtung,
- erhöhte Temperaturbelastung,
- Beaufschlagung mit Wasserdampf,
- einseitige Belastung des Gummi-Metall-Verbundes.

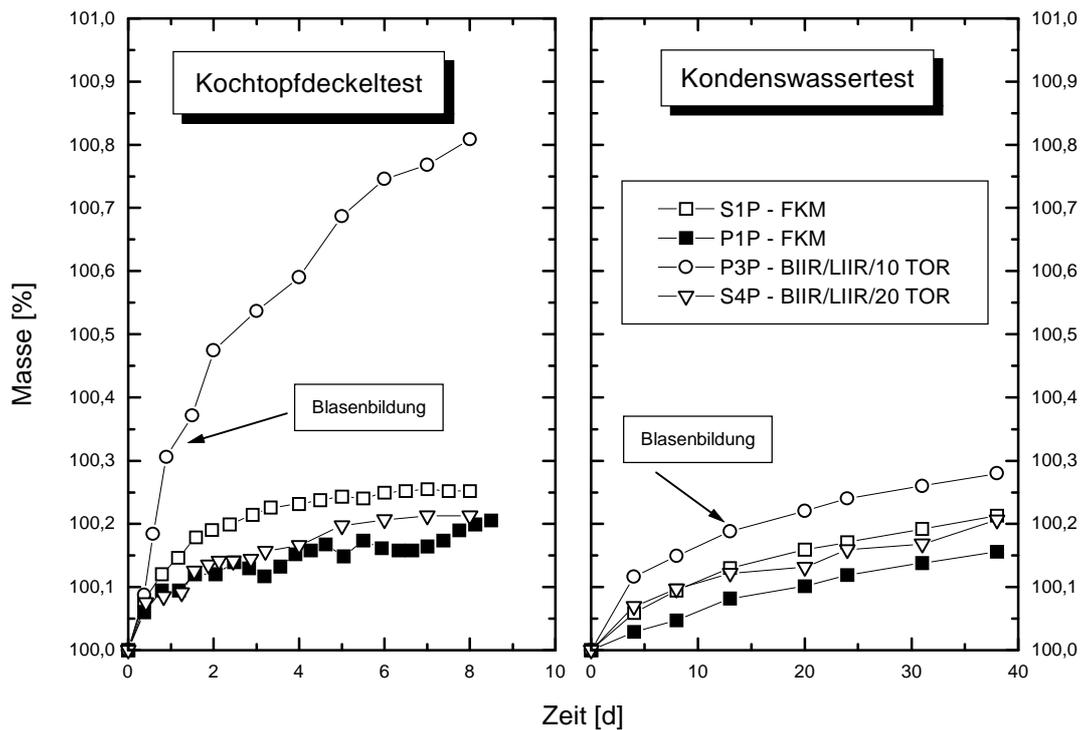
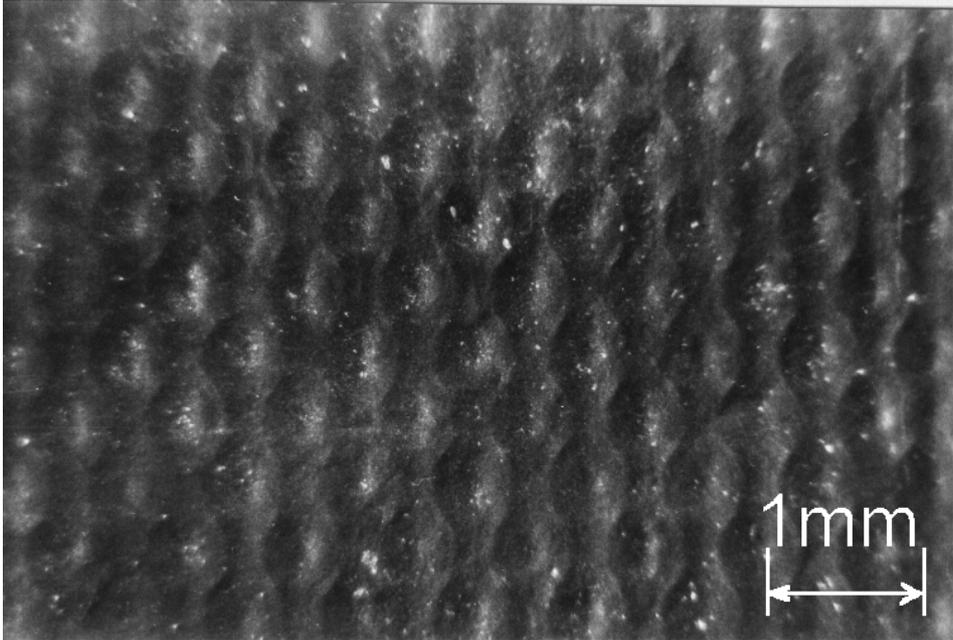


Bild 3-38: Vergleich der Massezunahme der Gummi-Metall-Verbunde für unterschiedliche Korrosionsschutztests

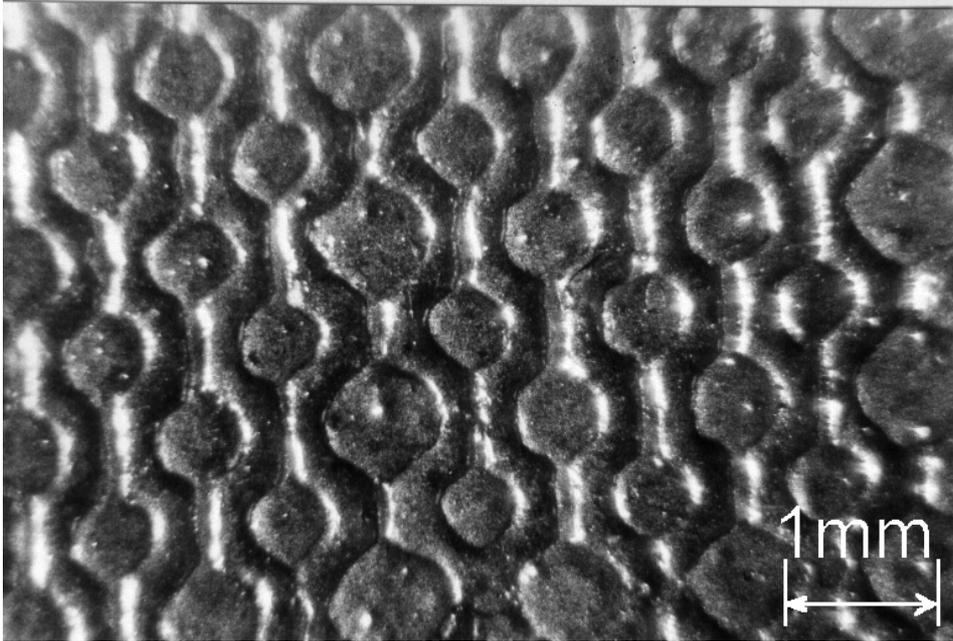
Eine Gegenüberstellung der Wasseraufnahme der untersuchten Beschichtungen während der beiden Korrosionsschutztests wird im Bild 3-38 gegeben. Die Wasseraufnahme beim KTDT ist bei dem Beschichtungsmaterial P3P wesentlich höher als im Vergleich zum KTW. Die anderen Beschichtungen zeigen einen ähnlichen Verlauf der Wasseraufnahme bei beiden Korrosionsschutztests. Für die höhere Wasseraufnahme bzw. für den viel schnelleren Verlauf der Wasseraufnahme beim KTDT im Vergleich zum KTW ist die schnellere Diffusionsgeschwindigkeit aufgrund der höheren Temperaturbelastung und unterschiedlicher Konzentration des Gases im Raum verantwortlich, da im Gefäßinneren erhöhte Wasserdampfbelastung herrscht und außerhalb des Gefäßes Raumluft existiert.

Des weiteren liegen die Wassermoleküle infolge ihres Dipolcharakters im Wasser als dreidimensional vernetztes Gebilde vor, deren Größe mit ansteigender Temperatur abnimmt. Dies bedeutet, dass je kleiner die eindiffundierenden Moleküle sind, um so stärker ist die Absorption, da die Aufnahmefähigkeit steigt, wenn größere Poren vorhanden sind.

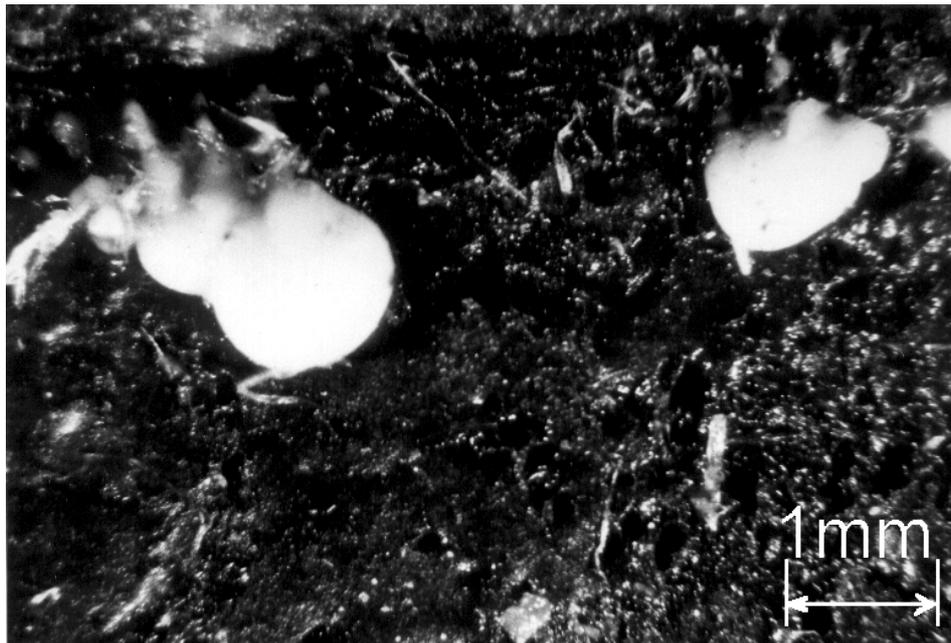
Ebenso gilt, dass Wasser in der Dampfphase bei etwa 100-fach kleinerer Viskosität beweglicher ist als Wasser in der flüssigen Phase und deshalb schneller und tiefer in enge Kapillaren mit steigender Temperatur eindringen kann /3/.



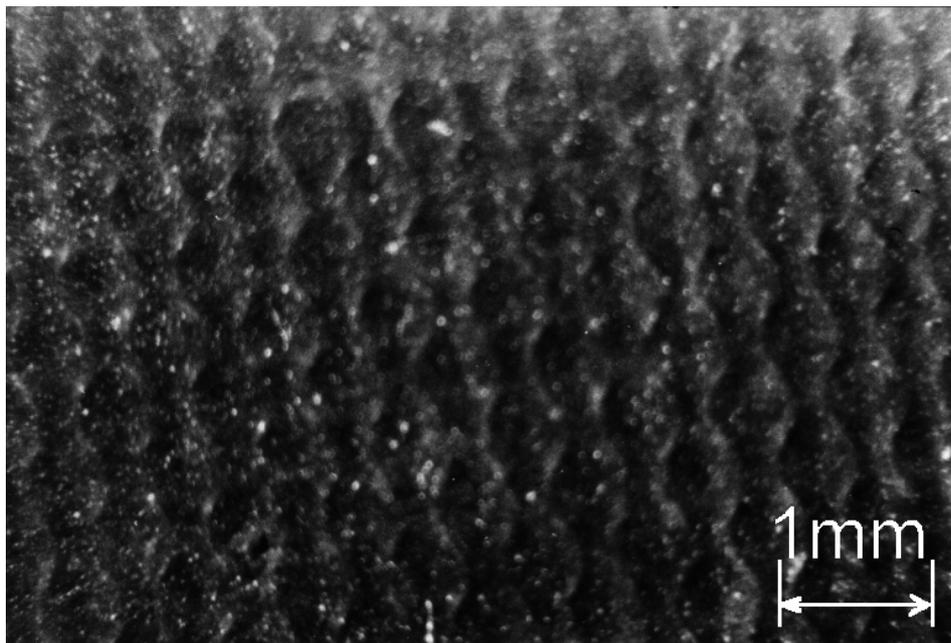
a) P1P



b) S1P



b) P3P



d) S4P

Bild 3-39: Beschichtungsoberflächen nach der Belastung durch KTDT

Im Bild 3-39 sind die Beschichtungsoberflächen nach der Belastung durch KTDT dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die schwefelvernetzten Beschichtungen (S1P und S4P) und die phenolharzvernetzte Festkautschukmischung (P1P) keinerlei Schädigungen an der Beschichtungsoberfläche durch diesen Korrosionsschutztest über den gemessenen Zeitraum durch lichtmikroskopische Aufnahmen nachzuweisen waren. Im krassen Gegensatz dazu weist das Beschichtungsmaterial P3P allerdings frühzeitig Schädigungen an der Beschichtungsoberfläche aufgrund von Blasenbildung bzw. deutlicher Entmischung auf.

Das Ausmaß der Schädigungen ist im Bild 3-39 c) dargestellt. Im Vergleich zum KTW sind hier die Entmischungserscheinungen sehr viel zeitiger bei gleichzeitig größeren Schädigungen im Beschichtungsmaterial zu verzeichnen. Das während des KTW noch in den Blasen eingeschlossene Material tritt jetzt an die Oberfläche und die Blasen platzen auf, so dass der Blaseninhalt austritt und auf der Beschichtungsoberfläche zu erkennen ist.

Diese Blasen sind auch schon im Ausgangsmaterial (Bild 3-23) zu erkennen. Dieses Beschichtungsmaterial weist nach der Belastung noch deutlichere Inhomogenitäten auf, welche nachfolgend näher analysiert werden. Dazu werden die Querschnitte der spachtelbaren Beschichtungen im Lichtmikroskop betrachtet.

Im Bild 3-40 sind deutliche Unterschiede im Querschnitt des Beschichtungsmaterials in Abhängigkeit vom gewählten Vernetzungsmittel nach der Belastung durch KTDT zu erkennen. Die Phasengrenzen des phenolharzvernetzten Beschichtungsmaterials zeigen sich bereits nach 20 Stunden Belastung durch KTDT. Diese sind nach einer wesentlich längeren Belastungszeit von 200 Stunden durch KTDT bei schwefelvernetztem Beschichtungsmaterial nicht nachweisbar. Aufgrund der unterschiedlichen Morphologie der Vulkanisate sind auch Unterschiede hinsichtlich der Beständigkeit dieser Gummi-Metall-Verbunde zu erwarten und zu erklären.

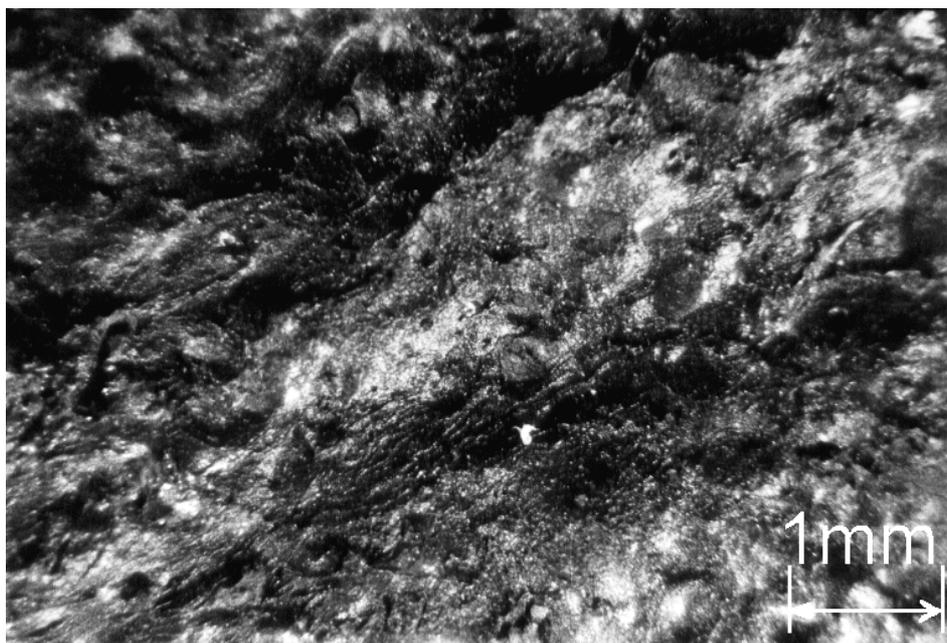
Ein heterogener Kautschukverschnitt (Bild 3-40 a) ist besser und schneller in der Lage auftreffende Moleküle zu absorbieren, welche durch das Beschichtungsmaterial durchdiffundieren können und somit zu einem schnellen Versagen der Beschichtung führen.

In dem homogenen Kautschukverschnitt nach der Schwefelvernetzung (Bild 3-40 b) findet eine bedeutend langsamere Adsorption und Diffusion von auftreffenden Molekülen statt, da der Transport absorbierter Moleküle nicht aufgrund von ausgeprägten Phasengrenzen, wie sie nach der Phenolharzvernetzung in dem deutlich heterogenen Vulkanisat vorliegen, beschleunigt werden kann.

Hinzu kommt, dass Schwefel hydrophoben Charakter besitzt, was dazu führt, dass in diesem Beschichtungsmaterial keine „Cluster formation“ stattfindet, was zu einer wesentlich besseren Beständigkeit hinsichtlich des Korrosionsschutzes führt.



a) P3P



b) S4P

Bild 3-40: Querschnitt der spachtelbaren Kautschukmischungen nach der Belastung durch KTDT

### 3.6.3 Vergleich zwischen den Korrosionsschutztests

#### 3.6.3.1 Wasseraufnahme der Gummi-Metall-Verbunde

Tabelle 3-8: Vergleich zwischen den Wasseraufnahmen der Gummi-Metall-Verbunde und der WDD der Beschichtungsmaterialien

Material	Wasseraufnahme KWT [g/m <sup>2</sup> *d]	Wasseraufnahme KTDT [g/m <sup>2</sup> *d]	WDD [g/m <sup>2</sup> *d]
P1P	0,03 ± 0,0074	0,13 ± 0,0067	0,3349 ± 0,0169
S1P	0,05 ± 0,0069	0,26 ± 0,0084	0,5567 ± 0,0142
P3P	0,11 ± 0,0980	2,07 ± 0,0035	0,5348 ± 0,0216
S4P	0,06 ± 0,0086	0,34 ± 0,0090	0,8042 ± 0,0112

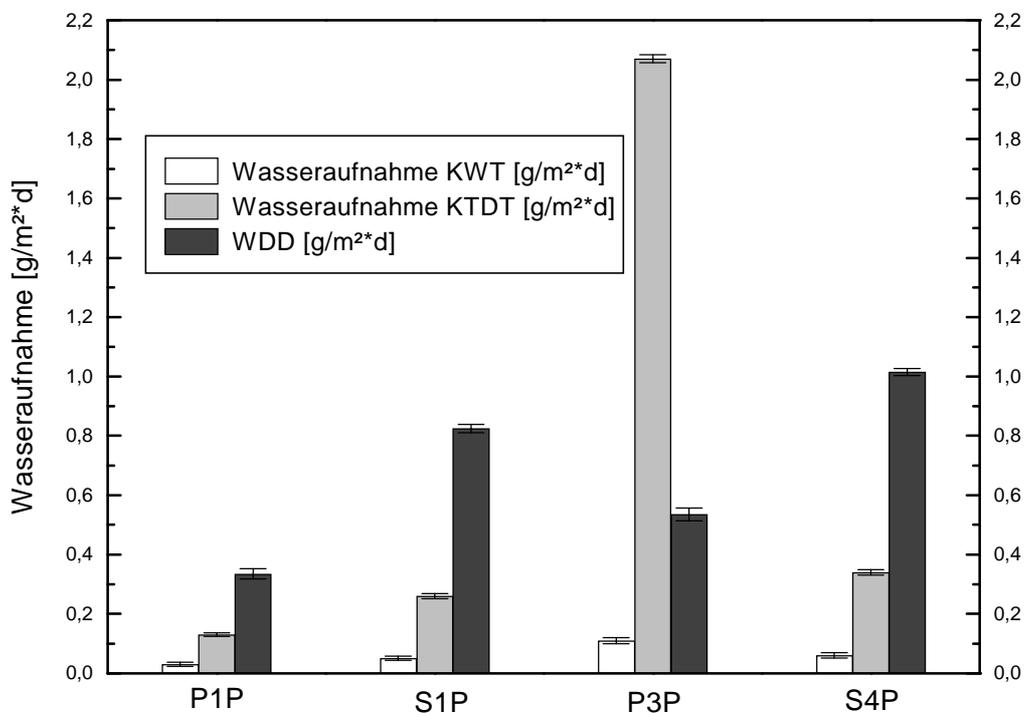


Bild 3-41: Korrelation zwischen der Wasseraufnahme der Gummi-Metall-Verbunde und der WDD der Vulkanisate

Aus Tabelle 3-8 und Bild 3-41 ist ersichtlich, dass die Wasseraufnahme der Gummi-Metall-Verbunde nicht mit der WDD der Vulkanisate korreliert. Dies ist auf den höheren Anteil an permeierenden Molekülen (z. B.: Wasser in der flüssigen Phase, Wasser in der Dampfphase, Sauerstoff) bei den Korrosionsschutztests der Gummi-Metall-Verbunde im Vergleich zur Bestimmung der WDD der Vulkanisate zurückzuführen.

Weitere Gründe für dieses kontroverse Verhalten sollen für spachtelbare Beschichtungsmaterialien herausgestellt werden. Einerseits weist die phenolharzvernetzte Gummierung (P3P) eine wesentlich niedrigere WDD auf, als die schwefelvernetzte

Gummierung (S4P). Andererseits tritt beim KTDT für die Gummierung der Zusammensetzung P3P eine starke Wasseraufnahme ein, wobei hingegen die Gummierung der Zusammensetzung S4P eine sehr niedrige Wasseraufnahme zeigt. Diese Unterschiede sind Auswirkungen des Vernetzungsmittels, der chemischen Kopplung und der Migration (Phasentrennung).

Phenolharzvernetzte Gummierungen besitzen aufgrund des polaren Charakters des Phenolharzes eine höhere Affinität zu flüssigem Wasser als der hydrophobe Schwefel und weisen eine heterogenere Phasenmorphologie auf, was zu einer deutlich höheren Wasseraufnahme führt. Hydrophile Gruppen pulverförmiger Mischungsbestandteile bilden Keimzellen für die Wassereinlagerung, so dass bei dieser Gummierung eine Wassereinlagerung in Form von „Cluster formation“ eintritt. Deshalb ist der sehr starke Anstieg bei der Wasseraufnahme im Vergleich zu den anderen Beschichtungen eingetreten.

Anhand dieser Ergebnisse wird klar, dass nicht möglich ist von den Ergebnissen hinsichtlich der Permeabilität eines Beschichtungsmaterials auf die Beständigkeit eines Gummi-Metall-Verbundes zu schließen. Es müssen zwei Richtungen der Beschichtungsprüfung erfolgen, um klare Aussagen zum Permeabilitätsverhalten des Beschichtungsmaterials als Gummi-Metall-Verbund treffen zu können. Einerseits müssen die Beschichtungsmaterialien selbst und andererseits die Beschichtung im Verbund charakterisiert werden, um klare Aussagen über das Verhalten eines Beschichtungsmaterials als Korrosionsschutzbeschichtung treffen zu können.

Für die vorliegende Arbeit bedeutet dies, dass anhand der vorliegenden Ergebnisse die schwefelvernetzte Kautschukmischung S4P in dem gemessenen Zeitraum und unter den gewählten Prüfbedingungen in etwa die gleiche Beständigkeit aufweist, wie eine zur Zeit im Korrosionsschutz für Metalle in Chemieanlagen eingesetzte Kautschukmischung. Um dieses Beschichtungsmaterial allerdings in der Praxis einsetzen zu können, muss es noch weiteren Korrosionsschutztests nahe den Betriebsbedingungen unterworfen werden.

### 3.6.3.2 Haftfestigkeit der Gummi-Metall-Verbunde

Die Bestimmung der Trennkraft von Elastomer-Metall-Verbindungen erfolgte an einer Zwick 1425 mit der Software Zwick 7005 in Anlehnung an die DIN 53531 Teil 1. Die dabei ermittelte Haftkraft ist die Höchstkraft, die beim Abschälen des Elastomers von der starren Platte eines Norm-Probekörpers unter einem Winkel von 90° auftritt mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 mm/min (Bild 3-42). Die Trennkraft ist die auf die Breite des Probekörpers bezogene Haftkraft. Als Probekörper wurden von jedem Verbund drei Elastomerstreifen von 25 mm Breite und 125 mm Länge eingesetzt, die jeweils mit einer Trägerplatte von 60 mm x 25 mm x 1,5 mm verbunden wurden und im Bereich der Trägerplatte eine Dicke von ca. 6 mm aufwiesen.

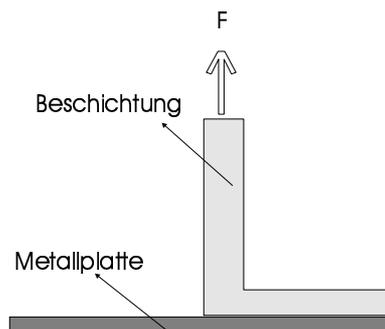


Bild 3-42: Anordnung der Probekörper zur Bestimmung der Haftkraft

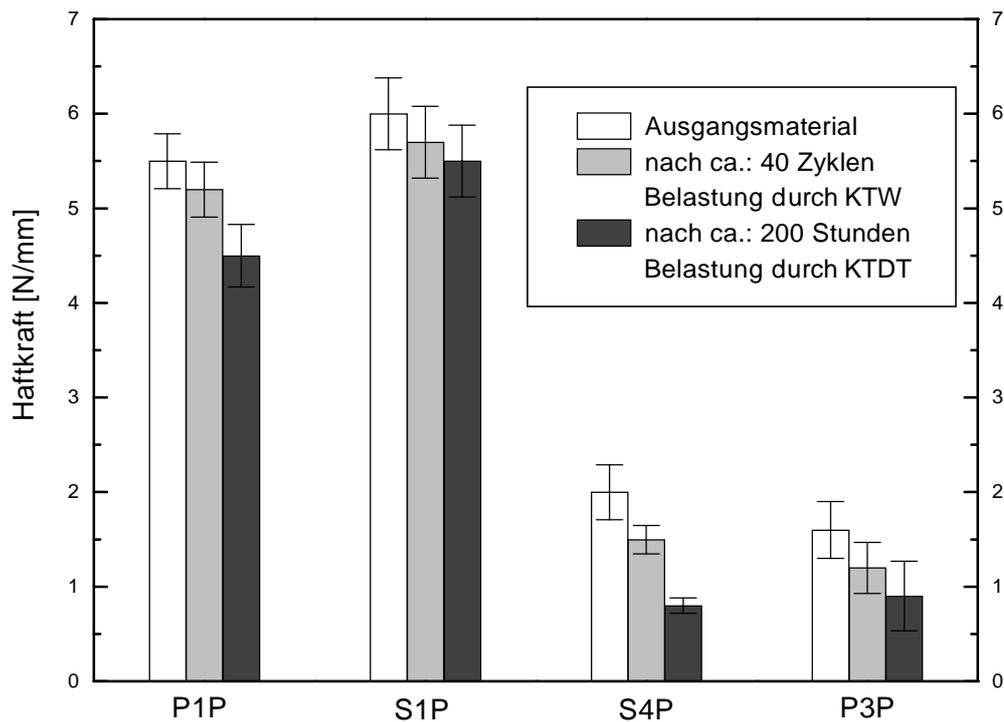


Bild 3-43: Haftfestigkeit der Gummi-Metall-Verbunde vor den Korrosionsschutztests und nach den Beanspruchungen durch KWT und KTDT

Anhand Bild 3-43 ist ersichtlich, dass durch die Korrosionsschutztests eine Verminderung der Haftkraft gegenüber dem unbelasteten Zustand eintritt. Die Abnahme der Haftkraft ist auf das Eindringen von Wasser und Sauerstoff in das Beschichtungsmaterial zurückzuführen.

Da beim KTDT die stärkste Wasseraufnahme erfolgte (Bild 3-41) ist demzufolge die Haftkraft bei allen Materialien am geringsten. Durch das Eindringen von Wasser oder Sauerstoff kommt es zu einer Quellung des Beschichtungsmaterials, was zu einer Verminderung der Haftfestigkeit führt.

Bei den spachtelbaren Beschichtungsmaterialien tritt eine deutliche Abnahme der gemessenen Parameter ein. Allerdings ist bei diesen Materialien nicht die Haftfestigkeit, sondern die Festigkeit innerhalb des Beschichtungsmaterials bestimmt worden. Die gemessene Verringerung der Haftkraft ergibt sich infolge der Änderung der Morphologie der Gummierung. Es tritt infolge der Belastung durch Korrosionsschutztests Phasentrennung, Quellung, Blasenbildung und Bildung von Wasserclustern ein, welche zu diesem deutlichen Abfall der Haftfestigkeit führen. Es trat bei den durchgeführten Trennversuchen immer ein Gummi-Gummi-Trennbild (d.h. kohäsives Versagen) auf, so dass sich zeigte, dass eine gute Haftung zwischen Haftmittel und Gummierung bei allen Gummi-Metall-Verbunden bestanden hat.

## 4 Zusammenfassung

Um die hohen Applikationskosten bei der Aufbringung kalandrierter Gummibahnen und gleichzeitig die Gefahr des Korrosionsangriffes unterhalb der Beschichtung (Blasenbildung) durch unterschiedliche Kräfteinwirkung beim Anrollen der Gummibahnen zu senken, wird in dieser Arbeit eine alternative Möglichkeit zum gleichmäßigeren Schichtauftrag der Deckschicht in Form einer Spachtelbeschichtung auf Kautschukbasis vorgestellt. In diesem Zusammenhang wird auf die Mischbarkeit von Kautschuken eingegangen und die Beeinflussung der Morphologie mehrphasiger Verschnitte durch den chemischen Aufbau und die Viskosität der Polymeren durch Zugabe von Phasenvermittlern diskutiert. Des Weiteren wird die Covernetzung von unterschiedlich aufgebauten Kautschukphasen vorgestellt und die Folgen der Morphologie und des erzeugten Netzwerkes der Vulkanisate auf die physikalischen Eigenschaften, besonders auf das Permeationsverhalten beurteilt.

Die Rezepturentwicklung der Korrosionsschutzbeschichtung erfolgte auf der Basis von Brombutylkautschuk. Dieser Kautschuk weist die geringste Gasdurchlässigkeit auf und bildet deshalb den Grundwerkstoff für einen Einsatz dieser Beschichtung als Korrosionsschutz gegen hochaggressive Medien. Anhand zahlreicher Untersuchungen wurde der Einfluss verschiedener Rezepturbestandteile (Weichmacher, polymerer Weichmacher, Füllstoff, Additive, Vernetzungsmittel) auf die Anwendung der Vulkanisate im Korrosionsschutz getestet.

Durch den Einsatz von naphthenischen Weichmachern in Kombination mit polymerem Weichmacher (flüssiger Butylkautschuk) wurde eine starke Viskositätsniedrigung der Kautschukmischungen erreicht. Somit können diese Mischungen kontinuierlich in Form von Spachteln oder Rakeln auf die vorbehandelten Metallwände appliziert werden. Geringe Anteile an naphthenischem Weichmacher bewirken eine bessere Verteilung des Füllstoffes im Kautschuk, da die polaren Anteile des Weichmachers mit den Füllstoffteilchen in Wechselwirkung treten /40, 42/. Hohe Anteile naphthenischen Weichmachers hingegen führen zu einer Beeinträchtigung der Permeationseigenschaften. Das bedeutet, dass ein hoher Weichmacheranteil zu einem beschleunigten Angriff aggressiver Medien führt, da ein Großteil des Weichmachers nicht mit in die Kautschukmatrix eingebunden wird.

Polymerer Weichmacher reagieren selbst während der Vulkanisation mit dem Polymeren. Sie werden demzufolge mit in die Kautschukmatrix eingebunden. Auf diese Weise verbessern sie das Verarbeitungsverhalten der Kautschukmischung bei gleichzeitiger Beibehaltung der chemischen Beständigkeit, da eingebundener Weichmacher durch angreifende Medien schwer herauszulösen ist /49, 132/. Jedoch treten zwischen dem polaren Brombutylkautschuk (Festkautschuk) und dem unpolaren Butylkautschuk (polymerem Weichmacher) Entmischungerscheinungen auf, die zu einer Beeinträchtigung der Permeationseigenschaften der Vulkanisate führen. Zur Zeit gibt es aber handelsübliche Alternative an polymeren Weichmachern, so dass als polymerer Emulgator ein trans-Polyoctenamer (TOR) eingesetzt wurde. Dies bedeutet, dass durch den Anteil an TOR die Morphologie der Vulkanisate stark beeinflusst werden kann, da dieser zu einer Verminderung der Grenzflächenspannung der eingesetzten Polymere führt. Es erfolgt zusätzlich eine thermische Stabilisierung der Kautschukmischungen hinsichtlich anschließender Verfahrensschritte, wie z.B. die Applikation der Gummierung über Spachteln. Die dazu notwendige niedrige Viskosität der Rohmischung wurde durch die gewählte Rezepturierung eingestellt.

Darüber hinaus wurden für diese Mischungszusammensetzungen verschiedene Vernetzungsmittel (Schwefel und Phenolharz) eingesetzt, welche hinsichtlich der er-

zeugten Phasenmorphologie (Nachweis über DMA und REM) bzw. der erreichten Permeabilitätseigenschaften (Bestimmung der WDD nach DIN 53122, Teil 1) untersucht wurden. Anhand der Korrelation zwischen berechneter Netzkettendichte und Diffusionskoeffizient für Vulkanisate wurde ein exponentieller Zusammenhang zwischen diesen Parametern für beide Vernetzungsmittel aufgezeigt. Schwefelvernetzte Vulkanisate weisen eine höhere WDD auf als vergleichbare phenolharzvernetzte Vulkanisate, welches auf den höheren Anteil hydrophiler Gruppen im Phenolharzes zurückzuführen ist. Diese können dann das Wasser in Form von „Cluster formation“ binden, was zu einer geringeren Permeationsrate gegenüber Wasserdampf führt, da die Wasserdiffusion durch solche Wasserschwämme erschwert wird. Anhand dieser Untersuchungen konnte eine Vorauswahl an Vulkanisaten mit geringen Permeabilitätseigenschaften getroffen werden, von denen dann Gummi-Metall-Verbunde hergestellt wurden.

Die Prüfung dieser Verbunde hinsichtlich Korrosionsschutzverhalten erfolgte durch Kondenswassertest nach DIN 50017 und mittels eines konzipierten Kochtopfdeckeltests. An den Beschichtungen wurde gravimetrisch die Wasseraufnahme während der Beanspruchung ermittelt und die Haftfestigkeit vor und nach der Belastung bestimmt.

Es wurde eine spachtelbare schwefelvernetzte Kautschukmischung hergestellt, die unter den getesteten Bedingungen und Zeiträumen eine in etwa gleiche Beständigkeit aufweist, wie eine zur Zeit als Korrosionsschutz eingesetzte Beschichtung auf Brombutylkautschukbasis. Phenolharzvernetzte Beschichtungsmaterialien wiesen aufgrund ihres sehr heterogenen Kautschukverschnittes und der höheren Absorptionsneigung gegenüber flüssigem Wasser während der Korrosionsschutztests ein sehr schnelles Versagen des Beschichtungsmaterials in Form von Blasenbildung auf.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse, besonders hinsichtlich des Permeabilitätsverhaltens phenolharzvernetzter Kautschukmischungen, konnte gezeigt werden, dass die Wasseraufnahme der Gummi-Metall-Verbunde unabhängig von der WDD der Vulkanisate verläuft. Deshalb ist es außerordentlich wichtig im Hinblick auf die Anwendung eines Beschichtungsmaterials die Eigenschaften des Verbundsystems genau zu analysieren, da sich diese nicht additiv aus den Eigenschaften der Komponenten ergeben müssen.

## 5 Summary

In order to reduce the cost of installation when applying calandered rubber sheet and simultaneously to prevent the blistering and the subsequent danger of attack through corrosion beneath the coating, through different applied pressures when rolling the rubber sheet, it would be endeavoured to introduce the application of an alternative possibility of a rubber lining in the form of a trowelled coating.

In that context the miscibility of different rubbers is investigated and the influence of the chemical constitution and the viscosity of the polymers on the morphology of multi phase blends by means of compatibility agents is discussed. Furthermore, the crosslinking of differently composed rubber phases is introduced and the consequences of the morphology of the resulting network of the vulcanizate on the physical properties especially the permeability are estimated.

The development of the recipe of the coating for protection against corrosion are based on Bromine butyl rubber. As this rubber shows the lowest gas diffusion properties it recommends itself as the best basic material to be used as a coating against highly aggressive medium. Owing to the many investigations when testing the influence of different components of a recipe (softener, polymer softener, filler, additive, crosslinking agents) of the application the vulcanizates in the protection against corrosion. Through the use of naphthene softeners in combination with polymer softener (liquid butyl rubber) results in a considerable lowering of the viscosity of the raw rubber mixture. In this way, it is possible to continuously trowel apply with a spatula or coating knife on the pre-prepared metal wall. Lower quantities of naphthene softeners enable a good distribution of the filler within the rubber, because the polarisation of the softener when interacting with the filler particles /40, 42/. High amounts of naphthene softeners on the other hand lead to a reduction of the permeability. It means, that a high share of softener leads to the acceleration of attack through aggressive mediums, as large parts of the softener cannot integrate into the rubber matrix. Polymer softeners have the possibility to self react with the polymer during the vulcanization, therefore integrating into the rubber matrix. In this way, it improves the process behavior of the rubber compound by simultaneously upholding the chemical resistance, thereby integrating softener through attack mediums heavy leave out /49, 132/. Therefore causing integration problems between the polar Bromine butyl rubber (solid rubber) and the unpolar butyl rubber (polymer softener) which lead to a reduction in the permeation properties between the vulkanizates.

In the moment there are but not commercial alternatives to polymeric softeners a trans-polyoctenamer (TOR) can be used as a polymer emulsifier. It means, that through a part of TOR, the morphology of the vulcanizates can be greatly influenced, thus leading to a decrease in the interfacial tension of the insert polymers. Additionally this follows a thermal stabilization of the rubber compounds, in reference to the resulting steps in the process, which as an example of the rubber compound with coating knife. For this the required lower viscosity of the raw compound is adjusted by selected recipe.

In addition, different crosslinking agents (sulphur or phenolic resin) are added to these compounds which would be investigated for its produced morphology (prove about DMA and REM) and hence its permeability (determination the water vapour permeability on DIN 53122, part 1). Due to the correlation between the calculated crosslinking density and coefficient of diffusion for vulcanizates, a linear connection is shown between these parameters for both crosslinking agents. The sulphur vulcanizates show a higher water vapour permeability as the phenolic resin vulcanizate,

which can be the result of a higher share of hydrophilic groups in the phenolic resin. These can then bind the water in the form of cluster formation which lends to a lower permeation rate compared to the steam, because the water diffusion is made difficult by such swarms of water. Based on these tests, a pre-selection of vulcanization with less permeability can be made, from which the rubber to metal bond can be produced.

The tests of these bonding with regards to the protection from corrosion behavior is achieved through the condensed water test according to DIN 50017 and using a conceptual saucepan covertest. The water absorption during the exposure would be determined on these coating gravimetrically and the adhesive strength before and after loading. A knifing filler coating by crosslinking sulfur rubber compound was produced, which under the testing conditions and periods of time, a nearly similar resistance was shown as to the protection against corrosion of a coating of basis from Bromine butyl rubber. Phenolic resin crosslinking coatings showed a higher absorption tendency compared with liquid water during the corrosion test on account of their very heterogenous rubber blend whereas during the corrosion protection tests a very rapid failure of the coatings through blistering.

Based on the results seen, particularly as regards the permeability behavior of the phenolic resin crosslinking rubber compounds, it can be shown, that the absorption of water from the rubber-metal-composites is independent of the water vapour permeability of the vulcanizates. It is therefore of remarkable importance that in the application of a coating, the properties of the blending system are analysed, as these properties must make no additive on the properties of the components.

## 6 Literaturverzeichnis

- /1/ G. H. Wagner: „Rauchgasentschwefelung - eine Herausforderung an die Werkstofftechnik“, Werkstoffe und Korrosion 40 (1989) S. 703-715
- /2/ Patent DE 3116887 A1: „Oberflächenschutz durch Auftragen von flüssigem Kautschuk“, Bayer AG Leverkusen (1982)
- /3/ J. Ruf: „Organischer Metallschutz“, Vincentz Verlag Hannover, (1993)
- /4/ J. Fenner, D. Schedlitzki: „Gummierungen als Korrosionsschutz in REA (Teil 2)“, VGB Kraftwerkstechnik 73 (1993) S. 544-550
- /5/ H. Gräfen: „Verwendung nichtmetallischer Werkstoffe zur Verringerung von Korrosionsschäden“, Werkstoffe und Korrosion 30 (1979) S.297-307
- /6/ D. Grimme, J. Krüger: „Korrosionsschutz durch Beschichtungen und Überzüge auf Metallen neue und bewährte Verfahren für Konstruktion und Fertigung“, WEKA Verlag Augsburg (1995)
- /7/ D. Beiersdorf: „Wäßrige Gummi-Metall-Haftmittel als Alternative zu lösemittelhaltigen Systemen“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 44 (1991) S. 674-678
- /8/ E. Lasarjanz: „Eine verbesserte Technologie für die Herstellung von Butylkautschuklatex“, Plaste und Kautschuk 13 (1996) S. 355-356
- /9/ A. Zosel: „Mechanical properties of films from polymer latices“, Polymers for Advanced Technologies 6 (1994) S. 263-269
- /10/ C. Bohlmann, M. Hölzgen, W. Geis, P. Quirnbach: „Setting the Plasticity Using Various Additive Systems“, Ceramic forum international 75 (1998) S. 40-44
- /11/ D. Stoye: „Paints, Coatings and Solvents“, VCH Weinheim (1993)
- /12/ U. Peters: „Korrosionsschutz durch organische Beschichtungen“, Carl Hanser Verlag München Wien (1994)
- /13/ J. Schnetger: „Lexikon der Kautschuktechnologie“, Hüthig Buch Verlag Heidelberg (1991)
- /14/ K.-H. van Oeteren: „Korrosionsschutz durch Beschichtungsstoffe: Band 1 und 2“, Carl Hanser Verlag München Wien (1980)
- /15/ G. Spindler: „Industrieller Oberflächenschutz in der Steinkohle-Rauchgasentschwefelung - Langzeiterfahrungen mit elastomeren Werkstoffen“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 45 (1992) S. 982-984
- /16/ R. Rimaneck: „Vorbehandlung der Werkstücke“, Carbon Oberflächenschutz GmbH Prospektmaterialien (1994)
- /17/ L. Klein: „Reinigung und Vorbehandlung von Metalloberflächen und Gummi“, Gummi Asbest Kunststoffe 48 (1995) S. 298-305
- /18/ D. J. Bonfiglio: „Adhesion troubleshooting in molded rubber products“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 38 (1985) S. 105-107
- /19/ G. Klement: „Gummi/Metall-Bindung - Untersuchung der Grenzfläche Metall/Bindemittel“, Gummi Asbest Kunststoffe 5 (1971) S. 430-444
- /20/ G. Klement: „Einfluß der Metallvorbehandlungsverfahren auf die Gummi-Metall-Bindung“, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 20 (1967) S. 462-465
- /21/ G. Busse: „Verkleben von Oberflächenschutzwerkstoffen aus Gummi auf metallischen Untergründen“, Gummi Asbest Kunststoffe 47 (1994) S. 797-804
- /22/ C. H. Nitzsche: Haftung von Kautschuk an Metalle und Kunststoffe - Einflüsse durch Werkstoffe, deren Form und Oberflächenbehandlung“ Kautschuk Gummi Kunststoffe 36 (1983) S. 572-576

- /23/ H. Fink: „Molekularstruktur und Haftfestigkeit organischer Schutzschichten“, Plaste und Kautschuk, 19 (1972) S. 298-300
- /24/ R.N. Özelli: „Abhängigkeit der Gummi/Metall-Haftung von Haftmittel-Polymeren“, Gummi Asbest Kunststoffe 41 (1988) S. 620-624
- /25/ C. Bischof: „Haftvermittler für die Polymerbeschichtung von Metallen - ein Überblick“, Plaste und Kautschuk 34 (1987) S. 215-217
- /26/ G. Klement, H. Scheer, W. Wirtz: „Bindung von rußgefülltem Naturkautschuk an Stahl in Abhängigkeit von Vulkanisationssystem und Wärmeübergang“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 24 (1971) S. 160-167
- /27/ C. H. Nitzsche: „Einfluß des Vulkanisationsgrades auf die Gummi-Metall-Bindung“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 24 (1971) S. 651-654
- /28/ J. Boehnert: „Anwendung von Kautschuk im Oberflächenschutz“ Kautschuk Gummi Kunststoffe 33 (1980) S. 95-100
- /29/ Bayer Handbuch für die Gummi-Industrie, 2. Auflage (1991)
- /30/ Bayer AG: „Butylkautschuk im medizinischen Sektor“, Technisches Informationsmaterial (1992)
- /31/ E. W. Laue: „Der Aufbau von Mischungen auf Basis von Brom- und Chlorbutylkautschuk“, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 22 (1969) S 565-575
- /32/ Bayer AG: „Isobuten-Isopren-Kautschuke von Bayer“, Technisches Informationsmaterial (1993)
- /33/ Bayer AG: Manual for the Rubber Industry Kapitel 9.3
- /34/ Bayer AG: „Butyl and halobutyl compounding guide for non-tyre applications“, KA 34-166 Band 12 (1992)
- /35/ E. M. Dannenberg: „Füllstoffe für Kautschuk - ein Überblick“, Gummi Asbest Kunststoffe 41 (1988) S. 211-218
- /36/ Römpf: „Chemie Lexikon“ Georg Thieme Verlag (1990)
- /37/ G. Schmitt, D. Kuron: „Korrosion in Abgasreinigungsanlagen und Schornsteinen“, Schriftenreihe der AG Korrosion e.V. (1993)
- /38/ G. J. van Amerongen: „Der Einfluß von Füllstoffen auf die Gasdurchlässigkeit von Kautschuk“, Kautschuk und Gummi 7 (1954) S. WT132-WT137
- /39/ BP Oiltech GmbH: Produktdatenblatt Enerthene 1849-1 (1997)
- /40/ G. Hofmann: „Einige Grundsätze der Weichmachung der Kautschuke“, Plaste und Kautschuk 2 (1955) S. 230-235
- /41/ R. Wommelsdorff: „Prozeßöle als Mineralölweichmacher in Kautschukmischungen“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 41 (1988) S. 248-253
- /42/ J. Williams: „The Effect of Softeners in Rubber“, Rubber Chemistry Technology 26 (1953) S. 152-155
- /43/ W. Hofmann: „Kautschukchemikalien und -zuschlagstoffe“, Kunststoffe 80 (1990) S. 267-270
- /44/ B. Menzel: „Weichmacher“, Kunststoffe 86 (1996) S. 992-996
- /45/ S. Affolter: „Elastomere: schwefel- oder peroxidvernetzt“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 50 (1997) S. 216-225
- /46/ W. Hofmann: „Rubber Technology Handbook“ Hanser Publishers (1989)
- /47/ G. Angermann: „Roh- und Hilfsstoffe in der Gummiindustrie“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1968)
- /48/ N. P. Cheremisinoff: „Elastomer Technology Handbook“, New Jersey (1993)
- /49/ W. Kleemann: „Einführung in die Rezepturenentwicklung“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1966)
- /50/ Bayer AG: Technische Information KA-FK-0177d/01/04.97 S. 4-13
- /51/ A. Giller: „Phenolharze als Vulkanisationsmittel“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 14 (1961) S. WT201-WT207

- /52/ T. Volintiru: „Cure kinetics of butyl rubber with Alkylphenol-Formaldehyd-Resin“, International Rubber Conference Kiev (1978)
- /53/ K. Hultsch: „Chemie der Phenolharze“, Berlin (1950)
- /54/ S. van der Meer: „The vulcanization of rubber with phenol formaldehyde derivatives“, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 63 (1944) S. 147-169
- /55/ N. K. Dutte: „Influenced of curing systems on the properties of brombutyl rubber“, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 43 (1990) S. 880-882
- /56/ A. Giller: „Die Vulkanisation durch Phenolharze als Ionen-Kettenreaktion“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 19 (1966) S. 188-197
- /57/ A. Giller: „Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Harzvulkanisation“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 17 (1964) S. 174-180
- /58/ G. Ivan: „A new activation system for resin curing of butyl rubber“, Acta Polymerica 39 (1988) S. 647-651
- /59/ H. Gräfen: „Verwendung nichtmetallischer Werkstoffe zur Verringerung von Korrosionsschäden“, Werkstoffe und Korrosion 30 (1979) S. 297-307
- /60/ B. Gibbesch: „Bewertung der Produktkonstanz bei der Vulkanisation von Gummibahnen für den Korrosionsschutz“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 48 (1995) S. 735-741
- /61/ N. Schmidt: „Schwefelvulkanisation von Modellolefinen und Netzwerkanalyse von Kautschukvulkanisaten“, Dissertation Universität Köln (1995)
- /62/ H. Gräfen: „Die Praxis des Korrosionsschutzes“ Expert Verlag Grafenau (1981)
- /63/ P. - H. Effertz: „Applikationsfehler und Prüfung von Glasflake-Kunstharz-Beschichtungen“, Allianz-Berichte für Betriebstechnik und Schadensverhütung Nr. 25 (1992) S. 25-30
- /64/ D. Steinmetz, R. Weber: „Eigungskriterien für die Auswahl von organischen Beschichtungen im schweren Korrosionsschutz“; Korrosion in Abgasreinigungsanlagen und Schornsteinen: Tagungshandbuch der AG Korrosion Bonn (1993) Schriftenreihe der AG Korrosion e.V. S. 189-213
- /65/ W. Holzmüller, K. Altenburg: „Physik der Kunststoffe“, Akademie - Verlag Berlin (1961)
- /66/ J. Comyn: „Polymer permeability“, Elsevier applied science publishers ltd. (1985)
- /67/ G. Adam, J. Jung: „Eine neue Methode zur Bestimmung der Diffusions- und Permeationskoeffizienten von Elastomeren“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 43 (1990) S. 1067-1070
- /68/ W. Beckmann: „Gasdurchlässigkeit von Elastomeren“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 44 (1991) S. 323-329
- /69/ P. E. Cassidy, T. M. Aminabhavi: „Water permeation through elastomers and plastics“, Rubber chemistry and technology 56 (1983) S. 594-618
- /70/ A. Hausmann: „Untersuchungen zur Methodik der Qualifizierung und Eigenschaftsoptimierung organischer Korrosionsschutzbeschichtungen für den Einsatz in Rauchgasabzugsanlagen“, Dissertation Aachen (1994)
- /71/ D. Gaudig, D. Dietz, N. Quaiser: „Permeationsverhalten von Plastwerkstoffen: Kennwerte über die Durchlässigkeit von Plastwerkstoffen gegenüber Flüssigkeiten, Gasen und Dämpfen“ Dresden (1969)
- /72/ H. Batzer: „Chemie der Polymere“; Band 1: „Chemie und Physik“, Stuttgart (1985)
- /73/ S. R. Natti: „Formeln der Kunststofftechnik“ Wien (1989)
- /74/ G. Allen: „Comprehensive polymer science“ Pergamon Press (1989)

- /75/ H. A. Daynes: „The process of diffusion through a rubber membrane“, Proceedings of the royal society of london 97 (1920) S. 286-307
- /76/ B. H. Shivaputrapa, T. M. Aminabhavi: „Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes. VIII. Elastomers versus monocyclic aromatic liquids“, Journal of Applied Polymer Science 46 (1992) S. 725-732
- /77/ M. W. Fitch, W. J. Koros, R. L. Nolen: „Permeation of several gases through elastomers with emphasis on the deuterium / hydrogen pair“, Journal of applied polymer science 47 (1993) S. 1033-1046
- /78/ R. Kosiyanon, R. McGregor: „Free volume theory of diffusion: Method of predicting activation energies of diffusion for gases in elastomers“, Journal of applied polymer science 26 (1981) S. 629-641
- /79/ F. Bueche: „Segmental mobility of polymers near their glass temperature“, The journal of chemical physics 21 (1953) S. 1850-1855
- /80/ M. H. Cohen, D. Turnbull: „Molecular transport in liquids and glasses“, The journal of chemical physics 31 (1959) S. 1164-1169
- /81/ R. M. Barrer: „Some properties of diffusion coefficients in polymers“, Journal of physical chemistry 61 (1957) S. 178-189
- /82/ A. T. di Benedetto, D. R. Paul: „An interpretation of gaseous diffusion through polymers using fluctuation theory“, Journal of polymer science: Part A 2 (1964) S. 1001-1015
- /83/ A. Bouhroum: „Untersuchungen zur Durchlässigkeit von Phenolharz-Beschichtungsfilm“, Erdöl und Kohle Erdgas 46 (1993) S. 229-233
- /84/ E. Krieg: „Diffusion und Einwirkung von Schwefeldioxid auf organische Beschichtungen“ Dissertation Universität Stuttgart (1986)
- /85/ W. Funke: „Über die Einwirkung von Wasser auf Anstrichfilme“, Werkstoffe und Korrosion 20 (1969) S. 12-19
- /86/ B. Vollmert: „Grundriss der makromolekularen Chemie: Makromolekulare Aggregatzustände“, Vollmert-Verlag Karlsruhe (1988)
- /87/ Gnamm, Fuchs: „Lösemittel und Weichmachungsmittel“ Verlag Stuttgart (1980)
- /88/ B. Pieper: „Quellung, Diffusion und Deformation in gefüllten Netzwerken“, Dissertation Mainz (1991)
- /89/ G. Rehage: „Polymere“, Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere 196 (1964) S. 97-125
- /90/ G. J. van Amerongen: „Diffusion in elastomers“, Rubber chemistry and technology 37 1964 S. 1065-1152
- /91/ B. Saville, A. A. Watson: „Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks“, Rubber Chemistry Technology 40 (1967) S. 100-148
- /92/ J. E. Mark: „Physical properties of polymers“, Baltimore (1993)
- /93/ M. Klüppel: „Network structure and mechanical properties of elastomers“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 46 (1993) S. 197-203
- /94/ J. Kelm, K. Tobisch: „Vergleichende Untersuchungen zur Netzstellendichte an Elastomeren“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 51 (1998) S. 364-369
- /95/ P. S. Brown, M. J. R. Loadman: „Applications of FT-NMR to crosslink density determinations in natural rubber blend vulcanizates“, Rubber Chemistry Technology 65 (1992) S. 744-765
- /96/ W. Gronski, H. Hasenbühl: „High resolution solid state <sup>13</sup>C NMR studies of the crosslink structure in accelerated sulfur vulcanized natural rubber“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 44 (1991) S. 119-123
- /97/ O. Lorenz, C. R. Parks: „The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber“, Journal of polymer science Vol. L (1961) S. 299-312

- /98/ D. W. van Krevelen: „Properties of polymers“, Elsevier New York (1990)
- /99/ Casper: "Struktur und Eigenschaften von Mehrphasensystemen" (1976)
- /100/ C. J. Sheehan, A. L. Bisio: „Polymer/Solvent interaction parameters“, Rubber Chemistry and Technology 39 (1966) S. 149-192
- /101/ G. Kraus: „Swelling of filler-reinforced vulcanizates“, Rubber Chemistry Technology 37 (1967) S. 6-13
- /102/ G. Kraus: „Degree of cure in filler-reinforced vulcanizates by the swelling-method“, Rubber World 135 (1956) S. 67-73
- /103/ D. J. Williams: „Polymer science and engineering“, New Jersey (1971)
- /104/ P. J. Flory, J. Rehner: „Statistical mechanics of cross-linked polymer networks: II. Swelling“, The Journal of chemical physics 11 (1943) S. 521-526
- /105/ W. Kuhn, F. Grün: „Beziehung zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe“, Kolloid-Zeitschrift 101 (1942) S. 248-262
- /106/ P. J. Flory: „Principles of polymer chemistry“ Cornell University (1992)
- /107/ R. S. Lenk: „Rheologie der Kunststoffe“, Carl Hanser Verlag (1971)
- /108/ B.N. Dinzburg, I. Elgin: „Determination of network concentration of filled hydrogenated nitrile rubber of different saturation“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 52 (1999) S. 413-419
- /109/ R. H. Schuster: „Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen und Füllstofftransfer in Verschnitten“, Gummi Fasern Kunststoffe 49 (1996) S. 816-825
- /110/ N. M. Mathew, A. K. Bhowmick: „Chemical and scanning electron microscopy studies on fatigue failure of natural rubber vulcanizates“, Rubber Chemistry Technology, 55 (1982) S. 51-61
- /111/ M. Porter: „Structural characterization of filled vulcanisates part 1. Determination of the concentration of chemical crosslinks in natural rubber vulcanisates containing high abrasion furnace black“, Rubber Chemistry and Technology 40 (1967) S. 866-882
- /112/ F. de Candia, L. Gargani, A. Renzulli: „Transport properties of filled elastomeric networks“, Journal of Applied Polymer Science 41 (1990) S. 955-964
- /113/ T. M. Aminabhavi, R. S. Khinnavar, R. H. Balundgi: „Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes. VII: Elastomers versus acetic acid and dichloroacetic acid“, Polymer Plast. Technology Engineering 33 (1994) S. 13-21
- /114/ J. Fenner, D. Schedlitzki: „Gummierungen als Korrosionsschutz in REA (Teil 1)“, VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991) S. 916-920
- /115/ O. Willmes: „Strukturuntersuchungen an betriebsbelasteten Beschichtungen und Gummierungen in REA“, VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990) S. 165-173
- /116/ A. Möllmann: „Betriebserfahrungen mit Innengummierungen und Beschichtungen in Rauchgaswäschern und Reingaskanälen“, VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990) S. 77-87
- /117/ O. Willmes, W. Glaser: „Materialangriff an Gummierungen und Beschichtungen“, VGB Kraftwerkstechnik 69 (1989) S. 805-822
- /118/ A. Möllmann, D. Lacour: „Überwachung von organischen Korrosionsschutzsystemen in REA zur Abschätzung der Restlebensdauer“, VGB Kraftwerkstechnik 73 (1993) S. 153-159
- /119/ S. Subat, St. Augustin: „Diffusion von Wasserdampf in polymeren Auskleidungsstoffen, insbesondere Gummierungen“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 50 (1997) S. 852-856
- /120/ P. Kresse: „Mikrostruktur von Anstrichfilmen und ihr Zusammenhang mit Korrosionsschutzeigenschaften“, Farbe und Lack 80 (1974) S. 817-831

- /121/ G. J. Briggs, D. C. Edwards: „Water absorption of elastomers“; Rubber Chemistry and Technology 36 (1963) S. 621-641
- /122/ D. Rolle: „Quellung und Wassersorption von CR“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 51 (1998) S. 678-685
- /123/ K. Baumann: „Wasserdampfdurchlässigkeit von Anstrichen und Anstrichsystemen“, Plaste und Kautschuk 19 (1972) S. 455-461
- /124/ Produktinformation der Firma Hermann Ter Hell & Co GmbH mit Sitz in Hamburg: „Elastomers: Technical specifications“
- /125/ Produktinformation der Firma Hüls AG: „Ein Kautschuk mit ungewöhnlichen Eigenschaften: Vestenamer = trans-Polyoctenamer“ (1991)
- /126/ Produktinformation der Firma Degussa AG
- /127/ S. Boström: „Kautschuk-Handbuch“, Band 2 Berliner Union Stuttgart (1960)
- /128/ R. H. Schuster: „Verträglichkeit von Kautschuken in Verschnitten: Teil 1“, Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e.V. (1992)
- /129/ J. Lohmar, K. Meyer: „Examples of „intrinsically“ and „extrinsically“ determined phase morphologies in polymer alloys“, Makromolekulare Chemie Macromolecules symposia 16 (1988) S. 161-173
- /130/ R. H. Schuster: „Beziehung zwischen Verschnittmorphologie und physikalischen Eigenschaften von Elastomeren“, Gummi Fasern Kunststoffe 49 (1996) S. 966-974
- /131/ E. Haberstroh: „Synthese von Polyoctenamer mittels reaktiver Extrusion“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 52 (1999) S. 185-187
- /132/ R. H. Schuster: „Verträglichkeit von Kautschuken in Verschnitten: Teil 2“, Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e.V. (1992)
- /133/ S. Boström: „Kautschuk-Handbuch“ Band 4 Verlag Berliner Union Stuttgart (1961)
- /134/ R.H. Schuster, G. Thielen, M.L. Hallensleben: „Löslichkeit und Verteilung von Kohlenwasserstoff-Modellharzen in Kautschukverschnitten“ Kautschuk Gummi Kunststoffe 44 (1991) S. 232-235
- /135/ Autorenkollektiv: „Prüfung hochpolymerer Werkstoffe“, Leipzig (1977)
- /136/ A. Hanke, S. Ilisch, Sl. Marinow: „Permeabilität von Gummierungen“ Technomer `99 Fachbeiträge Band 1; Chemnitz
- /137/ H. Batzer: „Chemie der Polymere“, Bd. 1: „Chemie und Physik“, Stuttgart (1985)
- /138/ K.H. Nordsiek: „Die T<sub>G</sub>-Beziehung - Grundlagen und Bedeutung für die Kautschuktechnologie“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 1986 (39), S.599-611
- /139/ A. Hanke, Sl. Marinow: „Struktur-Eigenschaftskorrelationen und Permeabilität von Gummierungen“, Kautschuk Gummi Kunststoffe, im Druck

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1997 bis Januar 2000 am Fachbereich Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Sl. Marinow danke ich herzlich für die interessante und praxisnahe Themenstellung und die großzügige Gewährung ausgezeichnete Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Leps möchte ich für die stets freundliche und hilfreiche Unterstützung außerordentlich danken.

Frau Dr. E. Dayss, Frau S. Ilisch von der MLU Halle und Dr. D. Rolle von der Wagu Gummitechnik Warstein danke ich insbesondere für die äußerst hilfreichen Diskussionen bei der Interpretation der Ergebnisse.

Frau M. Pogert, Frau Y. Schwarz, Frau G. Kittell, Frau D. Redel und Frau U. Mittag ein spezielles Dankeschön für die gewährte Unterstützung bei der Durchführung experimenteller Arbeiten.

Herrn Dr. J. Trempler und Frau C. Becker gilt mein herzlicher Dank für die mikroskopischen Aufnahmen.

Der Firma Tip Top Stahlgruber in Wittenberg, insbesondere Herrn J. Köhler, möchte ich für die Vorbehandlung der Metallbleche und für die Durchführung der Haftfestigkeitsuntersuchungen danken.

Ein großes Dankeschön geht an das IKTR in Weißandt-Göolzau, insbesondere an Frau Dr. A. Weinkauf für die Unterstützung bei der Bestimmung der Viskosität und bei der Klärung chemischer Fragen, insbesondere der Phenolharzvernetzung von BIIR.

Meinem Mann Göran möchte ich besonders für seine Computer-, Word-, Origin- und nicht zuletzt physikalischen Ratschläge zu den vielen gestellten Fragen danken. Des Weiteren gilt mein Dank allen in der vorliegenden Arbeit genannten Firmen, die durch die kostenlose Bereitstellung des Probenmaterials zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Für die Finanzierung dieser Arbeit durch ein Stipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz des Landes Sachsen-Anhalt (GradFG GVBl. LSA Nr. 21/1992) möchte ich ebenfalls danken.

## Lebenslauf

**Name:** Andrea Hanke geb. Schwarz  
**Geburtsdatum:** 22.03.1970  
**Geburtsort:** Lutherstadt Wittenberg  
**Adresse:** William-Zipperer-Str. 96  
04179 Leipzig  
**Staatsangehörigkeit:** deutsch  
**Familienstand:** verheiratet  
**Schulbildung:** 1976 bis 1986  
Polytechnische Oberschule „Erich Weinert“  
in Wittenberg  
1986 bis 1988  
Erweiterte Oberschule „Lucas Cranach“ in Wittenberg  
Abschluss der Reifeprüfung mit dem Prädikat „gut“  
**Praktische Tätigkeiten:** 1988 bis 1989  
Praktikum zur Studienvorbereitung im  
VEB „Gummiwerke Elbe“ in Wittenberg  
**Universitäre Ausbildung:** WS 1989  
Immatrikulation an der TH Merseburg  
ab WS 1992  
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
23. 11. 1995  
Abschluss der Diplomprüfung in der Fachrichtung  
Kunststofftechnik mit dem Prädikat „gut“  
**wissenschaftliche Tätigkeit:** April 1997 bis Januar 2000  
Doktorandin an der Martin-Luther-Universität Halle-  
Wittenberg  
seit Februar 2000  
wissenschaftliche Mitarbeiterin am  
Kunststoffzentrum in Leipzig

## Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation selbständig nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Literatur und in der Danksagung genannten Personen, Firmen und Institutionen verfasst habe.

.....

A. Hanke