

Zusammenfassung
IGF-Vorhaben-Nr.: 17073 N

**Verbesserung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Elastomere durch
partielle chemische Vernetzung**

Dr. Roland Klein, Michael Matecki
Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe,
Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt

Ausgangssituation:

Thermoplastische Elastomere ersetzen zunehmend in weiten Bereichen klassische Vulkanisate und Weich-PVC, wo dieses aufgrund seiner Weichmacher unerwünscht ist. Den Vorteilen der Thermoplastischen Elastomere, wie die thermoplastische Verarbeitbarkeit und Rezyklierbarkeit stehen jedoch auch Nachteile gegenüber, die weiterhin den Einsatz der TPE einschränken. Hierzu gehören eine verminderte Medienresistenz im Vergleich zu chemisch vulkanisierten Elastomeren aber auch verminderte Rückstellkräfte bei starker Dehnung und ein Kriechen unter dauerhaftem Druck.

Diesem viskoelastischen Verhalten zu begegnen, war Thema dieses Projektes. Der Ansatz war eine partielle Vernetzung der Weichphase, die bei SEBS aus einem Ethylen-Butylen-Copolymer besteht. Durch eine Vernetzung der Weichphase sollte das Abgleiten von Verschlaufungen verhindert werden, wodurch sich die Rückstellkraft erhöht. Des Weiteren führt eine höhere Netzwerkdichte zu geringerer Quellbarkeit, also zu einer besseren Medienresistenz. Der Grad der Vernetzung sollte dabei so gering gehalten werden, dass kein vollständiges Netzwerk entsteht und die thermoplastische Verarbeitbarkeit erhalten werden sollte. Als Angriffsstellen für die Vernetzung sollten Doppelbindungen in der Weichphase dienen, die synthesebedingt dort vorhanden sind.

Ergebnisse:

Als erster Ansatzpunkt bat sich die beschleunigte Schwefelvulkanisation an. Sie wird unter anderem zur Vernetzung von Naturkautschuk (NR), Butylkautschuk (IIR), Styrol-Butadienkautschuk (SBR) oder auch Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) genutzt. Nachdem verschiedene Beschleunigersysteme auf ihre Wirkung bezüglich des SEBS untersucht wurden, konnte mit Hilfe vom Tetramethylthiuram-disulfid (TMTD) und N-t-butyl-benzothiazol-2-sulfenamid (TBBS) wie gewünscht eine partielle Vernetzung erreicht werden. Bei entsprechend eingestellten Parametern, in Bezug auf Schwefelkonzentration und dem Verhältnis von Zinkstearat zu Schwefel, war es möglich

zwei bis drei Polymerketten miteinander zu verbinden, ohne eine vollständige Vergelung zu erhalten. (Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.)

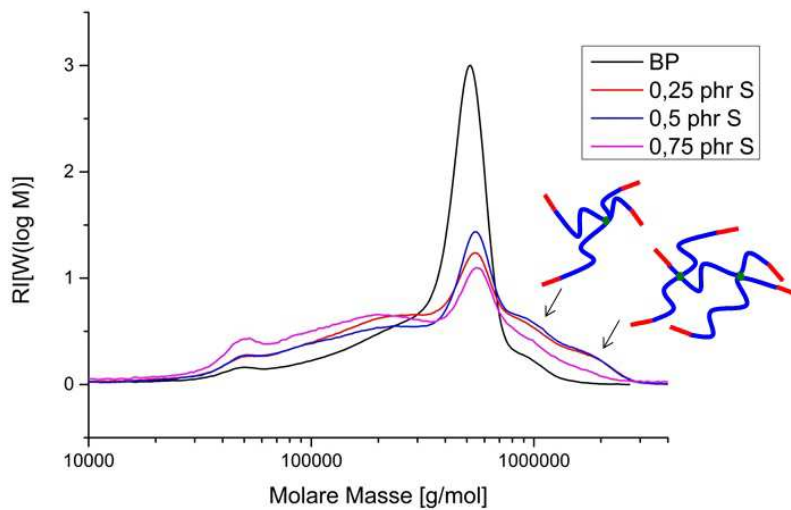


Abbildung 1: Molekulargewichtsverteilung für TBBS beschleunigte Schwefelvulkanisation

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften zeigte einen Anstieg der Dehnsteifigkeit und des E-Moduls bei gleichzeitiger Verringerung der Restdehnung. Somit konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften durch die Vernetzung der Weichphase des SEBS in die gewünschte Richtung beeinflusst werden können. Jedoch ist aufgrund der Geruchsbelastung

aber auch der hohen Beladung mit Zinkoxid eine Verwendung der Produkte sehr eingeschränkt.

Eine alternative Methode stellte die Vernetzung mit Hilfe von organischen Peroxiden dar. Diese werden unter anderem zur Vernetzung von Ehtylen-Propylen-Kautschuk (EPR), Siliconkautschuken und auch Isopren- und Butadienkautschuken genutzt. Jedoch ist bei Peroxiden - im Gegensatz zur beschleunigten Schwefelvulkanisation - der Angriff an den Polymerketten nicht auf die allylische Position beschränkt und die Kettenspaltung eine bekannte Nebenreaktion. Nach eingehender Untersuchung der Wirkung unterschiedlicher organischer Peroxide muss zusammenfassend festgehalten werden, dass im Falle von SEBS die Kettenspaltung die Vernetzung bei weitem überwiegt. Somit wurde vorerst Abstand von radikalischen Prozessen genommen und die Wirkung von bifunktionellen Additiven als Vernetzungszugabe untersucht.

Hierzu wurde das mehrfach in der Literatur als geeignetes Vernetzungszugabe erwähnte Dimethyloctylphenol (DMOP) hinsichtlich seiner Anwendbarkeit für SEBS untersucht. Nachdem verschiedene Konzentrationen und Verarbeitungsmethoden genutzt wurden, ließ sich jedoch keine Vernetzung feststellen. Bemerkenswert ist allerdings dessen stabilisierende Wirkung auf das SEBS während der Verarbeitung. Durch die Verwendung des DMOP konnte ein verarbeitungsbedingter thermooxidativer Abbau vollständig unterbunden werden, was demzufolge ebenfalls eine Reduktion des Zugverformungsrestes bewirkte.

Zu einer gelungenen Vernetzung und dadurch einer deutlichen Reduktion des Zugverformungsrestes um bis zu 45 % kam es durch den Einsatz von UV-Initiatoren.

(Abbildung 2) Hierbei war es möglich, den radikalisch induzierten Vernetzungsschritt von dem thermisch belastenden Verarbeitungsschritt zu trennen.

Somit konnte die Kettenspaltung, die bei der Behandlung mit organischen Peroxiden die Vernetzung bei weitem überwog, vermieden werden. Hierzu wurden verschiedene UV-Initiatoren untersucht. Es stellte sich heraus, dass es für die Stabilität der Styroldomänen wichtig ist, solche UV-Initiatoren auszuwählen, die unterhalb von 300 nm UV-Licht absorbieren, da ansonsten ein Abbau der Polystyrolomänen und eine Schwächung des Netzwerkes durch die Bestrahlung initiiert wird. Abhängig vom verwendeten Initiator, dessen Konzentration und der Belichtungszeit, ist es möglich den Vernetzungsgrad wie gewünscht einzustellen.

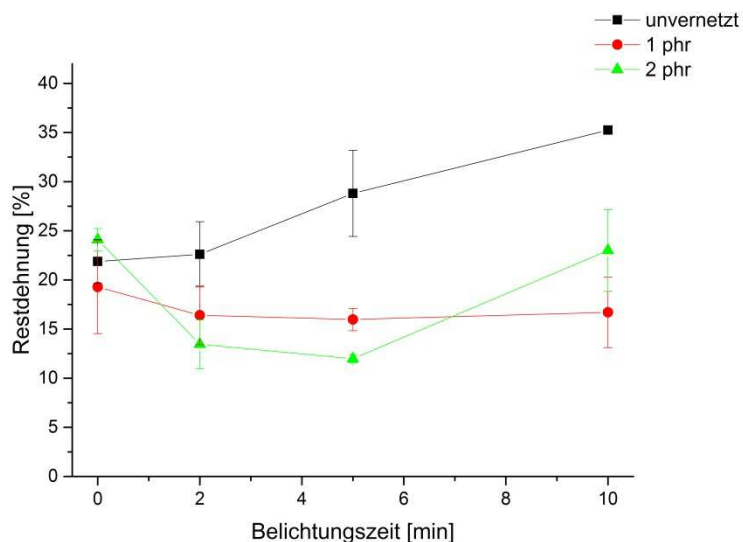


Abbildung 2: Restdehnung für mit Irgacure 819 behandeltes SEBS

Eine Verbindung von nur zwei bis drei Polymerketten führt bereits zu einer deutlichen Reduktion des Zugverformungsrestes und einer besseren Beständigkeit gegenüber unpolaren Medien, wie zum Beispiel Kraft- und Schmierstoffen. Es ist jedoch auch möglich, bis zur teilweisen Vergelung zu vernetzen, wodurch jedoch die thermoplastische Verarbeitbarkeit eingeschränkt wird.

Da SEBS im industriellen Bereich auch häufig in Kombination mit verschiedenen Thermoplasten eingesetzt wird, und dort in großem Maße mit Polypropylen (PP), war eine Übertragung der UV-Vernetzung auf SEBS-PP-Blends naheliegend.

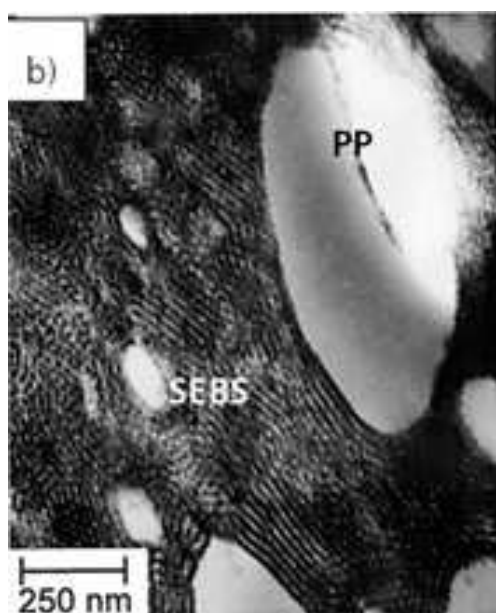


Abbildung 3: TEM-Aufnahme eines Blends aus PP und SEBS mit 70 Gew.-% SEBS

Allerdings gilt es zu bedenken, dass zwar eine grundsätzliche Verträglichkeit zwischen dem matrixbildenden E/B-Mittelblock des SEBS und PP gegeben ist. Jedoch aufgrund der kurzen Verweilzeit der Blendkomponenten während des Verarbeitungsschrittes meist keine Durchdringung des SEBS Netzwerkes durch das PP erreicht wird. Somit wurde neben der Mikrophasenmorphologie des SEBS selbst, eine Makrophasenseparation des Blends erwartet. (Abbildung 3)

Nach Beratungen innerhalb des projektbegleitenden Ausschusses wurde für die Untersuchungen eine anwendungsnahe Rezeptur von 100 Teilen SEBS, 100 Teilen Weißöl und 25 Teilen PP verwendet. Bei diesem geringen PP-Anteil ist noch nicht mit einer co-kontinuierlichen Phasenverteilung zu rechnen und SEBS sollte bestimmend für die makroskopischen Eigenschaften des Blends sein. Nachdem Vernetzungsversuche mit Irgacure® 819 bei verschiedenen Konzentrationen und Belichtungszeiten durchgeführt wurden, musste jedoch festgestellt werden dass dies keine Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften hatte. Sowohl die Restdehnungen, die Shore-A-Härte als auch das Quellverhalten unterschieden sich nicht zu denen der unbehandelten Blends. Die Polypropyldomänen verhinderten offensichtlich eine erfolgreiche Vernetzung der SEBS Matrix. Dies kann durch Absorption des UV-Lichts, durch das Polypropylen sowie der dem PP beigesetzten Stabilisatoren erfolgt sein. Bemerkenswert ist jedoch die plastische Verformung, die schon bei den unbehandelten Blends auftritt und ein Hinweis darauf ist, wie sehr die PP-Domänen das mechanische Verhalten beeinflussen. Im Gegensatz zu PP-freien Probekörpern, bei denen der Verlauf der Restdehnungen über wiederholte Dehnungszyklen nach wenigen Zyklen auf einen konstanten Wert zuläuft, ist hier ein stetiges Anwachsen der Restdehnung zu sehen. Es zeigt sich auch hier der starke Einfluss des PP auf die mechanischen Eigenschaften.

Parallel zu den Untersuchungen bezüglich der Vernetzung industrieller SEBS-Typen, wurde ein System zur Synthese von SBS und dessen Hydrierung zu SEBS im Kilogrammaßstab aufgebaut. Ziel dieses Aufbaus war es, SEBS-Typen zu synthetisieren die sich in ihrem Hydrierungsgrad von den kommerziell verfügbaren SEBS unterscheiden. Dadurch konnte untersucht werden, in wie weit durch einen niederen Hydrierungsgrad, und somit mehr potentiellen Angriffsstellen Einfluss auf den Grad der Vernetzung genommen werden kann.

Das Up-scaling der anionischen Polymerisation vom Labor- in den Kilogrammaßstab barg verschiedene Herausforderungen. Insbesondere die Aufreinigung der Reagenzien und der Lösemittel, welche sauerstoff- und wasserfrei sein mussten, sowie auch der Umgang mit größeren Mengen verflüssigtem Butadien zur Synthese des SBS mussten angepasst werden.

Die erfolgreich synthetisierten SEBS-Typen wurden anschließend mit geeigneten UV-Initiatoren extrudiert und unterschiedlich bestrahlt. Die erhaltenen Produkte waren so stark vernetzt, dass eine Molekulargewichtsuntersuchung mittels GPC auf Grund ihrer Unlöslichkeit nicht möglich war. Auch eine thermoplastische Weiterverarbeitung war nicht mehr möglich. Es zeigt sich, dass der Grad der Vernetzung durch das Vorhandensein einer größeren Anzahl an Doppelbindungen erhöht werden kann, jedoch die entstehenden Produkte nicht das Ziel dieses Forschungsvorhabens waren. Die industriell verfügbaren SEBS-Typen mit einem Hydrierungsgrad von über 98 % stellen demnach eine gute Ausgangsbasis zur Generierung von teilvernetzten SEBS dar.

Resümee:

Zusammenfassend kann festgehalten werden das SEBS durch die Vernetzung seiner Weichphase, wie gewünscht, an Rückstellkraft gewinnt und die Quellung gegenüber unpolaren Medien stark abnimmt. Ebenfalls nehmen E-Modul und Dehnsteifigkeit zu.

Auch wenn eine Vernetzung mit Hilfe der beschleunigten Schwefelvulkanisation grundsätzlich möglich ist, so ist doch die Vernetzung mittels UV-Initiatoren auf Grund der Geruchsbelastung der mit Schwefel vernetzten Materialien zu bevorzugen. Mit Hilfe dieser Methode ist es SEBS-verarbeitenden kmU möglich, die Produkteigenschaften marktüblicher SEBS-Typen anwendungsspezifisch anzupassen.

Danksagung:

Das IGF-Vorhaben 17073 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK) zum Thema

„Verbesserung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Elastomere
durch partielle chemische Vernetzung“

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zu Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung.