

Thermisch-Oxidatives Alterungsverhalten von hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Corinna Schwarzendahl

geboren am 6. Oktober 1980 in Rheda

2013

Referent: Prof. Dr. U. Giese

Korreferentin: Prof. Dr. C. Vogt

Tag der Promotion: 28.10.2013

Kurzfassung

HNBR-Elastomere werden auf Grund ihrer hervorragenden physikalischen Eigenschaften, ihrer hohen Temperatur-, Ozon-, Oxidation- und Ölbeständigkeit für dynamisch und chemisch stark beanspruchte Artikel, wie bspw. Stator/Rotor-Systeme von Bohrköpfen in der Ölförderindustrie, eingesetzt. Auf Grund der stetig steigenden Anforderungen bezüglich der Temperaturbeständigkeit, soll HNBR für einen Einsatz bei bis zu 170°C, statt der bisher üblichen 160°C, weiterentwickelt werden. Um eine zielgerichtete Optimierung des Kautschuks zu ermöglichen, muss der Reaktionsmechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR aufgeklärt werden. Bei Kenntnis der empfindlichsten Stelle des Polymeren, kann diese gezielt stabilisiert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es den Reaktionsmechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR-Kautschuk aufzudecken, d.h. die labilste Stelle des Polymerrückgrats zu identifizieren und den Einfluss der Nitrilgruppen zu bestimmen. Des Weiteren wird die Alterungsbeständigkeit von HNBR in Gegenwart von sauren und basischen Additiven untersucht. Hierbei ist insbesondere die Kombination von Carbonaten und Phenylaminen von besonderem Interesse, da diese phänomenologisch eine erhöhte Schutzwirkung zeigte [1]. Der Einfluss des elektronenziehenden Effekts der Nitrilgruppe auf das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von HNBR wird mittels eines Spezialkautschuks analysiert, der am nitrilsubstituierten Kohlenstoffatom methyliert ist. Die Kautschukproben werden für bis zu 504 h bei 160°C in Umluftwärmeschränken gealtert und die alterungsbedingten Veränderungen mittels ATR-IR-Spektroskopie detektiert. Aus den Versuchsergebnissen folgt, dass die Nitrilgruppen während der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR unter den gewählten Alterungsbedingungen nicht abreagieren. Dies gilt auch in Gegenwart der untersuchten pH-Additive. Aus dem Vergleich des Alterungsverhaltens des Spezialkautschuks mit dem des HNBR folgt, dass die Nitrilgruppe auf Grund ihres elektronenziehenden Charakters die Regioselektivität der radikalischen Wasserstoffabspaltung von der Polymerkette beeinflusst. Es werden bevorzugt zur Nitrilgruppe β -ständige Wasserstoffatome abgespalten. Durch die Methylierung des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms wird der Elektronenzug reduziert, woraufhin die intramolekulare Elektronenverteilung der Polymerkette homogenisiert wird. Aus diesem Grund zeigt der Spezialkautschuk eine höhere Oxidationsbeständigkeit als der HNBR. Das Vorliegen eines synergistischen Effekts zwischen Natriumcarbonat und ODPA wird bestätigt.

Schlagnote: HNBR, thermisch-oxidative Alterung, Synergismus von Carbonat und ODPA, Regioselektivität, polarer Effekt, Nitrilgruppen

Abstract

Since HNBR-vulcanizates show excellent physical properties and high resistance against high temperatures, ozone, oil and oxygen, they are favorably used for dynamically and chemically challenging applications like stator/rotor systems in oil production. Due to rising requirements regarding temperature range of application, it is necessary to increase the thermal stability of HNBR from currently 160°C to 170°C. In order to enable a goal-oriented optimization of heat resistance the reaction mechanism of the thermal-oxidative degradation of HNBR is to be elucidated. Knowledge about the weakest point in the polymer chain enables its stabilization which leads to an increased heat resistance.

Objective of this thesis is to elucidate the reaction mechanism of thermal-oxidative degradation of HNBR, which means to identify the weakest point in the polymer chain and to determine the influence of nitrile groups. Furthermore the impact of acidic and basic additives on this reaction mechanism is to be investigated. The combination of carbonates and phenylamine is of special interest since this one showed an enhanced aging protection performance [1]. The impact of the electron withdrawing nitrile groups on the thermal-oxidative degradation of HNBR is elucidated by means of analyzing the aging behavior of a special HNBR variant, which has methyl groups at the nitrile substituted carbon atoms.

Unvulcanized rubber specimens are artificially aged for up to 504 h at 160°C in air in a ventilated heating cabinet and the oxidation products are detected by means of ATR-FT-IT-spectroscopy. Testing results show that nitrile groups do not react under the realized aging conditions, even not in presence of acidic and basic additives. From the comparison of the aging behavior of HNBR with the one of the methylated HNBR it is derived that nitrile groups influence regioselectivity of the abstraction of hydrogen from the polymer chain. Due to the electron withdrawal of nitrile groups the hydrogen in β -position, correlated to nitrile groups, are abstracted preferably. The introduction of a methyl group at the nitrile substituted carbon decreases electron withdrawal, which homogenizes the intramolecular electron distribution. This increases the oxidation resistance of the methylated HNBR significantly. The synergism regarding oxidation protection performance of ODP and sodium carbonate is confirmed.

Key words: HNBR, thermal-oxidative aging, synergism of carbonate and ODP, region selectivity, polar effect, nitrile groups

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einführung und Motivation	1
2 Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR)	3
2.1 Synthese	3
2.2 Struktur – Eigenschaftsbeziehung	6
3 Thermisch-oxidative Alterung	10
3.1 Einführung Radikal-Kettenreaktionen	10
3.1.1 Thermodynamische und kinetische Kontrolle von Reaktionsgeschwindigkeiten ..	12
3.1.2 Einfluss der Molekülstruktur auf die Reaktivität	13
3.1.3 Einfluss der Temperatur auf die Konkurrenz von Reaktionspfaden.....	19
3.2 Bolland-Mechanismus	20
3.2.1 Initiierung	21
3.2.2 Fortpflanzung und Verzweigung	23
3.2.3 Terminierung	25
3.3 Thermisch-oxidative Alterung von HNBR	25
3.4 Räumliche Ausdehnung der Alterung (DLO-Effekt).....	27
4 Alterungsschutzmittel	29
4.1 Oktyliertes Diphenylamin (ODPA)	29
4.2 Natriumcarbonat (Na_2CO_3)	32
5 Gegenstand der Arbeit	33
5.1 Zielsetzung.....	33
5.2 Vorgehensweise und Lösungsweg.....	33
6 Experimentelle Ergebnisse	36
6.1 Alterungsverhalten von HNBR.....	36
6.1.1 Optische Veränderung durch thermisch-oxidative Alterung	36

6.1.2	Reaktionsprodukte und -edukte	37
6.1.3	Reproduzierbarkeit	39
6.1.4	Diskussion und Zusammenfassung	41
6.2	Einfluss von sauren und basischen Additiven auf das Alterungsverhalten von HNBR ..	43
6.2.1	Lage der Carbonylbande	43
6.2.2	Lage der Nitrilbande.....	45
6.2.3	Semi-quantitative Auswertung der Kautschukoxidation	45
6.2.4	Auswirkungen der Alterung auf die Kettenbeweglichkeit	51
6.2.5	Diskussion und Zusammenfassung	53
6.3	Synergismus von Carbonaten und ODPA.....	58
6.3.1	Auswirkungen des Synergismus.....	58
6.3.2	Einfluss des Alkaliions auf den Synergismus	60
6.3.3	Diskussion und Zusammenfassung	63
6.4	Einfluss der Nitrilgruppe auf die Reaktivität des Polymerrückgrats	64
6.4.1	Vergleich des Alterungsverhaltens von HNBR und methyliertem HNBR.....	65
6.4.2	Einfluss des Nitrilgehalts auf das Alterungsverhalten von HNBR	70
6.4.3	Diskussion und Zusammenfassung	72
7	Zusammenfassung	76
8	Ausblick	81
9	Experimentelle Methoden und Materialien	83
9.1	Theoretische Grundlagen zu eingesetzten Methoden	83
9.1.1	ATR-FT-IR-Spektroskopie	83
9.1.2	Relaxationszeit-NMR-Spektroskopie.....	83
9.1.3	Chemilumineszenzmessungen	84
9.1.4	Thermogravimetrische Analyse	85
9.2	Verwendete Materialien und Methoden.....	85
9.2.1	Verwendete Materialien und Probenkonditionierung	86
9.2.2	Probenkonditionierung und Alterungsbedingungen	88
9.2.3	Durchführung ATR-FT-IR Spektroskopie	89
9.2.4	Detaillierte Übersicht zur quantitativen Auswertung von ATR-IR-Spektren	91
9.2.5	Durchführung der Chemilumineszenzmessungen	94

9.2.6	Durchführung der TGA-Messungen.....	94
9.2.7	Durchführung der Relaxationszeit NMR-Spektroskopie	95
9.2.8	GC-MS-Analysen der Extrakte	96
9.3	Grundlegende Untersuchungen	96
9.3.1	Wahl der Referenzbande zur semi-quantitativen Auswertung der IR-Spektren....	96
9.3.2	Auswertung der Spektren von M-HNBR.....	98
10	Anhang.....	100
10.1	IR-Daten.....	100
10.2	NMR Daten	109
10.3	Extraktanalysen mittels GC-MS	109
10.4	CL-Daten	109
11	Literaturverzeichnis.....	110
12	Lebenslauf	113
13	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen.....	114

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ACN	Acrylnitrilgehalt
ASM	Alterungsschutzmittel
ATR-FT-IR	abgeschwächte Totalreflektion-Fourier Transformation-Infrarot Spektroskopie
BaF ₂	Bariumfluorid
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
Bsp.	Beispiel
bspw.	beispielsweise
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
BV	Bandenverhältnis
°C	Grad Celsius
ca.	circa
CL	Chemilumineszenz
cm	Zentimeter
cm ⁻¹	Einheit der Wellenzahl
d	Tag (<i>engl.</i> : day)
δ	Löslichkeitsparameter
Δ	Delta (= Differenz)
d.h.	das heißt
DIK	Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.
DLO	Diffusionslimitierte Oxidation (<i>engl.</i> : Diffusion Limited Oxidation)
DPG	Diphenylguanidin
DSC	Differentialkalorimetrie (<i>engl.</i> : Differential Scanning Calorimetry)
e _{coh}	Kohäsionsenergiedichte
E _{coh}	Kohäsionsenergie
EPM	Ethylen-Propylen-Kautschuk (<i>engl.</i> : Ethylene Propylene Monomer Rubber)
ESCA	Photoelektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
evtl.	eventuell
FeCl ₃	Eisen-III-Chlorid
FKM	Fluorkautschuk

G	Freie Reaktionsenthalpie
g	Gramm
GC-MS	mit Massenspektrometrie gekoppelte Gaschromatographie
Gew.%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
H	Enthalpie
h	Stunde(n) (<i>engl.</i> : hour)
HNBR	Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk
I	Intensität
i. A.	im Allgemeinen
isoth.	Isotherm
J	Joule
K	Gleichgewichtskonstante
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{hin}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion
Korr.	korrigiert
k_{rueck}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion
kJ	Kilojoule
kPa	Kilopascal
m	Meter
M-HNBR	methylierter HNBR (Spezialkautschuk)
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mol	Mol
μs	Mikrosekunde
ms	Millisekunde
Na_2CO_3	Natriumcarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
n.b.	nicht bestimmt
NE	Anzahl der Experimente (<i>engl.</i> : Number of experiments)
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie (<i>engl.</i> : Nuclear magnetic resonance)
NS	Anzahl der Scans (<i>engl.</i> : Number of scans)
o.a.	oben angegeben

ODPA	octyliertes Diphenylamin
OIT	Oxidation-Induktions-Zeit (<i>engl.:</i> Oxidation induction time)
%	Prozent
φ	Volumenbruch
phr	Teile pro hundert Teile Kautschuk (<i>engl.:</i> Parts per hundred rubber, Einheit für die Konzentration)
RDB	Restdoppelbindungsgehalt
Rkt.	Reaktion
Rktn.	Reaktionen
S	Enthalpie
s.	siehe
s.a.	siehe auch
s.u.	siehe unten
Std.	Stunde(n)
Stdabw.	Standardabweichung des Mittelwerts
T	Temperatur
T	Tesla
Tab.	Tabelle
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
V_m	Molvolumen
XLD	Vernetzungsdichte (<i>engl.:</i> Crosslink density)
z.B.	zum Beispiel

1 Einführung und Motivation

Elastomere, auch Vulkanisate oder Gummi genannt, sind ein essentieller Werkstoff für moderne technische Anwendungen. Das im Gebrauchstemperaturbereich entropieelastische Verhalten nach Stauch- oder Zugverformung ist ihr Alleinstellungsmerkmal gegenüber anderen Werkstoffklassen [2], [3]. Laut DIN 7724 ist der Zug-Verformungsrest von Elastomeren kleiner als 50%¹ [2]. Im Idealfall kann ein Elastomer auch nach einer mehr als zehnpromzentigen Längsdehnung wieder komplett in seine Ausgangsform zurückkehren [3]. Elastomere besitzen Glasübergangstemperaturen unter 0°C und oberhalb des Gebrauchstemperaturbereichs bis zu ihrer Zersetzung keinen Fließbereich [2].

Im Vulkanisationsprozess werden Elastomere durch chemische Vernetzung aus Kautschuken hergestellt. Bei der Vernetzung werden die Molekülketten des Kautschuks so miteinander verknüpft, dass ein dreidimensionales entropieelastisches Molekülnetzwerk entsteht. Neben dem elastischen Verhalten können die entstandenen Elastomere eine hohe Zähigkeit unter statischen und dynamischen Beanspruchungen, eine höhere Abriebbeständigkeit als Stahl, eine hohe Quellbeständigkeit in Lösungsmitteln und eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Chemikalien aufweisen, sowie luft- und wasserundurchlässig sein. [3] Das Eigenschaftsprofil eines Elastomeren wird wesentlich durch den verwendeten Kautschuk bestimmt. Beispielsweise zeigen Elastomere aus polaren Kautschuken eine hohe Beständigkeit gegenüber Ölen.

In dieser Arbeit wurde das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von Hydriertem-Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) untersucht. HNBR ist ein Co-Polymer mit gesättigtem Polymerrückgrat an das Nitrilseitengruppen gebunden sind. Diese Struktur verleiht dem Kautschuk eine hohe Hitze- und Ölbeständigkeit. Ausgezeichnete physikalische Eigenschaften, ein sehr guter Abriebwiderstand, eine hervorragende Ozonbeständigkeit und gute Tieftemperatureigenschaften runden das Eigenschaftsprofil ab, das HNBR zu einem Rohstoff für stark beanspruchte Gummiartikel

¹ Geprüft nach DIN 7724, Kapitel 3.2.

in der Ölindustrie, den Automobilbau und im Maschinenbau qualifiziert. Als Anwendungsbeispiele seien hier Stator/Rotor-Systeme von Bohrköpfen in der Ölförderindustrie, Dichtungen, Schläuche und Antriebsriemen zu nennen. [3], [4] Die Beispiele zeigen, dass es sich bei HNBR-Artikeln oftmals um sicherheitsrelevante Bauteile handelt, deren Ausfall – z.B. auf Grund eines thermisch-oxidativen Abbaus des Polymeren – verheerende Konsequenzen haben kann.

Durch ständig steigende Anforderungen der Anwender an Elastomere hinsichtlich der Hochtemperaturbeständigkeit ist es für HNBR-Elastomere notwendig geworden, die Einsatzgrenzen zu höheren Temperaturen als die bisher ca. 160°C zu optimieren. Ein Hauptziel der HNBR-Entwicklung ist es daher, dass HNBR-Werkstoffe eine Temperatur von mindestens 170°C über eine Prüfdauer von 1000 h ohne nennenswerte irreversible Eigenschaftsänderungen (Alterungseffekte) überstehen.

Ziel dieser Arbeit ist, die mechanistischen Zusammenhänge der HNBR-Alterung aufzudecken, da mit diesem Wissen effiziente Gegenmaßnahmen zur Hitzealterung und damit zur Werkstoffoptimierung ergriffen werden können.

2 Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR)

Ein gesättigtes Polymerrückgrad und seitenständige Nitrilgruppen sind die charakteristischen Strukturmerkmale von HNBR. Dieser Kautschuk zeichnet sich durch eine hohe Abriebs-, Hitze-, Öl- und Ozonbeständigkeit, sowie durch ausgezeichnete physikalische Eigenschaften aus, weshalb dieser sich für mechanisch und chemisch belastete Gummiprodukte in der Öl- und Automobilindustrie eignet. [4], [3]

2.1 Synthese

HNBR ist die hydrierte Form des Nitril-Butadien-Kautschuks (NBR), der das Copolymer aus Butadien und Acrylnitril ist. Großtechnisch wird zunächst NBR hergestellt, der anschließend durch eine selektive Hydrierung der im Polymerrückgrad befindlichen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen zu HNBR umgesetzt wird.

Monomerherstellung

Großtechnisch kann Rohbutadien aus Naphtha mittels *Steam-Crackverfahren* oder aus Synthesegas – das aus Erdöl, Erdgas oder Kohle gewonnen werden kann – mittels *Synthol-Prozess*² erzeugt werden. Die Gewinnung von Reinbutadien erfolgt durch die Zugabe von bspw. Dimethylformamid zum C4-Schnitt, da dieses Lösemittel die relativen Flüchtigkeiten der C4-Schnitt-Komponenten unterschiedlich stark beeinflusst und somit eine destillative Trennung ermöglicht. Acrylnitril wird aus Propen, das im *Sohio*³-Prozess ammonoxidativ zu Acrylnitril umgesetzt wird (s. Abb. 2.1), großtechnisch produziert. [5]

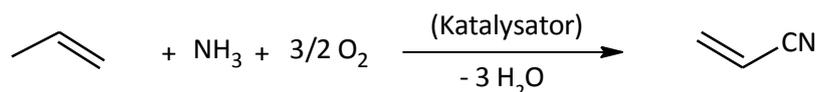


Abb. 2.1: Oxidation von Propen zu Acrylnitril in Gegenwart von Ammoniak (Ammonoxidation) [5]

² hierbei handelt es sich um eine Variante der Fischer Tropsch Synthese

³ benannt nach der Standard Oil of Ohio

Polymerisation von NBR

NBR wird mittels Emulsionspolymerisation aus Butadien und Acrylnitril synthetisiert (s. Abb. 2.2).

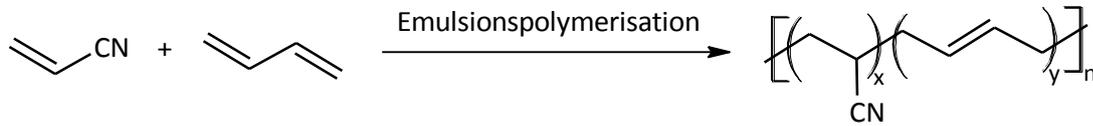


Abb. 2.2: Reaktion von Acrylnitril und Butadien zu NBR [4].

Dazu werden zunächst Fettsäuren (Laurin-, Palmitin-, Ölsäure), Harzseifen (diproportionierte Abietinsäure) oder Alkyl-Arylsulfonate in Wasser dispergiert [4], die ab einer charakteristischen Konzentration Mizellen bilden. Ein Teil der zugegebenen Butadien- und Acrylnitrilmonomere lagern sich im hydrophoben Inneren der Mizellen ein, der übrige Teil der Monomeren dispergiert in Form von ca. 1 µm umfassenden Monomertröpfchen [6].

Werden als Initiatoren Alkalipersulfate oder organische Peroxide mit Reduktionsmitteln zugegeben, entstehen in der wässrigen Phase Initiatorradikale, die molekular in Wasser gelöste Monomermoleküle zu Oligomerradikalen polymerisieren. Die Oligomerradikale diffundieren in die mit Monomer gefüllten Mizellen und starten dort die Polymerisation. Während der Polymerisation diffundieren kontinuierlich Monomere aus den im Wasser dispergierten Monomertröpfchen nach, so dass schließlich aus den Mizellen Latexteilchen mit einem Durchmesser von ca. 0,5 bis 5 µm entstehen. [6]

Auf Grund von Kettenübertragungsreaktionen innerhalb der Mizellen kann ein Polymer mit einem unerwünscht hohen Verzweigungsgrad bis hin zu einem räumlich vorvernetzten Polymeren entstehen. Dadurch wird das Polymer anwendungstechnisch unbrauchbar. Zur Vermeidung von Übertragungsreaktionen werden Regler wie Dodecylmercaptan zugegeben, die wachsende Ketten abbrechen und ihrerseits neue Ketten starten. Durch diese Kettenübertragungen der Reglersubstanzen kann die mittlere Molmasse eingestellt werden. Trotz der Zugabe von Reglern tritt bei Umsätzen von über 70% ein nicht tolerierbares Maß an Verzweigungsreaktionen auf, so dass Emulsionspolymere in der Regel bei einem Umsatz von 60% mit Natriumhydrogensulfid gestoppt werden. [3]

Mittels Zugabe von Säuren wird die Wirkung der Emulgatorseifen zerstört und die Latexteilchen ausgefällt. Die zeitgleiche Dosierung von Elektrolyten (bspw. Natriumchlorid) als Koagulierhilfsmittel bewirkt, dass der Latex krümelartig koaguliert. Anschließend werden die Kautschukkrümel abfiltriert und durch Wärmezufuhr getrocknet. Zum Schutz des Kautschuks vor Oxidation durch Luftsauerstoff werden vor der Koagulation geeignete Antioxidantien zugegeben. [3] Emulgator-

reste sind nur schwierig aus den Kautschuken zu entfernen, was einige Produkteigenschaften ungünstig beeinflusst [6].

Da die Redoxkatalysatoren schon bei 5°C eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit initiieren, wird NBR heutzutage hauptsächlich mittels Kaltpolymerisation hergestellt. Die niedrige Polymerisationstemperatur bewirkt, dass Kaltkautschuke im Vergleich zu Warmkautschuken eine engere Molmassenverteilung und weniger Kettenverzweigungen aufweisen [3], [4]. Der Verzweigungsgrad beeinflusst die Verarbeitbarkeit [4] und ein niedriger Verzweigungsgrad erhöht die Alterungsbeständigkeit des Kautschuks.

Handelsübliche NBR-Typen enthalten zwischen 15 und 50 Gew.% Acrylnitril. Generell können Butadien und Acrylnitril in jedem Verhältnis copolymerisiert werden, jedoch muss darauf geachtet werden, dass die Copolymerisationsparameter der Monomeren stark unterschiedlich sind ($r_B = 0,28$ und $r_A = 0,02$ bei 5°C) und daher die Polymerzusammensetzung nicht der Monomerzusammensetzung entspricht⁴. Für eine konstante Polymerzusammensetzung muss eine der Komponenten kontinuierlich zudosiert werden. [4]

Hydrierung von NBR

Der mittels der oben genannten Verfahren synthetisierte NBR enthält Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Polymerrückgrad und seitenständige Nitrilgruppen. Zur Herstellung von HNBR müssen selektiv die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen hydriert werden, wobei die Nitrilgruppen nicht hydriert werden dürfen.

Zur Hydrierung wird NBR in einem organischen Lösemittel gelöst und in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Wasserstoff versetzt. Als heterogene Katalysatoren werden Palladium-Katalysatoren auf Kohle, Calciumcarbonat oder Siliziumdioxid bevorzugt [7]. Als homogene Katalysatoren sind Rhodiumhalogenide, Rhodiumhydride und ein Kobaltpyridinkomplex bekannt [8], [9], [10]. Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen und eines dreiwertigen Rhodiumhalogenids der allgemeinen Formel $(R_mB)_3RhX_n$ (wobei: R = C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₇-C₁₅-Arylalkyl; B = P, As, S, S=O; X = Cl, Br, m = 2 oder 3; n = 1 oder 3) gelten als besonders wirksam [3], [9].

⁴ Ausnahme: Bei 5°C und einem Gewichtsanteil von 38% Acrylnitril liegt ein Azeotrop vor.

Die Hydrierung der Doppelbindung kann vollständig oder partiell durchgeführt werden. Vollständig hydrierte HNBR-Typen können ausschließlich peroxidisch vernetzt werden, partiell hydrierte können auch mit Schwefel vernetzt werden. [4]

2.2 Struktur – Eigenschaftsbeziehung

In Abb. 2.3 ist die Strukturformel von HNBR dargestellt. HNBR besteht aus einem gesättigten Polymerrückgrat, an das Nitril- und Ethylgruppen gebunden sind. Ersteres bewirkt eine im Vergleich zu ungesättigten Polymeren deutlich erhöhte Wärme-, Sauerstoff- und Ozonbeständigkeit. Die Nitrilgruppen bewirken durch ihre chemische Polarität eine hohe Ölbeständigkeit. Auf dem Markt sind HNBR-Typen mit unterschiedlichen Hydrierungsgraden und Acrylnitril-Gehalten (ACN) erhältlich, die sich in ihrem physikalischen und chemischen Eigenschaftsprofil unterscheiden.

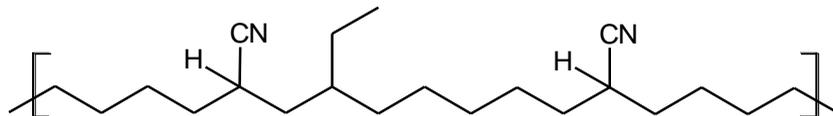


Abb. 2.3: Strukturformel von HNBR

Einfluss des Acrylnitril-Gehalts auf das Eigenschaftsprofil

Wie allgemein bekannt, handelt es sich bei Elastomeren um entropieelastische Werkstoffe. Werden sie gedehnt, entknäulen sich Kettensegmente, d.h. es finden Platzwechsel statt. Wird die äußere Kraft entfernt, verknäulen sich die Segmente wieder, so dass sie im Idealfall in ihre Ausgangsposition zurückkehren. Ein Teil der Platzwechsel verläuft in der Realität irreversibel, d.h. es kommt zu viskosem Fließen. Das Material ist viskoelastisch. [3]

Im chemisch unvernetztem Zustand ist der Anteil der irreversiblen Platzwechsel von der Mikrostruktur der Polymerketten und von physikalischen Verschlaufungen abhängig. Seitengruppen an der Hauptkette hindern die Rückkehr der Kettensegmente in ihre Ausgangspositionen. Die Hinderung ist auf eine Erhöhung der intramolekularen Reibung und die Verminderung der Rotationsfähigkeit der zurückkehrenden Kettensegmente um die in der Kette befindlichen kovalenten Einfachbindungen zurückzuführen. Je größer und polarer seitenständige Gruppen sind, desto stärker ist die sterische Hinderung. [3] Daraus folgt, dass mit zunehmender sterischer Hinderung durch Seitengruppen der viskose Charakter eines Kautschuks und auch des nach chemischer Vernetzung erzeugten Elastomeren zunimmt, was sich u.a. mechanisch in einer hohen Dämpfung bemerkbar macht.

Ein Maß für die Beweglichkeit von Molekülketten ist die Glasübergangstemperatur (T_g). Dies ist die Temperatur, bei der Kettenbewegungen einfrieren⁵. Mit zunehmender sterischer Hinderung ist mehr Energie für die Rückkehr der Kettensegmente in die Ausgangsposition erforderlich, d.h. mit sterischer Hinderung nimmt der T_g -Wert zu. Die dynamischen Elastomereigenschaften komplett amorpher Systeme korrelieren mit ihren T_g -Werten: Mit zunehmendem T_g -Wert steigen Dämpfung, Gasdichtheit und Quellbeständigkeit, während die Elastizität kleiner wird. [3] Aus diesen Zusammenhängen heraus steigt mit zunehmendem ACN-Gehalt der T_g -Wert, weswegen der ACN-Gehalt sämtliche vom T_g -Wert abhängigen Eigenschaften mit beeinflusst.

Das geringe Quellvermögen in Mineralöl ist eine der charakteristischen Eigenschaften von NBR- und HNBR-Vulkanisaten [4]. Es ist von der Löslichkeit (s.u.) und vom freien Volumen abhängig, das bei der Bewegung der Kettensegmente auftritt, da dieses die Transportvorgänge löslicher, niedermolekularer Stoffe bestimmt [3]. Ist die Kettenbeweglichkeit gering, nimmt das für Transportvorgänge nutzbare freie Volumen ab, womit die Quellbeständigkeit steigt.

Ein Vergleich von HNBR (34% ACN: $T_g = -14^\circ\text{C}$) und Fluorkautschuk (FKM, $T_g = -18^\circ\text{C}$) zeigt auf, dass die Kettenbeweglichkeit vergleichbar ist, FKM jedoch eine deutlich schlechtere Ölbeständigkeit aufweist [4], [3]. Ursache für das unterschiedliche Verhalten ist die Polaritätszunahme durch die Nitrilseitengruppe, die sich in einer Erhöhung des Löslichkeitsparameters δ widerspiegelt (Bsp.: δ (NBR 18% ACN) = $17,83 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$, δ (NBR 39% ACN) = $21,12 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ [11]). Der Löslichkeitsparameter δ ist die Wurzel aus der Kohäsionsenergiedichte e_{coh} und beschreibt die Energie, die beim Lösevorgang aufzubringen ist, um die Kohäsionskräfte zwischen den zu lösenden Molekülen überwinden zu können (Gl. 1) [12].

$$\Delta = \sqrt{e_{coh}} = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V_m}} \quad \text{Gl. 1}$$

Wobei E_{coh} die Kohäsionsenergie und V_m das Molvolumen der Substanz ist. Nach Hildebrandt findet Auflösung genau dann statt, wenn die Mischungsenthalpie kleiner als ein bestimmter kritischer Wert ist:

$$\Delta H_{m,k} = V\varphi_1\varphi_2(\delta_1 - \delta_2) \quad \text{Gl. 2}$$

Hierbei sind V das Volumen der Lösung, φ_1 und φ_2 die Volumenbrüche und δ_1 und δ_2 die Löslichkeitsparameter von Lösemittel bzw. gelöster Substanz. Aus Gleichung 2 folgt, dass die Mi-

⁵ Beim dynamischen Versuch durchläuft die Temperaturfunktion an dieser Stelle einen Wendepunkt und der mechanische Verlustfaktor weist ein Maximum auf [3].

schungsenthalpie Null wird, wenn gilt: $\delta_1 = \delta_2$. Das bedeutet, dass ein Lösungsmittel besonders gut in einem Polymeren löslich ist, wenn die Löslichkeitsparameter gleich sind. [12] Dieser Zusammenhang ist als „Gleiches löst sich in Gleichem“ bekannt. Für die Praxis ist folgende Regel nützlich: Ein Polymer wird durch ein Lösemittel gelöst, wenn der Unterschied der Löslichkeitsparameter mehr als $1,1 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ beträgt [12]. Der Löslichkeitsparameter von Öl beträgt nach aktuellen Studien von Petchkaew $17,2 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ [13]⁶. Für die oben genannten Beispiele ergeben sich folgende Differenzen der Löslichkeitsparameter:

$$\begin{aligned} \text{NBR mit 18\% ACN:} & \quad 17,83 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5} - 17,2 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5} = 0,63 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5} \\ \text{NBR mit 39\% ACN:} & \quad 21,12 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5} - 17,2 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5} = 3,92 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}. \end{aligned}$$

Aus diesen Zusammenhängen folgt, dass mit zunehmendem ACN-Gehalt die Quellbeständigkeit von NBR als auch HNBR erhöht wird. Im Gegenzug wird durch den mit zunehmendem ACN-Gehalt steigenden T_g -Wert der Einsatztemperaturbereich begrenzt.

Einfluss des Hydrierungsgrads auf das Eigenschaftsprofil

Der Verbleib von Doppelbindungen in der Polymerkette ermöglicht nicht nur eine Schwefelvernetzung, sondern beeinflusst das mechanische und dynamische Verhalten sowie die Alterungsbeständigkeit des Polymeren [14], [3].

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in Polymerketten mit linearen $(\text{CH}_2)_n$ -Sequenzen mit $n \leq 4$ weisen besonders niedrige Rotationspotentiale auf, da solche Sequenzen als Segmente rotieren [3]. Teilhydrierte HNBR-Typen erfüllen diese Voraussetzung in höherem Maße als vollhydrierte, weswegen die dynamischen Eigenschaften der teilhydrierten besser sind als die der vollhydrierten Typen [14].

Im Gegensatz zu den dynamischen Eigenschaften wird die Alterungsbeständigkeit des Polymeren durch Restdoppelbindungen verringert [4], [3]. Ursache hierfür ist, dass Doppelbindungen die Bindungsenergien benachbarter C-H-Bindungen beeinflussen, wie in Abb. 2.4 exemplarisch an Propen gezeigt. Die Bindungsenergie von zu Doppelbindungen α -ständigen Wasserstoffatomen wird von ca. 410 kJ/mol auf ca. 465 kJ/mol erhöht, die von β -ständigen von ca. 420 kJ/mol auf 369 kJ/mol verringert⁷ [15].

⁶ $\delta(\text{TDAE}) = 17,2 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$, $\delta(\text{DAE}) = 17,5 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$, $\delta(\text{MES}) = 17,1 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$, wobei TDAE = Treated Distilled Aromatic Extract, MES = Mild Extraction Solvate, DAE = Distilled Aromatic Extract

⁷ Als Referenz für die Bindungsenergie der α -ständigen Bindung wurde der typische Wert eines sekundär gebundenen Wasserstoffatoms und für die der β -ständigen der typische Wert eines primär gebundenen Wasserstoffatoms herangezogen.

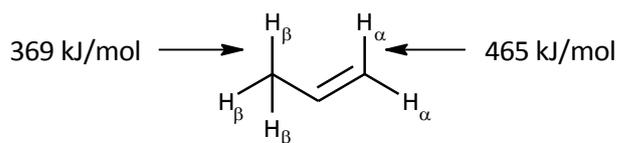


Abb. 2.4: C-H-Bindungsenergien in Propen [15]

Die Ursache für die Änderungen der Bindungsenergien ist die Stabilität der bei einem Bindungsbruch entstehenden Produkte: Bei der Abspaltung eines β -ständigen Wasserstoffatoms entsteht ein Allylradikal, in dem das einsame Elektron über drei Kohlenstoffatome delokalisiert und somit mesomeriestabilisiert wird. Eine Abspaltung eines α -ständigen Wasserstoffs führt zu einer weiteren Erhöhung der Elektronendichte der ohnehin schon elektronenreichen Doppelbindung und ist somit elektronisch ungünstig. Bindungen, die weiter als zwei C-Atome von der Doppelbindung entfernt sind, sind unbeeinflusst und weisen den Standardwert einer C-C- bzw. C-H-Bindung auf. [16] Die erniedrigten Bindungsenergien der allylständigen Atome erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit radikalischer Reaktionen (s. Abschn. 3.1). Wie in Kapitel 3.2 dargestellt, verlaufen Alterungsreaktionen von Polymeren radikalisch. Daher reduzieren Doppelbindungen im Polymerrückgrat die Alterungsbeständigkeit von Polymeren.

Des Weiteren sind Doppelbindungen zu Additionsreaktionen fähig, wodurch die Reaktivität gegenüber Ozon stark zunimmt. Bereits kleine Ungesättigtheitsgrade reduzieren die Ozonbeständigkeit des HNBR erheblich [3].

3 Thermisch-oxidative Alterung

Zur Verbesserung der Langzeit-Beständigkeit von Gummiwerkstoffen ist das Verständnis des Alterungsverhaltens verschiedener Kautschuktypen seit Jahrzehnten von Interesse [17]. In den 1940er-Jahren veröffentlichten Bolland und Gee einen radikalischen Oxidationsmechanismus [18, 19, 20], der auch heute noch die Grundlage vieler Studien zum Thema Alterung und Alterungsschutz von Elastomeren bildet [21], [22], [23], [24]. Nach einer Einführung in Radikal-Kettenreaktionen wird im Folgenden der Reaktionsmechanismus, der auch als Bolland-Mechanismus bezeichnet wird (z.B. in [24]), und die Einflussparameter auf diesen ausführlich aufgezeigt.

3.1 Einführung Radikal-Kettenreaktionen

Der Bolland-Mechanismus ist eine autokatalytische, radikalische Kettenreaktion (s. Kapitel 3.2). Radikalische Kettenreaktionen bestehen üblicherweise aus einer Abfolge von Start-, Fortpflanzungs- und Terminierungsschritten.

Dies wird am Beispiel der Bildung von Bromwasserstoff aus Brom und Wasserstoff erläutert (s. Abb. 3.1): In der Startreaktion (1) werden Radikale ($\text{Br}\cdot$) gebildet, die anschließend mit einem weiteren Molekül (H_2) zu einem gesättigten Produktmolekül (HBr) und einem Radikal ($\text{H}\cdot$) reagieren (2). Das neu gebildete Radikal ($\text{H}\cdot$) reagiert wiederum mit einem gesättigten Eduktmolekül (Br_2) zu einem gesättigten Produktmolekül (HBr) und einem weiteren Radikal ($\text{Br}\cdot$). Durch die stete Bildung von Radikalen in den Reaktionsschritten (2) und (3) pflanzt sich die Kettenreaktion so lange fort, bis entweder alle Edukte aufgebraucht oder die Terminierungsreaktionen (4) bis (6) dominant sind, so dass keine freien Radikale mehr verfügbar sind. Das wesentliche Merkmal von Kettenreaktionen ist, dass durch die Gegenwart von wenigen Startradikalen eine Reaktion initiiert wird, die sich selbst unterhält.

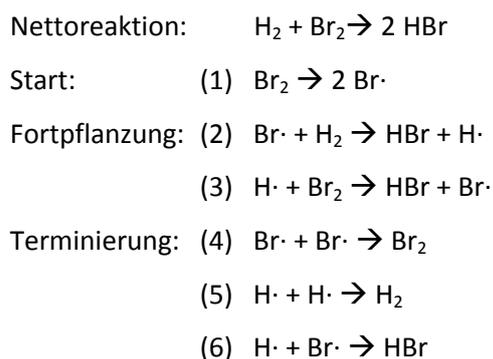


Abb. 3.1: Reaktionsmechanismus der Bromwasserstoffbildung aus Brom und Wasserstoff [25]

Die Reaktion von Brom und Wasserstoff zu Bromwasserstoff ist ein Beispiel für eine unverzweigte Kettenreaktion. Im Gegensatz dazu verläuft bspw. die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser nach einem verzweigten Kettenmechanismus (s. Abb. 3.2). Eine Kettenverzweigung tritt auf, wenn bei einem Reaktionsschritt nicht nur eins, sondern zwei Radikale gebildet werden (Reaktion (3) in Abb. 3.2). Durch die Vervielfachung der reaktiven Spezies im Verzweigungsschritt verlaufen verzweigte Kettenreaktionen autokatalytisch.

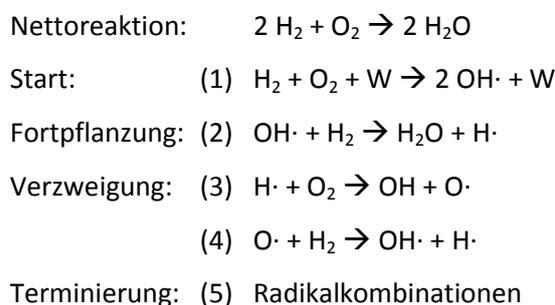


Abb. 3.2: Reaktionsmechanismus der Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff [25]; W = Wand

Kettenreaktionsmechanismen sind von den Reaktionsgeschwindigkeiten aller theoretisch möglichen Elementarreaktionen abhängig. Gibt es für einen Reaktionsschritt mehrere mögliche Reaktionen, so läuft bevorzugt die Reaktion ab, die die höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. [25] Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Elementarreaktionen bestimmen folglich den Reaktionsmechanismus, daher werden im folgenden Kapitel die Einflussparameter auf die Reaktionsgeschwindigkeit diskutiert.

3.1.1 Thermodynamische und kinetische Kontrolle von Reaktionsgeschwindigkeiten

Eine chemische Reaktion $A + B \xrightleftharpoons[k_{\text{rück}}]{k_{\text{hin}}} C$ verläuft freiwillig in Richtung der Produkte, wenn ihr thermodynamisches Gleichgewicht auf der Produktseite liegt und bei den gegebenen Bedingungen keine kinetische Hemmung vorliegt. Die Gleichgewichtskonstante K , die als Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion k_{hin} und der Konstanten der Rückreaktion $k_{\text{rück}}$ definiert ist (Gl. 3), ist in diesen Fällen größer als Eins. [25], [26]

$$K = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} \quad \text{Gl. 3}$$

Zur Berechnung der Gleichgewichtslage wird folgende Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten K und der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ ausgenutzt

$$K = e^{-\frac{\Delta_{\text{R}}G}{RT}}, \quad \text{Gl. 4}$$

wobei R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist. Aus dieser Beziehung folgt, dass die Freie Reaktionsenthalpie für exergonische Reaktionen negativ und für endergonische Reaktionen positiv ist. Die in Gleichung 4 beschriebene Beziehung ist nützlich, da die Freie Reaktionsenthalpie gemäß Gleichung 5 aus der Differenz der Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H$ und dem Produkt der Reaktionsentropie $\Delta_{\text{R}}S$ und der Temperatur T berechnet werden (Gl. 5). [25], [26]

$$\Delta_{\text{R}}G = \Delta_{\text{R}}H - T\Delta_{\text{R}}S \quad \text{Gl. 5}$$

Werte für Reaktionsentropie und Reaktionsenthalpie können häufig Tabellenwerken entnommen werden, so dass die Freie Reaktionsenthalpie und damit die Gleichgewichtslage einer Reaktion berechnet werden kann.

Radikalische Reaktionen sind meistens enthalpiekontrolliert, weshalb der Entropieterm in Gleichung 5 vernachlässigt werden kann⁸ [27]. Die Freie Reaktionsenthalpie entspricht näherungsweise der Reaktionsenthalpie. Diese ist für radikalische Reaktionen als Differenz der Bindungsdissoziationsenergien BDE der gebrochenen Bindungen (= Energie, die aufgebracht werden muss) und den BDE der gebildeten Bindungen (= Energie, die freigesetzt wird) definiert (Gl. 6) [27], [28], [16].

⁸ Eines der wenigen Beispiele für entropiekontrollierte Reaktionen ist der intramolekulare 1,5- oder 1,6-Wasserstofftransfer.

$$\Delta_R H = \text{BDE (gebrochene Bindung(en))} - \text{BDE (gebildete Bindung(en))} \quad \text{Gl. 6}$$

Daraus folgt, dass die Reaktionsenthalpien von Reaktionen bei denen schwache Bindungen – d. h. Bindungen, die eine niedrige BDE aufweisen – gebrochen und starke Bindungen gebildet werden, einen großen negativen Wert aufweisen. Aus den Gleichungen 3, 4 und 5 folgt daraus eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Dies gilt jedoch nur dann, wenn keine kinetische Hemmung in Form einer hohen Aktivierungsenergie⁹ vorliegt. [25], [26]

Der Einfluss der kinetischen Hemmung auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich mithilfe der Arrhenius-Gleichung verdeutlichen (Gl. 7).

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Gl. 7}$$

Es ist R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Der Frequenzfaktor A steht für die Anzahl der Stöße, die im Reaktandgemisch stattfinden. Die Aktivierungsenergie E_a ist ein positiver Energiebetrag, den die Reaktanden überwinden müssen, um zu den Produkten reagieren zu können. Der Exponentialfaktor in Gleichung 7 beschreibt den Anteil der Stöße, die die notwendige Aktivierungsenergie aufweisen, so dass eine Produktbildung stattfindet. Je größer die Aktivierungsenergie einer Reaktion ist, desto weniger Stöße führen zur Reaktion, d.h. desto größer ist die kinetische Hemmung. [25], [26]

Der Verlauf einer Kettenreaktion ist von dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Schritte abhängig: Sind die Geschwindigkeiten der Start- und der Abbruchreaktionen im Vergleich zu denen der Wachstumsschritte klein, so ist die Kettenlänge – d.h. die Wiederholungsrate der Fortpflanzungsschritte pro Initiatorradikal – lang. Weisen radikalische Alterungsprozesse lange Kettenlängen auf, bedeutet dies, dass bereits geringe Initiatorkonzentrationen ein Material zerstören können. [29]

3.1.2 Einfluss der Molekülstruktur auf die Reaktivität

Die Molekülstruktur bestimmt die Reaktivität auf zweierlei Arten: Einerseits durch Beeinflussung der Bindungsdissoziationsenergien BDE und andererseits durch Effekte, die eine kinetische Hemmung hervorrufen.

⁹ Da in dieser Diskussion der Entropiebeitrag vernachlässigt wird, wird analog die Aktivierungsenergie statt der Aktivierungsenthalpie verwendet.

Thermodynamische Effekte

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, ist die Reaktionsenthalpie von den BDE der an der Reaktion beteiligten Bindungen abhängig. Allgemein gilt, dass die BDE mit zunehmender Stabilität des gebildeten Radikals abnimmt [16]. Daraus folgt, dass alle Strukturmerkmale, die eine Stabilisierung eines einsamen Elektrons ermöglichen, die Bildung eines freien Radikals unterstützen. Einsame Elektronen können durch Hyperkonjugation, Mesomerie, captodative Effekte und/oder Hybridisierungseffekte, wie nachfolgend beschrieben, stabilisiert werden [27].

Hyperkonjugation

Die BDE der C-H-Bindung nimmt mit zunehmendem Substitutionsgrad des Kohlenstoffs von 439,3 kJ/mol im Methan auf 400,4 kJ/mol im 2-Methylpropan ab, s. folgende Aufstellung.

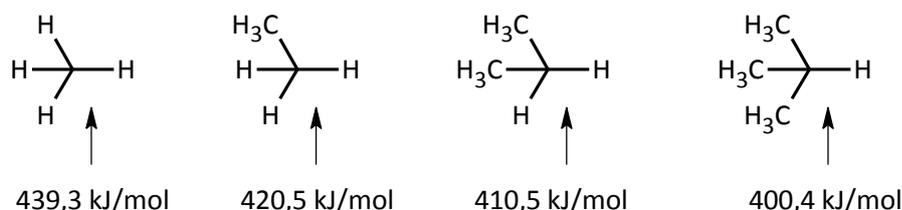


Abb. 3.3: BDE der C-H-Bindung in Abhängigkeit des Substitutionsgrads des Kohlenstoffatoms [15].

Daraus folgt, dass das durch C-H-Bindungsspaltung erzeugte Radikal mit zunehmender Anzahl von α -ständigen Methylgruppen stabilisiert wird. Die Ursache dafür ist die stabilisierend wirkende Wechselwirkung zwischen dem gefüllten sp^3 -Hybridorbital der C-H-Bindung der zum Radikal α -ständigen Methylgruppe und dem halb gefüllten p-Orbital des sp^2 -hybridisierten Radikalkohlenstoffatoms (s. Abb. 3.4) [27]. Diese Delokalisierung der Elektronendichte wird durch die Gegenwart weiterer Methylgruppen betont, weswegen tertiäre Radikale die stabilsten sind [27], [16].

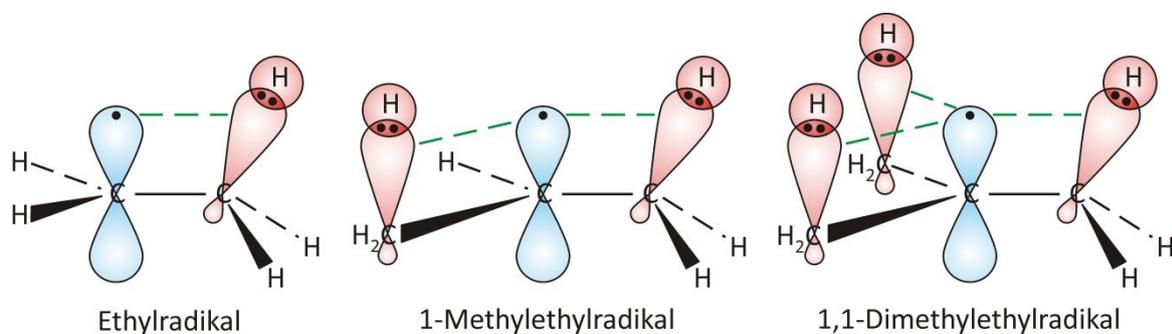


Abb. 3.4: Hyperkonjugation (grün gestrichelte Linien) zwischen gefüllten sp^3 -Hybridorbitalen und dem teilweise gefüllten p-Orbital im Ethyl-, 1-Methylethyl- und 1,1-Dimethylethylradikal. Die daraus resultierende Delokalisierung der Elektronendichte hat einen stabilisierenden Effekt [16].

Mesomerie/ Resonanz

Das wohl bekannteste Beispiel einer mesomeriestabilisierten Verbindung ist das Benzol. Dieses wird auf drei verschiedene Weisen grafisch dargestellt:

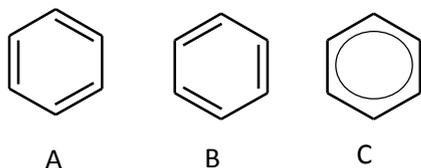


Abb. 3.5: Strukturformeln von Benzol als Beispiel für Mesomerie [16]

In der Strukturformel A sind die drei Doppelbindungen, die sich aus der Summenformel C_6H_6 ergeben, willkürlich auf dem Sechsring verteilt. Genauso verhält es sich in der Strukturformel B. Der Unterschied zwischen A und B ist lediglich die Positionierung der drei Doppelbindungen auf dem Ring. Beide Darstellungen geben jedoch nicht die wahre Elektronenverteilung wider, denn die Elektronen sind in Wirklichkeit über den gesamten Ring delokalisiert, was in der Strukturformel C mit dem im Sechseck befindlichen Ring grafisch dargestellt ist. Die Strukturen A und B werden mesomere Grenzformeln genannt, da ein „Mittelwert“ aus beiden Darstellungen die wahre Elektronenverteilung widerspiegelt. Die Delokalisierung von π -Elektronen über mehrere Atome wird Mesomerie genannt. [27]

Hybridisierungseffekte

Einsame Elektronen, die in einem Orbital mit s-Charakter lokalisiert sind, können auf Grund der Kugelsymmetrie von s-Orbitalen dem Atomkern näher kommen als solche einsame Elektronen, die in p-Orbitalen lokalisiert sind. Eine Annäherung an den Atomkern verursacht eine Destabilisierung. Daraus folgt, dass die Radikalstabilität mit zunehmendem p-Charakter des einfach besetzten Orbitals steigt. [27]

Captodative Effekte

Sind an ein radikalisches Kohlenstoffatom zwei Substituenten gebunden, addieren sich die elektronenschiebenden bzw. elektronenziehenden Effekte nicht auf. Der Einfluss von zwei gleichartigen Substituenten ist kleiner als die Summe der einzelnen Effekte, wohingegen der Einfluss eines elektronenschiebenden Substituenten durch die Gegenwart eines elektronenziehenden Substituenten verstärkt werden kann. Der Akzeptor stabilisiert das einsame Elektron des Radikals,

wodurch dieses stärker mit dem Donor interagieren kann. Diese verstärkte Interaktion bewirkt eine Stabilisierung des Radikals. [27]

Einfluss der Reaktionsenthalpie auf die Selektivität – Hammond-Postulat

In den vorhergehenden Abschnitten wurde der Einfluss verschiedener Strukturmerkmale auf die BDE – und damit auf die Reaktionsenthalpie – erläutert. Die Reaktionsenthalpie hat nicht nur entscheidenden Einfluss darauf, ob eine Reaktion überhaupt stattfindet, sondern auch – sofern sie stattfindet – welche Produkte gebildet werden. Dies lässt sich sehr schön am Beispiel der Halogenierung von Alkanen zeigen.

2-Methylpropan reagiert bei 25°C mit Fluor zu 86% zu 1-Fluor-2-Methylpropan und zu 14% zu 2-Fluor-2-Methylpropan und mit Chlor zu 64% zu 1-Chlor-2-Methylpropan und zu 36% zu 2-Chlor-2-Methylpropan. Unter Berücksichtigung der statistischen Einflüsse (2-Methylpropan enthält neun primäre und ein sekundäres Wasserstoffatom) folgt daraus folgende relative Reaktivität (primär : tertiär): Fluor 1 : 1,4 und Chlor 1 : 5 [16]. Die Ursache für diese unterschiedliche Selektivität sind die unterschiedlichen Reaktionsenthalpien, die für die Reaktion mit Fluor stärker exotherm¹⁰ sind. Bei einer stark exothermen Reaktion ist das angreifende Radikal ausgesprochen reaktiv, so dass es das Edukt angreift, bevor sich die zu spaltende Bindung gelöst hat. Der Übergangszustand solcher Reaktionen ähnelt den Edukten, wodurch die Produktbildung nicht selektiv ist. Im Gegensatz dazu sind die Radikale in schwach exothermen und endothermen Reaktionen weniger reaktiv und greifen daher das Edukt erst an, wenn die Bindungsspaltung schon fast vollzogen ist. Da „ohne äußere Einflüsse“ bevorzugt die schwächeren Bindungen gebrochen werden, ergeben sich bei schwach exothermen bzw. endothermen Reaktionen die thermodynamisch stabileren Produkte. Der Übergangszustand endothermer und schwach exothermer Reaktionen ähnelt den Produkten, wodurch die Selektivität – d.h. das Vermögen thermodynamisch stabilere Produkte zu bilden – erhöht wird. Das Hammond-Postulat besagt, dass frühe Übergangszustände, die den Edukten ähneln, häufig für stark exotherme Reaktionen charakteristisch sind. Für schwach exotherme und endotherme Reaktionen sind dagegen späte Übergangszustände, die den Produkten ähneln, vorherrschend. [16]

¹⁰ Fluor: primär: -144,5 kJ/mol, tertiär: -164,6 kJ/mol; Chlor: primär: -10,5 kJ/mol, tertiär: -30,6 kJ/mol (BDE(H-Cl) = 431 kJ/mol, BDE(H-F) = 565 kJ/mol, BDE(prim. C-H) = 420,5 kJ/mol, BDE(tert. C-H) = 400,4 kJ/mol [27], [16].

Kinetische Effekte

Eine kinetische Hemmung liegt vor, wenn eine exotherme Reaktion auf Grund einer hohen Aktivierungsenergie und/oder einer niedrigen Anzahl von Stößen sehr langsam verläuft (Gl. 7:

$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$). Hohe Aktivierungsenergien können bei radikalischen Reaktionen durch polare Effekte verursacht werden. Der Frequenzfaktor wird durch sterische Hinderungen vermindert.

Sterischer Effekt

Der sterische Effekt basiert auf der Abschirmung eines radikalischen Zentrums durch sterisch anspruchsvolle Substituenten. Ein Beispiel für ein persistentes Radikal ist das 2,4,6-tri-*tert*-Butylphenylradikal (s. Abb. 3.6).

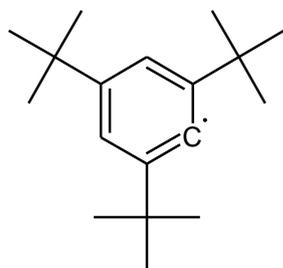


Abb. 3.6: 2,4,6-tri-*tert*-Butylphenylradikal

In radikalischen Additionsreaktionen kann die sterische Abschirmung die Regioselektivität so beeinflussen, dass thermodynamisch ungünstigere Produkte gebildet werden. Im Gegensatz dazu erfolgen Wasserstofftransferreaktionen linear von vorne, weswegen eine sterische Hinderung diesen Reaktionstyp nicht beeinflusst. [27]

Polarer Effekt

Die Reaktionsenthalpie der Reaktion von einem Chlornradikal mit Trichlormethan (-29 kJ/mol) ist ungefähr genauso groß wie die der Reaktion eines Chlornradikals mit 2-Methylpropan (-33 kJ/mol). Dennoch verläuft die Reaktion mit Trichlormethan deutlich langsamer als mit 2-Methylpropan. [27] Aus den bisherigen Diskussionen zur Reaktionsgeschwindigkeit folgt, dass die erstgenannte Reaktion auf Grund einer höheren Aktivierungsenergie kinetisch gehemmt ist.

Die Ursache für unterschiedliche Aktivierungsenergien wird anschaulich bei Betrachtung der Übergangszustände der beiden Reaktionen: Das Chlornradikal ist ein sehr elektrophiles Radikal. Es ist daher in der Lage während des Bindungsbruchs zwei Elektronen zu stabilisieren, so dass es insgesamt eine negative Partialladung aufweist. Gleichzeitig weist die C-H-Bindung in 2-

Methylpropan aufgrund der drei elektronenschiebenden Methylgruppen ein niedriges Ionisationspotential auf, so dass dort eine positive Partialladung stabilisiert wird. Im Gegensatz dazu weist die C-H-Bindung in Trichlormethan wegen der drei elektronenziehenden Substituenten eine hohe Elektronenaffinität auf. Eine Stabilisierung der positiven Partialladung im Übergangszustand ist ungünstig. Dieser ungünstige Übergangszustand erhöht die Aktivierungsenergie von 0,8 kJ/mol (Reaktion A) auf 27,2 kJ/mol (Reaktion B). [27]

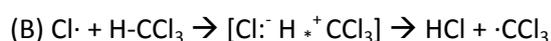


Abb. 3.7: Reaktion von Chlorradikalen mit (A) 2-Methylpropan und (B) Trichlormethan [27].

Auf Grund des polaren Effekts sind elektrophile Angriffe durch elektronenziehende Substituenten am Substrat kinetisch gehemmt. Daraus folgt, dass elektrophile Radikale vorzugsweise Wasserstoffatome, die α -ständig zu einem elektronenschiebenden Substituenten stehen, abstrahieren. Greift ein elektrophiles Radikal ein Substrat an, das einen elektronenziehenden Substituenten hat, abstrahiert es vorzugsweise ein zum Substituenten β -ständiges Wasserstoffatom. Ein Beispiel für den polaren Effekt ist die radikalische Wasserstoffabspaltung von einem Carbonsäureester. Obwohl das zur Carbonylgruppe α -ständige Wasserstoffatom und das zum Sauerstoffatom α -ständige Wasserstoffatom ungefähr dieselbe Bindungsenergie aufweisen¹¹, aus thermodynamischer Sicht gleich reaktiv sein sollten, abstrahiert ein nukleophiles Radikal wie bspw. das Methylradikal vorzugsweise das zur Carbonylgruppe α -ständige Wasserstoffatom. Ein elektrophiles Radikal wie bspw. das Methoxyradikal abstrahiert im Gegensatz dazu bevorzugt das zum Sauerstoff α -ständige Wasserstoffatom. [27] Dieses Beispiel zeigt, dass durch den polaren Effekt die Regioselektivität und damit die Produktbildung beeinflusst werden, so dass nicht die Produkte/Produktverhältnisse gebildet werden, die auf Grund thermodynamischer Daten zu erwarten wären. Der polare Effekt nimmt mit zunehmendem elektrophilen Charakter des angreifenden Radikals zu [27].

Da der polare Effekt auf der Erhöhung der Aktivierungsenergie basiert, ist der Einfluss temperaturabhängig. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Einfluss des polaren Effekts auf den Reaktionsverlauf ab und thermodynamisch günstigere Produkte werden gebildet. [27].

¹¹ BDE (zur Carbonylgruppe α -ständiges Wasserstoffatom) = 385 kJ/mol;
BDE (zum Sauerstoffatom α -ständiges Wasserstoffatom) = 398 kJ/mol [27]

3.1.3 Einfluss der Temperatur auf die Konkurrenz von Reaktionspfaden

Der Einfluss der Temperatur auf die Produktstruktur ist von der Thermie der Reaktion abhängig: In endothermen Reaktionen (s. (1) im Selektivitätsprüfschema (Abb. 3.8)) resultiert die Selektivität aus der geringen Reaktivität des angreifenden Radikals, das das Substrat erst angreift, wenn die zu spaltende Bindung fast gelöst ist. Aus diesem Grund wird die Bindung mit der niedrigsten BDE gelöst und die thermodynamisch günstigen Produkte gebildet. Exotherme Reaktionen sind dann selektiv, wenn durch eine hohe Aktivierungsenergie der Reaktionspfad, der zum thermodynamisch günstigsten Produkt führt, gehemmt ist (s. (2) bis (4) in Abb. 3.8).

Durch eine Temperaturerhöhung wird dem Reaktionssystem Energie zugeführt und die Reaktivität erhöht. Das führt in endothermen Reaktionen dazu, dass die BDE von etwas stärkeren Bindungen überwunden werden können und damit die Dominanz des thermodynamisch günstigsten Produkts abnimmt. Bei kinetisch gehemmten exothermen Reaktionen bewirkt eine Temperaturerhöhung die Überwindung der Aktivierungsenergie, so dass die Bildung des thermodynamisch günstigsten Produkts möglich wird. Insgesamt folgt daraus, dass eine Temperaturerhöhung die Selektivität endothermer Reaktionen senkt und die von kinetisch gehemmten exothermen Reaktionen hin zu den thermodynamisch günstigsten Produkten hin ändert.

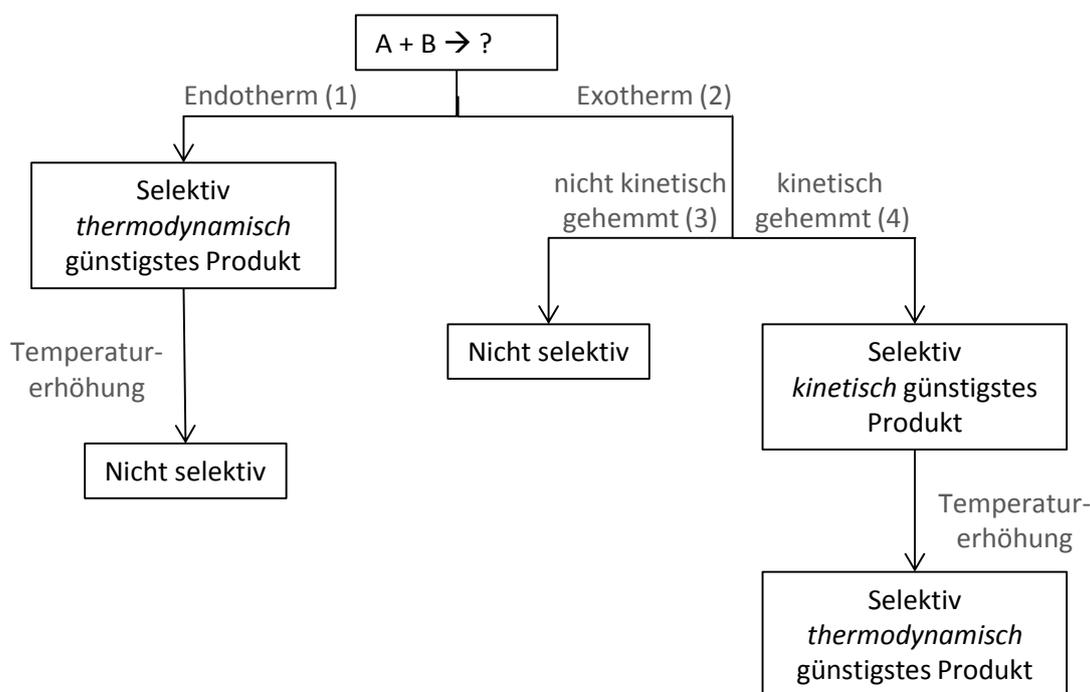


Abb. 3.8: Selektivitätsprüfschema (Temperatureinfluss auf die Produktbildung)

Zusammenfassung

Die Reaktionsenthalpie und die Aktivierungsenergie einer Elementarreaktion beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Struktur der gebildeten Produkte. Die Reaktionsenthalpie ist die Differenz der Bindungsdissoziationsenergien der gebildeten und der gebrochenen Bindungen (s. Gl. 6: $\Delta_R H = \text{BDE}(\text{gebrochene Bindung(en)}) - \text{BDE}(\text{gebildete Bindung(en)})$). Diese sind von der Molekülstruktur abhängig, da Mesomerie, Hyperkonjugation, Hybridisierung und captodative Effekte die Bindungsstärken beeinflussen. Aus dem Hammond-Postulat folgt, dass in endothermen Reaktionen selektiver thermodynamisch günstige Produkte gebildet werden als in exothermen Reaktionen. Allerdings senkt eine Temperaturerhöhung die Selektivität endothermer Reaktionen dahingehend, dass auch thermodynamisch weniger günstige Produkte gebildet werden. Exotherme Reaktionen können durch polare oder sterische Effekte kinetisch gehemmt sein, so dass selektiv thermodynamisch ungünstige Produkte gebildet werden. Diese kinetische Reaktionskontrolle kann durch eine Temperaturerhöhung eingedämmt werden, so dass das thermodynamisch günstigste Produkt gebildet wird.

3.2 Bolland-Mechanismus

Bolland hat das Alterungsverhalten anhand von verschiedenen Linoleaten und Squalen als Modellsubstanzen untersucht [19]. Der von Bolland entwickelte Reaktionsmechanismus wurde weiterentwickelt (insbesondere von Bateman [30], [31]) und wird als allgemeiner Reaktionsmechanismus von Polymeren in der Fachwelt akzeptiert [17], [32], [22], [23], [24]. Daher wird in dieser Arbeit nicht von Olefinen sondern allgemein von Polymeren gesprochen.

In Abb. 3.9 ist der radikalische Oxidationsmechanismus nach Bolland dargestellt. In den Initiierungsschritten (1) und (2) werden Alkyl- und Peroxyradikale gebildet. Die Peroxyradikale abstrahieren im Fortpflanzungsschritt (3) unter Bildung eines Hydroperoxids und eines Polymerradikals ein Wasserstoffatom vom Polymer. Das gebildete Polymerradikal fungiert als Kettenträger und reagiert mit Umgebungssauerstoff zu einem Peroxyradikal (4). Hydroperoxide unterliegen in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen entweder einer unimolekularen (5) oder einer bimolekularen (8) Zerfallsreaktion, so dass durch die Bildung von zwei Radikalen die Reaktion autokatalytisch verläuft. Alkoxyradikale können sowohl durch Wasserstoffabstraktion Polymerradikale (6) bilden oder durch β -Fragmentierung in eine Carbonylverbindung und ein Polymerradikal (9) zerfallen. Hydroxyradikale abstrahieren ebenfalls Wasserstoff vom Polymer, wodurch Wasser gebildet (7) wird. Terminierungsreaktionen sind die Kombination zweier Radikale zu einem gesättigten Molekül (10-13). [18], [19], [31], [27]

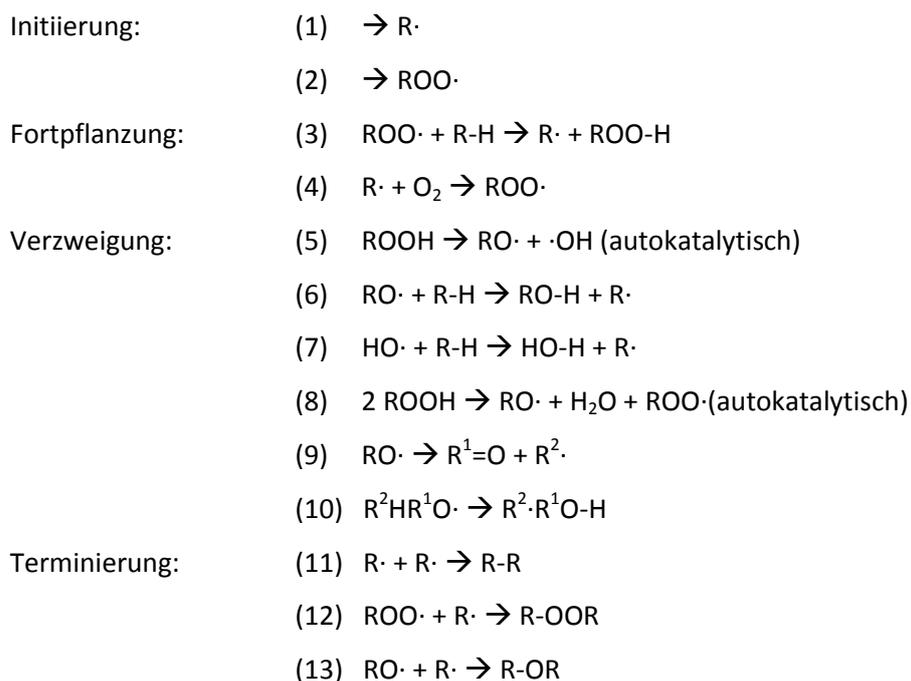


Abb. 3.9: Reaktionsmechanismus der Autoxidation [18], [19], [30], [31], [27], [24]

3.2.1 Initiierung

Radikalische Kettenreaktionen werden durch das Auftreten von Radikalen, die in der Lage sind Wasserstoff von Polymerketten zu abstrahieren, initiiert (s. Abb. 3.9, (1) und (2)). Zur Bildung solcher Radikale im Initiierungsschritt muss eine Bindung in einem Molekül homolytisch gespalten werden, wofür die Bindungsdissoziationsenergie BDE der Bindung überwunden werden muss. Da BDE stets positiv sind, handelt es sich bei homolytischen Bindungsspaltungen um endotherme Reaktionen, deren Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender BDE und zunehmender Energie (Licht, Temperatur, mechanische Energie) im System steigt. Daraus folgt, dass Polymere, die auf Grund ihrer Molekülstruktur Bindungen mit niedrigen BDE aufweisen, oxidationsempfindlicher sind als solche mit starken Bindungen (s. Kapitel 3.1). Beispielsweise ist die Wasserstoffabstraktion in α -Position zu einer Doppelbindung begünstigt, da das resultierende Radikal mesomeriestabilisiert ist.

In der Literatur [33], [18] wird angenommen, dass Polymere in Gegenwart von Sauerstoff über energiereiche Moleküle zu Hydroperoxiden reagieren. Die energiereichen Moleküle sind im folgenden Reaktionsschema mit einem Sternchen (*) markiert.

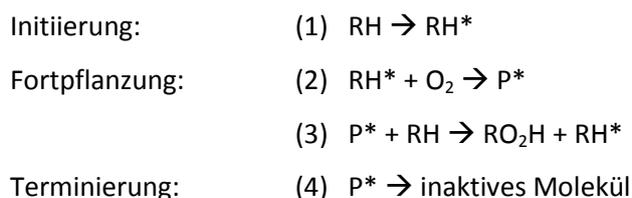


Abb. 3.10: Bildung von Hydroperoxiden über energiereiche Moleküle [18]

In Reaktionsschritt (1) wird ein Molekül mittels thermischer, mechanischer oder elektromagnetischer Energie energetisch angeregt. Das angeregte Molekül reagiert mit Sauerstoff zu P^* (2), das sich als ein Hydroperoxid mit einem angeregten Schwingungsenergieniveau oder als ein Komplex $\text{RH} \cdots \cdots \text{O}_2$ vorgestellt werden kann [18]. In Reaktionsschritt (3) reagiert P^* mit einem energetisch nicht angeregten Molekül zu einem Hydroperoxid und einem angeregten Molekül. Durch den homolytischen Zerfall des Hydroperoxids entstehen Radikale, die Wasserstoff von Polymeren unter Bildung von Polymerradikalen abstrahieren. Geschieht dies in ausreichender Geschwindigkeit, d.h. die Radikale fungieren als Kettenträger anstatt in Abfangreaktionen gesättigt zu werden, ist der Kettenmechanismus initiiert. Da die Radikalquelle (Hydroperoxid) ein Produkt aus der Reaktion zwischen Polymer und Sauerstoff ist, wird dieser Reaktionsstart als Autoxidation bezeichnet. Metallionen wie Cu^{2+} katalysieren den unimolekularen Zerfall der im System vorhandenen Hydroperoxide [33], [34], wodurch die Geschwindigkeit der Initiierung steigt. George und Robertson gehen zusätzlich davon aus, dass Metallionen den molekularen Sauerstoff aktivieren, während Kern und Willersinn diesen Effekt nicht bestätigen [33], [34].

Ist ein Polymer mit Peroxiden oder anderen Verbindungen, die eine schwache Bindung enthalten¹² verunreinigt, können die schon bei moderaten Bedingungen entstehenden homolytischen Zerfallsprodukte dieser Substanzen als Radikalquelle fungieren und ebenfalls den radikalischen Kettenreaktionsmechanismus initiieren [35].

Die Zeitspanne, die ein Kautschuk thermischen, mechanischen oder elektromagnetischen Belastungen in Gegenwart von Sauerstoff ohne nennenswerte Bildung von Oxidationsprodukten standhalten kann, wird Oxidation-Induktions-Zeit OIT genannt. Hierbei handelt es sich um die Initiierungsphase. Erst durch den Fortpflanzungsschritt werden Oxidationsprodukte in detektierbarem Umfang gebildet. Die Oxidations-Induktionszeit ist vom Energieeintrag, der Struktur [36] und besonders von der Reinheit des verwendeten Kautschuks abhängig, da Verunreinigungen als Radikalquellen fungieren und die Initiierung des Kettenmechanismus katalysieren können.

¹² Die O-O-Bindung in Peroxiden beträgt ca. 196 kJ/mol [15].

3.2.2 Fortpflanzung und Verzweigung

Ist die Kettenreaktion initiiert, finden die Reaktionen der Fortpflanzungsschritte statt. In diesem Kapitel wird gezeigt, welche Reaktionsschritte die Struktur der gebildeten Produkte bestimmen. Dazu werden die kinetischen und thermodynamischen Einflussfaktoren diskutiert.

In Reaktionsschritt (3) des in Abb. 3.9 dargestellten Reaktionsmechanismus reagiert ein Peroxyradikal $\text{ROO}\cdot$ mit einem Polymermolekül zu einem Hydroperoxid und einem Polymerradikal ($\text{ROO}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{ROO-H} + \text{R}\cdot$). Gemäß Gleichung 4 ($\Delta_{\text{RH}} = \text{BDE}(\text{gebrochene Bindungen}) - \text{BDE}(\text{gebildete Bindungen})$) ist die Reaktionsenthalpie die Differenz der BDE der R-H-Bindung und der BDE der ROO-H-Bindung. Die BDE einer R-H-Bindung ist von der Struktur des zu bildenden Radikals abhängig: Strukturmerkmale, die Mesomerie, Hyperkonjugation oder Hybridisierungseffekte ermöglichen, bewirken eine Stabilisierung des zu bildenden einsamen Elektrons. Auf Grund solcher Arten der Stabilisierung können BDE um ca. 40 kJ/mol erniedrigt werden¹³. Die BDE der $\text{R}_\text{R}\text{OO-H}$ -Bindung ist von der Struktur der Alkylrestes R_R unabhängig und beträgt ca. 370 kJ/mol¹⁴. Da die BDE der bei der Reaktion gebildeten ROO-H-Bindung im Vergleich zu sekundären (ca. 410 kJ/mol) und tertiären (ca. 400 kJ/mol) C-H-Bindungen niedrig ist, ist die Triebkraft dieser Reaktion gering. Schwach exotherm wird die Hydroperoxidbildung, wenn die R-H-Bindung sowohl durch Mesomerie als auch durch Hyperkonjugation – z.B. die BDE von Allylwasserstoffatomen in Isopren ($\text{BDE}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{-H}) = 350,6 \text{ kJ/mol}$ [15]) – destabilisiert wird. Liegen keine destabilisierenden Struktureinflüsse vor, ist die Hydroperoxidbildung endotherm. Dies wird durch Standard *ab initio* Molekülorbital-Theorie- und Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen von Gryn'ova, Hodgson und Coote bestätigt [37]. In gesättigten Polymeren ist die Hydroperoxidbildung endotherm, was eine erhöhte Oxidationsstabilität bewirkt. Das Hammond-Postulat besagt, dass endotherme und schwach exotherme Reaktionen späte Übergangszustände aufweisen und daher selektiv die thermodynamisch günstigsten Produkte gebildet werden (s. Kapitel 3.1). Daraus folgt für die Hydroperoxidbildung, dass die Struktur von R-H die Produktstruktur beeinflusst, was schon Bolland [18] experimentell belegte. Die Tatsache, dass diese Reaktion für diverse Polymere endotherm ist, verdeutlicht die Temperaturabhängigkeit: Mit zunehmender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit endothermer Reaktionen zu.

¹³ Hyperkonjugation: $\text{BDE}(\text{CH}_3\text{-H}) = 439,3 \text{ kJ/mol}$; $\text{BDE}((\text{CH}_3)_3\text{C-H}) = 400,4 \text{ kJ/mol}$;
Mesomerie: $\text{BDE}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH-H}) = 465,3 \text{ kJ/mol}$; $\text{BDE}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{-H}) = 368,6 \text{ kJ/mol}$ [15].

¹⁴ Bei dem hier angegebenen Wert handelt es sich um einen Mittelwert von verfügbaren BDE: $\text{BDE}(\text{HOO-H}) = 369,0 \text{ kJ/mol}$; $\text{BDE}(\text{CH}_3\text{OO-H}) = 370,3 \text{ kJ/mol}$; $\text{BDE}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OO-H}) = 363,0 \text{ kJ/mol}$; $\text{BDE}(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{OO-H}) = 369,0 \text{ kJ/mol}$ [15].

In Reaktionsschritt (4) des Autoxidationsmechanismus reagieren Polymerradikale mit Sauerstoff sehr schnell zu Peroxyradikalen ($R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$) [27]. Diese Reaktion ist exotherm, da keine Bindung gespalten werden muss, sondern ausschließlich eine neue Bindung gebildet wird. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Reaktion (4) sind Umlagerungen der Polymerradikale, bei der evtl. thermodynamisch günstigere Produkte entstehen, unwahrscheinlich. Die Struktur des Peroxyradikals sollte daher der zuvor gebildeten Polymerstruktur entsprechen.

Hydroperoxide können in Abhängigkeit der herrschenden Reaktionsbedingungen uni- oder bimolekular zerfallen, s. Abb. 3.9 (5) und (8). Ein unimolekularer Zerfall ist bei Bedingungen, die für eine Assoziatbildung ungünstig sind (niedrige Konzentration, hohe Temperaturen), favorisiert. Für einen bimolekularen Zerfall sind solche Bedingungen ungünstig. Daher ist dieser bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen bevorzugt. Die Zerfallsprodukte sind Alkoxy- und Hydroxy- bzw. Peroxyradikale.

Alkoxyradikale können mit Polymeren zu Alkoholen und Polymerradikalen reagieren ($RO\cdot + R-H \rightarrow RO-H + R\cdot$, s. Abb. 3.9 (6)). Die BDE der O-H-Bindung von Alkoholen nehmen in der Reihenfolge primär < sekundär < tertiär leicht zu¹⁵ und mit zunehmender Alkylkettenlänge leicht ab. Sie liegen zwischen ca. 426 und 441 kJ/mol [15]¹⁶ und sind damit etwas größer als die primärer (ca. 420 kJ/mol) und deutlich größer als die sekundärer (ca. 410 kJ/mol) und tertiärer (ca. 400 kJ/mol) R-H-Bindungen. Die Wasserstoffabstraktion durch ein Alkoxyradikal von einem Polymer ist folglich exotherm. Ist ein intermolekularer Wasserstofftransfer unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich, so können Alkoxyradikale durch β -Fragmentierung ein Alkylradikal und ein Aldehyd bilden ($RO\cdot \rightarrow R^1=O + R^2\cdot$, s. Abb. 3.9 (9)) oder unter Bildung eines Alkohol-Alkylradikals intramolekular Wasserstoff transferieren ($R^2HR^1O\cdot \rightarrow R^2\cdot R^1O-H$, s. Abb. 3.9 (10)) oder zu Carbonylverbindungen oxidieren [27]. Eine β -Fragmentierung ist bevorzugt, wenn eine Alkylgruppe (mit Ausnahme von Methylgruppen) *anti* zu dem Orbital mit dem einsamen Elektron steht [27]. Des Weiteren werden bevorzugt jene α - β -Bindungen gespalten, die zum höher substituierten Radikal führen [28]. Intramolekulare 1,5- und 1,6- Wasserstofftransferreaktionen sind entropisch begünstigt, da mit dieser Kettenlänge zwischen dem Substrat und dem Reaktionszentrum ein fast linearer Angriffswinkel entsteht [27].

¹⁵ BDE(1-Propanol) = 432,6 kJ/mol; BDE(2-Propanol) = 438,2 kJ/mol; BDE(2-Methyl-propan-2-ol) = 439,2 kJ/mol [1974 BAT/CHR aus [15].

¹⁶ Substituenten in α -Position zur OH-Gruppe beeinflussen die BDE massiv, z.B. BDE(c-C₆H₅-O-H) = 368,2 kJ/mol [1996 TSA aus [15].

Hydroxyradikale reagieren mit Polymeren durch Wasserstoffabstraktion zu Wasser und einem Polymerradikal ($\text{HO}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{HO-H} + \text{R}\cdot$, s. Abb. 3.9 (7)). Die BDE der O-H-Bindung in Wasser beträgt 499,2 kJ/mol [15], weshalb die genannte Reaktion stark exotherm ist.

Insgesamt wird in dem Kettenmechanismus mittels drei verschiedener Fortpflanzungsreaktionen Wasserstoff von einem Polymermolekül abstrahiert. Die Wasserstoffabstraktion durch ein Peroxyradikal ist für die meisten Polymere endotherm, weshalb diese Reaktion gemäß dem Hammond-Postulat selektiv das thermodynamisch günstigste Produkt bilden sollte. Im Gegensatz dazu sind die Wasserstoffabstraktionen durch Alkoxyradikale (schwach) exotherm und die durch Hydroxyradikale stark exotherm. Diese Reaktionen sollten nur dann selektiv sein, wenn ein Reaktionspfad kinetisch gehemmt ist.

3.2.3 Terminierung

Kettenreaktionen werden durch die Bildung von gesättigten Produkten beendet, die durch Rekombination zweier freier Radikale (s. Reaktionen (11) bis (13) in Abb. 3.9) entstehen. Auf diese Weise entstehen C-C-Verknüpfungen, Peroxide und Etherbrücken. In Gegenwart von Metallionen können Radikale oxidiert werden, so dass bspw. aus primären und sekundären Alkoxyradikalen Aldehyde bzw. Ketone entstehen [27].

3.3 Thermisch-oxidative Alterung von HNBR

Der Einfluss des Nitrilgehalts und des Restdoppelbindungsgehalts auf das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von HNBR ist bereits in einigen Studien untersucht worden ([38], [39], [40]), die jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Bhattacharjee et al. charakterisieren das Alterungsverhalten von NBR- und HNBR-Kautschukfilmen chemisch analytisch u.a. mittels Kontaktwinkelmethode, IR-Spektroskopie und Photoelektronenspektroskopie (ESCA, *engl.* electron spectroscopy for chemical analysis) in Abhängigkeit der Alterungstemperatur. Bereits nach 8 h bei 150°C nimmt die Benetzbarkeit der Proben mit Ethylenglykol zu, was für die Bildung polarer funktioneller Gruppen an der Oberfläche spricht. Mittels IR-Spektroskopie wird die Bildung von Ketonen, Estern und Säuren nachgewiesen. Die Bildung dieser Oxidationsprodukte ist bei NBR stärker ausgeprägt als bei HNBR und wird durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt. ESCA-Ergebnisse zeigen eindeutig, dass eine Reaktion von CH_2 -Gruppen stattfindet. Aus einer Verbreiterung und Verschiebung des N_{1s} -Peaks in

ESCA-Spektren von gealtertem HNBR schließen die Autoren, dass aus Nitrilgruppen Imine gebildet werden. Eine mittels IR-Spektroskopie quantifizierte Abnahme der Nitrilkonzentration unterstützt diese Hypothese. Die Abnahme der Nitrilkonzentration ist bei HNBR deutlich größer als bei NBR¹⁷. Bei einer Alterungstemperatur über 100°C nimmt das Molgewicht von NBR zunächst ab, um anschließend wieder zuzunehmen. Die Molmassenveränderung von HNBR zeigt genau gegensätzliches Verhalten.

Anhand ihrer Ergebnisse schlagen die Autoren vor, dass der Abbau von NBR über einen Angriff von Sauerstoff auf die Doppelbindungen des Polymerrückgrats und der Abbau von HNBR über einen Angriff auf die Nitrilgruppen und eine freie radikalische Zersetzung erfolgen. Die Gegenwart von Restdoppelbindungen in HNBR kann ebenfalls eine freie radikalische Reaktion gemäß dem Bolland-Mechanismus initiieren.

Ivan et al. untersuchten das Alterungsverhalten von jeweils zwei Typen NBR und HNBR mittels IR-Spektroskopie und Sol-Gel-Verfahren. Die IR-Spektren der gealterten Proben zeigen als erstes Anzeichen einer Oxidation eine Bande bei 1735 cm⁻¹, die der Carbonylschwingung von Ketonen und Carbonsäuren zugeordnet wird. Als weitere Oxidationsprodukte werden Ether, Ester (1180 cm⁻¹) und assoziierte OH-Gruppen (3300 cm⁻¹) gebildet. Des Weiteren wird eine Verschiebung der Nitrilschwingungsbande um bis zu 8 cm⁻¹ detektiert. Das Ausmaß der Verschiebung nimmt mit zunehmender Temperatur zu und ist bei HNBR stärker ausgeprägt als bei NBR (max. 4 cm⁻¹). Die Verschiebung wird der Bildung von Iminbindungen zugeordnet, so dass die Autoren genau wie Bhattacharjee et al. folgende Reaktion vorschlagen:

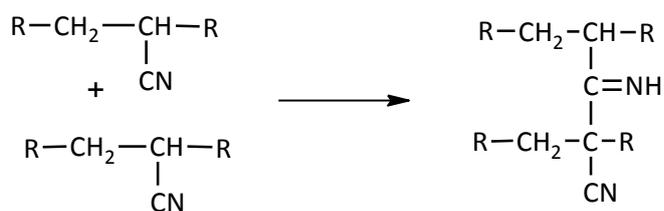


Abb. 3.11: Bildung von Iminen durch thermisch oxidative Alterung [38], [39]

Da die Verschiebung der Nitrilbande bei HNBR stärker ausgeprägt ist als bei NBR, sehen die Autoren die Hypothese, dass in NBR und HNBR unterschiedliche Abbaumechanismen vorliegen,

¹⁷ Die Autoren machen keine Angaben zu ESCA-Spektren von gealtertem NBR, daher kann das Ergebnis der IR-Messungen nicht mittels ESCA bestätigt werden.

bestätigt. Im Fall von HNBR sind die Nitrilgruppen wesentlich in den Abbauprozess involviert, während im Fall von NBR die Doppelbindungen den Abbauprozess dominieren.

Ivan et al. postulieren, dass die oben gezeigte Verknüpfung von Polymerketten über Iminbrücken einen Kettenabbau teilweise kompensieren kann. Das bedeutet, dass die Alterungsbeständigkeit von HNBR zusätzlich zu der wegen des gesättigten Polymerrückgrats geringeren Oxidationsempfindlichkeit durch ein geringeres Ausmaß an Kettenspaltungen der Alterungsbeständigkeit von NBR überlegen ist.

Bender und Campomizzi untersuchten das Alterungsverhalten von EPM- und verschiedenen HNBR- Vulkanisaten. Bei den gewählten Alterungsbedingungen (168 h, 150°C) werden die verwendeten EPM-Vulkanisate flüssig, wohingegen HNBR-Vulkanisate nicht einmal klebrig wurden. Die Autoren begründen diesen Unterschied damit, dass eine β -Spaltung bezogen auf eine Methylgruppe favorisiert ist, wohingegen eine β -Spaltung bezogen auf eine Nitrilgruppe wegen des elektronenziehenden Charakters der Nitrilgruppe nicht begünstigt ist.

In den IR-Spektren der gealterten HNBR-Vulkanisate können keine Hinweise auf eine Beteiligung der Nitrilgruppe an der Alterungsreaktion detektiert werden: Weder nimmt die Nitrilkonzentration ab, noch tritt eine Verschiebung der Nitrilbande auf, noch werden Banden bei 1640 – 1650 cm^{-1} detektiert, die für Imingruppen charakteristisch sind. Die Autoren stellen fest, dass die Alterungsbeständigkeit von HNBR stark vom Restdoppelbindungsgehalt abhängig ist, während der Nitrilgehalt und die Viskosität nur einen marginalen Einfluss haben. Sie schlagen daher einen Mechanismus vor, der dem allgemeinen Bolland-Mechanismus entspricht und der mit der Abspaltung eines Allylwasserstoffatoms startet. Daraus folgt eine mit zunehmendem Restdoppelbindungsgehalt des HNBR zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation.

3.4 Räumliche Ausdehnung der Alterung (DLO-Effekt)

Die Oxidation eines Materials kann lediglich dort stattfinden, wo Sauerstoff vorhanden ist. Für Gummi- und Kautschukproben bedeutet das, dass die Oberfläche – die der Luft und damit Sauerstoff ausgesetzt ist – als erstes oxidiert wird. Damit das Probeninnere ebenfalls oxidiert werden kann, muss Sauerstoff in die Probe diffundieren. Aus der Konkurrenz zwischen Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit folgt eine räumlich inhomogene Oxidation. Dieser Effekt wird diffusionslimitierte Oxidation (DLO *engl.* Diffusion Limited Oxidation) genannt. Wie die in Abb. 3.12 dargestellten Modulprofile von Nitrilgummi zeigen, werden die aus dem DLO-Effekt resultierenden Oxidationsprofile mit zunehmender Temperatur steiler. Des Weiteren sinkt die Lage-

ungsdauer, die zum Erreichen derselben Veränderungen an der Oberfläche erforderlich ist, mit einer Temperaturzunahme von 30°C um ca. Faktor 10 (vgl. Abb. 3.12 a und b)). [41]

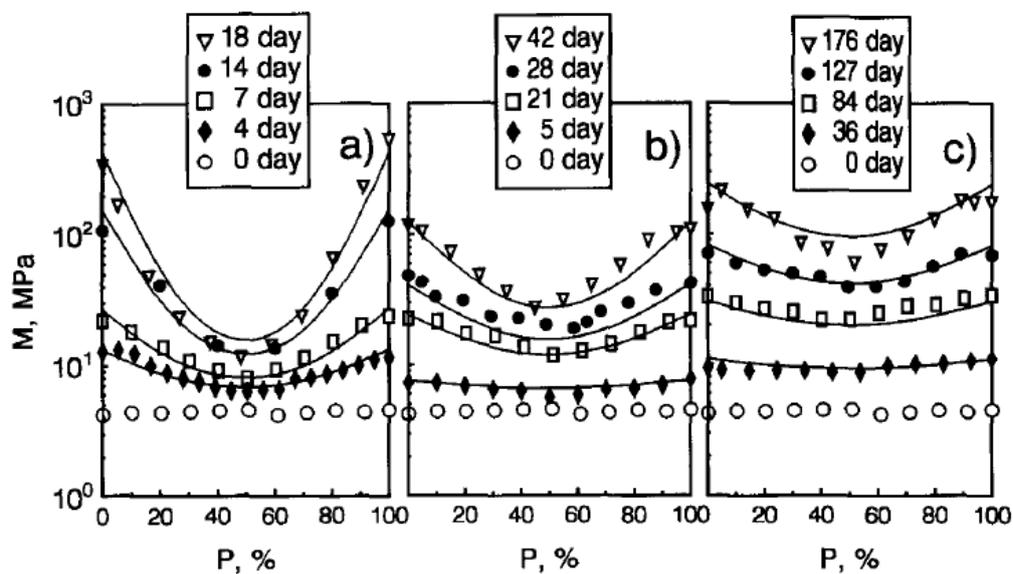


Abb. 3.12: Modulprofile von thermisch – oxidativ gealterten 2 mm dicken Nitrilgummiprüben für verschiedene Alterungsdauern. a) 125°C, b) 110°C, c) 95°C [41].

4 Alterungsschutzmittel

Zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Gummiartikeln werden Alterungsschutzmittel (ASM) eingesetzt, die gezielt die Hitze-, Oxidations- und/oder Ozonbeständigkeit verbessern. Die Schutzwirkung der ASM ist von ihrer Mobilität, Löslichkeit, Hitzebeständigkeit und von ihrer Reaktivität abhängig. Klassifiziert werden ASM nach Schutzfunktion und dem Kriterium „verfärbend“ oder „nicht verfärbend“ [42].

Die Interaktion mit dem oxidativen Alterungsprozess (s. Abb. 3.9) ist für verschiedene Substanzen unterschiedlich: Primäre ASM (z.B. Amine, sterisch gehinderte Phenole) fungieren als Wasserstoffdonoren gegenüber Hydroxy-, Alkoxy- und Peroxyradikalen, so dass diese Radikale der Kettenreaktion entzogen werden. Sekundäre ASM (z.B. Phosphite) reagieren mit den Hydroperoxiden und verhindern so die Autokatalyse. Der Effekt weiterer ASM beruht darauf, dass sie reaktive Alkylradikale abfangen, Metallionen deaktivieren oder UV-Licht absorbieren. [23], [24], [3], [21]

4.1 Oktyliertes Diphenylamin (ODPA)

ODPA gehört zur Gruppe der stark verfärbenden ASM, die einen Ermüdungs¹⁸, jedoch keinen Ozonschutz bewirken [42]. Es handelt sich um ein primäres ASM, das Radikale aus der Kettenreaktion der Autoxidation (s. Abb. 3.9) absättigt, wodurch die Kettenreaktion gestoppt wird. Aus diesem Grund werden primäre ASM auch Kettenstopper (*engl.* chain-breaking) genannt. In Abb. 4.1 1 ist die Strukturformel von ODPA dargestellt [23].

¹⁸ Unter Ermüdung werden die durch die Kombination von Sauerstoff plus mechanischer Beanspruchung plus (ggf.) Wärme entstehenden Ermüdungsrisse verstanden [42].

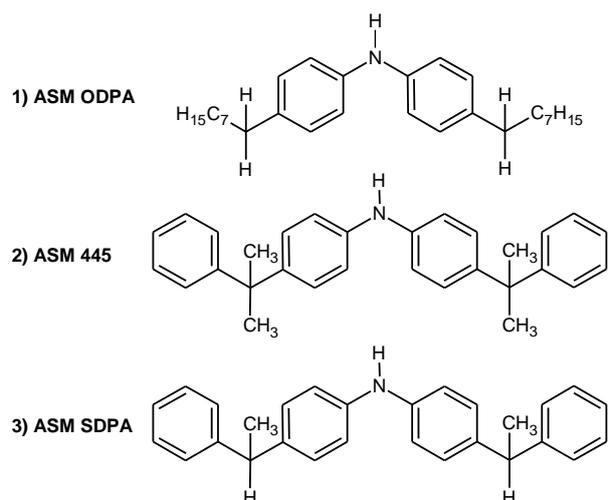


Abb. 4.1: Strukturformeln von 1) ODPa, 2) SDPA und 3) 445 [23]

ODPa besitzt ein aminisches Wasserstoffatom und vier benzyliche Wasserstoffatome. Die BDE dieser N-H- (ca. 358 kJ/mol¹⁹ [15]), bzw. C-H-Bindungen (ca. 357,3 kJ/mol²⁰ [15]) ist durch die Nachbarschaft zu den Benzolringen im Vergleich zu Bindungen, die nicht in α -Position zu einem Benzolring sind (BDE sekundäre C-H = 410,5 kJ/mol, BDE Dimethylamin = 395,8 \pm 8,8 kJ/mol [15]), geschwächt. Ursache ist die Mesomeriestabilisierung der durch die Wasserstoffabstraktion gebildeten Radikale über den gesamten Benzolring.

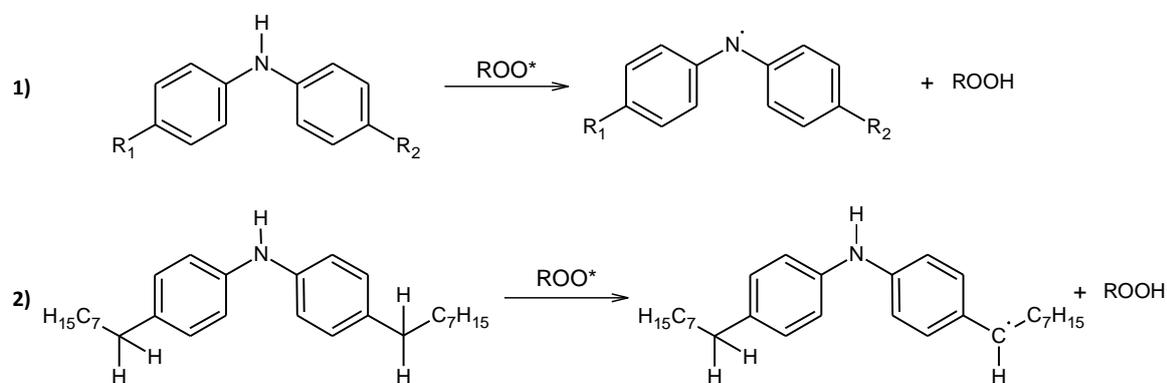


Abb. 4.2: Sättigung eines Peroxyradikals durch Abstraktion des aminischen Wasserstoffs (1) bzw. eines benzylichen Wasserstoffs (2) von ODPa [21].

Reaktionsgleichung 1 in Abb. 4.2 stellt die Sättigung eines Peroxyradikals durch das aminische Wasserstoffatom dar, während Reaktionsgleichung 2 die Abstraktion eines benzylichen Wasser-

¹⁹ Die BDE der N-H-Bindung in ODPa war nicht verfügbar, wobei anzunehmen ist, dass sie ähnlich zu der hier angegebenen von methyliertem Diphenylamin ist.

²⁰ Die BDE der benzylichen C-H-Bindungen in ODPa waren nicht verfügbar, der Wert sollte dem hier angegebenen von Ethylbenzen ähneln.

stoffatoms zeigt [21]. Auf Hydroxy- und Alkoxyradikale erfolgen analoge Wasserstoffübertragungen. Die Übertragungsreaktionen erfolgen schneller als der Angriff der Radikale auf das Polymer. Die Reaktionen (3) $\text{ROO}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ROO-H}$, (6) $\text{RO}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{RO-H}$ und (7) $\text{HO}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HO-H}$ des in Abb. 3.9 gezeigten Kettenreaktionsmechanismus werden folglich unterdrückt. Der Kettenmechanismus wird unterbrochen und somit das Polymer vor Oxidation geschützt. Ein Maß für die Wirksamkeit eines ASM als Radikalfänger ist der Einfluss des ASM auf die peroxidische Vulkanisation: Je effektiver ein ASM Radikale abfängt, desto stärker beeinflusst es den Verlauf der Vulkanisationskurve, die Druckverformungsbeständigkeit und den Modul. Im Vergleich zu ASM 445 und ASM SDPA (*engl.* styronated diphenylamine) beeinflusst ODPA die zuvor genannten Eigenschaften am stärksten. Ursache für diesen Unterschied ist die im Vergleich höhere Anzahl und geringere sterische Hinderung der benzylichen Wasserstoffatome. [23]

Die bei der Wasserstoffabstraktion gebildeten Stickstoffradikale (Abb. 4.2, Rkt.1) können das in Abb. 4.3 dargestellte Dimerisat (2) bilden. Ebenso wie das ursprüngliche Antioxidant wirkt das Dimerisat durch Wasserstoffübertragung auf Radikale als ASM (s. Abb. 4.3). Die dabei gebildeten chinoidalen Verbindungen (3) sind farbig und sind verantwortlich für den verfärbenden Charakter von ODPA [21]. Der Vorteil des Dimerisats (2) gegenüber ODPA ist das höhere Molekulargewicht und die damit geringere Flüchtigkeit [21]. Allgemein gilt, dass ASM eine gute Migrationsfähigkeit aufweisen sollten, die es ihnen ermöglicht eine gleichmäßige Verteilung im Gummiprodukt zu erreichen und so eine Verarmung von ASM in Oberflächennähe (dort werden sie durch den eindringenden Sauerstoff am ehesten aufgebraucht) vorzubeugen. Andererseits sollten die ASM nicht zu beweglich sein, da sie sonst aus dem Gummiartikel herausdiffundieren und somit unwirksam werden.

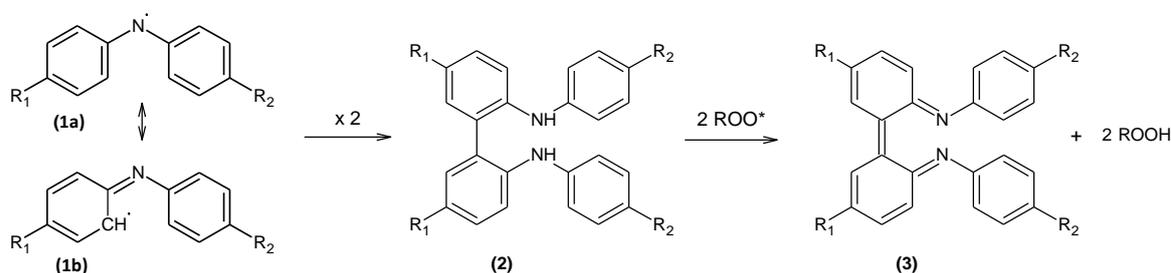


Abb. 4.3: Dimerisierung zweier Stickstoffradikale mit anschließender Wasserstoffübertragung auf zwei Peroxyradikale [21].

In Gegenwart von Peroxyradikalen können Stickstoffradikale über ein instabiles Zwischenprodukt (4) (s. Abb. 4.4) zu Nitroxylradikalen (5) reagieren. Diese sind in der Lage Wasserstoffatome

von Alkyldradikalen (8) zu abstrahieren, so dass unter Bildung von Hydroxylamin (6) im Polymer eine weitere Doppelbindung (9) entsteht. Das Hydroxylaminwasserstoffatom kann auf ein weiteres im System vorhandenes Peroxyradikal übertragen werden, wodurch wieder das Nitroxylamin (5) gebildet wird. Eine nach einer gewissen Lebenszeit konstante Nitroxylradikalkonzentration und der Nachweis des korrespondierenden Hydroxylamins indizieren, dass dieser Reaktionszyklus tatsächlich abläuft [21]. Unter bestimmten Bedingungen wirkt das ASM folglich katalytisch.

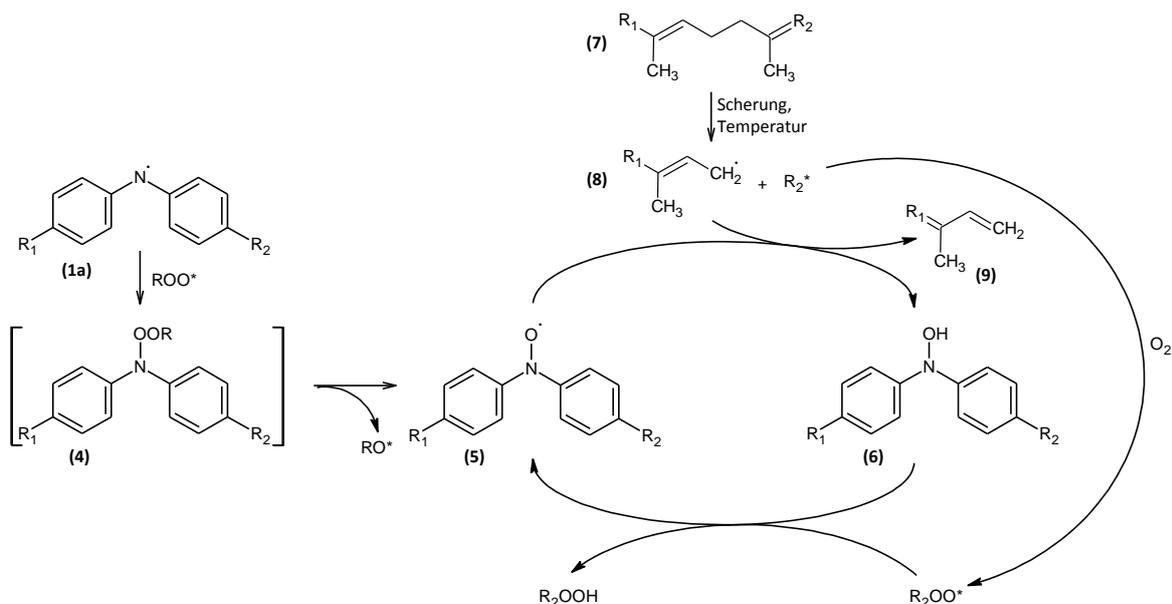


Abb. 4.4: Sättigung von Alkyldradikalen durch Reaktion mit Nitroxylradikalen [21]

Zusätzlich zu der Bildung von Hydroxylaminen weist Navarro-Torrejón anhand des Modellsystems 6PPD in Squalen auch die Anbindung der Aldehydgruppe an Stickstoff nach [43].

Zusammenfassend gilt, dass ODPa durch Wasserstoffübertragung Hydroxy-, Peroxy- und Alkoxyradikale sättigt und damit dem Kettenreaktionsmechanismus der Autoxidation entzieht. Durch die Bildung von Nitroxylradikalen kann ODPa gegenüber Alkyldradikalen als Wasserstoffakzeptor fungieren, wodurch die Ermüdungsbeständigkeit des Polymeren steigt.

4.2 Natriumcarbonat (Na₂CO₃)

Untersuchungen an HNBR-Vulkanisaten zeigen, dass die insgesamt gute Hitzebeständigkeit durch eine Kombination von dem Alterungsschutzmittel Diphenylamin (DPA) und Natriumcarbonat nochmals deutlich verbessert wird. Dies konnte durch die Messung überwiegend physikalischer Eigenschaften phänomenologisch nachgewiesen werden, wobei ein umfassendes Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen jedoch fehlt [1].

5 Gegenstand der Arbeit

5.1 Zielsetzung

Wie in Kapitel 1 erläutert, steigen im Zuge des technischen Fortschritts die Anforderungen der Anwender an Elastomere hinsichtlich der Hochtemperaturbeständigkeit. Um diesen erhöhten Anforderungen gerecht werden zu können, ist es für HNBR-Elastomere notwendig geworden die Einsatzgrenzen zu höheren Temperaturen als bisher ca. 160°C zu optimieren.

Ziel dieser Arbeit ist, den Reaktionsmechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR und den Einfluss von pH-Additiven auf das Alterungsverhalten bei 160°C in Gegenwart von Luft aufzudecken. Von besonderem Interesse ist es den Angriffspunkt des Sauerstoffs auf die Polymerkette zu identifizieren. Die Kenntnis des Angriffspunkts ist der Schlüssel für eine Werkstoffoptimierung. Sie kann, wenn der Angriffspunkt durch geeignete Strukturveränderungen oder durch Zugabe gezielt wirkender Alterungsschutzmittel (wie bspw. pH-Additive) eliminiert werden kann, eine Erhöhung der Alterungsbeständigkeit bewirken.

5.2 Vorgehensweise und Lösungsweg

Die in Kapitel 3.3 zusammengefassten Studien zum Thema „thermisch-oxidative Alterung von HNBR“ kommen zu dem Ergebnis, dass Restdoppelbindungen die Alterungsbeständigkeit von HNBR herabsetzen. Bezüglich der Beteiligung der Nitrilgruppe an der Alterungsreaktion und dem damit verbundenen Einfluss der Nitrilgruppen auf die Alterungsbeständigkeit kommen die Autoren zu verschiedenen Ergebnissen: Bhattacharjee et al. und Ivan et al. postulieren eine Iminbildung und somit eine Reaktion der Nitrilgruppe [38], [39]. Bender und Campomizzi finden im Gegensatz dazu keinen Hinweis auf eine Reaktion der Nitrilgruppe [40]. Zur Klärung dieses Widerspruchs, wird im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität der Nitrilgruppe bei der Hitzealterung in Luft untersucht.

Bender und Campomizzi interpretieren den von Bhattacharjee et al. vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus als nukleophile Additionsreaktion, die über ein relativ stabiles Anion am nit-

rilsubstituierten Kohlenstoffatom verläuft. Ein solcher Reaktionsmechanismus müsste durch die Gegenwart von Lewis-Basen katalysiert werden. Des Weiteren fand Magg heraus, dass eine Kombination eines Diphenylaminderivats mit Natriumcarbonat eine stabilisierende Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften von HNBR-Vulkanisaten während der Hitzealterung hat (s. Kapitel 4.2, [1]). Mit einem Vergleich des thermisch-oxidativen Alterungsverhaltens von purem HNBR mit dem von HNBR, dem saure und basische Additive zugesetzt werden, werden diese Hypothesen geprüft.

Zur Untersuchung der Reaktivität des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms wird der Spezialkautschuk „M-HNBR“, der am nitrilsubstituierten Kohlenstoffatom methyliert ist, eingesetzt. Die Methylierung unterbindet die Möglichkeit eine Reaktion durch die Abstraktion des vergleichsweise labil gebundenen Wasserstoffatoms zu starten. Aus dem Alterungsverhalten dieses Kautschuks können Rückschlüsse auf den Einfluss der Nitrilgruppe auf das thermisch-oxidative Alterungsverhalten gezogen werden.

Die alterungsbedingten Materialveränderungen des HNBR werden mittels einfacher analytischer Methoden quantitativ charakterisiert²¹. Die Hauptanalysemethode ist die ATR-IR-Spektroskopie, wobei für die Auswertung der Spektren eine Auswertemethode entwickelt wird. Analyse und Vergleich der Edukte, Produkte und Reaktionsgeschwindigkeiten der Alterungsreaktionen der drei genannten Systeme – purer HNBR, HNBR mit „pH-Additiven“, methylierter HNBR – bieten eine Grundlage, um folgende Fragen zu beantworten:

1. Nimmt die Nitrilgruppe an der Alterungsreaktion von HNBR teil?
2. Beeinflussen Säuren und Basen den Reaktionsverlauf?
3. Welchen Einfluss hat die Kombination von Natriumcarbonat und Diphenylamin auf den Reaktionsverlauf?
4. Welche ist die reaktivste Stelle der Polymerkette gegenüber Sauerstoff bei thermisch-oxidativen Alterungsreaktionen?
5. Welchen Einfluss hat die Nitrilgruppe auf den thermisch-oxidativen Alterungsmechanismus von HNBR?

Die Beantwortung dieser Fragen erlaubt das in Kapitel 5.1 formulierte Ziel zu erreichen.

²¹ Auf Grund der hohen Molmasse der untersuchten Kautschukvariationen sind diese gängigen chromatografischen Verfahren nicht zugänglich.

Die Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit ist in drei Unterkapitel eingeteilt: In Kapitel 6.1 „Alterungsverhalten von HNBR“ wird gezeigt, welche Reaktionsprodukte bei der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR gebildet werden und wie diese quantifiziert werden. Der Einfluss von sauren und basischen Additiven auf die Alterungsreaktion wird in Kapitel 6.2 „Einfluss von sauren und basischen Additiven auf das Alterungsverhalten von HNBR“ und Kapitel 6.3 „Synergismus von Carbonaten und ODPAs“ dargestellt. Kapitel 6.4 „Einfluss der Nitrilgruppe auf die Reaktivität des Polymerrückgrats“ enthält Untersuchungsergebnisse, die detailliert den Einfluss der Nitrilgruppe auf die Reaktivität der benachbarten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen aufzeigen.

6 Experimentelle Ergebnisse

6.1 Alterungsverhalten von HNBR

Zu Beginn dieses Kapitels wird gezeigt, dass sich HNBR durch eine Lagerung im Umluftwärmeschrank bei 160°C optisch verändert. Mittels ATR-IR-Spektroskopie werden die Konzentrationsänderungen der Reaktionsprodukte und -edukte in Abhängigkeit der Alterungsdauer quantifiziert. Von besonderem Interesse ist die Reaktionsfähigkeit der Nitrilgruppe. Des Weiteren wird die Auswirkung der Polymeroxidation auf die Kettenbeweglichkeit untersucht. Abschließend wird die Reproduzierbarkeit der Alterungsuntersuchungen von HNBR aufgezeigt.

6.1.1 Optische Veränderung durch thermisch-oxidative Alterung

Eine Lagerung von purem HNBR-Kautschuk bei 160°C bewirkt eine deutliche optische Veränderung des Kautschuks. In Abb. 6.1 sind Fotos von ungealtertem (a) und gealtertem (b, c) Kautschuk dargestellt. Durch die Oxidation verfärbt sich der Kautschuk von opak nach braun. Das Foto des Probenquerschnitts (c) zeigt deutlich einen Gradienten: Die Probenoberfläche (im Bild die Oberseite) ist braun verfärbt, während die Unterseite (Auflagefläche der Probe während der Alterung) lediglich leicht hellbraun ist. Dieser Farbgradient bestätigt den bereits vorgestellten DLO-Effekt.

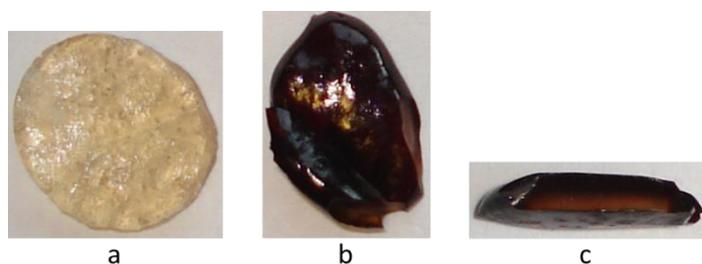


Abb. 6.1: Fotos von HNBR; a) Aufsicht ungealtert, b) Aufsicht nach 72 h bei 160°C, c) Querschnitt nach 72 h bei 160°C

6.1.2 Reaktionsprodukte und -edukte

Aus dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Reaktionsmechanismus folgt, dass durch thermisch-oxidative Alterungsreaktionen von Kautschuken Carbonyl-, Ether- und Alkoholfunktionen gebildet werden. Untersuchungen des Alterungsverhaltens von HNBR kamen bezüglich der Reaktivität der Nitrilfunktion zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Zur Identifizierung und Quantifizierung der Reaktionsprodukte bei einer Lagerung von HNBR bei 160°C in Luft wurden ATR-IR-Spektren in Abhängigkeit der Alterungsdauer mit der in Kapitel 9.2.3 und 9.2.4 beschriebenen Vorgehensweise gemessen und ausgewertet.

In Abb. 6.2 (a) sind die berechneten Bandenverhältnisse der Reaktionsprodukte und in (b) die der Edukte graphisch dargestellt. Das Carbonylbandenverhältnis (I_{1713}/I_{1464}) steigt mit zunehmender Alterungsdauer annähernd linear um insgesamt 41% an. Die Zunahme des Alkoholbandenverhältnisses (I_{1178}/I_{1464}) um insgesamt 26% fällt im Vergleich zur Carbonylzunahme deutlich geringer aus. Die Zunahme des Etherbandenverhältnisses (I_{1120}/I_{1464}) weist bei einer Alterungsdauer von 24 h ein lokales Maximum auf. Insgesamt nimmt dieses Bandenverhältnis um 12% und die Methylkonzentration (I_{1375}/I_{1464}) um 14% zu. Im Gegensatz zu diesen funktionellen Gruppen sind Schwingungen der C-C-Bindung wegen des konstanten Dipolmoments nicht IR-aktiv und können daher mittels IR-Spektroskopie nicht untersucht werden.

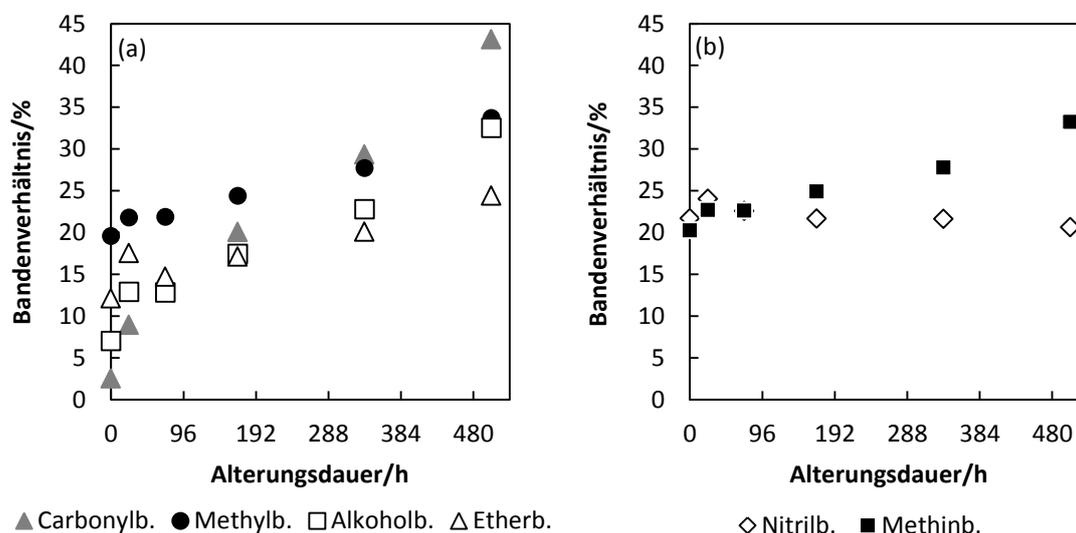


Abb. 6.2: Berechnete Bandenverhältnisse von HNBR in Abhängigkeit der Alterungsdauer (bei 160°C); (a): Produkte (Carbonyl- (I_{1713}/I_{1464}), Methyl- (I_{1375}/I_{1464}), Alkohol- (I_{1178}/I_{1464}), Etherbandenverhältnis (I_{1120}/I_{1464})); (b): Edukte (Nitril- (I_{2235}/I_{2924}), Methinbandenverhältnis (I_{1346}/I_{1464})).

Das Nitrilbandenverhältnis (I_{2235}/I_{2924}) verändert sich unter den gegebenen Alterungsbedingungen nicht (s. auch Abb. 6.6). Ebenso wenig kann mit den hier verwendeten Alterungsbedingungen eine Verschiebung der Bandenlage detektiert werden, wie der in Abb. 6.3 dargestellte Auszug der IR-Spektren des gealterten HNBR zeigt. Eine Reaktion der Nitrilgruppe des hochgesättigten HNBR scheint unter den gewählten Bedingungen nicht stattzufinden.

Es ergibt sich die Frage, wo in der Polymerkette Sauerstoff anbindet. Zu diesem Zweck wurde das Methinbandenverhältnis (I_{1346}/I_{1464}) untersucht. Es gibt Auskunft darüber, ob die Oxidation bevorzugt an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen abläuft. Steigt das Bandenverhältnis an, so bedeutet dies, dass die CH-Konzentration langsamer sinkt als die CH_2+CH_3 -Konzentration. In diesem Fall verläuft die Reaktion bevorzugt an den sekundären Kohlenstoffatomen (s.a. Kapitel 9.2.4). Rechts in Abb. 6.2 ist das Methinbandenverhältnis in Abhängigkeit der Alterungsdauer dargestellt. Über die gesamte Alterungsdauer nimmt es annähernd linear um 13% zu.

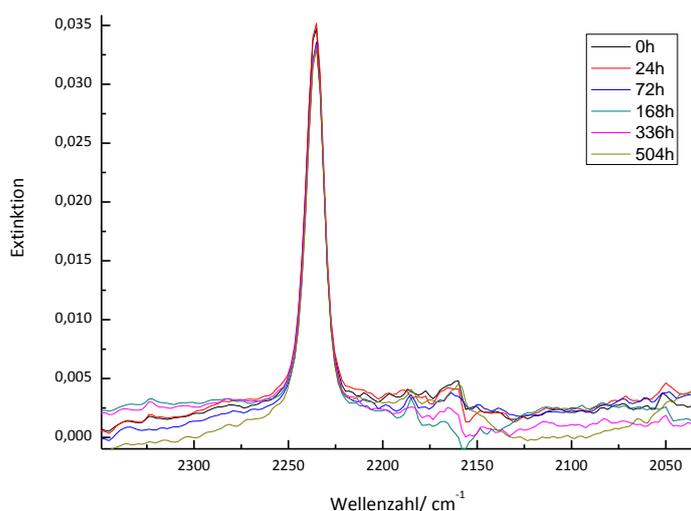


Abb. 6.3: Auszug der IR-Spektren im Wellenzahlenbereich der Nitrilschwingungsbande von für 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h bzw. 504 h bei 160°C gealtertem HNBR.

Die Auswirkungen der Polymeroxidation auf die Kettenbeweglichkeit wurden mittels NMR-Relaxationszeit-Spektroskopie analysiert. Sowohl die Beweglichkeit des hochmolekularen als auch die des niedermolekularen Polymeranteils nimmt mit zunehmender Alterungsdauer ab, wie die sinkenden T_{21} - bzw. T_{22} -Werte in Abb. 6.4 zeigen. Während der T_{21} -Wert annähernd linear sinkt, fällt der T_{22} -Wert innerhalb der ersten 168 h massiv ab, um danach konstant zu bleiben.

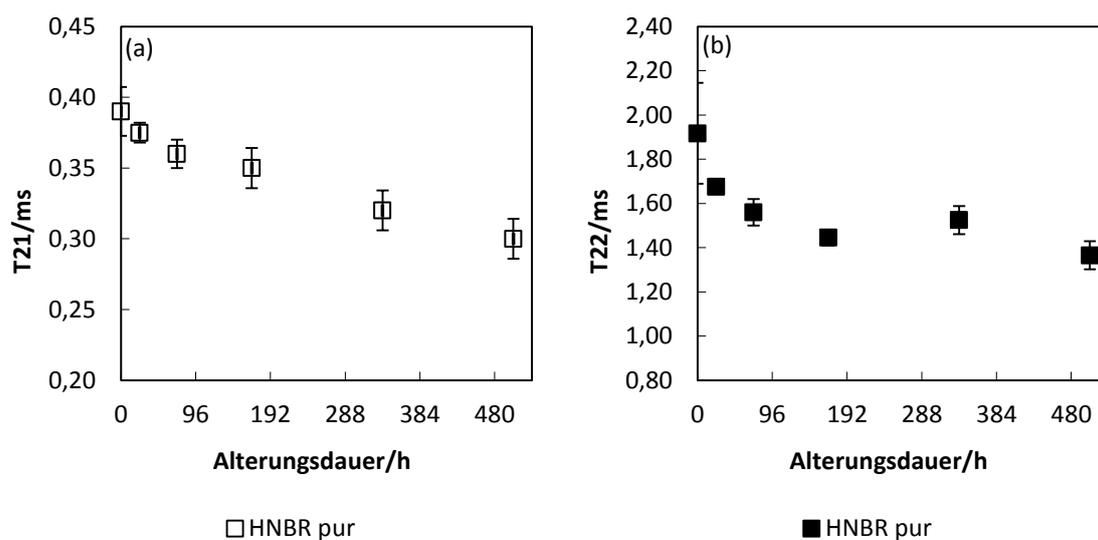


Abb. 6.4: (a) T₂₁- und (b) T₂₂-Werte von HNBR in Abhängigkeit der Alterungsdauer (bei 160°C).

6.1.3 Reproduzierbarkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Alterungsreihen an originärem HNBR durchgeführt und die polymeren Reaktionsprodukte und -edukte anhand der zugehörigen IR-Spektren quantifiziert.

In Abb. 6.5 sind beispielhaft für alle Bandenverhältnisse die alterungsbedingten Veränderungen des Carbonylbandenverhältnisses (I_{1713}/I_{1464}) der drei Messreihen dargestellt.

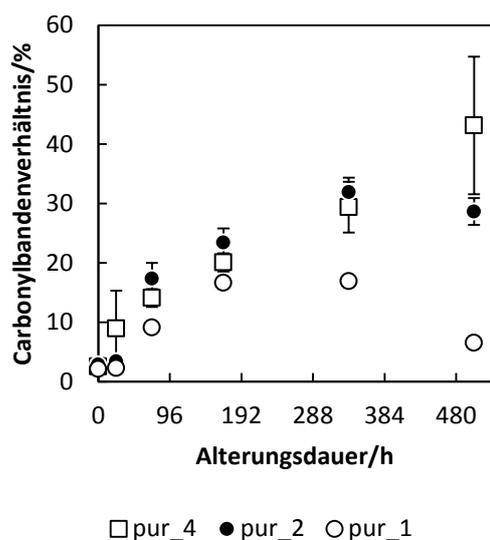


Abb. 6.5: Veränderung des Carbonylbandenverhältnisses (I_{1713}/I_{1464}) in Abhängigkeit der Alterungsdauer der drei Messreihen von HNBR.

Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass sich die Kurvenverläufe ab einer Alterungsdauer von 336 h unterschiedlich verhalten: In Messreihe 1 bleibt das Carbonylbandenverhältnis zwischen 168 h und 336 h konstant. Nach 504 h Alterungszeit liegt das Verhältnis unter dem Niveau, das es nach 72 h hatte. Messreihe 2 zeigt einen Anstieg bis einschließlich 336 h, nach 504 h wird jedoch ein leichter Abfall detektiert. Messreihe 4 weist mit zunehmender Alterungsdauer eine Zunahme des Carbonylbandenverhältnisses auf. Da ein Abbau der stabilen Oxidationsprodukte sehr unwahrscheinlich ist, wird angenommen, dass die Ursache für die unterschiedlichen Verläufe des Carbonylbandenverhältnisses in der Probenpräparation liegt. Wie in Kapitel 6.1.1 gezeigt, verläuft die Alterung des Kautschuks räumlich inhomogen (s.a. DLO-Effekt, Kapitel 3.4). Variationen in der Schnitttiefe während der IR-Probenpräparation können daher das detektierte Oxidationsausmaß stark beeinflussen. Dies wird neben den unterschiedlichen Kurvenverläufen auch durch die große Standardabweichung des Messwertes bei 504 h von Reihe 4 ersichtlich.

Zur Bewertung des Alterungsverhaltens wurden die Steigungen der Bandenverhältnisse berechnet. Unter der Annahme, dass die Konzentrationsabnahme eines Oxidationsprodukts unwahrscheinlich ist, wurden hierbei Messpunkte, die einer Konzentrationsabnahme entsprechen, nicht berücksichtigt (Details s. Anhang Kapitel 10.1). In Abb. 6.6 sind die Steigungen aller untersuchten Bandenverhältnisse und ihr Mittelwert in Abhängigkeit der Alterungsdauer zusammengefasst dargestellt²².

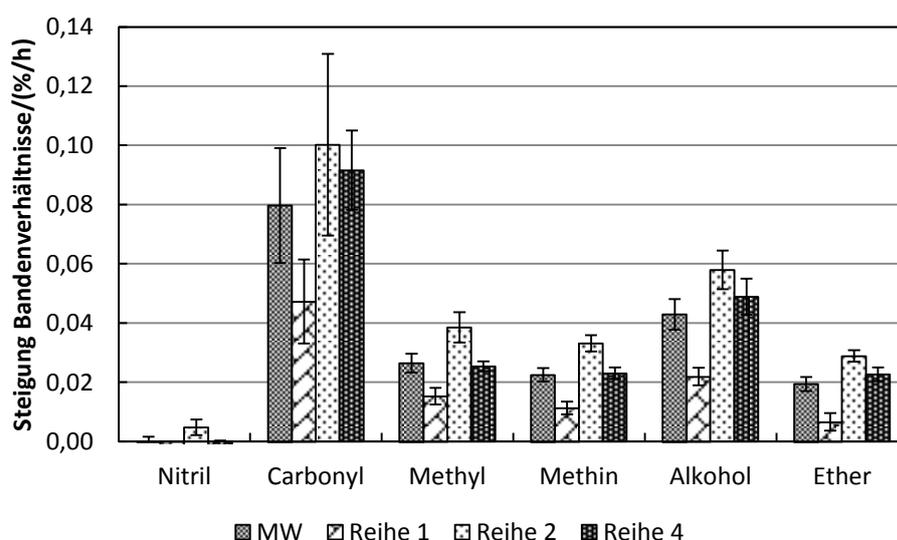


Abb. 6.6: Übersicht über die alterungsbedingte Steigungen der Bandenverhältnisse in %/h: Nitril (I_{2235}/I_{2924}), Carbonyl (I_{1713}/I_{1464}), Methyl (I_{1375}/I_{1464}), Methin (I_{1346}/I_{1464}), Alkohol (I_{1178}/I_{1464}), Ether (I_{1120}/I_{1464}).

²² Die Berechnung der alterungsbedingten Steigungen wird in Kapitel 9.2.4 beschrieben.

Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der Alterung von HNBR werden die Unterschiede der Steigungen der Bandenverhältnisse in Abhängigkeit der Alterungsdauer der drei Reihen sowie die Standardabweichungen innerhalb der Reihen herangezogen.

Das Carbonylbandenverhältnis steigt in Reihe 1 um $0,047 \pm 0,014\%/h$, in Reihe 2 um $0,100 \pm 0,031\%/h$ und in Reihe 4 um $0,092 \pm 0,013\%/h$ an (Abb. 6.6). Der Mittelwert der drei Reihen beträgt $0,080 \pm 0,019\%/h$. Folglich ist das Oxidationsausmaß in Reihe 4 am größten, in Reihe 2 leicht und in Reihe 1 deutlich geringer ausgeprägt. Die Standardabweichung der Steigungen beträgt ca. 30% (Reihen 1 und 2) bzw. 14% (Reihe 4). Mit Ausnahme des Nitrilbandenverhältnisses – das keine alterungsbedingte Veränderung aufweist – zeigen die übrigen Bandenverhältnisse die gleiche Tendenz wie das Carbonylbandenverhältnis. Reihe 4 zeigt die stärksten Veränderung, Reihe 2 die zweitgeringsten und Reihe 1 mit Abstand die geringsten alterungsbedingten Veränderungen. Im Vergleich zum Carbonylbandenverhältnis sind die Standardabweichungen mit durchschnittlich 12% kleiner als die des Carbonylbandenverhältnisses. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass das Verhältnis der Alterungsprodukte tendenziell reproduzierbar ist, wobei die absoluten Veränderungen sehr unterschiedlich und die Standardabweichungen mit 30% hoch sein können. Eine Ursache für das unterschiedliche Alterungsausmaß der Reihen kann die Probenpräparation sein. Auf Grund des räumlichen Oxidationsgradienten, der durch den DLO-Effekt entsteht, ist die Schnitttiefe bei der Probenpräparation entscheidend. Kleine Abweichungen der Schichttiefe können das Oxidationsausmaß stark beeinflussen.

6.1.4 Diskussion und Zusammenfassung

Die durchgeführten Alterungsversuche zeigen, dass während der Oxidation Sauerstoff in Form von Carbonyl-, Alkohol- und Ethergruppen an das Polymer bindet, wobei das Carbonylbandenverhältnis die größte alterungsbedingte Zunahme aufweist. Neben den Sauerstoffverbindungen kann eine Methylkonzentrationszunahme detektiert werden, die auf alterungsbedingte Ketten-spaltungsreaktionen zurückzuführen ist. Mittels Relaxationszeit-NMR-Spektroskopie wird eine mit zunehmender Alterungszeit steigende Versteifung der Polymerketten detektiert. Obwohl die Kettenbeweglichkeit in diesem Experiment auch durch sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen beeinflusst wird, wird angenommen, dass die Reduzierung der Kettenbeweglichkeit hauptsächlich auf eine alterungsbedingte Nachvernetzung zurückzuführen ist. Die Bildung von C-C-Verknüpfungen durch die Kombination zweier dicht beieinanderliegenden Kohlenstoffradikale wird als sehr wahrscheinlich angenommen. Da C-C-Bindungen nicht IR-aktiv sind, kann ihre alterungsbedingte Bildung hier nicht quantifiziert werden. Im Gegensatz dazu kann die Etherbildung,

die ebenfalls eine Nachvernetzung darstellt, mittels der semi-quantitativen Auswertung der Bande bei 1120 cm^{-1} untersucht werden.

Eine detaillierte Betrachtung der Nitrilbande in Abhängigkeit der Alterungsdauer zeigt weder die von Bhattacharjee et al. detektierte Intensitätsabnahme, noch die von Ivan et al. gefundene Verschiebung der Bandenlage. Es werden die Ergebnisse von Bender und Campomizzi bestätigt, die ebenfalls eine alterungsunabhängige Nitrilbande fanden.

Über die untersuchte Alterungsdauer nimmt das Methinbandenverhältnis zu, woraus folgt, dass die Alterungsreaktionen bevorzugt an sekundären Kohlenstoffatomen ablaufen. Dies ist aus statistischen Gründen wahrscheinlicher, da eine HNBR-Einheit 14 CH_2 - und 3 CH -Einheiten enthält (s. Abb. 2.3). Dennoch überrascht dieses Ergebnis, da auf Grund des elektronenziehenden Effekts der Nitrilgruppe die Bindungsenergie des an das nitrilsubstituierte Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom erniedrigt ist (s. Beispiel in Abb. 9.1). Je niedriger die BDE der zu brechenden Bindung ist, desto größer ist die Reaktionsenthalpie der Reaktion. Aus thermodynamischen Gründen sollte daher die Abspaltung des in α -Position zur Nitrilgruppe gebundenen Wasserstoffatoms bevorzugt sein. Zusätzlich zur statistischen Wahrscheinlichkeit können kinetische Effekte die Ursache für die bevorzugte Reaktion an sekundären Kohlenstoffatomen sein. Dies wird in Kapitel 12 detailliert diskutiert.

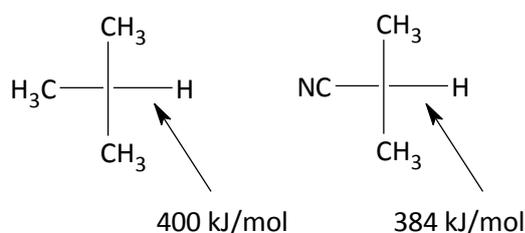


Abb. 6.7: BDE der CH-Bindung in Methylpropan und Nitrilpropan [15].

Insgesamt beträgt die Änderung des Methinbandenverhältnisses 13% und ist somit deutlich kleiner als die Summe der Produktbandenverhältnisse. Auf Grund der unterschiedlichen IR-Aktivitäten von sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien funktionellen Gruppen können die Bandenverhältnisse nicht stöchiometrisch behandelt werden.

In den folgenden Kapiteln werden die Bandenverhältnisse verschiedener HNBR-Variationen verglichen, so dass die semi-quantitative Auswertung der IR-Spektren trotz der nicht stöchiometrischen Zusammenhänge aussagekräftige Ergebnisse liefert.

6.2 Einfluss von sauren und basischen Additiven auf das Alterungsverhalten von HNBR

Mithilfe der Kombination von Diphenylamin und Natriumcarbonat konnte eine Verbesserung der Alterungsbeständigkeit erreicht werden (s. Kapitel 4.2). Im Rahmen dieser Arbeit soll dieser Alterungsschutzeffekt bestätigt und mit dem von sauren und basischen Additiven verglichen werden. Es wurden sowohl organische als auch anorganische Säuren und Basen verwendet. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie die Additive Eisen-III-Chlorid (FeCl_3), Essigsäure, Natriumcarbonat (Na_2CO_3), oktyliertes Diphenylamin (ODPA), Na_2CO_3 +ODPA, Natriumhydroxid (NaOH) und Diphenylguanidin (DPG) das Alterungsverhalten von HNBR bei 160°C in Luft beeinflussen. Dazu werden die Bandenlagen der Carbonyl- und der Nitrilschwingung in Abhängigkeit von Additiv und Alterungsdauer analysiert, die Bildung der Alterungsprodukte und -edukte semi-quantitativ bestimmt und die aus den Strukturveränderungen des Kautschuks resultierenden Veränderungen der Kettenbeweglichkeit dargestellt. Die Details zu Materialien, Probenpräparation, Alterungsbedingungen und Analysemethoden sind in Kapitel 9.2 zusammengefasst.

6.2.1 Lage der Carbonylbande

Die genaue Lage der Carbonylschwingungsbande in IR-Spektren ist von der Art der bei der Oxidation gebildeten Reaktionsprodukte abhängig, da die Substitution der Carbonylgruppe die Bindungsenergie der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung beeinflusst. Eine Verschiebung der Carbonylbande in Abhängigkeit der Alterungsdauer und/oder des Zusatzstoffes zeigt, dass diese die Produktbildung und somit den Reaktionsmechanismus beeinflussen.

Die IR-Spektren der für 0 h bis zu 504 h gealterten Proben eines Systems wurden jeweils in einem Spektrum zusammengefasst und der Wellenzahlenbereich der Carbonylschwingungen vergrößert dargestellt (s. Abb. 6.8). Mit Ausnahme des ODPA- und des FeCl_3 -Systems liegt die intensivste Bande bei 1713 cm^{-1} . Das FeCl_3 -System zeigt die intensivste Carbonylbande bei 1656 cm^{-1} , in Gegenwart von ODPA liegt die intensivste Bande bis zu einer Alterungsdauer von 336 h bei 1685 cm^{-1} . Nach weiteren 168 h liegt die intensivste Bande bei 1713 cm^{-1} . Damit ist das ODPA-System das einzige der untersuchten Systeme, das eine Verschiebung der Bandenlage in Abhängigkeit der Alterungsdauer aufweist.

Die Spektren des reinen HNBR weisen die intensivste Bande bei 1713 cm^{-1} auf. Diese Bande weist in Abhängigkeit der Alterungsdauer Schultern bei 1768 cm^{-1} und 1685 cm^{-1} auf. In Gegenwart der

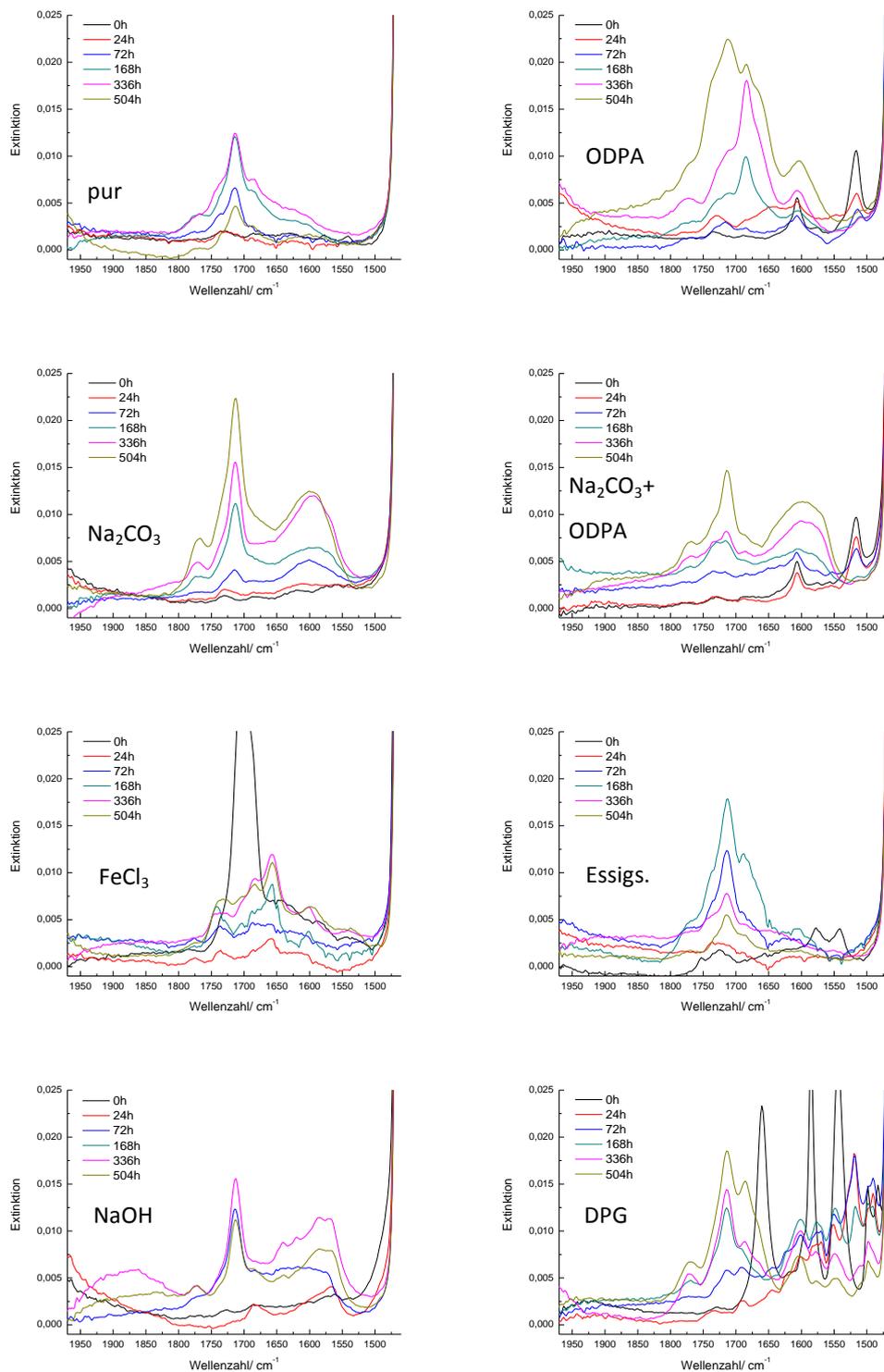


Abb. 6.8: Auszug aus den Spektren der für 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h bzw. 504 h gealterten Proben im Bereich der Carbonylschwingungsbande. Die Systeme sind im jeweiligen Spektrenauszug genannt.

Zusatzstoffe Essigsäure und DPG sind diese Banden gleichermaßen zu beobachten. Die Spektren der Systeme Na₂CO₃, Na₂CO₃+ODPa und NaOH weisen eine Schulter bei 1768 cm⁻¹ sowie eine

breite Bande im Bereich von $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$, deren Intensitätsmaximum bei 1600 cm^{-1} liegt, auf. Im Bereich um 1600 cm^{-1} absorbieren Carboxyionen und primäre Amide [44]. Allerdings entspricht die Bandenform der hier detektierten Bande nicht der typischerweise schmalen Form von Amid- oder Carboxyionen. Es ist daher nicht bekannt, welche funktionelle Gruppe dieser Bande zuzuordnen ist.

6.2.2 Lage der Nitrilbande

In Abb. 6.9 ist der Nitrilbandenbereich der Spektren der für 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h und 504 h gealterten HNBR + ODPa – Proben dargestellt. Die Nitrilbande liegt unabhängig von der Alterungsdauer bei 2235 cm^{-1} . Das gleiche Verhalten wird bei den übrigen Systemen (HNBR pur, HNBR + Na_2CO_3 , HNBR + Na_2CO_3 + OPDA, HNBR + FeCl_3 , HNBR + Essigsäure, HNBR + NaOH, HNBR + DPG) detektiert. Die zugehörigen Spektrenausschnitte befinden sich im Anhang in Abb. 10.1.

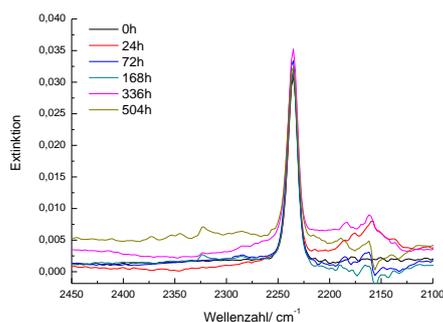


Abb. 6.9: Auszug aus den Spektren der für 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h bzw. 504 h gealterten HNBR + ODPa-Proben im Bereich der Nitrilschwingungsbande.

Hieraus ist abzuleiten, dass die Nitrilbande auch in Gegenwart der untersuchten Additive nicht an der Oxidationsreaktion beteiligt ist.

6.2.3 Semi-quantitative Auswertung der Kautschukoxidation

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Additive auf das Alterungsverhalten von HNBR anhand der semi-quantitativen Auswertung der IR-Spektren der gealterten Proben aufgezeigt.

Reaktionsprodukte

Es wurden die alterungsbedingten Veränderungen des Carbonyl- (I_{1713}/I_{1464}), des Methyl- (I_{1375}/I_{1464}), des Alkohol- (I_{1178}/I_{1464}) und des Etherbandenverhältnisses (I_{1120}/I_{1464}) mit der in Kapitel 9.2.4 beschriebenen Methode semi-quantitativ bestimmt. Die zugehörigen Messwerte befinden sich im Anhang (Kapitel 10.1).

In Abb. 6.10 sind die alterungsbedingten Steigungen des Carbonylbandenverhältnisses, die mittels der Fit-Funktion in der Software „Origin“ aus der Steigung der Bandenverhältnisse in Abhängigkeit der Alterungsdauer berechnet wurden (s. Kapitel 9.2.4), der untersuchten Systeme zusammengefasst. Die zugehörigen Werte sind in Tab. 10.1 bis Tab. 10.4 dargestellt. Die Systeme pur, ODPa, Na_2CO_3 und $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ wurden in insgesamt zwei bzw. drei Messreihen untersucht, weswegen für diese Systeme mehr als ein Wert und ein Mittelwert angegeben ist. Unter den gewählten Alterungsbedingungen nimmt das Carbonylbandenverhältnis in Gegenwart von NaOH ($0,1483 \pm 0,0383\%/h$) und Essigsäure ($0,1443 \pm 0,0285\%/h$) mit Abstand am stärksten zu. Etwa halb so stark nimmt das Carbonylbandenverhältnis der Systeme pur ($0,0797 \pm 0,0138\%/h$) und Na_2CO_3 ($0,0891 \pm 0,0115$) zu. ODPa und DPG zeigen mit Steigungen des Bandenverhältnisses von $0,0534 \pm 0,0052\%/h$ bzw. $0,0480 \pm 0,0069\%/h$ ein leicht reduziertes Oxidationsausmaß. Die Kombination von Na_2CO_3 und ODPa resultiert in einer Carbonylzunahme, die niedriger ist als die Carbonylzunahme der einzelnen Additive, d.h., dass ein synergistischer Effekt vorliegt. In dieser Darstellung weist FeCl_3 die geringste Carbonylzunahme auf. Dieser Eindruck täuscht, da die Carbonylbande dieses Systems nicht auf der Wellenzahl liegt, die zur Berechnung des Bandenverhältnisses herangezogen wurde (s. Kapitel 6.2.1 und 9.2.4).

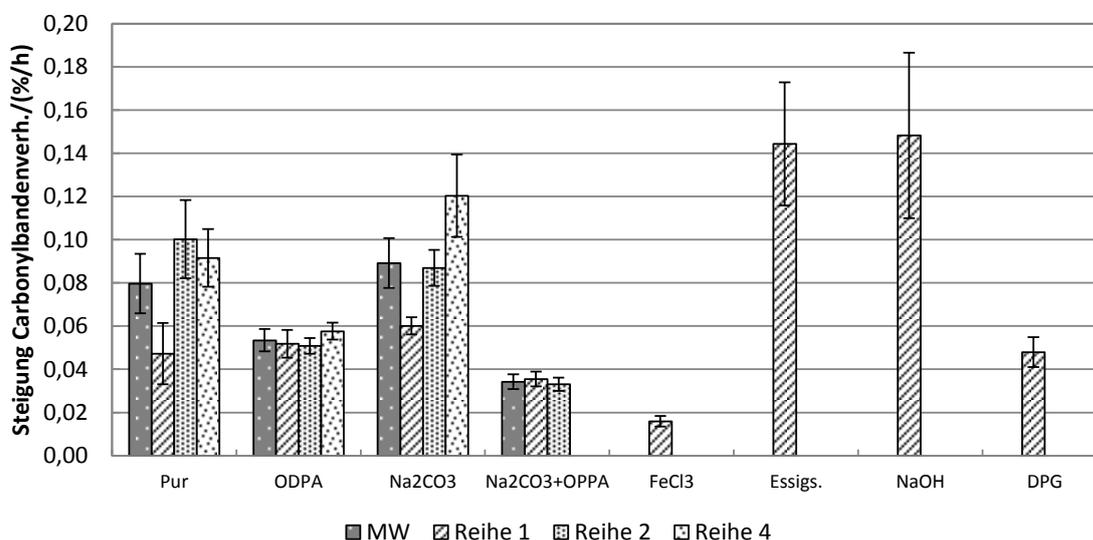


Abb. 6.10: Alterungsbedingte Steigungen der Carbonylbandenverhältnisse (I_{1713}/I_{1464}) in %/h der Systeme Pur, ODPa, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$, FeCl_3 , Essigsäure, NaOH und DPG (0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h, 504 h bei 160°C).

Die Standardabweichung der Steigungen ist vom Zusatzstoff abhängig und nimmt in folgender Reihenfolge ab: NaOH > Essigsäure > pur \approx Na_2CO_3 > ODPa \approx ODPa + Na_2CO_3 \approx DPG. Pur und Na_2CO_3 weisen des Weiteren große Unterschiede zwischen den verschiedenen Messreihen auf,

was sich im Vergleich zu ODPa und $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ in großen Standardabweichungen widerspiegelt. Die in Gegenwart von ODPa niedrigen Standardabweichungen sind ein Indiz dafür, dass ODPa das Oxidationsverhalten von HNBR homogenisiert.

Die in Abb. 6.8 dargestellten Spektrenauszüge zeigen, dass die Form der Carbonylbanden in Abhängigkeit des Zusatzstoffes variieren: NaOH zeigt eine schmale Carbonylbande im Bereich von ca. 1730 bis 1700 cm^{-1} , wohingegen die von ODPa von ca. 1760 bis 1650 cm^{-1} reicht. Demzufolge werden während der thermischen Oxidation in Gegenwart von ODPa eine größere Anzahl verschiedener Carbonylverbindungen gebildet als in Gegenwart von NaOH²³. Um bei der Bewertung die Breite der Carbonylschwingungsbande zu berücksichtigen, wurde die „Summe CO“ berechnet. Sie ist die Summe der Bandenverhältnisse I_{1741}/I_{1464} , I_{1736}/I_{1464} , I_{1714}/I_{1464} und I_{1691}/I_{1464} (jeweils in Prozent, Details s. Kapitel 9.2.4). Die alterungsbedingten Steigungen der Summe CO sind für alle untersuchten Systeme in Abb. 6.11, die zugehörigen Werte in Tab. 10.5 bis Tab. 10.8 zusammengefasst.

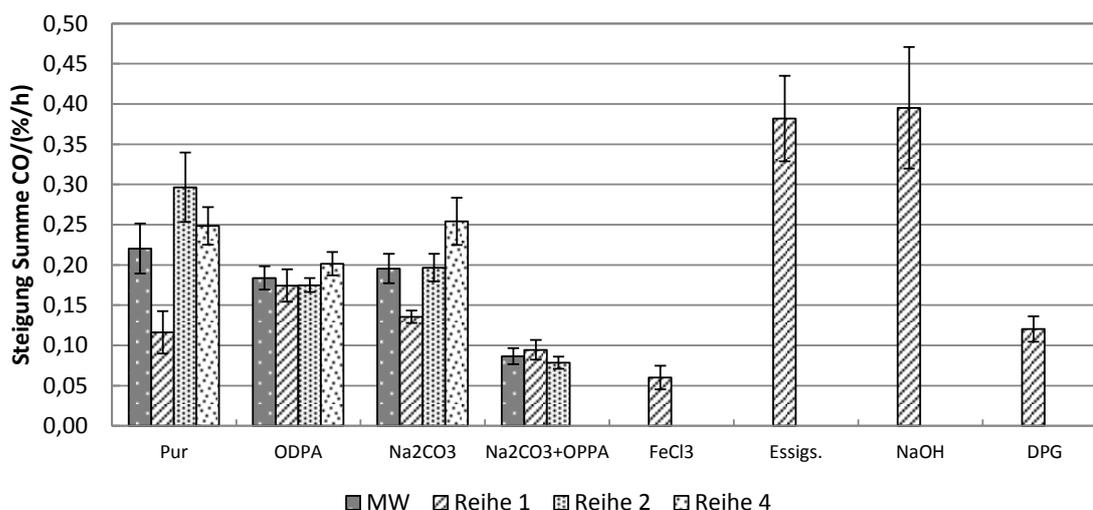


Abb. 6.11: Alterungsbedingte Steigungen der Summe CO in %/h der Systeme Pur, ODPa, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$, FeCl_3 , Essigsäure, NaOH und DPG (0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h, 504 h bei 160°C)

Im Vergleich zum Carbonylbandenverhältnis ergibt sich bei der alterungsbedingten Zunahme von Summe CO eine Änderung in der Reihenfolge der untersuchten Systeme: Im Bereich der Messgenauigkeit liegen ODPa und Na_2CO_3 auf dem gleichen Niveau wie pur, anstatt ein niedrigeres Oxidationsausmaß als pur aufzuweisen. Wie in Kapitel 6.2.1 gezeigt, liegt die intensivste Car-

²³ Die Bildung von nicht flüchtigen Reaktionsprodukten von ODPa selbst kann dies verursachen.

bonylbande des ODPA – Systems lediglich nach einer Alterungsdauer von 504 h bei 1713 cm^{-1} , daher war eine Veränderung der Reihenfolge wahrscheinlich.

Durch alterungsbedingte Kettenspaltungen nimmt die Methylkonzentration der Systeme während der Alterung zu ($\text{RO}\cdot \rightarrow \text{R}^1=\text{O} + \text{R}^2$, Rkt. (9) Abb. 3.9). Die Methylkonzentration des puren HNBR nimmt unter den betrachteten Alterungsbedingungen um $0,0264 \pm 0,0032\%/h$ zu (s. Abb. 6.12). Im Vergleich dazu ist die Methylbildung in Gegenwart von NaOH ($0,0705 \pm 0,0167\%/h$) und Na_2CO_3 ($0,0364 \pm 0,0036\%/h$) erhöht, während sie durch die Gegenwart von ODPA ($0,0191 \pm 0,0018\%/h$), der Kombination von ODPA mit Na_2CO_3 ($0,0175 \pm 0,0014\%/h$) und DPG ($0,0137 \pm 0,0036\%/h$) erniedrigt wird. Im Bereich der Messgenauigkeit beeinflusst Essigsäure die Methylbildung nicht.

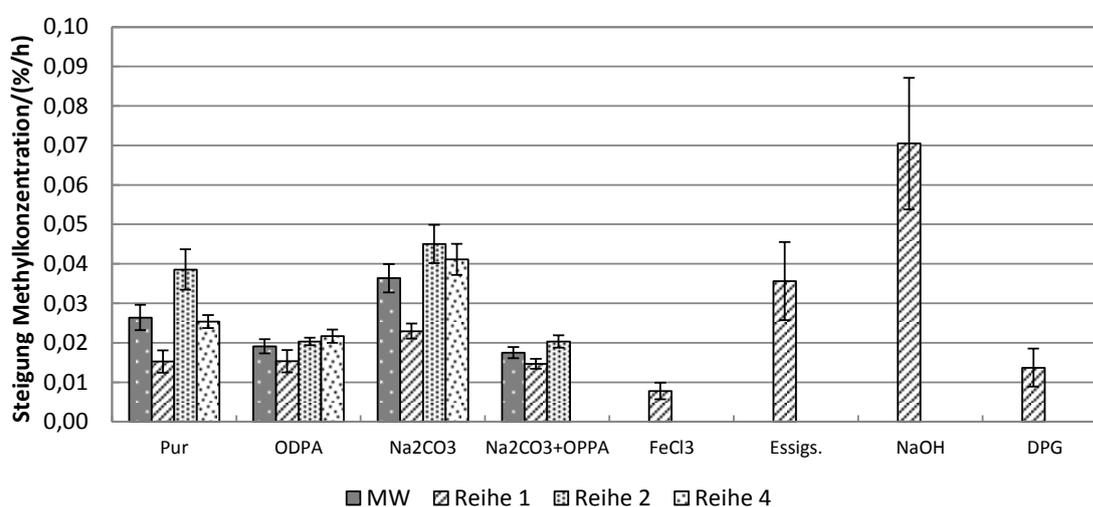


Abb. 6.12: Alterungsbedingte Steigungen der Methylkonzentration in %/h der Systeme Pur, ODPA, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$, FeCl_3 , Essigsäure, NaOH und DPG (0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h, 504 h bei 160°C).

Die alterungsbedingten Steigungen des Alkoholbandenverhältnisses der untersuchten Systeme sind in Abb. 6.13 grafisch dargestellt.

Im Bereich der Messgenauigkeit beeinflussen ODPA ($0,0370 \pm 0,0023\%/h$) und Na_2CO_3 ($0,0396 \pm 0,0042\%/h$) die Veränderung des Alkoholbandenverhältnisses nicht, die Steigungen liegen auf dem Niveau des puren HNBR ($0,0429 \pm 0,0052\%/h$). NaOH ($0,0835 \pm 0,0113\%/h$) bewirkt mit Abstand die stärkste Alkoholbildung, wohingegen die Anwesenheit von DPG ($0,0253 \pm 0,0052\%/h$) oder $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ ($0,0206 \pm 0,0023\%/h$) sie deutlich reduziert. Ebenso wie bei der Carbonylbildung reduziert die Kombination von Na_2CO_3 und ODPA die Alkoholbildung stärker als es die Additive einzeln bewirken, wodurch ein synergistischer Effekt zwischen Na_2CO_3 und ODPA bestätigt wird. In Gegenwart von FeCl_3 tritt kaum Alkoholbildung auf.

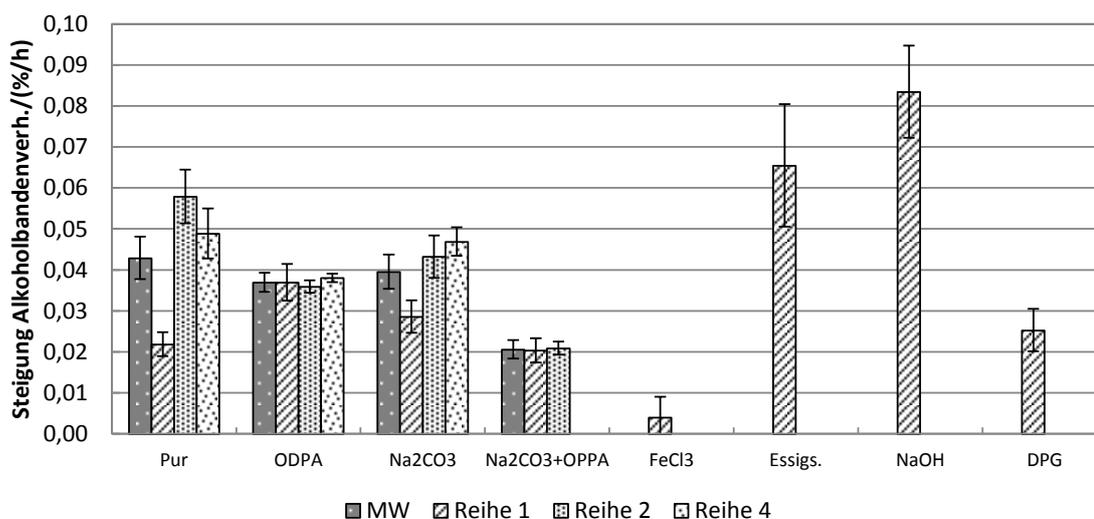


Abb. 6.13: Alterungsbedingte Steigungen der Alkoholbandenverhältnisse (I_{1178}/I_{1464}) in %/h der Systeme Pur, ODPa, Na_2CO_3 , $Na_2CO_3 + ODPa$, $FeCl_3$, Essigsäure, NaOH und DPG (0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h, 504 h bei 160°C).

Die alterungsbedingte Zunahme des Etherbandenverhältnisses wird durch Essigsäure ($0,0239 \pm 0,0159\%/h$), ODPa ($0,0205 \pm 0,0027\%/h$) und $Na_2CO_3 + ODPa$ ($0,0169 \pm 0,0026\%/h$) nicht beeinflusst (s. Abb. 6.14). Na_2CO_3 ($0,0282 \pm 0,0033\%/h$) verstärkt die Alkoholbildung leicht und NaOH ($0,0734 \pm 0,0063\%/h$) stark. In Gegenwart von $FeCl_3$ ($0,0039 \pm 0,0030\%/h$) verändert sich das Etherbandenverhältnis im Vergleich zum reinen HNBR nicht.

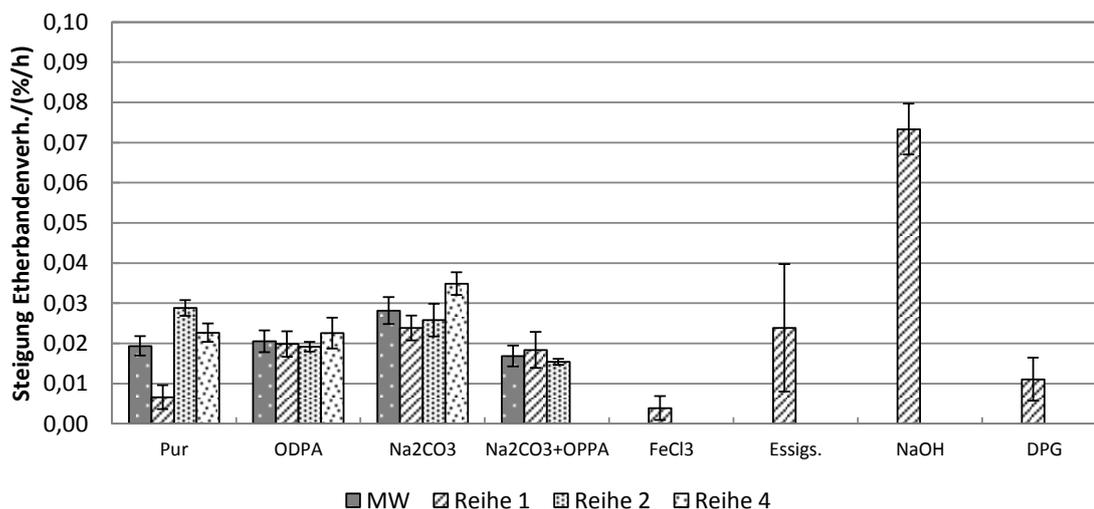


Abb. 6.14: Alterungsbedingte Steigungen der Etherbandenverhältnisse (I_{1120}/I_{1464}) in %/h der Systeme Pur, ODPa, Na_2CO_3 , $Na_2CO_3 + ODPa$, $FeCl_3$, Essigsäure, NaOH und DPG (0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h, 504 h bei 160°C).

Reaktionsprodukte

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass während der Alterung Carbonyl-, Methyl-, Alkohol- und Ethergruppen gebildet werden. Von großem Interesse ist, wo an der Polymerkette die Reaktion stattfindet. Es wurden daher die alterungsbedingten Veränderungen des Nitril- (I_{2235}/I_{2924}) und des Methinbandenverhältnisses (I_{1346}/I_{1464}) (s. a. Kapitel 6.1.2) berechnet und in den Abb. 6.15 und Abb. 6.16 grafisch dargestellt.

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Alterungen kann mittels IR-Spektroskopie keine alterungsbedingte Abnahme des Nitrilbandenverhältnisses detektiert werden. Lediglich in Gegenwart von NaOH wird ein leichter Anstieg des Verhältnisses detektiert. Es wird angenommen, dass eine Bildung von neuen Nitrilgruppen unter den gegebenen Bedingungen unwahrscheinlich ist. Da es sich um ein Bandenverhältnis handelt, kann es sowohl durch eine Intensitätszunahme der Nitrilbande als auch durch eine Intensitätsabnahme der Referenzbande (C-H-Deformationsschwingungsbande der CH_2 und CH_3 -Gruppen) steigen. Obwohl während der Alterung die Methylkonzentration zunimmt (s. Kapitel 6.1.2), wird angenommen, dass die Veränderungen der Intensität der Referenzbande vernachlässigbar ist. Grundlage dieser Annahme ist die sehr hohe Anzahl von CH_2 -Gruppen im Kautschuk, die sich durch die Oxidation nicht so stark ändert, dass sie eine Veränderung mittelintensiven C-H-Deformationsschwingungsbande verursachen könnte.

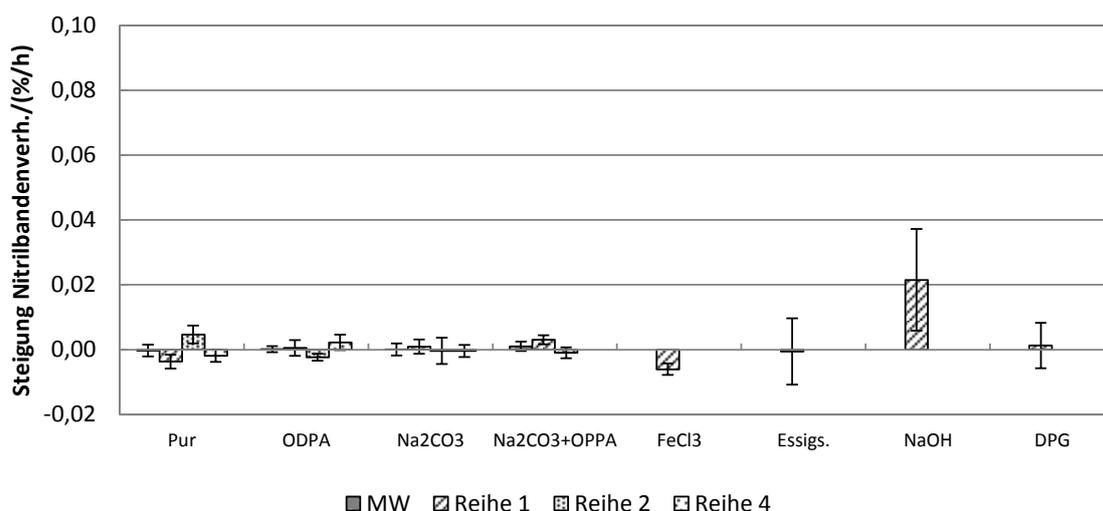


Abb. 6.15: Alterungsbedingte Steigungen der Nitrilbandenverhältnisse (I_{2235}/I_{2924}) in %/h der Systeme Pur, ODPA, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$, FeCl_3 , Essigsäure, NaOH und DPG (0, 24, 72, 168, 336, 504 h bei 160°C)

In Abb. 6.16 sind die alterungsbedingten Veränderungen des Methinbandenverhältnisses der untersuchten Systeme zusammengefasst. Für alle Systeme gilt, dass das Bandenverhältnis während der Alterung steigt. Das bedeutet, dass die Alterungsreaktionen bevorzugt an den CH_2 -Gruppen und nicht an den CH -Gruppen erfolgen. Im Vergleich der Systeme weist NaOH mit $0,620 \pm 0,0157\%/h$ die größten Veränderungen auf. Pur ($0,0225 \pm 0,0023\%/h$), Na_2CO_3 ($0,0266 \pm 0,0027\%/h$) und Essigsäure ($0,0292 \pm 0,0102\%/h$) liegen im Bereich der Messgenauigkeit auf demselben Niveau. Die Gegenwart von ODPA ($0,0168 \pm 0,0020\%/h$) reduziert den Anstieg des Methinbandenverhältnisses von HNBR während der Alterung leicht, die von $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ ($0,0124 \pm 0,0015\%/h$) deutlich. Ein lediglich leichter Anstieg des Bandenverhältnisses tritt in Gegenwart von FeCl_3 auf. In den HNBR eingemischtes DPG führt dazu, dass das Verhältnis sich nicht verändert, d.h., DPG wirkt stabilisierend.

Von den untersuchten Systemen zeigt die Kombination von $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ die beste Schutzwirkung bei der thermisch-oxidative Alterung von HNBR.

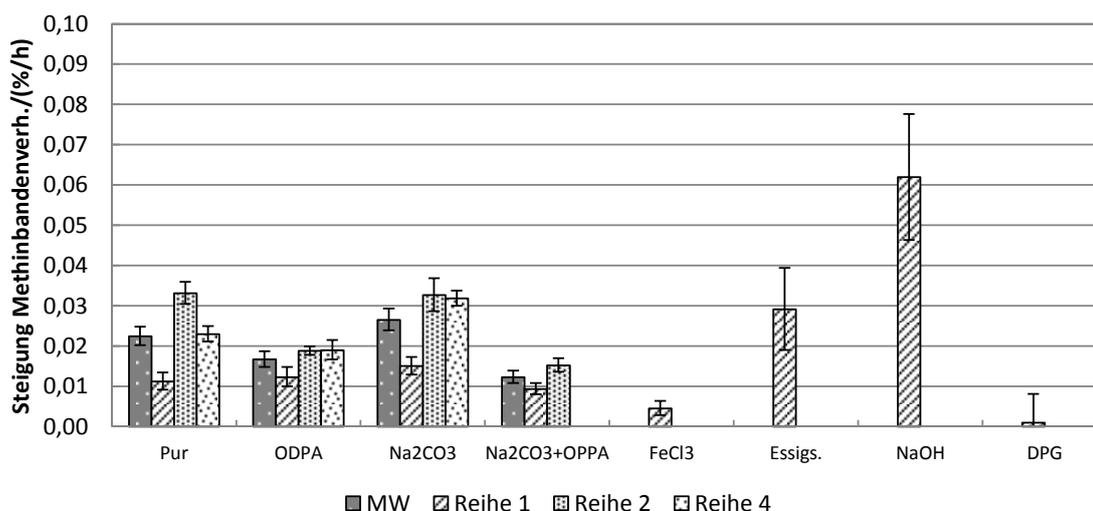


Abb. 6.16: Alterungsbedingte Steigungen der Methinbandenverhältnisse (I_{1346}/I_{1464}) in %/h der Systeme Pur, ODPA, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$, FeCl_3 , Essigsäure, NaOH und DPG (0, 24, 72, 168, 336, 504 h bei 160°C)

6.2.4 Auswirkungen der Alterung auf die Kettenbeweglichkeit

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass während der thermisch-oxidativen Alterung Sauerstoff in Form von Carbonyl-, Alkohol- und Ethergruppen an das Polymer bindet. Inwiefern diese Strukturveränderung zu einer Veränderung Kettenbeweglichkeit und somit zu Änderungen der Materialeigenschaften führen, wurde mittels Relaxations-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Kettenbeweglichkeit wird durch Änderungen der Mikrostruktur und der Vernetzungsdichte

verändert (s. a. Kapitel 9.1.2). Die T_{21} -Werte spiegeln die Beweglichkeit der hochmolekularen und die T_{22} -Werte die Beweglichkeit der niedermolekularen Anteile wider. Auf Grund des intrinsischen Magnetismus von Eisen, konnten die FeCl_3 -haltigen Proben nicht mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Alle untersuchten Systeme weisen mit zunehmender Alterungsdauer abnehmende T_2 -Werte auf, d.h., dass alle Systeme nachvernetzen. Eine Zunahme der T_2 -Werte, die eine auf Grund eines Kettenabbaus zunehmende Kettenbeweglichkeit widerspiegelt, wird nicht beobachtet. Je größer die in den Abb. 6.17 und Abb. 6.18 dargestellten prozentualen Abnahmen der T_2 -Werte sind, desto stärker versteift das System während der thermisch-oxidativen Alterung im Umluftwärmeschrank.

Die alterungsbedingte Abnahme²⁴ der T_{21} -Werte aller untersuchten Systeme sind in Abb. 6.17 grafisch dargestellt.

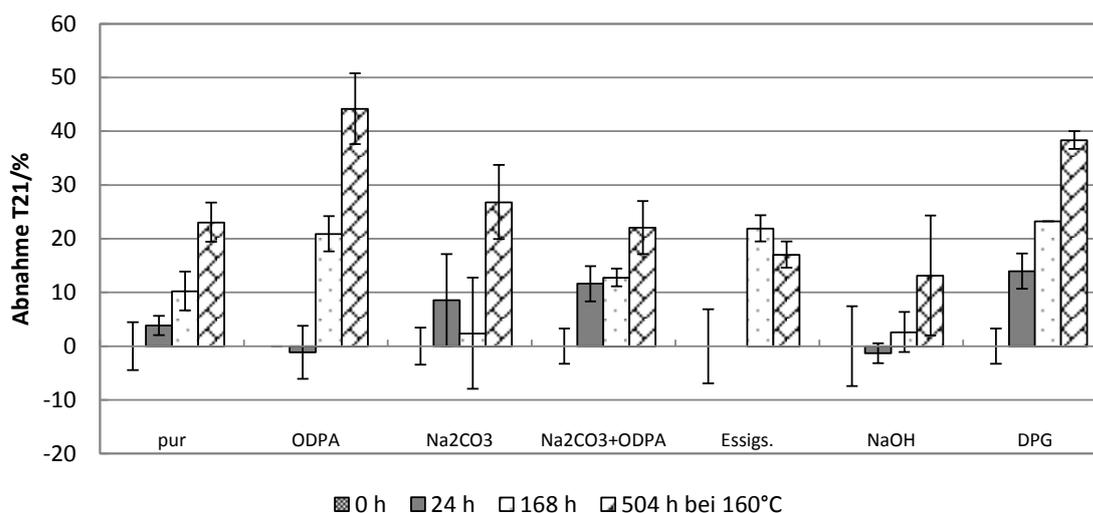


Abb. 6.17: Prozentuale Abnahme der T_{21} -Werte der Systeme Pur, ODPA, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$, FeCl_3 , Essigsäure, NaOH und DPG in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 160°C .

Innerhalb der Messgenauigkeit nehmen die T_{21} -Werte der Systeme pur ($23 \pm 4\%$), Na_2CO_3 ($27 \pm 7\%$), $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ ($22 \pm 5\%$), Essigsäure ($17 \pm 2\%$) und NaOH (13 ± 11) innerhalb von 504 h Alterung gleichermaßen ab, d.h., die Systeme versteifen im gleichen Ausmaß. Lediglich der Zusatz von ODPA ($44 \pm 7\%$) und DPG (38 ± 2) verstärkt die Versteifung des hochmolekularen Anteils im Vergleich zum reinen HNBR deutlich. In Gegenwart von ODPA und NaOH wird nach

²⁴ Für die Berechnung der prozentualen Veränderung wurde jeweils der absolute Wert der ungealterten Probe als Referenz (= 0%) genutzt.

24 h bei 160°C eine negative Veränderung der Kettenbeweglichkeit detektiert. Dies spricht für eine Erhöhung der Kettenbeweglichkeit, die von vermehrten Kettenspaltungen zu Beginn der Alterungsphase herrühren können. Allerdings ist auf Grund der vorliegenden Messungenauigkeit, die erhöhte Beweglichkeit des ODPa-Systems nicht signifikant. Des Weiteren fällt auf, dass die Versteifung des Essigsäure-Systems zwischen 168 h und 504 h Alterungsdauer sinkt.

Die alterungsbedingte Abnahme der Beweglichkeit der niedermolekularen Polymeranteile (T_{22} -Werte) der untersuchten Systeme sind in Abb. 6.18 zusammengefasst.

Pur ($29 \pm 3\%$), Na_2CO_3 ($25 \pm 4\%$) und $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ ($28 \pm 1\%$) weisen innerhalb von 504 h Alterung dasselbe Maß an Versteifung auf. Im Vergleich zu pur wird die Versteifung des niedermolekularen Polymeranteils durch die Gegenwart von Essigsäure ($14 \pm 4\%$) oder NaOH ($17 \pm 1\%$) reduziert, während sie durch die von DPG ($45 \pm 5\%$) oder ODPa ($59 \pm 5\%$) erhöht wird.

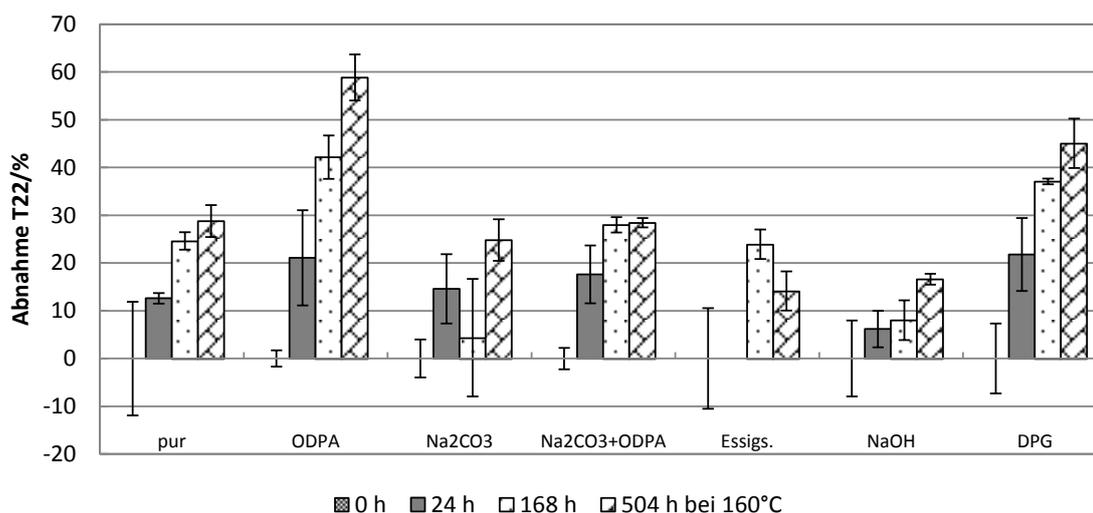


Abb. 6.18: Prozentuale Abnahme der T_{22} -Werte der Systeme Pur, ODPa, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$, FeCl₃, Essigsäure, NaOH und DPG in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 160°C.

6.2.5 Diskussion und Zusammenfassung

In den Kapiteln 6.2.1 bis 6.2.4 wurde der Einfluss saurer und basischer Additive auf das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von HNBR qualitativ anhand der Form und Lage der Carbonyl- und der Nitrilschwingungsbande und semi-quantitativ anhand der Bildung der Alterungsprodukte (Carbonyl-, Alkohol-, Ether-, Methylgruppen) und der Kettenbeweglichkeit aufgezeigt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigen, dass die Gegenwart von Additiven die Breite der Carbonylschwingungsbande beeinflusst. Eine schmale Bande, wie sie bspw.

in Gegenwart von NaOH detektiert wird, zeugt im Vergleich zu einer breiten Bande, die in Gegenwart von ODPa detektiert wird, von einer kleineren Vielfalt an unterschiedlichen Carbonylverbindungen. DPG und Essigsäure bewirken wie ODPa eine größere Vielfalt an Carbonylverbindungen als der pure HNBR. Als Konsequenz dieser Beobachtung wurde in der semi-quantitativen Auswertung die „Summe CO“ berechnet, die die Carbonylbildung im Spektralbereich 1741 cm^{-1} bis 1691 cm^{-1} widerspiegelt (s. Kapitel 6.2.3 und 9.2.4).

Die Systeme Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ und NaOH bilden während der Alterung Produkte, die im Bereich von $1650 - 1550\text{ cm}^{-1}$ absorbieren. Bisher kann diese sehr breite Bande keiner funktionellen Gruppe zugeordnet werden.

Die Ergebnisse der semi-quantitativen Auswertungen der IR-Spektren und der NMR-Analysen sind in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Tab. 6.1: Tabellarische Übersicht über die alterungsbedingten Veränderungen von Summe CO, des Alkohol- (I_{1178}/I_{1464}), Ether- (I_{1120}/I_{1464}), Methyl- (I_{1375}/I_{1464}), Methin- (I_{1346}/I_{1464}) und Nitrilbandenverhältnisses (I_{2235}/I_{2924}), T_{21} und T_{22} der Systeme pur, ODPa, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$, FeCl_3 , NaOH und DPG nach 504 h bei 160°C in Luft.²⁵

System	Summe CO	Alkoholban- denverh.	Etherban- denverh.	Methylban- denverh.	Methinban- denverh.	Nitrilban- denverh.	T21	T22
pur	0	0	0	0	0	0	0	0
ODPA	0	0	0	+	+	0	0	--
Na_2CO_3	0	0	-	-	0	0	0	0
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$	++	+	+	+	++	0	0	0
FeCl_3	(+++)	++	+++	+++	+++	0	n.b.	n.b.
Essigs.	-	-	-	0	0	0	0	+
NaOH	-	-	--	-	-	0	-	+
DPG	+	+	++	++	+++	0	-	-

n.b. = nicht bestimmt

Diese Ergebnisübersicht zeigt, dass Summe CO und die Alkohol-, Ether-, Methyl- und Methinbandenverhältnisse der Systeme FeCl_3 , DPG und $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ weniger alterungsbedingte Veränderungen aufweisen als die des puren HNBR. Im Vergleich zum puren HNBR weisen in Gegen-

²⁵ In der Darstellung bedeuten „+“ -Zeichen ein im Vergleich zum puren HNBR verbessertes Alterungsverhalten und „-“ -Zeichen eine schlechtere Alterungsbeständigkeit. Um die Anzahl der Zeichen zu bestimmen, wurden die Systeme in der Reihe ihrer Alterungsbeständigkeit sortiert. Anschließend wurde die Referenz „pur“ mit „0“ bewertet. Sind bei einem Bandenverhältnis drei Systeme alterungsbeständiger als pur, bekommt das beständigste der drei Systeme drei Pluszeichen, das zweitbeständigste zwei und das drittbeständigste ein Pluszeichen. Sind drei Systeme alterungsbeständiger als pur, von denen zwei auf demselben – angenommen besten – Niveau liegen, bekommen die beiden alterungsbeständigsten Systeme zwei Pluszeichen und das dritte System ein Pluszeichen. Daraus folgt, dass die maximale Anzahl an Pluszeichen der Anzahl der Plätze entspricht. Die Vergabe der Minuszeichen erfolgt nach dem gleichen Prinzip.

wart von NaOH alle genannten Bandenverhältnisse stärkere Alterungseffekte auf. Essigsäure beeinflusst das Methyl- und das Methinbandenverhältnis nicht, reduziert jedoch die Beständigkeit gegenüber Sauerstoffanbindungen. Na_2CO_3 beeinflusst die Sauerstoffanbindung ans Polymer nicht, begünstigt aber Kettenspaltungen (Methylbildung) und Kettenvernetzungen (Etherbildung). ODPa, das als Alterungsschutzmittel in HNBR etabliert ist, reduziert unter den angewendeten Alterungsbedingungen lediglich Kettenspaltungsreaktionen. Aus diesen Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die untersuchte anorganische Säure FeCl_3 und die untersuchte anorganische Base NaOH beeinflussen das Alterungsverhalten von HNBR, obwohl es sich bei der Kautschukmatrix nicht um ein wässriges System handelt. Die Base reduziert die Beständigkeit gegenüber thermisch-oxidativen Alterungsreaktionen, die Säure erhöht diese.
- Die untersuchte organische Säure Essigsäure und die untersuchte organische Base DPG weisen im Vergleich zu ihren anorganischen Analoga entgegengesetzte Einflüsse auf die thermische Oxidation von HNBR auf: Die Gegenwart von DPG erhöht die Alterungsbeständigkeit, die von Essigsäure senkt diese, was sich durch eine im Vergleich zum reinen HNBR vermehrte Reaktion des Polymeren mit Sauerstoff ausdrückt.
- Einzeln eingesetzt beeinflussen Na_2CO_3 und ODPa die untersuchten Bandenverhältnisse nur teilweise. Werden sie in Kombination eingesetzt, reduzieren sie alle untersuchten Alterungseffekte. Die von Magg gefundene Schutzwirkung von Phenylaminen in Kombination mit Natriumcarbonat [1] wird hiermit bestätigt. Die Tatsache, dass sich die Kombination anders auswirkt als Na_2CO_3 und ODPa einzeln, zeigt, dass zwischen Na_2CO_3 und ODPa ein synergistischer Effekt vorliegt.
- Die Nitrilbandenlage und das Nitrilbandenverhältnis (I_{2235}/I_{2924}) sind von der Alterungsdauer unabhängig.

Mittels Relaxationszeit-NMR-Spektroskopie wurde die aus den Alterungsreaktionen resultierende Veränderung der Kettenbeweglichkeit untersucht. Eine einfache Zusammenfassung der Ergebnisse befindet sich in den beiden rechten Spalten in Tab. 6.1. Da die Kettenbeweglichkeit sowohl mit zunehmendem Sauerstoffgehalt als auch mit zunehmender Kettenlänge (Nachvernetzung) zunimmt, sollten die Systeme, deren Summe CO, Alkohol- und Etherbandenverhältnisse am stärksten während der Alterung zunehmen, am deutlichsten versteifen. Eine Methylbildung – die eine Kettenspaltung bedeutet – wirkt erweichend. Aus den IR-Ergebnissen folgt, dass die Systeme Na_2CO_3 , NaOH und Essigsäure im Vergleich zum reinen HNBR mehr Sauerstoff anbinden. Des Weiteren weisen die Systeme Na_2CO_3 und NaOH im Vergleich zum reinen HNBR eine

erhöhte Methylbildung auf, die das Ausmaß der durch die erhöhte Sauerstoffanbindung verursachten Kettenversteifungen reduziert. Anhand der IR-Daten wird für das System Essigsäure die größte alterungsbedingte Kettenversteifung erwartet.

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen zeigen, dass die Beweglichkeit des hochmolekularen Anteils in Gegenwart der Basen NaOH und DPG stärker abnimmt als die des reinen HNBR. Die anderen Additive beeinflussen das Ausmaß der alterungsbedingten Kettenversteifung nicht. Der niedermolekulare Anteil des HNBR versteift in Gegenwart von Essigsäure und NaOH weniger und in Gegenwart von ODPA und DPG stärker als im reinen HNBR.

Die anhand der IR-Ergebnisse entwickelten Erwartungshaltungen werden nur für die Wirkung von NaOH bestätigt. Stattdessen wird wider Erwarten für DPG ein erhöhtes Ausmaß an Kettenversteifung gefunden. Des Weiteren spiegelt sich die in Gegenwart von $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ verbesserte Alterungsbeständigkeit nicht im Ausmaß der Kettenversteifungen wider.

Die Ergebnisse der NMR- und IR- Analysen korrelieren folglich nicht. Ursachen für dieses Verhalten können diese Punkte sein:

- Unter der Annahme, dass die thermisch-oxidative Alterung nach dem Bolland-Mechanismus verläuft, werden durch die Rekombination zweier Kohlenstoffradikale Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen gebildet (s. Reaktion (11) $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$, Abb. 3.9). Durch diese Erhöhung des Vernetzungsgrades versteift die Kettenbeweglichkeit, was mittels NMR-Spektroskopie detektiert wird. Allerdings besitzen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen kein Dipolmoment. Sie sind daher nicht IR-aktiv und können mittels IR-Spektroskopie nicht erfasst werden.

Durch die alterungsbedingte Vernetzung nimmt das Molekulargewicht zu, wodurch besonders der T_{21} -Wert – der die Beweglichkeit des hochmolekularen Anteils beschreibt – beeinflusst wird. Mit Ausnahme der basischen Systeme weisen alle Systeme in den hier vorgestellten Versuchen Versteifungen des hochmolekularen Anteils im gleichen Umfang auf. Die Reaktion mit Sauerstoff und die Kettenspaltungsreaktionen sind jedoch von den Additiven abhängig. Daraus folgt, dass die Versteifung durch die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen dominant ist, während der Einfluss der Sauerstoffanbindung vernachlässigbar ist. Die Annahme aus Kapitel 6.1.4 wird somit bestätigt.

Das NaOH-System zeigt mit Abstand die größte Sauerstoffanbindung. Entweder wurde hier ein Schwellenwert überschritten, so dass die Sauerstoffanbindung zu einer höheren Versteifung führt oder die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist in Gegenwart von Ba-

- sen erhöht. Die ebenfalls verstärkte Versteifung in Gegenwart von DPG könnte ein Hinweis auf eine durch Basen verstärkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung sein.
- Die Probekörpergeometrie für die NMR- und IR-Spektroskopie unterscheidet sich elementar: Bei der NMR-Spektroskopie wird das Volumen der Probe gemessen, während bei der IR-Spektroskopie lediglich die Oberfläche untersucht wird (s. Kapitel 9.2.3, 9.2.7).
- Aus der Literatur ist bekannt, dass die Alterung nicht räumlich homogen ist, sondern von außen nach innen abnimmt. Dieser Effekt ist als DLO-Effekt bekannt (s. Kapitel 3.4) und bei den in dieser Arbeit untersuchten Kautschukmischungen als Farbgradient bereits mit bloßem Auge sichtbar (s. Kapitel 6.1.1). Bei den NMR-Analysen wird durch die Volumenmessung der gesamte Gradient berücksichtigt, bei der IR-Spektroskopie lediglich ein Punkt des Gradienten. Durch die Messung des nicht/wenig gealterten Probekörperbereichs ist die NMR-Analyse weniger empfindlich gegenüber der Detektion von Alterungseffekten. Dieser Effekt kann dazu beitragen, dass die meisten der untersuchten Systeme auf demselben Niveau liegen.

Auf Grund der geringen Empfindlichkeit der NMR-Relaxationszeitspektroskopie und der mangelnden Korrelation zu den IR-Ergebnissen wurde entschieden, dass diese Methode für die hier vorliegende Fragestellung ungeeignet ist. Damit bleibt die IR-Spektroskopie die Hauptanalysemethode, obwohl sie wegen des DLO-Effekts stark von der Probenpräparation abhängig ist, keine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungsbildung erfasst und die Spektren lediglich semi-quantitativ ausgewertet werden können.

Eine allgemeine Schwierigkeit bei dem Vergleich der Additive besteht in der Reproduzierbarkeit der Alterungseffekte. In den Abb. 6.10 bis Abb. 6.16 sind die alterungsbedingten Steigungen der Carbonyl-, Alkohol-, Ether-, Methyl-, Methin- und Nitrilbandenverhältnisse dargestellt. Von den Systemen pur, ODPA, Na_2CO_3 und $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ wurde die Alterung bei 160°C über 504 h dreimal durchgeführt. Die Ergebnisse der drei Messreihen sind bei den Systemen pur und Na_2CO_3 unterschiedlich. Im Gegensatz dazu sind die Unterschiede der Messreihen der Systeme ODPA und $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ lediglich im Bereich der Messgenauigkeit. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die Reproduzierbarkeit der mittels IR-Spektroskopie detektierten Alterungseffekte von den Additiven abhängig ist. ODPA scheint das Alterungsverhalten und dessen Detektion zu homogenisieren.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass saure und basische Additive die Alterungsreaktion von HNBR beeinflussen. Die anorganischen und organischen Säuren und Basen verhalten sich gegensätzlich. Während die anorganische Säure und die organische Base die Bildung von Oxidations-

produkten wie Carbonylverbindungen, Alkoholen, Ethern und Methylgruppen reduzieren, bewirken die organische Säure und die anorganische Base das genaue Gegenteil. Des Weiteren wurde der von Magg gefundene synergistische Effekt zwischen Diphenylaminen (DPG) und Na_2CO_3 für ODPA und Na_2CO_3 bestätigt [1]. Dieser Effekt wurde intensiver untersucht, die Ergebnisse werden in Kapitel 6.3 dargestellt.

In Gegenwart von NaOH , Na_2CO_3 + ODPA bzw. Na_2CO_3 wird die Bildung einer breiten Bande im Bereich von $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Bisher kann diese sehr breite Bande keiner funktionellen Gruppe zugeordnet werden.

Der Vergleich von NMR- und IR-Spektroskopie Ergebnissen zeigt, dass die mittels IR-Spektroskopie detektierten Veränderungen der Polymerstruktur nicht mit der mittels NMR-Spektroskopie detektierten Kettenversteifung korrelieren. Mögliche Gründe für die Abweichung können in den unterschiedlichen Probekörpergeometrien und Empfindlichkeiten der beiden Messmethoden und/oder der Ausbildung von nicht IR-aktiven Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen sein.

6.3 Synergismus von Carbonaten und ODPA

Bei 160°C in Luft reduziert die Kombination von Na_2CO_3 und ODPA die mittels IR-Spektroskopie detektierten Alterungseffekte von HNBR deutlich (s. Kapitel 6.2). Einzeln eingesetzt bewirken Na_2CO_3 und ODPA keinen vergleichbaren Alterungsschutz. Es wird daher angenommen, dass zwischen Na_2CO_3 und ODPA ein synergistischer Effekt vorliegt.

In Kapitel 6.3.1 werden die Ergebnisse der detaillierten Untersuchungen dieses Synergismus vorgestellt. Als erster Schritt zur Aufklärung des Mechanismus des Synergismus wurde der Einfluss des Alkaliions auf den Synergismus untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6.3.2 zusammengefasst.

6.3.1 Auswirkungen des Synergismus

Die wesentliche Frage ist, ob der Synergismus von Na_2CO_3 und ODPA auf einer Änderung des Reaktionsmechanismus oder auf einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit basiert. Zur Klärung dieser Frage wurden Chemilumineszenzmessungen (CL) bei 160°C in reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. In der Literatur wird beschrieben, dass die Lumineszenz auf der Phos-

phoreszenz von elektronisch angeregten Ketonen beruht [45].²⁶ Das Chemilumineszenzsignal sollte daher die Bildung von Ketonen widerspiegeln.

Aus den erhaltenen Messkurven wurden die Oxidations-Induktions-Zeit (OIT) und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bestimmt. Je größer die OIT eines Systems ist, desto höher ist die Beständigkeit des Systems gegenüber Sauerstoff. Verändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Kautschukoxidation in Gegenwart eines Additivs, spiegelt dies einen Eingriff des Additivs in den Reaktionsmechanismus der HNBR-Oxidation wider.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 6.19 grafisch dargestellt (s.a. Tab. 10.31).

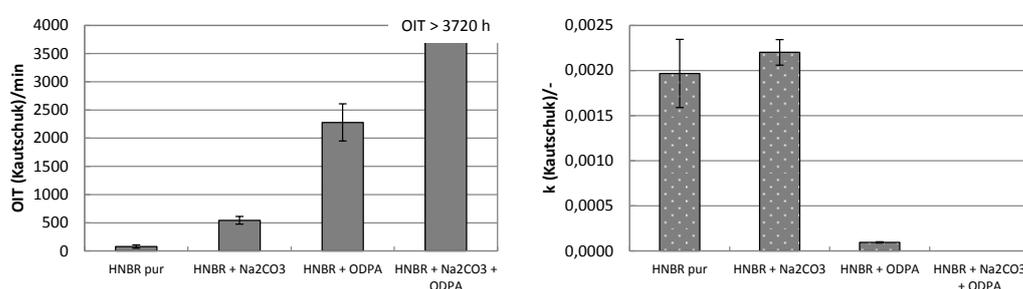


Abb. 6.19: OIT und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k der HNBR-Oxidation bei 160°C in reinem Sauerstoff in Abhängigkeit des Zusatzstoffes (Messreihe 2).

Die OIT von purem HNBR beträgt 77 ± 30 min. Durch die Gegenwart von Na_2CO_3 steigt sie auf 543 ± 68 min, durch die von ODPA um Faktor 30 auf 2279 ± 331 min. Sind sowohl Na_2CO_3 als auch ODPA in den HNBR eingemischt, steigt die OIT auf einen Wert über 3720 min²⁷. Die Oxidationsbeständigkeit wird durch die Gegenwart der Additive signifikant erhöht. Im Gegensatz dazu wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Kautschukoxidation durch die Anwesenheit von Na_2CO_3 nicht verändert ($k_{\text{HNBR pur}} = 0,00197 \pm 0,00038$, $k_{\text{HNBR Na}_2\text{CO}_3} = 0,00220 \pm 0,00014$). Ist ODPA zugegen, verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit um Faktor 20 ($k_{\text{HNBR ODPA}} = 0,00010 \pm 0,00001$). Hierbei handelt es sich vermutlich um die in Kapitel 4.1 beschriebenen Wasserstoffübertragungsreaktionen von ODPA auf die Peroxy-, Hydroxy- und Alkoxyradikale. Durch die Sättigung der Radikale werden sie dem Reaktionsmechanismus entzogen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Da in Gegenwart von Na_2CO_3 und OPDA keine Kautschukoxidation detektiert wurde, kann die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Systems nicht berechnet werden.

²⁶ Die Meinung über die Quelle dieser Ketone gehen allerdings auseinander [45].

²⁷ Da innerhalb dieser Zeit keine Oxidation detektiert werden konnte, wurden die Messungen abgebrochen.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass Na_2CO_3 den Start der HNBR-Oxidation verzögert, allerdings den Mechanismus der Kautschukoxidation nicht beeinflusst. ODPa bewirkt eine Verzögerung der HNBR-Oxidation und verändert den Reaktionsmechanismus. Die Kombination von Na_2CO_3 und ODPa verschiebt die OIT zu einem Wert, der weit oberhalb von dem des Systems HNBR+ODPA liegt. Dieses Verhalten spricht für einen synergistischen Effekt zwischen Na_2CO_3 und ODPa.

Oxidation von ODPa

Die Oxidationsbeständigkeit von HNBR konnte durch die Kombination von Na_2CO_3 und ODPa sowohl für die Alterung in Luft als auch die Alterung in Sauerstoff deutlich über das Niveau, das ODPa einzeln bewirkt, erhöht werden. Um die Wechselwirkung von ODPa und Na_2CO_3 näher zu untersuchen, wurde aus den CL-Kurven die Oxidationsgeschwindigkeit von ODPa ermittelt. Durch die Gegenwart von Na_2CO_3 wird sie ungefähr gedrittelt²⁸. Folglich könnte der Synergismus von Na_2CO_3 und ODPa auf einem langsameren Verbrauch von ODPa in Gegenwart von Na_2CO_3 zurückzuführen sein. Wie das anorganische Salz Na_2CO_3 in einer nicht wässrigen Umgebung in den radikalischen Reaktionsmechanismus (s. Kapitel 4.1) eingreifen kann, ist zurzeit noch nicht bekannt.

6.3.2 Einfluss des Alkaliions auf den Synergismus

In den vorhergehenden Kapiteln wurde gezeigt, dass zwischen Na_2CO_3 und ODPa ein synergistischer Effekt vorliegt, durch den die Alterungsbeständigkeit von HNBR signifikant erhöht wird. Zur Klärung des Einflusses des Alkaliions auf den Synergismus von Carbonaten und ODPa wurde das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von HNBR in Gegenwart von Na_2CO_3 +ODPA mit dem in Gegenwart von Li_2CO_3 +ODPA verglichen.

In Abb. 6.20 sind die Auszüge aus den Spektren der für 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h bzw. 504 h bei 160°C in Luft gealterten HNBR+ Li_2CO_3 und HNBR+ Li_2CO_3 +ODPA-Proben im Bereich der Carbonylschwingungsbande dargestellt. Die Carbonylschwingungsbande liegt bei den Systemen Li_2CO_3 und Li_2CO_3 +ODPA unabhängig von der Alterungsdauer bei 1713 cm^{-1} . Sie ist im Vergleich zum reinen HNBR nicht verschoben. Dieses Verhalten zeigen auch die Systeme Na_2CO_3 und Na_2CO_3 +ODPA (s. Abb. 6.21 und Kapitel 6.2.1).

²⁸ Oxidationsgeschwindigkeit von ODPa: HNBR + ODPa: $0,00053 \pm 0,00021$; HNBR + Na_2CO_3 +ODPA: $0,00017 \pm 0,00006$.

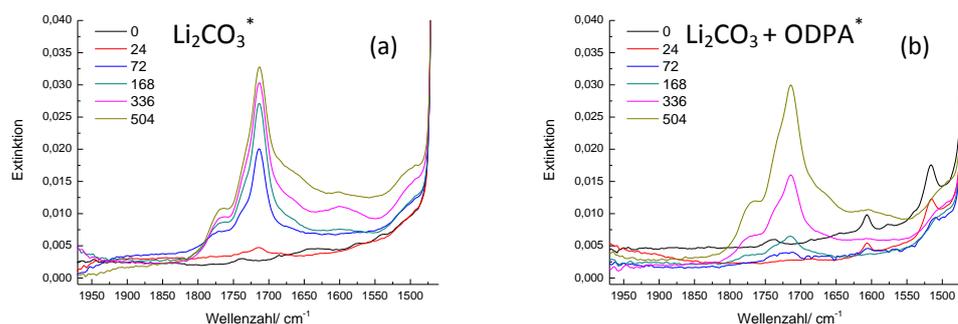


Abb. 6.20: Auszug aus den Spektren der für 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h bzw. 504 h bei 160°C in Luft gealterten Proben im Bereich der Carbonylschwingungsbande. (a) Li_2CO_3 , (b) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$.

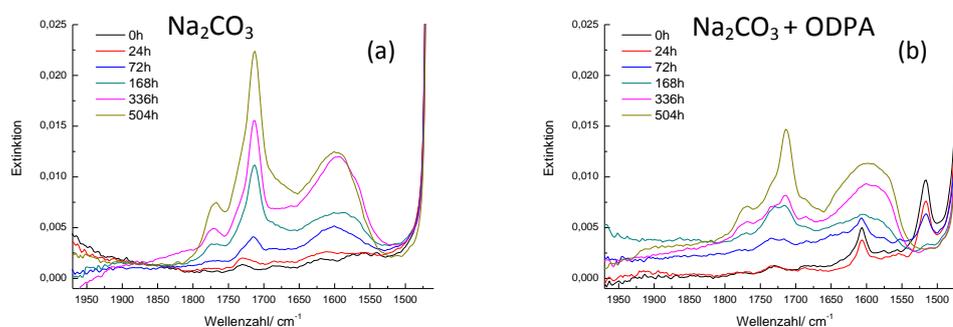


Abb. 6.21: Auszug aus den Spektren der für 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h bzw. 504 h bei 160°C in Luft gealterten Proben im Bereich der Carbonylschwingungsbande. (a) Na_2CO_3 , (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ ²⁹.

Die in den Abb. 6.20 und Abb. 6.21 dargestellten Spektrenauszüge weisen einen signifikanten Unterschied in Abhängigkeit des Alkaliions auf: Die Spektren der Na_2CO_3 – Systeme zeigen im Bereich um 1600 cm^{-1} deutlich eine breite Bande auf, die in Gegenwart von Li_2CO_3 lediglich ansatzweise sichtbar ist. Da jedoch nicht bekannt ist, welcher funktionellen Gruppe diese Bande zuzuordnen ist, kann die Wichtigkeit dieses Unterschiedes nicht beurteilt werden.

Zur Klärung der Frage, ob die Kombination von Li_2CO_3 und ODPA die Carbonylbildung im gleichen Ausmaß reduziert wie die Kombination von Na_2CO_3 und ODPA, wurden die IR-Spektren der bei 160°C in Luft gealterten Proben semi-quantitativ ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 zusammengefasst.

²⁹ Diese Spektrenauszüge sind die, die bereits in Kapitel 6.2.1 dargestellt und diskutiert wurden.

Tab. 6.2: Steigungen von Summe CO, Carbonylverhältnis (I_{1713}/I_{1464}) in %/h bei 160°C in Luft³⁰.

	Carbonylbanden verhältnis	Summe CO
Pur	0,0797±0,0138	0,2204±0,0309
Na₂CO₃	0,0891±0,0115	0,1954±0,0182
ODPA	0,0534±0,0052	0,1836±0,0145
Na₂CO₃+ODPA	0,0343±0,0034	0,0866±0,0099
Li₂CO₃	0,1737±0,0112	0,3839±0,0267
Li₂CO₃+ODPA	0,0544±0,0082	0,1428±0,0243

Das Carbonylbandenverhältnis (I_{1713}/I_{1464}) nimmt in Gegenwart von Li₂CO₃ ungefähr doppelt und in Gegenwart von OPDA etwa ein Drittel so stark zu wie das des reinen HNBR. Durch die Kombination Li₂CO₃+ODPA wird die Zunahme des Carbonylbandenverhältnisses auf das Niveau des ODPA-Systems reduziert. Auch der alterungsbedingte Anstieg von Summe CO des Systems Li₂CO₃+ODPA liegt im Bereich der Messgenauigkeit nur sehr knapp unterhalb des ODPA-Systems. Anhand der Carbonylbildung ist kein synergistischer Effekt zwischen Li₂CO₃ und ODPA detektierbar.

Mittels Chemilumineszenzmessungen wurde die OIT und die Oxidationsgeschwindigkeit von HNBR für die in Messreihe 4 untersuchten Systeme bei 160°C in Sauerstoff bestimmt (s. Tab. 6.3). HNBR+Li₂CO₃ beginnt unter den genannten Bedingungen nach 510 ± 77 min zu oxidieren. Durch die Kombination Li₂CO₃+ODPA wird die OIT um den Faktor 4,3 erhöht, wodurch sie auf demselben Niveau wie HNBR+ODPA liegt. Dieses Verhalten unterscheidet sich grundlegend von der Kombination Na₂CO₃+ODPA, durch die die OIT von HNBR+ODPA um Faktor 11 erhöht wurde.

Tab. 6.3: OIT und Oxidationsgeschwindigkeit von HNBR pur, HNBR + Na₂CO₃, HNBR + Li₂CO₃, HNBR + ODPA, HNBR + Li₂CO₃ + ODPA in Sauerstoff bei 160°C.

	MW(OIT)/ min	STABW(OIT)/ min	MW(k)	STABW(k)
pur	375	44	0,00138	0,00004
Na ₂ CO ₃	743	105	0,00123	0,00030
Li ₂ CO ₃	510	77	0,00130	0,00008
ODPA	2348	194	0,00006	0,00002
Li ₂ CO ₃ + ODPA	2108	207	0,00017	0,00006

Die Oxidationsgeschwindigkeit des HNBR wird durch Li₂CO₃ nicht beeinflusst und beträgt ca. 0,0013 (s. Tab. 6.3). In Gegenwart von ODPA wird sie im Vergleich zu purem HNBR um Faktor 20

³⁰ Werte für die Systeme pur, Na₂CO₃, ODPA, Na₂CO₃+ODPA sind Mittelwerte aus den Messreihen 1, 2 und 4. Werte für die Systeme Li₂CO₃ und Li₂CO₃+ODPA sind Werte der Messreihe 4.

erniedrigt und beträgt $0,00006 \pm 0,00002$. Durch die Kombination von Li_2CO_3 und ODPA wird sie ungefähr verdreifacht. Daraus folgt, dass in Sauerstoff die durch ODPA bewirkte Reduktion der Oxidationsgeschwindigkeit durch Li_2CO_3 teilweise aufgehoben wird.

Die Oxidationsgeschwindigkeit von ODPA ($0,00053 \pm 0,00021$) wird durch die Gegenwart von Li_2CO_3 ungefähr gedrittelt. Somit entspricht der Einfluss von Li_2CO_3 auf die Oxidationsgeschwindigkeit von ODPA der von Na_2CO_3 .

6.3.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die Kombination von Na_2CO_3 und ODPA schützt HNBR stärker vor thermisch-oxidativen Alterungseffekten als die einzelne Zugabe der Additive. Dieser synergistische Effekt wurde unter zwei Alterungsbedingungen nachgewiesen:

- a) Lagerung bei 160°C in Luft: Die semi-quantitative Auswertung der IR-Spektren der beschleunigt gealterten Proben zeigten, dass in Gegenwart von Na_2CO_3 und ODPA weniger Carbonyl-, Alkohol-, Ether- und Methylgruppen gebildet werden als bei der einzelnen Zugabe von Na_2CO_3 bzw. ODPA.
- b) Lagerung bei 160°C in Sauerstoff: Die Auswertung der simultan aufgezeichneten CL-Kurven belegt, dass die OIT von HNBR durch ODPA ungefähr um Faktor 30 steigt. Durch die Kombination von ODPA mit Na_2CO_3 wird die OIT nochmals um mehr als das elffache erhöht. Die Oxidationsgeschwindigkeit des Kautschuks wird durch Na_2CO_3 nicht beeinflusst, durch ODPA wird sie gesenkt. Für das System HNBR+ Na_2CO_3 +ODPA konnte die Oxidationsgeschwindigkeit des HNBR nicht bestimmt werden.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Oxidationsgeschwindigkeit von ODPA durch die Anwesenheit von Na_2CO_3 sinkt. Daraus folgt, dass Na_2CO_3 in den Reaktionsmechanismus von ODPA und Sauerstoff eingreift. Durch eine verlangsamte Selbstoxidation von ODPA sinkt die ODPA-Konzentration im HNBR langsamer, wodurch der HNBR über einen längeren Zeitraum geschützt ist.

Um den Mechanismus des Synergismus von Na_2CO_3 die ODPA zu aufzudecken, wurde als erster Schritt der Einfluss des Alkaliions untersucht. Dazu wurde Na_2CO_3 gegen Li_2CO_3 ausgetauscht. Die Alterungen in Luft und Sauerstoff zeigen, dass Li_2CO_3 und Na_2CO_3 nicht in der gleichen Weise mit ODPA zusammenwirken.

- a) Unterschiede: Die Carbonylbildung während der Alterungszeit (504 h, Luft, 160°C) von HNBR+ Li_2CO_3 +ODPA liegt auf demselben Niveau wie die von HNBR+ODPA. Des Weiteren

ist die mittels CL bestimmte OIT dieser Systeme im Bereich der Messgenauigkeit gleich. In Gegenwart von ODPA beeinflusst Li_2CO_3 daher weder die alterungsbedingte Veränderung des Carbonylbandenverhältnisses noch die Beständigkeit des HNBR in Sauerstoff.

Im Gegensatz zum $\text{HNBR} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ -System kann die Oxidationsgeschwindigkeit des HNBR im $\text{HNBR} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ -System bestimmt werden. Sie wird im Vergleich zum $\text{HNBR} + \text{ODPA}$ -System durch Li_2CO_3 erhöht. Dieses Verhalten ist ein Hinweis auf eine durch Li_2CO_3 hervorgerufene Veränderung des Reaktionsmechanismus.

- b) Gemeinsamkeiten: Die Oxidationsgeschwindigkeit von ODPA wird durch Li_2CO_3 im selben Ausmaß reduziert, wie durch Na_2CO_3 .

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass erstens das Alkaliion den Synergismus beeinflusst und zweitens, dass der Synergismus von Na_2CO_3 und ODPA nicht auf die reduzierte Oxidationsgeschwindigkeit von ODPA zurückzuführen ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass sowohl bei einer Alterung in Luft als auch bei einer Alterung in Sauerstoff bei 160°C zwischen Na_2CO_3 und ODPA ein synergistischer Effekt vorliegt, der die Alterungsbeständigkeit von HNBR im Vergleich zu $\text{HNBR} + \text{ODPA}$ deutlich erhöht. Des Weiteren wurde gezeigt, dass zwischen Li_2CO_3 und ODPA kein synergistischer Effekt vorliegt. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass das Alkaliion den Reaktionsmechanismus beeinflusst. Der genaue Reaktionsmechanismus ist jedoch nicht bekannt.

6.4 Einfluss der Nitrilgruppe auf die Reaktivität des Polymerrückgrats

Der Bolland-Mechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von Polymeren ist ein radikalischer Reaktionsmechanismus, der durch Wasserstoffabstraktionen vom Polymer startet und fortgepflanzt wird ($\text{ROO}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ROO-H}$, $\text{RO}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{RO-H} + \text{R}\cdot$, $\text{HO}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{HO-H} + \text{R}\cdot$, s.a. Abb. 3.9, Kapitel 3.2). Dieser Reaktionsmechanismus wurde anhand von Alterungsversuchen an Modellsubstanzen entwickelt, die Doppelbindungen enthalten (s. Kapitel 3.2.). Auf Grund der Resonanzstabilisierung von Allylradikalen, werden allylständige Wasserstoffatome bevorzugt abstrahiert, was die Oxidationsbeständigkeit von ungesättigten im Vergleich zu gesättigten Kautschuken stark herabsetzt.

Der in dieser Arbeit untersuchte HNBR-Typ ist vollhydriert, daraus folgt, dass es keine (bzw. weniger als 0,9%) restliche Doppelbindungen (RDB) gibt. Andererseits enthält HNBR elektronenzie-

hende Nitrilgruppen, die die Bindungsenergien (BDE) der Umgebung beeinflussen. Als Folge daraus, könnte es in HNBR Wasserstoffatome geben, die bevorzugt abstrahiert werden.

Zur Untersuchung des Einflusses des elektronenziehenden Effekts auf das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von HNBR wurde der elektronenziehende Effekt durch die Anbindung einer elektronenschiebenden Gruppe an das nitrilsubstituierte Kohlenstoffatom gemindert. Für die Alterungsversuche wurde ein Spezialkautschuk eingesetzt, der am nitrilsubstituierten Kohlenstoffatom methyliert ist (s. Abb. 6.22). Dieser Kautschuk wird im Folgenden M-HNBR genannt.

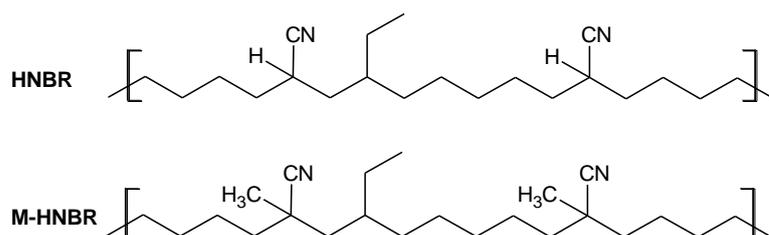


Abb. 6.22: Strukturformel von HNBR und dem Spezialkautschuk M-HNBR.

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Methylierung auf das Oxidationsverhalten gezeigt. In Kapitel 6.4.3 „Diskussion und Zusammenfassung“ wird der Angriffspunkt von Sauerstoff auf HNBR anhand der Ergebnisse identifiziert.

6.4.1 Vergleich des Alterungsverhaltens von HNBR und methyliertem HNBR

In diesem Kapitel wird das Alterungsverhalten von HNBR und M-HNBR in Luft bei 160°C anhand der optischen Veränderungen und der mittels IR-Spektroskopie ermittelten Reaktionsprodukte und –edukte miteinander verglichen.

Optische Veränderungen

In Abb. 6.23 sind Fotos von ungealterten und gealterten Probekörpern von HNBR und M-HNBR dargestellt. Beide Kautschuke sind im ungealterten Zustand leicht gelblich. HNBR ist fast klar, wohingegen M-HNBR leicht trübe ist. Die deutlich sichtbare bräunliche Verfärbung der gealterten Kautschuke ist das offensichtlichste Indiz, dass eine Alterungsreaktion stattgefunden hat.

Die Aufsicht und der Querschnitt der für 72 h bei 160°C in Luft gealterten Proben zeigen, dass M-HNBR durch die Alterungsprozesse „schrumpelig“ wird, während die Oberfläche des HNBR tropfenförmig glatt ist. Des Weiteren ist der M-HNBR über den gesamten Querschnitt dunkel geworden, wohingegen der HNBR einen deutlichen Farbgradienten aufweist. Aufgrund der Tropfenform und den spitz zulaufenden Enden des Probenquerschnitts wird angenommen, dass der

HNBR zu Beginn des Alterungsprozesses fließt, wodurch die Unterseite gegen Luft abgedichtet wird. Daraufhin kann Sauerstoff lediglich von der Oberfläche aus in den Kautschuk eindringen.

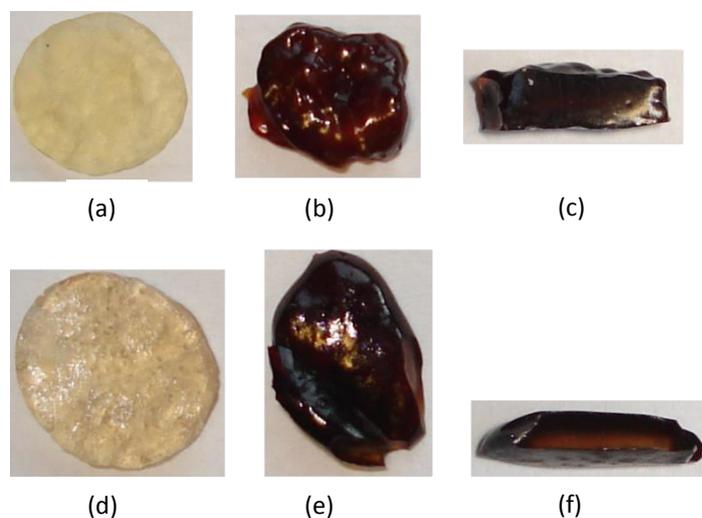


Abb. 6.23: Fotos der Probekörper von M-HNBR (a) Aufsicht ungealtert, (b) Aufsicht nach 72 h bei 160°C, (c) Querschnitt nach 72 h bei 160°C und HNBR (d) Aufsicht ungealtert, (e) Aufsicht nach 72 h bei 160°C, (f) Querschnitt nach 72 h bei 160°C.

Der Farbgradient, der den Oxidationsgradienten widerspiegelt, entsteht dadurch, dass der Sauerstoff so tief eindringt, bis er abreagiert (DLO-Effekt, s. Kapitel 3.4). Die Unterseite der M-HNBR-Probekörper wird nicht durch ein Fließen gegen Sauerstoff abgedichtet, so dass von allen Seiten Sauerstoffkontakt besteht. Aus diesem Grund ist der M-HNBR nach 72 h bei 160°C bereits über den gesamten Querschnitt oxidiert, während HNBR den auf den DLO-Effekt zurückzuführenden Farbgradienten aufweist.

Das unterschiedliche Erscheinungsbild von gealtertem HNBR und M-HNBR deutet an, dass die Kautschuke nicht demselben Alterungsmechanismus unterliegen. Mittels IR-Spektroskopie werden die Reaktionsprodukte und -edukte semi-quantitativ erfasst, die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.

Reaktionsprodukte und -edukte

Lage der untersuchten Bandenverhältnisse

Bereits die IR-Spektren der ungealterten Kautschuke zeigen einen deutlichen Unterschied: Die Nitrilbande des M-HNBR ist im Vergleich zum HNBR um 4 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung zeigt, dass die Dreifachbindung der Nitrilgruppe geschwächt ist. Dies wird auf den elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppe zurückgeführt und belegt, dass die Methylierung am nitrilsubstituierten Kohlenstoffatom erfolgt ist. Auch die Spektren des

gealterten M-HNBR weisen im Vergleich zum HNBR Bandenverschiebungen auf. Die Übersicht über die zur Auswertung genutzten Banden befindet sich im experimentell methodischen Teil dieser Arbeit (s. Kapitel 9.2.4, Tab. 9.3). Eine Verschiebung in Abhängigkeit der Alterungsdauer wird nicht detektiert.

Semi-quantitative Auswertung der IR-Spektren

Zur Bewertung des Einflusses der Methylierung auf das Alterungsverhalten von HNBR, wird die Bildung von Carbonylen (HNBR: 1713 cm^{-1} , M-HNBR: 1716 cm^{-1}), Ethern (1120 cm^{-1}), Alkoholen (HNBR: 1178 cm^{-1} , M-HNBR: 1165 cm^{-1}) und Methylgruppen (HNBR: 1375 cm^{-1} , M-HNBR: 1381 cm^{-1}) in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 160°C in Luft von HNBR und M-HNBR miteinander verglichen. Die Ergebnisse der semi-quantitativen Auswertung der IR-Spektren sind in Abb. 6.24 zusammengefasst dargestellt, die zugehörigen Tabellen befinden sich im Anhang (Kapitel 10.1). Bei der Auswertung der Spektren des M-HNBR ist zu beachten, dass durch die Methylierung die Intensität der Referenzbande (1464 cm^{-1}) steigt. Der Effekt dieses Anstiegs wurde als vernachlässigbar eingeschätzt, die Details der Auswertung befinden sich in Kapitel 9.3.2.

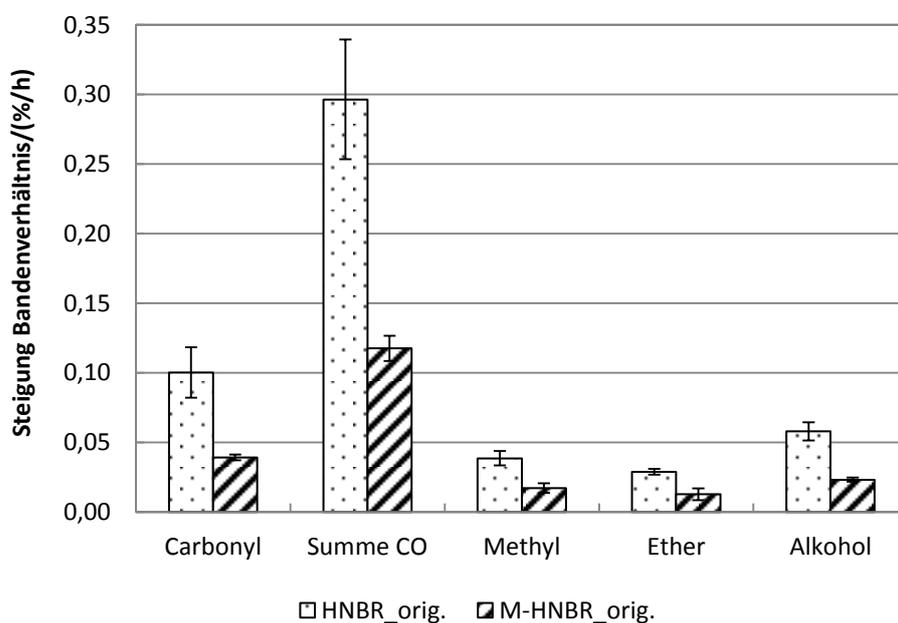


Abb. 6.24: Alterungsbedingte Steigungen der Bandenverhältnisse (Carbonyl: HNBR: I_{1713}/I_{1464} , M-HNBR: I_{1716}/I_{1464} ; Ether: I_{1120}/I_{1464} ; Alkohol: HNBR: I_{1178}/I_{1464} , M-HNBR: I_{1165}/I_{1464} ; Methyl: HNBR: I_{1375}/I_{1464} , M-HNBR: I_{1381}/I_{1464}) von originärem HNBR und M-HNBR bei 160°C in Luft in %/h.

Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass die untersuchten Bandenverhältnisse im Fall des M-HNBR deutlich geringer steigen, als im Fall des HNBR. Konkret bedeutet das, dass die Steigungen

von Summe CO, des Carbonyl- und des Alkoholbandenverhältnisses im Fall des HNBR zweieinhalb Mal so groß sind wie die des M-HNBR. Die Methylkonzentration und das Etherbandenverhältnis steigen im Fall des HNBR etwa 2,3-mal so schnell wie die des M-HNBR. Gemessen an der Gesamtcarbonylbildung (Summe CO) wird die Alterungsbeständigkeit von HNBR durch die Methylierung auf dasselbe Niveau gehoben, wie durch die Kombination von HNBR+Na₂CO₃+ODPA. Bezüglich der Zunahme des Alkoholbandenverhältnisses ist die Wirkung von Na₂CO₃+ODPA der der Methylierung leicht, bzgl. der der Ether- und Methylbandenverhältniszunahme deutlich unterlegen³¹.

Die Schutzwirkung der Methylierung ist demnach der von Na₂CO₃+ODPA überlegen. Es muss jedoch beachtet werden, dass Kautschuken während der Herstellung Alterungsschutzmittel zugesetzt werden. Da die hier untersuchten Kautschuke HNBR und M-HNBR nicht demselben Herstellungsprozess unterliegen, können sie unterschiedliche Alterungsschutzmittel enthalten. Zur Eliminierung möglicher Einflüsse des Alterungsschutzmittelsystems wurden die Kautschuke extrahiert und anschließend in Luft bei 160°C gealtert. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.25 zusammengefasst.

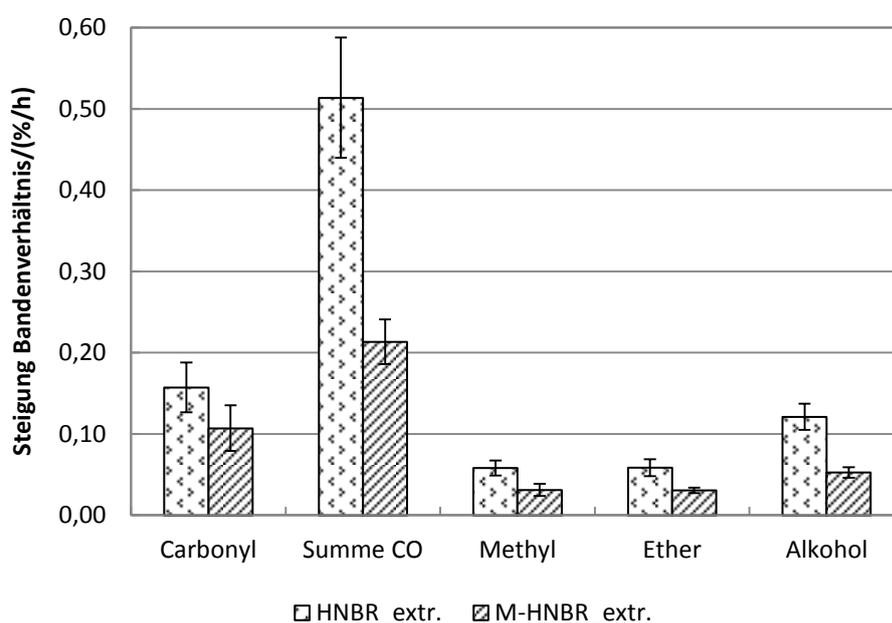


Abb. 6.25: Alterungsbedingte Steigungen der Bandenverhältnisse (Carbonyl: HNBR: I₁₇₁₃/I₁₄₆₄, M-HNBR: I₁₇₁₆/I₁₄₆₄; Ether: I₁₁₂₀/I₁₄₆₄; Alkohol: HNBR: I₁₁₇₈/I₁₄₆₄, M-HNBR: I₁₁₆₅/I₁₄₆₄; Methyl: HNBR: I₁₃₇₅/I₁₄₆₄, M-HNBR: I₁₃₈₁/I₁₄₆₄) von extrahiertem HNBR und extrahiertem M-HNBR bei 160°C in Luft in %/h.

³¹ Na₂CO₃ + ODPA reduziert im Vergleich zum reinen HNBR die Steigung des Alkoholbandenverhältnisses um den Faktor 2, die des Etherbandenverhältnisses um Faktor 1,1 und die der Methylzunahme um den Faktor 1,5.

Im Vergleich zu den originären Kautschuken nehmen die alterungsbedingten Steigungen aller betrachteten Bandenverhältnisse durch die Extraktion im Fall des HNBR um ca. Faktor 1,8 und im Fall des M-HNBR um ca. Faktor 2,2 zu, d.h. im M-HNBR sind die Stabilisatoreffekte größer als im HNBR. Interessanterweise sind die Steigungen des Carbonylbandenverhältnisses des extrahierten HNBR und des extrahierten M-HNBR im Bereich der Messgenauigkeit gleich. Die Summe CO des extrahierten HNBR steigt jedoch – genau wie bei den originären Kautschuken – um Faktor 2,4 stärker als die des extrahierten M-HNBR. Das Verhältnis von extrahiertem HNBR zu extrahiertem M-HNBR beträgt beim Alkoholbandenverhältnis ca. 2,3 und beim Ether- und Methylbandenverhältnis 1,9. Im Vergleich zu den Verhältnissen der originären Kautschuke sinkt der Faktor zwischen HNBR und M-HNBR durch die Extraktion. Daraus folgt, dass die Alterungsreaktionen im M-HNBR durch die Extraktion stärker beschleunigt werden als im HNBR. Grundsätzlich wird das Ergebnis der Untersuchungen der originären Kautschuke bestätigt: Durch die Methylierung des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms steigt die Beständigkeit von HNBR gegenüber Luft bei 160°C.

In Abb. 6.26 ist das Nitrilbandenverhältnis (HNBR: I_{2235}/I_{2924} , M-HNBR: I_{2231}/I_{2922}) der extrahierten Kautschuke HNBR und M-HNBR in Abhängigkeit der Alterungsdauer grafisch dargestellt.

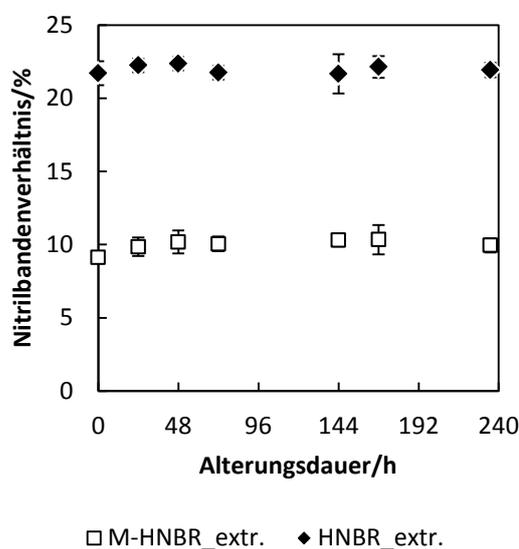


Abb. 6.26: Prozentuales Nitrilbandenverhältnis (HNBR: I_{2235}/I_{2924} , M-HNBR: I_{2231}/I_{2922}) in Abhängigkeit der Alterungsdauer der extrahierten Kautschuke HNBR und M-HNBR.

Für beide Kautschuke gilt, dass das Nitrilbandenverhältnis sich unter den gewählten Alterungsbedingungen nicht verändert. Das heißt, dass die Methylierung des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms keine Alterungsreaktion der Nitrilgruppe ermöglicht. Stattdessen wird, ebenso wie

für den HNBR, ein steigendes Methinbandenverhältnis detektiert. Daraus folgt, dass die Alterungsreaktionen bevorzugt an den sekundären Kohlenstoffatomen des Polymerrückgrads ablaufen. Da der M-HNBR eine geringere Zunahme der Produktbandenverhältnisse aufweist, wird erwartet, dass auch das Methinbandenverhältnis (HNBR und M-HNBR: I_{1346}/I_{1464}) des M-HNBR im Vergleich zum HNBR eine geringere Steigung aufweist. Die Steigung des Methinbandenverhältnisses des M-HNBR ist um den Faktor 1,7 kleiner als die des HNBR, wodurch die Annahme bestätigt wird (Tab. 10.26: Prozentuale Methinbandenverhältnisse I_{1346}/I_{1464} , Reihe 2 Tab. 10.27).

Bei Betrachtung von Abb. 6.26 fällt auf, dass das Nitrilbandenverhältnis des M-HNBR mit ca. 10% auf einem deutlich niedrigeren Niveau liegt als der HNBR (21%). Daraus folgt, dass der Nitrilgehalt des M-HNBR deutlich geringer ist als der des HNBR. Untersuchungen des Kautschukherstellers ergaben, dass der M-HNBR einen Nitrilgehalt von 31% aufweist, während der hier untersuchte HNBR 39% Acrylnitril enthält. Aus diesem Unterschied folgt die Frage, ob die erhöhte Beständigkeit des M-HNBR tatsächlich auf der Methylierung oder auf dem erniedrigten Nitrilgehalt basiert. Im folgenden Kapitel wird diese Fragestellung behandelt.

6.4.2 Einfluss des Nitrilgehalts auf das Alterungsverhalten von HNBR

Zur Untersuchung des Einflusses des Nitrilgehalts auf das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von HNBR, wurde das Alterungsverhalten zweier kommerziell erhältlicher HNBR-Typen miteinander verglichen. Der Typ, der bei den bisher gezeigten Versuchen verwendet wurde, enthält 39% und der andere 34% Acrylnitril (s. Kapitel 9.2.1). Der Restdoppelbindungsgehalt beider Kautschuke ist kleiner als 0,9%. Zur Vermeidung des Einflusses von zugesetzten Alterungsschutzmitteln, wurden die Kautschuke vor der Alterung extrahiert (s. Kapitel 9.2.2).

Fotos der für 24 h bei 160°C in Luft gealterten HNBR-Typen sind in Abb. 6.27 dargestellt. Links ist der HNBR_34% ACN und rechts der HNBR_39% ACN abgebildet. Der HNBR_34% weist eine schrumpelige Oberfläche auf und ist eindeutig von allen Seiten gleichmäßig gealtert. Somit ähnelt das optische Erscheinungsbild des gealterten HNBR_34% ACN dem des gealterten M-HNBR. Der HNBR mit dem um 5% höheren ACN-Gehalt, zeigt wie aus Abb. 6.1 bekannt, eine glatte Oberfläche. Das optische Erscheinungsbild der gealterten Kautschuke wird vom Nitrilgehalt beeinflusst.

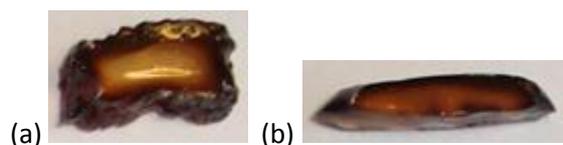


Abb. 6.27: Fotos der für 24 h bei 160 °C gealterten (a) HNBR_34%ACN und (b) HNBR_39%ACN.

Semi-quantitative Auswertung der IR-Spektren

In Abb. 6.28 sind die alterungsbedingten Steigungen von Summe CO, des Carbonyl-, Methyl-, Ether- und Alkoholbandenverhältnisses der extrahierten Kautschuke HNBR_39% ACN, HNBR_34% ACN und M-HNBR zusammengefasst dargestellt. Die zugehörigen Tabellen befinden sich im Anhang (Kapitel 10.1).

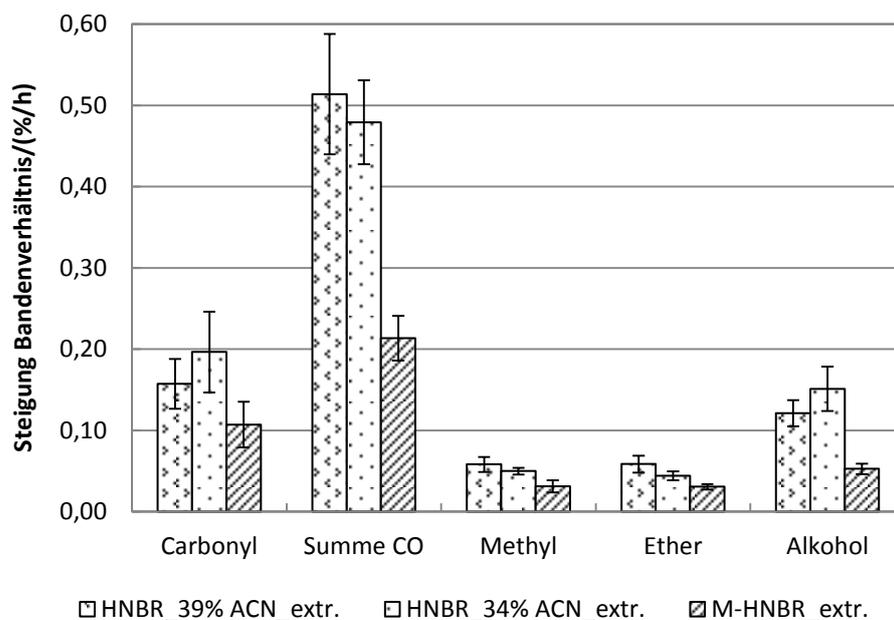


Abb. 6.28: Alterungsbedingte Steigungen der Bandenverhältnisse (Carbonyl: HNBR: I_{1713}/I_{1464} , M-HNBR: I_{1716}/I_{1464} ; Ether: I_{1120}/I_{1464} ; Alkohol: HNBR: I_{1178}/I_{1464} , M-HNBR: I_{1165}/I_{1464} ; Methyl: HNBR: I_{1375}/I_{1464} , M-HNBR: I_{1381}/I_{1464}) der extrahierten Kautschuke HNBR mit 39% ACN und HNBR mit 34% ACN und M-HNBR bei 160°C in Luft in %/h.

Für alle betrachteten Bandenverhältnisse gilt, dass die alterungsbedingten Steigungen von HNBR_39% ACN und HNBR_34% ACN im Bereich der Messgenauigkeit gleich sind. Daraus folgt, dass die thermisch-oxidative Alterung von HNBR unter den hier gewählten Bedingungen nicht durch eine Reduktion des Nitrilgehalts um 5% beeinflusst wird. Unter der Annahme, dass eine weitere Reduktion um 3% das Alterungsverhalten ebenfalls nicht beeinflusst, basiert die höhere Beständigkeit von M-HNBR auf der Methylierung, nicht auf dem niedrigeren Nitrilgehalt.

Mittels IR-Spektroskopie kann kein Unterschied zwischen HNBR_39% ACN und HNBR_34% ACN detektiert werden, der die bei M-HNBR und HNBR_34% ACN beobachtete Verschrumpelung erklärt. Es wird daher angenommen, dass die Verschrumpelung auf der Bildung von nicht IR-aktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen basiert, die ein Fließen unterbinden.

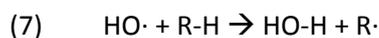
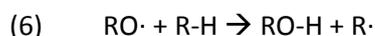
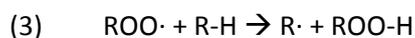
6.4.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen des thermisch-oxidativen Alterungsverhaltens von HNBR zeigten weder eine Verschiebung noch eine relative Intensitätsänderung der Nitrilbande. Daraus wird geschlossen, dass die Nitrilgruppe nicht an der thermisch-oxidativen Alterungsreaktion teilnimmt. Aus dem mit zunehmender Alterungsdauer ansteigenden Methinbandenverhältnis und der von der Alterungsdauer unabhängigen Nitrilbandenlage folgt, dass die Alterungsreaktionen bevorzugt an sekundären und nicht an den nitrilsubstituierten tertiären Kohlenstoffatomen erfolgen.

Der Vergleich des Alterungsverhaltens von HNBR mit dem des Spezialkautschuks M-HNBR zeigt, dass durch die Methylierung des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms die Oxidationsbeständigkeit steigt. Obwohl das nitrilsubstituierte tertiäre Kohlenstoffatom nicht die Stelle des Polymeren ist, an der die Wasserstoffabstraktion stattfindet, reduziert eine Methylierung an dieser Stelle die Oxidationsempfindlichkeit. Daraus ergibt sich die Frage, inwiefern die Methylierung die Reaktivität des Polymerrückgrats beeinflusst. Diese Frage soll mittels der folgenden theoretischen Betrachtung beantwortet werden.

Eine wesentliche Voraussetzung zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von HNBR bei erhöhten Temperaturen ist die Kenntnis der reaktivsten Stelle im Polymerrückgrat. Unter der Annahme, dass die thermisch-oxidative Alterung von HNBR nach dem in Kapitel 3.2 vorgestellten Bolland-Mechanismus verläuft, ist die reaktivste Stelle die, wo bevorzugt Wasserstoff von der Polymerkette abgespalten werden kann.

Laut Reaktionsmechanismus (s. Abb. 3.9) handelt es sich hierbei um die folgenden drei Fortpflanzungsreaktionen³²:



Wie in Kapitel 3.1 erläutert, wird die Selektivität radikalischer Reaktionen von ihrer Thermie und der Temperatur bestimmt.

Die Wasserstoffabstraktion durch ein Peroxyradikal (Reaktion (3) $\text{ROO}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ROO-H}$) ist für die meisten Fälle endotherm, da die Bindungsdissociationsenergie BDE der ROO-H-Bindung ca. 370 kJ/mol beträgt. Exotherm wird diese Reaktion lediglich, wenn die BDE der zu spaltenden C-H-Bindung durch Struktureffekte stark erniedrigt wird. Ein Beispiel ist das durch Mesomerie

³² Die Nummerierung entspricht der Nummerierung in Abb. 3.9.

und Hyperkonjugation destabilisierte Allylwasserstoffatom in Isoprengruppen ($\text{BDE}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{-H}) = 350,6 \text{ kJ/mol}$ [15]). Im HNBR wird durch den elektronenziehenden Effekt der Nitrilgruppe die BDE des an das nitrilsubstituierte Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms von $400,4 \text{ kJ/mol}$ [15] auf $384,5 \text{ kJ/mol}$ [15]³³ erniedrigt. Daraus folgt, dass Reaktion (3) sogar für das Wasserstoffatom, das die niedrigste BDE in HNBR aufweist, endotherm ist. Dies erklärt die im Vergleich zum ungesättigten NBR erhöhte Oxidationsbeständigkeit.

Das Hammond-Postulat besagt, dass endotherme Reaktionen selektiv das thermodynamisch günstigste Produkt bilden (s. Kapitel 3.1.3). Wenn bei der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR das thermodynamisch günstigste Produkt gebildet würde, müsste das Wasserstoffatom am nitrilsubstituierten Kohlenstoffatom abgespalten werden. Hierfür werden anhand der IR-Spektren keine Indizien gefunden. Daraus folgt, dass die gewählte Alterungstemperatur von 160°C ausreichend Energie zur Verfügung stellt, um die höheren BDE der sekundären Wasserstoffatome zu überwinden. Die Selektivität ist durch die gewählte Temperatur gesenkt, so dass das statistisch wahrscheinlichere Produkt – ein sekundäres Radikal – gebildet wird.

Wie in Kapitel 3.1.2 gezeigt, ist sowohl die Wasserstoffabspaltung durch ein Alkoxy- als auch durch ein Hydroxyradikal exotherm. Wenn keine kinetische Hemmung vorliegt, sind exotherme Reaktionen nicht selektiv und führen zum statistisch wahrscheinlichsten Produkt. Da in den hier vorgestellten Versuchen das statistisch unwahrscheinlichere Produkt gar nicht detektiert wurde, könnte die Wasserstoffabstraktion am nitrilsubstituierten Kohlenstoff kinetisch gehemmt sein.

Aus der Literatur ist bekannt, dass der polare Effekt die Regioselektivität in Wasserstofftransferreaktionen beeinflussen kann [27]. Als Beispiel wird die Reaktion von Propansäure mit einem Chlor- bzw. einem Methylradikal vorgestellt (s. Abb. 6.29).

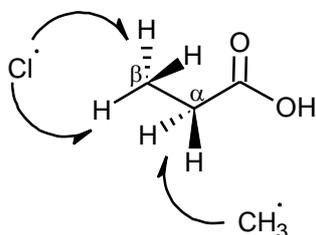


Abb. 6.29: Angriffspunkte eines Chlor- bzw. Methylradikals auf Propansäure als Beispiel für den Einfluss des polaren Effekts auf die Regioselektivität [27].

³³ Diese Werte sind die BDE von 2-Methylpropan und 2-Nitrilpropan.

Das elektrophile Chlorradikal greift bevorzugt das Wasserstoffatom des β -ständigen Kohlenstoffatoms an, da an dem α -ständigen Kohlenstoffatom auf Grund der elektronenziehenden Carbonsäuregruppe eine positive Partialladung im Übergangszustand schlechter stabilisiert werden kann [27]. Eine Übertragung dieses Prinzips auf HNBR zeigt Abb. 6.30: Darstellung des Elektronenzugs in (a) Propansäure und (b) HNBR. Durch die elektronenziehende Nitrilgruppe ist ein Angriff der elektrophilen Hydroxy- und Alkoxyradikale auf das nitrilsubstituierte Kohlenstoff kinetisch gehemmt. Eine Wasserstoffabstraktion in β -Position zur Nitrilgruppe ist daher favorisiert.

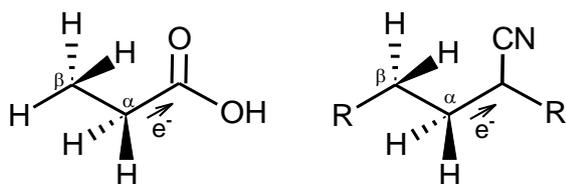


Abb. 6.30: Darstellung des Elektronenzugs in (a) Propansäure und (b) HNBR.

Die Analyse des thermisch-oxidativen Alterungsverhaltens von M-HNBR zeigt, dass die Methylierung des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms die Oxidationsbeständigkeit von HNBR erhöht. Vermutlich wird der elektronenziehende Effekt der Nitrilgruppe durch die elektronenschiebende Methylgruppe in der Form ausgeglichen, dass die bezogen auf die Nitrilgruppe β -ständigen Wasserstoffatome nicht mehr bevorzugt abstrahiert werden. Die Elektronenverteilung im Polymerückgrat ist homogener, wodurch es keine bevorzugten Angriffsstellen mehr gibt. Durch diese Homogenität steigt die Oxidationsbeständigkeit.

Unter der Annahme, dass Nitrilgruppen durch eine Polarisierung des Polymerrückgrats Wasserstoffabstraktionen begünstigen, müsste die Oxidationsbeständigkeit von HNBR mit zunehmendem Nitrilgehalt sinken. Der Vergleich von HNBR 39% ACN und HNBR 34% ACN zeigt, dass in diesem Konzentrationsbereich die ACN-Konzentration das Alterungsverhalten nicht beeinflusst. Daraus folgt, dass die Anwesenheit von Nitrilgruppen und nicht ihre Konzentration ausschlaggebend für das Alterungsverhalten ist. Zur Überprüfung dieser Annahme und der Überprüfung ihres Geltungsbereichs sollte der vorgeschlagene Mechanismus anhand von geeigneten Modellsubstanzen weiter untersucht werden. Der Vorteil von Modellsubstanzen gegenüber Kautschuken ist, dass die Alterungsprodukte auch chromatographischen Analysenverfahren zugänglich wären und daher die Produkte genauer charakterisiert werden können, als es mittels IR-Spektroskopie möglich ist. Gelingt eine Trennung des Produktgemisches könnten mittels NMR-Spektroskopie die Molekülstrukturen der Produktfraktionen ermittelt werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Wasserstoffabstraktion der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR bevorzugt an jenen sekundären Kohlenstoffatomen erfolgt, die direkt benachbart zum nitrilsubstituierten Kohlenstoffatom sind. Da eine Methylierung des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms den elektronenziehenden Effekt der Nitrilgruppe teilweise kompensiert, wird die Elektronenverteilung im Polymerrückgrat homogenisiert. Dies bewirkt die im Vergleich zum HNBR erhöhte Alterungsbeständigkeit des M-HNBR. Zur Bestätigung dieser Hypothese sollten Versuche an Modellsubstanzen durchgeführt werden, mittels derer die chemische Struktur der Oxidationsprodukte zweifelsfrei analysiert werden kann.

7 Zusammenfassung

Wie in Kapitel 5 dargestellt, ist das Ziel dieser Arbeit den Reaktionsmechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR bei 160°C in Luft abzuleiten. Dazu soll geklärt werden, ob unter den gewählten Alterungsbedingungen die Nitrilgruppe an der Alterungsreaktion von HNBR teilnimmt und ob Säuren oder Basen – insbesondere die Kombination von Natriumcarbonat und Diphenylamin – den Reaktionsverlauf beeinflussen. Des Weiteren soll die reaktivste Stelle der Polymerkette gegenüber Sauerstoff bei thermisch-oxidativen Alterungsreaktionen und der Einfluss der Nitrilgruppe auf das Alterungsverhalten aufgeklärt werden. Als Hauptanalysemethode wurde die ATR-IR-Spektroskopie eingesetzt. Anhand der Spektren wurden die Bildung der Oxidationsprodukte (Carbonyl-, Methyl-, Ether- und Alkoholgruppen) und den Abbau der Edukte (Nitril- und Methingruppen) semi-quantitativ bestimmt.

Reaktivität der Nitrilgruppe

Eine detaillierte Betrachtung der Nitrilbande von purem HNBR in Abhängigkeit der Alterungsdauer zeigt weder die von Bhattacharjee et al. [38] detektierte Intensitätsabnahme, noch die von Ivan et al. [39] gefundene Verschiebung der Bandenlage. Es werden die Ergebnisse von Bender und Campomizzi [40] bestätigt, die ebenfalls eine alterungsunabhängige Nitrilbande fanden. Auch nach Zusatz von sauren bzw. basischen Additiven kann keine alterungsbedingte Veränderung der Nitrilbande detektiert werden. Unter den gewählten Alterungsbedingungen reagiert die Nitrilgruppe im HNBR nicht.

Einfluss der pH-Additive auf das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von HNBR

In Kapitel 6.2 wurde gezeigt, dass saure und basische Additive die Alterungsreaktion von HNBR beeinflussen. Die anorganischen und organischen Säuren und Basen verhalten sich gegensätzlich. Während die anorganische Säure (FeCl_3) und die organische Base (DPG) die Bildung von Oxidationsprodukten wie Carbonylverbindungen, Alkoholen, Ethern und Methylgruppen reduzieren, bewirken die organische Säure (Essigsäure) und die anorganische Base (NaOH) das genaue Gegenteil. Des Weiteren beeinflusst die Gegenwart von Additiven die Breite der Carbonyl-

schwingungsbande. Daraus folgt, dass der Zusatz der Additive neben der Quantität auch die Diversität der gebildeten Oxidationsprodukte beeinflusst. Diese wird durch die organischen Additive DPG, Essigsäure und ODPA erhöht. Als Konsequenz dieser Beobachtung wurde in der semi-quantitativen Auswertung die „Summe CO“ berechnet, die die Carbonylbildung im Spektralbereich 1741 bis 1691 cm^{-1} widerspiegelt (s. a. Kapitel 6.2.3 und 9.2.4). In Gegenwart von NaOH, Na_2CO_3 +ODPA bzw. Na_2CO_3 wird die Bildung einer sehr breiten Bande im Bereich von 1650 – 1550 cm^{-1} detektiert, die keiner funktionellen Gruppe zugeordnet werden kann.

Mittels NMR-Relaxationszeitspektroskopie wurde das Ausmaß der alterungsbedingten Kettenversteifungen von den HNBR-Systemen bestimmt. Mit Ausnahme der basischen Systeme weisen alle Systeme Versteifungen des hochmolekularen Anteils im gleichen Umfang auf. Die Auswertung der IR-Spektren zeigt jedoch, dass die Reaktion von HNBR mit Sauerstoff von den Additiven abhängig ist. Unter der Annahme, dass die unterschiedliche Probekörpergeometrie der beiden Spektroskopiearten keinen signifikanten Einfluss hat, folgt daraus, dass die Versteifung durch die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen dominant ist, während der Einfluss der Sauerstoffanbindung vernachlässigbar ist. In Gegenwart der Basen scheint die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen im Vergleich zum reinen HNBR deutlich erhöht zu sein.

Synergismus von Na_2CO_3 und ODPA

Die in Kapitel 6.2 vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass Na_2CO_3 und ODPA die Bildung von Carbonyl-, Ether-, Methyl- und Alkoholgruppen nur teilweise beeinflussen, wenn sie einzeln eingesetzt werden. Werden sie jedoch in Kombination miteinander eingesetzt, reduzieren sie alle untersuchten Alterungseffekte, so dass die Oxidationsbeständigkeit oberhalb der von HNBR + ODPA liegt. Die von Magg [1] gefundene Schutzwirkung von Phenylaminen in Kombination mit Natriumcarbonat wird hiermit bestätigt. Die Tatsache, dass sich die Kombination anders auswirkt als die einzelne Gabe von Na_2CO_3 und ODPA, zeigt, dass zwischen Na_2CO_3 und ODPA ein synergistischer Effekt vorliegt. Dieser wurde sowohl bei der Alterung in Luft bei 160°C als auch bei der Alterung in Sauerstoff bei 160°C nachgewiesen (Kapitel 6.3).

Mittels Chemilumineszenzmessungen wurde nachgewiesen, dass die Oxidation von ODPA durch die Gegenwart von Na_2CO_3 reduziert wird. Dies bewirkt, dass ODPA über einen längeren Zeitraum den HNBR vor Oxidationsreaktionen schützt. Aus dem Vergleich mit dem System HNBR+ODPA+ Li_2CO_3 wird jedoch deutlich, dass der Synergismus nicht auf der reduzierten Oxidationsgeschwindigkeit des ODPA zurückzuführen ist, da dieser Effekt auch durch Li_2CO_3 erzielt wird. Im Gegensatz zu der Kombination von ODPA mit Na_2CO_3 , liegt zwischen ODPA+ Li_2CO_3 kein synergistischer Effekt vor. Aus dem nicht vorhandenen synergistischen Effekt zwischen Li_2CO_3

und ODPa folgt auch, dass das Alkaliion den Reaktionsmechanismus beeinflusst. Weitere Details des Reaktionsmechanismus sind nicht bekannt.

Reaktivste Stelle des Polymerrückgrats gegenüber thermisch-oxidativen Alterungsreaktionen

Unter der Annahme, dass die thermisch-oxidative Alterung von HNBR nach dem in Kapitel 3.2 vorgestellten Bolland-Mechanismus verläuft, ist die reaktivste Stelle dort, wo bevorzugt Wasserstoff von der Polymerkette abgespalten werden kann. Verläuft die Reaktion thermodynamisch kontrolliert, sollte das Wasserstoffatom an dem nitrilsubstituierten Kohlenstoffatom bevorzugt abstrahiert werden, da dieses die niedrigste Bindungsenergie aufweist. Das statistisch wahrscheinlichere sekundäre Radikal wird gebildet, wenn die Reaktion nicht selektiv ist. Die in dieser Arbeit durchgeführten Analysen zeigen, dass das Methinbandenverhältnis mit zunehmender Alterungsdauer zunimmt, während die Nitrilbandenlage und das Nitrilbandenverhältnis konstant sind. Daraus folgt, dass die Alterungsreaktionen bevorzugt an sekundären Kohlenstoffatomen ablaufen.

Einfluss der Nitrilgruppe auf den Alterungsmechanismus von HNBR

Der Vergleich des Alterungsverhaltens von HNBR mit dem des Spezialkautschuks M-HNBR zeigt, dass durch die Methylierung des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms die Oxidationsbeständigkeit unter den hier gewählten Bedingungen steigt. Obwohl das nitrilsubstituierte tertiäre Kohlenstoffatom nicht die Stelle des Polymeren ist, an der die Wasserstoffabstraktion stattfindet, reduziert eine Methylierung an dieser Stelle die Oxidationsempfindlichkeit.

Die Ursache für die stabilisierende Wirkung der Methylgruppe ist, dass sie den elektronenziehenden Effekt der Nitrilgruppe durch ihren Elektronenschub verringert. Dieser Elektronenschub wird durch die Verschiebung der Nitrilbande zu niedrigeren Wellenzahlen in den Spektren des M-HNBR verdeutlicht. Im HNBR bewirkt der elektronenziehende Effekt der Nitrilgruppe wegen des polaren Effekts eine regioselektive Abspaltung von zur Nitrilgruppe β -ständigen Wasserstoffatomen. Da eine Methylierung des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms den elektronenziehenden Effekt der Nitrilgruppe teilweise kompensiert, wird die Elektronenverteilung im Polymerückgrat homogenisiert. Dies bewirkt die im Vergleich zum HNBR erhöhte Alterungsbeständigkeit des M-HNBR.

Reaktionsmechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit folgt, dass die Wasserstoffabstraktion der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR bevorzugt an jenen sekundären Kohlenstoffatomen erfolgt, die β -ständig zum Nitrilsubstituierten Kohlenstoffatom sind.

Unter der Annahme, dass Nitrilgruppen durch eine Polarisierung des Polymerrückgrats Wasserstoffabstraktionen begünstigen, müsste die Oxidationsbeständigkeit von HNBR mit zunehmendem Nitrilgehalt sinken. Der Vergleich von HNBR 39% ACN und HNBR 34% ACN zeigt, dass in diesem Konzentrationsbereich die ACN-Konzentration das Alterungsverhalten nicht beeinflusst. Daraus folgt, dass die Anwesenheit von Nitrilgruppen und nicht ihre Konzentration ausschlaggebend für das Alterungsverhalten ist. Zur Bestätigung dieser Hypothesen sollten Versuche an Modellsubstanzen durchgeführt werden, mittels derer die chemische Struktur der Oxidationsprodukte zweifelsfrei analysiert werden kann.

Diskussion der verwendeten Methoden

Mittels ATR-IR-Spektroskopie konnte die Bildung von Oxidationsprodukten und der Abbau von Oxidationsprodukten in purem HNBR, Mischungen von HNBR mit pH-Additiven und methylierten HNBR semi-quantitativ bewertet und ein Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR abgeleitet werden.

Allerdings kann mit der ATR-IR-Spektroskopie die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen nicht detektiert werden, obwohl diese Bindungen HNBR versteifen und die Materialeigenschaften negativ beeinflussen. Die Angabe absoluter Konzentrationen ist nicht möglich, da die Spektren lediglich semi-quantitativ ausgewertet werden können. Des Weiteren besitzen die untersuchten Carbonyl-, Ether-, Alkohol-, Methyl-, Methin- und Nitrilgruppen unterschiedliche polare Dipolmomente, so dass auch eine stöchiometrische Auswertung nicht möglich ist. Außerdem ist die ATR-IR-Spektroskopie wegen des DLO-Effekts stark von der Probenpräparation abhängig, was die Reproduzierbarkeit senkt.

Mittels NMR-Relaxationszeitspektroskopie wurde die durch die Alterungsreaktionen hervorgerufene Versteifung der Polymerketten analysiert. Mit Ausnahme der basischen Additive kann der Einfluss der pH-Additive auf die Versteifung nicht differenziert werden. Aus den Auswertungen der ATR-IR-Spektren folgt, dass die pH-Additive das thermisch-oxidative Alterungsverhalten beeinflussen. Die Korrelation von IR- und NMR-Spektroskopie-Ergebnissen ist nicht eindeutig. Entweder wird der Unterschied der Messmethoden durch die unterschiedliche Probekörpergeometrie verursacht oder durch die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, die mittels NMR- aber nicht mittels IR-Spektroskopie detektiert werden können.

Zusammenfassend gilt, dass die verwendeten Methoden keine eindeutigen Ergebnisse liefern. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus sollte daher anhand von geeigneten Modellsubstanzen, die chromatographischen Analyseverfahren und/oder der ^1H -NMR-Spektroskopie zugänglich sind, überprüft werden.

8 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR entwickelt, der besagt, dass bevorzugt Wasserstoffatome abstrahiert werden, die β -ständig zur Nitrilgruppe stehen. Auf Grund der im vorherigen Kapitel dargelegten Nachteile der Hauptanalysemethode (ATR-IR-Spektroskopie), sollte der Reaktionsmechanismus mittels alternativer Analysemethoden nachgewiesen werden.

Zur Bestätigung des Reaktionsmechanismus muss die Struktur der Reaktionsprodukte zweifelsfrei bestimmt werden. Für diesen Zweck ist es vorteilhaft, wenn das/die Reaktionsprodukt(e) möglichst rein vorliegen, so dass mittels ^1H -NMR-Spektroskopie die Struktur bestimmt werden kann. Auf Grund der hohen Molmasse von (gealtertem) HNBR-Kautschuk sind zahlreiche Nitrilgruppen in einer Polymerkette vorhanden, in deren Nachbarschaft eine Wasserstoffabstraktion erfolgen kann. Dies hat komplexe Produktgemische zur Folge, die wiederum wegen der hohen Molmasse nicht mittels chromatographischer Analyseverfahren getrennt werden können. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten bietet sich daher die Verwendung von Modellsubstanzen an. Hierbei sollte es sich um chromatographierbare Nitrile handeln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Vorversuchen Nitrilstearat und 2,7-Dimethyl-2,7-Octanedicarbonitril als Modellsubstanzen eingesetzt. Das tertiäre Nitril 2,7-Dimethyl-2,7-Octanedicarbonitril weist eine geringe Oxidationsbeständigkeit auf, so dass es bereits vor der Alterung Sauerstoff gebunden hatte. Es ist nicht als Modellsubstanz geeignet. Das IR-Spektrum des primären Nitrilstearats weist nach einer Alterung in der Chemilumineszenzapparatur für 90 min bei 170°C in Sauerstoff Carbonylschwingungsbanden auf. Diese sind im Vergleich zu denen des HNBR deutlich schmaler, was ein weniger komplexes Reaktionsgemisch widerspiegelt. Allerdings wurde unter den verwendeten Alterungsbedingungen das Nitrilstearat fast vollständig verdampft, so dass eine chromatographische Trennung aufgrund der sehr geringen Materialmengen nicht möglich ist. Des Weiteren werden die Nitrilbande und die CH_2 -Banden durch die Alterung verschoben. Diese Verschiebungen werden bei HNBR nicht detektiert. Daraus folgt,

dass entweder die Alterungsbedingungen nicht richtig gewählt wurden oder Nitrilstearat – das im Vergleich zu HNBR ein primäres und kein sekundäres Nitril ist – nicht als Modellsubstanz geeignet ist.

Zusätzlich zur Bestätigung der bevorzugten Wasserstoffabstraktion in β -Position zur Nitrilgruppe, sollte geklärt werden, ob Basen die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen fördern. Des Weiteren ist der Synergismus von $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ noch nicht verstanden. Ebenso konnte der sehr breiten Bande im Bereich von $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$, die bei einer Alterung der Systeme NaOH , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ODPA}$ und Na_2CO_3 detektiert wurde, noch keine funktionelle Gruppe zugeordnet werden. Mit Hilfe einer geeigneten Modellsubstanz könnten diese Fragen geklärt werden.

Aus den Vorversuchen kann gefolgert werden, dass die Modellsubstanz eine Molmasse aufweisen sollte, die so klein ist, dass eine chromatographische Reinigung möglich ist, aber so groß ist, dass das Material nicht verdampft. Des Weiteren sollte ein sekundäres Nitril verwendet werden, das nach Möglichkeit nur eine Nitrilgruppe enthält. Eine weitere Herausforderung ist die Wahl geeigneter Alterungsbedingungen. Wenn die Substanz nicht flüchtig ist, wären die Standardalterungsbedingungen dieser Arbeit (bis zu 504 h bei 160°C in Luft) mögliche Bedingungen.

Aus dem vorgeschlagenem Mechanismus folgt, dass durch eine Änderung der intramolekularen Elektronenverteilung (induktive Effekte) die Oxidationsbeständigkeit von HNBR verbessert werden kann. Durch eine solche Maßnahme könnte die erwünschte Ölbeständigkeit von HNBR-Elastomeren reduziert werden. Der Zielkonflikt zwischen Oxidations- und Ölbeständigkeit muss bei der weiteren Werkstoffoptimierung berücksichtigt werden.

9 Experimentelle Methoden und Materialien

9.1 Theoretische Grundlagen zu eingesetzten Methoden

9.1.1 ATR-FT-IR-Spektroskopie

Zur qualitativen Charakterisierung von chemischen Stoffen wie z.B. Polymere, deren Oberflächen und auch von chemischen Veränderungen, die z. B. durch Alterungsprozesse hervorgerufen werden, eignet sich die IR-Spektroskopie mit einer speziellen Variante, der abgeschwächten Totalreflexion (ATR). Eine ebene Schnittfläche des Probenmaterials wird auf die seitlichen Flächen eines Germanium- bzw. Diamantkristalls gepresst. Der Infrarotstrahl eines FT-IR-Spektrometers wird durch die Stirnseite des Kristalls auf die Probenoberfläche geführt, wobei die Strahlung geringfügig in die Oberfläche des Probenmaterials eindringt und Atomgruppierungen zu Schwingungen anregt. Vom reflektierten (abgeschwächten) Strahl lässt sich folglich, entsprechend der von Molekülen und Atomgruppierungen aufgenommenen Energie, ein Absorptionsspektrum registrieren. Dieses ist durch Banden gekennzeichnet, die in Lage und Intensität für bestimmte Atomgruppierungen charakteristisch sind. Die qualitative Auswertung der Spektren erfolgt durch Interpretation bzw. mit Hilfe von Vergleichsspektren.

9.1.2 Relaxationszeit-NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der Relaxationszeit-NMR-Spektroskopie kann die Kettenbeweglichkeit von Polymeren charakterisiert werden. Diese hängt von der Polymerkonstitution und -konfiguration, von der Molmasse und von der Vernetzungsdichte ab. Da genau diese Eigenschaften durch die Alterungsreaktionen verändert werden (vgl. Kapitel 3.2) kann auch die Materialalterung mithilfe von NMR-Messungen verfolgt werden. Grundlage der Messung der molekularen Dynamik ist die Bestimmung der Kernspinrelaxationszeiten T_2 der in den Kohlenwasserstoffketten sich befindenden Wasserstoffatomkerne ^1H . Die Relaxationseigenschaften der Protonen werden ausschließlich von der dipolaren magnetischen Wechselwirkung der ^1H -Kerne und der molekularen Beweglichkeit der Kohlenwasserstoffketten bestimmt. Die transversale Relaxationszeit T_2 beschreibt dabei den Zerfall der Kernmagnetisierung nach einer sogenannten Hahn-Echo Anregung

des Kernspinsystems. Bei dieser Art der Anregung werden in Gegenwart eines statischen magnetischen Feldes mit der Feldstärke B_0 zwei elektromagnetische Hochfrequenzimpulse p mit der Resonanzfrequenz der Protonen in kurzem zeitlichen Abstand τ auf die Probe eingestrahlt. Nach der Zeitdauer $2\cdot\tau$ antwortet die Probe mit einem Echo. Im Detail werden Spin-Echos mit einer $90^\circ - \tau - 180^\circ$ - Echo-Pulsfolge erzeugt, die über eine Antenne detektiert, verstärkt und digitalisiert werden. Als Signal wird die Magnetisierung über der Zeit $2\cdot\tau$ aufgetragen. Die Signalintensitäten nehmen dabei i. A. exponentiell oder entsprechend einer gaußförmig-exponentiellen Funktion ab. Ursache für die Abnahme der Signalintensität sind physikalische Wechselwirkungen in der Probe, die einerseits den Verlust der Phasenkohärenz des Spinsystems zur Folge haben, andererseits zu einer Rückkehr der Magnetisierung in das thermische Gleichgewicht führen. Die den Verlauf der Kurven bestimmende Zeitkonstante wird mit T_2 bezeichnet. Beide Relaxationsprozesse sind eine Funktion der molekularen Dynamik, insbesondere langsamer Bewegungen größerer Kettensegmente, und hängen wie eingehend aufgezeigt von der Mikrostruktur des Polymeren und von der physikalischen und chemischen Vernetzungsdichte ab. Der ggf. detektierbare gaußförmige Anteil der Messkurve kann für eine direkte Berechnung der Netzbogendichte genutzt werden. Dieser Teil wird maßgeblich durch sich nicht kompensierende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des Spinsystems, wie sie für Feststoffe beobachtet werden, bestimmt. Der Verlauf des exponentiellen Teils der Relaxationszeitkurve beschreibt die hochmolekularen Anteile des betrachteten Systems (T_{21}), wobei insbesondere der untere Teil der Kurve über den T_{22} -Wert für niedermolekulare Komponenten charakteristisch ist.

Grundsätzlich gilt, je kleiner Der T_2 -Wert (bzw. der T_{21} oder der T_{22} -Wert) ist, desto weniger beweglich ist die Polymerkette.

9.1.3 Chemilumineszenzmessungen

Die Chemilumineszenz nutzt die Emission von Lichtquanten, die bei der Stabilisierung eines angeregten Zwischenproduktes freigesetzt werden, welches im Verlaufe der Oxidation von Polymeren entsteht. Die emittierte Lichtintensität ist eine Funktion der Konzentration der betreffenden chemischen Spezies im angeregten Zustand. Bei der Messmethode wird der OIT-Wert (Oxidation-Induction Time) als Maß für die oxidative Stabilität des untersuchten Materials sowie die Intensität der Lichtemission in Abhängigkeit der Reaktionszeit (t_r) gemessen. Je länger der OIT-Wert, desto oxidationsstabiler ist das untersuchte Material. Aus der Steigung des Messsignals kann die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnet werden.

9.1.4 Thermogravimetrische Analyse

Mit der thermogravimetrischen Analyse (TGA) werden die Proben in erster Linie bezüglich ihrer quantitativen Zusammensetzung untersucht. Der Kurvenverlauf des Thermogramms sowie die Zersetzungstemperaturen ermöglichen begrenzte qualitative Aussagen.

Das Probenmaterial wird bei definierter Einwaage einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. In dem Thermogramm wird ein Gewichtsverlust der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur registriert, wobei die Analyse bis ca. 500°C unter einem Stickstoffstrom und oberhalb von 500°C in Gegenwart von synthetischer Luft durchgeführt wird.

Im unteren Temperaturbereich bis ca. 300°C wird der Anteil flüchtiger und niedermolekularer Bestandteile, zwischen 300°C und 540°C der Anteil der Polymere und zwischen 540°C und 640°C der Rußgehalt erfasst. In einem Temperaturbereich von 640°C bis ca. 700°C erfolgt die thermische Kohlendioxidabspaltung aus der Kreide, deren Anteil sich stöchiometrisch aus dem Gehalt des freigesetzten Kohlendioxids ergibt. Oberhalb dieser Temperatur wird der Glührückstand registriert, in dem mineralische Komponenten, u.a. Kieselsäure, Silikate und Metalloxide vorliegen.

Die Proben dieses Projekts enthalten keine Füllstoffe. Der Masseverlust, der bei Temperaturen oberhalb von 500 °C auftritt, ist der Verkokungsrückstand. Der Verkokungsrückstand entsteht dadurch, dass die Kohlenstoff-Stickstoff- bzw. die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen bei Temperaturen unterhalb von 500 °C in Stickstoff nicht komplett umgesetzt werden. Sie bilden den Verkokungsrückstand, der bei höheren Temperaturen und an Luft zersetzt wird. Der Verkokungsrückstand liefert Informationen über den Nitrilgehalt und den Gehalt an gebundenem Sauerstoff (Oxidationsausmaß).

9.2 Verwendete Materialien und Methoden

Zur Charakterisierung der durch die künstliche Alterung im Umluftwärmeschrank hervorgerufenen chemischen Veränderungen wurden die in Tab. 9.1 aufgeführten Mischungen mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie in Abhängigkeit der Alterungszeit direkt analysiert. Mittels FT-IR-Spektroskopie können die durch die Alterungsprozesse auftretenden Materialveränderungen beobachtet werden, da die Reaktionsprodukte funktionelle Gruppen – Carbonyl-, Ether-, Methylgruppen – enthalten, die im IR-Spektrum charakteristische Banden erzeugen. Auch lassen sich Informationen zu Reaktionen im Bereich der Nitrilgruppe gewinnen.

Mithilfe der Relaxationszeit-Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) kann die Kettenbeweglichkeit des Polymeren quantifiziert werden (vgl. Methodenbeschreibung in Kapitel 9.1.2). Durch die in Kapitel 3.2 beschriebenen Alterungsprozesse sollte sich die Kettenbeweglichkeit deutlich än-

dern. Verantwortlich sind insbesondere Vernetzungsreaktionen und die Änderung der kettenversteifenden intra- und intermolekularen Wechselwirkungen durch Oxidationsprodukte.

Mittels Chemilumineszenzmessungen werden die Oxidation-Induktions-Zeit (OIT) und die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsreaktion ermittelt. Der OIT-Wert gibt an, wie lange ein Kautschuk bei gegebenen Bedingungen einer Oxidation standhält. Anhand von thermogravimetrischen Messungen (TGA) werden der Verkokungsrückstand, der vom Nitril- und vom Sauerstoffgehalt des Polymeren abhängig ist, und der Anteil der leichtflüchtigen Bestandteile bestimmt. Auf diese Weise können die IR-Ergebnisse hinsichtlich der Ausbildung von Carbonyl- und Ethergruppen entweder widerlegt oder bestätigt werden.

Weiterhin wurden ausgewählte Systeme mit Methanol extrahiert und die Extrakte mittels IR-Spektroskopie und Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) hinsichtlich gebildeter Abbauprodukten untersucht.

9.2.1 Verwendete Materialien und Probenkonditionierung

Kautschuke

Gemäß des in Kapitel 5 dargestellten Ziels dieser Arbeit wird reines Polymer als Referenz, d. h. ein ausgewählter HNBR-Typ mit sehr niedrigem Restgehalt an C=C-Doppelbindungen (< 0,9%) sowie Mischungen dieses Kautschuks zur Variation des pH-Wertes mit Basen und Säuren eingesetzt³⁴. Zur Untersuchung der Reaktivität des nitrilsubstituierten Kohlenstoffatoms wird ein Kautschuk eingesetzt, der an dieser Stelle methyliert ist („M-HNBR“). Der Einfluss kleiner Änderungen des Nitrilgehalts (ACN) auf das Alterungsverhalten wird anhand des Vergleichs von HNBR mit 39% ACN (Referenzkautschuk) mit HNBR, der 34% ACN enthält, untersucht. Damit keine Störungen durch im Herstellungsprozess der Kautschuke großtechnisch eingesetzte Stabilisatoren und Alterungsschutzmittel auftreten, wurden auch extrahierte Kautschuke bezüglich des Alterungsverhaltens untersucht. Die in Tab. 9.1 dargestellte Probenmatrix zeigt eine Übersicht der verwendeten Materialien.

³⁴ Es werden jeweils 2 phr (parts per hundred rubber), also 2 g Additiv pro 100 g Kautschuk eingesetzt.

Tab. 9.1: Probenmatrix der vorliegenden Arbeit

Bezeichnung	Messreihe 1	Messreihe 2	Messreihe 3	Messreihe 4
HNBR (39% ACN) pur	x	x		x
HNBR + 2 phr FeCl ₃	x			
HNBR+ 2 phr Essigsäure	x			
HNBR+ 2 phr Na ₂ CO ₃	x	x		x
HNBR+ 2 phr ODPa	x	x		
HNBR+ 2 phr Na ₂ CO ₃ + 2 phr ODPa	x	x		
HNBR+ 2 phr NaOH	x			
HNBR+ 2 phr DPG*	x			
M-HNBR (methylierter HNBR, ca.31 %ACN)		x		
HNBR+ 2 phr Li ₂ CO ₃				x
HNBR+ 2 phr Li ₂ CO ₃ + 2 phr ODPa				x
HNBR (39% ACN) pur, extrahiert			x	
HNBR (34% ACN), extrahiert			x	
M-HNBR (methylierter HNBR), extrahiert			x	

*Diphenylguanidin (DPG)

Alle Mischungen werden auf einer Walze hergestellt. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Mischungen mit den reinen Kautschuken wurden die reinen Kautschuke für die gleiche Zeit wie die Mischungen auf einer Walze behandelt.

Die Strukturformeln von ODPa und DPG sind in Abb. 9.1 dargestellt.

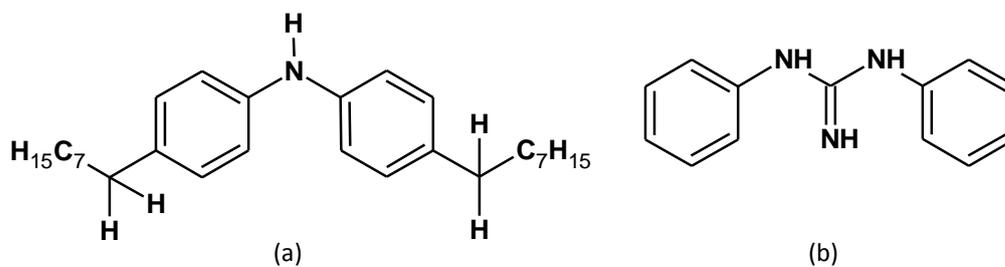


Abb. 9.1: Strukturformel von (a) Antioxidant ODPa und (b) synergistischem Beschleuniger DPG (starke Base).

Modellsubstanzen

Es wurden folgende Modellsubstanzen eingesetzt:

- Nitrilstearat (primäres Nitril, Abb. 9.2)
- 2,7-Dimethyl-2,7-Octanedicarbonitrile (tertiäres Nitril, Abb. 9.3).

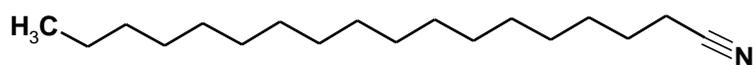


Abb. 9.2: Nitrilstearat (primäres Nitril).

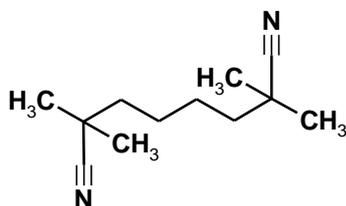


Abb. 9.3: 2,7-Dimethyl-2,7-Octanedicarbonitrile (tertiäres Nitril).

Sekundäre Nitrile, die die Struktur des NBR widerspiegeln, standen nicht zur Verfügung.

Extraktionen

Es wurden Soxhlet-Extraktionen durchgeführt. Dazu wurden jeweils 500 mg Probe in 30 mL Lösungsmittel (Methanol bzw. Dichlormethan) über 16 Stunden im Soxhlet extrahiert. Die Probe wurde wie ein Tortenstück aus der gealterten Probe herausgeschnitten. Demnach wurde ein Mittelwert aus Ober- und Innenflächen gebildet. Zur Gewährleistung einer guten Extraktionsrate wurden die Proben in ca. 1 mm x 1 mm große Würfel geschnitten. Der Anteil der extrahierbaren Bestandteile wird nach Trocknung des Extraktes gravimetrisch ermittelt. Die extrahierbaren Bestandteile (extr.B.) werden in Gew.-% bezogen auf die Einwaage gemäß folgender Beziehung berechnet:

$$\text{extr. B.}/\% = \frac{\text{Auswaage in g} \cdot 100\%}{\text{Einwaage in g}}$$

9.2.2 Probenkonditionierung und Alterungsbedingungen

Messreihe 1

Aus den Walzenfellen wurden ca. 4 g schwere Stücke geschnitten. Diese wurden auf Backpapier auf Glasschälchen gelegt und im Umluftwärmeschrank bei 160°C platziert. Die Proben wurden nach 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h bzw. 504 h entnommen. Es wurden jeweils die sauren (Essigsäure, FeCl₃), die basischen (DPG, NaOH) und die „gepufferten“ (Na₂CO₃, ODPA, Na₂CO₃ + ODPA, Referenz) Mischungen zusammen in einem Umluftwärmeschrank gealtert. Pro Messpunkt wurde jeweils eine Probe gealtert.

Messreihe 2

Aus den Walzenfellen wurden ca. 4 g schwere Stücke geschnitten. Diese wurden auf Backpapier auf Glasschälchen gelegt und für 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h bzw. 504 h bei 160°C im Umluftwärmeschrank gealtert. Für die eingesetzten Untersuchungen wurden alle Proben auf dieselbe Art und Weise behandelt, so dass eine Vergleichbarkeit innerhalb der Messreihe gegeben ist. Pro Messpunkt wurden drei Proben gealtert.

Messreihe 3

Es wurden jeweils 5 g Kautschuk bzw. Kautschukmischung mit ca. 120 mL Methanol unter Rückfluss für 18 h extrahiert. Anschließend wurden die Kautschuke bzw. die Kautschukmischung in Dichlormethan gelöst und mittels Methanol wieder ausgefällt. Nachdem die Kautschuke und die Mischung 30 min bei 40°C auf eine Dicke von 1 mm gepresst wurden, wurden die Proben 72 h bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Abschließend wurden runde Probekörper mit 12 mm Durchmesser ausgestanzt.

Die Proben wurden auf Backpapier auf Glasschälchen gelegt und im Umluftwärmeschrank bei 160 °C für 24 h, 48 h, 72 h, 144 h, 168 h bzw. 240 h beschleunigt gealtert. Pro Messpunkt wurden zwei Probekörper gealtert.

Messreihe 4

Alle hergestellten Walzenfelle wiesen eine Dicke von ca. 2 mm auf. Aus diesen wurden Probekörper mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt, die anschließend auf Backpapier auf Glasschälchen in Umluftwärmeschränken bei 160 °C für 24 h, 72 h, 168 h, 336 h und 504 h gealtert wurden. Pro Messpunkt wurde eine Probe gealtert, von der jeweils zwei IR-Spektren gemessen wurden.

9.2.3 Durchführung ATR-FT-IR Spektroskopie**Kautschukanalysen mittels FT-IR-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflektion (ATR):**

Zur Probenahme wurde bei den gealterten Proben dicht am Rand der Probe ein schmaler Probestreifen abgeschnitten und anschließend die Schnittfläche untersucht.

Extraktanalysen mittels FT-IR-Spektroskopie in Transmissionstechnik:

Die Extrakte wurden kalt, d.h. unter einem Stickstoffstrom, im Verhältnis 1:5 aufkonzentriert. Von dem aufkonzentrierten Extrakt wurden sechs Tropfen auf einen BaF₂-Kristall verdampft und anschließend in Transmission untersucht.

Für alle FT-IR und ATR-FT-IR-spektroskopischen Analysen wurden folgende Parameter eingesetzt:

Gerät: Nexus FT-IR mit Nicolet Omnisampler™;

ATR-Kristall: Diamant-Kristall (Spektralbereich 4000 bis 550 cm^{-1});

Transmission: BaF_2 - Fenster (Spektralbereich 4000 bis 740 cm^{-1}).

Spektrenauswertung:

Die qualitative Auswertung der Spektren erfolgte durch Interpretation bzw. mit Hilfe von Vergleichsspektren.

Zur quantitativen Auswertung der erhaltenen IR-Spektren können bei der ATR-FT-IR Technik auf Grund undefinierter Eindringtiefen des IR-Strahls in den Probekörper nicht die absoluten Intensitäten gemäß des Lambert-Beerschen Gesetzes zur Quantifizierung des Analyten herangezogen werden, sondern es kann nur eine semi-quantitative Auswertung der Spektren über Bandenintensitätsverhältnisse ΔI vorgenommen werden. Relative Konzentrationen bzw. Konzentrationsänderungen wurden gemäß folgender Formel ermittelt:

$$\Delta I/\% = \frac{100 \cdot I_{\text{Bande}}}{I_{\text{Bezugsbande}}}$$

Dabei ist I_{Bande} die Intensität der untersuchten Bande und $I_{\text{Bezugsbande}}$ die Intensität der Bezugsbande. Das Bandenverhältnis nimmt mit zunehmender Intensität der untersuchten Bande aber auch mit abnehmender Intensität der Bezugsbande zu. Die Bezugsbande sollte so ausgewählt sein, dass sie sich während des Alterungsprozesses möglichst wenig bzw. nur in ihrer Intensität ändert. Ein weiteres Auswahlkriterium für die Bezugsbande ist die Lage der untersuchten Bande im Spektrum.

9.2.4 Detaillierte Übersicht zur quantitativen Auswertung von ATR-IR-Spektren

In Kapitel 3.2 wurde beschrieben, dass bei der thermisch-oxidativen Alterung von Kautschuken zum Einen eine Kettenspaltung ablaufen kann, bei der Carbonylverbindungen und Methylgruppen gebildet werden. Zum Anderen kann auch eine Kettenvernetzung unter Bildung von Ether- bzw. Ethylengruppen als konkurrierende Reaktion ablaufen. Mit Ausnahme der C-C-Bindungen erzeugen diese funktionellen Gruppen in IR-Spektren charakteristische Banden, deren Lage beispielhaft am Spektrum einer gealterten HNBR+Na₂CO₃-Mischung in Abb. 9.4 dargestellt sind.

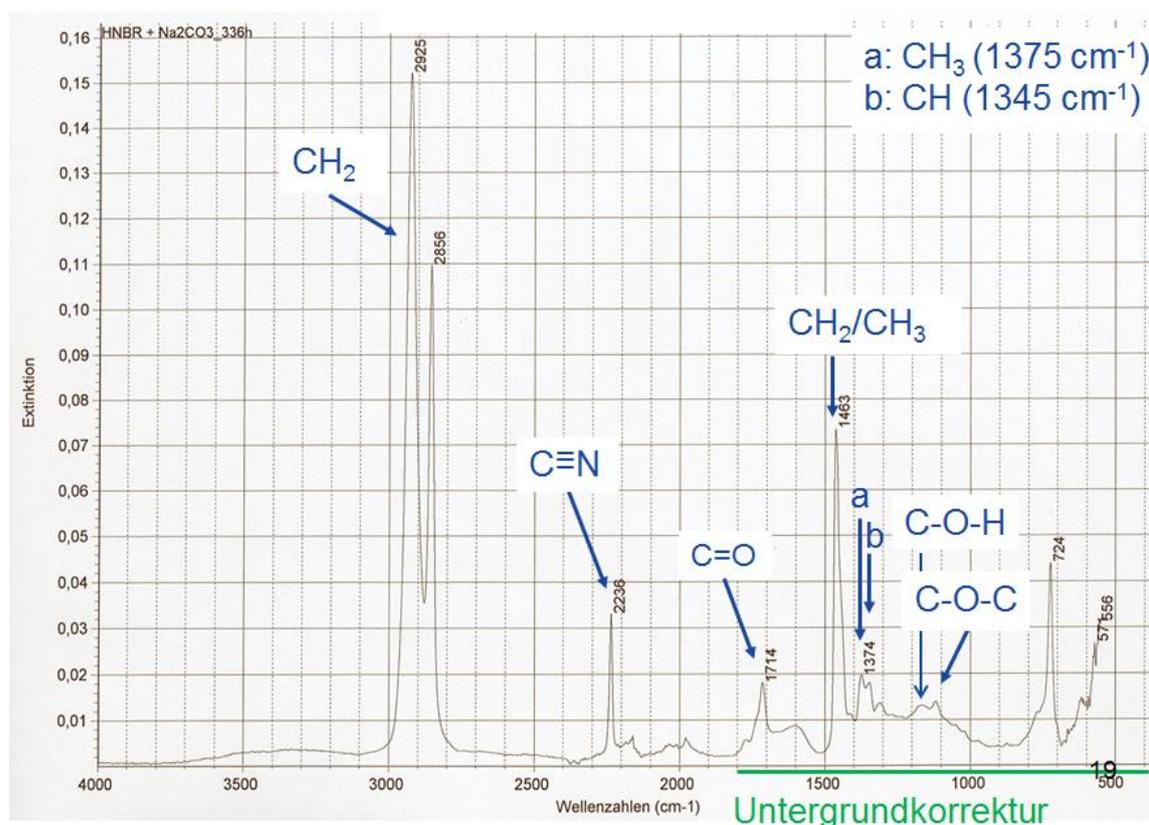


Abb. 9.4: Lage der auszuwertenden Banden im Beispielspektrum HNBR+Na₂CO₃ für 336h bei 160°C gealtert.

Die Carbonylbande (C=O) liegt im Bereich von 1650 bis 1850 cm⁻¹. Die tatsächliche Lage ist von der Substitution der Carbonylfunktion abhängig: Je polarer der Substituent ist, desto niedriger ist die Wellenzahl der Bande. Die Lage der Banden wird in der Literatur mit 1725 - 1700 cm⁻¹ für Carbonsäuren, 1725 - 1705 cm⁻¹ für Ketone und 1740 - 1720 cm⁻¹ für Aldehyde angegeben [44]. Die Bande bei ca. 1178 cm⁻¹ kann der C-O-Valenzschwingung zugeordnet werden. Das gleichzeitige Auftreten einer Bande bei ca. 3280 cm⁻¹, die der O-H-Valenzschwingung von freien Alkoholen zuzuordnen ist, gibt den Hinweis, dass die Bande bei ca. 1178 cm⁻¹ einer Alkoholbildung zuzuschreiben ist. Die Etherbande (C-O-C) liegt bei ca. 1120 cm⁻¹, die symmetrische Deformations-

schwingung der Methylgruppe bei ca. 1375 cm^{-1} und die C-C-H-Deformationsschwingungsbande der Methingruppe liegt bei 1345 cm^{-1} . Die für HNBR und NBR charakteristische Nitrilbande ($\text{C}\equiv\text{N}$) liegt bei 2235 cm^{-1} . [46], [47]

Für quantitative Betrachtungen werden wie o. a. Bandenverhältnisse gebildet, d.h., dass die Änderung der relativen Bandenintensität einer funktionellen Gruppe im Spektrum betrachtet wird. Ein Auswahlkriterium für die Bezugsbande ist die Lage der untersuchten Bande im Spektrum. Methodenbedingt muss in den Spektren im Wellenzahlbereich von ca. 1800 bis 550 cm^{-1} eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Daher wird im untergrundkorrigierten Bereich die C-H-Deformationsschwingungsbande bei 1464 cm^{-1} und im nicht untergrundkorrigierten Bereich die symmetrische CH_2 -Valenzschwingung bei 2925 cm^{-1} als Bezugsbande verwendet (s. a. Kapitel 9.3.1). In Tab. 9.2 sind die berechneten Bandenverhältnisse samt zugehörigen funktionellen Gruppen zusammengefasst.

Tab. 9.2: Übersicht der untersuchten Bandenverhältnisse der HNBR-basierten Proben.

Untersuchte Bande	Bezugsbande	Bezug zur Alterungsreaktion
2235 cm^{-1} Nitrilgruppe	2925 cm^{-1} CH_2 -Gruppe	Edukt
1713 cm^{-1} Carbonylgruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Sauerstoffanbindung
1375 cm^{-1} CH_3 -Gruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Kettenspaltung
1346 cm^{-1} CH-Gruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Edukt
1178 cm^{-1} Alkoholgruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Sauerstoffanbindung
1120 cm^{-1} Ethergruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Sauerstoffanbindung, Vernetzung

Im M-HNBR sind einige Banden zu anderen Wellenzahlen verschoben. Die für die Auswertung dieser Systeme verwendeten Banden sind in Tab. 9.3 zusammengefasst (s. a. Kapitel 9.3.2).

Tab. 9.3: Übersicht der untersuchten Bandenverhältnisse des M-HNBR.

Untersuchte Bande	Bezugsbande	Bezug zur Alterungsreaktion
2231 cm^{-1} Nitrilgruppe	2925 cm^{-1} CH_2 -Gruppe	Edukt
1716 cm^{-1} Carbonylgruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Sauerstoffanbindung
1381 cm^{-1} CH_3 -Gruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Kettenspaltung
1346 cm^{-1} CH-Gruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Edukt
1165 cm^{-1} Alkoholgruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Sauerstoffanbindung
1120 cm^{-1} Ethergruppe	1464 cm^{-1} CH_2/CH_3 -Gruppe	Sauerstoffanbindung, Vernetzung

Bei der quantitativen Betrachtung ist zu berücksichtigen, dass das Bandenverhältnis einer Zielgruppe einerseits durch eine Konzentrationszunahme, andererseits aber auch durch die Abnah-

me der Intensität der Bezugsbande steigen kann. Lediglich die Veränderung der Methylkonzentration im Fall der untersuchten HNBR-Systeme ist eindeutig, da auch die Intensität der Referenzbande von der Methylkonzentration abhängig ist. Sinkt das Bandenverhältnis $100 \cdot I(1375 \text{ cm}^{-1}) / I(1463 \text{ cm}^{-1})$ (entspricht: „ $\text{CH}_3 / (\text{CH}_2 + \text{CH}_3)$ “) sinkt die Methylkonzentration.

Das Methinbandenverhältnis beschreibt das Verhältnis der Methinbande zur Referenzbande, „ $\text{CH} / (\text{CH}_2 + \text{CH}_3)$ “ ($100 \cdot I(1346 \text{ cm}^{-1}) / I(1464 \text{ cm}^{-1})$). Sowohl die CH- als auch die CH_2 -Gruppen sind laut Reaktionsmechanismus (s. Kapitel 3.2, Abb. 3.9) Edukte einer alterungsbedingten Wasserstoffabspaltung. Das Methinbandenverhältnis nimmt zu, wenn die CH-Konzentration langsamer sinkt als die $(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)$ -Konzentration. Da bei der Alterung CH_3 -Gruppen gebildet werden (s. Kapitel 3.2, Abb. 3.9), muss, damit das Methinbandenverhältnis steigt, die CH_2 -Konzentration stärker sinken als die CH_3 -Konzentration zunimmt³⁵. Auf den Reaktionsmechanismus übertragen bedeutet ein steigendes Methinbandenverhältnis, dass die CH_2 -Gruppen schneller während der thermisch-oxidativen Alterung Wasserstoff abspalten als die CH-Gruppen. Daraus folgt, dass ein steigendes Methinbandenverhältnis zeigt, dass die thermisch-oxidative Alterungsreaktion bevorzugt an sekundären Kohlenstoffatomen stattfindet.

Zusätzlich zu den in Tab. 9.2 aufgeführten Bandenverhältnissen wurde die Gesamtcarbonylbildung „Summe CO“ nach folgender Formel berechnet.

$$\text{Summe CO} = (\sum \text{BV}_{0\text{h}} + \sum \text{BV}_{24\text{h}} + \sum \text{BV}_{72\text{h}} + \sum \text{BV}_{168\text{h}} + \sum \text{B}_{336\text{h}} + \sum \text{BV}_{504\text{h}})$$

Es werden die Bandenverhältnisse (BV) I_{1741}/I_{1464} , I_{1736}/I_{1464} , I_{1714}/I_{1464} und I_{1691}/I_{1464} jeweils in Prozent berücksichtigt.

Zum Vergleich des Alterungsverhaltens der untersuchten Kautschuke und Kautschukmischungen wurde einerseits die Differenz aus dem Maximalwert und dem Minimalwert und andererseits mittels der Fit-Funktion in der Software „Origin“ die Steigung des Bandenverhältnisses in Abhängigkeit der Alterungsdauer berechnet.

Die betrachteten Atomgruppierungen bzw. funktionelle Gruppen sind unterschiedlich IR-aktiv, ihr Responseverhalten ist daher verschieden. Das bedeutet, dass eine Änderung der Signalintensität unterschiedlichen Konzentrationsänderungen (in Abhängigkeit der zur Bande gehörigen

³⁵ Die C-H-Deformationsbande (1464 cm^{-1}) der CH_2 und CH_3 -Gruppen ist eine mittelstark intensive Bande. Die C-C-H-Deformationsschwingungsbande (1346 cm^{-1}) ist in Nachbarschaft eines elektronenziehenden Atoms ebenfalls mittelstark intensiv [47]. Es wird daher angenommen, dass diese Bande in Nachbarschaft der elektronenziehenden Nitrilgruppe ebenfalls mittelstark intensiv ist.

funktionellen Gruppe) entspricht. Da in dieser Arbeit hauptsächlich die Kautschuke und Kautschukmischungen miteinander verglichen werden, wird die unterschiedliche absolute Signalintensität vernachlässigt (semi-quantitative Auswertung).

9.2.5 Durchführung der Chemilumineszenzmessungen

Für die Chemilumineszenzmessungen wurden die Kautschuke zu Fellen gewalzt. Anschließend wurden 10 mg schwere, würfelförmige Proben zugeschnitten, die für verschiedene Zeitspannen bei 160 °C in der Chemilumineszenzapparatur in reinem Sauerstoff gealtert wurden.

Es wurden würfelförmige Probekörper mit einer Masse von 10 mg unter folgenden Bedingungen in der CL-Apparatur belastet:

Gerät:	Chemilumineszenz Analyzer CL 400 TM , (Hersteller: ATLAS)
Gasatmosphäre:	Stickstoff bzw. Sauerstoff (Gasvordruck: $6,9 \pm 2,0$ kPa)
Messtemperatur:	Isotherm 160 °C
Atmosphäre:	Sauerstoff nach Aufheizphase
Probenmasse:	ca. 10 mg.

Auswertung

Mit Hilfe der Software wurde die OIT bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit k der Oxidation wird aus der Steigung, der auf die maximale Intensität I_{\max} normierten Messkurve, berechnet.

9.2.6 Durchführung der TGA-Messungen

Für die Messungen wurden ca. 20 mg Probe eingewogen. Bei den gealterten Kautschuken wurde die Probe dem Randbereich entnommen, so dass sie gealterten und ungealterten Kautschuk enthält. Die Probe wurde in kleine Würfelchen geschnitten (maximale Kantenlänge: 1 mm).

Gerät:	Thermogravimetrischer Analysator TGA 2950 CE (Fa. TA Instruments)
Starttemperatur:	Raumtemperatur
Endtemperatur:	750 °C
Heizrate:	10 °C min ⁻¹
Wägekammer-Spülgasstrom:	40 mL min ⁻¹
Ofenkammer-Spülgasstrom:	60 mL min ⁻¹
Spülgasstromumschaltung:	bis 500 °C Stickstoff, dann synthetische Luft

Auswertung

Mit Hilfe Auswertesoftware wird der Gewichtsverlust über der Temperatur dargestellt und die Höhen der Stufen in der Kurve bestimmt. Die erste Stufe entspricht dem Anteil der leichtflücht-

gen Bestandteile, die zweite der Polymerzersetzung und die dritte dem Verkokungsrückstand, jeweils in Gewichtsprozent.

9.2.7 Durchführung der Relaxationszeit NMR-Spektroskopie

Es wurden schmale Streifen am Rand der Proben abgeschnitten und in die NMR-Untersuchungsröhrchen gegeben (Messreihe 1). Bei Messreihe 2 wurde von den kreisförmigen Proben rechts und links jeweils so viel abgeschnitten, dass ein Streifen übrig blieb, der genau in das NMR-Untersuchungsröhrchen geschoben werden kann s. Abb. 9.5. Die Probekörper aus beiden Messreihen enthalten Oberflächen- und Innenbereiche, weswegen die die T_2 -Werte einen Mittelwert der Alterung über den Probenquerschnitt widerspiegeln.



Abb. 9.5: NMR-Probenpräparation Messreihe 2

Die Messungen erfolgten gemäß folgender Parameter:

Gerät:	Vernetzungsdichtespektrometer XLDS-15 (Hersteller: IIC Innovative Imaging Corp. KG.)
Messtemperatur:	Materialspezifisch (60 bis 120 °C)
Anregung (Hahn-Echo):	90° Hochfrequenzpuls P90: materialspezifisch und temperaturabhängig (3,4 - 4 μ s)
180°-Hochfrequenzpuls P180:	materialspezifisch und temperaturabhängig (5,6 - 6,9 μ s)
Resonanzfrequenz ^1H :	15 MHz
Feldstärke B_0 :	0,35 T
Repetitionszeit RD:	15 - 400 ms
Anz. Datenpunkte d. Signalabfalls:	1024
Dwell Time (Digitalisierung):	20 μ s
Tau:	5 - 30 ms
Anzahl Experimente mit unterschiedlichen τ -Zeiten:	NE = 64
Anzahl Scans pro Experiment NE:	NS = 8

Auswertung

Die Auswertung der Relaxationszeitkurven erfolgte hinsichtlich der T_{21} - und der T_{22} -Werte. Aus der Messkurve wird über exponentielle Fit-Funktionen der T_{21} und der T_{22} -Wert ermittelt. T_{21} sowie T_{22} werden bei 36,79% der jeweiligen exponentiellen Fit-Funktion bestimmt. Der T_{21} -Wert spiegelt die Beweglichkeit der Polymerketten und der T_{22} -Wert die Beweglichkeit der niedermolekularen Anteile wider. Je niedriger die T-Werte sind, desto steifer ist die Polymerkette.

9.2.8 GC-MS-Analysen der Extrakte

Die Extrakte wurden im Verhältnis 1:5 aufkonzentriert. Der Verdampfungsrückstand der Extrakte auf dem Bariumfluoridkristall (IR-Messung) deutete bei einigen Proben auf einen hohen Polymergehalt hin. Da Polymerreste Störungen im Gaschromatographen verursachen, wurden die Proben mittels eines Spritzenfilters (Minisart RC 15, Porengröße 0,45 μm) zusätzlich aufbereitet. Die Analysen wurden im Einzelnen unter Anwendung der folgenden Parameter durchgeführt:

GC:	Agilent 6890N
Detektor:	Agilent 5971 Massenselektiver Detektor
Säule:	60 m Kapillarsäule Sil8-MS
Injektortemperatur:	250 °C
Säulentemperatur:	60 °C, 2 Min isoth., Heizrate 10 °C/min, 280 °C, isoth.
Trärgas:	Helium, 1 ml/min
Probenaufgabe :	1 μl , Split 1:10

Die Auswertung der MS-Spektren erfolgt durch Spektreninterpretation und Bibliotheksvergleiche (interne DIK-Bibliothek, Wiley- und NIST-Bibliothek).

9.3 Grundlegende Untersuchungen

Während Durchführung und Auswertung der Alterungsversuche traten grundlegende Fragestellungen auf, deren Bearbeitung im Folgenden gezeigt wird.

9.3.1 Wahl der Referenzbande zur semi-quantitativen Auswertung der IR-Spektren

In Kapitel 9.2.4 wird detailliert die semi-quantitative Auswertung der IR-Spektren erläutert. Alternativ zur C-H-Deformationsschwingungsbande bei 1464 cm^{-1} wurde geprüft, ob die Nitrilbande als Referenzbande geeignet ist, um die Reaktivität pro Nitrilgruppe zu bestimmen.

Die Eignung der Nitrilbande als Referenzbande wurde beispielhaft an der alterungsbedingten Carbonylbildung überprüft. Dazu wurden die Carbonylbandenverhältnisse über folgende Gleichungen berechnet:

$$\text{(Standard) } \Delta I/\% = \frac{100 \cdot I_{1713\text{cm}^{-1}}}{I_{1464\text{cm}^{-1}}} \quad (\text{C-H-Deformationsschwingung bei } 1464 \text{ cm}^{-1} \text{ als Referenzbande})$$

$$\text{(Neu): } \Delta I/\% = \frac{100 \cdot I_{1713\text{cm}^{-1}}}{I_{2235\text{cm}^{-1}}} \quad (\text{Nitrilbande bei } 2235 \text{ cm}^{-1} \text{ als Referenzbande}).$$

Die Ergebnisse sind in Abb. 9.6 grafisch dargestellt. Links ist die Standardvariante und rechts die neue Variante dargestellt. Die Zahlenwerte der Bandenverhältnisse, die über die neue Variante berechnet wurden, liegen auf deutlich höherem Niveau als die der Standardvariante. Dieses Ergebnis basiert darauf, dass die Nitrilschwingungsbande eine deutlich geringere Intensität aufweist als die C-H-Schwingungsbande.

Da der ACN-Gehalt des M-HNBR (ca. 31%) deutlich niedriger ist als der des Referenz-HNBR (39% ACN), zeigt der M-HNBR bei der neuen Berechnungsmethode im Vergleich zu den übrigen Systemen die stärkste alterungsbedingte Veränderung des Carbonylbandenverhältnisses. Dieses Ergebnis widerspricht den Ergebnissen der Standardberechnung, dort zeigt der M-HNBR die geringste Carbonylbildung.

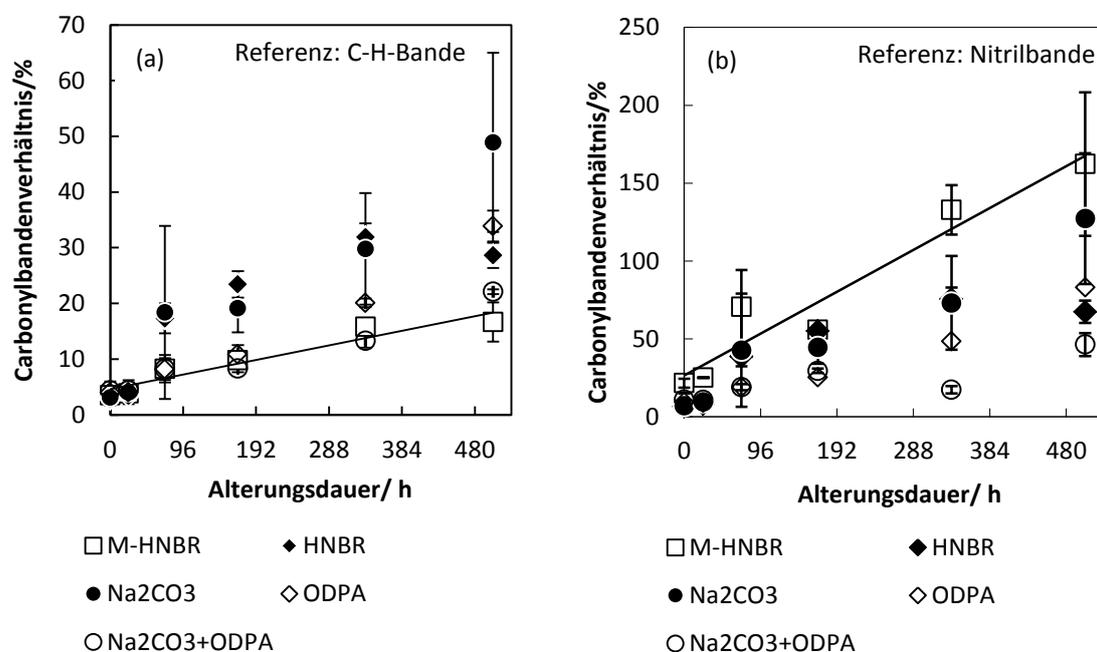


Abb. 9.6: Vergleich der Auswertemethoden; (a) C-H-Deformationsbande (1464 cm^{-1}); (b) Nitrilbande (2235 cm^{-1}) als Referenzbande

Um zu prüfen mit der „Standard“ oder der „Neuen“ Gleichung das Alterungsverhalten der Kautschuke korrekt beschrieben werden kann, wurden als zweite Messmethode thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Aus den Thermogrammen wurde u.a. der Verkokungsrückstand bestimmt. Der Verkokungsrückstand bildet sich aus stickstoff- und sauerstoffhaltigen Polymerstrukturen, da C-N- und C-O-Bindungen unter den eingestellten Bedingungen ($T < 500\text{ °C}$, Stickstoff, s. Kapitel 9.1.4) pyrolytisch in Ruß umgesetzt werden. Dieser wird erst in Gegenwart von Sauerstoff und Temperaturen oberhalb von 500 °C zersetzt. Der Verkokungsrückstand ist damit ein Maß für die Menge der gebundenen Stickstoff- und Sauerstoffatome im Polymer. In Tab. 9.4 sind die Verkokungsrückstände der ungealterten und gealterten extrahierten Systeme zusammengefasst. Die Verkokungsrückstandsdifferenz zwischen den ungealterten und gealterten Proben ist für den M-HNBR mit Abstand am niedrigsten. Das bedeutet, dass im M-HNBR deutlich weniger Sauerstoff gebunden ist. Dieses Ergebnis bestätigt das Ergebnis der Standardgleichung. Es wird daher die C-H-Deformationsbande als Referenzbande verwendet.

Tab. 9.4: Verkokungsrückstand von extrahiertem HNBR (34% ACN), M-HNBR und HNBR (39%ACN) jeweils ungealtert und gealtert (10 d, 160 °C)

	Verkokungsrückstand/%		
	ungealtert 10d @ 160 °C	Differenz/%	
HNBR (34% ACN)	0,4194	7,129	6,7096
M-HNBR	0	3,83	3,8300
HNBR (39%)	0,3177	6,484	6,1663

Ergebnis

Die Ergebnisse, die mit der Standardgleichung berechnet wurden, werden mittels thermogravimetrischer Analysen bestätigt. Die Nitrilbande ist nicht als Referenzbande geeignet.

9.3.2 Auswertung der Spektren von M-HNBR

In diesem Kapitel wird der Fehler abgeschätzt, der bei der Berechnung der Bandenverhältnisse für den M-HNBR durch die erhöhte Methylkonzentration verursacht wird.

Die Intensität der C-H-Deformationsbande bei 1464 cm^{-1} , die als Referenzbande verwendet wird, ist von der CH_2 - und der CH_3 -Konzentration abhängig. Wie die Methylbandenverhältnisse der Messreihe 2 zeigen, ist die Methylkonzentration des ungealterten M-HNBR ungefähr 6 % höher als die der HNBR basierten Systeme (s.a. Tab. 10.11). Demnach ist die Intensität der Referenzbande erhöht, was zu niedrigeren Bandenverhältnissen führt.

Die Schwierigkeit einer Fehlerabschätzung basiert darauf, dass die Bandenintensitäten eines ATR-IR-Spektrums von der Konzentration der funktionellen Gruppen und von der durchstrahlten Schichtdicke abhängig sind. Eine absolute Bandenintensität ist daher nicht bestimmbar. Trotzdem wurden die absoluten Bandenintensitäten für eine grobe Fehlerabschätzung herangezogen. Der Korrekturfaktor K wurde folgendermaßen bestimmt:

$$K = MW(\text{HNBR}) - MW(\text{M-HNBR}) = 0,0069$$

MW (HNBR) = Mittelwert der Intensitäten der C-H-Deformationsbande bei 1464 cm^{-1} aller HNBR basierten Systeme über alle Alterungszustände

MW (M-HNBR) = Mittelwert der Intensitäten der C-H-Deformationsbande bei 1464 cm^{-1} des M-HNBR über alle Alterungszustände.

Zur Berechnung des korrigierten Bandenverhältnisses wird die Intensität der Referenzbande um den Korrekturfaktor reduziert:

$$\Delta I_{\text{Korr}}/\% = \frac{100 \cdot I_{1713\text{cm}^{-1}}}{(I_{1464\text{cm}^{-1}}) - 0,0069}$$

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 9.7 dargestellt. Die korrigierten Werte sind etwas höher als die nicht korrigierten.

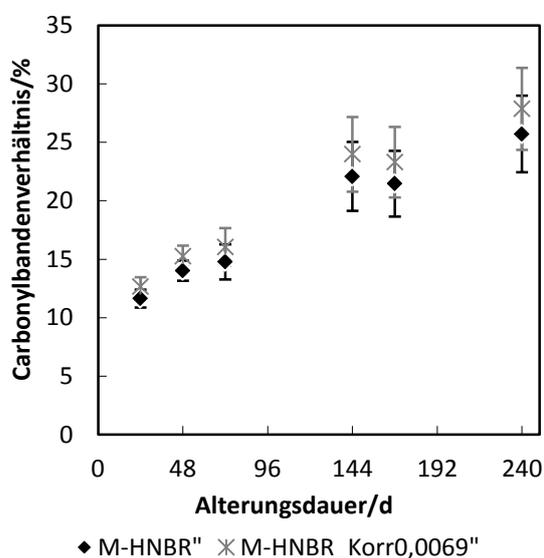


Abb. 9.7: Korrekturfaktor, der die erhöhte Methylkonzentration des M-HNBR herausrechnet.

Ergebnis

Im Vergleich zu den Carbonylbandenverhältnisveränderungen der HNBR Systeme ist dieser Unterschied vernachlässigbar. In den Auswertungen wurde daher kein Korrekturfaktor eingesetzt.

10 Anhang

10.1 IR-Daten

Die grau dargestellten Werte wurden bei der Berechnung der Steigung nicht berücksichtigt.

Tab. 10.1: Prozentuale Carbonylbandenverhältnisse I_{1713}/I_{1464} , Reihe 1

t/h	pur	FeCl ₃	Essigs.	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA	NaOH	DPG
0	2,1	31,0	1,7	1,2	2,0	1,0	1,7	2,2
24	2,3	1,2	3,1	2,2	4,1	1,2	0,5	1,7
72	9,1	4,2	16,8	5,4	3,7	5,0	17,1	7,3
168	16,6	5,2	24,8	15,0	8,3	8,6	24,3	16,4
336	16,9	7,7	11,0	21,7	14,4	11,1	21,9	20,1
504	6,5	9,7	7,8	31,2	30,1	20,0	25,8	25,6
MAX-MIN	14,8	29,8	23,1	30,0	28,1	19,0	25,3	23,9
Steigung	0,0473	0,0159	0,1443	0,0601	0,0518	0,0355	0,1483	0,0480
Stdabw.	0,0142	0,0025	0,0285	0,0040	0,0064	0,0034	0,0383	0,0069

Tab. 10.2: Prozentuale Carbonylbandenverhältnisse I_{1713}/I_{1464} für HNBR und HNBR-Variationen, I_{1716}/I_{1464} für M-HNBR, Reihe 2

t/h	M-HNBR	pur	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA
0	3,5±0,9	2,9±1,2	3,1±0,3	4,0±1,1	4,3±1,7
24	3,8±0,5	3,4±0,4	4,0±1,6	4,1±2,1	4,4±1,2
72	8,3±2,4	17,3±2,7	18,4±15,5	8,2±2,0	8,3±0,4
168	9,8±0,3	23,4±2,4	19,1±4,3	10,9±1,6	8,3±0,7
336	15,8±1,1	31,9±2,5	29,8±10,0	20,1±0,8	13,3±1,2
504	16,6±3,5	28,6±2,3	48,9±16,1	33,9±2,8	22,1±0,4
MAX-MIN	13,1	29,0	45,8	29,9	17,8
Steigung	0,0391	0,1002	0,0870	0,0509	0,0331
Stdabw.	0,0021	0,0181	0,0083	0,0037	0,0031

Tab. 10.3: Prozentuale Carbonylbandenverhältnisse I_{1713}/I_{1464} für HNBR und HNBR-Variationen, I_{1716}/I_{1464} für M-HNBR, Reihe 3

t/h	M-HNBR	HNBR_39% ACN	HNBR_34% ACN
0	4,5±1,1	3,9±1,2	2,7±0,6
24	12,1±0,8	11,4±3,0	9,9±2,3
48	14,4±0,9	17,8±1,9	18,2±0,0
72	15,2±1,6	25,5±1,8	19,0±0,9
144	22,5±3,0	38,1±11,5	29,6±1,0
168	21,9±2,8	33,4±5,1	37,3±2,6
235	26,1±3,3	36,8±2,9	32,5±1,3
MAX-MIN	21,6±1,9	34,2±3,9	34,6±1,2
Steigung	0,1071	0,1574	0,1964
Stdabw.	0,0283	0,0307	0,0497

Tab. 10.4: Prozentuale Carbonylbandenverhältnisse I_{1713}/I_{1464} , Reihe 4

t/h	pur	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	ODPA	Li ₂ CO ₃ +ODPA
0	2,5	2,0	3,2	5,2	5,9
24	8,9±6,4	2,5±1,5	6,4±1,3	3,9±0,7	3,6±0,4
72	14,1±1,5	12,4±1,9	20,5±3,6	4,7±0,6	5,3±0,8
168	20,1±1,6	27,9±3,8	32,1±1,8	8,7±0,5	7,0±0,7
336	29,4±4,3	34,3±5,9	30,5±4,8	20,4±0,1	17,8±1,3
504	43,1±11,6	31,9±13,2	38,2±0,4	31,1±1,0	33,1±1,0
MAX-MIN	40,6	32,4	35,0	27,2	29,5
Steigung	0,0916	0,1204	0,1737	0,0577	0,0544
Stdabw.	0,0134	0,0191	0,0112	0,0039	0,0082

Tab. 10.5: Summe CO, Reihe 1

t/h	pur	FeCl ₃	Essigs.	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA	NaOH	DPG
0	9,4	78,0	5,7	5,5	9,2	5,0	7,1	10,6
24	9,0	7,7	11,9	8,2	16,9	5,3	2,2	8,6
72	23,0	20,7	42,6	15,4	11,4	19,9	39,3	23,3
168	40,5	29,3	68,1	35,5	32,4	31,1	67,4	44,3
336	45,6	34,5	32,7	49,8	52,7	37,3	47,0	50,6
504	13,7	41,0	19,6	74,6	102,1	54,8	60,9	71,1
MAX-MIN	36,6	70,3	62,4	69,0	92,9	49,8	65,2	62,5
Steigung	0,1162	0,0600	0,3820	0,1356	0,1744	0,0946	0,3953	0,1204
Stdabw.	0,0263	0,0146	0,0532	0,0078	0,0202	0,0123	0,0755	0,0158

Tab. 10.6: Summe CO, Reihe 2

t/h	M-HNBR	pur	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA
0	13,6±3,3	12,1±3,8	12,5±1,2	16,3±4,8	17,4±6,7
24	11,5±2,2	13,1±1,3	16,2±6,3	15,4±8,3	17,5±4,9
72	22,8±7,4	51,1±9,1	49,3±39,8	29,4±8,1	29,7±1,6
168	30,5±0,8	70,7±5,5	44,3±12,2	40,5±6,9	28,1±2,6
336	49,6±4,8	98,2±6,4	73,1±27,1	71,9±1,9	40,6±5,8
504	48,1±14,3	90,2±7,6	130,6±53,0	110,9±7,6	61,3±1,3
MAX-MIN	38,0	86,1	118,1	95,5	43,9
Steigung	0,1175	0,2964	0,1966	0,1749	0,0785
Stdabw.	0,0091	0,0431	0,0173	0,0088	0,0076

Tab. 10.7: Summe CO, Reihe 3

t/h	M-HNBR	HNBR_39% ACN	HNBR_34% ACN
0	20,3±6,6	17,3±5,3	12,8±3,4
24	36,1±2,9	29,9±6,7	30,1±5,5
48	41,8±3,3	44,4±4,7	49,8±2,8
72	42,6±4,5	64,8±6,1	53,9±4,7
144	63,4±9,0	101,6±37,0	84,3±2,8
168	64,5±8,4	86,5±14,6	112,4±8,2
235	76,8±9,9	99,8±8,8	95,8±4,2
MAX-MIN	56,5±6,4	84,3±11,9	99,6±4,5
Steigung	0,2134	0,5137	0,4792
Stdabw.	0,0275	0,0741	0,0516

Tab. 10.8: Summe CO, Reihe 4

t/h	pur	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	ODPA	Li ₂ CO ₃ +ODPA
0	11,1	8,6	14,0	21,8	25,5
24	25,6±25,2	10,3±5,5	20,8±2,6	14,8±2,6	13,8±1,5
72	37,9±5,3	27,4±3,3	49,5±11,3	15,3±1,9	19,1±2,9
168	57,1±6,4	63,9±11,4	78,7±5,7	30,4±0,8	22,4±2,3
336	88,4±13,1	79,8±16,7	75,4±13,3	68,3±0,4	49,7±4,9
504	130,5±36,1	78,1±35,8	97,4±4,0	98,0±2,8	92,5±4,0
MAX- MIN	119,3	71,3	83,4	83,2	78,7
Steigung	0,2485	0,2541	0,3839	0,2016	0,1428
Stdabw.	0,0234	0,0295	0,0267	0,0145	0,0243

Tab. 10.9: Prozentuale Methylbandenverhältnisse I₁₃₇₅/I₁₄₆₄, Reihe 1

t/h	pur	FeCl ₃	Essigs.	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA	NaOH	DPG
0	16,5	17,6	17,2	18,6	18,2	18,8	18,9	18,1
24	17,3	16,3	18,4	19,0	19,1	19,2	17,2	17,5
72	18,6	17,6	22,0	20,2	17,7	19,4	20,3	22,2
168	20,7	18,4	23,2	24,0	20,5	22,0	29,5	24,0
336	21,7	20,4	19,5	27,3	21,4	23,1	26,1	24,8
504	18,1	20,0	19,1	29,7	26,6	26,4	27,9	24,8
MAX-MIN	5,2	4,1	6,0	11,1	8,9	7,6	12,3	7,4
Steigung	0,0153	0,0078	0,0356	0,0230	0,0153	0,0147	0,0705	0,0137
Stdabw.	0,0028	0,0021	0,0099	0,0019	0,0028	0,0012	0,0167	0,0048

Tab. 10.10: Prozentuale Methylbandenverhältnisse I₁₃₇₅/I₁₄₆₄ für HNBR und HNBR-Variationen, I₁₃₈₁/I₁₄₆₄ für M-HNBR, Reihe 2

t/h	M-HNBR	pur	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA
0	38,5±0,5	19,5±1,1	19,6±0,6	20,1±1,2	20,6±1,4
24	37,4±0,3	20,2±0,8	21,2±0,4	20,2±1,6	21,8±1,4
72	39,4±0,8	24,8±2,0	26,7±6,9	22,2±1,2	23,0±0,8
168	40,4±0,4	27,5±0,5	26,5±2,6	23,4±1,4	22,6±0,4
336	43,3±0,9	32,0±0,9	33,1±6,6	26,9±0,2	26,5±1,8
504	42,5±2,0	29,5±2,0	43,8±8,4	31,2±1,4	30,1±0,2
MAX-MIN	5,9	12,4	24,2	11,0	9,5
Steigung	0,0170	0,0386	0,0450	0,0203	0,0203
Stdabw.	0,0035	0,0051	0,0049	0,0010	0,0015

Tab. 10.11: Prozentuale Methylbandenverhältnisse I_{1375}/I_{1464} für HNBR und HNBR-Variationen, I_{1381}/I_{1464} für M-HNBR, Reihe 3

t/h	M-HNBR	HNBR_39% ACN	HNBR_34% ACN
0	38,0±0,1	20,8±0,5	20,2±1,2
24	40,2±0,1	21,9±1,0	21,2±0,4
48	40,5±0,1	24,6±0,8	23,0±0,2
72	41,1±0,6	26,5±0,8	23,9±0,3
144	42,8±0,3	31,4±4,8	27,3±0,6
168	43,1±0,8	28,9±1,3	30,6±2,0
235	44,2±0,8	30,6±1,2	28,2±0,8
MAX-MIN	6,2±0,4	10,7±1,5	10,4±0,8
Steigung	0,0311	0,0581	0,0499
Stdabw.	0,0075	0,0092	0,0040

Tab. 10.12: Prozentuale Methylbandenverhältnisse I_{1375}/I_{1464} , Reihe 4

t/h	pur	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	ODPA	Li ₂ CO ₃ +ODPA
0	19,6	19,6	22,0	21,2	23,8
24	21,8±5,1	20,0±0,3	21,6±0,1	18,9±0,9	21,7±1,3
72	21,9±0,7	22,0±0,1	25,9±2,0	19,4±0,1	20,9±1,1
168	24,4±1,0	29,0±2,1	30,1±1,8	21,1±0,4	21,2±0,0
336	27,7±1,8	33,3±1,6	29,7±1,9	26,1±0,3	24,9±1,5
504	33,7±4,1	34,1±5,2	33,5±1,0	28,4±0,3	31,4±0,0
MAX-MIN	14,1	14,5	11,9	9,5	10,4
Steigung	0,0254	0,0411	0,0474	0,0217	0,0297
Stdabw.	0,0017	0,0040	0,0224	0,0017	0,0014

Tab. 10.13: Prozentuale Alkoholbandenverhältnisse I_{1178}/I_{1464} , Reihe 1

t/h	pur	FeCl ₃	Essigs.	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA	NaOH	DPG
0	4,3	9,7	5,2	5,2	5,4	4,1	4,3	4,8
24	5,7	5,5	6,7	5,9	7,1	4,7	3,5	4,3
72	6,4	6,3	13,0	6,8	6,3	5,4	8,5	7,4
168	9,7	10,2	16,0	13,6	11,6	10,4	17,2	13,2
336	11,8	8,8	6,7	15,9	14,4	11,1	12,5	15,5
504	4,2	7,7	6,3	19,1	25,4	14,4	13,5	16,4
MAX-MIN	7,6	4,7	10,8	13,9	20,0	10,3	13,8	12,2
Steigung	0,0219	0,0041	0,0655	0,0286	0,0370	0,0204	0,0835	0,0253
Stdabw.	0,0029	0,0050	0,0149	0,0040	0,0045	0,0030	0,0113	0,0052

Tab. 10.14: Prozentuale Alkoholbandenverhältnisse I_{1178}/I_{1464} HNBR und HNBR-Variationen, I_{1165}/I_{1464} für M-HNBR, Reihe 2

t/h	M-HNBR	pur	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA
0	15,9±1,4	7,8±1,7	7,4±0,7	8,6±1,3	8,1±1,5
24	17,1±1,3	9,7±1,3	8,1±0,6	8,4±1,9	9,9±1,6
72	18,5±1,6	16,5±2,7	15,7±8,8	12,3±1,2	11,6±1,0
168	20,5±1,0	19,9±0,9	14,2±2,5	15,3±1,2	11,0±0,3
336	24,0±1,3	27,3±1,4	20,9±7,4	20,8±0,3	15,3±1,7
504	21,4±3,1	23,7±2,5	35,8±13,7	27,8±2,2	18,5±0,3
MAX-MIN	8,1	19,5	28,4	19,4	10,4
Steigung	0,0231	0,0579	0,0432	0,0359	0,0209
Stdabw.	0,0015	0,0066	0,0052	0,0015	0,0016

Tab. 10.15: Prozentuale Alkoholbandenverhältnisse I_{1178}/I_{1464} HNBR und HNBR-Variationen, I_{1165}/I_{1464} für M-HNBR, Reihe 3

t/h	M-HNBR	HNBR_39% ACN	HNBR_34% ACN
0	16,6±1,0	7,6±0,4	8,0±1,2
24	20,4±0,7	10,1±1,5	9,8±0,1
48	23,5±3,3	14,4±0,9	14,9±0,1
72	22,9±1,6	19,0±1,4	16,6±0,3
144	26,3±1,5	27,8±7,8	23,1±0,7
168	27,4±0,9	23,2±2,4	29,4±2,1
235	28,6±2,0	25,6±1,5	24,8±1,3
MAX-MIN	12,0±1,6	20,2±2,3	21,3±0,8
Steigung	0,0526	0,1211	0,1511
Stdabw.	0,0065	0,0161	0,0273

Tab. 10.16: Prozentuale Alkoholbandenverhältnisse I_{1178}/I_{1464} , Reihe 4

t/h	pur	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	ODPA	Li ₂ CO ₃ +ODPA
0	7,0	6,1	8,1	8,5	10,6
24	12,9±6,0	7,8±0,7	7,1±0,6	6,4	8,1±0,8
72	12,8±1,0	9,7±0,0	15,3±2,6	9,4	8,4±1,1
168	17,4±1,3	16,4±2,7	22,7±2,6	12,0	10,9±0,4
336	22,8±3,4	21,6±2,3	21,6±3,6	19,7	17,3±1,5
504	32,5±7,2	21,0±9,0	26,6±0,5	25,3	27,5±0,4
MAX- MIN	25,5	15,5	19,5	18,9	19,4
Steigung	0,0489	0,0469	0,0814	0,0381	0,0443
Stdabw.	0,0061	0,0035	0,0371	0,0010	0,0041

Tab. 10.17: Prozentuale Etherbandenverhältnisse I_{1120}/I_{1464} , Reihe 1

t/h	pur	FeCl ₃	Essigs.	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA	NaOH	DPG
0	9,2	15,8	9,9	9,2	8,3	7,5	7,8	6,3
24	11,1	9,5	11,4	10,0	11,5	9,4	9,2	8,6
72	10,1	9,9	15,2	10,7	10,2	9,4	11,7	9,4
168	10,6	12,1	14,1	16,2	13,4	15,2	20,1	14,1
336	12,2	10,1	7,7	18,1	14,5	16,1	13,5	13,4
504	6,1	12,1	8,5	21,0	20,1	16,7	14,7	12,4
MAX-MIN	6,1	6,3	7,5	11,8	11,9	9,3	12,2	7,8
Steigung	0,0066	0,0039	0,0239	0,0239	0,0198	0,0184	0,0734	0,0111
Stdabw.	0,0030	0,0030	0,0159	0,0031	0,0032	0,0045	0,0063	0,0054

Tab. 10.18: Prozentuale Etherbandenverhältnisse I_{1120}/I_{1464} , Reihe 2

t/h	M-HNBR	pur	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA
0	13,2±1,7	13,2±1,5	12,7±0,7	13,2±1,3	12,5±1,3
21	12,1±1,4	15,0±1,3	12,7±0,8	13,7±1,6	14,1±1,6
72	11,9±1,4	18,3±2,2	18,6±8,1	15,3±1,3	15,5±0,9
168	13,9±1,1	19,9±0,7	16,4±1,7	17,5±1,2	14,7±0,2
336	16,9±2,2	24,3±0,2	21,1±5,0	20,2±0,4	18,8±2,0
504	13,0±3,4	22,0±2,3	31,3±9,9	22,5±1,6	20,0±0,1
MAX-MIN	5,0	11,1	18,6	9,4	7,6
Steigung	0,0127	0,0288	0,0258	0,0192	0,0154
Stdabw.	0,0043	0,0020	0,0041	0,0012	0,0008

Tab. 10.19: Prozentuale Etherbandenverhältnisse I₁₁₂₀/I₁₄₆₄, Reihe 3

t/h	M-HNBR	HNBR_39% ACN	HNBR_34% ACN
0	12,3±0,7	12,2±0,7	13,4±2,4
24	12,0±0,6	12,8±1,1	11,0±1,5
48	15,2±3,9	16,2±0,4	15,0±0,4
72	14,4±1,4	19,7±2,0	16,0±0,5
144	16,6±1,0	24,0±4,5	19,0±0,3
168	17,6±0,9	21,5±1,1	23,5±3,5
235	18,1±1,1	21,8±1,1	20,0±1,1
MAX-MIN	6,1±1,4	11,7±1,6	12,5±1,4
Steigung	0,0306	0,0584	0,0440
Stdabw.	0,0034	0,0104	0,0054

Tab. 10.20: Prozentuale Etherbandenverhältnisse I₁₁₂₀/I₁₄₆₄, Reihe 4

t/h	pur	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	ODPA	Li ₂ CO ₃ +ODPA
0	12,1	10,5	12,1	12,9	13,74697102
24	17,5±5,5	12,6±0,6	10,7±0,6	9,9±1,3	12,0±0,6
72	14,7±0,6	12,5±0,2	16,7±1,7	12,5±0,8	11,6±1,9
168	17,1±0,6	17,5±2,1	22,3±3,9	13,2±0,4	13,2±0,8
336	20,1±1,4	22,1±0,4	19,5±2,8	19,1±0,6	16,2±1,3
504	24,4±3,1	19,6±7,5	21,3±0,8	20,7±0,8	22,3±0,0
MAX- MIN	12,3	11,6	11,6	10,8	10,7
Steigung	0,0227	0,0349	0,0522	0,0226	0,0222
Stdabw.	0,0023	0,0028	0,0398	0,0039	0,0017

Tab. 10.21: Prozentuale Nitrilbandenverhältnisse I₂₂₃₅/I₂₉₂₄, Reihe 1

t/h	pur	FeCl ₃	Essigs.	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA	NaOH	DPG
0	22,5	16,6	20,1	21,2	20,9	20,2	22,0	22,2
24	22,7	22,3	22,7	21,8	21,2	20,4	22,5	21,4
72	22,0	23,3	23,5	22,3	21,3	20,7	21,0	21,8
168	22,0	20,5	20,9	21,3	21,2	22,1	25,8	21,9
336	21,3	20,4	20,5	22,5	22,9	22,1	21,2	22,7
504	21,9	19,9	21,8	21,9	20,6	21,5	22,4	22,3
MAX-MIN	1,4	6,6	3,5	1,2	2,2	2,0	4,8	1,2
Steigung	-0,0037	-0,0060	-0,0005	0,0010	0,0006	0,0031	0,0215	0,0013
Stdabw.	0,0007	0,0023	0,0152	0,0012	0,0019	0,0015	0,0125	0,0009

Tab. 10.22: Prozentuale Nitrilbandenverhältnisse I₂₂₃₅/I₂₉₂₄ für HNBR und HNBR-Variationen, I₂₂₃₁/I₂₉₂₂ für M-HNBR, Reihe 2

t/h	M-HNBR	pur	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA
0	9,8±0,9	21,3±0,2	22,0±0,6	21,5±0,7	20,6±0,9
24	9,7±1,0	21,8±0,4	21,5±0,5	22,0±1,2	22,0±0,3
72	8,3±1,4	22,3±0,7	21,8±0,6	21,4±0,8	22,4±1,2
168	10,8±0,2	22,6±1,2	22,0±0,6	21,2±0,5	22,3±0,0
336	8,3±0,3	22,2±1,4	21,2±1,1	20,7±0,4	23,2±1,5
504	7,8±2,2	21,6±0,7	21,6±1,0	20,5±0,7	21,6±0,4
MAX-MIN	3,0	1,3	0,7	1,5	2,6
Steigung	-0,0085	0,0047	-0,0004	-0,0024	-0,0010
Stdabw.	0,0050	0,0027	0,0009	0,0003	0,0013

Tab. 10.23: Prozentuale Nitrilbandenverhältnisse I_{2235}/I_{2924} für HNBR und HNBR-Variationen, I_{2231}/I_{2922} für M-HNBR, Reihe 3

t/h	M-HNBR	HNBR_39% ACN	HNBR_34% ACN
0	9,1±0,1	21,7±0,8	16,2±1,4
24	9,9±0,6	22,2±0,5	15,8±0,5
48	10,2±0,8	22,4±0,5	16,8±0,4
72	10,0±0,5	21,7±0,4	16,0±1,0
144	10,3±0,4	21,7±1,3	15,9±0,2
168	10,3±1,0	22,1±0,7	15,6±0,6
235	9,9±0,5	21,9±0,5	16,2±0,6
MAX-MIN	1,2±0,6	0,7±0,7	1,2±0,7
Steigung	0,0057	-0,0010	-0,0049
Stdabw.	0,0016	0,0030	0,0027

Tab. 10.24: Prozentuale Nitrilbandenverhältnisse I_{2235}/I_{2924} , Reihe 4

t/h	pur	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	ODPA	Li ₂ CO ₃ +ODPA
0	21,7	22,0	22,1	22,4	22,2
24	24,0±1,7	23,7±0,3	21,1±1,0	20,5±0,6	21,7±0,2
72	22,6±0,2	22,6±0,3	22,3±0,0	22,5±0,8	21,8±0,4
168	21,7±0,2	22,1±0,4	22,7±0,9	21,3±0,5	22,1±0,5
336	21,6±0,4	23,3±0,5	22,4±0,6	22,0±0,1	21,4±0,3
504	20,7±0,8	21,5±0,3	22,5±0,1	22,4±0,0	23,2±0,2
MAX- MIN	3,4	2,2	1,6	2,0	1,8
Steigung	-0,0019	-0,0004	0,0050	0,0023	0,0025
Stdabw.	0,0022	0,0036	0,0043	0,0006	0,0012

Tab. 10.25: Prozentuale Methinbandenverhältnisse I_{1346}/I_{1464} , Reihe 1

t/h	pur	FeCl ₃	Essigs.	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA	NaOH	DPG
0	17,6	20,1	17,9	19,4	20,4	19,8	18,6	27,9
24	18,6	17,8	19,5	19,6	20,4	19,9	17,6	19,2
72	19,2	18,7	22,4	20,6	18,9	19,7	19,5	23,1
168	20,8	19,2	23,0	23,6	21,9	22,0	28,2	24,2
336	21,6	20,6	19,9	25,7	22,9	22,1	24,4	24,1
504	18,5	19,9	19,8	26,5	26,4	24,6	25,1	24,1
MAX-MIN	4,0	2,8	5,2	7,1	7,5	5,0	10,6	8,7
Steigung	0,0113	0,0046	0,0292	0,0151	0,0124	0,0094	0,0620	0,0011
Stdabw.	0,0021	0,0018	0,0102	0,0022	0,0024	0,0014	0,0157	0,0070

Tab. 10.26: Prozentuale Methinbandenverhältnisse I_{1346}/I_{1464} , Reihe 2

t/h	M-HNBR	pur	Na ₂ CO ₃	ODPA	Na ₂ CO ₃ +ODPA
0	13,2±0,1	20,3±1,2	20,1±0,6	22,1±1,1	22,0±1,3
24	12,9±0,4	22,2±0,8	21,3±0,4	21,1±1,6	22,8±1,3
72	13,9±1,0	25,3±1,9	25,8±5,0	23,5±1,0	24,1±0,8
168	15,6±0,6	26,9±0,9	25,0±2,0	24,8±1,3	23,0±0,2
336	18,3±0,9	32,2±1,1	30,5±5,0	28,0±0,3	25,9±1,7
504	16,6±2,9	29,9±1,9	39,6±8,0	31,8±1,3	28,6±0,3
MAX-MIN	5,4	11,9	19,4	10,7	6,6
Steigung	0,0146	0,0332	0,0327	0,0189	0,0153
Stdabw.	0,0021	0,0028	0,0041	0,0011	0,0017

Tab. 10.27: Prozentuale Methinbandenverhältnisse I_{1346}/I_{1464} , Reihe 3

t/h	M-HNBR	HNBR_39% ACN	HNBR_34% ACN
0	13,2±0,6	21,4±0,3	19,6±0,9
24	14,9±0,2	22,0±0,9	21,0±0,4
48	14,8±0,2	24,3±0,5	22,2±0,4
72	15,7±0,8	25,7±0,7	23,6±0,1
144	17,8±0,3	30,3±4,5	26,5±0,5
168	18,6±1,0	28,2±0,8	29,6±2,0
235	20,0±0,9	29,7±1,2	27,1±0,7
MAX-MIN	6,8±0,6	8,9±1,3	10,0±0,7
Steigung	0,0263	0,0459	0,0491
Stdabw.	0,0029	0,0054	0,0039

Tab. 10.28: Prozentuale Methinbandenverhältnisse I_{1346}/I_{1464} , Reihe 4

t/h	pur	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	ODPA	Li ₂ CO ₃ +ODPA
0	20,3	19,7	21,9	23,0	24,1
24	22,7±4,9	20,2±0,3	21,3±0,1	20,6±1,0	22,2±0,7
72	22,6±0,7	21,9±0,2	24,5±1,8	20,9±0,1	20,8±0,0
168	24,9±1,2	26,7±1,9	27,7±1,8	22,6±0,5	21,2±0,0
336	27,8±1,8	30,0±1,0	27,3±1,6	27,0±0,5	24,1±1,4
504	33,2±4,1	30,3±5,9	30,3±0,9	28,7±0,7	29,6±0,1
MAX- MIN	13,0	10,6	9,0	8,0	8,8
Steigung	0,0230	0,0319	0,0330	0,0191	0,0148
Stdabw.	0,0019	0,0019	0,0203	0,0024	0,0052

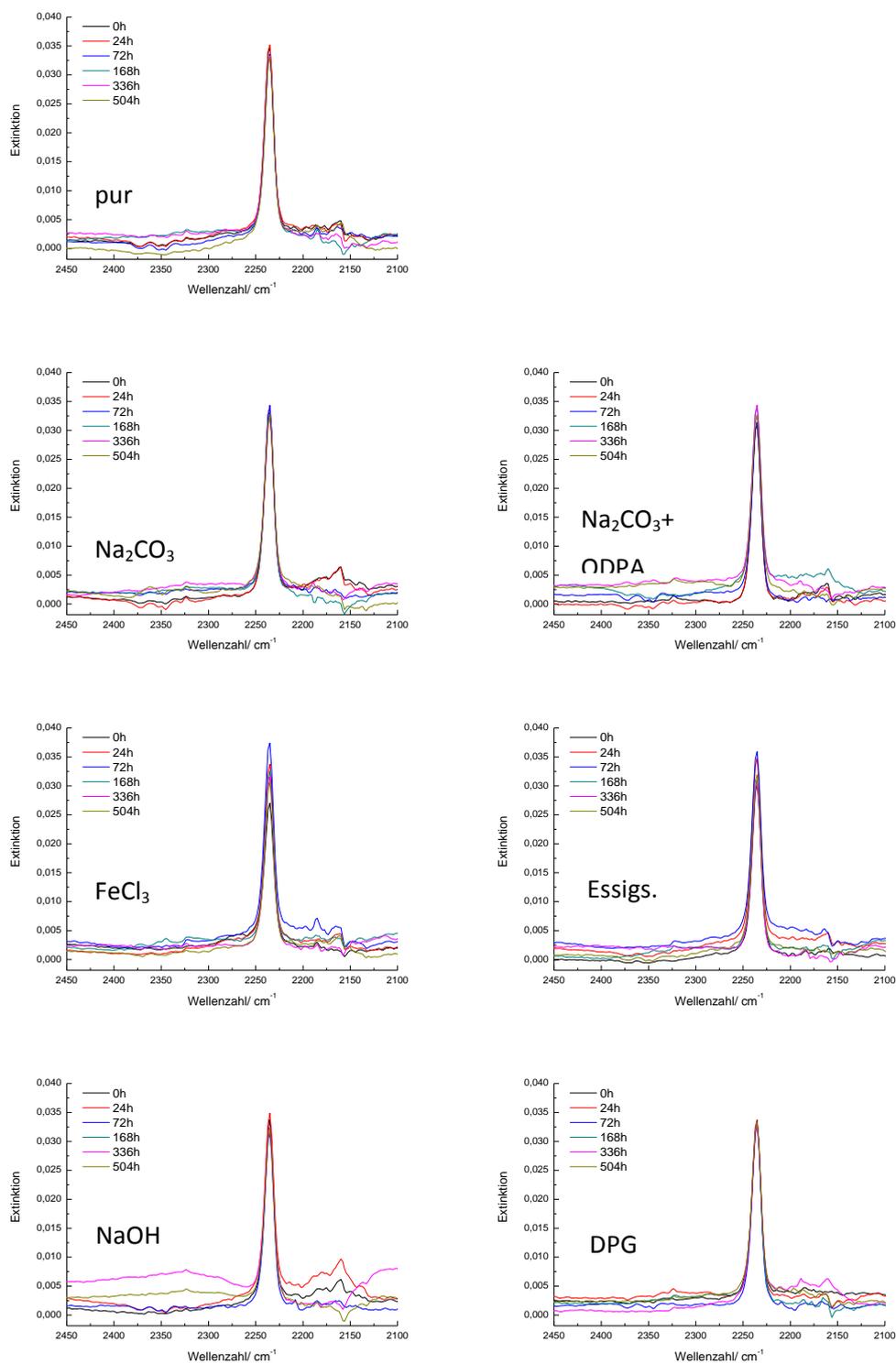


Abb. 10.1: Auszug aus den Spektren der 0 h, 24 h, 72 h, 168 h, 336 h bzw. 504 h gealterten Proben im Bereich der Nitrilschwingungsbande. Die Systeme sind im jeweiligen Spektrenauszug genannt.

10.2 NMR Daten

Tab. 10.29: Abnahme der T_{21} -Werte in Prozent bezogen auf Ausgangswert bei $t=0$ in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 160°C , Reihe 1

t/h	pur	ODPA	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{ODPA}$	Essigs.	NaOH	DPG
0	0±4	0±0	0±3	0±3	0±7	0±7	0±3
24	4±2	-1±5	9±9	12±3		-1±2	14±3
72	8±3	5±2	10±5	14±2	15±2	8±3	16±2
168	10±4	21±3	2±10	13±2	22±2	3±4	23±0
336	18±4	29±2	18±2	16±3	20±0	12±6	31±2
504	23±4	44±7	27±7	22±5	17±2	13±11	38±2

Tab. 10.30: Abnahme der T_{22} -Werte in Prozent bezogen auf Ausgangswert bei $t=0$ in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 160°C Reihe 1

t/h	pur	ODPA	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{ODPA}$	Essigs.	NaOH	DPG
0	0±12	0±2	0±4	0±2	0±11	0±8	0±7
24	13±1	21±10	15±7	18±6		6±4	22±8
72	19±3	31±4	19±4	20±4	18±4	16±3	31±3
168	25±2	42±5	4±12	28±2	24±3	8±4	37±1
336	20±3	54±1	19±6	32±3	21±1	19±6	41±3
504	29±3	59±5	25±4	28±1	14±4	17±1	45±5

10.3 Extraktanalysen mittels GC-MS

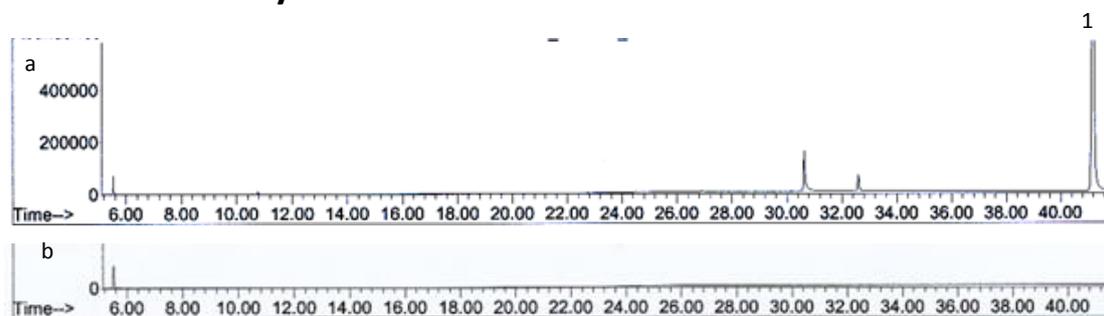


Abb. 10.2: Chromatogramme der Methanol-Extrakte der bei 160°C gealterten HNBR+ODPA-Proben; a) 72h und b) 336h. 1: ODPA

10.4 CL-Daten

Tab. 10.31: Messreihe 2; OIT und Reaktionsgeschwindigkeit der Kautschukoxidation bei 160°C in reinem Sauerstoff

Kautschuk	MW(OIT)/		MW(k)	STABW(k)
	min	STABW(OIT)/ min		
HNBR pur	77	30	0,00197	0,00038
HNBR + Na_2CO_3	543	68	0,00220	0,00014
HNBR + ODPA	2279	331	0,00010	0,00001
HNBR + Na_2CO_3 + ODPA	3720	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. = nicht detektiert.

11 Literaturverzeichnis

- [1] H. Magg, "Aerobic and anaerobic ageing of elastomer materials based on ethylene-acrylonitrile copolymers (HNBR) and other ethylene based copolymers", *ISE*, Freiburg (2007)
- [2] *DIN 7724, Artikel 2.* (1993).
- [3] H. G. W. Hofmann, *Handbuch der Kautschuktechnologie, Bd. 1 Elastomerwerkstoffe*, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, (2009)
- [4] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuktechnologie*, Carl Hanser, München, Wien (2001)
- [5] M. Baerns, et al., *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2006)
- [6] H. G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 1, Weinheim, Wiley-VCH, New York (1999)
- [7] D. Brück, U. Wolf, *Verfahren zur Herstellung von teilhydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuken unter on line Anwendung der Raman-Spektroskopie* EP Patent 897933A1 (1998)
- [8] A.F. Halasa, R. Gutierrez, *Hydrogenation of Rubbers*, US Patent 3882094 (1973)
- [9] D. Oppelt, H. Schuster, J. Thörmer, R. Braden, *Hydrierung von Polymeren*, DE Patent 2539132A1 (1975)
- [10] G.L. Rempel, H. Azizian, *Polymer Hydrogenation Process*, US Patent 4503196 (1983)
- [11] W. Kleemann, K. Weber, *Elastomer Processing Formulas and Tables*, Carl Hanser Verlag, München (1998)
- [12] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel (2010)
- [13] K. S. J. A. Petchkaew, „Petroleum-bases Safe Process Oils in NR, SBR and their blends: study on unfilled compounds. Part I. Oil Characteristics and Solubility Aspects“, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 43-47 (2013)
- [14] G. Abt, *Einführung in die Kautschuktechnologie*, Hanser, München (2007)
- [15] Y. Luo, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*, CRC Press LLC, Boca

- Raton (2003)
- [16] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- [17] J.C. Ambelang, et al., „Antioxidants and antiozonants for general purpose elastomers“, *Rubber Chemistry and Technology*, 1497-1541 (1963)
- [18] J. L. Bolland, „Kinetics of olefin oxidation“, *Quarterly Rev. Chem. Soc.*, 1-21 (1949)
- [19] J. L. Bolland, G. Gee, „Kinetic Studies in the chemistry of rubber and related materials II. Kinetics of unconjugated olefins“, *Transaction of the Faraday Society*, 236-243 (1946)
- [20] J. L. Bolland, G. Gee, „Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation“, *Transaction of the Faraday Society*, 244-252 (1946)
- [21] N. Grassie, G. Scott, *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, Cambridge, New York (1985)
- [22] N. S. Allen, M. Edge, *Fundamentals of polymer degradation and stabilisation*, Elsevier Applied Science, London, New York (1992)
- [23] A. G. Ferradino, „Antioxidant selection for peroxide cure elastomer applications“, *Rubber Chemistry and Technology*, 694-718 (2003)
- [24] N. M. Huntink, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer, „Adressing durability of rubber compounds“, *Rubber Chemistry and Technology*, 476-511 (2004)
- [25] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, New York (1987)
- [26] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2001)
- [27] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free radicals in organic chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, (1995)
- [28] W. Pryor, *Einführung in die Radikalchemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- [29] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995)
- [30] L. Bateman, H. Hughes, A. L. Morris, „Hydroperoxide decomposition in relation to the initiation of radical chain reactions“, *Discussion of the Faraday Soc.*, 190-199 (1953)
- [31] L. Bateman, „Olefin oxidation“, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 147-167 (1954)
- [32] H. H. G. Jellinek, *Aspects of degradation and stabilization of polymers*, Elsevier, Amsterdam (1978)

- [33] P. George, A. Robertson, „The liquid phase oxidation of hydrocarbons. Part II: The free radical character of the heavy metal catalysed oxidation“, *Trans. Faraday Soc.*, 217 (1946)
- [34] W. Kern, H. Willersinn, „Die Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen“, *Angew. Chem.*, 573 (1955)
- [35] J. Bolland, „Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. VI. The benzoyl peroxide-catalysed oxidation of ethyl linoleate“, *Trans. Faraday Soc.*, 669 (1949)
- [36] M. Santoso, U. Giese, R. H. Schuster, „Thermal oxidation aging of rubbers - characterization by chemiluminescence“, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 192-198, (2007)
- [37] G. Gryn'ova, J. L. Hodgson, M. L. Coote, „Revising the mechanism of polymer autooxidation“, *Org. Biomol. Chem.*, 480-490 (2011)
- [38] S. Bhattacharjee, A. K. Bhowmik, B. N. Avasthi, „Degradation of hydrogenated nitrile rubber“, *Polymer Degradation and Stability*, 71-87 (1991)
- [39] G. Ivan, M. Giurginca, S. Basuc, „Structural modifications by thermo-oxidation of NBR and HNBR elastomers“, *Revue Roumaine de Chimie*, 231-234 (1998)
- [40] E. Campomizzi, H. Bender, W. von Hellens, „Improving the heat resistance of hydrogenated nitrile rubber compounds, Part 2“, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 114-121 (2001)
- [41] J. Wise, K. T. Gillen, R. L. Clough, „Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles“, *Polymer*, 1929 (1997)
- [42] Bayer AG (Hrsg.), *Handbuch für die Gummi-Industrie*, Gütersloher Druckservice GmbH, Gütersloh (1991)
- [43] Y. Navarro Torrejón, U. Giese, „Consumption and reaction mechanisms of antioxidants during thermal oxidative aging“, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 25-31 (2013)
- [44] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, New York (2002)
- [45] L. Zlatkevici, *Luminescence techniques in solid state polymer research*, Marcel Dekker, New York (1989)
- [46] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1990)
- [47] D. O. Hummel, F. Scholl, *Atlas der Polymer und Kunststoffanalyse*, 2 Teil b/I, Hanser Verlag, München (1988)

12 Lebenslauf

Dipl.-Chem. Corinna Schwarzendahl (geb. Welzel), geboren am 6.10.1980 in Rheda-Wiedenbrück

Berufstätigkeit

- Seit 07/11 Materialentwicklerin bei der Continental Reifen Deutschland GmbH
01/08 – 06/11 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK)

Ausbildung

- 10/13 Promotion, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Leibniz Universität Hannover
„Thermisch-Oxidatives Alterungsverhalten von hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk“
- 09/07 Chemiediplom, Leibniz Universität Hannover
- 02 – 09/07 Diplomarbeit, Institut für Physikalische Chemie u. Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover
„Wirkungsweise neuer Dieselabgaskatalysatoren“
- 06/04 Chemievordiplom, Leibniz Universität Hannover
- 10/01 Beginn des Chemiestudiums, Leibniz Universität Hannover
- 09/00 – 07/01 Studium Lebensmitteltechnologie, FH-Lippe, Lemgo
- 06/00 Abitur, Einstein-Gymnasium, Rheda-Wiedenbrück

13 Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Corinna Schwarzendahl, Ulrich Giese; *Beschleunigte Testmethode für thermisch-oxidative Alterungsuntersuchungen*; DKG-Bezirksgruppentreffen Nord, Hannover, 12.04.2011

Corinna Schwarzendahl, Ulrich Giese; *Accelerated Test Method for Thermal-Oxidative Ageing Investigations*; 9. KHK, Hannover, 03.-05.11.2010; ISBN 978-3-9814076-0-0

Ulrich Giese, Marcus Santoso, Robert H. Schuster, Yolanda Navarro-Torrejón, Corinna Welzel; *Selected aspects on aging of elastomers*; 176th ACS-Meeting, Pittsburgh, 13.-15.10.2009; ISSN 1547-1977

Maike Oehlerking, Corinna Welzel, Astrid Diekmann, Ulrich Giese; *Investigations on Thermal-Oxidative Ageing of Polyolefines*; IRC 2009, Nürnberg, 29.06.-02.07.2009