

GAK **GUMMI** **FASERN** **Kunststoffe**

Fachmagazin für die Polymerindustrie

Biokunststoffe · Oberflächenspannung · EPDM-Dachfolien · Dämpfung · TPE

Auswirkung der Paraffinmigration auf die freie Oberflächenenergie von Naturkautschuk

A. Ansarifar, G. W. Critchlow, R. Guo, R. J. Ellis, Y. Haile-Meskel, B. Doyle*

Die Auswirkung der Migration von Paraffinwachs auf die freie Oberflächenenergie (Oberflächenspannung) von Naturkautschuk (NR) wurde untersucht. Dazu wurde das Wachs in den Kautschuk eingemischt und die Proben anschließend bis zu 168 h bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Oberflächenspannung durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt wurde. Mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie wurden "chemische Fingerabdrücke" der Kautschukoberflächen erstellt. Die Oberflächenspannung verringerte sich mit zunehmender Lagerzeit aufgrund der Wanderung des Wachses an die Oberfläche. Die rascheste Abnahme erfolgte innerhalb der ersten 3 h. Danach verringerte sich die Oberflächenspannung sehr viel langsamer und erreichte nach 48-stündiger Lagerung ein Plateau. Durch die Migration des Wachses an die Oberfläche verringerte sich die Oberflächenspannung insgesamt um ca. 46 %. Die Verringerung der Oberflächenspannung beeinflusst nachteilig die Möglichkeit des Kautschuks zur Bindung mit sich selbst oder mit anderen Elastomeren.

The effect of the migration of paraffin wax on the surface free energy of natural rubber (NR) was investigated. The rubber was mixed with the wax and then stored at ambient temperature for up to 168 hrs before its surface free energy was measured using contact angle measurement. Static secondary ion mass spectrometry was also used to provide a chemical fingerprint of the rubber surfaces. The surface free energy decreased as a function of storage time because of the migration of the wax to the rubber surface. The highest rate of reduction was recorded up to 3 hrs and thereafter, the surface free energy decreased at a much slower rate, reaching a plateau after 48 hrs in storage. In total, the surface free energy reduced by approximately 46 % as a result of the migration of the wax to the rubber surface. The reduction in surface free energy could adversely affect ability of the rubber to stick to itself and to other dissimilar elastomers.

1. Einleitung

Kautschukmischungen entstehen durch Mischen von Kautschukchemikalien mit Rohkautschuk. Unter Kautschukchemikalien versteht man hauptsächlich Beschleu-

niger, Aktivatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Alterungsschutzmittel und Füllstoffe [1] Verarbeitungshilfsmittel, wie beispielsweise Wachse, verändern die Viskosität, verbessern die Verarbeitbarkeit, und verleihen dem Gummi eine höhere Wasserbeständigkeit. Alterungsschutzmittel schützen Gummi vor Alterung durch Umwelteinflüsse wie Sauerstoff, Ozon, UV und Ermüdung bei mechanischer Beanspruchung [2, 3]. Schon seit langer Zeit ist bekannt, dass petrochemische Wachse, wie z. B. Paraffinwachse, die dem Kautschuk während des Mischens zugesetzt werden, die Vulkanisate mit einer Schutzschicht überziehen. Bekannt ist dieser Vorgang unter dem Begriff "Ausblühen" (blooming) [4]. Diese Ausblühungen sind außerordentlich wichtig, denn die Wachsschicht schützt den Gummi vor einer Schädigung durch Ozon. Bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes, üblicher-

weise im Bereich 50–60 °C, ist das Wachs im Kautschuk löslich, bei Raumtemperatur nimmt die Löslichkeit aber deutlich ab. Während des Mischens, wobei Temperaturen weit über Raumtemperatur erreicht werden und während der Vulkanisation, wobei Temperaturen von bis zu 240 °C erreicht werden können, löst sich das Wachs leicht im Kautschuk und verbleibt in Lösung [5]. Kühlt sich das Vulkanisat danach wieder auf Raumtemperatur ab, verringert sich auch wieder die Löslichkeit des Wachses signifikant. Es entsteht eine übersättigte Wachslösung in Kautschuk [2]. An der Vulkanisatoberfläche beginnt das Wachs zu kristallisieren, wodurch sich die Konzentration des gelösten Wachses im Vulkanisat verringert bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Durch die Diffusion des Wachses an die Oberfläche bilden sich dort die charakteristischen Ausblühungen. Das grundlegende Prinzip ist also ein durch ein Konzentrationsgefälle, das aufgrund der stark zunehmenden Unlöslichkeit des Wachses unterhalb seines Schmelzpunktes entsteht, ausgelöstes Wandern des Wachses. Die Löslichkeit des Wachses ist ein entscheidender Parameter. Da sie aber sehr temperaturabhängig ist, sind Umgebungstemperatur und Schmelzpunkt des Wachses sehr entscheidende Faktoren für das Ausblühverhalten in der Praxis [4].

Untersuchungen der Vulkanisatoberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (static secondary ion mass spectrometry, SSIMS) bestätigten das Ausblühen von Wachsen aus solchen Kautschuken. Lederer und Fath [6] bewiesen anhand von SEM-Untersuchungen, dass bereits eine geringe Zunahme der Wachsausblühungen zu einem wesentlich verbesserten Ozonschutz führt. Van Ooij und Nahmias [7] zeigten auf, dass SSIMS eine potenziell vielversprechendere Methode zur Charakterisierung von Kautschukoberflächen ist, als die Auger-Spektroskopie, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und Infrarot-Untersuchungen. Kürzlich bestimmten Ansarifar und Mitarbeiter die freie Oberflächenenergie von NR, der mit unterschiedlichen Kautschukchemikalien gefüllt war, mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen. Sie fanden dabei heraus, dass sich einige Mischungsbestandteile, z. B.

* Dr. Ali Ansarifar
m.a.ansarifar@iboro.ac.uk

Dr. Gary W. Critchlow,
R. Guo, PhD student, Department of Materials,
Loughborough University, Leicestershire, UK
Robert J. Ellis, Materials Development Manager
Yared Haile-Meskel, Materials Development Manager,
DTR VMS Limited, Wiltshire, UK
Brian Doyle, Technical Manager,
Eastland Compounding, Manchester, UK

Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung
von The Rubber Division, American Chemical
Society, Inc., Akron, OH, USA

Stearinsäure, nachteilig auf die Oberflächenspannung der Kautschuke auswirkten. Mit Hilfe von SSIMS nahmen sie "chemische Fingerabdrücke" von der Kautschukoberfläche und stellten dabei erhebliche Veränderungen fest, hervorgerufen durch Migration von Kautschukchemikalien an die Oberfläche [8].

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der Migration von Paraffinwachsen auf die freie Oberflächenenergie als Funktion der Lagerzeit bei Umgebungstemperatur zu untersuchen. Dazu wurden Proben aus NR, dem Wachse zugesetzt waren, hergestellt und gelagert. Die Oberflächenspannung dieser Proben wurde durch Kontaktwinkelmessungen ermittelt. Darüber hinaus wurde die Kautschukoberfläche auch mittels SSIMS untersucht.

2. Experimentelles

2.1 Rohstoffe

Als Kautschuk wurde standardisierter vietnamesischer Naturkautschuk SVR CV 60 (konstante Viskosität 60), gewählt, ein nicht polares Kohlenwasserstoffpolymer. Dem Kautschuk wurden 2 phr Paraffinwachs (52RL02; Okerin 1900H; Honeywell, 4700 Eupen, Belgien) zugegeben. Das Paraffinwachs ist ein Alkan-Kohlenwasserstoff mit einem Erstarrungspunkt von 63 °C.

2.2 Mischungsherstellung

Kautschuk und Wachs wurden in einem Haake Rheocord 90 gemischt, einem kleinen Laborknetter mit gegenläufigen Banburry-Rotoren. Die Mischkammer wurde auf 65 °C vortemperiert, die Rotorgeschwindigkeit bei Beginn des Mischvorgangs auf 50 Upm eingestellt. Kautschuk und Wachs wurden solange gemischt bis die Mischungstemperatur 70 °C erreichte. Danach wurde die Rotorgeschwindigkeit auf 33 Upm reduziert und unter diesen Bedingungen noch weitere 5 min gemischt. Das Volumen der Mischkammer betrug 78 cm³. Gemischt wurde mit einem Füllfaktor von 0,43. Die Mischbedingungen und die Daten der Lagerung wurden mit der Haake Software Version 1.9.1 erfasst und überwacht.

2.3 Prüfverfahren und Prüfkörper

Der ungefüllte Kautschuk und die Wachsmischungen wurden in einer 8 x 8 cm messenden Form zu 1 mm starken Platten abgepresst. Um eine Kontamination der Proben durch die Form zu vermeiden, wurden Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) als Zwischenlage verwendet. Bei der PET-Folie handelte es sich um eine für den Kontakt mit Lebensmitteln geeignete Polyesterqualität mit äußerst minimalem Additivgehalt. Eine derartige Folie eignet sich als Trennschicht, ohne dass dadurch die Probenoberflächen kontaminiert werden.

Eine umfassende Überprüfung durch Kontaktwinkelmessungen bestätigte dann auch, dass weder vom Kautschuk zur Folie noch von der Folie zum Kautschuk Materialübergang. Der Kautschuk und die Mischungen wurden zunächst in der Form 5 min bei 150 °C vorgewärmt und danach bei derselben Temperatur innerhalb von 20 min unter 1,3 MPa Druck zu glatten Platten verpresst. Daraufhin wurde die Form entnommen und unter Druck bei Raumtemperatur abgekühlt. Die so hergestellten Prüfplatten wurden bei Raumtemperatur (~ 23 °C) bis zu 168 h gelagert. Aus diesen Platten wurden Prüfkörper mit der Abmessung 60 mm x 25 mm ausgestanzt und auf planen Glasplatten mit doppelseitigem Klebeband befestigt. Die PET-Folie wurde von der Oberseite des Prüfkörpers entfernt und dann sofort der Kontaktwinkel gemessen. Der PET-Folie war jedoch auch noch eine zweite Aufgabe zugeordnet. Durch sie sollte eine geeignete und vergleichbare Oberflächenstruktur aller Muster erreicht werden, um so die Probleme zu vermeiden, die bei der Bestimmung des Kontaktwinkels auf Oberflächen mit unterschiedlicher Beschaffenheit zu erwarten sind.

2.4 Bestimmung des Kontaktwinkels

Die hier verwendeten Messflüssigkeiten waren dreifach destilliertes Wasser (polar) und Diiodomethan (unpolar). Mindestens zehn Tropfen wurden auf die Kautschukoberfläche mit Hilfe der computergesteuerten Dosiervorrichtung des Kontaktwinkelsystems OCA 20 (Data Physics Instruments) bei 20 °C und 20 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgebracht. Mit der OCA 20 Software wurde das Volumen der einzelnen Flüssigkeitstropfen überwacht, üblicherweise 2 µl, dosiert mit einer Geschwindigkeit von 1 µl/s. Mit dieser Software wurden aber auch die Kontaktwinkelmesswerte, θ_{Wasser} und $\theta_{\text{Diiodomethan}}$ (Tab. 1) erfasst, gespeichert und verarbeitet und daraus die dispersiven und polaren Komponenten der freien Oberflächenenergie errechnet. Bei dieser Untersuchung arbeiteten wir bereits mit dem erst kürzlich verbesserten Verfahren zur Bestimmung des Kontaktwinkels, bei dem die Winkel an beiden Seiten des Tropfens gemessen werden und der Mittelwert daraus in die Berechnung der freien Oberflächenenergie eingeht. Bei den Messungen wurde auf allen Oberflächen keine bemerkenswerte Asymme-

Tab. 1: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen und der freien Oberflächenenergie von ungefülltem NR und paraffinwachshaltigen Kautschuken

Lagerzeit, (h)	$\theta_{\text{Diiodomethan}}$	θ_{Wasser}	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	γ_s (mN/m)
ungefüllter NR (Kontrollmischung NR)					
–	71,1 ± 5,8	89,4 ± 3,0	22,3	4,3	26,5
NR mit Paraffinwachs					
1	76,1 ± 2,3	117,1 ± 1,9	19,54	0,01	19,56
1,5	78,4 ± 2,0	115,1 ± 2,0	18,32	0,02	18,34
2	79,6 ± 2,5	116,3 ± 2,3	17,68	0,01	17,68
2,5	80,2 ± 3,3	115,9 ± 1,4	17,38	0,02	17,40
3	80,8 ± 2,8	114,1 ± 2,6	17,06	0,10	17,16
6	81,9 ± 2,8	112,1 ± 3,1	16,54	0,27	16,81
12	82,2 ± 3,3	114,7 ± 3,8	16,39	0,10	16,49
24	85,1 ± 3,2	116,6 ± 1,9	14,96	0,08	15,04
48	86,9 ± 3,1	115,6 ± 2,4	14,13	0,19	14,32
72	87,8 ± 2,1	115,8 ± 2,0	13,69	0,21	13,90
120	86,9 ± 3,1	117,2 ± 2,7	14,10	0,10	14,20
168	87,2 ± 4,0	114,8 ± 2,6	13,97	0,27	14,24

trie der Tropfenform festgestellt, ebensowenig veränderten sich die Kontaktwinkel über die Zeit. Solche Änderungen würden auf eine Kontamination der Prüfflüssigkeiten oder auf Ungleichmäßigkeiten der zu untersuchenden Oberflächen im makroskopischen Bereich hinweisen. In einer zusätzlichen Untersuchung wurde bewusst die Kautschukoberfläche vor der Kontaktwinkelmessung aufgeraut. Dabei zeigte sich, dass unterschiedliche Rauigkeiten innerhalb des oben beschriebenen Verfahrens zur Probenvorbereitung die Werte für den Kontaktwinkel nicht beeinflussen. Die Autoren können jedoch nicht ausschließen, dass dies bei Heterogenitäten im Nanometer- oder Mikrometer-Bereich nicht doch auftreten könnte. Es wird deshalb eingeräumt, dass das hier eingesetzte Verfahren zur Bestimmung des Kontaktwinkels mehr die makroskopische Seite dieser Oberflächen wiedergibt als Details aus bestimmten Zonen der glatten Oberfläche.

2.5 Statische Sekundärionen Massenspektrometrie (SSIMS)

Das hier verwendete Instrument Cameca 3F arbeitete mit O_2 -Primärionen mit einer Energie von 15keV und einer Fluenz unterhalb des statischen Grenzwerts. Dies bedeutet, dass die Ionenstromdichte sehr gering ist und dadurch nur die äußeren atomaren Schichten ionisiert und analysiert wurden. Der hier verwendete Analysator hatte einen magnetischen Sektor mit einem Auflösungsvermögen ($m/\Delta m$) größer als 300. Dabei ist m die Masse und Δm die Massenänderung. Untersucht wurden ungefüllter Naturkautschuk, NR mit Paraffinwachs und Paraffinwachs. Alle Proben wurden thermisch behandelt, wie unter "Mischen" beschrieben. Paraffin wurde allerdings vor dieser thermischen Behandlung entweder auf einer Aluminiumfolie getrocknet oder in eine Indiumfolie eingebettet um die Analyse zu ermöglichen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Einfluss der Lagerzeit auf die freie Oberflächenenergie des NR mit Paraffinwachs

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der freien Oberflächenenergie für ungefüllten

NR und Kautschuk mit Paraffinwachs, errechnet aus den Kontaktwinkeln. In **Abbildung 1** wurden diese Werte abhängig von der Lagerzeit aufgetragen. Der ungefüllte NR hat eine freie Oberflächenenergie von 27 mN/m. Offensichtlich wird durch die Lagerung der paraffinhaltigen Proben bei Raumtemperatur deren freie Oberflächenenergie erheblich verändert. Schon nach dreistündiger Lagerung fiel die freie Oberflächenenergie deutlich von ca. 20 auf 17 mN/m ab, dann, viel langsamer, nach 48 h auf 14 mN/m. Bei fortgesetzter Lagerung bis zu 168 h blieb der Wert mit ca. 14 mN/m unverändert (**Abb. 1**). Wurde Paraffin in den ungefüllten Kautschuk eingemischt, fiel die Oberflächenenergie bereits nach einer Stunde Lagerung um 25 % ab. Wie die Ergebnisse in **Tabelle 1** zeigen, verstärkte sich dieser deutliche Rückgang der freien Oberflächenenergie des Kautschuks wenn die Proben über einen längeren Zeitraum gelagert wurden. Insgesamt fiel die Oberflächenenergie durch die Migration des Wachses bei Lagerung der Proben bis zu 168 h bei Raumtemperatur, um beinahe 46 % ab.

Abb. 1: Freie Oberflächenenergie gegen Lagerzeit bis zu 168 h

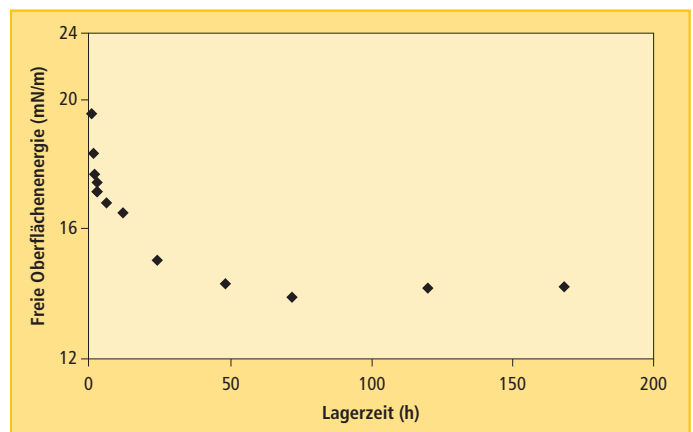
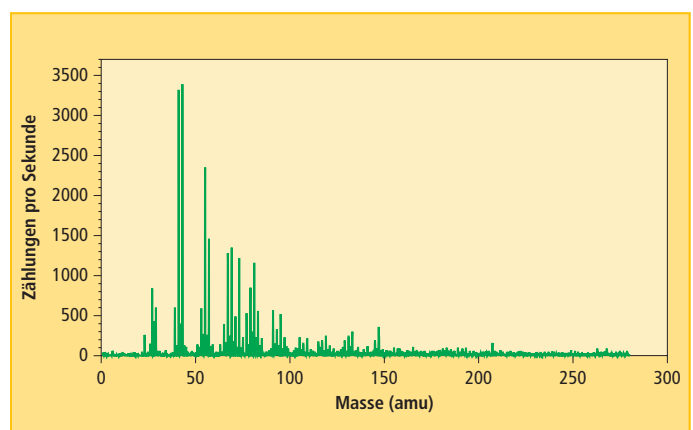


Abb. 2: SSIMS, 0–300 amu, einer thermisch behandelten ungefüllten NR Probe



3.2 Sekundärionen Massenspektrometrie der Kautschukproben

Ziel von SSIMS war es, molekulare "Fingerabdruck"-Informationen zu erstellen, durch die eingemischtes Paraffinwachs, das danach wieder an die Oberfläche migrierte, eindeutig identifiziert werden kann. Die **Abbildungen 2, 3** und **4** zeigen repräsentative SSIMS-Spektren bis zu einem Atomgewicht von 300 amu. (atomic mass units, amu). **Abbildung 2** zeigt für nicht modifizierten NR deutliche Peaks bei Atomgewichten von 27, 41, 43, 55, 57, 67, 69, 73 und 81 amu. Im Gegensatz dazu zeigten Messungen für das reine Paraffinwachs Peaks bei 43, 57, 69, 83 und 97 amu (**Abb. 3**). Das ergab eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit dem Spektrum der Kautschuk/Wachsmischung mit wesentlichen Peaks ebenfalls bei 43, 57, 69, 83 und 97 amu (**Abb. 4**). Vergleicht man die **Abbildungen 3** und **4** fällt auf, dass alle wesentlichen Peaks praktisch im selben Peakverhältnis auftreten. Obwohl SSIMS nicht generell als quantitatives Verfahren gilt, fällt doch die gute Übereinstimmung der Spektren des wärmebehandelten Paraf-

finwachs und der unter diesen Versuchsbedingungen an die Oberfläche des mit Wachs gefüllten NR gewanderten Ausblühungen auf. Ein vergleichbares Ergebnis wurde für eine NR/SBR-Verschnittmischung gefunden, die noch Ruß, Vernetzungsschemikalien, aromatisches Öl, Alterungsschutzmittel und Paraffinwachs enthält. Die Oberfläche des Verschnitts wurde mit SSIMS untersucht, wobei Paraffinwachs der überwiegende Bestandteil der Migrationsschicht war [8].

In früheren Untersuchungen wurde der Grad des Ausblühens einiger Wachse bei 22 °C aus NR-Vulkanisaten mit unterschiedlichen Moduln untersucht und festgestellt, dass sich doch deutliche Unterschiede ergaben [4]. Diese wurde mit den sich bildenden elastischen Spannungen um die ausgefallten Wachsteilchen erklärt und daraus abgeleitet, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Wachses sehr stark durch den Modul der Vulkanisate beeinflusst war [4]. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde davon ausgegangen, dass unvulkanisierter Kautschuk nur geringfügig ausblüht. Die Proben in dieser Untersuchung waren alle unvulkanisiert und deshalb wurde

auch nur eine geringe Ausblühendenz erwartet. Allerdings beweisen die SSIMS-Spektren (Abb. 4) und der deutliche Abfall der freien Oberflächenenergie der Kautschuke als Funktion der Lagerzeit (Abb. 1), dass die Proben stark ausblühen, was sich insbesondere auf die freie Oberflächenenergie auswirkte. Daraus wurde abgeleitet, dass der Modul der Vulkanisate nicht die einzige Größe ist, die das Ausblühverhalten beeinflusst, wie von Nah und Thomas postuliert wurde [4]. Die Lagerzeit der unvulkanisierten Mischungen bei Raumtemperatur ist zweifellos ebenfalls eine entscheidende Größe. In einer weiteren Untersuchung soll deshalb das an die Oberfläche wandernde Wachs zeitabhängig quantitativ erfasst werden. Über diese Ergebnisse soll in Kürze berichtet werden.

4. Schlussfolgerungen

Diese Untersuchung belegte, dass die Migration von Paraffinwachsen die freie Oberflächenenergie/Oberflächenspannung nachteilig beeinflusst. Durch den Zusatz der Wachse zu NR fiel sie sofort um nahezu 26 % und

nach einer Lagerung von 3 h bei Raumtemperatur um weitere 13 % ab. Danach flaute die Migrationsgeschwindigkeit deutlich ab und die freie Oberflächenenergie erreichte nach ca. 48 h Lagerung einen konstanten Wert. SSIMS und Kontaktwinkelmessungen erwiesen sich als besonders hilfreich, das Vorhandensein von Paraffinwachs auf der Kautschukoberfläche nachzuweisen und die zeitabhängigen Veränderungen der freien Oberflächenenergie messend zu verfolgen. Es liegt nahe, dass die Verringerung der freien Oberflächenenergie sich potenziell nachteilig auf die Bindung von NR an sich selbst und an andere Elastomere auswirkt.

5. Literatur

- [1] Archive, Tun Abdul Razak Research Centre, MPRPA, Brickendonbury, Hertford SG13 8NL, UK. The Natural Rubber Formulary and Properties Index, 1984. Re: EUR053
- [2] Andries, J. C.; Ross, D. B.; Diem H. E. Ozone Attack and Antiozonant Protection of Unvulcanized Natural Rubber. A Surface Study by Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Rub. Chem. Technol.*, 48, 41-49
- [3] Andries, J. C.; Rhee, C. K.; Smith, R. W.; Ross, D. B.; Diem, H. E. A Surface Study of Ozone Attack and Antiozonant Protection of Carbon Black Loaded Natural Rubber Compounds. *Rub. Chem. Technol.*, 52, 823-837
- [4] Nah, S. H.; Thomas, A. G. (1981) Migration and Blooming of Waxes to the Surface of Rubber Vulcanizates. *Rub. Chem. Technol.*, 54, 255-265
- [5] Ansarifar, A.; Holmes, S. P. (2005) Reinforcement of Styrene-butadiene Rubber with Silica and Carbon Black Nanofillers. *J. Rubb. Res.*, 8 (4), 191-204.
- [6] Lederer, D. A.; Fath, M. A. (1981) Effects of Wax and Substituted p-Phenylen-diamine Antiozonants in Rubber. *Rub. Chem. Technol.*, 54, 415-426
- [7] van Ooij, W. J.; Nahmias, M. (1989) Surface Characterisation of Rubber by Secondary Ion Mass Spectrometry. *Rub. Chem. Technol.*, 62, 656-682
- [8] Ansarifar, A.; Critchlow, G. W.; Guo, R.; Ellis, R. J.; Kirtley, S. P.; Seymour, B. (2007) Effect of Rubber Chemicals on the Surface Free Energy of NR and NR-SBR Rubber Blends. *Rub. Chem. Technol.*, 10 (3), 143-155

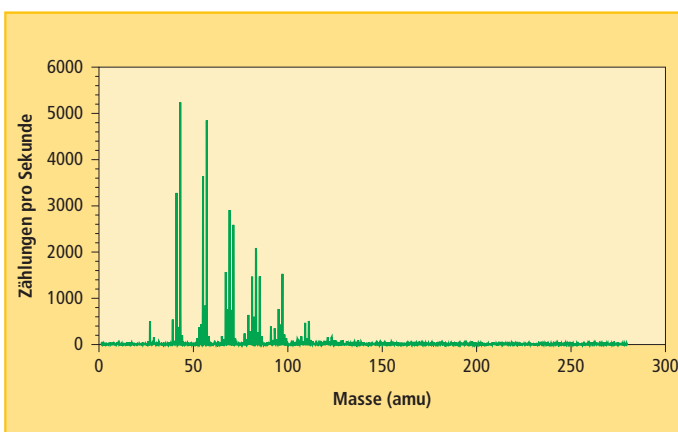


Abb. 3:
SSIMS, 0–300 amu,
einer thermisch
behandelten Paraffin-
wachsprobe

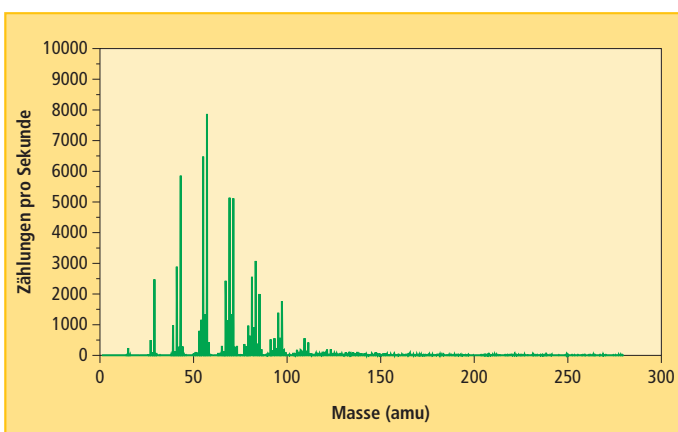


Abb. 4:
SSIMS, 0–300 amu,
einer thermisch behan-
delten mit Paraffinwachs
gefüllten NR-Probe