

1

Einleitung

Die Nutzung des Kautschuks hat mindestens eine Jahrhunderte alte, wenn nicht sogar eine Jahrtausende alte Tradition. Allerdings liegt der Beginn der großtechnischen industriellen Nutzung sowie die Entwicklung von Synthesekautschuken gerade einmal ein Jahrhundert zurück.

Bevor auf die näheren Einzelheiten eingegangen wird, erscheint es sinnvoll, zunächst einige häufig genannte Begriffe zu erklären.

Naturkautschuk ist ein elastischer Feststoff, der aus dem Saft eines tropischen Baumes, der *Hevea brasiliensis*, gewonnen wird. Durch eine spezielle Ritztechnik, dem so genannten Zapfen, wird zunächst eine weiße, milchähnliche Flüssigkeit erhalten, die sich an Luft langsam verfestigt und dabei verdunkelt. Der Ähnlichkeit zur Milch verdankt diese Flüssigkeit den Namen *Latex*. Der Name Kautschuk geht auf die indianische Bezeichnung „weinender Baum“ zurück. Vor allem die in Südamerika wild wachsenden Kautschukbäume bildeten insbesondere in den ersten Jahrzehnten des zwanzigsten Jahrhunderts die Basis aller Elastomererzeugnisse, bis der ostasiatische Plantagenkautschuk den überwiegend aus Brasilien stammenden Wildkautschuk verdrängte. Dazu gesellten sich im Laufe des zwanzigsten Jahrhunderts viele Spielarten neu entwickelter Synthesekautschuke.

Kautschuk ist elastisch, das heißt, er ist in der Lage, nach einer Verformung in gewissen Grenzen seine ursprüngliche Form wieder anzunehmen. Solche Stoffe bezeichnet man generell als *Elastomere*. Allerdings weist reiner Kautschuk, gleich ob Natur- oder Synthesekautschuk, nur eine begrenzte Elastizität auf. Er lässt sich mit vergleichsweise geringer Kraft überdehnen und demnach plastisch verformen. Außerdem wird Kautschuk bei Wärmeeinwirkung klebrig, bei Kälte jedoch so steif, dass er nur mit großen Kräften zu verformen ist. Aufgrund seines molekularen Aufbaus kann Kautschuk nicht wie ein Thermoplast durch Erwärmen aufgeschmolzen werden, vielmehr wird er bei zu großer Hitzeeinwirkung zersetzt.

Seine herausragenden Eigenschaften, insbesondere die hohe Gummielastizität, erhält Kautschuk erst durch die *Vernetzung*, bei der die Kautschukmoleküle in bestimmter Weise chemisch miteinander verbunden werden (vgl. Kapitel 3). Da dieser Vorgang in der Regel bei Temperaturen oberhalb von 100 °C abläuft, wird er

auch als *Vulkanisation* bezeichnet, die hierdurch erhaltenen Produkte heißen demnach *Vulkanisate*. Die Begriffe Elastomer, Vulkanisat und *Gummi* werden definitionsgemäß nur für vernetzten Kautschuk verwendet und sind somit ebenbürtig. (Im internationalen Sprachgebrauch bezeichnet man jedoch sowohl Kautschuk als auch Vulkanisate als „rubber“ oder „elastomers“.) Die deutsche Bezeichnung „Gummi“ beruht dabei auf der ursprünglichen und falschen Annahme, dass Latex identisch mit dem Pflanzensaft bestimmter Akazienarten sei, der als *Gummi arabicum* bezeichnet wird. Beim populären „Gummibaum“ (*Ficus elastica*) handelt es sich übrigens um eine Feigenart, die Pflanze ist nicht mit der *Hevea brasiliensis* verwandt.

Gummierzeugnisse sind in der weit überwiegenden Mehrheit schwarz eingefärbt, da spezielle Ruße zur Erzielung guter mechanischer und dynamischer Eigenschaften eingesetzt werden. Bei weißen oder farbigen Gummierzeugnissen werden Kieselsäuren, Talkum, Kaolin, Kreide und dergleichen als Füllstoff verwendet. Man bezeichnet diese als *helle Füllstoffe*. Zudem werden bei der Verarbeitung Weichmacher verwendet, die nicht nur die Viskosität reduzieren, sondern im Verbund mit den Füllstoffen die Härte des Vulkanisats bestimmen oder die Kälteflexibilität verbessern. Neben Füllstoffen und Weichmachern sind noch Alterungsschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel und insbesondere die Chemikalien des Vulkanisationssystems in einer Kautschukmischung enthalten. Die Dosierung aller Komponenten wird additiv zu 100 Teilen Kautschuk berechnet und als *phr* (per hundred rubber) ausgedrückt.

■ 1.1 Historische Entwicklung

Das genaue Datum des ersten Kontakts mit Kautschuk bleibt im Dunkel der Vergangenheit verborgen. Die Einwohner Südamerikas verwendeten den Saft des Kautschukbaums, der *Hevea brasiliensis*, wahrscheinlich schon seit Urzeiten.

Während ihrer Reisen nach Südamerika (1495/1519) stießen der Entdecker Christoph Kolumbus und der Konquistador Hernán Cortez erstmals auf elastische Bälle, die bei den dortigen Einwohnern in Verwendung waren, maßen aber ihrer Entdeckung keine weitere Bedeutung bei. In Europa wurde das Interesse an Kautschuk aufgrund von Berichten des Astronomen und Geographen Charles-Marie de La Condamine und des Ingenieurs François Fresneau geweckt, die sich seit 1736 zur Vermessung von Meridianen in Südamerika aufhielten und dabei das Zapfen von Kautschukbäumen beobachteten. Aus der Rinde des später von Botanikern „*Hevea brasiliensis*“ genannten Baumes gewannen die Einwohner eine weiße, klebrige Flüssigkeit, die ihnen ermöglichte, verschiedene wasserdichte Gebrauchsgegenstände herzustellen. Aufgrund der äußerlichen Ähnlichkeit zu Milch (lateinisch

„lac“, spanisch „lacteo“: milchig sein) prägte de La Condamine die Bezeichnung *Latex* für den Pflanzensaft, der bis zu 40% Kautschuk enthält. Die einheimische Bezeichnung „caa ochu“ für weinender Baum wurde über das französische Wort caoutchouc zum heutigen Begriff *Kautschuk*. (In der Literatur finden sich auch weitere hiervon abweichende Schreibweisen.)

Der Verwendung dieses neuen Rohstoffs für die Herstellung wasserdichter Artikel wie Regenplanen oder Stiefel stand jedoch seine geringe Haltbarkeit entgegen. Problematisch war insbesondere der durch Zersetzungsprozesse in Naturlatex enthaltene Eiweiße entstehende Geruch. Um dieses Problem zu umgehen, wurde der Latex schließlich unmittelbar nach seiner Gewinnung über offenem Feuer getrocknet. Der Rauch diente dabei auch als Konservierungsmittel. Dieses Verfahren wird auch heute noch in abgewandelter Form bei der Gewinnung von Naturkautschuk angewendet; die erhaltenen Felle nennt man „*smoked sheets*“ (vgl. Abschnitt 5.2).

Der auf diese Weise erhaltene Kautschuk ließ sich zwar verschiffen, war aber für eine weitere Verarbeitung zu zäh. Somit waren Verarbeitung und Anwendung von Latex auf regionale Erzeugnisse beschränkt, oder man musste die zu beschichtenden Gegenstände auf die kostspielige und zeitaufwendige Reise nach Brasilien senden. Getreu der Devise „Wenn der Prophet nicht zum Berg kommt, dann muss der Berg zum Propheten kommen“ ließ beispielsweise der damalige König von Portugal im Jahr 1755 seine Reitstiefel nach Brasilien verschicken, um sie dort wasserfest beschichten zu lassen. Fresneau gelang es 1761, Kautschuk in Terpentin zu lösen. Die beiden Wissenschaftler Pierre-Joseph Macquer und L. A. M. Hérrisant stellten ab 1763 Formartikel aus in Terpentin gelöstem Kautschuk her, 1768 ersetzten sie Terpentin durch Ether. Sie bestrichen Wachsformen mit solchen Kautschuklösungen und konnten (nach Verdunsten des Lösungsmittels) durch Abschmelzen des Wachses die ersten Formartikel wie Schläuche oder Schuhe herstellen. Allerdings waren die Eigenschaften dieser Kautschukerzeugnisse völlig unzureichend, da das Verfahren der Vulkanisation noch nicht bekannt war. Die Produkte waren in der Wärme klebrig und verbreiteten hauptsächlich durch die bei der Verarbeitung verwendeten Lösungsmittel besonders im Sommer immer noch einen starken Geruch. Im Winter verhärteten die Produkte durch die einsetzende Kristallisation des Kautschuks. Es war jedoch immerhin möglich, die Gasdurchlässigkeit von Textilien durch Beschichtungen mit Kautschuk zu reduzieren. So konstruierte der Physikprofessor Jacques Alexandre César Charles aus mit Kautschuk beschichteter Seide 1783 den ersten Wasserstoffballon. Schließlich fand Antoine François De Fourcroy 1791 heraus, dass sich Latex durch Zugabe vom Alkalien stabilisieren ließ und somit für den Transport von Brasilien nach Europa haltbar gemacht werden konnte. Allerdings gelangte erst 1824 eine erste Lieferung derart stabilisierten Latex nach Europa.

Der Mechaniker Edward Nairne entdeckte 1770 die Möglichkeit, fehlerhafte Bleistiftzeichnungen durch Reiben mit Kautschuk anstelle des bisher benutzten Brotes

2.3.4 Elastomere

Elastomere besitzen stark verknäulte und weitmaschig vernetzte Kautschuk-Makromoleküle (Bild 2.18). Die Verknäulung erlaubt zwar eine relativ große Beweglichkeit, lässt jedoch im Vergleich zu Thermoplasten auch unter Wärmeeinwirkung eine merkliche plastische Verformung nur mit sehr hohem Kraftaufwand zu. Bei Entlastung streben die Makromoleküle von Kautschuken aufgrund ihrer Entropieelastizität wieder den ungeordneten, verknäulten Zustand an. Dieses Verhalten wird bei Elastomeren durch die relativ kurzen Vernetzungsbrücken, üblicherweise über eine Kette aus wenigen Schwefelatomen, signifikant verstärkt. Werden also Elastomere beispielsweise durch Zugbelastung gedehnt und damit die verknäulten und vernetzten Makromoleküle gestreckt, bewirken die Vernetzungsstellen sehr hohe Rückstellkräfte. Die Vernetzung ist also die wesentliche Voraussetzung für die gummielastischen Eigenschaften von Elastomeren. Daher muss die Formgebung der Elastomere grundsätzlich vor der Vernetzung erfolgen.

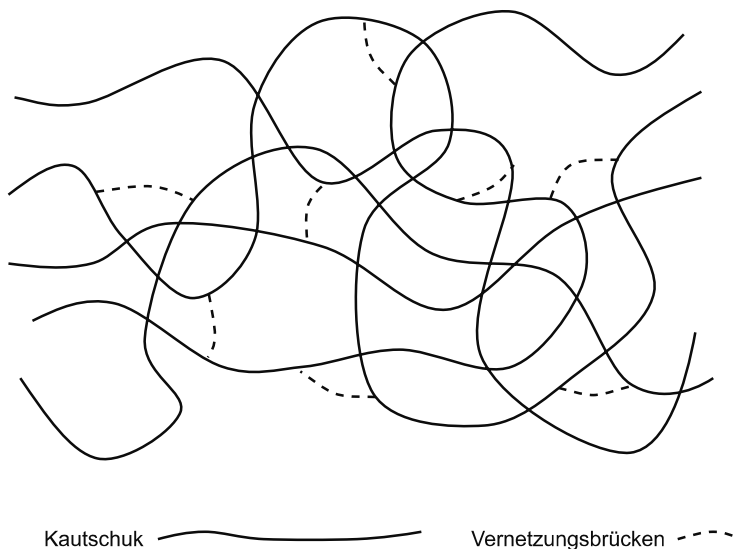


Bild 2.18 Verknäulte und weitmaschig vernetzte Makromoleküle von Elastomeren

Die mechanischen und dynamischen Eigenschaften sowie die Gebrauchstemperatur und die chemische Beständigkeit von Elastomeren werden vom jeweiligen Kautschuk bestimmt und lassen sich durch den Rezepturaufbau in bestimmten Grenzen variieren. So sind Dauergebrauchstemperaturen von rund 70 °C (Naturkautschuk) bis über 200 °C (Fluor- und Silikonkautschuke) möglich. Unterhalb ihres Gebrauchstemperaturbereichs, in der Regel weit unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser, sind Elastomere spröde und hart. Bei zu hoher Temperatur setzt rasche Oxidation und Zersetzung ein.

Thermoplast (Kurzbezeichnung)	Anwendungsbeispiele
Polytetrafluorethylen (PTFE)	thermisch und chemisch hoch beanspruchte Auskleidungen, Dichtungen sowie Beschichtungen
Polyphenylensulfid (PPS)	thermisch und chemisch hoch beanspruchte Präzisionsteile für Kfz-Zündsysteme, Ventile und Pumpen
Polyaryletherketone (PAEK)	thermisch und chemisch hoch beanspruchte Teile in der Luft- und Raumfahrt
Polyimide (PI)	thermisch und chemisch hoch beanspruchte Dichtungen und Beschichtungen für die Luft- und Raumfahrt, Ventile, Formteile in der Elektroindustrie

2.3.6 Thermoplastische Elastomere

Thermoplastische Elastomere weisen im Gebrauchstemperaturbereich gummielastisches Verhalten auf, obwohl keine chemischen Vernetzungen wie bei Elastomeren vorliegen. Die elastischen Eigenschaften beruhen also auf rein physikalischen Wechselwirkungen. Gleichzeitig sind thermoplastische Elastomere wie Thermoplaste formbar. Man kann dieses Verhalten entweder durch Blends aus Thermoplasten und Elastomeren oder durch Copolymerisation erzielen. In beiden Fällen erhält man Zweiphasensysteme, in denen harte, kettenförmige Segmente mit hoher Glas-temperatur und Kristallisationsneigung mit weichen, kautschukartig vernetzten Bereichen mit niedriger Glas-temperatur kombiniert sind (Bild 2.20).

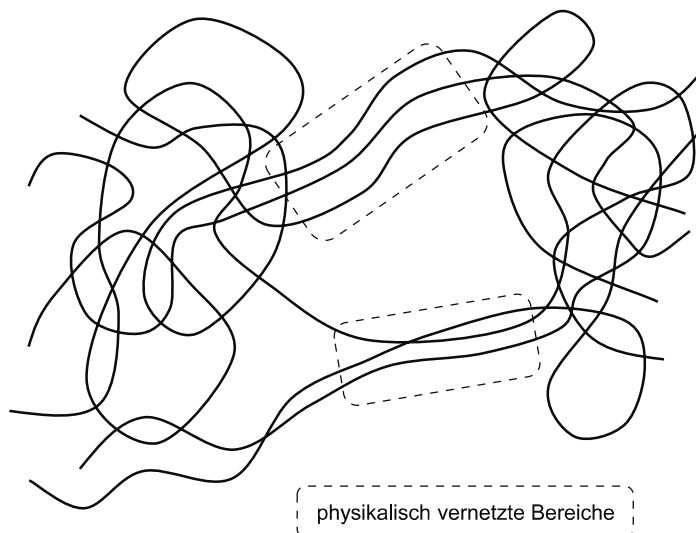


Bild 2.20 Vereinfachte Darstellung der Struktur thermoplastischer Elastomere

Je nach Monomer und Reaktionsbedingungen werden beispielsweise Strukturen der Form AAA-BBB-AAA (SBS, SEBS) erzielt, oder aber auch Produkte mit statistisch verteilten Segmenten (vgl. Bild 2.5 und Kapitel 6).

Bei Wärmeeinwirkung schmelzen die thermoplastischen Segmente und ermöglichen dadurch die thermoplastische Verarbeitung, gleichzeitig verleihen die vernetzten Bereiche diesen Materialien im Gebrauchstemperaturbereich gummielastische Eigenschaften. Allerdings schränken die thermoplastischen Segmente die Wärmebeständigkeit und die dynamische Belastbarkeit gegenüber vernetzten Elastomeren ein, auch ist die bleibende Verformung grundsätzlich höher (Druckverformungsrest). Moderne thermoplastische Elastomere auf Basis von Polyurethan erreichen mittlerweile auch Einsatztemperaturen von bis zu 150 °C.

Auch bei thermoplastischen Elastomeren ist der chemische Aufbau entscheidend für das Eigenschaftsspektrum. In Abhängigkeit von Polymer und Lösungsmittel zeigen sie geringe bis starke Quellung oder lassen sich sogar auflösen. Produkte auf Basis von Polyurethanen besitzen einen hohen Widerstand gegen Verschleiß und eine gute Beständigkeit gegenüber Ölen und nicht aromatischen sowie nicht halogenierten Lösungsmitteln, allerdings sind sie je nach Aufbau wiederum hydrolyseempfindlich.

Aufgrund des wirtschaftlichen Fertigungsverfahrens haben thermoplastische Elastomere in vielen Anwendungsbereichen bereits konventionelle Elastomere verdrängt. Die wichtigsten Produkte sind in Kapitel 6 beschrieben.

2.3.7 Duroplaste

Duroplaste bestehen aus engmaschig vernetzten Makromolekülen, die aufgrund ihrer stark reduzierten Beweglichkeit nicht mehr plastisch formbar sind (Bild 2.21). Sie besitzen im Gegensatz zu Elastomeren auch keinen Glasübergangsbereich. Solche dichten Netzwerke entstehen durch Polyaddition oder Polykondensation, die Zahl der auf diese Weise erzeugten Vernetzungsstellen ist wesentlich höher als bei den flexiblen schwefel- oder peroxidvernetzten Elastomeren. Wie alle vernetzten Polymere lassen sich auch Duroplaste nicht schmelzen und zersetzen sich bei zu großer Wärmeeinwirkung.

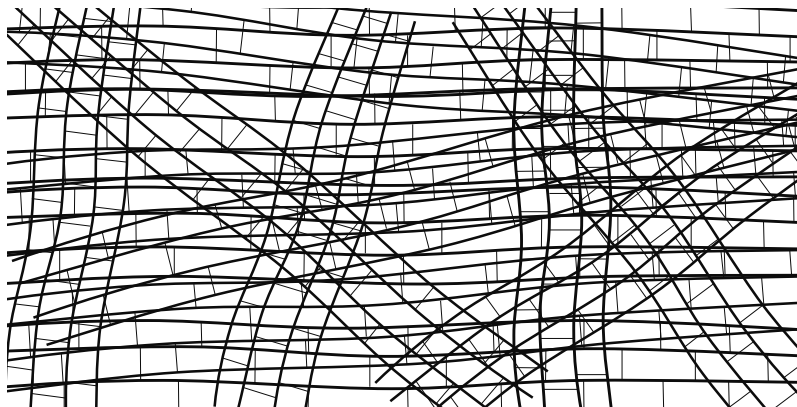


Bild 2.21 Engmaschig und dreidimensional vernetzte Makromoleküle von Duroplasten

Die Vernetzungsreaktion setzt in vielen Fällen schon bei Raumtemperatur ein und verläuft je nach Auswahl der Ausgangsstoffe mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die Formgebung muss somit ebenfalls vor der Vernetzung, die hier oft auch Härtung genannt wird, abgeschlossen sein. Daher werden die Ausgangsstoffe erst unmittelbar vor der Formgebung miteinander vermischt. So werden beispielsweise zur Herstellung von Polyurethanformteilen kombinierte Misch- und Austragseinheiten verwendet, in denen alle Komponenten unmittelbar vor der Formgebung zusammengeführt und dosiert werden. Auf diese Weise lassen sich, insbesondere aufgrund der im Vergleich zu Thermoplastschmelzen wesentlich geringeren Viskosität der Ausgangsstoffe, auch extrem großflächige Formteile herstellen, die sich unter anderem wegen des zu hohen erforderlichen Schließdrucks für das Werkzeug sowie zu langer Fließwege auf Basis von Thermoplasten nicht realisieren lassen.

Eine technisch immer bedeutender werdende Technologie ist die Herstellung von Duroplasten durch Vernetzung von Thermoplasten mit energiereichen Strahlen. So wird beispielsweise Polyethylen thermoplastisch zu Kabeln verarbeitet und anschließend mit Beta- oder Gammastrahlung zu einem Duroplast vernetzt, um das Schmelzen im Brandfall zu vermeiden.

Die hohe Vernetzungsdichte verleiht den Duroplasten gute chemische Beständigkeit, sie quellen nicht in Lösungsmitteln und sind somit auch nicht löslich. Allerdings werden insbesondere Aminoplaste, Phenoplaste, Epoxidharze und ungesättigte Polyesterharze von starken Säuren oder Laugen sowie von heißem Wasser angegriffen.

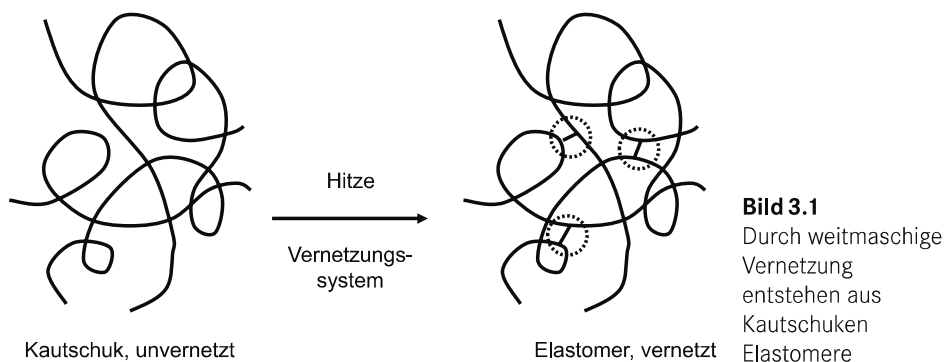
In der Regel haben Duroplaste auch eine sehr gute Wärmebeständigkeit, ihre Dauereinsatztemperatur kann 150 bis 200 °C erreichen. Wie bei Thermoplasten lassen sich die maximalen Einsatztemperaturen durch Einsatz von Glasfasern noch weiter erhöhen.

3

Die Vernetzung von Kautschuken zu Elastomeren

■ 3.1 Grundlagen

Elastomere bestehen aus weitmaschig vernetzten Kautschukmakromolekülen. Die *Vernetzung* bewirkt den Übergang vom plastischen zum elastischen Zustand und ist Voraussetzung für die gummielastischen Eigenschaften. Aufgrund der Vernetzungsbrücken zwischen den Kautschukmakromolekülen wird die durch das jeweilige Verarbeitungsverfahren erhaltene Form stabilisiert. Gleichzeitig ist das auf diese Weise hergestellte Elastomer nun gummielastisch (Bild 3.1).



Im Vergleich zu Kautschukmakromolekülen bedarf es wesentlich größerer Kraft, um bei Elastomeren auch nur annähernd die gleiche Verformung zu erzielen. Die stark verknäulten Kautschukmakromoleküle besitzen zwar schon eine ausgeprägte *Entropieelastizität*, lassen sich mit genügend hohem Energieaufwand aber noch nahezu beliebig verformen. Ihre Rückstellkräfte sind jedoch deutlich geringer als die von Elastomeren, daher erfolgt die Formgebung immer vor der Vernetzung.

Nach gängiger Definition ziehen sich füllstofffreie Elastomere, die eine Minute bei Raumtemperatur auf doppelte Ausgangslänge gedehnt wurden, nach anschließender Entlastung wieder auf weniger als das 1,5-fache der Ausgangslänge zusammen. Durch Zusatz von geeigneten Füllstoffen lassen sich die Rückstellkräfte, insbeson-

dere bei Synthesekautschuken, noch erheblich verstärken. Die in der Praxis eingesetzten füllstoffhaltigen technischen Elastomere ziehen sich also nach einer Dehnbelastung nahezu vollständig wieder bis auf die Ausgangslänge zurück. Nach Dehnung um 100% liegt die verbleibende Dehnung in der Regel unterhalb von 2% (Bild 3.2).

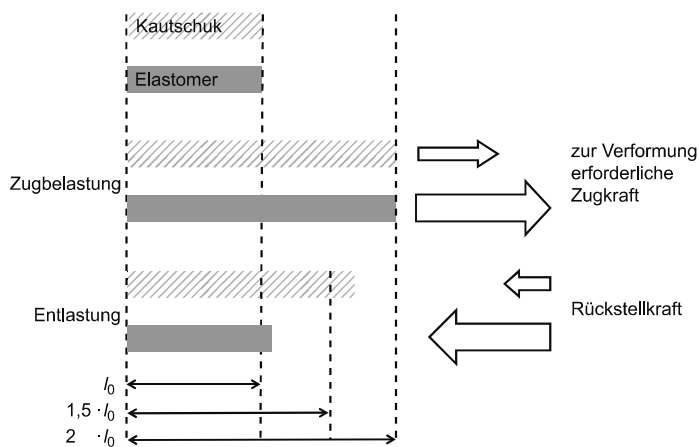


Bild 3.2
Schematischer Kräftevergleich bei Be- und Entlastung von Kautschuk und Elastomeren

Bei der Vernetzung werden die Polymerketten chemisch miteinander verbunden. Die Anzahl der Vernetzungsstellen (*Vernetzungsdichte*, *Vernetzungsgrad*) bestimmt die mechanischen Eigenschaften des Elastomers. Mit steigendem Vernetzungsgrad werden Härte, Spannungswert, Zugfestigkeit, Weiterreißwiderstand, Elastizität und dynamische Belastbarkeit zunächst erhöht. Dies gilt auch für die Kälteflexibilität, jedoch ist der Einfluss des Vernetzungsgrades hier nicht so ausgeprägt. Dagegen nehmen Bruchdehnung und bleibende Verformung mit steigender Vernetzungsdichte ab. Auch die Quellung in Kohlenwasserstoffen wird mit zunehmendem Vernetzungsgrad etwas verringert.

Allerdings verlaufen Zugfestigkeit, Elastizität und Weiterreißwiderstand jeweils durch ein Maximum, die Werte fallen mit weiter steigender Vernetzungsdichte wieder ab. Solche Vulkanisate werden schließlich lederartig und sind technisch unbrauchbar. Mit noch weiter steigendem Vernetzungsgrad steigen Spannungswert und Zugfestigkeit nach Durchlaufen eines Minimums wieder an. Schließlich tritt ein duroplastischer Charakter zutage. Die Produkte verspröden und werden stahlelastisch (Hartgummi), wobei die Zugfestigkeit Werte weit über der von Weichgummi annimmt.

Der für einen bestimmten Artikel optimale Vernetzungsgrad ist meistens ein empirisch (durch Versuche) ermittelter Kompromiss. Eine geringfügige Übervernetzung wirkt sich vorteilhaft auf Druckverformungsrest, dynamische Dämpfung (Hysterese, vgl. Abschnitt 4.2), Elastizität und Kälteflexibilität aus, die Quellung in Kohlenwasserstoffen wird etwas verringert. Allerdings führt eine Übervernetzung bei Naturkautschuk und Butylkautschuk wieder zur Kettenspaltung und damit zum

Die Bilder 5.1 bis 5.10 dokumentieren die Gewinnung und Aufarbeitung von Naturlatex (mit freundlicher Genehmigung durch Fa. Weber & Schaer GmbH & Co. KG, Hamburg).



Bild 5.1
Halbspiralschnitt an der Rinde einer *Hevea brasiliensis*



Bild 5.2
Latexfluss am frisch angeschnittenen Baum

■ 5.18 Norbonenkautschuk, NOR

Allgemeines

Die Polymerisation von Norbonen führt zu einem bei Raumtemperatur festen Material mit einer Glasübergangstemperatur von $+35\text{ °C}$. Norbonenkautschuk (NOR) hat eine sehr hohe Molmasse und kann daher hohe Mengen an Füllstoffen und Weichmachern aufnehmen. Dies wird ausgenutzt, um mittels hoher Anteile an Weichmachern die Kälteflexibilität zu verbessern. NOR kann mit Schwefel und mit Peroxiden vulkanisiert werden und wird entweder als Pulver oder als Masterbatch mit Weichmachern angeboten, um die Verarbeitung auf üblichen Maschinen der Kautschukindustrie zu erleichtern.

Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Polynorbonen-Elastomeren übertreffen auch bei hohen Anteilen Weichmacher (100 bis 200 phr) die von Elastomeren auf Basis von Dienkautschuken. Aufgrund der enthaltenen Doppelbindungen haben Polynorbonen-Elastomere allerdings eine schlechte Witterungs- und Ozonbeständigkeit und erfordern den Zusatz von Alterungs- und Ozonschutzmitteln oder Blends mit etwa 25 phr EPDM. Die maximale Einsatztemperatur beträgt etwa 80 °C . NOR kann bei entsprechend hoher Weichmacherdosierung bis -30 °C eingesetzt werden.

NOR-Elastomere weisen eine hohe Dämpfung auf, sie bleibt über eine weite Temperaturspanne nahezu gleich.

Sie sind beständig gegen verdünnte Säuren und Laugen und Alkohol, jedoch nicht gegen Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone.

Anwendungsgebiete

Aufgrund der hohen Aufnahmefähigkeit von Füllstoffen und Weichmachern findet NOR bei Produkten mit sehr niedriger Härte Anwendung, die trotzdem noch über gute Festigkeit oder über gute Dämpfung verfügen sollen. Ein typisches Anwendungsgebiet sind weiche Papiereinzugswalzen für Kopierer sowie Schwingungsdämpfer und Schockabsorber in Schuhwerk und Sportgeräten. Vulkanisate aus Norbonenkautschuk haben stellenweise auch Dichtungen und Profile aus Moosgummi verdrängt, da sie auch bei niedriger Härte einen guten Druckverformungsrest aufweisen. NOR wird auch zur Herstellung sehr weicher Walzenbeschichtungen verwendet.

6.2.2 Thermoplastische Elastomere auf Basis Polyetherester (TPC)

Zusammensetzung:

- harte Phase: teilkristallines Polybutylenterephthalat (PBT)
- weiche Phase: langkettige Polyether (TPC-ET) oder Polyester (TPC-ES)

Mechanische Eigenschaften:

- Härte: 70 Shore A bis 80 Shore D
- hohe Festigkeit, Steifigkeit und Schlagzähigkeit
- gutes Rückstellvermögen
- gute Wechselbiegefestigkeit (bei geringen Auslenkungen)
- gute Tieftemperaturflexibilität
- bei hohen Dehnungen und Temperaturen Neigung zum Fließen

Einsatztemperaturen:

–100 bis +130 °C (bei geeigneter Stabilisierung kurzfristig bis 150 °C)

Chemische Beständigkeit:

- beständig gegen aliphatische Kohlenwasserstoffe, Treib- und Schmierstoffe
- unbeständig gegen starke Säuren und Laugen, Chlorkohlenwasserstoffe und Alkohole
- bei längerer Einwirkungsdauer hydrolyseempfindlich

Anwendungsbeispiele:

Faltenbälge, Luftansaugschläuche, Druckluftschläuche, Zahnräder, Konsumgüter-elektronik, Dachfolien, Walzenbezüge, Rollen und Reifen für niedrige Geschwindigkeiten

6.2.3 Unvernetzte (TPO) und vernetzte (TPV) thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis

Die Eigenschaften dieser Spezies sind in weiten Grenzen durch das Mengenverhältnis Polymer/Kautschuk, die Kautschukart und dessen Vernetzungsgrad steuerbar. Mit zunehmendem elastomeren Charakter (Vernetzung) steigen Flexibilität, Rückstellvermögen (günstigerer Druckverformungsrest) und Schlagfestigkeit – besonders in der Kälte – an, dagegen werden Härte und Festigkeit reduziert. Die Chemikalienbeständigkeit hängt von der Art und dem Anteil des verwendeten Elastomeren ab.

Tabelle 7.1 Einfluss verschiedener Bestandteile von Kautschukmischungen

	Verar- beitungs- verhalten	physika- lische Eigen- schaften	Tempe- raturbe- ständigkeit	Wetter-/ Ozon- bestän- digkeit	Medien- bestän- digkeit	Preis
Kautschuk	++	++	++	++	++	++
Füllstoffe	++	++	(+)	0/(+) ⁵	(+) ⁶	+
Weichmacher	++	++	(+) ⁴	0	(+) ⁷	+
Verarbeitungs- hilfsmittel	++	0	0	0	0	0
Alterungsschutz- mittel	(+) ¹	+ ³	(+)	++	0	(+)
Vernetzungs- system	+ ²	++	+	0	(+)	+

++ = großer Einfluss
 + = mittlerer Einfluss
 (+) = mäßiger Einfluss
 0 = kein Einfluss
¹ in bestimmten Fällen Wechselwirkung mit dem Vernetzungssystem
² je nach Zusammensetzung vorzeitige Vernetzung möglich (Anvulkanisation)
³ Ermüdungsbeständigkeit bei dynamischer Belastung
⁴ unterschiedliche Flüchtigkeit beeinflusst die Änderung der mechanischen Werte
⁵ Ruße absorbieren UV-Licht, daher sind rußgefüllte Elastomere nicht UV-empfindlich
⁶ geringere Quellung durch Verdünnungseffekt bei hohem Füllgrad
⁷ Konkurrenz zwischen Weichmacher und Quellungsmittel oder Extraktion des Weichmachers

■ 7.2 Vernetzungssysteme

Unvernetzter Kautschuk, gleich ob Natur- oder Synthetikautschuk, hat aufgrund der verknäulten Makromoleküle bereits elastische Eigenschaften, lässt sich aber noch plastisch verformen. Seine herausragende Gummielastizität erhält Kautschuk erst durch die weitmaschige chemische Vernetzung der Makromoleküle (vgl. Kapitel 3). Gleichzeitig erreichen mechanische und dynamische Eigenschaften nur durch die Vernetzung ein akzeptables Basisniveau, das durch weitere Mischungsbestandteile ausgebaut werden kann.

Da die Dienkautschuke mehr als drei Viertel der Gesamtmenge an verarbeitetem Kautschuk ausmachen, ist die Vulkanisation mit Schwefel und Beschleuniger naturgemäß die wichtigste Vernetzungsart. Aufgrund der zunehmenden Verbreitung gesättigter Kautschuke hat die Vernetzung mit Peroxiden ebenfalls einen hohen Stellenwert, sie wird zudem auch bei Dienkautschuken eingesetzt, um die Alterungsbeständigkeit und den Druckverformungsrest zu optimieren. Halogenhaltige Kautschuke lassen sich über Metalloxide vernetzen. Daneben sind, insbesondere

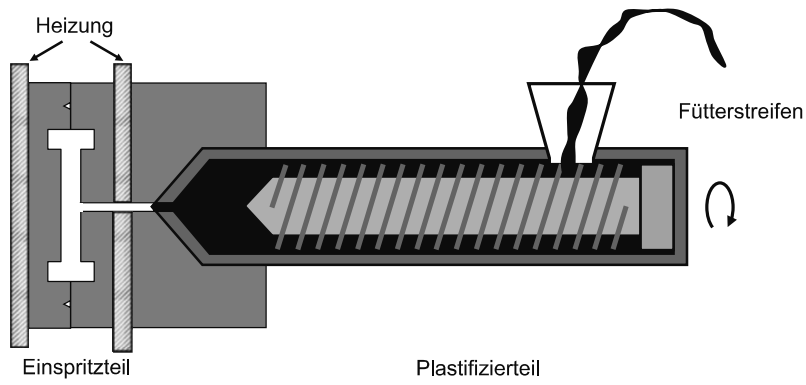


Bild 8.14a: Spritzgießen von Elastomerformteilen: Einziehen und Plastifizieren

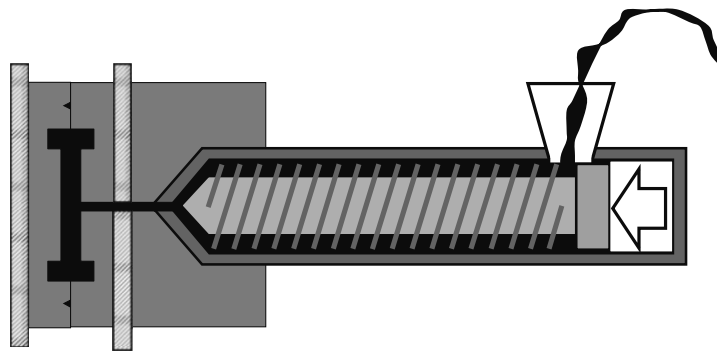


Bild 8.14b: Spritzgießen von Elastomerformteilen: Einspritzen in das Werkzeug

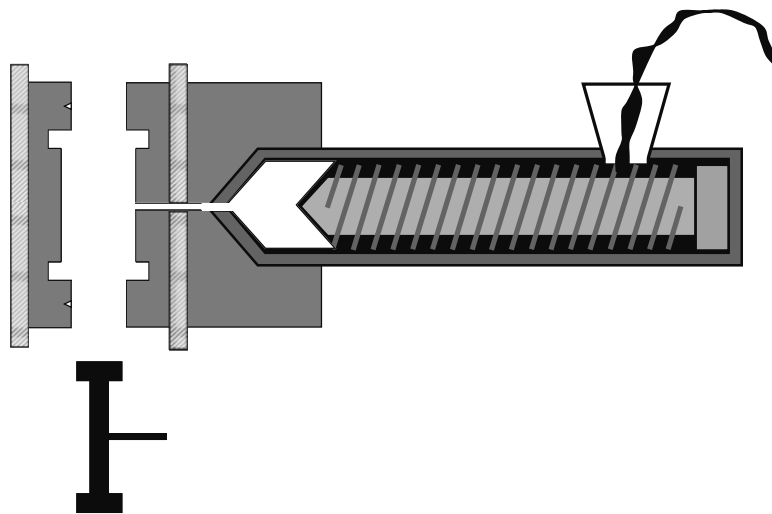


Bild 8.14c: Spritzgießen von Elastomerformteilen: Auswerfen des vulkanisierten Formteils

9

Prüfung von Kautschukmischungen und Elastomeren

Die Herstellung von Elastomeren mit spezifischen Eigenschaften aus einer Vielzahl von Komponenten ist keineswegs trivial. Neben der Auswahl der Kautschuke und Mischungsbestandteile hat auch die Verarbeitung entscheidenden Einfluss auf das Eigenschaftsbild des fertigen Elastomers. Um zu prüfen, ob der hergestellte Werkstoff für die angedachte Funktion in der Tat einsetzbar ist, wurden eine Reihe spezieller, auf das entropie-elastische Verhalten von Elastomeren abgestimmte Prüfungen entwickelt. Zudem erfordert die Zähigkeit der noch unvulkanisierten, aber bereits vulkanisationsfähigen Kautschukmischungen eine Bewertung hinsichtlich der Eignung für die durch die Geometrie der Fertigartikel festgelegten Verarbeitungs- und Vulkanisationsverfahren.

Im Folgenden ist eine Auswahl wichtiger Prüfmethoden vorgestellt. Für Details zu Prüfkörpern und Prüfbedingungen wird auf die entsprechenden internationalen Normen (bevorzugt ISO) verwiesen, ansonsten auf die jeweilige DIN-Norm. In vielen Fällen wurden ISO-Normen als DIN ISO oder DIN EN ISO national angepasst.

Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Mischungsentwicklung im Gegensatz zur Fertigung oft Misch- und Formmaschinen mit kleineren Volumina und daher einem besseren Verhältnissen von Oberfläche zu Volumen verwendet werden. Bis zu einer gewissen Untergrenze sind Labormischungen dadurch oft homogener und werden durch die effektivere Kühlung thermisch weniger belastet. Dadurch resultieren in der Regel etwas bessere Prüfwerte für die im Labor hergestellten Elastomere. Weiterhin beziehen sich Materialspezifikationen in der Industrie oft auf Prüfungen an Proben, die aus dem Fertigteil, etwa durch Stanzen, herausgearbeitet werden. Diese zeigen üblicherweise Nachteile gegenüber Prüfkörpern, die im Labor unter idealisierten Bedingungen hergestellt wurden. Daraus folgt, dass zur Erfüllung technischer Spezifikationen die im Labor hergestellten Proben immer etwas bessere Werte als gefordert aufweisen müssen.

■ 9.1 Rheologische Prüfungen

9.1.1 Mooney-Viskosität und Mooney-Relaxation (DIN 53523, ISO 289)

Kautschuke und Kautschukmischungen setzen der Verarbeitung aufgrund ihres visko-elastischen Verhaltens einen Widerstand entgegen. Ursache sind intramolekulare Kräfte bei der Scherung der einzelnen Schichten. Dieser Widerstand wird als Zähigkeit oder (Scher-)Viskosität η bezeichnet (vgl. Abschnitt 2.3.2).

Die Viskosität von Kautschuken und Kautschukmischungen lässt sich direkt aus der Kraft, die sie ihrer Verarbeitung entgegensetzen, bestimmen. Im *Scherscheibenviskosimeter nach Mooney* wird dazu ein Rotor in einer beheizbaren Kammer oben und unten mit Probensubstanz umschlossen und in Bewegung gesetzt. Die Flächen der Prüfkammer sowie des Rotors sind strukturiert, um Gleiteffekte zu vermeiden (Bilder 9.1, 9.2 und 9.3). Die Prüftemperatur beträgt in der Regel 100 °C. Nach einer Minute Aufwärmzeit wird die Scheibe in Rotation versetzt, die Umlaufgeschwindigkeit beträgt zwei Umdrehungen pro Minute. Das nach vier Minuten gemessene Drehmoment entspricht der jeweiligen *Mooney-Viskosität*, sie wird in Mooney-Einheiten (ME) ausgedrückt (Bild 9.4).

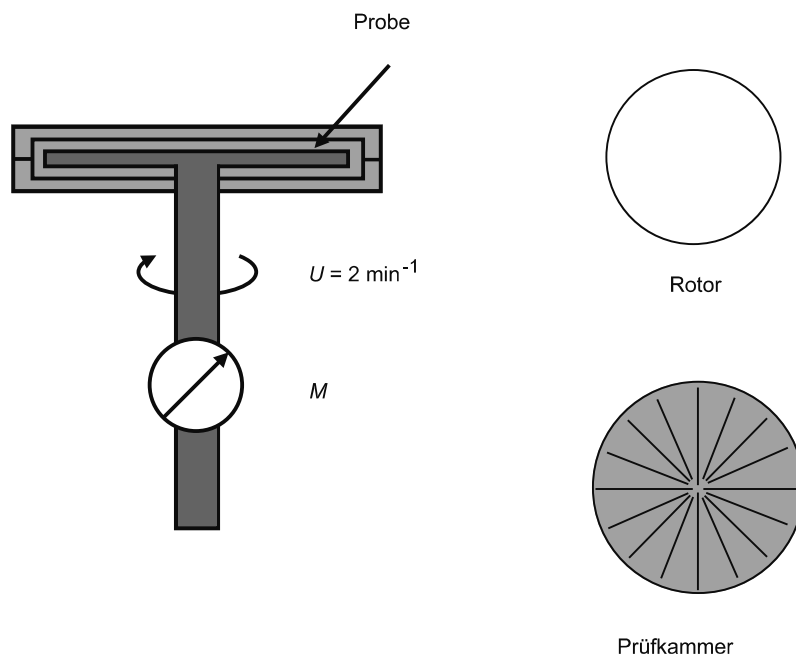


Bild 9.1 Schematische Darstellung des Scherscheibenviskosimeters