

Kautschuk-elastische Eigenschaften von Äthylen/Propylen-Copolymeren*

388

DK 678.742.2-134.23:678.01

Einleitung

In den letzten Jahren ist das Synthesekautschuk-Gebiet um neue Elastomer-Typen bereichert worden, die im Vergleich zu früher bekannten Typen Verbesserungen gewisser mechanischer und elastischer Eigenschaften der Endprodukte bewirken. Neben der Synthese von besonderen Kautschuk-Typen, die sich wegen ihrer Stabilität bei hohen Temperaturen für Spezialanwendungen eignen, ist die Herstellung von sterisch geordneten Diolefin-Polymeren mit hoher sterischer Reinheit gelungen, z. B. von cis-1,4-Polyisopren (synthetischer Naturkautschuk), von trans-1,4-Polyisopren und den vier reinen Stereo-Isomeren des Polybutadiens (cis-1,4-, trans-1,4-, isotaktisches 1,2- und syndiotaktisches 1,2-) [1].

Auf dem Gebiet der vollständig oder weitgehend gesättigten Elastomeren hat der neue anionisch koordinierte Polymerisations-Prozess [2] die Gewinnung neuer linearer, Kopf-Schwanz-verknüpfter Hochpolymerer von α -Olefinen (Propylen, Buten-1, Hexen-1) ermöglicht, die zwar eine große Regelmäßigkeit in der chemischen Struktur, aber auch sterische Unregelmäßigkeiten aufweisen, die ihre amorphe Struktur bedingen (ataktische Polymere). Sie können durch geeignete Vernetzungs-Prozesse [3] in Elastomere umgewandelt werden. Die dynamischen Eigenschaften der aus reinen Homopolymeren erhaltenen Elastomeren sind jedoch nicht sonderlich günstig, da ihre Einfrier-Temperatur recht hoch liegt, und da ihre Hauptkette wegen der

zahlreichen Seitengruppen, die die Rotation um die C-C-Bindungen sterisch behindern, nur begrenzte Biegsamkeit aufweist.

Die Copolymeren des Äthylens mit α -Olefinen liefern dagegen infolge der geringen Anzahl von Seitengruppen eine große Vielfalt von Elastomeren mit ausgezeichneten mechanischen und dynamischen Eigenschaften, mit guter Beständigkeit gegen Chemikalien und gegen abbauend wirkende Faktoren.

Der Grundgedanke, der die Forschungsarbeiten zur Entdeckung von Elastomeren mit guten Eigenschaften geleitet hat, war der, eine lineare Polyäthylen-Kette zu synthetisieren, in der ein Teil der Wasserstoff-Atome in statistischer Weise durch unpolare Gruppen substituiert ist. Die Verteilung dieser Gruppen längs der Kette und ihre relative Konzentration müssen zumindest ausreichen, um die Kristallisation der aus Reihen von Methylengruppen bestehenden Kettenabschnitte zu verhindern, so daß das gebildete Copolymer vollständig amorph ist.

Das freie Makromolekül des linearen Polyäthylens besitzt nämlich eine ausgezeichnete Biegsamkeit. Diese ist im wesentlichen durch die geringe Energieschwelle bedingt, die die Rotation um die CH₂-CH₂-Bindungen gestattet, sowie durch die Leichtigkeit der Coexistenz der verschiedenen, durch nur kleine Energie-Unterschiede charakterisierten räumlichen Anordnungen.

Eine andere, außerordentlich wichtige Eigenschaft der Polyäthylenketten ist ihre niedere Einfrier-Temperatur (gemäß statischen Messungen unterhalb von -100°C).

Geht man von linearen Polyäthylen-Ketten aus, um Elastomere mit guten Eigenschaften zu erhalten, muß man folglich diese Ketten durch Substituenten modifizieren, die einerseits die Tendenz zur Kristallisation vermindern und andererseits nur eine möglichst kleine Erhöhung der Einfrier-Temperatur hervorrufen.

Die statistische Substitution der Wasserstoff-Atome der Polyäthylen-Kette durch unpolare Substituenten kann nur durch Katalysatoren bewirkt werden, die eine statistische Copolymerisation zwischen Äthylen und den diese Substituenten enthaltenden Monomeren, z. B. α -Olefinen, gestatten.

Die homogenen Copolymeren von Äthylen mit α -Olefinen, die durch nicht stereospezifische anionisch koordinierte Polymerisations-Prozesse gewonnen werden können, und die weniger als 75 Mol-% Äthylen enthalten, sind amorphe Produkte, deren Einfrier-Temperaturen von der Zusammensetzung abhängen und zwischen denen der beiden Homopolymeren liegen. Diese Copolymeren stellen ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Elastomeren mit allgemeiner Anwendbarkeit dar. Was die Herstellungs-Methoden dieser Copolymeren anbelangt, verweisen wir auf frühere Arbeiten zu diesem Thema [4].

In dieser Mitteilung wird insbesondere über die Eigenschaften der Äthylen/Propylen-Copolymeren und über die Methoden zu ihrer Umwandlung in Vulkanisate berichtet.

Visko-elastische Eigenschaften

Das visko-elastische Verhalten der Äthylen/ α -Olefin-Copolymeren mit hohem Molekulargewicht (> 100000) ähnelt in seinen wesentlichen Merkmalen dem von anderen amorphen, vollständig linearen Hochpolymeren im Gebiet oberhalb ihrer Einfrier-Temperatur.

Die Parameter, die den größten Einfluß auf die visko-elastischen Eigenschaften der Copolymeren besitzen, sind das mittlere Molekulargewicht, die Molekulargewichts-Verteilung, die mittlere Zusammensetzung und deren Gleichförmigkeit. Die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung kann mittels Lösungsmittel-Fraktionierung bestimmt

* Vortrag, gehalten auf der Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft 1960, 4.-8. Oktober in West-Berlin. Referat siehe Kautschuk u. Gummi 13 (1960), S. WT 220.

Professor Giulio Natta

Giulio Natta wurde am 26. Februar 1903 in Imperia (Italien) geboren. Er promovierte im Jahre 1924 am Mailänder Polytechnikum zum Chemie-Ingenieur.

Im Jahre 1933 wurde Professor Natta zum Ordinarius und Direktor des Institutes für Allgemeine Chemie der Universität Pavia berufen und hatte anschließend den Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Rom inne. Seit 1938 ist er Ordinarius und Direktor des Institutes für Industrielle Chemie des Polytechnikums in Mailand.

Zu Beginn seiner Laufbahn widmete er sich der Untersuchung der Struktur von festen Substanzen mit Hilfe von Röntgenstrahlen und Elektronenbeugung. Diese Methoden wurden von ihm zum Studium von Katalysatoren, anorganischen und organischen Verbindungen sowie Hochpolymeren angewendet. Auf dem Gebiet der organischen Groß-Synthese entwickelte er seit 1928 eigene Verfahren für die Synthese von Methanol und Formaldehyd, die industrielle Anwendung gefunden haben.

Im Jahre 1938 wandte sich Professor Natta dem Problem der Produktion von Synthesekautschuk in Italien zu und begann Untersuchungen über die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von α -Olefinen. 1941 begann er seine Arbeiten auf dem Gebiet der Oxosynthese, wobei er sich vorwiegend mit der Synthese von Säuren und Estern durch Carbonylierung von Acetylen befaßte.

Seine Untersuchungen über die stereospezifische Polymerisation nahmen im Jahre 1953 ihren Anfang und führten zur Entdeckung neuer Klassen von Polymeren aus Olefinen und anderen Monomeren sowie von linearen Copolymeren mit sterisch geordneter Struktur (z. B. isotaktisch, syndiotaktisch, diisotaktisch). Diese neuen Polymeren haben weite Anwendung auf dem Gebiet der thermoplastischen Kunststoffe, der Textilfasern und des Kautschuks gefunden.

Die wissenschaftliche und technische Aktivität von Professor Natta ist in etwa 370 Veröffentlichungen und mehr als 200 Patenten niedergelegt. Er ist Mitglied der italienischen Accademia Nazionale dei Lincei und des Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, Ehrenmitglied der Akademie der Wissenschaften von New York, der Akademie der Wissenschaften von Turin und der Gesellschaft der Österreichischen Chemiker.

werden [5]. Arbeitet man unter geeigneten Polymerisations-Bedingungen mit Katalysatoren, die nur eine Art von aktiven Zentren besitzen, kann man Polymere erhalten, deren Struktur eine begrenzte Dispersion aufweist. Der Einfluß dieser Dispersion auf die viskoelastischen Eigenschaften scheint nicht sehr bedeutsam zu sein, falls keine kristallisierbaren Ketten-Abschnitte vorliegen.

Vom mittleren Molekulargewicht und von dessen Verteilung hängt die Viskosität und damit auch die Verarbeitbarkeit der Polymeren ab. Copolymere mit hohem mittlerem Molekulargewicht (> 200000) sind schwer verarbeitbar, zumal sie durch die üblichen Abbau-Prozesse (z. B. längere Mastikation) praktisch nicht beeinflusst werden. Es hat sich daher als notwendig erwiesen, unmittelbar in der Polymerisations-Phase Copolymere mit mittlerem Molekulargewicht herzustellen, so daß mit Hilfe der normalerweise in der Gummi-Industrie üblichen Verfahren eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet ist und nach der Vulkanisation gute mechanische und elastische Eigenschaften erhalten werden.

Wie bereits erwähnt, beeinflusst die mittlere Zusammensetzung der Äthylen Propylen-Copolymeren hauptsächlich die dynamischen Eigenschaften der Elastomeren und deren Einfrier-Temperatur. Erhöht man den Gesamtgehalt an Äthylen im Copolymeren über die zur Verhinderung der Kristallisation zulässige Grenze hinaus, dann nimmt die Anzahl der aus Methylen-Gruppen aufgebauten Ketten-Abschnitte zu, womit eine Erhöhung der Biegsamkeit der Kette verbunden ist.

Diese Zunahme der Ketten-Biegsamkeit führt zu einer Verbesserung der dynamischen Eigenschaften der Elastomeren. Bei Copolymeren mit hohem Äthylen-Gehalt ist, unter sonst gleichen Bedingungen, die Rückprall-Elastizität bei Zimmertemperatur verbessert (Bild 1). Eine Eigenschaft, die ausschließlich von der mittleren Zusammensetzung der Copolymeren abhängig zu sein scheint, ist die Einfrier-Temperatur; diese Temperatur ist dilatometrisch [6] sowie durch Ermittlung der Temperatur bei minimaler Rückprall-Elastizität bestimmt worden. Die Beziehung zwischen der Temperatur bei minimaler Rückprall-Elastizität und der molaren Äthylen-Konzentration in den Copolymeren ist linear; sie wird in Bild 2 wiedergegeben. Eine analoge Beziehung gilt für Äthylen Buten-1-Copolymere (Bild 3).

Die visko-elastischen Daten der amorphen Polymeren können vorteilhaft durch das Studium der Spannungs-Relaxation in einem bestimmten Temperatur-Bereich festgestellt werden [7]. Diese Daten sind für den Fall eines Äthylen Propylen-Copolymeren mit einem Äthylen-Gehalt von 40 Mol-% in Bild 4 als Funktion des $\log E_r(t)$ von $\log t$ bei Temperaturen zwischen $+45$ und -60°C wiedergegeben. Aus diesem Diagramm ergibt sich, daß das Äthylen Propylen-Copolymere bei -60°C einen Relaxations-Modul von etwa $2 \cdot 10^9$ dyn cm^{-2} besitzt, d. h. daß dieser wesentlich geringer ist als die Modul-Werte im

(Glaszustand (im allgemeinen in der Größenordnung von $10^{10} \dots 10^{10,5}$ dyn cm^{-2}). Dies kann die extrem niederen Werte (um -100°C) der Versprödungs-Temperatur (brittle point) erklären.

Für viele amorphe Polymere können die vorstehend genannten Eigenschaften bekanntlich mittels einer einzigen Kurve für den Relaxa-

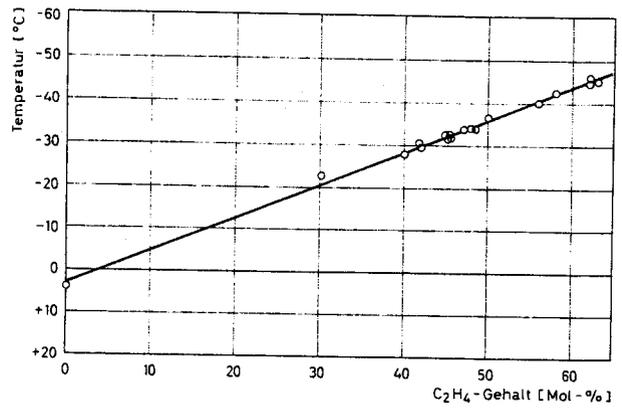


Bild 2. Temperatur bei minimaler Rückprall-Elastizität von Äthylen/Propylen-Copolymeren als Funktion ihres molaren Äthylen-Gehaltes

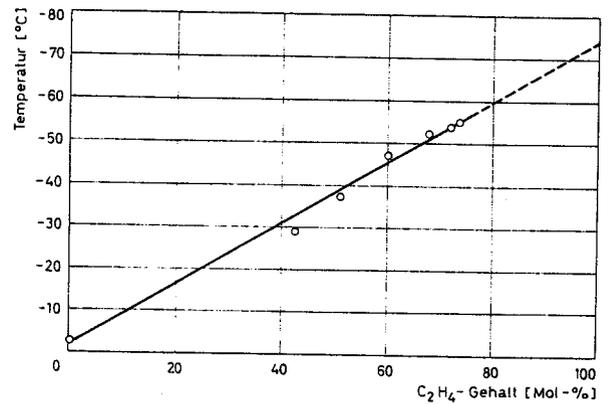


Bild 3. Temperatur bei minimaler Rückprall-Elastizität von Äthylen/Buten-1-Copolymeren als Funktion ihres molaren Äthylen-Gehaltes

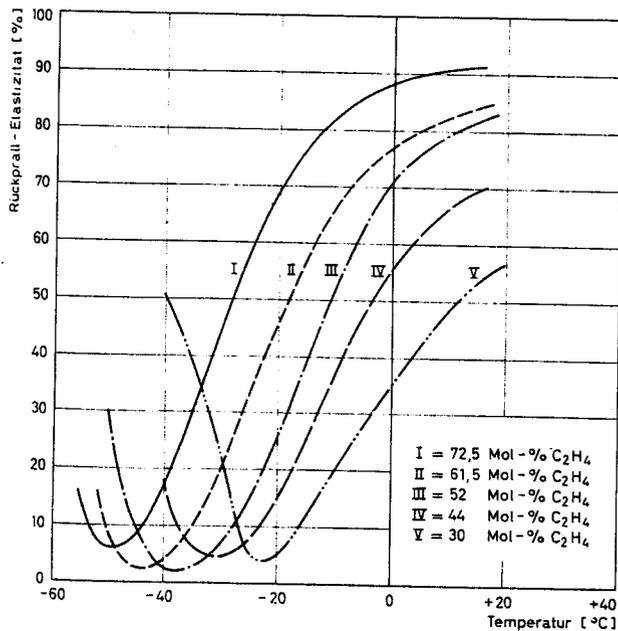


Bild 1. Rückprall-Elastizität von Äthylen/Propylen-Copolymeren mit verschiedenem Äthylen-Gehalt als Funktion der Temperatur

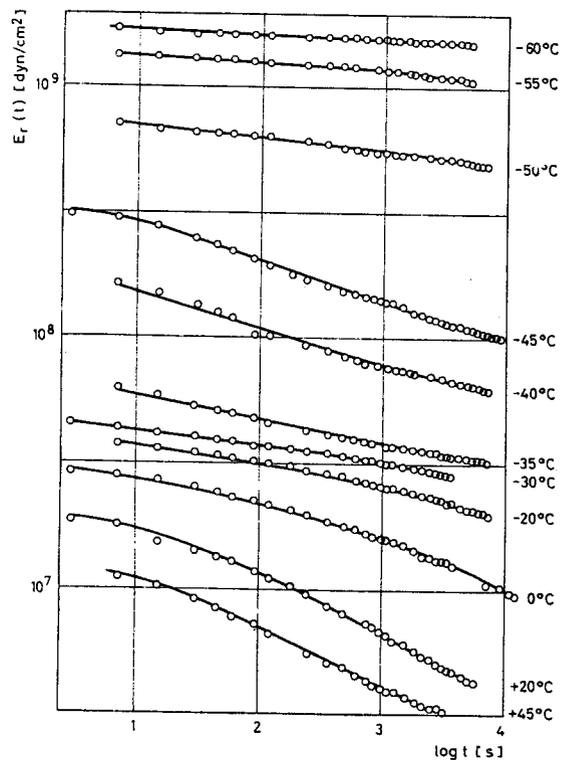


Bild 4. Relaxations-Modul eines Äthylen/Propylen-Copolymeren (40 Mol-% Äthylen) als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen

tions-Modul als Funktion der Zeit über einen großen Bereich dargestellt werden, falls ein Überlagern der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Kurven gemäß dem „Superpositions-Prinzip“ möglich ist. Dieses Prinzip ist nur für amorphe Polymere brauchbar; um es für Äthylen-Propylen-Copolymere anwenden zu können, muß man sicher sein, daß sich diese bezüglich ihrer Eigenschaften in dem gesamten untersuchten Temperatur-Bereich wie amorphe Polymere verhalten. Es ist bekannt, daß die Kristallisations-Werte von der für ihre Bestimmung benutzten Methode abhängen, und es ist möglich, daß ein Polymeres, das ein amorphes Röntgenspektrum zeigt, bei der Infrarot-Untersuchung Kristallinität erkennen läßt und umgekehrt [8], und im Gebiet geringer Kristallinität ist eine verschiedenartige Abhängigkeit auch für die mechanischen Eigenschaften vorzusehen.

Die bei verschiedenen Temperaturen an Copolymeren (unvulkanisiertes Material) durchgeführten Spannungs-Dehnungs-Messungen zeigen eine fortschreitende Zunahme des anfänglichen Elastizitäts-Moduls mit abnehmender Temperatur (Bild 5). Die Bruchdehnung bleibt auch bei einer tiefen Temperatur wie -60°C sehr hoch, was anzeigt, daß diese Temperatur noch

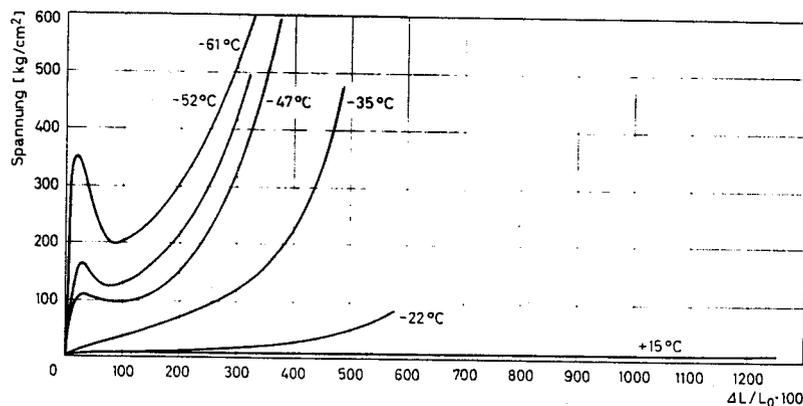


Bild 5. Spannungs/Dehnungs-Kurven von Äthylen/Propylen-Copolymeren (40 Mol-% Äthylen) bei verschiedenen Temperaturen

recht weit von der Versprödungs-Temperatur von Äthylen-Propylen-Copolymeren entfernt ist (wobei man auch die große Meß-Geschwindigkeit von 500 mm/min berücksichtigen muß).

Interessant ist auch der Anfangsteil der an Äthylen-Propylen-Copolymeren bei verschiedenen Geschwindigkeiten und Temperaturen aufgenommenen Spannungs/Dehnungs-Kurven. In Bild 6 wird die bei 0°C ermittelte Kurve wiedergegeben. Dividiert man die Spannungs- und den Dehnungs-Wert durch die Zug-Geschwindigkeit, dann erhält man die reduzierte Spannung (S_r) bzw. die reduzierte Deformation (γ_r). Auf diese Weise ist es möglich, die reduzierte Spannung als Funktion der reduzierten Deformation in einer einzigen Kurve darzustellen. In Bild 7 sind diese bei verschiedenen Temperaturen an dem gleichen wie für Bild 4 verwendeten Äthylen/Propylen-Copolymeren gemessenen Kurven wiedergegeben. Mit Hilfe bekannter Beziehungen [9] läßt sich aus diesen Kurven der Relaxations-Modul als Funktion der Zeit bei den entsprechenden Temperaturen ermitteln. Der Wert des auf diese Weise berechneten Relaxations-Moduls steht in gutem Einklang mit den experimentellen Werten von Bild 4.

Innerhalb bestimmter Grenzen hat die Verteilung in der Zusammensetzung der Äthylen/Propylen-Copolymeren keinen großen Einfluß auf die Änderung der Eigenschaften der Elastomeren. Aus unseren Versuchen ergab sich, daß Copolymere, die in ihrer makromolekularen Zusammensetzung um etwa 10% differieren, gut miteinander verträglich sind. Die Kurve für die Rückprall-Elastizität als Funktion der Temperatur eines Gemisches aus zwei homogenen Copolymeren zeigt z.B. einen Verlauf, der zwischen den Kurven der einzelnen Copolymeren liegt. Außerdem weist die Kurve der Rückprall-Elastizität des Gemisches ein einziges Minimum auf, im Gegensatz zu einer Kurve, die von einem Gemisch aus zwei nicht miteinander verträglichen Elastomeren erhalten wird. Ein Gemisch aus homogenen Copolymeren mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung liefert eine Kurve für die Rückprall-Elastizität, die zwar auch nur ein Minimum

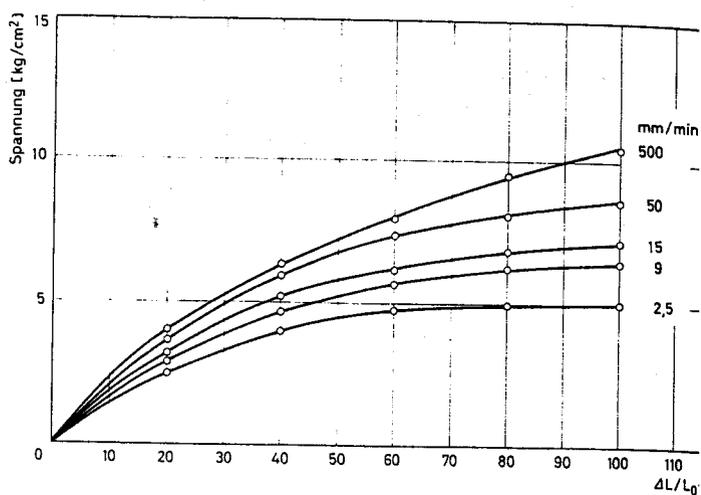


Bild 6. Anfangsteil der Spannungs/Dehnungs-Kurven eines Äthylen/Propylen-Copolymeren (40 Mol-% Äthylen) bei 0°C und verschiedenen Dehnungs-Geschwindigkeiten

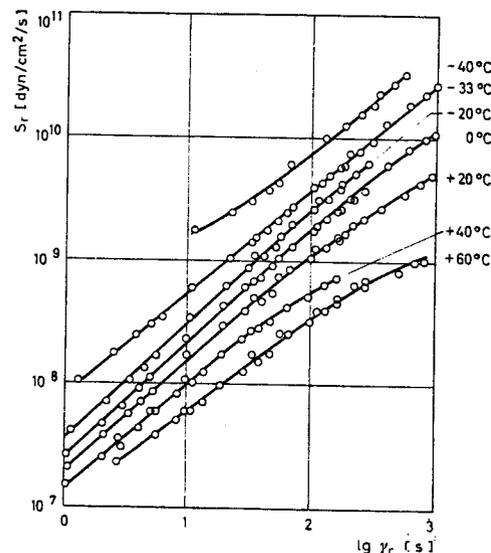


Bild 7. Reduzierte Spannung (S_r) als Funktion der reduzierten Deformation (γ_r) für Äthylen/Propylen-Copolymeren bei verschiedenen Temperaturen

aufweist, bei der aber dieses Minimum einen Wert hat, der höher als der Durchschnittswert ist.

Vulkanisation der Äthylen/Propylen-Copolymeren

In Anbetracht der im wesentlichen gesättigten Natur dieser Polymere trat als erstes Problem die Vulkanisation auf, da die traditionellen Vulkanisationsmittel für ungesättigte Polymere hier nicht verwendbar sind. Anfänglich dachten wir daran, mit den bei der Vernetzung von Polyäthylen angewendeten Methoden in entsprechender abgewandelter Form zu arbeiten. Als Beispiele seien die Vernetzung durch Chlorsulfonierung oder mittels Substanzen erwähnt, die unter geeigneten Bedingungen freie Radikale bilden. In der Folge haben wir neue Vernetzungs-Methoden ausgearbeitet, die Produkte mit besseren Eigenschaften ergaben. Wir wollen nun einige der von uns erzielten Vernetzungs-Methoden und die wichtigsten Merkmale der dabei erhaltenen Produkte schildern.

1) Vernetzung von chlorsulfonierten Äthylen/Propylen-Copolymeren

Die Vernetzung nach vorausgehender Chlorsulfonierung, die für die Fall von Polyäthylen bekannt ist, wurde von uns für die Äthylen/Propylen-Copolymeren [10] unter wesentlicher Abwandlung des Chlorsulfonierungs-Prozesses angewendet. Die Modifikation betraf insbesondere eine Verminderung der 25...30 Gew.-% Chlor, die zur Umwandlung von Polyäthylen in ein Elastomeres verwendet werden, auf ein Minimum von 2...3%, unter gleichzeitiger Einführung einer Ar

Tabelle I. **Eigenschaften von Vulkanisaten aus chlorsulfonierten Äthylen/Propylen-Copolymeren** Vulkanisation 30 min bei 150°C

Mischung für die Metalloxyd-Vulkanisation				Mischung für die Thioharnstoff-Vulkanisation			
		Teile				Teile	
	Chlorsulfoniertes Copolymeres	100		Chlorsulfoniertes Copolymeres	100		
	PbO	40		Thioharnstoff	10		
	Kolophonium	5		Kolophonium	2,5		
	2-Mercaptobenzothiazol	2					

Type	Chlor-Gehalt [%]	Schwefel-Gehalt [%]	[η]*	Metalloxyd-Vulkanisate					Thioharnstoff-Vulkanisate		
				ZerreiBfestigkeit [kg/cm ²]	Bruchdehnung [%]	Modul bei 200% [kg/cm ²]	Härte Shore A	Rückprall-Elastizität [%]	ZerreiBfestigkeit [kg/cm ²]	Bruchdehnung [%]	Modul bei 200% [kg/cm ²]
I	10,8	2,1	0,70	200	530	55	—	50	30	185	—
II	4,4	1,0	1,54	200	620	39	64	58	52	430	17
III	2,3	0,6	2,25	206	775	31	57	61	67	650	18

* „Intrinsic viscosity“ der chlorsulfonierten Copolymeren in Tetralin bei 135°C in cm³/g

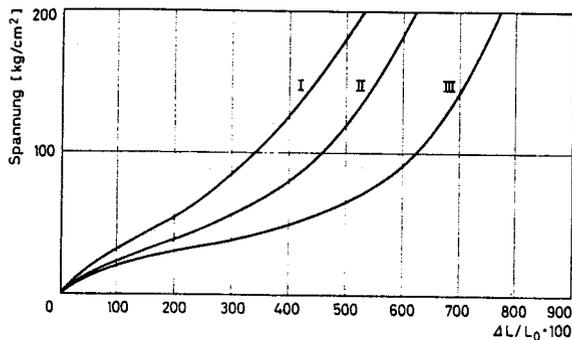


Bild 8. Spannungs/Dehnungs-Kurven von durch Metalloxyde vernetzten chlorsulfonierten Äthylen/Propylen-Copolymeren (Typen I, II, III von Tabelle I)

zahl von für eine gute Vulkanisation unerlässlichen Chlorsulfon-Gruppen. Dies wurde durch die folgenden Faktoren ermöglicht:

- Das Copolymeres ist vollständig amorph und erfordert folglich (im Gegensatz zu Polyäthylen) keinen hohen Grad an Unregelmäßigkeit, um in ein Elastomeres verwandelt zu werden.
- Sein Molekulargewicht ist im allgemeinen hoch, und daher kann die Anzahl der reaktiven Gruppen für die Vulkanisation niedrig gehalten werden.

Die Vulkanisation der chlorsulfonierten Äthylen/Propylen-Copolymeren erfolgt durch Salz-Bildung der Sulfon-Gruppen der Kette mit den Oxyden mehrwertiger Metalle oder mit organischen Radikalen, die mehr als eine salzbildende Funktion haben. In erster Linie werden auch ohne Zusatz von Verstärker-Füllstoffen Vulkanisate mit hoher ZerreiBfestigkeit erhalten.

Die chlorsulfonierten Copolymeren können, ebenso wie chlorsulfoniertes Polyäthylen, auch durch organische Radikale, die als Biradikale wirken (z.B. Chinon-Verbindungen), in Anwesenheit typischer Radikal-Initiatoren vulkanisiert werden.

Diese Vulkanisations-Systeme können auch gleichzeitig angewendet werden, wobei sie manchmal synergistische Wirkung haben.

In Tabelle I werden die wichtigsten Eigenschaften der Copolymeren mit abnehmendem Chlor- und Schwefel-Gehalt nach Vulkanisation sowohl durch Metalloxyde als auch durch Thioharnstoff angegeben. Man kann feststellen, daß die Zunahme im Chlor- und Schwefel-Gehalt bei den Metalloxyd-Vulkanisaten eine Abnahme der Rückprall-Elastizität, eine fortschreitende Zunahme des Moduls bei 200% (was wohl der größeren Anzahl von Brückenbindungen chemischer Natur als auch polarer Wechselwirkung zugeschrieben werden kann) und einen Rückgang der Bruchdehnung bewirkt. Die Chlor- und Schwefel-Gehalte wurden als Funktion der Molekulargewichte so gewählt, daß in jedem Fall eine praktisch vollständige Vulkanisation erreicht wird. Die Thioharnstoff-Vulkanisate weisen ungünstigere mechanische Eigenschaften auf.

Bild 8 gibt die Spannungs/Dehnungs-Diagramme der in Tabelle I beschriebenen, durch Metalloxyd vernetzten chlorsulfonierten Äthylen/Propylen-Copolymeren wieder.

2) Vernetzung von Äthylen/Propylen-Copolymeren durch organische Peroxyde

Die Anwendung dieses Systems auf die Äthylen/Propylen-Copolymeren hat gute Ergebnisse geliefert, insbesondere mit Radikal-Initiatoren mit genügend hoher Zersetzung-Temperatur, im Gegensatz zu unseren Feststellungen hinsichtlich der Homopolymeren von Propylen. Das amorphe Polypropylen neigt nämlich unter diesen Reaktions-Bedingungen mehr zum Abbau als zur Vernetzung.

Die Vernetzung durch organische Peroxyde wurde von uns zum Studium der dynamischen Eigenschaften der verschiedenen Typen von Molekülketten benutzt, weil diese keine wesentlichen Veränderungen im dynamischen Verhalten der Polymeren verursachen [11]. Da die mechanischen Eigenschaften der auf diese Weise vulkanisierten Produkte nicht sehr gut sind, wurden geeignete Verstärker-Füllstoffe zugesetzt. In Bild 9 werden Spannungs/Dehnungs-Kurven von einigen

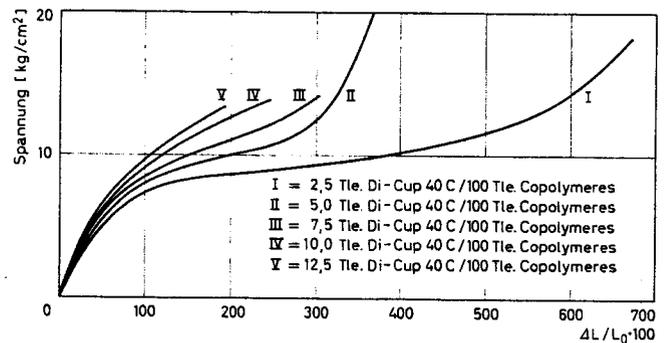


Bild 9. Spannungs/Dehnungs-Kurven von durch verschiedene Mengen Dicumylperoxyd vernetzten Äthylen/Propylen-Copolymeren (Di-Cup 40 C)

durch verschiedene Mengen Dicumylperoxyd (Di-Cup 40 C) vulkanisierten Äthylen/Propylen-Copolymeren wiedergegeben. Die Vernetzung kann auch durch andere Peroxyde, z.B. Benzoylperoxyd, eventuell unter Verdünnung mit inerten Füllstoffen, durchgeführt werden, wobei man jedoch ungünstige Ergebnisse erhält.

3) Vernetzung von Äthylen/Propylen-Copolymeren durch Radikal-Initiatoren und ungesättigte Verbindungen saurer Natur

Die bei der Vernetzung der Copolymeren allein durch organische Peroxyde erhaltenen Ergebnisse sind nicht ganz zufriedenstellend, wahrscheinlich auch wegen des kinetischen Verlaufs der Peroxyd-Zersetzung. Sie werden schlechter und nur wenig reproduzierbar, wenn die aus der Halbwertszeit des Initiator-Zerfalls bestimmbare Zersetzung-Temperatur abnimmt.

Bei unseren Untersuchungen über die Vernetzung von gesättigten Polymeren haben wir gefunden, daß die Verwendung gewisser ungesättigter Verbindungen die Vulkanisations-Wirkung der radikalischen Initiatoren regelt, wodurch gleichförmiger vulkanisierte Produkte und eine bessere Vernetzungs-Ausbeute erhalten werden. Dabei ist zu bemerken, daß Substanzen wie Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure, die in dieser Hinsicht besonders wirksam sind, bereits

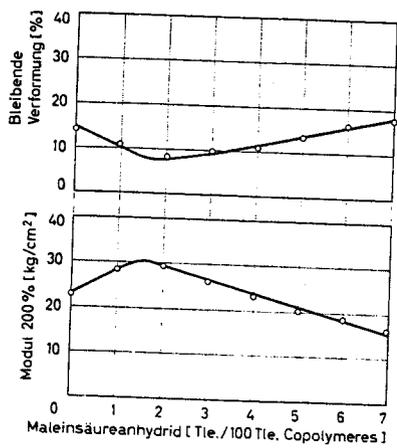


Bild 10.
Bleibende Dehnung und Modul bei 200% von durch 2 Gew.-Tle. Benzoylperoxyd und verschiedene Mengen Maleinsäureanhydrid vernetzten Äthylen/Propylen-Copolymeren

Tabelle II. Eigenschaften von durch Peroxyd und Maleinsäureanhydrid sowie verschiedenen Mengen Zinkoxyd vernetzten Äthylen/Propylen-Copolymeren Vulkanisation 45 min bei 160°C

Mischung		Teile						
Äthylen/Propylen-Copolymeres (Mol.-Gew. 275000)		100						
Benzoylperoxyd		2						
Maleinsäureanhydrid		7						
ZnO		verschieden						
ZnO [Tle.]	ZerreiBfestigkeit [kg/cm²]	Bruchdehnung [%]	Modul bei 300% [kg/cm²]	Härte Shore A	Rückprall. Elastizität bei 20°C [%]	Rückprall. Elastizität bei 90°C [%]	q_{m^x}	
0	38	465	22	49	64	70	4,5	
5	100	520	38	53	—	—	3,1	
10	115	515	49	55	69	81	3,1	
25	142	475	60	56	69	82	2,9	
50	160	460	76	—	66	80	2,7	

q_{m^x} = Gleichgewichts-Quellung in Benzol bei 35°C

Tabelle III. Eigenschaften von durch Peroxyde und ungesättigte Säuren bzw. Säureanhydride vernetzten Äthylen/Propylen-Copolymeren Vulkanisation 30 min bei 160°C

Mischung		Teile				
Äthylen/Propylen-Copolymeres (Mol.-Gew. 490000)		100				
Dibenzoylperoxyd		2				
Ungesättigte Verbindung		wie angegeben				
ZnO		20				
Ungesättigte Verbindung [Tle.]	ZerreiBfestigkeit [kg/cm²]	Bruchdehnung [%]	Modul bei 300% [kg/cm²]	Härte Shore A	Rückprall. Elastizität bei 20°C [%]	
—	75	660	32	51	72	
Maleinsäure	9	150	56	55	73	
Fumarsäure	9	95	47	52	72	
Itakonsäure	10,1	103	51	54	71	
Citrakonsäure	8,7	92	46	55	73	
Zimtsäure	11,5	90	54	—	73	
Crotonsäure	6,7	75	51	—	72	
Acrylsäure	11,2	95	45	52	71	

Tabelle IV. Eigenschaften von Vulkanisaten aus Äthylen/Propylen-Copolymeren mit aufgefropfter Maleinsäure Vulkanisation 30 min bei 160°C

Stearinsäure [Tle.]	Mischungen			Eigenschaften				
	ZnO [Tle.]	Dutrex R 55 [Tle.]	EPC-Ruß [Tle.]	ZerreiBfestigkeit [kg/cm²]	Bruchdehnung [%]	Modul bei 300% [kg/cm²]	Rückprall. Elastizität bei 20°C [%]	Härte Shore A
4	2,5	—	—	130	520	45	83	57
4	2,5	5	45	415	520	150	71	73
4	2,5	10	45	390	650	85	70	73
2	2,5	5	45	395	550	130	74	72
2	2,5	10	45	395	650	93	73	70

früher zur Modifizierung und Vulkanisation stark ungesättigte Elastomer-Typen Verwendung gefunden haben [12].

Insbesondere Maleinsäureanhydrid, kombiniert mit Benzoylperoxyd ruft eine Zunahme des Vernetzungs-Grades hervor, wie sich an der Erhöhung des Moduls und der Verminderung der bleibenden Dehnung ergibt (Bild 10).

Auch die mechanischen Eigenschaften werden verbessert, und der Quellungs-Grad im Gleichgewichtszustand nimmt ab. Aus Blick auf die Vernetzungs-Ausbeute bei einem Mol-Verhältnis gesättigte Verbindung/Radikal-Initiator von etwa 2 erhält; das eine stöchiometrische chemische Reaktion zwischen den beiden aktanten vermuten, die wahrscheinlich durch ein biradikalisches halten der Doppelbindungen des Maleinsäureanhydrids hervorgerufen wird, das bekanntlich allein nicht zur Polymerisation neigt.

Die mechanischen Eigenschaften der vernetzten Produkte werden noch zusätzlich verbessert, wenn man der Mischung neben dem radikal-Initiator und den ungesättigten sauren Verbindungen kleine Zinkoxyd-Mengen zusetzt. Diese Verbesserung ist wahrscheinlich auf die Bildung von Zink-Dicarbonsäure zurückzuführen, die durch auf die Kette des Copolymeren aufgepfropfte Dicarbonsäure verursacht wird. In Tabelle III sind die wichtigsten Eigenschaften von Vulkanisaten mit verschiedenem Zinkoxyd-Gehalt zusammengestellt. Die Verwendung von ungesättigten Säuren und Säureanhydride als Maleinsäure hat analoge Resultate geliefert, wie Tabelle III zeigt, in der Vulkanisate äquimolekulare Mengen dieser Reagenzien verglichen werden.

Die in diesen Reagenzien vorliegende Doppelbindung ist für diese von Vernetzung entscheidend, da gesättigte Verbindungen von gleichen Typs, wie z. B. Bernsteinsäure, keinerlei Verbesserungen im Vergleich zu einer Vernetzung durch Peroxyd allein hervorruft.

4) Vernetzung von Äthylen(Propylen-Copolymeren, die aufgefropfte ungesättigte Dicarbonsäure enthalten

Wie bereits im vorstehenden Kapitel erwähnt, ruft Zinkoxyd eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der vernetzten Copolymeren hervor. Demgemäß haben wir an die Möglichkeit gedacht, die Dicarbonsäure in einer getrennten Verfahrensstufe auf das Copolymer aufzupropfen und dann die Vulkanisation des Copolymeren durch Zugabe von Metalloxyden allein zu erreichen. Zunächst mußten wir für das Aufpfropfen des Monomeren die besten Bedingungen ermitteln sowie die Erfordernisse bezüglich der Verwendung einer Mindestmenge an Peroxyd, um ein gut vernetzbares Pflöpf-Copolymeres zu gewinnen.

Die besten Voraussetzungen für das Aufpfropfen sind Temperaturen von 180...220°C und Reaktionszeiten von weniger als 60 min; unter diesen Bedingungen zersetzt sich das organische Peroxyd vollständig. Die erforderlichen Peroxyd-Mengen sind sehr gering (0,6 Gew.-% Di-tert.-Butylperoxyd und 3 Gew.-Tle. Maleinsäure auf 100 Gew.-T

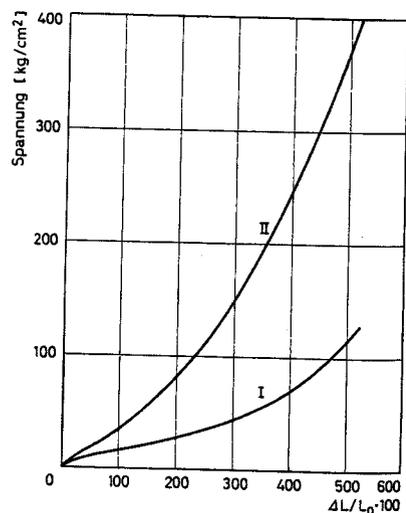


Bild 11. Spannungs/Dehnungs-Kurven von Vulkanisaten aus Äthylen/Propylen-Copolymeren mit aufgefropfter Maleinsäure (Kurve I ohne Füllstoff, Kurve II mit 45 Gew.-Tle EPC-Ruß)

Äthylen Propylen-Copolymeres). Das erhaltene Pfropf-Copolymeres ist mit kleinen Mengen Zinkoxyd (2,5...5 Gew.-Tle.) leicht vernetzbar. Außer Zinkoxyd muß der Mischung noch eine gewisse Menge an sauren Verbindungen zugesetzt werden, um eine Verzögerung der Vulkanisation zu erreichen, da sonst infolge einer sehr schnellen Vernetzungs-Reaktion die Gefahr der Anvulkanisation besteht.

Dem Pfropf-Copolymeren können Verstärker-Füllstoffe saurer Natur (Channel-Ruß, saure Silikate usw.) zugesetzt werden, wodurch sehr gute mechanische Eigenschaften erzielt werden (Tabelle IV). Bild 11 gibt Spannungs/Dehnungs-Kurven eines nicht gefüllten und eines mit Ruß gefüllten Vulkanisates wieder. Eine sehr interessante Eigenschaft

Tabelle V. Alterungsbeständigkeit der Vulkanisate aus dem Pfropf-Copolymeren Vulkanisation 30 min bei 160°C

Mischung	Teile	Eigenschaften nach Alterung von		
		vor der Alterung	70 h bei 150°C	288 h bei 150°C
Pfropf-Copolymeres	100			
Stearinsäure	2			
Dutrex R 55	5			
EPC-Ruß	45			
α -Phenyl- β -naphthylamin	2			
ZnO	2,5			
Zerreißfestigkeit	kg/cm ²	310	270	175
Bruchdehnung	%	600	530	460
Modul bei 300%	kg/cm ²	80	100	98
Harte Shore A		69	64	71
Rückprall-Elastizität bei 20°C	%	73	72	72

dieser Vulkanisate ist ihre große Alterungsbeständigkeit, wie sich aus Tabelle V ergibt, in der Prüf-Daten von sehr scharfen Alterungs-Bedingungen ausgesetzten Proben zusammengestellt sind.

5) Vernetzung von Äthylen/Propylen-Copolymeren durch polymerisierbare Monomere

Eine andere Vernetzungs-Reaktion für Äthylen Propylen-Copolymere, mit der wir gute Ergebnisse erzielten, ist die mit Monomeren, die nach radikalischem Mechanismus mit kleinen Mengen organischer Peroxyde polymerisierbar sind. Diese Methode besitzt eine gewisse Analogie zu der in Abschnitt 3 beschriebenen, da das polymerisierbare Monomere die Wirkung der Peroxyde modifiziert und sich auf die Ketten des Äthylen/Propylen-Copolymeren aufpfropfen kann.

Im Gegensatz zum Verhalten von Maleinsäureanhydrid und Maleinsäure bildet das polymerisierbare Monomere Ketten bestimmter Länge; falls diese Ketten auf einem anderen Makromolekül des Äthylen/Propylen-Copolymeren enden, entstehen Brückenbindungen. Die Verwendung von Monomeren mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung erhöht die Möglichkeit von Brückenbindungen, wodurch die Vernetzungs-Ausbeute erhöht wird.

Als Beispiele der von uns verwendeten, durch Radikal-Initiatoren leicht polymerisierbaren Monomeren nennen wir Styrol, Divinylbenzol und Acrylsäure. Die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate sind sehr interessant, da kein Verstärker-Füllstoff notwendig ist, um hohe Werte der Zerreißfestigkeit zu erhalten. Das polymerisierbare Monomere wirkt vor der Vernetzung wie ein nützlicher

Tabelle VI. Eigenschaften von durch Dicumylperoxyd (2 Tle.) und verschiedene Mengen an Divinylbenzol vernetzten Äthylen/Propylen-Copolymeren Vulkanisation 30 min bei 160°C

DVB* Gew.-Tle. je 100 Tle. Copolymeres	Zerreißfestigkeit [kg/cm ²]	Bruchdehnung [%]	Modul bei 100% [kg/cm ²]
—	32	600	13
10	58	500	16
20	115	450	33
40	135	450	37

* DVB = Mischung aus 60,5% Divinylbenzol, 15,4% Äthylvinylbenzol und 24,1% gesättigten araliphatischen Kohlenwasserstoffen

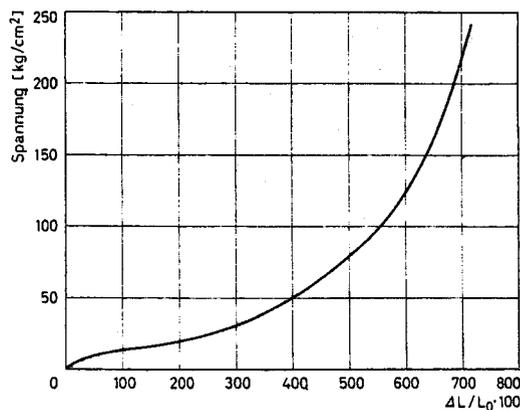


Bild 12. Spannungs/Dehnungs-Kurve eines durch Divinylbenzol in Gegenwart von Dicumylperoxyd vernetzten Äthylen/Propylen-Copolymeren

Weichmacher, dagegen nach der Vulkanisation wie ein aktiver Füllstoff. Falls das Monomere ein Kohlenwasserstoff ist, sind auch die elektrischen Eigenschaften der Vulkanisate sehr gut.

In Tabelle VI geben wir die wichtigsten Eigenschaften von Äthylen/Propylen-Copolymeren wieder, die in Anwesenheit von Dicumylperoxyd durch verschiedene Mengen Divinylbenzol vernetzt wurden. In Bild 12 ist das Zug/Dehnungs-Diagramm eines nach dieser Methode hergestellten Vulkanisates aus einem Äthylen/Propylen-Copolymeren dargestellt.

6) Vernetzung von Äthylen/Propylen-Copolymeren nach vorausgehender Halogenierung

Die Vernetzung von Äthylen/Propylen-Copolymeren kann auch nach vorausgehender Chlorierung der Copolymeren durchgeführt werden [13]. Die die Vulkanisation auslösende Reaktion ist praktisch eine partielle Dehydrohalogenierung des chlorierten Copolymeren während der Vulkanisation. Die dabei entstehenden Doppelbindungen reagieren mit den Vulkanisationsmitteln (Schwefel, Beschleuniger usw.) und bilden Brücken. Da die Dehydrohalogenierung unter Vulkanisations-Bedingungen nur teilweise erfolgt, muß der Chlor-Gehalt des Copolymeren genügend groß sein, um eine vollständige Vulkanisation zu bewirken. Andererseits beeinflußt ein allzu großer Chlor-Gehalt die dynamischen Eigenschaften und die Alterungsbeständigkeit in negativer Weise.

Unsere Untersuchungen betreffen in erster Linie die Äthylen/Propylen-Copolymeren mit einem Chlor-Gehalt von 5...20 Gew.-%. Das Vulkanisations-System besteht aus Schwefel, einem Beschleuniger (Tetramethyl-thiuram-disulfid, 2-Mercapto-benzothiazol usw.), Zinkoxyd und Stearinsäure. Natürlich können auch die üblichen Verstärker-Füllstoffe (Ruß, Silikate usw.) zugesetzt werden.

Eine Verlängerung der Vulkanisations-Zeit zwecks stärkerer Abspaltung von Chlorwasserstoff führt nicht notwendigerweise zu einer intensiveren Vulkanisation, da eine merkliche Reversion eintritt.

Tabelle VII. Eigenschaften von Vulkanisaten aus chlorierten Äthylen/Propylen-Copolymeren mit verschiedenem Chlor-Gehalt Vulkanisation 30 min bei 160°C

Mischung	Teile				
Chloriertes Copolymeres	100				
Stearinsäure	2				
ZnO	15				
S	2				
TMT	2				
MBT	1				
Ruß	wie angegeben				
Chlor-Gehalt [%]	MPC-Ruß [Tle.]	Zerreißfestigkeit [kg/cm ²]	Bruchdehnung [%]	Modul bei 300% [kg/cm ²]	Modul bei 500% [kg/cm ²]
5,24	0	72	845	11,5	17,0
5,24	30	297	820	37,0	97,0
8,40	0	72	625	14,5	26,0
8,40	30	305	695	55,0	152,0
16,98	0	203	700	16,0	36,5
16,98	30	292	490	116,0	—

Tabelle VII gibt die wesentlichen mechanischen Eigenschaften von in An- oder Abwesenheit von Verstärker-Füllstoffen vulkanisierten chlorierten Copolymeren mit verschiedenem Chlor-Gehalt wieder. Man beobachtet eine Zunahme des Moduls mit steigendem Chlor-Gehalt. Der Einfluß ist auch in diesem Fall durch die Zunahme der Vernetzung und der Wechselwirkung polarer Art bedingt.

Die dynamischen Eigenschaften dieser Copolymeren zeigen, sogar bei Temperaturen oberhalb 0° C, eine starke Temperatur-Abhängigkeit, was das bessere dynamische Verhalten von Copolymeren mit einem hohen Chlor-Gehalt (15...20%) oberhalb von etwa 40° C erklärt (Bild 13).

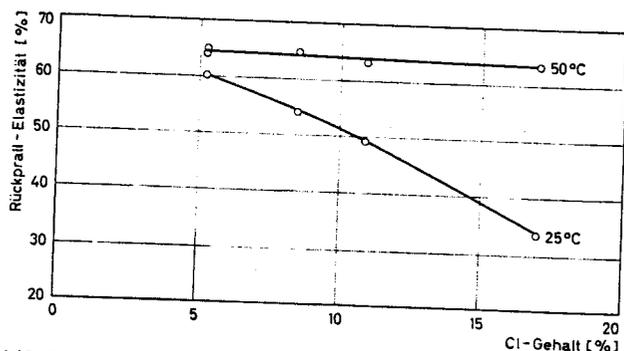


Bild 13. Rückprall-Elastizität von Vulkanisaten aus chlorierten Äthylen/Propylen-Copolymeren als Funktion ihres Chlor-Gehaltes bei 25 und 50°C

Falls ein bromiertes statt eines chlorierten Copolymeren verwendet wird, erreicht man eine schnelle Vulkanisation selbst dann, wenn die Vulkanisation nur durch Oxyde mehrwertiger Metalle (Zinkoxyd) erfolgt. Eine ähnliche Wirkung ist auch bei bromierten Copolymeren zu beobachten, die einen geringen molaren Halogen-Gehalt haben, der kleiner ist als der für die Vulkanisation von chlorierten Copolymeren notwendige.

7) Vernetzung von Copolymeren, die vorwiegend aus ungesättigten Äthylen- und Propylen-Monomer-Einheiten bestehen

Die Vulkanisation dieser Copolymeren ist mit den normalen Vulkanisations-Systemen durchzuführen, die gewöhnlich für Elastomer-Typen mit Doppelbindungen angewendet werden.

Das Verhalten der Elastomeren gegenüber Abbaumitteln ist im Fall einer geringen Anzahl an Doppelbindungen praktisch gleich dem von anderen Elastomer-Typen mit wenigen Doppelbindungen, aber die dynamischen Eigenschaften sind ausgezeichnet und mit denen der bekannten Elastomeren mit großer Anzahl an Doppelbindungen vergleichbar.

Tabelle VIII. Eigenschaften von vulkanisierten Copolymeren mit verschiedenem Gehalt an ungesättigten Gruppen (Verhältnis zwischen den Monomer-Einheiten Äthylen/Propylen = 1)

Mischung		Eigenschaften der Vulkanisate				
Teile	Unge-sättigt-heit*	Zerreiß-festigkeit	Bruch-dehnung	Modul bei 300%	Härte Shore A	Rückprall-Elastizität bei 20°C
	[%]	[kg/cm ²]	[%]	[kg/cm ²]		[%]
Copolymeres	100					
Stearinsäure	2					
ZnO	5					
S	2					
Vulcafor TMT	1					
Vulcafor MBT	1					
Nonox D	1					
	Vulk.-Zeit bei 150°C [min]					
1,1...1,2	30	33	460	18,1	53	73
	60	38	440	19,8	54	73
1,3...1,4	30	34	440	19,0	52	71
	60	36	410	22,5	54	71
1,6...1,7	30	38	410	22,6	53	67
	60	36	360	26,2	54	71

* Ungesättigte Gruppen, ausgedrückt als Anzahl der Doppelbindungen je 100 Monomer-Einheiten

Die Einführung von Doppelbindungen in die Kette des Copolymeren kann durch verschiedene, seit langer Zeit erprobte Systeme werden. Wenn die Doppelbindungen gleichmäßig genug verteilt sind, besitzen die Vulkanisate interessante mechanische und elektrische Eigenschaften. In Tabelle VIII sind die Eigenschaften einiger vulkanisierter Copolymeren mit verschiedenem Gehalt an ungesättigten Gruppen zusammengestellt. Man kann ein regelmäßiges Ansteigen des Moduls mit zunehmender Anzahl an ungesättigten Gruppen und li. Vulkanisations-Zeiten beobachten, während die anderen Eigenschaften praktisch unverändert bleiben. Die Zerreißfestigkeit dieser Vulkanisate ist im allgemeinen nicht sehr groß. Setzt man der Mischung geeignete Füllstoffe zu, dann erhält man Vulkanisate mit hohem Modul (in der Größenordnung von 100...110 kg/cm²) und hoher Reißfestigkeit (200...250 kg/cm²).

Falls das Copolymer keine statistische Verteilung der verschiedenen Monomer-Einheiten und der Doppelbindungen aufweist, zeigt es ein Verhalten als Elastomeres, insbesondere seine Rückprall-Elastizität eine nennenswerte Verschlechterung. In einigen Fällen ist der Zugmodul anfänglich sehr hoch, obwohl bei der Röntgenuntersuchung keine kristallinen Anteile erkennbar sind.

Schlussfolgerung

Die visko-elastischen Eigenschaften von Äthylen/Propylen-Copolymeren werden untersucht. Diese Eigenschaften zeigen, daß die Copolymeren zur Gewinnung von vielseitigen Allzweck-Elastomeren ausgezeichneten Eigenschaften gut geeignet sind.

Anschließend werden einige Vernetzungs-Methoden für diese Copolymeren behandelt und die wichtigsten Eigenschaften der daraus gewonnenen Vulkanisate beschrieben.

Einige der angegebenen Methoden können sich günstig auf spezielle Eigenschaften der Endprodukte auswirken, während andere Grundigenschaften der Äthylen/Propylen-Copolymeren, d.h. ihre große Beständigkeit gegen abbauende wirkende Stoffe und ihre dynamischen Eigenschaften, im allgemeinen erhalten bleiben. Ferner erlauben einige der aufgezeigten Methoden die Verwendung traditioneller Vulkanisationsmittel, die für ungesättigte Kautschuk-Typen üblich sind, und erleichtern damit viele Probleme, die mit der Bearbeitung dieser neuen und vielversprechenden Elastomeren knüpft sind.

Literatur

- [1] G. Alliger, J. M. Willis, W. A. Smith u. J. J. Allen, Rubber World (1956), S. 549.
- [2] F. Stavely u. Mitarbeiter, Ind. Engng. Chem. 48 (1956), S. 778.
- [3] S. E. Horne u. Mitarbeiter, Ind. Engng. Chem. 48 (1956), S. 784.
- [4] R. T. Mayor u. Mitarbeiter, Rubber & Plast. Age 39 (1958), S. 39.
- [5] G. Natta, L. Porri u. P. Corradini, Ital. Patent 566 940 (31.7.1957).
- [6] G. Kraus, Rubber & Plast. Age 38 (1957), S. 880.
- [7] G. Natta, G. Mazzanti u. P. Longi, Chim. e Ind. (Milano) 40 (1958), S. 183.
- [8] G. Natta u. P. Pino, Ital. Patent 537 429 (6.8.1954).
- [9] G. Natta, M. Bruzzone u. G. Borsini, Ital. Patent 564 806 (20.4.1957).
- [10] G. Mazzanti, A. Valvassori u. G. Pajaro, Chim. e Ind. (Milano) (1957), S. 743.
- [11] G. Mazzanti, A. Valvassori u. G. Pajaro, Chim. e Ind. (Milano) (1957), S. 825.
- [12] G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori u. G. Pajaro, Chim. e Ind. (Milano) 41 (1959), S. 764.
- [13] G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori u. G. Pajaro, Chim. e Ind. (Milano) 39 (1957), S. 733.
- [14] P. Manaresi u. V. Giannella, in Druck.
- [15] A. Tobolsky, ONR Symposium Report ACR - 4 Vol. I (11.1.1956).
- [16] G. Natta, Makromolekulare Chem. 35 (1960), S. 93.
- [17] T. L. Smith, J. Polymer Sci. 20 (1956), S. 89.
- [18] G. Natta, G. Mazzanti u. M. Bruzzone, Ital. Patent 563 5 (24.4.1956).
- [19] G. Crespi u. M. Bruzzone, Chim. e Ind. (Milano) 41 (1959), S. 74.
- [20] J. Le Bras, Rev. gén. Caoutchouc 19 (1942), S. 43.
- [21] P. Compagnon u. O. Bonnet, Rev. gén. Caoutchouc 19 (1943), S. 7.
- [22] P. Compagnon u. A. Delalande, Rev. gén. Caoutchouc 20 (1943), S. 13.
- [23] E. I. du Pont de Nemours & Co., Ital. Patent 571 587 (3.5.1956).