

Forschung, Wissenschaft

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Vernetzung von Elastomeren *

H. Schnecko **, Dunlop-Forschung, Hanau

Abstract

The introduction states the importance of crosslinked polymers in the realms of plastics and rubbers generally. Then the following areas are treated:

- Sulfur crosslinking. Here, novel results on model vulcanization are reported
- Telechelics as liquid starting material for filled polyurethanes
- Various new crosslinking reactions which function via double bond attack on the polymer chains
- Shear-sensitive prevulcanization of SBR

The importance of the thermal stability of elastomeric networks is discussed with respect to the synthesis of temperature-stable systems. On the other hand 3 examples are quoted for possibilities and problems in the field of reversible crosslinking.

Verwendete Abkürzungen für Polymere

BR	Butadienkautschuk
CR	Chloroprenkautschuk
CI-IIR	Chlorbutylkautschuk (siehe IIR)
DIC	Diisocyanat
EPDM	Ethylen-Propylen-Dienkautschuk
HTR	Temperaturbeständiger Kautschuk
IIDR	konjugierter Dien-Butylkautschuk
IIR	Butylkautschuk (Isobutylen-Isoprenopolymere)
IPS	Isocyanatophenyl-sulfenylchlorid
IR	Isoprenkautschuk (synthet. cis 1,4-Polyisopren)
LPEG-(allyl) ₂	niedermolekulares Polyethylenoxid mit 2 endständigen Allylgruppen
MDI	Diphenylmethan-diisocyanat
NBR	Nitrilkautschuk (Acrylnitril-Butadienopolymere)
NR	Naturkautschuk
PPG	Polypropylenglykol
PUR	Polyurethan
SBR	Styrol-Butadienkautschuk

1. Einleitung

Zur Standortbestimmung soll eingangs kurz allgemein auf die Bedeutung vernetzter Systeme eingegangen werden. In den weiteren Kapiteln werden dann Beispiele für Entwicklungen auf dem Elastomersektor gegeben. Tabelle 1 zeigt schematisch, dass vernetzte Produkte innerhalb der heute hergestellten Polymeren mit rund $\frac{1}{3}$ beteiligt sind. Man erkennt, dass gerade die ältesten makromolekularen Stoffe, nämlich der Naturkautschuk auf der Seite der Elastomeren und die Phenolharze bei den Duromeren, noch immer eine wichtige Rolle spielen, und sie werden diese zunächst wohl auch beibehalten. Formal betrachtet gibt es zwei Herstellungsverfahren

* Hauptvortrag, 6. Internationales Makromolekulares Symposium, Interlaken, 8. und 9. Juni 1978.

** Prof. Dr. H. Schnecko, Dunlop AG, Postfach 129, D-6450 Hanau

für vernetzte Polymere: den gleichzeitigen Aufbau von Polymerkette und Netzwerkstruktur aus niedermolekularen 2- mit mehrfunktionellen Verbindungen und die nachträgliche Schaffung von Verbindungsgliedern (Netzbrücken) zwischen zuvor hergestellten linearen Polymerketten mit entsprechenden reaktiven Gruppen. Sowohl von der Herstellung als auch von der Verwendung her liegt es nahe, Duromere mit der ersten, Elastomere mit der zweiten Synthesemöglichkeit in Verbindung zu bringen: Erstere sind engmaschig vernetzt, d. h. die Molekulargewichte zwischen den Vernetzungspunkten sind kleiner als bei Gummi, der normalerweise nur verhältnismässig wenig Fixpunkte aufweist (Molekulargewicht zwischen 2 Vernetzungsstellen $M_c \geq 10000$).

Diese starre Einteilung ist jedoch keineswegs mehr berechtigt, denn es gibt mannigfache Überschneidungen: Im Bereich der Duromeren wird in zahlreichen Fällen zur Herstellung des Endprodukts nicht von den Grundbausteinen, sondern von vorpolymerisierten oder -kondensierten, noch flüssigen Komponenten mit Molekulargewichten von einigen 1000 ausgegangen, z. B. in Gestalt der Novolake, Polyester usw.

Andererseits sind Polyurethane (PUR), deren Einsatzgebiete in starkem Umfang auf der Elastomerseite liegen, eines von zahlreichen Beispielen für Polykondensations- bzw. -additionsprodukte ausserhalb der Duromeren, mit denen zusammen sie normalerweise, d. h. auch in Tabelle 1, aufgeführt werden.

Wegen der an sich fliessenden Übergänge zwischen gleichzeitiger und nachträglicher Vernetzung werden in

Tabelle 1: Weltkunststoff- und Kautschukproduktion 1976 [6]

Gruppe	Menge (Mio t/a)	%-Anteil
Thermoplaste	28,4	51
Synthesefasern	8,6	16
Duromere	7,0	13
Phenol-Melamin-Harnstoff-Harze	2,7	
Unges. P-ester		
Epoxide		
Polyurethane		
Sonstige		
Elastomere	11,3	20
Naturkautschuk	3,5	
Synthesekautschuk	7,8	
Total	55,3	100

diesem Referat auch vereinzelt PUR-Entwicklungen einbezogen, z. B. im Abschnitt 3.1., obwohl diese streng genommen nicht unter das Generalthema «Nachträgliche Modifizierung» fallen; immerhin handelt es sich aber bei den Komponenten um klassische Kautschukmoleküle.

2. Schwefelvulkanisation

Zunächst jedoch einige Betrachtungen zur klassischen Schwefelvulkanisation.

Hier sind in den letzten Jahren eine Vielzahl neuer Formulierungen entwickelt worden, auf die jetzt nicht eingegangen werden kann. Über Neuentwicklungen bei Elastomeren wird im weiteren Verlauf der Tagung noch berichtet; eine sehr gute Übersicht der Trendbewegung bei Kautschukchemikalien wurde kürzlich gegeben [1]. Der Einsatz neuartiger bzw. variiert Vernetzungssysteme wird neben veränderten Produktanforderungen vor allem durch Verarbeitungs- und Rationalisierungsansprüche (z. B. Heizzeitverkürzung), durch Zugänglichkeit und Preis der Verbindungen sowie durch toxikologische und Umweltprobleme bestimmt.

In bezug auf den Mechanismus der S-Vulkanisation geschieht der Fortschritt in jüngerer Zeit mühsam und in kleinen Schritten; man nimmt chelatartige Übergangsmetallkomplexe (Zn) als Reaktionszentren an, in die Schwefel und Polymerkette nach gemischten ionischen oder radikalischen Mechanismen inseriert werden [2, 3], ohne dass die Stufen bis ins einzelne geklärt wurden. Die Ergebnisse werden gestützt durch Analogreaktionen mit niedermolekularen Olefinen, deren Umsetzung mit S und Beschleunigern schon seit langem kinetisch und produktmässig verfolgt werden [3, 4].

Bei dieser Art von Modellvulkanisation sind nun in letzter Zeit Fortschritte durch gaschromatographische Analyse erzielt worden [5]. Als Substrat verwendet man 2-Methyl-2-penten, ein Modell für den Naturkautschuk (NR), und Abb. 1 zeigt ein typisches GC-Diagramm, das mit einem photometrischen S-Detektor erhalten wurde. Zusätzliche Information über die einzelnen Verbindungen liefert Kopplung mit der Massen-

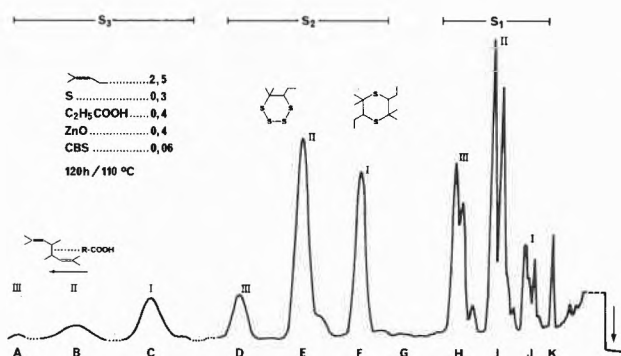


Abb. 1: GC-Produktspektrum der Modellvulkanisation. I, II, III: Gruppen der Mono-, Di- und Trisulfide S_1 , S_2 , S_3 ; nach [5].

spektrometrie; beispielsweise wurde zum ersten Mal ein cyclisches Tetrasulfid gefunden sowie eine Dehydro-Dimersäure, gebildet durch Reaktion mit Stearinsäure (im Modellversuch wurde Propionsäure eingesetzt).

Es treten fast immer Gruppen von mono-, di- und trisulfidischen Banden auf; innerhalb dieser Gruppen lassen sich noch die Typen I–III unterscheiden, die jeweils in ähnlichen Verhältnissen vorliegen. Man erhält also ein «Fingerprint-Spektrum» und kann nun auf elegante Weise den Einfluss verschiedenster Reaktionsbedingungen (Vulkanisationsverlauf, Alterung) und -partner (Beschleuniger, Russ) untersuchen. Interessant ist, dass die Ergebnisse der Modellvulkanisation zum einen gut mit der Schwefelbilanz (S_1 , S_2 , S_x) aus selektiven Netzwerkspaltreaktionen an Polymeren (NR) übereinstimmen [4], ja dass andererseits sogar eine Beziehung zwischen S-haltigen Banden und mechanischen Eigenschaften wie z. B. dem Modul des mit verschiedenen Beschleunigern schwefelvernetzten Elastomeren besteht, siehe Abb. 2.

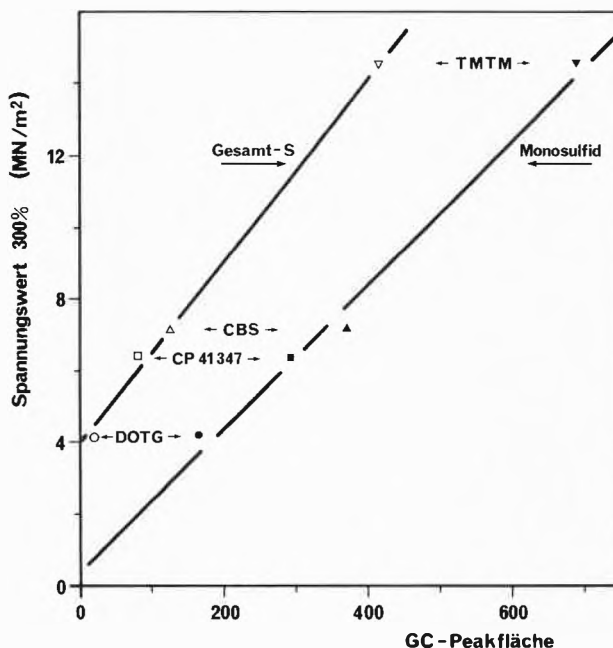


Abb. 2: Vergleich zwischen dem Modul von NR und der GC-Ausbeute an sulfidischen Produkten aus der Modellvulkanisation von cis-Methylpenten für 4 verschiedene Beschleuniger nach [5].

DOTG: di-o-Toluyguanidin
CP 41347: experiment. Besch. (Monsanto)
CBS: c-Hexylbenzothiazyl-Sulfenamid
TMTM: Tetramethyl-Thiurammonosulfid

3. Neuartige Vernetzungssysteme

Es ist unbestritten, dass für füllstoffhaltige Polyelastomere (NR, SBR, BR, EPDM) die nachträgliche S-Vulkanisation nach wie vor grösste Bedeutung hat. Trotzdem gibt es heute bei der Vielfalt der Vernetzungsmethoden auch für Elastomere zahlreiche Systeme, die sich mehr oder weniger weit vom Schwefel als Vulkanisationsbestandteil entfernen [6]. Einige sollen hier betrachtet werden.

3.1. Telechelics für füllstoffhaltige Polyurethane

Eine interessante Brücke stellt füllstoffhaltiges, gegebenenfalls auch S-vernetzbares PUR dar. PUR hat bekanntlich grosse Bedeutung als Schaum (Weich-, Integral-, Hartschäume – volumenmässig würde dem PUR daher eine noch wesentlich grössere Zahl in Tabelle 1 zukommen).

Tabelle 2, Spalte 4 macht deutlich, dass PUR auch als nicht füllstoffhaltiges Elastomeres im Vergleich zu einem russgefüllten Standard-SBR (Spalte 3) ein beachtlich hohes Eigenschaftsniveau aufweist [7]. Für bestimmte Anwendungen, z.B. Giessreifen, erscheint nun die Verwendung flüssiger Polyenprepolymerer (besonders von Butadien, Isopren oder Copolymeren) als vorteilhaft, die zuvor bereits als PUR-Komponenten für Raketentreibstoffe von Interesse waren [8].

Tabelle 2: Vergleich verschiedener Polyurethane mit Standard-SBR

Eigenschaft	Dimension	SBR ^{a)}	~ Vulkollan ^{b)}	PUR ^{a,c)}
Härte	Shore A	61	80	68
Bruchfestigkeit	MN/m ²	27	30	27
Bruchdehnung	%	540	650	590
Spannungsw. 100	MN/m ²	2,7	3,3	1,9
Weiterreissf.	kN/m	24	55	27
T _g	°C	- 40	- 23	

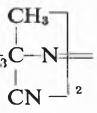
a) 50 phr HAF-Russ, S, Beschleuniger

b) Polyester/NDI/Butandiol [7]

c) Liquid SBR m. OH-Endgr., F = 1,97/MDI [13]

Zur Darstellung derartiger Telechelics mit OH-Endgruppen sind in Tabelle 3 einige prinzipielle Möglichkeiten zusammengestellt [9]. Eine möglichst gute Bifunktionalität (F = 2,0) ist ebenso wichtig wie hohe 1,4-Gehalte der Ketten-Mikrostruktur zur Erreichung eines tiefen T_g. Die radikalische Initiierung, beispielsweise mit 4,4'-Azobis-4-cyano-n-pentanol, ergibt gute OH-Gruppenfunktionalität, wobei Endgruppendifekte durch Übertragungs-, Pfropfungsreaktionen usw. überdeckt sein können. Hingegen führt der Start durch bifunktionelle Li-organyle entweder zu unbefriedigenden Funktionalitäten und hohen Mol.-Masse (mangelnde Initiatorlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln) oder zu hohen Anteilen an Vinylgruppen und damit geringer

Tabelle 3: Darstellung von Dien-Telechelics (Butadien, Isopren; Mol.-masse ~ 2000)

Initiator	Lösungsmittel	F	1,4-Strukt.
Radikalisch			
H ₂ O ₂	i-Propanol, H ₂ O	2.2-2.3	80
HO-CH ₂ - 	Kohlenw. st., DMF, etc.	2.0(2.3)	80
Ionisch			
Li-R-Li	Kohlenw. st. Äther etc.	1 -1.7 2.0	80 20

Kettenbeweglichkeit, d.h. relativ hohen Glasübergangstemperaturen (T_g ~ -40°C).

Auf die Bedeutung der Funktionalitätsverteilung, die sich einer Molekulargewichtsverteilung überlagern kann [9,10], weist Abb. 3 hin; es können Fehlstellen bei der Kettenverlängerung entstehen. Ein weiterer, mehr grundsätzlicher Faktor ist die hohe Reaktivität von Diisocyanaten (DIC):

Man kann die Urethanbildung derartiger Telechelics unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durch GPC verfolgen, nachdem man evtl. noch vorhandenes, überschüssiges DIC mit Alkohol abgebrochen hat [11]. Die Molekulargewichtsverteilung der Telechelics führt oft zu Peak-Überlappungen, die sich rechnerisch auflösen lassen. Vergleichbare Ergebnisse werden aber auch hier wieder mit Modellschubstanzen erhalten; Abb. 4 zeigt das Gelchromatogramm der Umsetzung von Dodecandiol mit Methylen-Diphenyldiisocyanat (MDI) im Verhältnis OH:NCO = 1:2. Das zu erwartende isocyanat-«getippte» Prepolymere entsteht nur zu etwas mehr als 1/3, dazu höhere Homologe durch Weiterreaktion von Isocyanat-Endgruppen. Durch entsprechende Änderung der Molverhältnisse lässt sich das Produktspektrum steuern, der Anteil an unverbrauchtem DIC wächst aber eventuell noch weiter an.

Ein weiteres Problem betrifft die Verarbeitung. Das Einmischen von Russ in derartige Telechelics führt aus dem flüssigen in einen pastenartigen Zustand und die Verarbeitungstechnik muss entsprechend angepasst werden. Dass aber aus diesen Komponenten mit oder ohne [11] nachfolgende Schwefelvulkanisation [12,13] brauchbare Eigenschaften resultieren, zeigt die letzte Spalte der Tabelle 2.

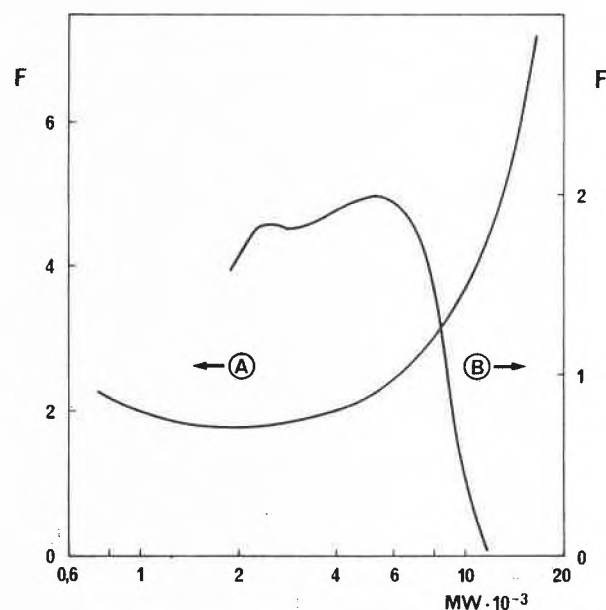
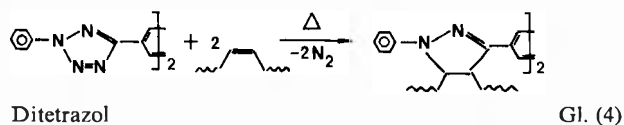
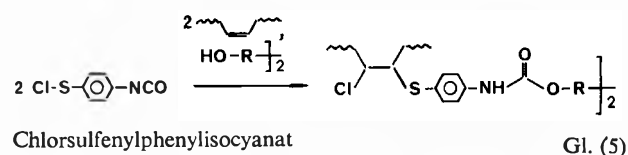


Abb. 3: Funktionalitätsverteilung in Abhängigkeit vom Mol. gew. (GPC) für radikalisch (Kurve A) und anionisch (Kurve B) initiiertes Polybutadien mit OH-Endgruppen [9,10].

1,3-dipol bildet mit C=C-Doppelbindungen der Polymerkette Pyrazolringe aus. Ebenso sind Dinitril-N-oxide zur Vernetzung geeignet, sogar bei tiefen Temperaturen (0°C) [22].



Interessant ist das aus p-Chlornitrobenzol über einige Zwischenstufen erhältliche Isocyanatophenyl-sulphenylchlorid (IPS, Nr. 4 der Tabelle 4), ein Reagenz, dessen SCl-Gruppe zunächst selektiv und unter milden Reaktionsbedingungen die Doppelbindung angreift, ohne Beteiligung der an sich hochreaktiven Isocyanatstruktur [23]. Die Vernetzung kann anschliessend mit Diolen erfolgen, siehe Gl. (5).



IPS kann beispielsweise zur Verbesserung der Endgruppenfunktionalität von Polyätherdiolen aus Ethylenoxid und Propylenoxid verwendet werden, die in geringem Umfang Doppelbindungen anstelle der gewünschten OH-Gruppen tragen [24]. Nach Umsetzung des Polyols mit DIC zum Prepolymeren werden die noch vorhandenen Doppelbindungen mit IPS ebenfalls in Isocyanatgruppen verwandelt [9]. Die dadurch erzielbaren relativen Eigenschaftsverbesserungen im fertigen PUR zeigt Abb. 5 im Vergleich zum unbehandelten Elastomeren. Schliesslich sollte die Diels-Alder Reaktion nicht unerwähnt bleiben (Tabelle 4, Nr. 5). Eine Möglichkeit, sie zur Vernetzung auszunutzen, ist in Gl. (6) dargestellt.

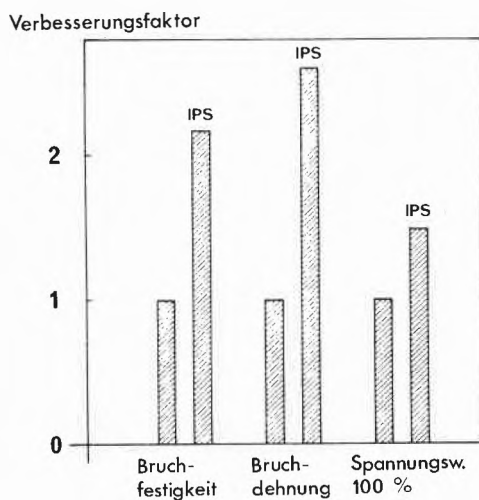
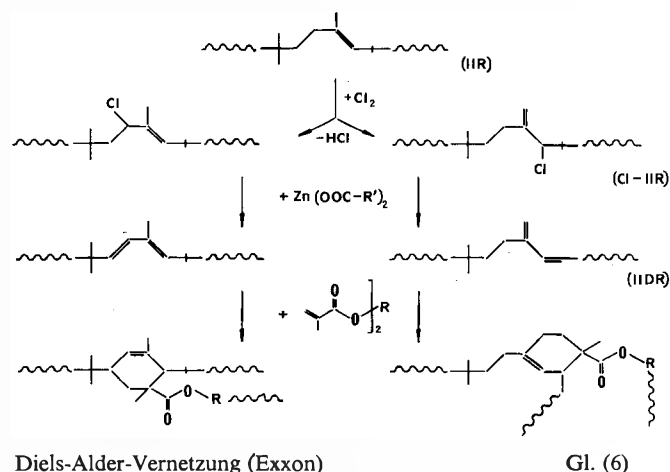


Abb. 5: Relative Eigenschaftsverbesserungen eines aus Polypropylenglykol (PPG) hergestellten Polyurethanes durch Prepolymer-Nachbehandlung mit Isocyanatophenyl-sulphenylchlorid (IPS).



Voraussetzung ist dabei die Anwesenheit konjugierter Doppelbindungen entlang der Kette, wie sie aus Butylkautschuk (IIR, Copolymeres i-Butylen-Isopren) über die Zwischenstufe des Chlorbutylkautschuks (Cl-IIR) und dessen Dehydrochlorierung zum konjugierten Dienkautschuk (IIR) entstehen [25,26]. Die Vernetzung zu thermisch recht stabilen Elastomeren geschieht dann mit Diacrylaten bzw. -methacrylaten. Die Aktivierungsenergie für diese Vulkanisation ist erheblich niedriger als bei Schwefel/Beschleuniger-Systemen des IIR.

3.3. Vernetzung von SBR

Hier handelt es sich um ein Beispiel aus einem Bereich, der vor der eigentlichen Elastomervernetzung liegt und die Rohfestigkeit von Kautschuk betrifft. Diese stellt ein wichtiges Verarbeitungsmerkmal dar, das besonders beim Zusammenbau von Teilen, beispielsweise am Rei-

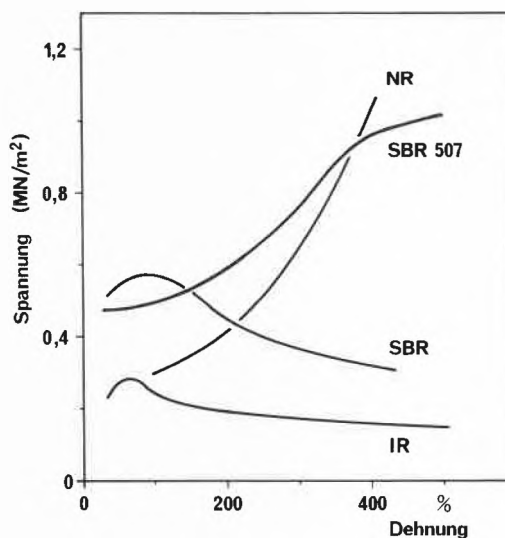


Abb. 6: Erhöhung der Rohfestigkeit für verschiedene Kautschuk-Russ (50 phr)-Mischungen bei 40°C, nach [27];

NR: Naturkautschuk
 SBR: Styrol-Butadien Copolymer
 SBR 507: Vorvernetztes SBR
 IR: cis-Polyisopren

chenden perfluorierten Vinyläthern sind durch weitgehendes Fehlen von CH-Bindungen gekennzeichnet. Vernetzung und Verarbeitung derartiger Produkte sind oft problematisch; darüber hinaus ist das Eigenschaftsbild unter Normalbedingungen vielfach nicht sonderlich ansprechend: Die entsprechende Kurve (HTR) in Abb. 7 erleidet zwar bis zu hohen Temperaturen keinen starken Abfall der Zugfestigkeit, das Ausgangsniveau bei Zimmertemperatur ist aber entsprechend niedrig. Ähnliche Kompromisse werden ebenso bei anderen Eigenschaften (z. B. auch im Tieftemperaturverhalten) derartiger Elastomere meistens deutlich.

4.2. Reversible Vernetzung

Der Wiederaufspaltung von Netzbrücken gilt nicht nur wissenschaftliches Interesse im Rahmen der Strukturzusammenhänge für die sonst nur schwer zugänglichen Netzwerke – sie hat auch, sofern sie reversibel ist, steigende Bedeutung im Rahmen der Wiederverarbeitbarkeit von Polymeren (Recycling).

Das Prinzip ist in Gestalt der thermoplastischen Elastomeren – d.h. über die physikalische Vernetzung von Mehrphasensystemen – bisher noch am ehesten verwirklicht. Diese weisen aber eine Reihe von Schwächen auf (Lösungsmittelunbeständigkeit, Nachgiebigkeit unter Langzeitbelastung und bei wenig erhöhten Temperaturen, usw.), so dass die Frage nach spaltbaren chemischen Netzbrücken noch immer aktuell erscheint. Vereinfacht ist die Problematik einer thermischen Reversibilität zu sehen in ausreichenden Energiedifferenzen zwischen den Temperaturen der Verarbeitung, der Vernetzung, der Beanspruchung und der Wiederaufspaltung ohne Schädigung der Hauptkette.

Die Anstrengungen sollen an drei Beispielen verdeutlicht werden.

4.2.1. Umesterung

Klare Vorstellungen, wie sich ein reversibles Netzwerk verhalten sollte, sind seit einigen Jahren vorhanden [32, 33]; sie sind in Abb. 9 schematisch angedeutet: Die affine Verformung der Netzbrücken im gedehnten Elastomeren führt zu einer rücktreibenden Kraft der ausgerichteten Polymerketten. Diese Kraft bricht zusammen, falls bei erhöhter Temperatur die Netzbrücken aufgehen; nach dem Abkühlen entsteht durch Wiederausbildung anders konfigurierter Vernetzungsstellen ein nunmehr spannungsfreier Formkörper.

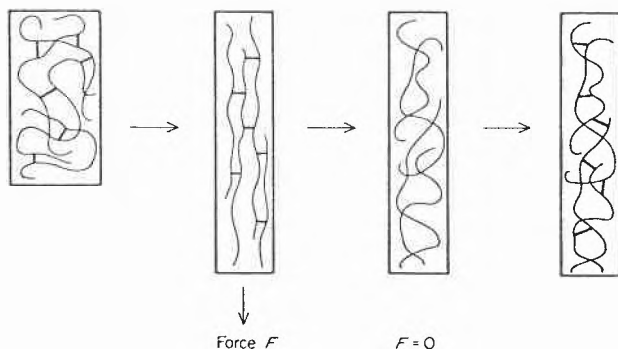


Abb. 9: Schematische Darstellung der Spannungsrelaxation bei reversibler Vernetzung, nach [32].

Eine Verfolgung dieses Ablaufs ist durch Spannungsrelaxationsmessungen gut möglich. Abb. 10 zeigt zunächst das hier verwendete System, das aus OH-gruppenhaltigem NR bestand, der mit Acetondicarbonsäureestern vernetzt wurde [32]. Die Reversibilität beruht auf einer Umesterungsgleichgewichtsreaktion mit freien OH-Gruppen am Polymeren. Diese war zuvor durch niedermolekulare Modellreaktionen gesichert worden.

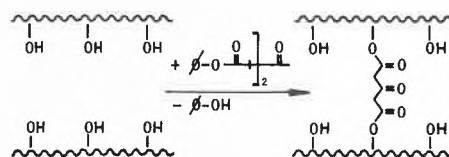


Abb. 10: Modifizierung von Naturkautschuk mit β -keto-Estern, nach [32].

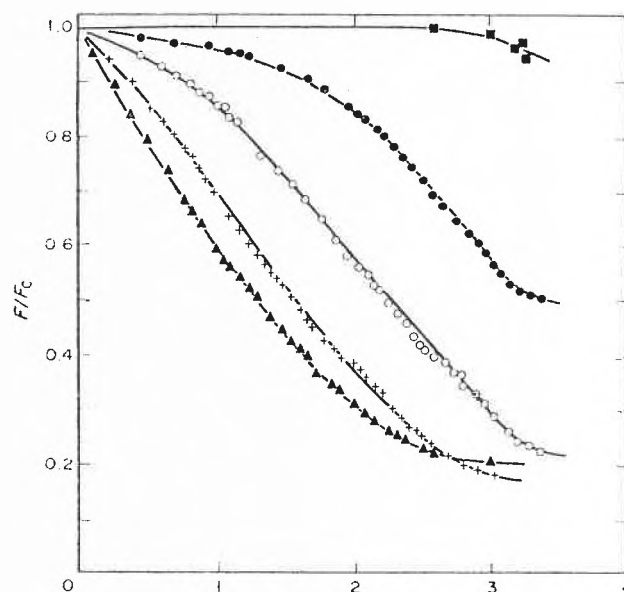


Abb. 11: Spannungsrelaxation von Naturkautschuknetzwerken. ■: C–C-Vernetzung; ●: Malonester-, ▲: Acetondicarbonsäureester-Netzwerke bei 158°C; + und ○: letztere bei 143 und 122°C.

Abb. 11 gibt die Ergebnisse der Spannungsrelaxationsmessungen als Funktion der Zeit wieder. Zum einen wird die hohe Stabilität von peroxid-, d.h. über C–C-Brücken verknüpftem NR, deutlich. Die gewünschte Umesterung findet bei erhöhter Temperatur in teilweise beträchtlichem Ausmass statt, aber sie geht in keinem Falle weiter als bis auf 20% zurück. Auch kinetisch war der Ablauf nicht in Übereinstimmung mit der Theorie, und schliesslich konnte keine befriedigende erneute Formgebung erzielt werden. Damit muss man den Schluss ziehen, dass teilweise stabile, permanente Netzbrücken vorlagen.

4.2.2. Schwefelvulkanisate

Für schwefelvernetzte, russgefüllte Kautschuke ist die

Problematik seit alters her bekannt: Regeneriervverfahren sind nur in der Lage, einen unkontrollierten Teilabbau von Netzbrücken *und* Kettenmolekülen zu bewerkstelligen. Wie stark der Abfall im Eigenschaftsniveau ist, wenn man mehr oder weniger stark teilvernetztes Polymeres der eigenen Spezies zusetzt, soll Abb. 12 deutlich machen.

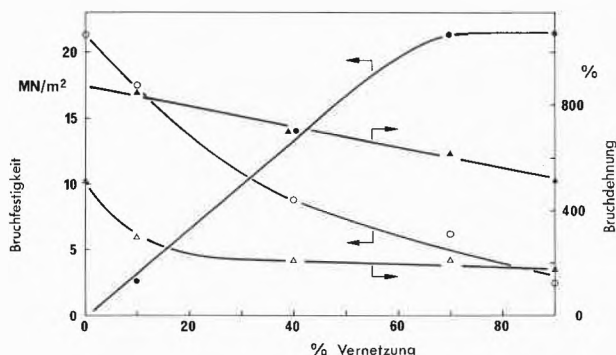


Abb. 12: Teilvernetzung von russgefülltem SBR (S, Beschleuniger) bei 150°C. Bruchfestigkeit und Bruchdehnung als Funktion des Vulkanisationsgrades von Teilvulkanisat ●, ▲ und des ausvulkanisierten Produkts, hergestellt nach Vermahlen desselben ○, △.

Hier wurde eine russgefüllte Standard-SBR-Mischung zunehmend schwefelvernetzt [34], das jeweils entstandene teilvulkanisierte Produkt feinvermahlen, gewalzt und ausvulkanisiert. In der Abb. sind Bruchfestigkeit und Bruchdehnung als Funktion des Vernetzungsgrades aufgetragen und zwar einmal für die Ausgangsmischung, und zum andern für das nach der teilweisen Vorvernetzung zu Ende vulkanisierte Produkt. Letzteres kann man näherungsweise als eine Mischung auffassen, die steigende Anteile an vernetztem Elastomeren enthält. Man erkennt, wie deutlich ausgeprägt bereits bei «Zusatz» von 10% Vulkanisat die Abnahme beider Eigenschaften ist. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass man mehr als 90% Netzwerkkabbau fordern müsste, um keine stärkere Einbusse in den Eigenschaften zu erleiden.

Auf der Suche nach der Ursache einer so unbefriedigenden Rückspaltungsbereitschaft von Schwefelnetzwerkstrukturen kann man grundsätzlich die Energieunterschiede einzelner Bindungen heranziehen [35]. Zunächst ist es so, dass die Bindungsenergien von S-C- bzw. S-S-Einfachbindungen um 22 bzw. 35% niedriger liegen als von C-C-Bindungen, wie Abb. 13 verdeutlicht. Danach könnte man eine gute Selektivität in der Spaltungstendenz erwarten. Diese Hoffnung wird jedoch zu nichte gemacht durch Betrachtung der Bindungsenergie der allylischen C-C-Verknüpfung in der Hauptkette, die mit 62 kcal/mol zwischen den beiden Typen von S-Bindungen liegt und somit ein vergleichbares Spaltungsniveau aufweisen dürfte. Darüber hinaus sind kooperative Wechselwirkungen zu erwarten; auch können zahlreiche Netzwerk-Rekombinationen auftreten, so dass man keine berechtigten Aussichten für thermisch selektive Spaltungsreaktion aufrechterhalten kann.

Zahlreiche Möglichkeiten zur Spaltung von Schwefelnetzwerken mit Hilfe *chemischer* Reagenzien sind bekannt geworden [4, 36], ohne dass dabei der Gesichtspunkt der Reversibilität im Vordergrund stand; auch eine Reihe praktischer Betrachtungen (Preis, Geruch, z. B. im Fall der Merkapthane) wären hier anzuknüpfen.

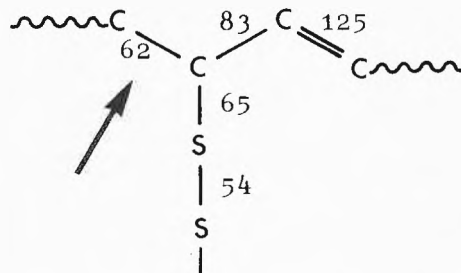
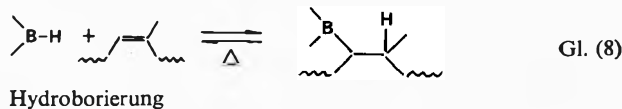


Abb. 13: Bindungsenergien im Schwefelnetzwerk (kcal/mol).

4.2.3. Hydroborierung

Die Anlagerung von Borwasserstoff an Doppelbindungen ist in der niedermolekularen Chemie wohl untersucht; bei günstiger sterischer Konfiguration führt sie zu Trialkylboranen. Oberhalb 100°C kann die Rückreaktion, eine Dehydroborierung, eintreten [37].



Hydroborierung

Die Reaktion, Gl. (8), wurde für die Vernetzung von Elastomeren [38] und hier besonders im Hinblick auf ihre Reversibilität hin untersucht [39]. Um den Einsatz des gasförmigen B_2H_6 zu vermeiden, verwendet man zweckmäßigerweise Komplexe mit Äthern oder Aminen als Elektronendonatoren. Tabelle 5 zeigt einige Ergebnisse bei der Vernetzung von NR mit verschiedenen Amin- und Aminoboranen. Die Vernetzungsausbeute ist auf Grund der M_c -Bestimmungen (Mol.-Masse zwischen 2 Vernetzungsbrücken) nicht sehr hoch (Wirkungsgrad $f \sim 0,1$, in grober Übereinstimmung mit

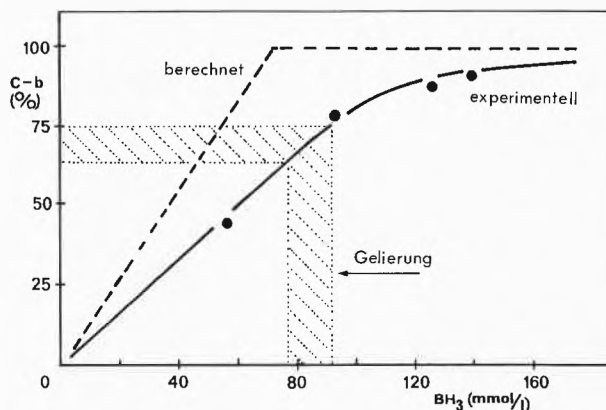


Abb. 14: Hydroborierung von niedermolekularem Polyethylenglykol mit Doppelbindungsendgruppen LPEG 1000 (allyl)₂ in Toluol bei 25°C. Umsatz der Endgruppen (als C-b) als Funktion des Verbrauchs an Boran, nach [33].

Tabelle 5: Vernetzung von Naturkautschuk (NR) mit Aminboran und Aminoboran bei 155 °C [39]

Nr.	Boran	Formel	molare ^{a)} B-Konzentr. (%)	$M_e \cdot 10^{-3}$ ^{b)}	t_{90} ^{c)} (min)
1	Trimethylen-bis-piperidinboran	$H_3B \cdot HN \text{---} (CH_2)_3 \text{---} NH \cdot BH_3$	9.09	16.9	45
2	Triethylaminboran	$H_3B \cdot N(C_2H_5)_3$	9.41	10.9	4
3	Trimethylen-bis-piperidinoboran	$H_2B \text{---} N \text{---} (CH_2)_3 \text{---} N \text{---} BH_2$	9.24	77.1	5
4	Piperidinoboran	$H_2B \text{---} N$	11.16	26.0	80

a) 3 Gew.-%, in NR (SMR 3) auf der Walze eingemischt bei 55 °C

b) Mol.-Masse zwischen 2 Netzbrücken, aus Vulkanisationsmessungen mit dem Zwick-Scherscheibenrheometer

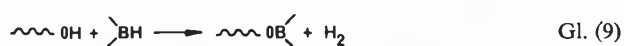
c) Zeit zum Erreichen von 90 % des Endwertes der Vulkanisationskurve

anderen Boranen [38]) und die Vulkanisationszeiten sind teilweise recht unterschiedlich.

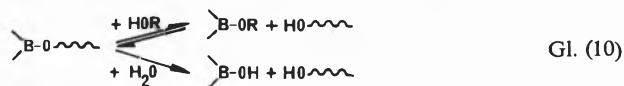
Unvollständiger Umsatz wird auch in Lösung mit Modellsubstanzen (LPEG(allyl)₂: Telechelics von Ethylenoxid mit Allyl-Endgruppen) gefunden: Abb.14 zeigt, dass einerseits stets ein Überschuss an Boran vorhanden sein muss, dass andererseits die Vernetzungsreaktion nach dem Gelieren noch weitergeht, so dass schliesslich auch Trialkylboranstrukturen gefunden werden [39].

Leider sind unter verschiedensten Reaktionsbedingungen keine ausgeprägten Hinweise auf ein Dehydroborierungsgleichgewicht, d. h. auf Reversibilität vorhanden. Bei Polyen-Elastomeren (IR, BR) ist auch die chemische Stabilität gegenüber Oxydation und Protonolyse gross, während bei Telechelics mit Doppelbindungs-Endgruppen (LPEG(allyl)₂) ein irreversibler autoxidativer Angriff wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Ein ganz anderes Bild ergibt die o-Borsäureester-Reaktion Gl. (9), deren hydrolytische Anfälligkeit bekannt ist, Gl. (10).



Bor-o-ester



Hydrolyse

Als Substrat lassen sich hier Polyäthylenglykole (mit OH-Endgruppen) einsetzen, deren Vernetzung mit Borankomplexen, z. B. $BH_3 \cdot THF$, ohne weiteres möglich ist. Ein Umesterungsgleichgewicht mit Alkohol ist sehr gut nachweisbar; Auflösung des Netzwerks durch Wasser und reversible Vernetzung mit Boran sind auch bei grossen Wasserkonzentrationen ohne weiteres möglich.

Hier besteht also eine gute Möglichkeit zur Erzielung eines reversiblen Netzwerks, allerdings nicht in wünschenswerter thermischer, sondern nur in chemischer

Reaktion. Darüber hinaus verbietet sich eine praktische Anwendung infolge der ausserordentlich grossen Empfindlichkeit der Boresterbindung gegenüber Hydrolyse: Durch Aufbewahren der vernetzten Produkte an der Luft erfolgt bereits Netzwerkkabbau [39].

5. Schluss

Naturgemäss konnte hier nur eine beschränkte und willkürliche Auswahl neuerer Ergebnisse vorgelegt werden. Zu jedem der aufgeführten Gebiete liessen sich weitere Beispiele in mehr oder weniger grosser Vielfalt zitieren. Auch die Probleme konnten nur unvollständig angedeutet werden.

Unerwähnt geblieben sind auch verarbeitungstechnisch bedeutsame Entwicklungen wie z. B. Pulverkautschuk [40]; hierher gehören übrigens auch die angesprochenen füllstoffhaltigen PUR aus Telechelics (Abschn. 3.1.), die in der Elastomer-Spritz- oder Schleudergusstechnik ihren Verarbeitungsbereich finden sollten. Schliesslich ist auf mannigfache Entwicklungen von Elastomerblends hinzuweisen (z. B. SBR/Polyepichlorhydrin Blends [41] oder thermoplastische Kautschuke aus EPDM/Polyolefin, welche allerdings vielfach unvernetzt bleiben [42]), die den entsprechenden Modifizierungstendenzen auf dem Kunststoffsektor folgen.

Unter wissenschaftlichen Aspekten seien schliesslich noch zwei Gebiete genannt, die ausserhalb dieser Betrachtung blieben, dennoch aber interessant und bedeutungsvoll erscheinen: Die Analytik vernetzter Systeme [43] und die Theorie der Gummielastizität [44,45]. In beiden Bereichen dürfen auch in der Zukunft wichtige Erkenntnisse erwartet werden.

Literatur

- 1 Th. Kempermann: Kautschuk & Gummi 31 (1978) 234.
- 2 M. M. Coleman, J. R. Shelton und J. L. Koenig: I & EC Product R & D 13 (1974) 154.
- 3 M. Porter in S. Oae, Ed.: Organic Chemistry of Sulfur, Plenum Press, N. Y. 1977, p. 71.
- 4 D. S. Campbell und B. Saville: Proceed. Intern. Rubber Conf. 1967, 1.
- 5 F. Lautenschlaeger: Preprints Rubbercon 77, Brighton Mai 1977, Nr. 16.

- 6 *H. Schnecko*: Vortrag GdCH-Fachgruppe Makromol. Chem., Bad Nauheim, April 1978; eingereicht in Angew. Makromol. Chem.
- 7 *K. Ellegast, W. Kallert und H. Schultheis* in Kunststoff-Handbuch VII, C. Hanser München 1966, 206.
- 8 *H. E. Marsh*: J. Macromol. Chem. **A3** (1969) 1397.
- 9 *H. Schnecko, G. Degler, H. Dongowski, R. Caspary, G. Angerer und T. S. Ng*: Angew. Makromol. Chem. **10** (1978) 9.
- 10 *J. N. Anderson, S. K. Baczek, H. E. Adams und L. E. Vesce-lius*: J. Appl. Polymer Sci. **19** (1975) 2255, 2269.
- 11 Unveröffentlichte Ergebnisse der Dunlop-Forschung Bir-mingham/Hanau.
- 12 *L. S. Kofman, G. N. Petrov und A. E. Kalaus*: Zh. Vses. Khim Ob-va **19** (1974) 676; Chem. Abstr. **83** (1975) 80791.
- 13 DAS 26 02 495, 5. 1. 1978, Michelin & Cie.
- 14 *A. R. Siebert und C. K. Riew*: ACS, Div. Org. Coat & Plast. Prepr. **31/1** (1971) 552.
- 15 DOS 1745102, 17. 2. 1972, Michelin & Cie, Erf. G. Rouzier.
- 16 *O. Lorenz und H. J. August*: Kautschuk & Gummi **28** (1975) 195.
- 17 *M. Porter*: European Rubber J. **159/10** (1977) 13.
- 18 *F. K. Lautenschlaeger und M. Myhre*: Rubber Chem. Tech. **47** (1974) 101.
- 19 *M. E. Cain, G. T. Knight, P. M. Lewis und B. Saville*: Rubber J. **150/11** (1968) 10.
- 20 *D. S. Breslow, W. D. Willis und L. O. Amberg*: Rubber Chem. Tech. **43** (1970) 605.
- 21 *N. V. Schwartz*: J. Appl. Polymer Sci. **16** (1972) 2715.
- 22 USP 3,390,204, 24. 6. 1968, Hercules Inc., Inv. D. S. Breslow.
- 23 *H. Holtschmidt und G. Oertel*: Angew. Makromol. Chem. **9** (1969) 1.
- 24 *D. M. Simons und J. J. Verbanc*: J. Polymer Sci. **44** (1960) 303.
- 25 *F. P. Baldwin, I. J. Gardner und J. A. Rae*: Rubber Chem. Tech. **49** (1976) 390.
- 26 *F. P. Baldwin und I. J. Gardner* in *S. S. Labana*, Ed.: Chem-istry and Properties of Crosslinked Polymers, Academic Press, N. Y. 1977, p. 273.
- 27 *E. J. Buckler, G. J. Briggs, J. F. Henderson und E. Lasis*: Europ. Rubber J. **159/7** (1977) 21.
- 28 *N. N.*: Kunstst. **63** (1973) 616.
- 29 *D. P. Tate*: J. Polymer Sci., Polymer Symp. **48** (1974) 33.
- 30 *G. H. Kalb, R. W. Quarles und R. S. Graff*: Appl. Polymer Symp. **22** (1973) 127.
- 31 *W. W. Schmiegell*: Vortrag GdCH-Fachgruppe Makromol. Chem. Bad Nauheim, April 1978.
- 32 *D. S. Campbell*: Br. Pol. J. **5** (1973) 55.
- 33 *U. Steffen*: Dissertation Universität Mainz, 1974.
- 34 *T. Walton*: Dunlop Research Center, Birmingham, unver-öffentl.
- 35 *T. L. Cottrell*: The Strength of the Chemical Bonds, 2. Ed., Butterworths, London 1958, 273.
- 36 *M. L. Studebaker und L. G. Nabors*: Rubber Chem. Tech. **32** (1959) 941.
- 37 *M. Grassberger*: Organische Borverbindungen, Verlag Che-mie, Weinheim 1971.
- 38 *C. S. L. Baker, D. Barnard und M. Porter*: Rubber Chem. Tech. **43** (1970) 501.
- 39 *H. Schnecko und U. Steffen*: Makromol. Chem. **177** (1976) 1725.
- 40 *C. W. Evans*: Gummi Asbest Kunstst. **30** (1977) 488.
- 41 *B. F. Goodrich*: Techn. Merkblatt HM-14, Hydrin 400.
- 42 *G. Heufer*: Kunstst. **68** (1978) 145.
- 43 *D. Braun*: Vortrag GdCH-Fachgruppe Makromol. Chem. Bad Nauheim, April 1978; erscheint in Angew. Makromol. Chem.
- 44 *A. S. Dunn*, Ed.: Rubber and Rubber Elasticity, Polymer Symp. **48**, Interscience N. Y. 1974.
- 45 *L. R. G. Treloar*: The Physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- 46 *P. Wright und A. P. C. Cumming*: Solid Polyurethane Elasto-mers, MacLaren London, 1969.