

Prüfung von Kautschuk und Elastomeren

Vulkametrie

Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes und reaktionskinetische Auswertung von Vernetzungsisothermen

DIN
53 529
Teil 2

Testing of rubber; curemetry; determination of reaction during vulcanisation and evaluation of kinetic reaction of interlacing isotherms

Ersatz für Ausgabe 10.72

1 Anwendungsbereich und Zweck

Diese Norm enthält Festlegungen zur Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes von Kautschukmischungen mit Vulkametern und die reaktionskinetische Auswertung von Vernetzungsisothermen. Die hierzu benötigten Geräte werden in DIN 53 529 Teil 1 beschrieben, DIN 53 529 Teil 3*) dieser Norm behandelt die Bestimmung des Vernetzungsverhaltens mit rotorlosen Vulkametern.

Bei dem in Abschnitt 7 beschriebenen Auswertungssystem handelt es sich um eine formale Beschreibung des zeitlichen Ablaufes der Vulkanisationsreaktion, die zunächst nichts über die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen aussagt.

Anmerkung: Die direkte Proportionalität zwischen Schubmodul und Vernetzungsdichte folgt aus der statistischen Theorie der Gummielastizität (siehe z. B. Nitzsche/Wolf: Struktur und Physikalisches Verhalten von Kunststoffen, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – Wien 1962, S. 234 ff).

Sie führt zu der Gleichung:

$$G = \nu \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Hierin sind einzusetzen:

G Schubmodul in N/mm^2

ν Vernetzungsdichte in mol/mm^3

R Universelle Gaskonstante = $8,31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$

T Thermodynamische Temperatur in K

Wenn die Verformung der Kraft direkt proportional ist, gilt:

$$\tau = G \cdot \gamma = \nu \cdot R \cdot T \cdot \gamma \quad (1 a)$$

γ Schubverformung = Tangens des Scherwinkels

τ Schubspannung N/mm^2

Sind T und γ konstant dann gilt:

$$\tau \sim \nu \quad (1 b)$$

2 Begriffe**2.1 Vulkanisation**

Siehe DIN 53 501

2.2 Vernetzungsisotherme

Die Vernetzungsisotherme ist die bei konstanter Versuchstemperatur erhaltene Zeitfunktion der Eigenschaft, mit deren Hilfe man den Verlauf der Vernetzungsreaktion mißt.

In der Vulkametrie ist die Vernetzungsisotherme demzufolge die bei einer gegebenen Temperatur durch die Vulkameterkurve

*) Z. Z. Entwurf

nisation auftretende Zeitfunktion der periodischen Schubkraft F bzw. der ihr proportionalen Vulkameteranzeige:

$$F = f(t) \quad (2)$$

t = Vulkanisationszeit (siehe Bild 1).

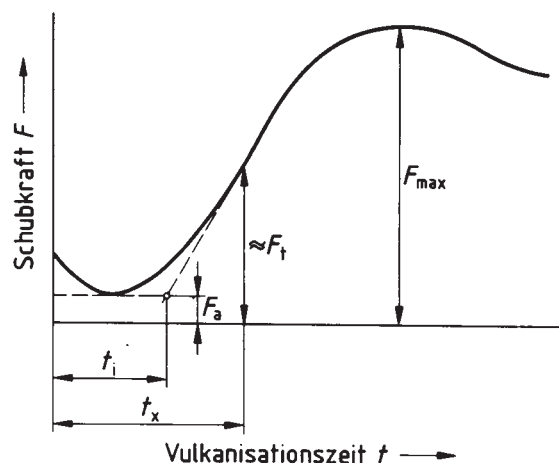
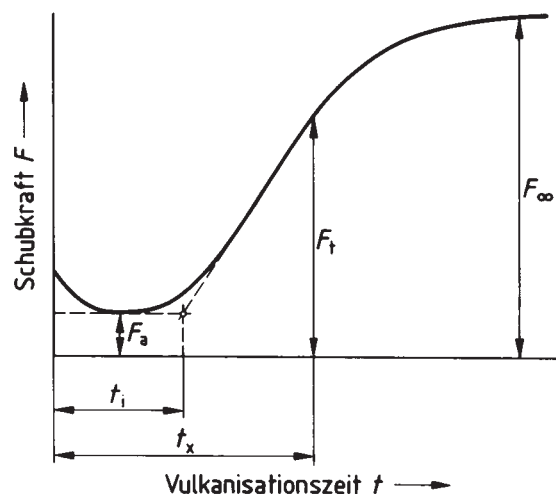


Bild 1. Vernetzungsisotherme einer Kautschukmischung ohne (oben) und mit (unten) Reversion

Anmerkung: Die aus der Vulkameterkurve erhaltenen Meßwerte müssen gegebenenfalls nach DIN 53 529 Teil 1 korrigiert werden, um die tatsächliche Vernetzungsisotherme zu erhalten.

Fortsetzung Seite 2 bis 10

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Normenausschuß Kautschuktechnik (FAKAU) im DIN

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

2.2.1 Anfangswert F_a

F_a ist die Vulkameteranzeige im Minimum der Vernetzungsisotherme (siehe Bild 1).

2.2.2 Endwert F_∞

F_∞ ist die zeitlich konstante Endanzeige des Vulkameters bei Beendigung der Vernetzungsreaktion (Einmünden der Vernetzungsisotherme in einen horizontalen Kurvenast bei $t \rightarrow \infty$) (siehe Bild 1).

2.2.3 Reversion

Unter Reversion versteht man eine Überlagerung des Vernetzungsprozesses durch einen simultan verlaufenden Abbau des makromolekularen Netzwerkes.

Wegen der Konkurrenz zwischen Vernetzungs- und Abbau-reaktion wird bei Reversion kein konstanter Endwert der Vulkameteranzeige erreicht, vielmehr ist die Vernetzungsisotherme durch ein mehr oder weniger breites Maximum ausgezeichnet (siehe Bild 1).

2.2.4 Maximalwert $F_{\max}$

$F_{\max}$ ist bei Systemen mit Reversion das Maximum der Vulkameteranzeige.

2.2.5 Zwischenwert F_t

F_t ist die Vulkameteranzeige zu einer beliebigen Zeit im analytischen Bereich, d. h. $t > t_i$.

t_i Inkubationszeit (siehe Abschnitt 2.3.1 und Bild 1).

2.3 Reaktionskinetik

Aussagen über die Reaktionskinetik eines Chemischen Prozesses werden durch die Inkubationszeit, die Umsatzvariable, die Reaktionsordnung, die Umsatzgeschwindigkeitskonstante, die Aktivierungsenergie und die Umsatzzeit gegeben.

2.3.1 Inkubationszeit t_i

t_i ist die Zeit vom Beginn des Versuches ($t = 0$) bis zum Einsetzen der Vernetzung.

t_i ist demzufolge die der Vernetzungsreaktion vorgelagerte Anlaufzeit. Sie wird nach Abschnitt 7.6 ermittelt.

Anmerkung 1: Die nach Abschnitt 2.3.1 definierte Inkubationszeit umfaßt sowohl apparativ bedingte, als auch chemische Vorgänge. Welche von ihnen t_i bestimmen, kann nur durch besondere Untersuchungen ermittelt werden.

Anmerkung 2: Die Anvulkanisationsdauer (Scorchtime) t_s wird nach DIN 53 523 Teil 4 bestimmt und ist nicht mit t_i identisch.

2.3.2 Umsatzvariable x

Die Umsatzvariable x ist dem relativen Vernetzungsgrad direkt proportional und durch die Gleichung

$$x = \frac{c_t}{c_\infty} \quad (3)$$

definiert.

Hierin bedeuten:

c_t Konzentration der Vernetzungsstellen zur Zeit t

c_∞ Endkonzentration der Vernetzungsstellen ($t \rightarrow \infty$).

Man erhält x aus den Werten von F_a , F_t und F_∞ nach der Gleichung:

$$x = \frac{c_t}{c_\infty} = \frac{F_t - F_a}{F_\infty - F_a} \quad (4)$$

Ist die Bestimmung von F_∞ im Falle einer Reversion nicht möglich, kann anstelle von F_∞ hilfsweise der Maximalwert $F_{\max}$ (siehe Abschnitt 2.2.4) eingesetzt werden.

Es gilt dann:

$$x = \frac{c_t}{c_{\max}} = \frac{F_t - F_a}{F_{\max} - F_a} \quad (4 a)$$

Hierin bedeutet:

$c_{\max}$ Konzentration der Vernetzungsstellen zur Zeit $t_{F_{\max}}$

2.3.3 Reaktionsordnung n und Umsatzgeschwindigkeitskonstante $k^{(n)}$

Vollständig verlaufende Umsätze, wie die Umsätze bei der Vernetzungsreaktion (das gesamte Vernetzungsmittel wird verbraucht) können in einem weiten Umsatzbereich durch das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k^{(n)} \cdot (1 - x)^n \quad (t > t_i) \quad (5)$$

wiedergegeben werden.

Hierin bedeuten:

$\frac{dx}{dt}$ Umsatzgeschwindigkeit

$k^{(n)}$ Umsatzgeschwindigkeitskonstante n -ter Ordnung

n Reaktionsordnung im Hinblick auf die Zeit, d. h. n gibt an, nach welchem Zeitgesetz (siehe Abschnitt 7.1) die Vernetzungsreaktion abläuft.

Anmerkung 1: Zwischen der Umsatzgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht der folgende Zusammenhang:

Es ist die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dc}{dt} = k_c^{(n)} \cdot (c_\infty - c_t)^n \quad (t > t_i) \quad (6)$$

Hierin bedeuten:

$\frac{dc}{dt}$ Reaktionsgeschwindigkeit

$k_c^{(n)}$ Reaktionsgeschwindigkeitskonstante n -ter Ordnung

n Reaktionsordnung im Hinblick auf die Zeit

c_t Konzentration der Vernetzungsstellen zur Zeit t ($t > t_i$)

c_∞ Endkonzentration der Vernetzungsstellen ($t \rightarrow \infty$)

Um die Umsatzgeschwindigkeit zu erhalten, d. h. die zeitliche Änderung der Umsatzvariablen x , formt man die Gleichung in der folgenden Weise um:

$$\frac{d\left(\frac{c_t}{c_\infty}\right)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_c^{(n)} \cdot c_\infty^{n-1} \cdot (1 - x)^n \quad (t > t_i) \quad (6 a)$$

Das Produkt $k_c^{(n)} \cdot c_\infty^{n-1}$ wird zusammengefaßt und als Umsatzgeschwindigkeitskonstante $k^{(n)}$ definiert, so daß

$$\frac{dx}{dt} = k^{(n)} \cdot (1 - x)^n \quad (t > t_i) \quad (5)$$

Es gilt nach Abschnitt 2.3.2:

$$x = \frac{F_t - F_a}{F_\infty - F_a} \text{ bzw. } x = \frac{F_t - F_a}{F_{\max} - F_a} \quad (7), (7 a)$$

Es ist also:

$$\frac{dx}{dt} = k^{(n)} \cdot \left[1 - \frac{F_t - F_a}{F_\infty - F_a}\right]^n \quad (8)$$

bzw. bei Systemen mit Reversion

$$\frac{dx}{dt} = k^{(n)} \cdot \left[1 - \frac{F_t - F_a}{F_{\max} - F_a}\right]^n \quad (8 a)$$



Man ermittelt n und $k^{(n)}$ nach den Abschnitten 7.4 bzw. 7.5.

Anmerkung 2: Der Reaktionsordnung n kommt in dem hier angeführten allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz (Potenzgesetz) und den dazugehörigen Zeitgesetzen nur formale Bedeutung zu, wenn über den Chemismus der Vernetzungsreaktion nichts weiter bekannt ist. Sie ist vor allen Dingen nicht ohne weiteres mit der Molekularität der Vernetzungsreaktion gleichzusetzen.

Treten gebrochene Reaktionsordnungen auf ($n \neq 0$, $n \neq 1$, $n \neq 2$), so ist das ein Hinweis darauf, daß zusammengesetzte Reaktionen vorliegen, wie z. B. Parallel- und Folgereaktionen. In solchen Fällen ist streng genommen ein anderes Geschwindigkeitsgesetz als das allgemeine gültig; für verfahrenstechnische Berechnungen gibt jedoch das Potenzgesetz der Vernetzungsreaktion den Verlauf der Vernetzungsisotherme im Regelfall hinreichend genau wieder.

2.3.4 Aktivierungsenergie E_A

Die Aktivierungsenergie E_A ist die für chemische Reaktionen spezifische Konstante, die den Energiebedarf zur Aktivierung der Reaktion und dadurch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Man ermittelt E_A nach Abschnitt 7.8.

2.3.5 Umsatzzeit (Vulkanisationszeit) t_x

Unter Umsatzzeit (Vulkanisationszeit) t_x wird die Zeit verstanden, die beginnend mit $t = 0$ bis zum Umsatz x verstreicht.

Man ermittelt die Umsatzzeit (Vulkanisationszeit) t_x nach Abschnitt 7.7.

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Bei Messungen mit Vulkametern kann der Verlauf der Vernetzungsreaktion bei konstanter Temperatur, d. h. die Vernetzungsisotherme, in einem Meßvorgang an einer Probe bestimmt und durch reaktionskinetische Auswertung der Vernetzungsisotherme charakterisiert werden.

Die Vernetzungsisothermen ergeben sich aus der zeitlichen Änderung des Schubmoduls oder einer ihm proportionalen Meßgröße bei konstanter Temperatur.

Die Meßgröße kann eine Kraft, ein Drehmoment, ein Weg oder ein Winkel sein.

Die Auswertung der Vernetzungsisothermen führt nur zu vergleichbaren Ergebnissen wenn eine reaktionskinetische Kontrolle der Vulkameter durchgeführt wird, siehe Abschnitt 8.

4 Bezeichnung des Verfahrens

Bezeichnung der Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes einer Kautschukmischung und die reaktionskinetische Auswertung der Vernetzungsisotherme nach dieser Norm (A):

Prüfung DIN 53 529 – 02 – A

5 Proben und Probenvorbereitung

Die Probe besteht aus einer vulkanisierbaren Kautschukmischung. Sie wird in einem gut luftdicht verschlossenen Behälter bis zur Prüfung 1 Stunde lang, jedoch nicht länger als 72 Stunden bei Temperaturen nicht über 23 °C aufbewahrt. Für Vergleichsuntersuchungen zwischen verschiedenen Laboratorien sind Einzelheiten über die Ablagebedingungen gegebenenfalls gesondert zu vereinbaren.

Die Proben sind durch Schneiden, Stanzen oder Ausbohren zu entnehmen und die Maße der Proben sind so zu wählen, daß die Reaktionskammer des verwendeten Gerätes einwandfrei gefüllt ist.

6 Durchführung

Die Prüfung des Vulkanisationsverlaufs wird in Vulkametern, die den in DIN 53 529 Teil 1 festgelegten Forderungen entsprechen müssen, durchgeführt. Außerdem sind Temperatur und Frequenz zu vereinbaren.

Die Probe wird zu Beginn des Versuches möglichst rasch auf die Versuchstemperatur erwärmt und einer periodisch-mechanischen Wechselbeanspruchung mit weitgehend konstanter Amplitude unterworfen. Man gibt entweder eine bestimmte Weg- oder Winkel-Amplitude der Probe vor und mißt die dadurch hervorgerufenen Kräfte bzw. Drehmomente im Verlauf der Vulkanisation, oder man arbeitet mit einer bestimmten Kraft- oder Drehmoment-Amplitude der Probe und mißt die auftretenden Verformungen (Weg, Winkel). Die Form der Probe, die Art der Beanspruchung der Probe sowie die Art des Antriebes und der Meßeinrichtung kann bei den einzelnen Vulkametertypen unterschiedlich sein.

7 Auswertung

7.1 Zeitgesetze

Durch Integration des Geschwindigkeitsgesetzes in Abschnitt 2.3.3 (Gleichung 5) erhält man die Abhängigkeit der Umsatzvariablen x von der Zeit, d. h. das Zeitgesetz der Vernetzungsreaktion.

Reaktionen 1. Ordnung ($n = 1$) führen zu dem Zeitgesetz:

$$\ln(1 - x) = -k^{(1)} \cdot (t - t_i) \quad (9)$$

oder

$$\lg(1 - x) = -M \lg(1 - x) = -k^{(1)} \cdot (t - t_i) \quad (9a)$$

$$M = \lg e = 0,4343$$

Anmerkung 1: Für $n = 1$ sind Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_c^{(1)}$ und Umsatzgeschwindigkeitskonstante $k^{(1)}$ identisch, denn Anmerkung 1 nach Abschnitt 2.3.3 ergibt:

$$k^{(1)} = k_c^{(1)} \cdot c_\infty^{1-1} = k_c^{(1)}$$

Ist ein anderes Zeitgesetz gültig, d. h. ist $n \neq 1$, erhält man

$$\frac{1}{1-n} \cdot (1-x)^{1-n} = -k^{(n)} \cdot (t - t_i) + \frac{1}{1-n} \quad (10)$$

Die Zeit t wird in Minuten gemessen.

Anmerkung 2: Die Bedeutung der in dem Zeitgesetz auftretenden Umsatzgröße $1 - x$ ergibt sich aus der folgenden Überlegung:

Der durch die Umsatzvariable x gemessene relative Vernetzungsgrad ist nach seiner Definition in Abschnitt 2.3.2 zu Beginn der Vernetzung $x = 0$, so daß $1 - x = 1$, am Ende der Vernetzungsreaktion wird $x = 1$ und daher $1 - x = 0$.

$1 - x$ ist also eine fallende Funktion der Zeit.

7.2 Bestimmung des Endwertes F_∞

Verläuft die Vernetzungsisotherme nach Beendigung der Vulkanisation zur Zeitachse praktisch parallel, so ist F_∞ der von der Zeit unabhängige Vulkameter-Endausschlag.

Ist F_∞ nicht mit Sicherheit unmittelbar aus der Vernetzungsisotherme ablesbar, so kann $F_\infty - F_a$ z. B. folgendermaßen ermittelt werden.

Man trägt $\lg(F_t - F_a)$ über der reziproken Versuchszeit $1/t$ auf und versucht, $F_\infty - F_a$ durch Extrapolation auf die Ordinate zu ermitteln (siehe Bild 2).