

TEILPROJEKT 3: Nachhaltige und rezyklierbare Matrix- und Funktionselastomere für I-FEV mit hybriden und zeitvariablen Vernetzungsstrukturen

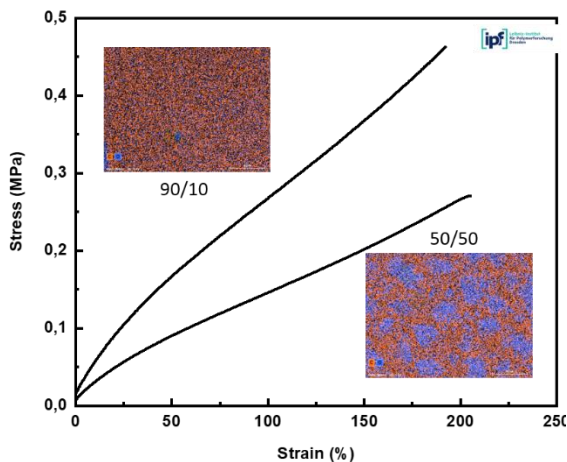
S. WIEßNER in Kooperation mit M. KALISKE;
Extern: S. LEJEUNES (Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique/ FR)

Motivation

Aspekte der energie- und ressourceneffizienten Produktion, der Lebensdauerleistung und der Rezyklierbarkeit müssen bereits in der Designphase interaktiver Faser-Elastomer-Verbunde berücksichtigt werden. Dies gilt insbesondere für die Elastomerwerkstoffe, die sowohl als Matrix als auch als funktionelle Polymerdomänen im Verbund eingesetzt werden und die als üblicherweise kovalent verknüpfte Polymernetzwerke eine große Herausforderung für die Recyclingfähigkeit darstellen. Die Entwicklung und Implementierung von dynamisch vernetzten, thermoreversiblen oder vitrimerähnlichen Elastomeren auf der Basis biogener Polymere in I-FEVs ist ein vielversprechender Ansatz für nachhaltige I-FEVs. Die zu erwartenden Auswirkungen auf die thermomechanische Verarbeitung und das Materialverhalten, auf die Kompositbildung, die Grenzschichtinteraktion und die Verbundfunktionalität, insbesondere im Hinblick auf die Langzeiteigenschaften, sind unbekannt.

Stand der Technik und Bisherige Forschungsergebnisse

Die Umsetzung verschiedener Konzepte zur Realisierung von nicht kovalent vernetzten Polymernetzwerken mit dem Ziel, selbstheilende und wiederaufschmelzbare und damit rezyklierbare Elastomere herzustellen, ist weiterhin Gegenstand intensiver Forschung. Neben H-Brückenbindungen werden auch ionische Wechselwirkungen, Komplexbildung und dynamische Bindungskonzepte mittels Vitrifizierung eingesetzt [1-3], wobei die Kombination solcher Elastomere mit funktionellen oder verstärkenden textilen Strukturen noch nicht erforscht ist und insbesondere die notwendige Grenzschichtgestaltung für Phasenbindung und Langzeitverhalten noch nicht geklärt ist. Eigene Vorarbeiten konzentrierten sich auf die Herstellung von thermoreversibel vernetzten selbstheilenden Elastomeren auf Basis von ionisch modifizierten Brombutylkautschuken und reversiblen ENR-Netzwerken, die mittels Metallkomplexierung und Di-Carbonsäurevernetzung hergestellt wurden [4-7]. Während das Materialverhalten solcher Elastomere für reifenrelevante Anwendungen, insbesondere hinsichtlich des Riss- und Verschleißverhaltens, gut geeignet ist, gibt es keine wissenschaftlich fundierten Erkenntnisse über die Eignung neuartiger Elastomere [8] mit zeitlich und thermisch variablen Vernetzungsstrukturen im Hinblick auf die spezifischen Verarbeitungs-, Mischungsbildungs- und Funktionsrandbedingungen in I-FEVs. Dies wird Gegenstand der Forschung in TP 3 sein.



SEM-EDX-Bilder und Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren mit flüssigem Isopren-Kautschuk (LIR-403 von Kuraray) und Epoxid-Vernetzer (Polydis 3616 von Struktol) im Verhältnis 90/10 und 50/50

Wissenschaftliche Fragestellung und Projektziele

Hauptziel des TP 3 in der 3. Kohorte ist die Erforschung und Umsetzung von hybriden und reversiblen nicht-kovalenten Vernetzungskonzepten (z.B. ionisch thermoreversibel, Vitrifizierung) in biobasierten dreidimensional druckbaren Dienkautschuken und/oder thermoplastischen Elastomeren, die in rezyklierbare I-FEVs integrierbar sein sollen. Von zentraler Bedeutung ist eine umfassende thermomechanische Charakterisierung und Modellierung der von der momentanen Netzwerkstruktur abhängigen Material- und Verarbeitungseigenschaften, die Beschreibung der temperatur- und zeitabhängigen Spannungsrelaxation dieser neuartigen Netzwerke und schließlich die Kopplung dieser adaptiven Materialeigenschaften zur Vorhersage des Langzeit- und Alterungsverhaltens dieser Elastomerkomponenten von nachhaltig hergestellten I-FEVs. Die dynamische Netzwerkstruktur dieser Elastomere erfordert im Vergleich zu konventionell kovalent vernetzten Elastomeren ein thermo-rheologisch anderes Verarbeitungsverhalten bei der Herstellung, so dass ein geeigneter Prozessparameterraum für die Verbundbildung gefunden werden muss. Schließlich sind für die bereits auf der Materialebene notwendige Qualifizierung und Quantifizierung der stofflichen Verwertbarkeit dieser unkonventionellen Elastomere geeignete Charakterisierungsmethoden und -verfahren zu erforschen und in hinreichend beschreibende Parameter bzw. Modelle - phänomenologisch oder auf der Basis physikalisch motivierter Ansätze unter Berücksichtigung der Struktur- bzw. Morphologieentwicklung - zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens umzusetzen.

Es besteht eine enge Zusammenarbeit mit SP 1, SP 2 und SP 8, um die Anforderungen an die Eigenschaften der Verbundwerkstoffbildung und mögliche Recyclingszenarien zu definieren, und mit SP 10, um das auf Materialebene charakterisierte Langzeitverhalten mit dem Ermüdungsverhalten von I-FEVs zu korrelieren. In Zusammenarbeit mit SP 11 werden auch Möglichkeiten des 3D-Drucks von Filamenten aus neuartigen Funktionselastomeren untersucht. Mit SP 6 findet ein intensiver Austausch statt, um das thermomechanische Materialverhalten von nicht kovalent vernetzten Elastomeren in die konstitutive Modellierung einzubringen.

References

- [1] S. Schlögl et al.: Design and characterisation of vitrimer-like elastomeric composites from HXNBR rubber. *Soft Matter* 16 (2020) 8577-8590, DOI <https://doi.org/10.1039/D0SM00362J>
- [2] T. H. Mekkonen et al.: Recyclable and Self-Healing Natural Rubber Vitrimers from Anhydride-Epoxy Exchangeable Covalent Bonds. *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2023) 8890-8906, DOI <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c01258>
- [3] Ping Zhang et al. Vitrimer-like, mechanically Robust, healable and recyclable biobased elastomers based on epoxy natural Rubbers, polylactide and layered double hydroxide. *Composites: Part A* 171 (2023) 107575, DOI <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107575>
- [4] S. Mandal et al. Design of sacrificial network in modified natural rubber leads to strikingly improved mechanical performance with self-healing capability. *Chemical Engineering Journal* 474 (2023) 145838, DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145838>
- [5] S. Salaeh et al. The utilization of glycerol and xylitol in bio-based vitrimer-like elastomer: Toward more environmentally friendly recyclable and thermally healable crosslinked rubber. *European Polymer Journal* 198 (2023) 112422, DOI <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112422>
- [6] S. Mandal et al. Transformation of epoxidized natural rubber into ionomers by grafting of 1H-imidazolium ion and development of a dynamic reversible network. *ACS Applied Polymer Materials* 4 (2022) 6612-6622, DOI <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00976>

- [7] S. Mandal et al. Controlled release of metal ion cross-linkers and development of self-healable epoxidized natural rubber. *ACS Applied Polymer Materials* 3 (2021) 1190-1202, DOI <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00039>
- [8] J. Nirmala Suresh et al. Network formation, properties, and actuation performance of functionalized liquid isoprene rubber. *ACS Omega* 9 (2024) 4754-4761, DOI <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08022>