Alterung von Naturkautschuk in Luft und Meerwasser

P. H. Mott, C. M. Roland*

An einem Naturkautschuk-Vulkanisat, das Luft und Meerwasser ausgesetzt wurde, wurden beschleunigte Alterungsversuche durchgeführt. Die Bruchverformung, von der nachgewiesen wurde, dass sie mit der Ermüdungsdauer gut korreliert, wurde zur Erfassung des Abbauausmaßes verwendet. Die Wirkung der Temperatur auf die Alterungsgeschwindigkeit folgte einem Arrhenius-Gesetz mit der Aktivierungsenergie von 90 ±4 kJ/mol für Alterung in Luft, beziehungsweise 63 ±3 für Alterung in Meerwasser. Dieser Unterschied kann auf die Differenz in der Sauerstoffkonzentration der beiden Alterungsmedien zurückgeführt werden.

Accelerated aging experiments were carried out on a natural rubber vulcanizate exposed to air and to seawater. Failure strain, shown to correlate well with the fatigue lifetime, was used to monitor the extent of degradation. The effect of temperature on the rate of aging followed an Arrhenius law, with activation energies equal to 90 ±4 and 63 ±3 kJ/mol for air and seawater aging, respectively. The difference can be accounted for by the difference in oxygen concentration for the two environments.

1. Einleitung

Um die Gebrauchslebensdauer eines Gummierzeugnisses voraussagen zu können, das mehreren Umgebungsbedingungen ausgesetzt ist, ist es erforderlich, alle Eigenschaftsverschlechterungen zu berücksichtigen. Dies kann in einer komplexen Umgebung, wie beispielsweise Meerwasser, schwierig sein, in der unterschiedliche Prozesse wie Oxidation, Quellung, Auslaugung und selbst biologischer Abbau gleichzeitig stattfinden können. Die vorliegende Studie wurde durch die bei der amerikanischen Marine durchgeführte Entwicklung einer Elastomerscheibe als der möglichen Torpedo-Abschusseinrichtung auf künftigen Unterseebooten der Virginia-Klasse motiviert [1]. Die Entwicklung der Gummimischung ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden [2]. Die Scheibe besitzt einen Durchmesser von mehr als 2 m und eine Dicke im Bereich von 20 bis 30 cm. Sie soll mit Meerwasser bis auf eine biaxiale Verformung von 100 % aufgepumpt werden, und ihre Leistungsfähigkeit muss über eine Anzahl von grob 2000 Auffüllzyklen hinweg aufrecht erhalten bleiben (das bedeutet ca. 15 Jahre). Da jegliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften eine lebenswichtige Funktion des Unterseebootes beeinträchtigen kann, ist eine zuverlässige Abschätzung der Einsatz-Lebensdauer von entscheidender Bedeutung.

Eine bewährte Methode für die Voraussage der Lebensdauer besteht in der Beschleunigung der Alterung, so dass die Verschlechterung der Eigenschaften in einem vernünftigen Zeitraum von beispielsweise einigen wenigen Wochen eintritt. Die Arrhenius-Gleichung [3] wird dann zur Voraussage der Abbaugeschwindigkeit bei der jeweiligen Einsatztemperatur verwendet:

$$\frac{r_1}{r_2} = A \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (1)$$

Dabei ist r_1 die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur T_1, usw., A ist eine Konstante und E_a ist die Aktivierungsenergie. Die in dieser Weise durchgeführte Extrapolation von bei hohen Temperaturen ermittelten Kurzzeitergebnissen zur Gewinnung von Lebensdauer-Schätzwerten für Gummi, der über lange Zeiten niedrigeren Temperaturen ausgesetzt wird, hat eine lange Vorgeschichte [4 - 9]. Bei dieser Arbeit lag unsere besondere Betonung auf den Materialeigenschaften, die die gespeicherte Energie und die Ermüdungslebensdauer beeinflussen, da diese die Leistungsfähigkeit einer elastomeren Torpedo-Abschusseinrichtung unmittelbar beeinflussen.

2. Experimentelles

Die Mischungsrezeptur ist in **Tabelle 1** aufgeführt. Um die Wiederholbarkeit der Prüfergebnisse zu gewährleisten, wurden alle Proben aus ein und derselben Mischungscharge hergestellt. Testplatten mit den Abmessungen 120 x 65 x 1,5 mm wurden 30 min. bei 160 °C vulkanisiert, wonach sie der Einwirkung der unterschiedlichen Alterungsumgebungen ausgesetzt wurden. Die Alterung in Luft wurde in einem Konvektionsofen des Typs Delta 9023 ausgeführt. Die Alterung in Meerwasser wurde in belüfteten, verschlossenen Tankbehältern

Tab. 1: Gummimischung

Bestandteile	Handelsname	Lieferant	phr
Deproteinisierter NR	DP-CV	H. A. Astlett Co.	100
Zinkoxid	Zinkoxid RG-MA	Akrochem Corp.	3,0
Zink-di-2-ethylhexoat	Octate Z	R. T. Vanderbilt Co.	1,5
Diphenylamin-azeton	Agerite Superflex Solid G	R. T. Vanderbilt Co.	1
Zink-2-Mercaptotolu-imidazol	Vanox ZMTI	R. T. Vanderbilt Co.	0,5
n-t-Butyl-2-benzothiazolsulfenimid	Santocure TBSI	Monsanto Chemical Co.	1,0
Schwefel	Sulfur RM	Akrochem Corp.	2,5
Prozesshilfe	Vanfre AP2	R. T. Vanderbilt Co.	3,0
n-Cyclohexylthoiphthalimid	Vantard PVI	R. T. Vanderbilt Co.	0,5
$NaO_3SS(CH_2)_6Na\text{-}H_2O$	Duralink HTS	Monsanto Chemical Co.	2,0
Ruß N110	Corax N110	Degussa Hüls Corp.	10
Ruß N550	Corax N550	Degussa Hüls Corp.	40

* Peter H. Mott, C. M. Roland
Naval Research Laboratory, Washington DC
Zweitveröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von RC&T Journal, ACS, Rubber Division

ausgeführt, die mit Temperaturreglern und Zirkulationseinrichtungen ausgestattet waren. Die Salzlauge wurde hergestellt, indem ein handelsübliches Mittel (Aquarium Systems Instant Ocean) in einer Konzentration von 3,5 %, die anhand der Dichte ermittelt wurde, in destilliertem Wasser gelöst wurde. Die Sauerstoffkonzentrationen in den Lösungen wurden unter Anwendung der Indigo-Carmin-Methode [10] (ASTM D 888-87) unter Verwendung eines handelsüblichen Test-Satzes (Chemets) ermittelt.

Nach Durchführung der Alterung wurden aus den Platten Probekörper für Zug-Dehnungs-Messungen ausgeschnitten (Instron 4206 mit optischer Dehnungsmesseinrichtung der Fa. Wallace). Die zyklischen Dehnungsenergien wurden bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von 1,0 min^{-1} ermittelt, wobei die maximale Deformation 1,0 betrug. Verwendet wurden die Werte des dritten Verformungszyklus. Die Prüfung der Dehnung bis zum Bruch wurde bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von 7,5 min^{-1} ausgeführt, wobei mindestens sieben Probekörper je Alterungsbedingung geprüft wurden. Zur Ermüdungsprüfung wurde ein modifizierter Fatigue-to-failure-Tester von Monsanto (ASTM D 4482-85) eingesetzt, wobei zwölf Probekörper je Alterungsbedingung bei einer Dehnung von 1,26 geprüft wurden. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde unter Einsatz eines TGA-7 von Perkin-Elmer mit Luftstrom ausgeführt.

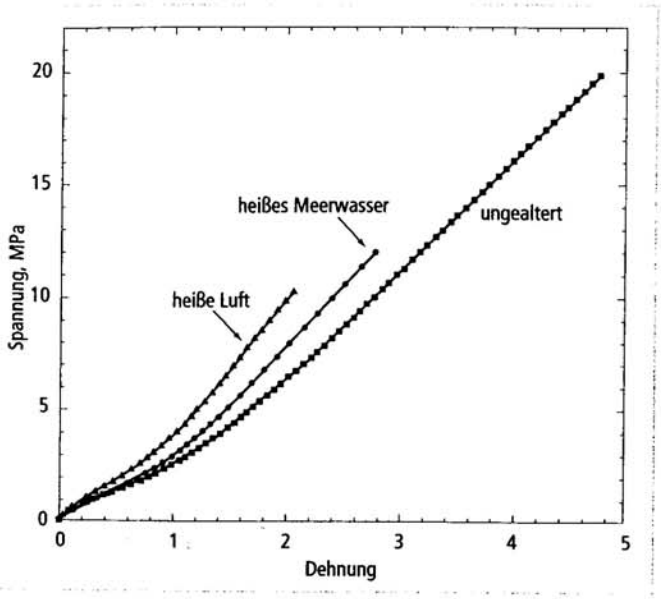

Abb. 1:
Charakteristische Kurven der Dehnung bis zum Bruch für das ungealterte, (328,2 h bei 98 °C) in Meerwasser gealterte und (44,8 h bei 120 °C) in Luft gealterte Vulkanisat

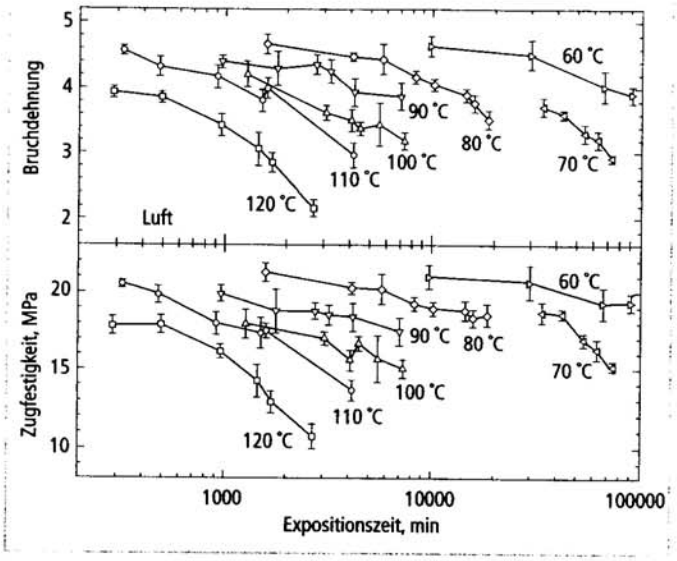

Abb. 2:
Wirkung der Alterung in Luft bei den angegebenen Temperaturen auf Bruchdehnung und Zugfestigkeit

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Elastische Eigenschaften

Abbildung 1 gibt die Auswirkung der Alterung auf die Zug-Dehnungskurve des Gummis wieder. Es ist eine erhebliche Abnahme der Bruchverformung bei einem gleichzeitigen Modulanstieg zu verzeichnen. Die Alterung in Luft hatte bei allen Temperaturen mit zunehmender Dauer einen beständigen Anstieg des Moduls zur Folge, obwohl bei der höchsten Alterungstemperatur (120 °C) der Anstieg nicht mehr als 50 % betrug. Die Auswirkungen der Alterung in Meerwasser waren weniger stark ausgeprägt, wobei die Veränderungen in der Spannungs-Dehnungs-Kurve nur bei länge-

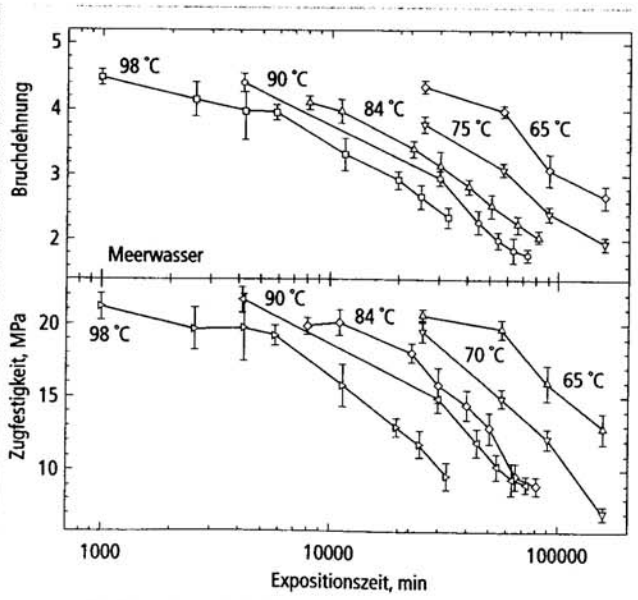

Abb. 3:
Auswirkung der Alterung in Meerwasser bei den angegebenen Temperaturen auf Bruchdehnung und Zugfestigkeit

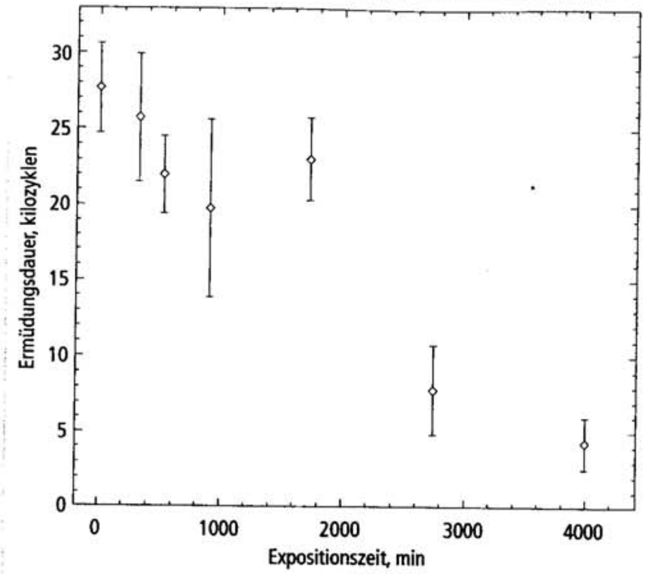

Abb. 4:
Ermüdungsdauer nach Alterung in Luft bei 110 °C als Funktion der Expositionszeit

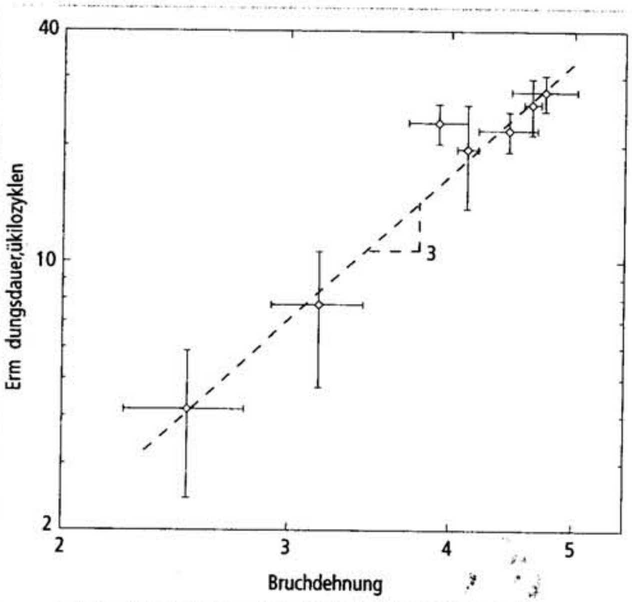

Abb. 5:
Korrelation zwischen Ermüdungsdauer und Bruchdehnung bei Alterung in Luft bei 110 °C.
Zu beachten ist, dass beide Achsen logarithmisch geteilt sind.

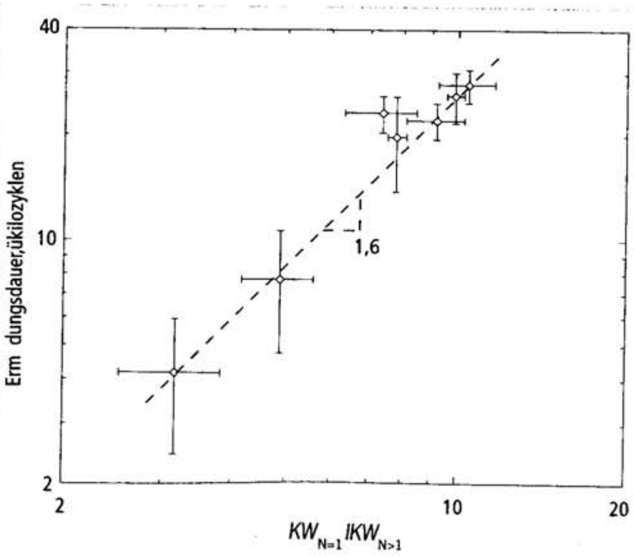

Abb. 6:
Ermüdungsdauer aufgetragen über dem reziproken, mit der Deformationsenergie für einen einfachen Dehnungsvorgang bis zum Bruch normierten Wert des Deformationsenergie-Parameters

ren Expositionszeiten oberhalb der versuchsbedingten Streuung erkennbar waren.

3.2 Ermüdungseigenschaften

Die Ermüdungseigenschaften nehmen mit zunehmender Alterungsdauer ab, wie in **Abbildung 2** für Exponierung in Luft und in **Abbildung 3** für Exponierung in Meerwasser gezeigt wird. In gleicher Weise nimmt die nach Alterung in Luft bei 110 °C ermittelte Ermüdungsdauer mit zunehmender Alterungszeit ab **(Abbildung 4).** Gewöhnlich wird die Ermüdung von Gummi bei Zugbeanspruchung unter Anwendung der Bruchmechanik interpretiert, wobei die Anzahl der Zyklen, N, von der Deformationsenergie, W, in folgender Weise abhängig ist [11, 12]

$$N = \frac{1}{(\beta - 1) B (2KW)^{\beta} \ldots} \quad \text{[illegible]} \quad (2)$$

Dabei ist c_0 die Ausgangsrissgröße, und B und β sind Materialkonstanten. Der Parameter K ist eine langsam variierende Funktion der Deformation [13]

$$K = \text{[illegible]} \quad (3)$$

Dabei ist λ das Streckungsverhältnis.

Die Gleichung **(2)** kann dazu verwendet werden, die Ermüdungsdauer bei Zugbeanspruchung für ein gegebenes Material mit der Bruchenergie in Verbindung zu bringen, aber die Alterung hat chemische Veränderungen zur Folge. Die Schnittwachstumseigenschaften, d. h. B und β und auch die Deformationsenergie für ein gegebenes λ, verändern sich bei Alterung. Trotzdem korreliert die Ermüdungsdauer von gealterten Proben recht gut mit ihrem Wert der Bruchdehnung **(Abbildung 5).** Dies bedeutet, dass die Gleichung **(2)** dazu verwendet werden kann, die Bruchdehnung mit der Ermüdungsdauer in Verbindung zu bringen.

In der **Abbildung 6** ist die Ermüdungsdauer als Funktion des Verhältnisses des Deformationsenergie-Parameters, KW in Gleichung (2), für N = 1 (einmalige Dehnung bis zum Bruch) zu dem Wert von KW für die Ermüdungsprüfung bei λ = 2,26 im doppelt logarithmischen Maßstab dargestellt. Der Ex-

ponent ist 1,6. Man beachte, dass, wenn die Veränderungen in der Ermüdungsdauer nur von Veränderungen der Deformationsenergie herrühren würden (das heißt, wenn das Material selbst unverändert geblieben wäre), die Steigung in **Abbildung 6** der Größe β in Gleichung **(2)** entsprechen würde. Für Vulkanisate aus ungefülltem Naturkautschuk (NK) ist β = 2 [14, 15]. Die Beziehung in **Abbildung 6** ist nahezu quadratisch, wobei zumindest ein Teil der Differenz die Veränderungen in dem Material selbst wiederspiegelt.

3.3. Temperaturabhängigkeit der Alterung

Die parallelen Kurven für die Bruchdehnung in den **Abbildungen 2** und **3** lassen vermuten, dass ein einziger Alterungsmechanismus über diese Temperaturen hinweg dominiert. In **Abbildung 7** sind Masterkurven für die Alterung in Luft und in Meerwasser konstruiert worden, indem die Daten unter Verwendung einer Referenztemperatur von 90 °C entlang der Zeitachse verschoben wurden. Die beiden Masterkurven sind ebenfalls parallel, was wiederum vermuten lässt, dass die zugrunde liegende Abbau-Chemie in beiden Fällen die gleiche ist.

Die zur Konstruktion von **Abbildung 7** verwendeten Verschiebungsfaktoren sind in **Abbildung 8** in der Arrhenius-Form dargestellt und ergeben E_a = 90 ±4 kJ/mol und 63 ±3 kJ/mol für Luft beziehungsweise Meerwasser. Dieser Wert der Aktivierungsenergie für die Alterung in Luft stimmt gut mit Werten der Literatur für NK-Werkstoffe überein, die mit verschiedenen Methoden erhalten wurden, nämlich 88 ≤ E_a ≤ 98 kJ/mol [16-18]. Analysen auf Basis der Durchstoßenergie [19] und der Oberflächenchemie [30] liefern etwas niedrigere Werte von ca. 75-80 kJ/mol.

3.4 Sauerstofflöslichkeit

Obwohl die Alterungskurven in **Abbildung 7** für die beiden Umgebungen parallel sind, ist die Aktivierungsenergie für Meerwasser deutlich geringer als für Luft. Somit ist es klar, dass, während der chemische Mechanismus des Kautschukabbaus der gleiche sein mag, irgendein anderer Faktor

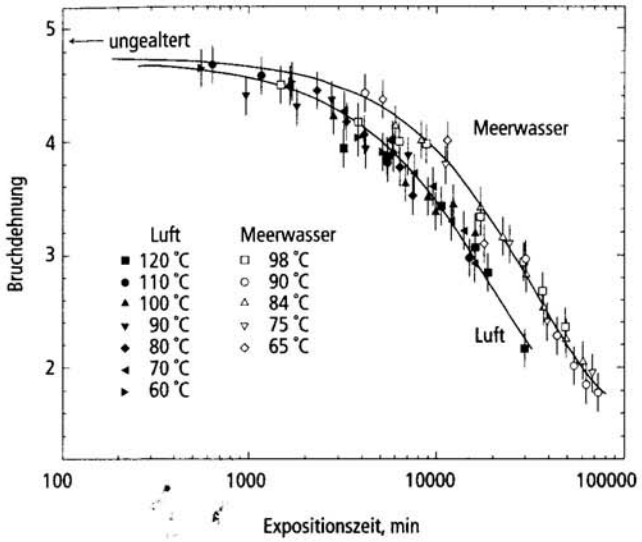

Abb. 7:
Durch Superpositionierung erhaltene Masterkurve für die Alterung in Luft und in Meerwasser bei einer Referenztemperatur von 90 °C

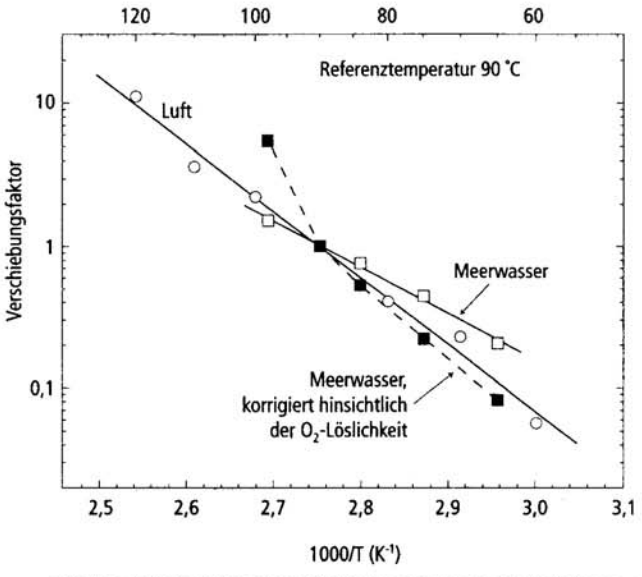

Abb. 8:
Horizontale Verschiebungsfaktoren, die zur Konstruktion der Masterkurven in Abbildung 7 benutzt wurden. Die Steigungen liefern E_a = 90 und 63 kJ/mol für Alterung in Luft beziehungsweise in Meerwasser. Die gestrichelt gezeichnete Kurve repräsentiert die Daten für Meerwasser nach dem rechnerischen Ausschluss der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Sauerstoff.

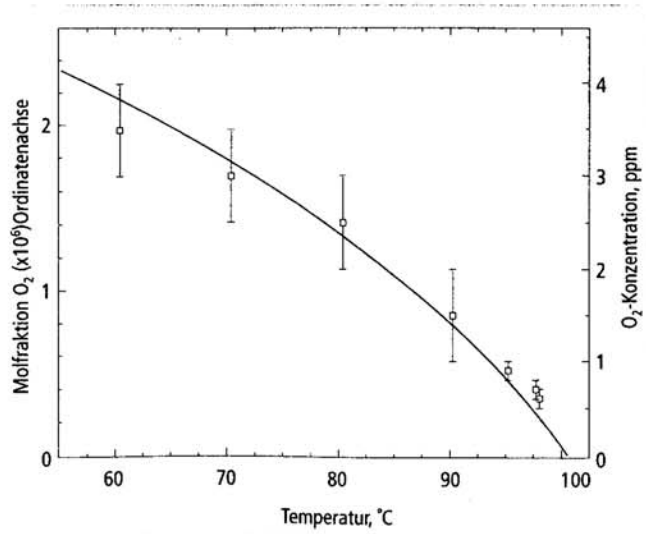

Abb. 9:
Für Meerwasser gemessene Sauerstofflöslichkeit, zusammen mit den mit Hilfe der Gleichungen 4, 5 und 6 und aus der Literatur entnommenen Zahlen von k berechneten Werten (ausgezogene Linie) – Einzelheiten siehe Text. Die Skalenteilung der linken Ordinatenachse ist Molfraktion O_2, die der rechten Orinatenachse Masseprozent.

einen Einfluss ausübt. Der offensichtlich vorhandene Unterschied zwischen den beiden Medien ist die Verfügbarkeit von Sauerstoff. Es ist wohlbekannt, dass die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Diese Löslichkeit wird durch das Henry'sche Gesetz [21] wie folgt aus gedrückt:

Hierbei ist x_{02} die Molfraktion an gelöstem Sauerstoff, P_{02} ist der Partialdruck und k eine Konstante. Die Temperaturabhängigkeit von k trägt zum Unterschied im Alterungsverhalten für Kautschuk in Luft zu dem in Meerwasser bei. Veröffentlichte Daten für verschiedene Salzlösungen [22, 23] können interpoliert werden, um einen Wert von k für Meerwasser zu erhalten. Der Sauerstoff- Partialdruck in Meerwasser variiert ebenfalls mit der Temperatur, weil der Sauerstoff in einem geschlossenen Gefäß verdrängt wird. Um P_{02} in unserem Tank abzuschätzen, muss der Beitrag des Wasserdampfdruckes berücksichtigt werden. Da Luft aus 21 % O_2 besteht, gilt:

wobei der Gesamtdruck P_t gleich 101 kPa ist. Die Gleichung **(5)** bringt zum Ausdruck, dass, wenn die Temperatur den Siedepunkt erreicht, der Wasserdampf die Luft in einem geschlossenen System verdrängen wird. Unter diesen Bedingungen erreicht der Sauerstoffpartialdruck den Wert Null, und somit wird der gelöste Sauerstoff vernachlässigbar. Natürlich wird das im vorliegenden Fall nur angenähert erreicht. Die Werte von p_{H2O} für Salzwasser wurden aus veröffentlichten Daten [24] durch Interpolation erhalten, wobei die Temperatur durch die Siedepunkterhöhung, ΔT_B, aufgrund des gelösten Salzes [25] verschoben wird:

Die Ionenstärke des Meerwassers, μ, ist hierbei gleich 0,7. Die berechneten Werte von x_{02} sind in **Abbildung 9** zusammen mit der gemessenen Konzentration des gelösten Sauerstoffs grafisch dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Übereinstimmung recht gut ist, ausgenommen die höchste Temperatur, bei der die Berechnung den gemessenen Wert zu niedrig abschätzt.

Zur Berechnung der Auswirkung der Sauerstofflöslichkeit auf das Alterungsverhalten des Kautschuks wurden die Verschiebungsfaktoren für Meerwasser mit der Sauerstofflöslichkeit bei jeder Temperatur multipliziert. Dabei wurden die einzelnen Werte mittels der Löslichkeit bei der Referenztemperatur 90 °C normiert. Wie in **Abbildung 8** dargestellt ist (gestrichelte Linie) sind die Verschiebungsfaktoren für Meerwasser denen für Luft nahezu gleich. Die einzige Ausnahme bildet die höchste Temperatur (98 °C), bei der die Messung von der Theorie abweicht. Es ist evident, dass die Temperaturabhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit in hohem Maße für den Unterschied in den Werten der Aktivierungsenergie für Luft und Meerwasser verantwortlich ist.

3.5 Thermogravimetrische Analyse

Die thermischen Analyseverfahren können angewendet werden, um E_a recht schnell aus der Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur von der Aufheizgeschwindigkeit zu erhalten [26-30]. TGA wurde bei dem vorliegenden Material durchgeführt. Eine signifikante Zersetzung erfolgte jedoch erst bei Temperaturen oberhalb von 325 °C. Entsprechend **Abbildung 7** wird ein Verlust an Eigenschaften bei 90 °C erst nach ungefähr 10000 min deutlich. Unter Verwendung des für Luft ermittelten Wertes der Aktivierungsenergie, E_a = 90 kJ/mol, wurde berechnet, dass für einen äquivalenten Zersetzungsgrad bei einer Temperatur, die bei 325 °C liegt, nur ein paar Sekunden erforderlich wären. Dies ist viel kürzer als die Zeit, die es dauert, bis diese Temperatur bei einer typischen TGA-Scan-Geschwindigkeit erreicht ist. Dies bedeutet, dass die mittels TGA beobachtete Zersetzung recht unterschiedliche Prozesse beinhaltet (z. B. Verdampfung kleiner Molekülfragmente, Bildung von amorphem Kohlenstoff, usw.), und zwar andere, als die Oxidation der ungesättigten Molekülkette des Polyisoprens, die für den Verlust an im vorliegenden Zusammenhang interessanten Ausfalleigenschaften verantwortlich ist. Somit können, ungeachtet der Bequemlichkeit der thermischen Analyseverfahren, aus derartigen Experimenten gezogene Schlussfolgerungen in Hinsicht auf typische Lebensdauerwerte sehr wahrscheinlich irreführend sein.

3.6 Alterung unter Umgebungsbedingungen

Es sollte von Interesse sein, die aus den beschleunigten Alterungsversuchen gewonnenen Prognosen mit der Alterung bei tatsächlichen Einsatztemperaturen zu vergleichen. Ein Versuch, dies zu tun, bestärkt jedoch die Notwendigkeit von beschleunigter Alterung, das heißt, die Eigenschaftsverschlechterung ist bei Zimmertemperatur an sehr ausgedehnte Zeiträume gebunden. Die bemerkenswert hohe Lebensdauer von Materialien auf NK-Basis, einschließlich der in Meerwasser [32], ist in der Literatur erwähnt worden [19, 31]. Trotzdem wurden Proben des hier verwendeten Materials bei Raumtemperatur 653 Tage lang in Luft gealtert. Die Eigenschaften dieser Proben, Bruchdehnung = 4,92 ±0,08 und Zugfestigkeit = 21,8 ±0,5 MPa, waren identisch denen von ungealterten Proben.

Wenn man die Labortemperatur mit 20 °C ansetzt und die Gleichung (1) mit E_a = 90 ±4 kJ/mol anwendet, dann entsprechen 653 Tage bei Umgebungstemperatur 760 ±240 Minuten bei 90 °C. Aus der Kurve in **Abbildung 7** wird für die Bruchdehnung ein Wert von 4,63 ±0,15 vorausgesagt, ein Wert, der leicht niedriger ist als der gemessene Wert. Die Kurve in **Abbildung 7** ist während der ersten 1000 min verhältnismäßig flach. Somit reichen ungefähr zwei Jahre Alterung bei Umgebungstemperatur nicht aus, um wesentliche Veränderungen in den Eigenschaften hervorzurufen. Vermutlich ist die Erschöpfung des Alterungsschutzmittels unvollständig, sodass die Brucheigenschaften erhalten bleiben. Der Fehler, der mit der Messung der Brucheigenschaften verbunden ist, bestimmt die Genauigkeit der Prognose.

4. Schlussfolgerungen

Beschleunigte Alterungsversuche können nützliche Schätzwerte für Einsatzdauern in komplexen Umgebungen liefern, vorausgesetzt, es werden alle Prozesse, die einen Bei-

trag dazu liefern, berücksichtigt. Das Vertrauen in derartige Schätzwerte wird natürlich durch die Bestätigung mittels Alterung unter den echten Einsatzbedingungen bestärkt. Für die wohlformulierte Rezeptur eines Naturkautschuk-Vulkanisates wie im vorliegenden Fall, konnte jedoch lediglich der Anfangsteil der Abbaukurve verifiziert werden. Eine ausgeprägte Eigenschaftsverschlechterung erfordert unpraktikabel lange Zeiträume.

Die Annahme, die der vorliegenden Studie zugrunde lag, war die, dass die umweltbedingte Alterung des Vulkanisates hauptsächlich aufgrund von Oxidation vor sich geht. Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Sauerstoff in Meerwasser unterstützt diese Annahme und ermöglicht es, die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Alterung in Luft und in Meerwasser miteinander in Einklang zu bringen. Es ist ferner notwendig, darauf hinzuweisen, dass die hier verwendeten Probekörper um zwei Größenordnungen dünner waren als die für den Einsatz als Torpedo-Starteinrichtung vorgesehene Elastomerscheibe. In dem Maße, wie der Abbau auf die Oberfläche beschränkt ist, würde selbst ein starker Abbau von Laborprobekörpern nicht das Versagen einer Scheibe mit den vollen Abmessungen nachbilden. Es wurde festgestellt, dass sich auf der Vulkanisatoberfläche eine stark oxidierte Schicht ausbilden kann, wobei diese 'Haut' als Schutzbarriere für den Probenkörper wirken kann [19, 33]. In ähnlicher Weise ist ein Bakterienangriff, von dem bekannt ist, dass er Naturkautschuk zerstört [34], in der Hauptsache eine auf die Oberfläche begrenzte Erscheinung und daher hier nicht relevant.

Abschließend weisen wir darauf hin, dass die Absorption von Flüssigkeit und die Auslaugung durch Flüssigkeit das Leistungsverhalten von Gummi beeinflussen können. Indessen ist berichtet worden, dass die Gleichgewichtsaufnahme von Meerwasser durch Schwefel vernetzten, deproteinisierten Naturkautschuk nur 1 Masseprozent beträgt [35]. Darüber hinaus liefern Messungen der Diffusionskonstante für Wasser in dem hier vorliegenden Material bei Raumtemperatur einen Wert von $4{,}0 \times 10^{-12}$ m²/s. Dies entspricht einer Permeation von nur sechs cm nach 15 Jahren Einlagerung in Meerwasser.

5. Danksagungen

Diese Arbeit wurde vom Naval Undersea Warfare Center (dem Zentrum für Unterwasser-Kriegsführung der Marine) unterstützt.

6. Literatur

[1] J. Little, Undersea Warfare 1 (3), 12 (1999)

[2] I. S. Choi, C. M. Roland, and L. C. Bissonnette, Rubber Chem. Technol. 67, 892 (1994)

[3] S. Arrhenius, Z. Phys. Chem. 4, 226 (1889); 31, 197 (1899)

[4] J. A. Kuczkowski and D. E. Miller, Ed. Symp. no. 23, paper no. F, presented at the fall meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Detroit, MI, Detroit, MI, 1989

[5] K. Hashimoto and Y. Todani in 'Handbook of Elastomers,' A. K. Bhowmick and H. L. Stephens, Eds., Marcel Dekker, New York, 1988, Chapter 24

[6] L. A. Wall and J. H. Flynn, Rubber Chem. Technol. 35, 1157 (1962)

[7] R. Brown, 'Physical Testing of Rubber,' 3rd ed., Chapman & Hall, London, 1996

[8] L. A. Goettler, A. J. Lambright, R. I. Leib, and P. J. DiMauro, RubberChem.Technol. 54, 277 (1981)

[9] K. T. Gillen, M. Celina, R. L. Clough, and J. Wise, Trends Polym. Sci. 5, 250 (1997)

[10] T. W. Gilbert, T. D. Behymer, and H. B. Castaneda, Amer. Lab. 14, 119 (1982)

[11] R. S. Rivlin and A. G. Thomas, J. Polym. Sci. 10, 291 (1953)

[12] G. J. Lake, RubberChem.Technol. 68, 435 (1995)

[13] P. B. Lindley, J. Strain Anal. 7, 132 (1972)

[14] A. G. Thomas, J. Polym. Sci. 31, 467 (1958)

[15] A. N. Gent, P. B. Lindley, and A. G. Thomas, J. Appl. Polym. Sci. 8, 455 (1964)

[16] A. V. Tobolsky and A. Mercurio, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5535 (1950)

[17] R. W. Keller and H. L. Stephens, Rubber Chem. Technol. 55, 161 (1982)

[18] V. Kello, A. Tkac, and J. Hrivikova, Rubber Chem. Technol. 29, 1245 (1956); 1255 (1956)

[19] K. A. Malek and A. Stevenson, J. Nat. Rubber Res. 7, 126 (1992)

[20] P. B. Lindley and S. C. Teo, Plast., Rubber Matl. Appl. 2, 152 (1977)

[21] A. W. Adamson, 'A Textbook of Physical Chemistry,' 2nd ed., New York, Academic Press, 1979, Chapter 9

[22] S. D. Cramer, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 300 (1980); 23, 618 (1984)

[23] A. H. Harvey, AIChE J. 42, 1491 (1996)

[24] A. Saul and W. Wagner, J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 893 (1987)

[25] W. L. Masterton and E. J. Slowinski, 'Chemical Principles' 4th ed., W B Saunders, Philadelphia, 1977, Chapter 13

[26] A. K. Sircar, in 'Thermal Characterization of Polymeric Materials,' E. A. Turi, Ed., 2nd ed., Academic Press, New York, 1997, Vol. 1, p. 888

[27] G. Jander and C. Bloom, Z. Anorg. Chem. 258, 205 (1949)

[28] M. A. Ponce-Velez and E. Campos Lopez, J. Appl. Polym. Sci. 22, 2485 (1978)

[29] H. E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.) 57, 217 (1956)

[30] T. Ozawa, J. Therm. Anal. 2, 301 (1970)

[31] B. J. Davies, Rubber Dev. 41(4), 102 (1988)

[32] K. Ab-Malek and A. Stevenson, J. Mater. Sci. 21, 147 (1986)

[33] F. Björk and B. Stenberg, Polym. Testing 5, 245 (1985)

[34] Anon., Rubber Dev. 43(1/2), 19 (1990)

[35] K. N. G. Fuller, M. J. Gregory, J. A. Harris, A. H. Muhr, A. D. Roberts, and A. Stevenson in 'Natural Rubber Science and Technology,' A. D. Roberts, Ed., Oxford University Press, Oxford, 1988, Chapter 19

Erratum:

In GAK 9/2003 sind im Aufsatz von Herrn Dr. Krüger, 'Kleben von ultrahochmolekularem Polyethylen', (S. 580-583) Abb. 1 und 3 vertauscht worden.

Wir bitten, den Fehler zu entschuldigen.