

Einfluss der Vernetzung und von Füllstoffen auf diffusionsbestimmte Alterungsprozesse

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von
Stephanie Kautz, Dipl.-Chem.

[2019]

Referent: Prof. Dr. Ulrich Giese
Korreferent: Prof. Dr. Peter Behrens
Tag der Promotion: 23.05.2019

Jeder, der sich die Fähigkeit erhält, Schönes zu erkennen, wird nie alt werden.

Franz Kafka

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2011 bis Dezember 2015 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) in Hannover und externe Doktorandin an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover angefertigt.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. U. Giese für die Übernahme der Betreuung bedanken. Herrn Prof. Dr. U. Giese danke ich zudem für das interessante Thema, die hilfreichen Diskussionen, die Möglichkeit eigenständig zu arbeiten, Ideen frei zu entwickeln und Projektverantwortung zu übernehmen.

Bei Herrn Prof. P. Behrens bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. D. W. Bahnemann danke ich für seine Übernahme des Amtes als Prüfungsvorsitzender.

Bei meinen Kollegen bedanke ich mich sehr für die fachliche Unterstützung, die hilfreichen Diskussionen und die gute Arbeitsatmosphäre. Besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen ehemaligen Bürokollegen bedanken. Auch den Alterungsmädels gebührt besonderer Dank für die fachlichen Diskussionen und die gegenseitige Unterstützung.

Bei meinen studentischen Hilfskräften Kevin Krause und Matthias van der Linde sowie meinen Praktikanten möchte ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft (DKG) e.V. danke ich herzlich für die Finanzierung des DKG-Forschungsprojekts „DKG 7/2011“.

Meinen Eltern, meinem Freund und meinen Freunden danke ich ganz herzlich für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

Kurzfassung

Ein umfassendes Verständnis der Zusammenhänge von Alterungsprozessen und der Lebensdauer von Elastomerbauteilen ist von großem Interesse. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss der Vernetzung und der Füllstoffe auf die Alterung untersucht werden. Diesbezüglich soll ein Beitrag zum Verständnis der komplexen parallel ablaufenden Mechanismen thermisch-oxidativ verursachter und diffusionsbestimmter Alterungsvorgänge in Elastomeren geleistet werden.

Für die Untersuchung des Alterungsverhaltens von Rohkautschuken wurden die Kautschuke IR (Polyisopren), NBR (Nitril-Butadien-Kautschuk) und ACM (Acrylatkautschuk) unter den Aspekten unpolar-ungesättigt, polar-ungesättigt und polar-gesättigt ausgewählt. Zudem wurden Modellvulkanisate unter Variation der Vernetzung (Vernetzungssysteme und Vernetzungsdichte), des Acrylnitril-Gehalts und des Füllstoffes (Füllgrad und Art des Füllstoffes) systematisch mittels chemisch-analytischer und physikalischer Methoden auf ihr thermisch-oxidatives Alterungsverhalten untersucht. Als Füllstofftypen kamen Ruß, Silica und CNTs (Kohlenstoff-Nanoröhren) zum Einsatz. Es wurden Langzeitalterungen bei 100 °C im Umluftwärmeschrank von bis zu 1000 Stunden durchgeführt. Außerdem wurde eine beschleunigte thermisch-oxidative Alterung unter reiner Sauerstoffatmosphäre in der Chemilumineszenz (CL) und in der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) eingesetzt. Zur Quantifizierung der Sauerstoffaufnahme wurde die Methode der isothermen TGA-Messungen optimiert. Darüber hinaus war es von Interesse, mögliche Korrelationen zwischen den Ergebnissen chemisch-analytischer und physikalischer Methoden zu erforschen. Zudem wurde eine ortsabhängige Charakterisierung des DLO-Effekts (Diffusionslimitierte Oxidation) u.a. mittels Indentormessungen durchgeführt.

Die Stabilität extrahierter Polymere nimmt bei höherer Sättigung der Hauptkette systematisch zu. Für die Modellvulkanisate wurde eine Abhängigkeit der Alterungsstabilität von der Vernetzungsdichte gefunden. Die Alterung beginnt bei höheren Vernetzungsdichten früher und dauert zudem länger an. Bei Variation des Acrylnitril-Gehalts bei gleichem Anteil an Schwefel und Beschleuniger steigt die Alterungsstabilität der Materialien mit höherem ACN-Gehalt der NBR-Kautschuke an und die isothermen TGA-Messungen wiesen auf eine geringere Sauerstoffaufnahme mit höherem Acrylnitril-Gehalt hin. Der Einfluss der Füllstoffe zeigte mit zunehmenden Silicagehalt einen Anstieg der Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung. Für ruß- und CNT-haltige Proben wurde eine höhere Alterungsbeständigkeit im Vergleich zu ungefüllten Materialien gefunden. Die Korrelation von CL- und NMR-Daten mit den physikalischen Eigenschaften nach der Alterung zeigt deutliche Abhängigkeiten der Messgrößen voneinander auf. Die ortsauflösenden Indentormessungen an 10 mm dicken Proben des NBR 3 zeigten, dass die diffusionslimitierte Oxidation nach 1000 Stunden Voralterung bis zu 3 mm in die Probe stattgefunden hat.

Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen zum grundlegenden Verständnis der relevanten Abhängigkeiten von Alterungsprozessen in Kautschuken und Elastomeren bei.

Schlagnworte: NBR, thermisch-oxidative Alterung, Vernetzung, Füllstoff, DLO-Effekt

Abstract

The broad understanding of the relationship between ageing processes and the lifetime of rubber components is of great interest. In this thesis, the influence of crosslinking and fillers on ageing behaviour had to be examined. Therefore, a contribution to understand the complex and parallel proceeding mechanisms of thermal-oxidative caused and diffusion-controlled ageing processes in elastomers shall be made.

To investigate the ageing behaviour of raw rubbers IR (isoprene rubber), NBR (acrylonitrile butadiene rubber) and ACM (alkyl acrylate copolymer) were chosen under the aspects of polarity and saturation. Furthermore, model vulcanizates under variation of the crosslinking (crosslinking system and crosslinking density), the acrylonitrile content and the filler (amount of filler and type of filler) were studied systematically via chemical analytical and physical methods regarding the thermal-oxidative ageing. Carbon black (CB), silica and CNTs (carbon nanotubes) were used as fillers. Long-term ageing was performed at 100 °C in ventilated heating cabinets for up to 1000 hours. Furthermore, accelerated ageing under pure oxygen atmosphere was performed via chemiluminescence measurements and isothermal thermogravimetric analysis (TGA). Therefore, the quantification of the oxygen consumption the isothermal TGA method was optimized. In addition, it is of interest to investigate possible correlations between the results of chemical analysis and physical methods. Plus, a spacial resolution for the characterization of the DLO-effect (diffusion-limited oxidation) was performed e. g. via indenter measurements.

It was found that the ageing stability of extracted polymers increases systematically with a higher saturation of the polymer backbone. In case of the model vulcanizates a dependency of the ageing stability on the crosslinking density was observed. The ageing starts earlier and lasts longer for materials with higher crosslink density. Under variation of the ACN content with the same amount of sulphur and accelerator it was shown that the ageing stability of the materials increases with higher acrylonitrile content. The isothermal TGA-measurements exhibited a lower oxygen consumption for materials with higher acrylonitrile content. Higher amounts of silica as filler led to an increasing ageing stability. For CB and CNT filled samples a higher ageing resistance was found compared to the unfilled samples. The correlation of CL and NMR data with the physical properties after ageing show a clear dependency of these values from each other. The spacial resolving indenter measurements of 10 mm thick samples of NBR 3 show that the diffusion-limited oxidation after 1000 hours of preageing did take place up to 3 mm inside the specimen.

The results of this thesis provide a contribution to the fundamental understanding of relevant dependencies of ageing processes within rubbers and elastomers.

Key words: NBR, thermal-oxidative ageing, crosslinking, filler, DLO-effect

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Kurzfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einführung und Motivation	1
2 Gegenstand der Arbeit	2
2.1 Zielsetzung	2
2.2 Vorgehensweise und Lösungswege	2
3 Theoretische Grundlagen	7
3.1 Material	7
3.2 Alterung	14
3.3 Chemilumineszenz (CL) – Theorie zur Methode	23
4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	30
4.1 Rohkautschuke	30
4.1.1 Extraktanalyse mittels GC-MS	30
4.1.2 Rohkautschuke – Chemilumineszenz.....	31
4.1.3 Rohkautschuke – Voralterung im Umluftwärmeschrank.....	40
4.1.4 Bestimmung des Oxidationszustands mittels ATR-FT-IR.....	40
4.1.5 Bestimmung der Sauerstoffaufnahme mittels TGA.....	43
4.2 Modellvulkanisate	49
4.2.1 Voralterung im Umluftwärmeschrank und ATR-FT-IR-spektroskopische Messungen.....	54
4.2.2 Chemilumineszenz – Einfluss der Voralterung	57
4.2.3 Gleichgewichtsquellungen – Einfluss der Voralterung	81
4.2.4 NMR-Messungen – Einfluss der Voralterung	86
4.2.5 TGA-Messungen – Einfluss der Voralterung.....	90
4.2.6 Zugversuche – Einfluss der Voralterung	94
4.2.7 Micro-IRHD – Einfluss der Voralterung	104
4.2.8 Permeation – Einfluss der Voralterung.....	107
4.3 Korrelation von chemischer Analytik und physikalischen Messungen	109
4.4 Ortsauflösende Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts	113
4.4.1 CL-Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts.....	114
4.4.2 ATR-FT-IR-Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts.....	116
4.4.3 NMR-Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts.....	117
4.4.4 Indentormessungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts.....	118
5 Zusammenfassung	122
6 Ausblick	127
7 Experimentelle Methoden und Materialien	129
7.1 Eingesetzte Kautschuke	129

7.2	Extraktionen	129
7.3	Alterung im Umluftwärmeschrank	130
7.4	Chemilumineszenz (CL)	130
7.5	ATR-FT-IR-Spektroskopie	131
7.6	Sauerstoffaufnahme mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA)	132
7.7	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie (GC-MS)	133
7.8	Mischungsherstellung	133
7.9	Rheometrie	134
7.10	NMR-Relaxationszeit-Spektroskopie - Charakterisierung der Kettenbeweglichkeit	134
7.11	Quellungsversuche	135
7.12	Zugversuche	136
7.13	Härtemessungen IRHD-M	136
7.14	Mikro-Indentor	136
7.15	Gasdurchlässigkeit	138
8	Anhang	139
9	Abkürzungsverzeichnis	154
10	Literaturverzeichnis	156
12	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	161
13	Lebenslauf	162

1 Einführung und Motivation

Neben dem aus der Natur gewonnenen Naturkautschuk (*Hevea brasiliensis*) gibt es eine Vielzahl synthetischer Kautschuke, die sich auf Grund ihrer chemischen Struktur in ihren Materialeigenschaften voneinander unterscheiden. Des Weiteren können die Eigenschaften des Elastomers durch das Compounding modelliert werden. Bei der Herstellung der Mischung kommen unterschiedliche Füllstoffe, Weichmacher, Verarbeitungshilfsstoffe, Vernetzungschemikalien, Ozonschutzmittel, UV-Schutzmittel und Alterungsschutzmittel zum Einsatz. [1, 2]

Bei der Alterung von Kautschuken und Elastomeren kommt es zu einer irreversiblen chemischen Änderung des Materials. Hierbei können verschiedene Prozesse ablaufen. Zum einen kann es zu einer Nachvernetzung mit einhergehender Verringerung der Sauerstoffdiffusion kommen. Zum anderen kann eine Kettenspaltung auftreten, welche zu einer Erweichung und Klebrigkeit führen kann. Weitere Prozesse sind die Reorganisation in der Vernetzungsstruktur, wobei es sich um einen thermischen Effekt handelt und der Abbau von Vernetzungsstellen. Neben einer Erweichung und Klebrigkeit können die Alterungsprozesse auch zu einer Brüchigkeit und Verhärtung der Elastomermatrix führen. Die unterschiedlichen Prozesse können zudem auch teilweise parallel ablaufen, was zur Komplexität der Alterung beiträgt.

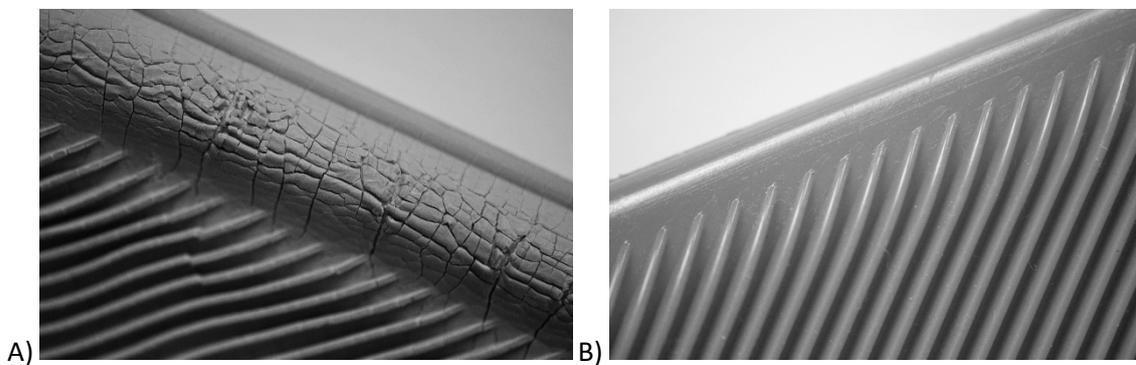


Abbildung 1: Makroskopische Photographien von A) gealtertem Material und B) ungealtertem Material.

Hieraus resultiert letztendlich eine Verringerung der Lebenszeit des Materials und damit die der Bauteile. Gealterte Polymer- und Elastomerbauteile sind uns aus vielen Bereichen des Alltags bekannt. Beispielsweise wären brüchige Schläuche, zerbröselnde Gummibänder und poröse Dichtungen zu nennen. Vergleichend sind ein über die Lebensdauer gealtertes und ein neues ungealtertes Material in Abbildung 1 dargestellt. Doch nicht nur im Haushalt, sondern auch in Hochleistungs- und Hochsicherheitsbauteilen von Fahrzeugen oder Maschinen sind

Elastomerbauteile im Einsatz. Die Erforschung des Alterungsverhaltens von Kautschuken und Elastomeren stellt einen wichtigen Aspekt zur Verbesserung der Materialeigenschaften über ihre Einsatzdauer hinweg dar.

2 Gegenstand der Arbeit

2.1 Zielsetzung

Aus wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Sicht ist ein umfassendes Verständnis der Zusammenhänge von Alterungsprozessen und der Lebensdauer von Elastomerbauteilen von großem Interesse. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen der Einfluss der Vernetzung und der Füllstoffe auf die Alterung untersucht werden. Diesbezüglich soll ein Beitrag zum Verständnis der komplexen parallel ablaufenden Mechanismen thermisch-oxidativ verursachter und diffusionsbestimmter Alterungsvorgänge in Elastomeren geleistet werden. Die für die Untersuchung des Alterungsverhaltens von Rohkautschuken zu verwendenden Kautschuke IR, NBR und ACM wurden unter den systematischen Aspekten unpolar-ungesättigt, polar-ungesättigt und polar-gesättigt ausgewählt. Zudem sollen Modellvulkanisate unter Variation des C=C-Doppelbindungs- bzw. des Acrylnitril-Gehalts von NBR, hinsichtlich des Einflusses der Vernetzung (Vernetzungssysteme und Vernetzungsdichte) und des Füllstoffes (Füllgrad und Art des Füllstoffes) auf ihr thermisch-oxidatives Alterungsverhalten untersucht werden. Als Füllstofftypen sollen sowohl Ruß als auch Silica und CNTs zum Einsatz kommen. Die Untersuchung dieser Materialien soll zur Quantifizierung der Hauptbeiträge einzelner Reaktionen der ablaufenden Alterungsprozesse beitragen. Zudem wird die Anwendbarkeit analytisch chemischer Methoden zur quantitativen Vorhersage physikalischer Eigenschaftsänderungen untersucht werden. Hierbei soll ferner eine ortsabhängige quantitative Charakterisierung des DLO-Effekts (diffusionslimitierte Oxidation) erfolgen, da dieser für das Risswachstum unter dynamischer Belastung von Elastomeren von hohem Interesse ist.

2.2 Vorgehensweise und Lösungswege

Die thermisch-oxidative Alterung von Rohkautschuken und Modellvulkanisaten wird in der vorliegenden Arbeit systematisch untersucht. Hierfür werden Langzeitalterungen im Umluftwärmeschrank von bis zu 1008 Stunden (im Folgenden bezeichnet als: 1000 Stunden) durchgeführt. Außerdem wird eine beschleunigte thermisch-oxidative Alterung unter reiner Sauerstoffatmosphäre in der Chemilumineszenz (CL) und in der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) eingesetzt. Die Materialeigenschaften und die Vernetzung werden über den zeitlichen

Verlauf der Voralterung mittels chemisch-analytischer und physikalischer Methoden systematisch charakterisiert. Darüber hinaus ist es von Interesse mögliche Korrelationen zwischen den Ergebnissen chemisch-analytischer und physikalischer Methoden zu erforschen.

Mit allen verwendeten Rohkautschuken werden Langzeitalterungen im Umluftwärmeschrank von bis zu sieben Tagen bei mehreren Temperaturen durchgeführt. Anschließend erfolgt eine Untersuchung der Proben via Infrarotspektroskopie zur Bestimmung ihres Alterungszustandes. Ebenfalls mit allen originären Kautschuken sowie mit allen extrahierten Kautschuken wird mittels Chemilumineszenz die Oxidationsstabilität der Materialien untersucht. Die temperaturabhängige Untersuchung der Oxidationskinetik soll aus den über die CL-Messungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten über den Arrhenius-Ansatz erfolgen. Hierbei werden die Aktivierungsenergien für die Oxidation der betrachteten Polymere bestimmt. Zudem wird über die Thermogravimetrische Analyse die Sauerstoffaufnahme bei der thermisch-oxidativen Alterung von NBR betrachtet.

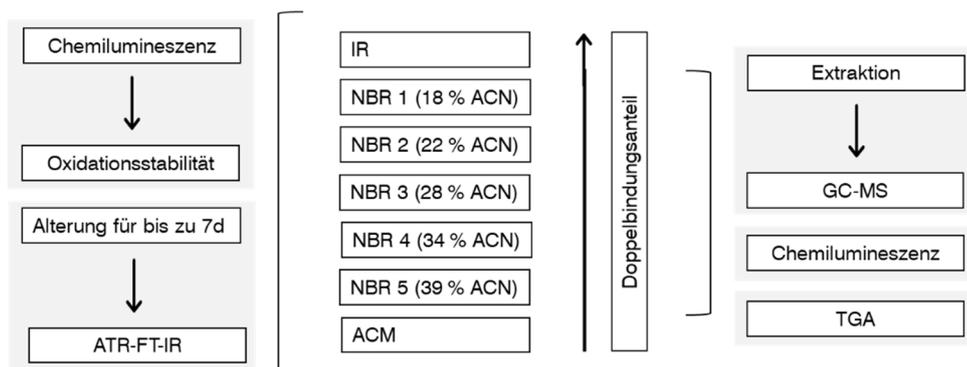


Abbildung 2: Rohkautschuke und Struktur der Experimente an Rohkautschuken

Abbildung 2 zeigt einen Überblick der Polymere und die Struktur der Experimente an den originären und extrahierten Kautschuken. Zum Entfernen von Alterungsschutzmitteln aus den originären Kautschuken werden Extraktionen durchgeführt und mittels GC-MS erfolgt eine Charakterisierung der im Extrakt enthaltenen Substanzen statt.

Die verwendeten Modellvulkanisate und die Struktur der Experimente an den Modellvulkanisaten gliedert sich in die Bereiche Variation der Vernetzungssysteme, Variation der Vernetzungsdichte, Variation des Füllstoffgehalts und Füllstofftyps, Variation des ACN-Gehalts sowie die

ortsauflösenden Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts (Abbildung 3). Der Einfluss des Vernetzungssystems (Modellvulkanisate mit unterschiedlichen Netzknotenstrukturen) auf die thermisch-oxidative Alterung für den IR und den NBR 3 an eines EV- und eines SEV-System sowie eines peroxidisch vernetzten System miteinander verglichen. Diese werden bei 100 °C für bis zu 480 h gealtert und anschließend mittels Infrarotspektroskopie, Chemilumineszenz, Quellungen und Zugversuch charakterisiert. Für die Variation der Vernetzungsdichten werden diese durch Rheometermessungen (Drehmoment) eingestellt und durch Quellungsmessungen und Relaxationszeitmessungen mittels NMR kontrolliert. Der Einfluss der Vernetzungsdichte wird für den NBR 1 und NBR 3 an je einem System niedrigerer (SEV 0,8), mittlerer (SEV 1,0) und höherer (SEV 1,3) Vernetzungsdichte untersucht. Nach thermisch-oxidativer Alterung bei 100 °C für 1000 Stunden, wird der Einfluss dieser durch die Methoden Infrarotspektroskopie, Chemilumineszenz, NMR, Quellungen, IRHD und Zugversuch ermittelt. Der Einfluss des Füllstoffs in Bezug auf den Füllgrad und die Art des Füllstoffs (Ruß und Silica) soll ebenfalls untersucht werden. Hierfür wird vorsilanisiertes Silica eingesetzt, um eine Vergleichbarkeit des Temperatureintrags während des Mischprozesses garantieren zu können. Als Füllgrade wurden 10, 30 und 60 phr für die Modellmischungen basierend auf der Mischung des NBR 3 mittlerer Vernetzungsdichte (NBR 3, SEV 1,0) ausgewählt. Mit diesen Proben erfolgt ebenfalls eine Alterung bei 100 °C für 1000 Stunden, sowie die Charakterisierung des Alterungsverhaltens via Infrarotspektroskopie, Chemilumineszenz, NMR, Quellungen, IRHD und Zugversuch. Zudem gilt es CNT-haltige Mischungen mit NBR 6 bei geringen Füllgrade von 0,5 bis 8 phr mittels beschleunigter Alterung in der CL zu betrachten. Des Weiteren wird der Einfluss des ACN-Gehalts auf die thermisch-oxidative Alterung experimentell erforscht. Hierbei wird zum einen der Einfluss des ACN-Gehalts bei gleichen Anteilen Schwefel und CBS in der Mischungsrezeptur betrachtet (für NBR 1 - NBR 5) und zum anderen der Einfluss des ACN-Gehalts bei gleichem Vernetzungsgrad (für NBR 1, 3 und 4). Nach der Alterung im Wärmeschrank bei 100 °C für 1000 Stunden erfolgen auch für diese Modellvulkanisate Untersuchungen mittels Infrarotspektroskopie, Chemilumineszenz, NMR, Quellungen, IRHD und Zugversuch um den Einfluss der variierten Größen auf das Alterungsverhalten zu ermitteln.

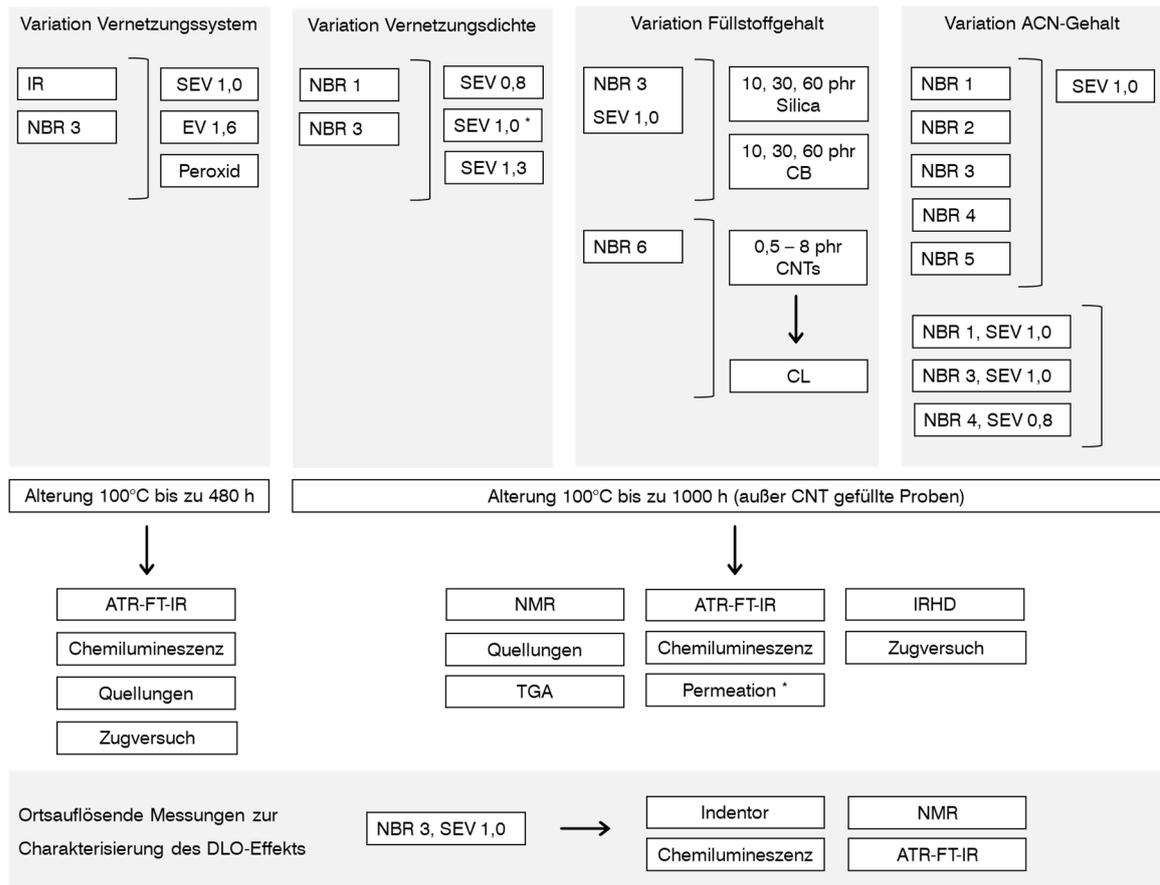


Abbildung 3: Modellvulkanisaten und Struktur der Experimente an Modellvulkanisaten

Ergänzend sollen Permeationsmessungen zur Bestimmung der Permeationskoeffizienten (für NBR 3, SEV 1,0) und isotherme TGA-Messungen zur Charakterisierung der Sauerstoffaufnahme bei der Oxidation durchgeführt werden, um diese Prozesse genauer beschreiben zu können. Für die Quantifizierung der Sauerstoffaufnahme bei der thermisch-oxidativen Alterung gilt es, eine isotherme TGA-Methode zu entwickeln und die Vergleichbarkeit zu den CL-Messungen zu untersuchen.

Zur quantitativen zeit- und ortsauflösenden Charakterisierung des DLO-Effekts sollen Indentormessungen mittels Mikro-Indentation zur Erforschung des Härteverlaufs in Querschnitt gealterter Proben (für NBR 3, SEV 1,0) durchgeführt werden. Außerdem ist es erforderlich weitere Möglichkeiten zur Bestimmung des DLO-Effekts zu erforschen. Hierfür sollen die Methoden des Relaxationszeit NMR, ATR-FT-IR und CL-Messungen herangezogen werden und Proben mit einem größeren Durchmesser von 10 mm hergestellt, gealtert und untersucht.

Einen weiteren Beitrag zur Beschreibung der komplexen Zusammenhänge von Alterungsprozessen und der Lebensdauer von Elastomeren gilt es über die Korrelation von chemisch-analytischen Messwerten mit physikalischen Eigenschaften zu erlangen.

Viele Alterungsuntersuchungen werden mit der Absicht durchgeführt, eine Lebensdauervorhersage treffen zu können. Die Komplexität des Materials Gummis macht dies zu einer herausfordernden Aufgabe. Ronan *et al.* haben hierzu die Korrelation von Spannungsrelaxation und Alterung bei NR untersucht und eine Verbindung zwischen sekundärer Relaxationszeit aus der Spannungsrelaxation und Oxidationsinduktionszeit (OIT) aus der CL-Messung aufgezeigt. [3] Im Allgemeinen besteht großes Interesse daran, unter Nutzung kinetischer Kenndaten beteiligter chemischer Prozesse eine Lebensdauervorhersage für Elastomerbauteile liefern zu können.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Material

3.1.1 Polyisopren (IR)

Bei Polyisoprenen handelt es sich um synthetisch hergestelltes *cis*-1,4-Polyisopren, dessen Struktur der des NR nachempfunden ist (Abbildung 4). Die Materialeigenschaften dieses Allzweckkautschuks hängen stark vom *cis*-1,4-Gehalt ab. Während Naturkautschuk (>99% *cis*-1,4-Gehalt) eine Dehnungskristallisation aufweist, ist bei einem IR mit 90% *cis*-1,4-Gehalt keine Dehnungskristallisation mehr erkennbar. Die Glasübergangtemperatur des ungesättigten IR liegt analog zum NR bei -70 °C. Die stereospezifische Polymerisation des Monomers Isopren ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) kann durch anionische oder anionisch-koordinative Polymerisation erfolgen. Hierfür werden entweder Li-Alkyl- (anionische Initiierung mit *n*-Buthyl-Lithium) oder Ziegler-Natter-Katalysatoren (TiCl_4 mit Aluminiumtrialkyl) verwendet. Erstere führen zu einer engen Molmassenverteilung und der Einbau der 1,4-Einheiten erfolgt in Kopf-Schwanz-Anordnung. Letztere erzielen einen höheren *cis*-1,4-Gehalt von mindestens 98%. Polyisopren kann auch *trans*-1,4-, 1,2- und 3,4-Verknüpfungen enthalten, wobei die genaue Zusammensetzung von der Temperatur und vom Herstellungsverfahren abhängig ist. [1, 2, 4]



Abbildung 4: Poly(1,4-*trans*-isopren) (links) und Poly(1,4-*cis*-isopren) (rechts).

Grundlegende Untersuchungen der durch Licht initiierten photo-oxidativen Alterung von IR wurden von Gui-Yang Li *et al.* und M. A. Rodrigues *et al.* mittels infrarotspektroskopische Messungen durchgeführt. [5, 6] Weiterführend wurde das thermische bzw. thermisch-oxidative Alterungsverhalten von IR von Golub *et al.* untersucht. Dabei wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR der Mechanismus der Autooxidation genauer erforscht. [7]

3.1.2 Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR)

Bei Nitril-Butadien-Kautschuk handelt es sich um ein Copolymer aus Acrylnitril ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$) und Butadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) (Abbildung 6). Die Herstellung von NBR erfolgt mittels radikalischer Emulsionspolymerisation [1]. Hierbei werden die Monomere mittels Emulgator (z. B. Fettsäuren) in Wasser dispergiert, wobei sich oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) mit

Monomer gequollene Mizellen ausbilden (Abbildung 6). Durch Zugabe des wasserlöslichen Initiators (z. B. Alkalipersulfate) entstehen aus im Wasser gelösten Monomeren oligomere Radikale. Diese treten in die Mizellen ein und polymerisieren dort mit den Monomeren unter Ausbildung von Latexteilchen. Während der Teilchenbildungsphase wird solange Monomer aus den Monomertröpfchen über die Wasserphase nachgeliefert bis die CMC unterschritten wird. In der darauffolgenden Wachstumsphase bilden sich keine neuen Teilchen mehr aus, sondern die vorhandenen Latexteilchen wachsen bis alle Monomertröpfchen verbraucht sind. Schließlich kommt es in der Verarmungsphase zum Auspolymerisieren des restlichen im Latexteilchen vorhandenen Monomers. In der Praxis werden Regler (Mercaptoverbindungen) verwendet um die Molmasse der Polymermoleküle einzustellen und durch die Zugabe von Stoppnern bei 70-80 % Umsatz (Natriumhydrogensulfid) wird verhindert, dass es zur Kettenverzweigung in den Latexteilchen kommt. Dem Polymer werden vor dem Fällen in der Regel Stabilisatoren zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit hinzugefügt. Bei der Koagulation der Latexteilchen mittels Salzen und/oder Säuren wird der NBR letztlich ausgefällt. [1, 8]

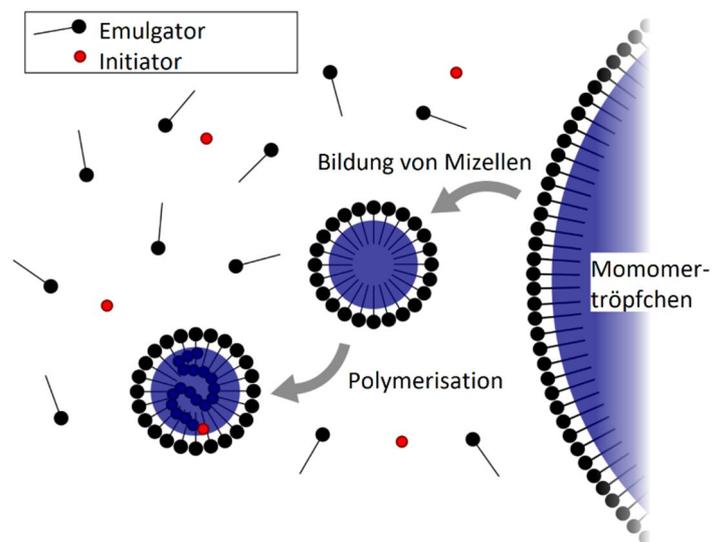


Abbildung 5: Schema Emulsionspolymerisation [9] (bearbeitet)

Je nach Polymerisationstemperatur kann zwischen dem Wärmepolymerisationsverfahren ($T = 40-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) und dem Kaltpolymerisationsverfahren ($T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) unterschieden werden. Bei letzterem handelt es sich um das bevorzugte Verfahren, das zu einem geringeren Anteil an Verzweigungen und einer engeren Molmassenverteilung gegenüber dem Wärmepolymerisationsverfahren führt. Außerdem hängt bei der radikalischen Polymerisation die

Konfiguration der Butadieneinheiten von der Temperatur ab. Die Mikrostruktur weist hierbei eine statistische Verteilung auf. Bei der Herstellung können die beiden Monomere in jedem Verhältnis polymerisiert werden. Auf Grund stark unterschiedlicher Copolymerisationsparameter der Monomere unterscheidet sich die Zusammensetzung des Polymers von der Monomierzusammensetzung. [1]

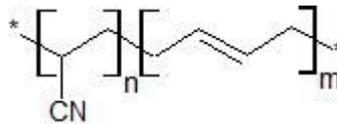


Abbildung 6: Nitril-Butadien-Kautschuk.

Im Handel übliche ACN-Gehalte liegen zwischen 15 und 51 Gew.-%. Mit zunehmendem ACN-Gehalt liegt ein geringerer Doppelbindungsgehalt vor, da bei höherem ACN-Gehalt entsprechend weniger Butadien eingebaut wird. Hiermit einher geht eine Zunahme der Polarität mit höherem ACN-Gehalt, wodurch viele Materialeigenschaften der NBR-Typen hervorgehen. Dies äußert sich beispielsweise in der Zunahme der Glasübergangstemperatur, der Zunahme der Ölbeständigkeit und der Abnahme der Elastizität mit höherem ACN-Gehalt. Allgemein liegt eine gute Beständigkeit gegen ein Medium vor, wenn sich die Löslichkeitsparameter δ stark voneinander unterscheiden. Durch die Zunahme der Polarität von NBR mit steigenden ACN-Gehalt, nimmt die Ungleichheit der Löslichkeitsparameter in Bezug auf Öl zu und somit auch die Ölbeständigkeit des Polymers. Die Mikrostruktur der NBR-Typen beeinflusst zudem die Lage der Glasübergangstemperatur. Die Glasübergangstemperatur setzt sich gemäß dem Modell von Gibbs-DiMarzio bei statistisch aufgebauten Copolymeren, wie NBR additiv aus den molaren Anteilen der einzelnen Polymere zusammen. Mit höherem ACN-Gehalt wird die Beweglichkeit der Polymerketten bedingt durch die steigende sterische Hinderung und Polarität geringer und es resultiert eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur mit höherem ACN-Gehalt. Hinsichtlich der Temperaturstabilität eignet sich NBR im Kurzzeiteinsatz (100 h) bis zu einer Temperatur von 130 °C und im Langzeiteinsatz (1000 h) bis zu einer Temperatur von 100 °C. [1, 2, 4, 10]

3.1.2.1 Alterungsverhalten von NBR

Allgemein kommt es bei der thermisch-oxidativen Alterung von NBR zu einer Versteifung des Materials an der Oberfläche, wobei sich von außen nach innen ein Härtegradient ausbildet. Das Alterungsverhalten von NBR wurde in der Literatur unter unterschiedlichen Gesichtspunkten

untersucht. Lee *et al.* beschäftigten sich mit dem Einfluss der Vernetzungsstruktur von schwefelvernetztem NBR, von Beschleunigern und von Alterungsschutzmitteln. [11] Wise *et al.* führten mit NBR Experimente zur Reaktionskinetik bei thermischer bzw. thermisch-oxidativer Alterung unter Einbezug des DLO-Effekts durch. In diesem Zusammenhang betrachteten sie den Sauerstoffverbrauch bei der Alterung von NBR bei verschiedenen Temperaturen, um eine Korrelation zwischen beschleunigter und nicht beschleunigter Alterung herauszuarbeiten. [12] Pazur *et al.* befassten sich mit der thermisch-oxidativen Alterung von extrahierten NBR-Filmen unter Variation des ACN-Gehalts und der Alterungstemperatur (40-120 °C). Für einen ACN-Gehalt von 18% wurden zwei kinetisch unterschiedliche Alterungsbereiche (40-80 und 80-120 °C) gefunden. [13] Die Abhängigkeit der Alterungsstabilität von Kautschuken bzw. des OIT-Werts vom C=C-Doppelbindungsgehalt für SBR, sowie die Temperaturabhängigkeit der thermisch-oxidativen Alterung mittels CL wurden von Santoso *et al.* untersucht. Zudem wurde die Kinetik der Alterungsreaktionen nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a betrachtet. Die kinetischen Auswertungen von temperaturabhängig gemessenen CL-Kurven führten zu plausiblen Werten für die Aktivierungsenergien, wobei diese mit zunehmender Konzentration an Doppelbindungen abnehmen. [14, 15, 16, 17] In vorliegender Arbeit ist die Abhängigkeit vom C=C-Doppelbindungsgehalt für NBR von Interesse, ebenso wie der Einfluss von Vernetzung und Füllstoffen auf das Alterungsverhalten.

3.1.2.2 Hydrierter NBR-Kautschuk

Hydriert man die C=C-Doppelbindung von NBR selektiv, erhält man hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR). Bender und Campomizzi untersuchten den Einfluss der Nitrilgruppe auf die Alterung von HNBR und zeigten die Unabhängigkeit der Nitrilbande in IR-spektroskopischen Messungen (bei 2235 cm^{-1}) von der Alterungsdauer auf. [18, 19] Für HNBR-Elastomere wurden außerdem von Schwarzendahl Studien zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus mittels eines Spezialkautschuks, der am nitrilsubstituierten Kohlenstoffatom methyliert ist, durchgeführt. Darüber konnte gezeigt werden, dass die Nitrilgruppe während der thermisch-oxidativen Alterung von HNBR nicht reagiert und auf Grund ihrer elektronenziehenden Eigenschaften bevorzugt zur Nitrilgruppe β -ständige Protonen abgespalten werden. [20] Mit ihren Studien bestätigte Schwarzendahl die Ergebnisse von Bender und Campomizzi.

3.1.3 Acrylatkautschuk (ACM)

Acrylatkautschuke werden aus Monomeren auf Basis von Acrylsäureestern hauptsächlich mittels radikalischer Emulsionspolymerisation hergestellt. Zu den Comonomeren zählen Ethylacrylat, *n*-Butylacrylat und 2-Methoxyethylacrylat (Abbildung 7). Durch die Zusammensetzung dieser Monomere einstellen lassen sich die Eigenschaften Kälteflexibilität, Hitzebeständigkeit und Ölbeständigkeit gezielt einstellen. Das Verhältnis von gesättigter Hauptkette zu polaren seitenständige Esterresten wird hierbei variiert.

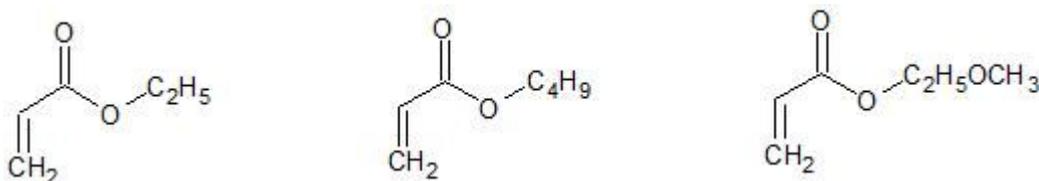


Abbildung 7: Comonomere Ethylacrylat, *n*-Butylacrylat und 2-Methoxyethylacrylat.

Im Allgemeinen weist ACM wegen der gesättigten Hauptkette sehr gute Hochtemperatureigenschaften und auf Grund der Polarität eine gute Mineralölbeständigkeit auf. Darüber hinaus werden weitere Monomere zur Funktionalisierung eingebaut, über die die Vernetzung erfolgt. Hierbei handelt es sich beispielsweise um chlorhaltige Vernetzungsbausteine, wie 2-Chlorvinylether und Vinylchloracetat. Die für ACM verwendeten Vernetzungssysteme weichen von den Standardsystemen ab, wobei unter anderem Alkalimetallseifen-Schwefel-Systeme und Diamine verwendet werden. ACM eignet sich im Langzeiteinsatz bis zu Temperaturen von 175 °C (in Öl 150-160 °C) und im Kurzeiteinsatz sind Spitzentemperaturen von 200 °C möglich. Beim direkten Vergleich der Hitzebeständigkeit der Kautschuke IR, NBR und ACM zeigt letzterer die beste Leistung auf. Verantwortlich für die hohe Temperaturbeständigkeit ist neben dem gesättigten Polymerrückgrad auch der Carbonyl-Sauerstoff der Ester-Funktion. Die Anwendungsbereiche für dieses Spezialpolymer sind O-Ringen, Schläuche und Dichtungen. [1, 2, 21, 22]

3.1.4 Vernetzung

3.1.4.1 Entropieelastizität von Kautschuken und Elastomeren

Kautschuke haben eine hohe Kettenflexibilität und deshalb liegt die Glasübergangstemperatur weit unterhalb der Raumtemperatur, was die physikalische Grundlage für die Elastizität der

vernetzten Elastomere liefert. Bei der Herstellung von Elastomeren werden die miteinander verknäulten Polymerketten des Kautschuks während der Vulkanisation weitmaschig vernetzt. Die Vernetzung verhindert ein Abgleiten bzw. Fließen der Polymerketten, sodass insgesamt das hochelastische Verhalten resultiert. Elastomere reagieren auf eine einwirkende mechanische Kraft mit einer Änderung ihrer Form, was einer Abnahme der Entropie entspricht, und kehren bei Entlastung wieder an ihren Ausgangszustand zurück, was wiederum einer Zunahme der Entropie gleichkommt. Daher wird die reversible Energiespeicherung in Form von Entropie auch als Entropieelastizität bezeichnet. Charakteristisch für Elastomere ist, dass die für eine bestimmte Deformation erforderliche Kraft der Vernetzungsdichte proportional ist. Neben mechanischer und thermischer Belastung beeinflussen auch oxidative bzw. thermisch-oxidative Alterungsprozesse die Materialeigenschaften und Lebensdauer von Elastomeren. Tritt eine beispielsweise durch Alterung hervorgerufene Veränderung der Vernetzung auf, so hat dies einen Einfluss auf die Materialeigenschaften. [1, 2]

3.1.4.2 Schwefelvernetzung

Die gängigsten Vernetzungssysteme für Kautschuke sind solche auf Basis von Schwefel oder Peroxiden. Eine Schwefelvernetzung ist nur bei ungesättigten Kautschuken möglich, da mit den Doppelbindungen in einer Additionsreaktion bzw. Substitutionsreaktion die Schwefelbrücken zwischen den Ketten ausgebildet werden. Schwefel-Beschleuniger-Systeme werden in drei Gruppen unterteilt. Konventionelle Schwefel-Beschleuniger-Systeme (CV) haben einen Schwefelanteil von 2,0 bis 3,5 phr und einen Beschleunigeranteil von 1,0 bis 0,5 phr. Semi-EV-Systeme (SEV) haben einen niedrigeren Schwefelanteil von 1,0 bis 1,8 phr und einen höheren Beschleunigeranteil von 1,0 bis 2,5 phr und EV-Systemen haben einen höheren Beschleunigeranteil von 2,5 bis 6,0 phr und einen geringen Schwefelanteil von lediglich 0,3 bis 1,0 phr. Die Schwefel-Beschleuniger-Systeme führen jeweils zu einer unterschiedlichen Vernetzungsstruktur, wobei die Länge der Schwefelbrücken in Mono-, Di- und Polysulfidbrücken unterteilt wird. Während bei SEV-Systemen größtenteils Mono- und Disulfidbrücken ausgebildet werden, weisen EV-Systeme hauptsächlich Monosulfidbrücken auf. [1, 23]

3.1.4.3 Peroxidvernetzung

Peroxidvernetzung hingegen ist auch bei Kautschuken ohne Doppelbindungen in den Polymerketten möglich. Durch den thermischen Zerfall des Peroxids bilden sich Radikale, über welche die Vernetzungsreaktion gestartet wird. Mittels Radikalübertragungen bilden sich

anschließend Polymerradikale. Bei der Radikalübertragung kommt es entweder zur Addition eines Radikals an eine vorliegende Doppelbindung oder zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms. Die Polymerradikale reagieren anhängig von ihrer Struktur weiter, wodurch die Vernetzung des Kautschuks erfolgt. [1]

3.1.5 Füllstoffe

Typische Füllstoffe für Elastomere sind Ruß (Industrieruße) und Silica (Kieselsäure), deren Morphologie sich über sphärische Primärteilchen, Aggregate und Agglomerate beschreiben lässt. Der Durchmesser der Primärteilchen liegt bei Ruß im Durchschnitt bei 10-300 nm und im Falle von Silica bei 5-50 nm. Diese ordnen sich bei Ruß zu kettenförmigen Aggregaten (100-800 nm) an, während bei pyrogener Kieselsäure kettenförmige, stark verzweigte und bei Fällungskieselsäure Cluster-förmige Aggregate vorliegen. Bei Ruß verbinden sich mehrere Aggregate über Van-der-Waals-Kräfte zu Agglomeraten, welche durch Scherkräfte wieder aufgebrochen werden können. Dies hat einen großen Einfluss auf die Dispersion des Füllstoffs im Mischprozess. Bei Silica hingegen liegen zudem Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aggregaten vor. An der Oberfläche von Silica finden sich Silanolgruppen, die bei dem Prozess der Silanisierung mit z. B. bifunktionellen Silanen (z. B. Si 69, $[(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{S}_2]_2$) reagieren. Diese reagieren wiederum mit dem Kautschuk, wodurch eine kovalente Bindung zwischen Kautschuk und Füllstoff gebildet wird. Die Reaktion mit monofunktionellen Alkylsilanen führt zu einer hydrophoben Oberfläche ohne weitere chemische Reaktion zum Kautschuk. [1, 24]

Im Allgemeinen kann durch Füllstoffe eine Verstärkung des Kautschuks bzw. des Elastomers hervorgerufen werden. Die Einteilung in aktive (10-100 nm) und inaktive Füllstoffe (500-1000 nm) erfolgt nach der Größe der Partikel, wobei bei einer Größe von 100-500 nm eine mäßige Verstärkungswirkung vorliegt. Des Weiteren hat der Füllgrad einen Einfluss auf die Verstärkungswirkung. Für NBR liegt der typische Füllgrad zwischen 30-70 phr z. B. im Falle des Standardrußes N 550. [10] Ist die Perkolationschwelle überschritten, so treten auch Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen auf und es kommt zur Bildung von Füllstoff-Netzwerken. Bei Ruß liegt die Perkolationschwelle bei ca. 20-30 phr, während sie bei Carbon Nanotubes (CNTs) auf Grund der Anisotropie deutlich niedriger liegt. [1, 24, 25] Bei CNTs handelt es sich um Nanoröhrchen aus Kohlenstoff. Der Kohlenstoff liegt sp^2 -hybridisiert in einer graphitartigen Struktur vor. Bestehen die Kohlenstoffröhrchen aus nur einer Graphenschicht, so spricht man von einwandigen bzw. Single-Walled CNTs (SWCNTs). Liegen mehrere Schichten umeinander vor handelt es sich um mehrwandige bzw. Multi-Walled CNTs (MWCNTs). Letztere sind einfacher und kostengünstiger

herzustellen. Die spezifische Oberfläche der betrachteten MWCNTs ist auf Grund des hohen Aspektverhältnisses sehr groß (Tabelle 1). [26]

Tabelle 1: Eigenschaften verwendeter Füllstoffe.

Füllstoff	Partikeldurchmesser [nm]	N ₂ -BET-Oberfläche [m ² /g]
Ruß: N 550	56	41
Silica: VN3	14	175
CNT (MWCNTs): NC7000	Aspektverhältnis (Länge/Durchmesser) im Bereich 1.5 µm / 9.5 nm	250

In der Literatur werden unterschiedliche Einflüssen von Ruß auf die Alterung von Elastomeren beschrieben. Wie bereits in Abschnitt 3.2.3 erwähnt zeigten Modrow *et al.* mittels XANES-Messungen von thermischer Oxidation von Schwefelbrücken eine Reduktion des Abbaus von Schwefelbrücken in Gegenwart von Ruß auf. [27] Es wird vermutet, dass freie Radikale mit den über weite Strecken delokalisierten π -Elektronen-System wechselwirken. Die Wirkkraft des stabilisierenden Effekts von Ruß hängt von der Dispersion in der Elastomermatrix und der Korngröße ab, wobei die Effizienz zudem durch die Lebensdauer der Radikale begrenzt wird. [28] Außerdem wurde eine geringere Sauerstoffaufnahme von rußhaltigen Mischungen gemessen. Damit einhergehend waren im Vergleich zu ungefüllten Mischungen über einen längeren Zeitraum Stabilisatoren im Elastomer verfügbar. [29]

3.2 Alterung

3.2.1 Alterung von Kautschuken und Elastomeren

Bei der Alterung von Kautschuken und Elastomeren kommt es zu einer irreversiblen chemischen Änderung des Materials. Bei der künstlichen Alterung im Prüflabor werden durch verschärfte Bedingungen, die durch Alterung der Elastomere bei ihrem praktischen Einsatz hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen beschleunigt herbeigeführt, wie in DIN 53508 beschrieben. [30, 31]

Hierzu zählen unter anderem die Einwirkung von Temperatur, Sauerstoff, Ozon, Medien, Licht sowie die mechanische Beanspruchung des Materials. Dabei können auch mehrere Faktoren gleichzeitig auf das Material einwirken, wodurch der Prozess der Alterung sehr komplex ist. Werden die Materialien gleichzeitig einer erhöhten Temperatur und Sauerstoff ausgesetzt, so spricht man von thermisch-oxidativer Alterung. [32, 33, 34]

3.2.2 Mechanismus der Oxidation von Elastomeren

Bei der Oxidation von Elastomeren handelt es sich um eine autokatalytische Radikalkettenreaktion, welche über das BAS (basic autooxidation scheme) nach Bolland und Bateman beschrieben werden kann. Allgemein wird diese autokatalytische Radikalkettenreaktion in die Schritte (i) Initiierung, (ii) Kettenfortpflanzung, (iii) Verzweigung und (iv) Terminierung unterteilt. Zunächst bilden sich bei der Initiierung durch den Eintrag von UV-Strahlung, thermischer oder mechanischer Energie Radikale aus. Es kommt in diesem Schritt entweder zu einer homolytischen Spaltung von Bindungen in einem organischen Molekül (z. B. CH-C-C-Bindung). Als Folge kommt es unter aeroben Bedingungen beispielsweise zur Abstraktion eines Protons in α -Position zur Doppelbindung bei z. B. Polydienen kommen. Das gebildete Polymerradikal ist dann mesomeriestabilisiert, was dazu führt, dass dieser Schritt energetisch begünstigt ist. [29, 35, 36]



In Gegenwart von Sauerstoff reagiert anschließend das bei der Kettenfortpflanzung gebildete, instabile Radikal bzw. Polymerradikal mit Sauerstoff zum Peroxyradikal ($ROO\cdot$) weiter. Das Peroxyradikal wiederum abstrahiert ein Proton der Polymerkette, sodass Hydroperoxid ($ROOH$) und ein weiteres Polymerradikal ($R\cdot$) entstehen. Dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend für den Mechanismus. Das Hydroperoxid zerfällt bei der Verzweigung der Kettenreaktion in zwei Radikale, das Alkoxyradikal ($RO\cdot$) und das Hydroxyradikal ($HO\cdot$). Hierdurch wird die Oxidation von Elastomeren autokatalytisch beschleunigt (Abbildung 8). Auch durch das Alkoxyradikal und das Hydroxyradikal kann es zur Kettenfortpflanzung durch weitere Wasserstoffabstraktion an der Polymerkette kommen. Hierbei bilden sich, neben Polymerradikalen, Wasser und Alkohole (ROH) als Oxidationsprodukte.

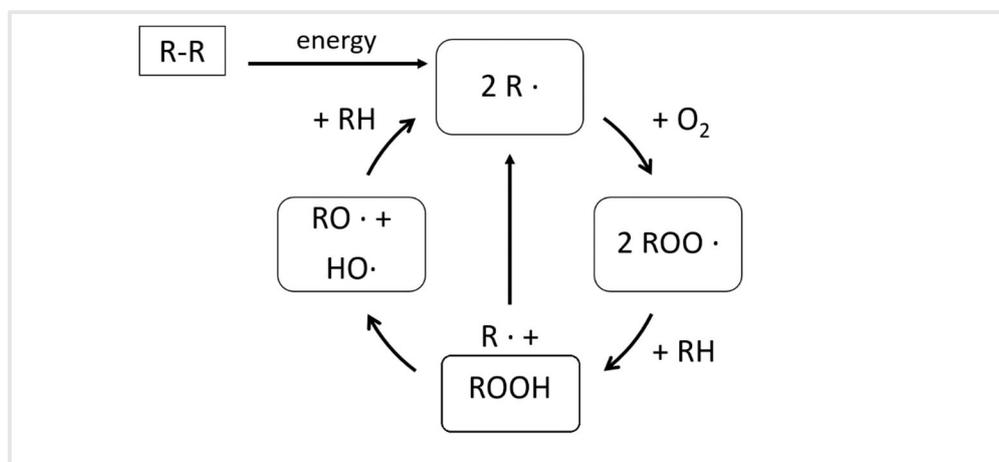
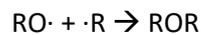


Abbildung 8: Allgemein akzeptierter Mechanismus der Oxidation von Elastomeren. [37] (bearbeitet)

Radikale sind wegen ihres ungepaarten Elektrons sehr reaktiv. Durch ihre eingeschränkte Beweglichkeit sind Polymerradikale, welche in die Elastomermatrix eingebunden sind, nur bedingt am Fortschreiten der Alterung in das Materialinnere hinein beteiligt. Die OH·-Radikale können im Gegensatz hierzu ins Materialinnere diffundieren. Ihr Einflussradius ist jedoch wiederum durch ihre hohe Reaktivität begrenzt.

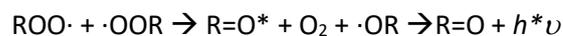
Eine Terminierungsreaktion tritt auf, wenn die Rekombinationsprodukte zweier Radikaler stabiler sind als andere Reaktionsprodukte. Bei der Terminierung kommt es zum Kettenabbruch. Hierbei können Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, Ether und Peroxide durch Rekombination von Radikalen gebildet werden. Die Bildung von Ethern führt zu einer Nachvernetzung. Dominiert diese Reaktion, kommt es zu einer Verhärtung des Elastomers durch die Alterung. [37]



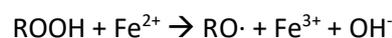
Aldehyde und Ketone können ebenfalls als Produkte entstehen, hierbei findet die Eliminierung eines Protons oder eine Kettenspaltung statt. Die Kettenspaltung tritt auf, wenn die Nachvernetzung sterisch gehindert ist. Sie führt zu einem Erweichen des Materials, wenn diese Reaktion das Alterungsverhalten dominiert. [37]



Die Reaktion zweier Peroxyradikale zur Carbonylfunktion (C=O) über einen energiereichen Carbonyltriplett (C=O*) wird über den Russel-Mechanismus beschrieben. Bei dem Abfall in den energetisch stabileren Singulettzustand wird überschüssige Energie in Form von Licht frei. Dies wird bei Chemilumineszenz-Messungen genutzt, um die Alterung von organischen Molekülen (z. B. Polymere und Öl) sichtbar zu machen und zu quantifizieren. [38]



Das Alterungsverhalten von Kautschuken und Elastomeren kann auch durch die Anwesenheit bestimmter Metallionen beeinflusst werden. So können z. B. Kupfer und Mangan, aber auch Eisen, Cobalt und Nickel als Kautschukgifte wirken, indem sie über Redoxreaktionen die Alterung beschleunigen. Hierbei können die Metallionen sowohl den Start der Radikalkettenreaktion begünstigen als auch zur leichteren Weiterreaktion des Hydroperoxids beitragen. [29, 33, 39]



Dies gilt es bei der Durchführung von Alterungsversuchen zu berücksichtigen. Kontakt zu Metallen sollte während der Lagerung im Rahmen der künstlichen Alterung vermieden werden, um die Untersuchungsergebnisse nicht durch oben genannte Redoxreaktionen zu beeinflussen.

3.2.3 Alterung in Bezug auf Vernetzung

Vernetzungsstellen von Elastomeren können ebenfalls an Alterungsprozessen beteiligt sein. Bei der thermischen Alterung von Elastomeren brechen Poly- und Disulfidbrücken auf und kürzere, stabilere Schwefelbrücken bilden sich aus. Es findet eine Veränderung der Vernetzungsstruktur statt. Zudem kann es durch diese Nachvernetzung zu einer Änderung der Vernetzungsdichte kommen. Da EV-Systeme grundsätzlich mehr Monosulfidbrücken aufweisen, sind sie im Vergleich stabiler gegen Alterung als CV- und SEV-Systeme. [1, 23]

Die Abhängigkeit der physikalischen Daten von der Vernetzungsdichte wurde von A. Y. Coran in der Literatur beschrieben, siehe Abbildung 9. [40]

Tabelle 2: Bindungsenergien von Vernetzungstypen.

Vernetzungstyp	Bindungsenergie [kJ/mol]
C-C	335
C-S-C	310
C-S ₂ -C	226
C-S _x -C	142

Die Hitzebeständigkeit von peroxidischen Verknüpfungsstellen ist basierend auf der Bildungsenergie der C-C-Bindung höher als die von Schwefelvernetzungen (Tabelle 2).

Die genaue Aufklärung von Vernetzungsdichte und Vernetzungsstruktur stellt eine große Schwierigkeit bei Elastomeren dar. Dies gilt auch für die Alterung der Schwefelbrücken. Die Thiol-Amin-Methode zur Bestimmung der Vernetzungsstruktur liefert nur für ungealterte Proben Ergebnisse, die untereinander vergleichbar sind. Bei gealterten Proben liegt eine veränderte Polarität des Elastomers vor, sodass die Wechselwirkung mit dem Quellmittel nicht identisch wäre.

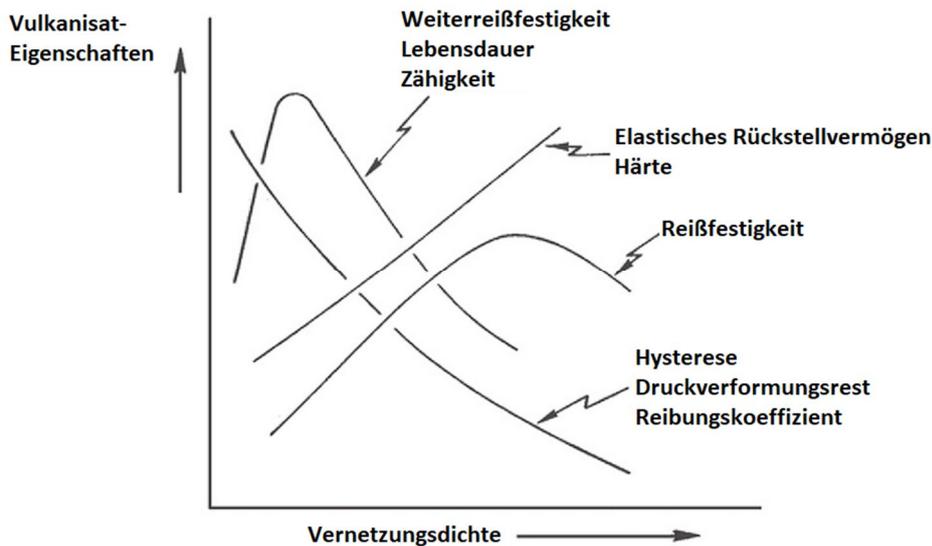


Abbildung 9: Vulkanisateigenschaften als Funktion der Vernetzungsdichte [40] (bearbeitet)

Tobolsky *et al.* untersuchten Alterungsreaktionen unter Einbeziehung von Schwefelgruppen und zeigten die Spaltung von Polysulfidbrücken auf. [41] Ein vielversprechender, aber experimentell aufwendiger Ansatz sind Messungen von thermischer Oxidation von Schwefelbrücken via Röntgenabsorptions-Nahkanten-Spektroskopie (XANES, engl. X-ray absorption near edge structure spectroscopy). Modrow *et al.* zeigten mit dieser Methode eine Reduktion des Abbaus von Schwefelbrücken in Gegenwart von Ruß sowie bei höherer Menge an Schwefel (S_8) und TBBS (*N*-tert.-Butyl-2-benzothiazyl-sulfenamid) in der Mischung auf. [27]

3.2.4 Alterungsschutzmittel

In der Praxis werden dem Kautschuk beim Compounding Alterungsschutzmittel (ASM) beigefügt um die Lebensdauer des Elastomers zu verlängern. Zum Schutz vor oxidativer Alterung kommen neben phenolischen Alterungsschutzmitteln häufig aminische Alterungsschutzmittel wie 6PPD (*N*-1,3-Dimethylbutyl-*N'*-phenyl-*p*-phenyldiamin) zum Einsatz. Diese Moleküle gehören zu den kettenabbruchenden Antioxidantien und besitzen leicht abstrahierbare H-Atome (O-H bzw. N-H Funktionen). Darauf basierend erfolgt die Wasserstoffabstraktion nicht am Kautschuk, sondern am Alterungsschutzmittel. Die resultierenden Radikale der Antioxidantien verfügen über eine hohe Radikalstabilität, was die Terminierungsreaktion mit einem weiteren Radikal ermöglicht. Die gebildeten Rekombinationsprodukte mit dem Radikal des Alterungsschutzmittels sind hierbei sehr stabil, wodurch dieser Schritt begünstigt abläuft. Erst wenn das Alterungsschutzmittel

aufgebraucht ist, kommt es zur oxidativen Schädigung des Elastomers. Weitere Details zu Einfluss und Wirkweise von Alterungsschutzmitteln wurden in der Literatur erörtert. [15, 33, 39, 42, 43]

Während bei einer Praxismischung Alterungsschutzmittel zum Einsatz kommen, verzichtet man bei Modellmischungen auf diese, um den Einfluss des Polymers, der Vernetzung und des Füllstoffs genauer charakterisieren zu können. C=C-Doppelbindungen stellen Angriffspunkte im Polymerrückgrat bezüglich der thermisch-oxidativen Alterung dar. Die Abnahme der Stabilität mit zunehmendem Doppelbindungsgehalt wurde in der Literatur bereits mit mehreren Kautschuken und unterschiedlichen Herangehensweisen untersucht. Unter anderem fanden die Methode der Chemilumineszenz, die Betrachtung von Nachvernetzung und Kettenspaltung und der Einfluss der Alterungszeit und künstliche Alterung Beachtung. [5, 33, 44] Für das grundlegende Verständnis von Alterung bei Kautschuken und Elastomeren ist es von Interesse, diesen Zusammenhang näher zu untersuchen und hierbei ins Verhältnis mit der Variation weiterer Mischungsparameter, wie z. B. Vernetzung und Füllstoffe, zu setzen.

3.2.5 Diffusionslimitierte Oxidation (DLO-Effekt)

Der DLO-Effekt (engl.: diffusion limited oxidation) resultiert aus der Konkurrenz zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in das Material hinein und der Reaktionsrate des Sauerstoffs mit dem Polymer. Hierbei startet die Alterung an der Oberfläche des Materials und schreitet in das Innere des Materials fort. Dieses Fortschreiten wird durch die Sauerstoffdiffusion limitiert. Reagiert der Sauerstoff in dem äußeren Bereich der Probe schneller ab, als er ins Innere der Probe diffundieren kann, stellt sich ein Gradient an veränderten Materialeigenschaften ein. [5, 45, 46, 47] Eine Nachvernetzung kann außerdem zu einer verringerten Sauerstoffdiffusion führen, wodurch sich die Oxidation in Inneren des Materials zusätzlich reduziert. Der DLO-Effekt ist eine Funktion der Temperatur, der lokalen Sauerstoffkonzentration und der Reaktivität des Polymers. So werden beispielsweise bei Variation der Temperatur unterschiedliche Oxidationsgradienten über den Querschnitt der Probe ausgebildet. [48, 49]

Des Weiteren kann es als Folge des DLO-Effekts zu Rissen an der Oberfläche kommen, wenn das gealterte Material einer Last unterliegt. Dies basiert auf der Abhängigkeit, welche zwischen der Vernetzungsdichte und den Materialeigenschaften des Elastomers vorliegt. Höhere Vernetzungsdichten bedeuten im Allgemeinen eine Abnahme der Reißdehnung. Bei Überschreiten eines Maximums liegt auch eine Abnahme der Reißfestigkeit vor. Kommt es während der Alterung zu einer Nachvernetzung steigt die Vernetzungsdichte an der Oberfläche der Probe an, die Reißdehnung sinkt und unter Last können sich Risse ausbilden. [40]

3.2.5.1 Diffusion

Die eindimensionale Diffusion wird über das erste Ficksche Gesetz der Diffusion (1) beschrieben werden. Hierbei ist der Teilchenfluss J proportional zum Konzentrationsgradienten dc/dx , wobei c die Konzentration der diffundierenden Substanz darstellt und x die Ortskoordinate. Der Proportionalitätsfaktor D steht für den Diffusionskoeffizienten. [46, 50, 51]

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Zeitabhängige mehrdimensionale Diffusionsprozesse mit einem Konzentrationsgradienten in einer Dimension werden über die Diffusionsgleichung, das zweite Ficksche Gesetz (2), beschreiben, mit t = Zeit.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

Bei der Oxidation von Kautschuken und Elastomeren findet parallel zur Diffusion der Luft bzw. des Sauerstoffs eine irreversible chemische Reaktion mit Sauerstoff statt. Dieses Verhalten lässt sich bei einer Reaktion erster Ordnung über folgende Formel (3), für die Diffusion in einer Dimension, beschreiben. [5, 52]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kC \quad (3)$$

Hierbei wird die sich reaktionsbedingt verringernde Menge an diffundierendem Gas durch kC beschrieben, wobei k konstant ist und vorausgesetzt wird, dass der Diffusionskoeffizient D ebenfalls konstant ist.

Die Permeabilität beziehungsweise des Diffusionsvermögens von Sauerstoff in dem jeweiligen Material trägt zur Sauerstoffaufnahme bei. Die Permeabilität variiert zudem mit der Temperatur und zeigt ein Arrhenius-artiges Verhalten. [47, 51, 53]

3.2.5.2 Methoden zur Bestimmung des DLO-Effekts

Bei der Alterung ändern sich die Materialeigenschaften von Elastomeren. Durch den DLO-Effekt verläuft diese Änderung von außen nach innen über einen Gradienten. Um den DLO-Effekt genauer charakterisieren zu können sind somit Methoden notwendig, die eine ortsauflösende Bestimmung der Veränderung von Materialeigenschaften über den Querschnitt der Probe ermöglichen. Eine Größe, die hierbei herangezogen werden kann, ist die Härte des Elastomers. Die Bestimmung der Härte ist mit den geeigneten Messverfahren bereits an kleinen Probekörpern möglich. Da die Härte bei der thermisch-oxidativen Alterung durch Oxidation und Nachvernetzung

zunimmt können bei ihrer ortsauflösenden Bestimmung Erkenntnisse über den DLO-Effekt gewonnen werden.

Zur Charakterisierung des DLO-Effekts wird in der Literatur von Messungen mit unterschiedlichen Herangehensweisen berichtet, die das Materialverhalten im Querschnitt betrachten. Hierbei kamen unter anderem Nanoindentoren [54, 55, 56], Mikroindentoren [55, 57] und Rasterkraftmikroskopie (AFM) [58, 59] zum Einsatz.

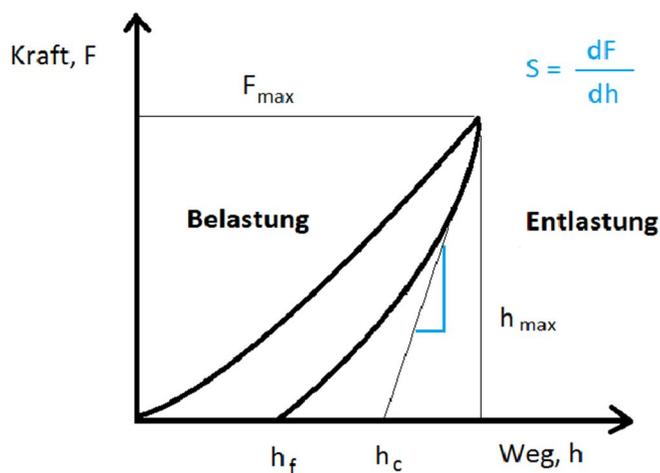


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Kraft-Weg-Kurve.

Bei der Nanoindentation wird eine Kraft-Weg-Kurve aufgenommen, deren Auswertung im Allgemeinen nach Oliver und Pharr durchgeführt wird. Hieraus kann der von Sneddons Kontaktmodell abgeleitete, lokale Elastizitätsmodul ermittelt werden. [60, 61, 62, 63, 64] Der typische Verlauf einer Kraft-Weg-Kurve ist in Abbildung 10 dargestellt.

Die aufgezeichnete Kraft-Weg-Kurve setzt sich aus einem Teil (oder Ast) für die Belastung und einem Teil für die Entlastung der Probe zusammen. Bei der Belastung dringt die Indentorspitze bis zu der gewünschten Kraft bzw. Eindringtiefe in das Material ein. Die Entlastung erfolgt über das rein elastische Zurückfedern der Indentorspitze durch die Probe. Die bleibende Verformung nach der Entlastung wird über die Größe h_f beschrieben. Im Falle von Elastomeren trifft dies jedoch nur bedingt zu, da die Eindringtiefe nach dem Entlasten der Probe nicht mit einer bleibenden Verformung gleichzusetzen ist. Wichtige Kenngrößen stellen zudem die maximale aufgebrachte Kraft F_{\max} , die maximale Eindringtiefe h_{\max} und die aus der Steigung ermittelte Steifigkeit S dar.

Aus der maximalen Eindringtiefe h_{max} wird die Kontakttiefe h_c berechnet, wobei ε den Geometriefaktor der verwendeten Indentorspitze darstellt.

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{F_{max}}{S} \quad (4)$$

Auf Grund der Materialeigenschaften von Elastomeren treten bei der grafischen Auswertung Schwierigkeiten auf, da das Anlegen einer Gerade an die Messwerte mit großer Unsicherheit behaftet ist. Deswegen kann die Approximation der Kontaktfläche A bei der Verformung des Materials nicht über den plastischen Abdruck ermittelt werden. Die Abschätzung der Härte H würde darauf über folgende Formel erfolgen:

$$H = \frac{F}{A} \quad (5)$$

Diese Formel gilt für unelastische Materialien und lässt sich wegen des viskoelastischen Verhaltens von Elastomeren nicht auf diese übertragen. Das Bestimmen der Kontaktfläche und die Ermittlung des E-Moduls nach Oliver und Pharr, erwiesen sich als nicht möglich für Elastomere. Deuschle *et al.* befassten sich mit dieser Problematik und erforschten eine weiterentwickelte Methode, die *in-situ* Nanoindentation an Elastomeren. Des Weiteren wurde in der Literatur berichtet, dass die Geometrie der Indentorspitze einen erheblichen Einfluss auf die Messung haben kann. [54, 65, 66, 67]

Gillen *et al.* beschäftigten sich in einer Vielzahl von Arbeiten mit der Erforschung der Alterung von Kautschuk, des DLO-Effekts und der Lebensdauervorhersage. Hierbei erstellten sie unter anderem Modulprofile von gealterten Proben mittels eines Modulprüfers (Abbildung 11). Messungen von Sauerstoffpermeabilitätskoeffizienten und der Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs wurden durchgeführt und aus den gewonnenen Daten DLO-Effekte modelliert. Zudem beschreiben Gillen *et al.* eine relative Unempfindlichkeit der Dehnung gegenüber dem DLO-Effekt, da die Dehnung durch die verhärtete Oberfläche beeinflusst wird. Auf der anderen Seite wurde die Abhängigkeit der Zugfestigkeit vom DLO-Effekt beschrieben, welche sich auf die durchschnittliche Kraft über den ganzen Querschnitt des Prüfkörpers bezieht und somit komplexe, nicht interpretierbare Werte liefert. Letztlich stellten Gillen *et al.* heraus, dass die Korrelationen von Oxidationsgrad und mechanischen Eigenschaften die Basis für Lebensdauervorhersagen darstellen und somit ein wichtiger Aspekt der aktuellen Forschung sind. [12, 48, 49, 55]

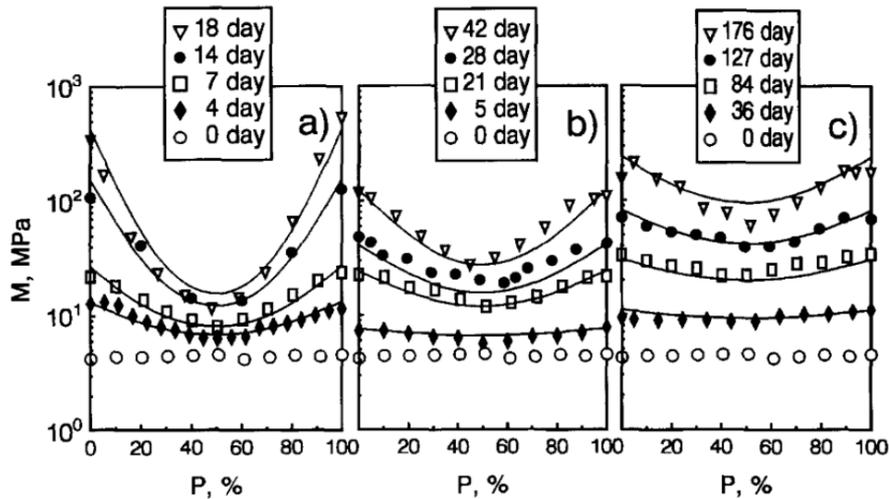


Abbildung 11: Modulprofile von gealterten NBR-Proben bei 125 °C (a), 110 °C (b) und 95 °C (c). [46]

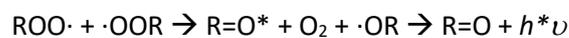
Darüber hinaus wurden in der Literatur weitere Herangehensweisen zur Modellierung des DLO-Effekts beschrieben. [54, 68]

Klassische Methoden für die Bestimmung der Härte von Elastomeren, wie Shore A, sind für diese Anforderungen auf Grund ihrer zu geringen Auflösungen nicht geeignet. Die Messung der Härte erfolgt hierbei über einen Stahlstift mit stumpfer, federbelasteter Spitze. Nach Andrücken des Stiftes an die Probe wird aus dessen Eindringtiefe die Härte der Probe bestimmt. Eine Mindestdicke von 6 mm ist für die Prüfkörper vorgeschrieben. [69] Bei IRHD-Messungen (International Rubber Hardness Degree) wird ein kugelförmiger Indentor verwendet. Die Belastung des Probenkörpers erfolgt mit einer konstanten Kraft und über die Eindringtiefe wird wiederum die Härte ermittelt. Eine Variante dieser Methode ist die IRHD-M zur Bestimmung der Mikrohärtigkeit an Proben kleinerer Abmessungen. Eine Probendicke von 1,5-2 mm kann vermessen werden. [1, 70] Mittels Mikrohärtigkeit-Messungen kann eine deutlich bessere Auflösung des Härtegradienten erzielt werden.

3.3 Chemilumineszenz (CL) – Theorie zur Methode

Seit mehr als einem halben Jahrhundert ist bekannt, dass bei Oxidationsreaktionen von Polymeren Licht im nahen UV-Bereich und im sichtbaren Bereich emittiert wird. [28] Dieser Effekt wird als Chemilumineszenz bezeichnet und kann auch als strahlende Desaktivierung eines elektronisch angeregten Produkts einer chemischen Reaktion aufgefasst werden. Im Vergleich zur Fluoreszenz wird jedoch keine externe Lichtquelle für die Anregung verwendet. [50, 71]

Verwendet werden Chemilumineszenzmessungen zur Untersuchung der Alterungsstabilität unter beschleunigten Bedingungen, in reiner Sauerstoffatmosphäre und bei erhöhter Temperatur. Die Grundlage für die Untersuchung des thermisch-oxidativen Alterungsverhaltens von Kautschuken bzw. auch von anderen Polymeren und Ölen mittels Chemilumineszenzmessungen stellt einen Zwischenschritt im Reaktionsmechanismus bei der Oxidation mit Sauerstoff dar. Der zugrundeliegende Mechanismus wurde von Russel beschrieben (Russel-Mechanismus). Bei der für die Chemilumineszenz (CL) entscheidenden Zwischenstufe handelt sich um ein Carbonyl-Triplett ($C=O^*$), welches bei der Rekombination zweier Peroxyradikale ($ROO\cdot$) über einen cyclischen Übergangszustand gebildet wird. Der energetisch angeregte Triplett-Zustand geht darauf schnell in seinen energetisch stabileren Singulett-Zustand ($C=O$) über. Bei diesem Reaktionsschritt wird Energie in Form von Licht frei. [38]



In der Literatur werden weitere Alterungsreaktionen beschrieben, bei denen ein Carbonyl-Triplett gebildet und Licht emittiert werden könnte. Dazu zählen die direkte Zersetzung von Hydroperoxid zu einem Carbonyl-Triplett und Wasser (380 nm/315 kJ/mol) sowie die Metathese eines Alkoxyradikals oder eines Alkylperoxy-Radikals zum Carbonyl-Triplett (320 nm/374 kJ/mol bzw. 370 nm/323 kJ/mol). Darüber hinaus wird die Bildung von Singulett-Sauerstoff (762 und 1269 nm/157 und 94 nm) bei der Alterung von Polymeren postuliert. [28, 72, 73, 74, 75]

Das Auftreten von Chemilumineszenz setzt voraus, dass die ablaufende chemische Reaktion exotherm verläuft. Mittels einer herkömmlichen Chemilumineszenz-Apparatur lässt sich das emittierte Licht über ein Linsensystem bündeln, an einen Photomultiplier (PMT) weiterleiten und als Intensität gegen die Zeit aufzeichnen. In der Literatur existieren unterschiedliche Angaben bezüglich der Wellenlänge des emittierten Lichts. Zum einen wird der Wellenlängenbereich von ca. 400 – 500 nm (ca. 300 – 240 kJ/mol) bzw. von 400 – 700 nm (ca. 300 – 170 kJ/mol) angegeben. Zum andern wird dem Russel-Mechanismus bei der Reaktion von primären oder sekundären Peroxyradikalen eine Energie von 460 kJ/mol zugeschrieben, was einer Wellenlänge von 260 nm entspricht. [28, 72, 73, 76, 77]

Die resultierende CL-Kurve kann in die drei Bereiche Induktionsperiode, Anstieg (autokatalytisch) und Abfall der Intensität eingeteilt werden (Abbildung 12). In der Induktionsperiode spiegelt sich die Oxidationsstabilität des Materials wider. Zu diesem Zeitpunkt ist bereits eine geringe Intensität messbar, da bereits Sauerstoff aufgenommen wird und sich eine geringe Menge Hydroperoxid bildet. Aus diesem Grund ist die Basislinie auf einem Intensitätsniveau oberhalb von Null. Beginnt die Alterung, so steigt die Intensität an und die Oxidation beschleunigt sich autokatalytisch bedingt

durch den Anstieg an Hydroperoxid. Nach Erreichen des Maximums der Kurve folgt der Abfall, welcher das Abklingen der Reaktion wiedergibt. Durch Anlegen einer Geraden durch die Steigung der Messkurve kann der OIT-Wert (Oxidation Induction Time) bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um den Schnittpunkt der Gerade mit der Basislinie. Die Zeit am Maximum der Intensität t_{max} wird erwartungsgemäß am Maximum der Messkurve abgelesen. Der OIT-Wert beschreibt somit den Start der Oxidation und die Zeit am Maximum der Intensität t_{max} beschreibt das Voranschreiten der Oxidation und die Alterungsstabilität des Materials. Beide Werte beschreiben den Alterungsprozess und bilden dabei unterschiedliche charakteristische Stadien des Verlaufs ab.

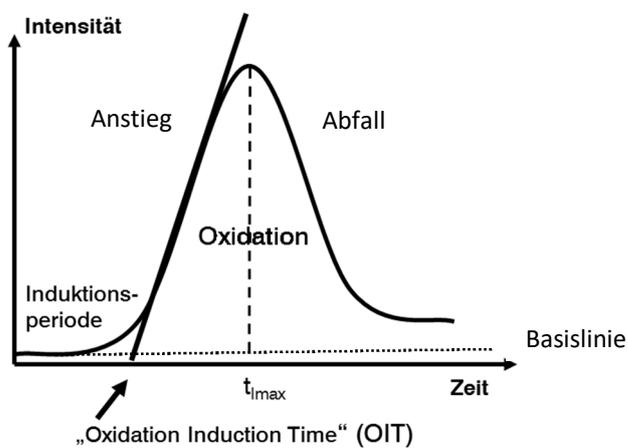


Abbildung 12: Typischer Verlauf einer CL-Kurve.

Die Anzahl der Photonen, die pro Sekunde gebildet werden, ergibt die Emissionsintensität der Chemilumineszenz-Reaktion I_{CL} . Diese kann durch die Quantenausbeute ϕ_{CL} und die Reaktionsgeschwindigkeit, beschrieben für das Polymer durch $(-dA/dt)$, bestimmt werden. Da bei der Oxidation von Polymeren keine hohe Quantenausbeute vorliegt, müssen sehr empfindliche Detektoren eingesetzt werden. [71]

$$I_{\text{CL}} = \phi_{\text{CL}} \frac{-dA}{dt} \quad (6)$$

Beim Messen des emittierten Lichts gibt es in der Praxis zwei limitierende Größen. Zum einen begrenzt der Photonenmultiplier (PMT) den detektierbaren Wellenlängenbereich und zum anderen ist eine Spektralanalyse mit einer herkömmlichen Chemilumineszenz-Apparatur nicht durchführbar. Die Empfindlichkeit des in der vorliegenden Arbeit verwendeten PMT liegt im Bereich von 185 – 680 nm mit ihrem Maximum bei 400 nm (Abbildung 13). Auch bei Versuchen den detektierbaren Wellenlängenbereich mittels spezieller Filter zu limitieren stößt man auf

Grenzen. Durch das Arbeiten mit Filtern wird die Intensität des Licht-Signals stark abgeschwächt, wodurch die Analyse erschwert wird. Trotzdem ist es von großem Interesse, die Wellenlängen des emittierten Lichts genauer zu charakterisieren, um den Mechanismus der Alterung genauer beschreiben zu können.

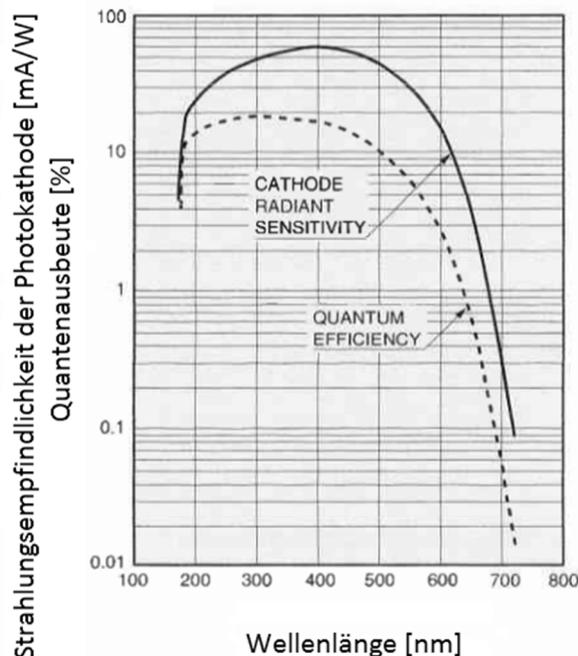


Abbildung 13: Empfindlichkeit des eingesetzten Photomultipliers (PMT) [78] (bearbeitet).

3.3.1 Untersuchung der Kinetik von Alterung mittels Chemilumineszenz

Werden CL-Messungen bei mehreren Temperaturen durchgeführt, so kann über kinetische Auswertungen zunächst die Geschwindigkeitskonstante k und dann die Aktivierungsenergie E_a der zugrundeliegenden Reaktion berechnet werden. [72] Hierfür stellt man zunächst das Reaktionsgeschwindigkeitgesetz 1. Ordnung auf (7), wobei [A] für die Polymer- und [B] für die Hydroperoxidkonzentration steht. Im Allgemeinen gilt für Oxidationsreaktionen das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Bei den hier zu betrachtenden Systemen stellt die Hydroperoxidkonzentration den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor dar und das Polymer und Sauerstoff sind durchgängig im Überschuss vorhanden. Somit liegt eine Reaktion pseudo-erster Ordnung vor.

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A] * [B] \quad (7)$$

Bei der thermisch-oxidativen Alterung liegt eine Zunahme der Hydroperoxid-Konzentration [B] in Bezug auf die Ausgangs-Hydroperoxid-Konzentration $[B]_0$ vor und es ergibt sich für den Stoffumsatz X folgender Zusammenhang (8):

$$X = [B] - [B]_0 \quad (8)$$

Der Anstieg der Hydroperoxid-Konzentration [B] ist gleich der Abnahme der Polymerkonzentration [A], wobei $[A]_0$ die Ausgangs-Polymerkonzentration vor der Alterung ist (9):

$$[B] - [B]_0 = [A]_0 - [A] \quad (9)$$

Setzt man diesen Zusammenhang nun in das Reaktionsgeschwindigkeitgesetz (7) ein, ergibt sich Gleichung (10):

$$\frac{dX}{dt} = k([A]_0 - X)([B]_0 + X) \quad (10)$$

Durch Integration von Gleichung (10) erhält man darauf Gleichung (11):

$$k([A]_0 + [B]_0)t = \ln\left(\frac{[B]_0 + X}{[A]_0 - X} * \frac{[A]_0}{[B]_0}\right) \quad (11)$$

Es wird vorausgesetzt, dass sich die Intensität des emittierten Lichts proportional zur Hydroperoxidkonzentration verhält. I_t beschreibt die Chemilumineszenz-Emissionsintensität zum Zeitpunkt t . Unter Berücksichtigung von Gleichung (8 und 10) folgt die Proportionalität von I_t zu [B], sodass sich folgende Beziehung ergibt (12):

$$I_t = C[B] = C([B]_0 + X) \quad (12)$$

C steht hierbei für den Proportionalitätsfaktor. Am Maximum der CL-Kurve ist die Alterung schon stark vorangeschritten und erreicht ihre maximale Intensität. I_{max} erhält man über die anschließende Formel (13):

$$I_{max} = C([A]_0 + [B]_0) \quad (13)$$

Werden nun basierend auf den Gleichungen (12) und (13) die Ausdrücke $([B]_0 + X)$ und $([A]_0 - X)$ für $[A]_0 \gg [B]_0$ in Gleichung (11) ersetzt, ergibt sich (15).

Hierfür kann zunächst der Logarithmus in Gleichung (11) auseinandergezogen und Gleichung (8) in Gleichung (11) eingesetzt werden, woraus Gleichung (14a) resultiert.

$$k([A]_0 + [B]_0)t = \ln\left(\frac{[B]_0 + [B] - [B]_0}{[A]_0 - [B] - [B]_0}\right) * \ln\left(\frac{[A]_0}{[B]_0}\right) \quad (14a)$$

Vernachlässigt man nun $[B]_0$ da $[A]_0 \gg [B]_0$ erhält man Gleichung (14b).

$$k([A]_0)t = \ln\left(\frac{[B]}{[A]_0 - [B]}\right) * \ln\left(\frac{[A]_0}{[B]_0}\right) \quad (14b)$$

Gleichung (14b) kann darauf zu Gleichung (14c) umgestellt werden.

$$\ln\left(\frac{[B]}{[A]_0 - [B]}\right) = \ln\left(\frac{[A]_0}{[B]_0}\right) + k([A]_0)t \quad (14c)$$

Schließlich werden die Gleichungen (12) und (13) unter Berücksichtigung von $[A]_0 \gg [B]_0$ in Gleichung (14c) eingesetzt und Gleichung (15) wird erhalten.

$$\ln\left(\frac{I_t}{I_{max} - I_t}\right) = \ln\frac{[B]_0}{[A]_0} + k[A]_0t \quad (15)$$

Wird $\ln(I_t/(I_{max} - I_t))$ über die Zeit t aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade. Aus der Steigung dieser Geraden lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k ermitteln. Liegen CL-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten vor, so kann mittels der Arrhenius-Gleichung (15) die Aktivierungsenergie E_a der zugrundeliegenden Alterungsprozesse berechnet werden. Aus der Auftragung von $\ln k$ über $1/T$ ergibt eine lineare Funktion mit der Steigung $-E_a/R$.

$$k = k_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \ln k_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

Hierbei steht T für die Temperatur, k_0 für die maximale Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und R ist die Allgemeine Gaskonstante ($R = 8,3145 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$). Der Prozess zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a ist in Abbildung 14 zusammenfassend dargestellt.

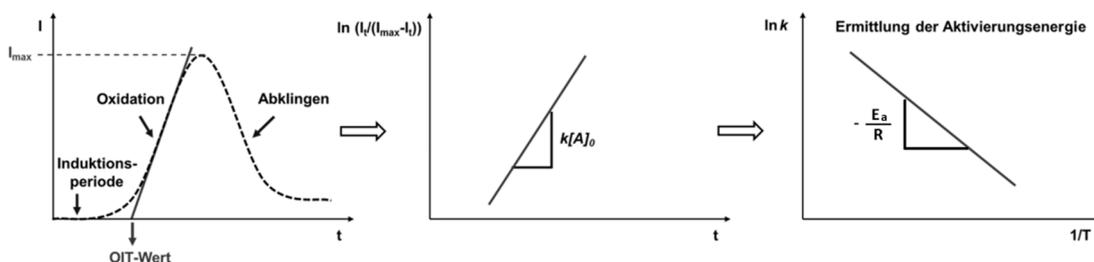


Abbildung 14: Bestimmung der Aktivierungsenergie basierend auf CL-Messungen

Käser *et al.* haben CL-Messungen im Gegensatz zu der weit verbreiteten isothermen Methode auch unter Einsatz einer Temperatur-Rampe durchgeführt. Die verwendeten Heizraten lagen hierbei in einem niedrigeren Bereich von 0,073 bis zu 0,005 K/min. Diese Herangehensweise ermöglicht eine andere kinetische Auswertung der ermittelten Daten über den Ansatz der

isokonversionellen Reaktionsanalyse. Hierbei können der zeit-/temperaturabhängige Reaktionsfortschritt α , die Aktivierungsenergie E_a und der präexponentielle Faktor A bestimmt werden. Außerdem können durch die Verwendung einer Temperatur-Rampe bei niedrigen Heizraten Änderungen der Reaktionskinetik (Reaktionsgeschwindigkeit) aufgezeigt werden. [73, 79]

Verschiedene Arten und Anwendungen von Chemilumineszenz werden von Jacobson *et al.* beschrieben. In diesem Zusammenhang wird die von durch Voralterung vorliegenden Peroxiden hervorgerufene Chemilumineszenz in inerter Atmosphäre aufgeführt. [76] Dieses Verhalten wird ebenfalls von Catalina *et al.* beschrieben. [80]

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1 Rohkautschuke

Die Alterungsstabilität von Rohkautschuken steht im Fokus des ersten Abschnitts des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit. Hierbei wurden sowohl originäre als auch extrahierte Materialien untersucht. Bei der Betrachtung der Rohkautschuke wird nur der Einfluss der chemischen Struktur der Polymere und der Stabilisatoren auf die thermisch-oxidative Alterung beleuchtet, während im Vulkanisat zusätzliche Faktoren, wie die Vernetzung und Füllstoffe eine Rolle spielen. Die Untersuchungen an den Rohkautschuken stellen die Grundlage für die darauffolgenden Untersuchungen zur Alterung von gefüllten und ungefüllten Vulkanisaten dar.

Tabelle 3: Kenngrößen der verwendeten Kautschuke

Kautschuk-Typ	Dichte [g/cm ³]	Rel. ACN-Gehalt (%)	Mooney-Viskosität ML 1 + 4
IR	0,91	-	82
ACM	1,1	-	53
NBR 1	0,93	18	47
NBR 2	0,97	22	60
NBR 3	0,96	28	43
NBR 4	0,97	34	45
NBR 5	0,99	39	45
NBR 6	N. N.	28	30

Die eingesetzten Kautschuke werden in Kapitel 7.1 vorgestellt und Tabelle 3 zeigt die Kenngrößen der verwendeten Kautschuktypen auf. Darüber hinaus sind die IR-Spektren der verwendeten NBR-Typen in Abbildung A1 (siehe Anhang) vergleichend dargestellt.

4.1.1 Extraktanalyse mittels GC-MS

Zur Analyse der bei der Herstellung der Polymere zugesetzten Stabilisatoren wurden Extraktanalysen mittels GC-MS durchgeführt. In den Extrakten des NBR 1, NBR 3, NBR 4 und NBR 5 wurde der Stabilisator *6,6'-Di-tert-butyl-2,2'-methylen-bis-p-kresol* (BKF) als Hauptbestandteil identifiziert. Das GC-Spektrum von NBR1 und die Strukturformel des BKF sind in Abbildung 15 zu

sehen. Für den NBR 2 wurden der Stabilisator *Tris(nonylphenyl)phosphit* (TNPP) und Fettsäuren aus der Emulsionspolymerisation als Hauptbestandteile des Extrakts mittels GC-MS gefunden (Abbildung A2). Die Ergebnisse sind in Tabelle A1 bis A5 im Anhang zusammengefasst.

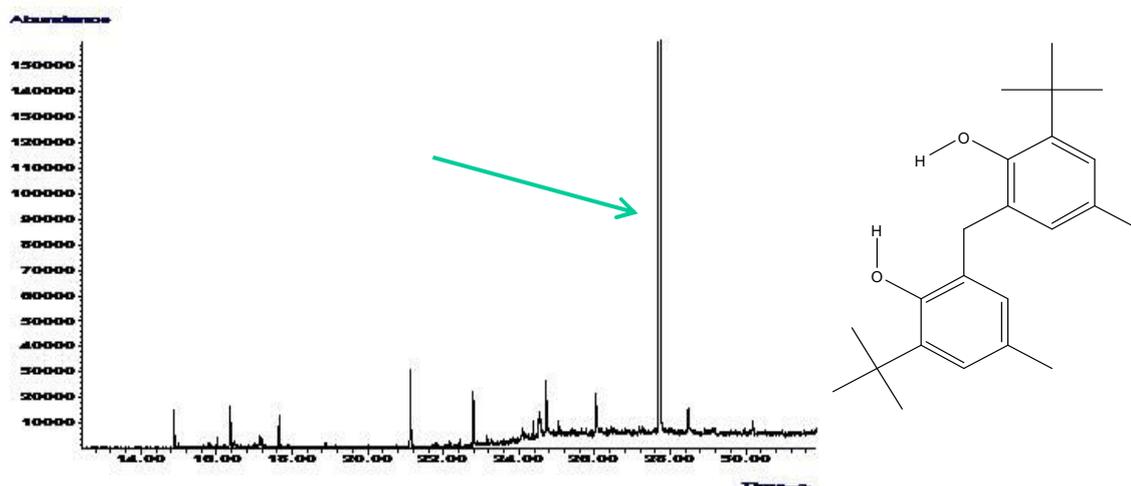


Abbildung 15: GC-Spektrum des NBR1 und Strukturformel von BKF.

Der Nachweis der vom Polymerhersteller zugesetzten Stabilisatoren stehen im Einklang mit den Ergebnissen der o. a. OIT-Wertbestimmungen von extrahierten und originären, nicht extrahierten Materialien (vergleiche Kapitel 4.1.2). Zudem wurde für den NBR 2 ein Stabilisator identifiziert, der sich von dem der anderen betrachteten Kautschuke unterscheidet. Es ist davon auszugehen, dass die Effizienz dieser Additive ihrem molekularen Aufbau entsprechend variiert.

4.1.2 Rohkautschuke – Chemilumineszenz

Für die Bestimmung der Oxidationsstabilität wurden Chemilumineszenzmessungen für alle die Rohkautschuke in originärer und extrahierter Form durchgeführt. Hierbei wurden jeweils die zwei Kennwerte, OIT und t_{max} , aus den CL-Kurven ausgewertet. Da die beiden Kennwerte bei einem vom Ideal abweichenden CL-Kurvenverlauf diesen nicht komplett abbilden, wird dieser zusätzlich betrachtet. Außerdem wurden aus den Messungen die Aktivierungsenergien zur Bewertung der Temperaturabhängigkeit der Alterungsreaktion ermittelt. Die Messtemperaturen wurden jeweils an die strukturbedingte Oxidationsstabilität der Materialien angepasst. Unterschiede in der Kurvenform sind sowohl zwischen den Kautschuktypen als auch zwischen originären und extrahierten Materialien beobachtet worden. Im Folgenden werden die Ergebnisse näher betrachtet.

Die CL-Kurven der nicht extrahierten NBR-Kautschuke mit unterschiedlichem ACN-Gehalt weisen zunächst einen flacheren Bereich des Anstieges der Intensität auf, auf welchen ein steilerer Anstieg folgt. Letzterer ist auf die autokatalytische Oxidation des Materials zurückzuführen. Dieses Verhalten ist bei niedrigeren Messtemperaturen stärker ausgeprägt, während bei erhöhten Temperaturen keine Induktionsperiode mehr vorliegt. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Kurven zu niedrigeren Temperaturen breiter werden. Im Fall des NBR 3 (ACN-Gehalt 28%) werden teilweise Kurven mit zwei Maxima beobachtet (Abbildung 16a). Dies weist darauf hin, dass bei der Alterung von originären NBR möglicherweise verschiedene Reaktionsmechanismen parallel vorliegen oder die Reaktion in Abhängigkeit der Schichttiefe zu unterschiedlichen Zeitpunkten abläuft. Auch spielt die Anwesenheit des bei der Herstellung beigefügten Stabilisators eine Rolle. Zu Beginn der Messung ist zu beobachten, dass es häufig einen frühen Peak gibt, welcher auf die vom Polymerhersteller beigefügten Stabilisatoren zurückzuführen ist, wie vorangegangene Messungen gezeigt haben. [81]

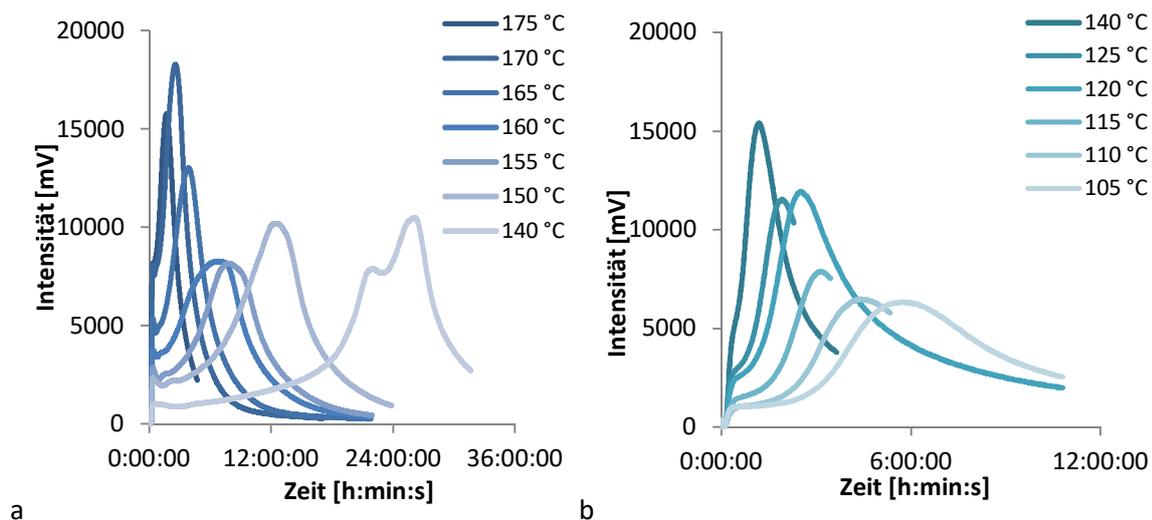


Abbildung 16: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven des originären NBR 3 bei verschiedenen Temperaturen
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven des extrahierten NBR 3 bei verschiedenen Temperaturen.

Bei Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der CL-Kurven der extrahierten NBRs ist wie bei den originären Kautschuken festzustellen, dass sich auch hier das Maximum bei niedrigeren Temperaturen zu einer höheren Zeit verschiebt und dass die Kurven zu niedrigeren Temperaturen breiter werden (Abbildung 16b). Es wurden glatte und gut auswertbare Kurven erhalten, die zudem keinen auf Stabilisatoren zurückzuführenden Peak aufzeigen. Die extrahierten NBRs sind deutlich oxidationsempfindlicher als die unextrahierten Rohkautschuke, was sich in niedrigeren OIT-Werten und t_{Imax} -Werten widerspiegelt. Dies ist auf die extrahierten Stabilisatoranteile

zurückzuführen. Das Alterungsverhalten wird so ausschließlich in Abhängigkeit von der Polymerstruktur betrachtet. Die CL-Kurven der weiteren vier NBRs für die originären und extrahierten Materialien bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung A3-A6 dargestellt. In Abbildung 17a sind die CL-Kurven zum Vergleich der fünf NBR-Typen, welche bei einer Vergleichstemperatur von 150 °C gemessen wurden dargestellt. Bei der Untersuchung der originären Rohkautschuke konnte auf Grund der bei der Herstellung zugefügten Stabilisatoren keine Abhängigkeit des Alterungsverhaltens der NBRs vom C=C-Doppelbindungsgehalt erkannt werden. Auffällig ist, dass der NBR 2 im originären Zustand eine deutlich geringere Alterungsbeständigkeit aufweist als die vier weiteren Kautschuke. Dieser Befund ist darauf zurückzuführen, dass bei der Herstellung des NBR 2, nach Aussage des Herstellers, ein anderes Fällungsmittel als bei den übrigen NBR-Typen zum Einsatz kommt, was ebenfalls zu dem deutlich abweichenden Verhalten des Kautschuks beiträgt.

Für die extrahierten NBRs wurde 100 °C als Vergleichstemperatur für das Alterungsverhalten unter Sauerstoff in der CL verwendet. Da das Alterungsverhalten ausschließlich von der Polymerstruktur ohne Einfluss von Stabilisatoren des Rohpolymeren betrachtet wurde, wurde eine Zunahme des OIT-Wertes mit abnehmendem C=C-Doppelbindungsgehalt bei gleichzeitig entsprechend zunehmenden ACN-Gehalt erwartet. In Abbildung 17b ist deutlich zu erkennen, dass sich dieser Trend von NBR 1 bis NBR 4 bestätigt. Der NBR 5 hingegen zeigt bezüglich der kurzen Induktionsperiode einen unerwarteten Kurvenverlauf auf. Der NBR 5 besitzt den höchsten ACN-Gehalt der ausgewählten Kautschuke.

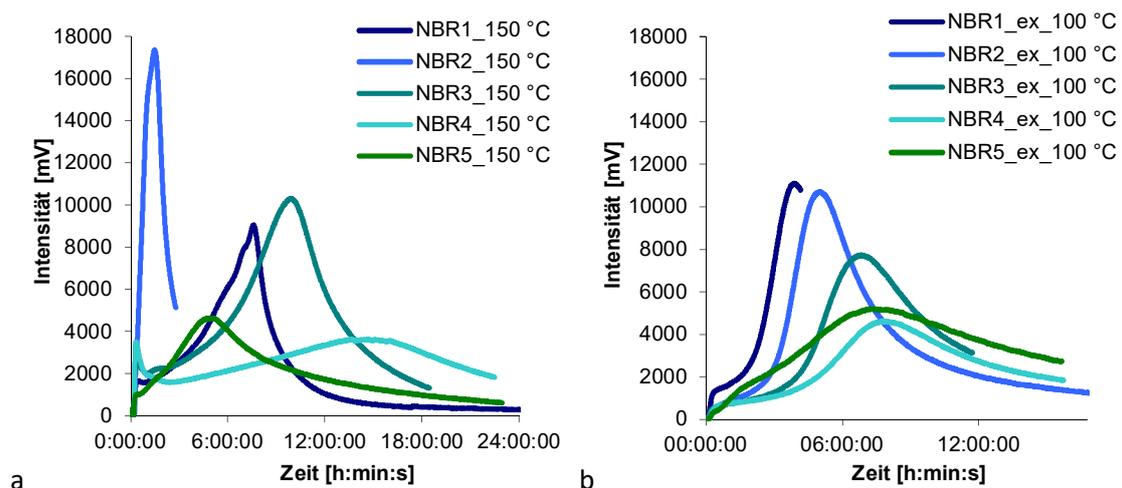


Abbildung 17: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; Vergleich der CL-Kurven der originären NBR-Typen bei 150 °C,
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; Vergleich der CL-Kurven der extrahierten NBR-Typen bei 100 °C.

Im Falle von NBR 5 wurde überprüft, ob das abweichende Verhalten von einer möglichen Kristallinität herrührt. Diesbezüglich wurden Messungen an der DSC durchgeführt. In der in Abbildung A7 dargestellten Messkurve befindet sich im Bereich von 90 bis 120 °C ein breites Signal, das auf eine Teilkristallinität des Materials hindeutet.

Zur Untersuchung des Alterungsverhaltens und der Stabilität der Kautschuke gegenüber thermisch-oxidativer Alterung wurden die Chemilumineszenzmessungen bezüglich des OIT-Wertes (oxidation induction time) und der Zeit am Maximum der Kurve (t_{max}) ausgewertet. Der Vergleich der OIT-Werte der originären, nicht extrahierten NBRs bei 150 °C zeigt keinen Zusammenhang zwischen OIT-Wert und ACN-Gehalt (Abbildung 18: Vergleich der OIT- und t_{max} Werte der originären NBR-Rohkautschuke bei 150 °C 18). Auch bezüglich der Auswertung der t_{max} -Werte wurde der erwartete Zusammenhang nicht gefunden.

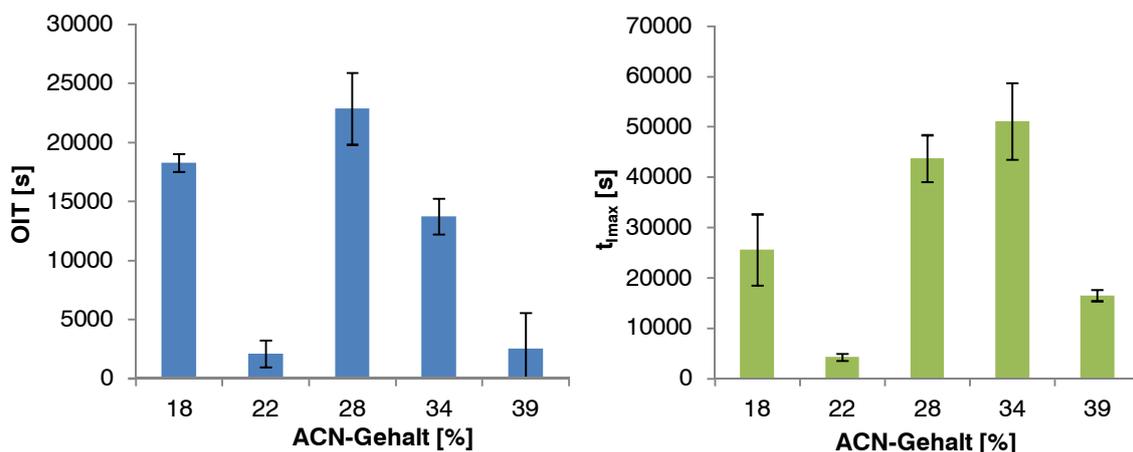


Abbildung 18: Vergleich der OIT- und t_{max} Werte der originären NBR-Rohkautschuke bei 150 °C.

Die Abhängigkeit der OIT-Werte der fünf NBRs mit unterschiedlichem ACN-Gehalt von der Temperatur ist darüber hinaus in Abbildung 19 zu sehen. Während der NBR 2 und der NBR 5 über den gesamten Temperaturbereich von 140 bis 160 °C eine geringe Stabilität ausweisen, so zeigen die anderen drei Kautschuke (NBR 1, NBR 3 und NBR 4) eine höhere Stabilität bei geringeren Temperaturen.

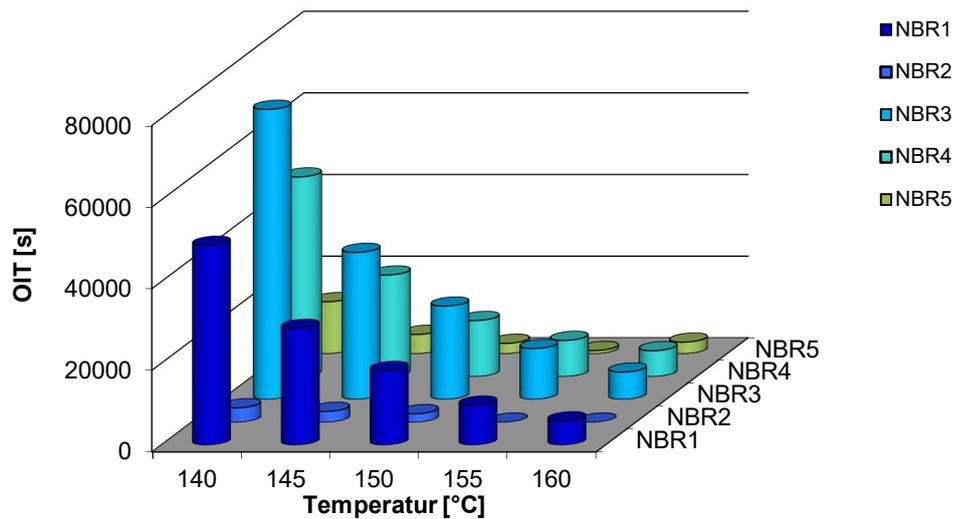


Abbildung 19: OIT-Werte als Funktion der Temperatur und des ACN-Gehalts (hoher ACN-Gehalt bedeutet geringen Anteil an C=C-Doppelbindungen des Polymerrückgrats).

Da das Alterungsverhalten der extrahierten NBR-Rohkautschuke ausschließlich von der Polymerstruktur ohne Einfluss von Stabilisatoren des Rohpolymeren betrachtet wird, wird eine Zunahme des OIT-Wertes mit abnehmendem C=C-Doppelbindungsgehalt bei gleichzeitig entsprechend zunehmenden ACN-Gehalt erwartet. Betrachtet man die gemessenen OIT-Werte der extrahierten NBR-Rohkautschuke bei einer Vergleichstemperatur von 100 °C so liegt der erwartete Zusammenhang zwischen dem ACN-Gehalt und dem OIT-Wert für die betrachteten Kautschuke mit Ausnahme von NBR 5 vor. Über einen breiteren Temperaturbereich von 80 – 115 °C zeigen die OIT-Werte eine Abhängigkeit von der Temperatur, jedoch keine durchgängige Abhängigkeit vom ACN-Anteil (Abbildung A8).

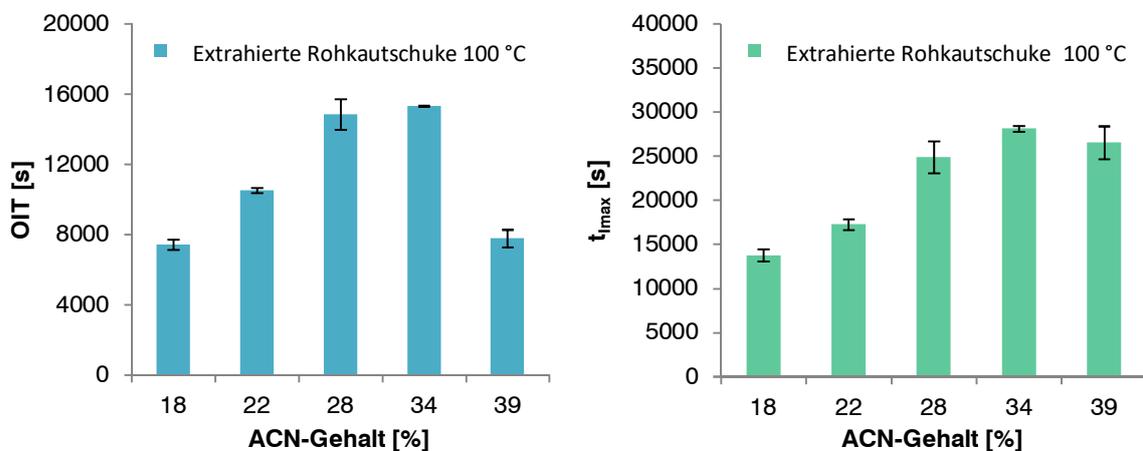


Abbildung 20: Vergleich der OIT- und t_{\max} Werte der extrahierten NBR-Rohkautschuke bei 100 °C.

Werden dazu im Vergleich die t_{imax} -Werte der CL-Kurven betrachtet, so passt sich der NBR 5 in den Trend ein. Mit zunehmenden ACN-Gehalt steigt die Stabilität des Kautschuks gegen eine thermisch-oxidative Alterung an, da der Anteil an allylischen Protonen der Butadien-Einheit sinkt. Bei einer Vergleichstemperatur von 100 °C liegen der NBR 4 mit 34% ACN-Gehalt und der NBR 5 mit 39% ACN-Gehalt auf dem gleichen Niveau (Abbildung 20). Bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit von t_{imax} wurde eine bei niedrigeren Temperaturen klare Abhängigkeit vom ACN-Gehalt der extrahierten NBR-Typen gefunden (Abbildung 21).

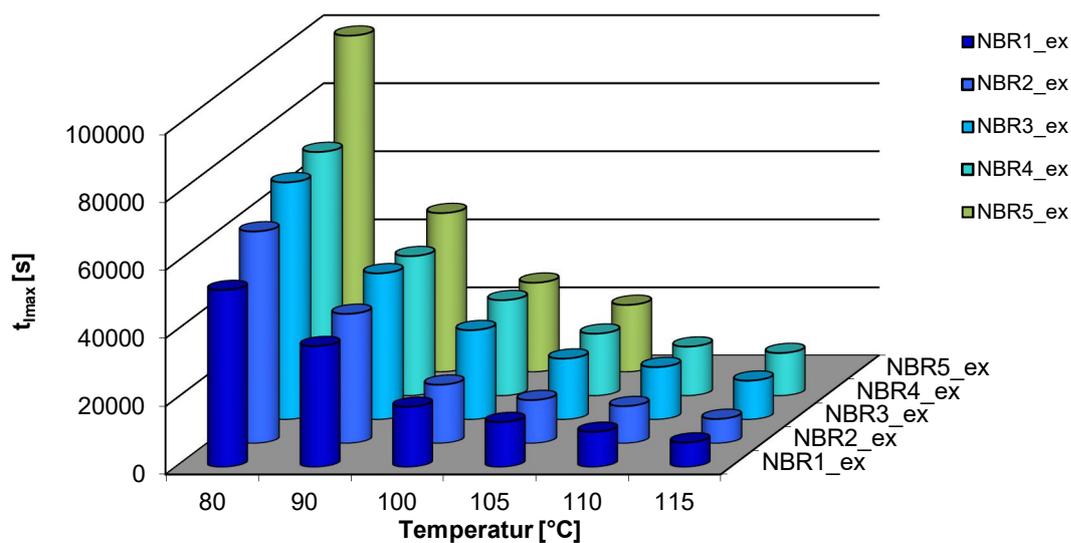


Abbildung 21: Werte für t_{imax} als Funktion der Temperatur und ACN-Gehalt der extrahierten NBR-Typen.

Durch diese Optimierung der Auswertung der Chemilumineszenzmessungen kann der Kurvenverlauf besser berücksichtigt werden. Dies wird verdeutlicht durch die isothermen TGA-Messungen zur Sauerstoffaufnahme, welche in Kapitel 4.1.5 diskutiert werden.

Der IR hingegen zeigt auch im originären Zustand einen stetigen linearen Anstieg der Intensität, was auf einen einheitlichen Reaktionsmechanismus hinweist (Abbildung 22a).

Die CL-Kurven des extrahierten IR ähneln denen des unextrahierten IR, wobei sie besonderes im Abfall der Intensität weniger Schwankungen aufweisen (Abbildung 22b). Auch beim IR nehmen die Messzeiten nach der Extraktion des Kautschuks deutlich ab, da hier ebenfalls vom Hersteller beigefügte Stabilisatoren entfernt wurden.

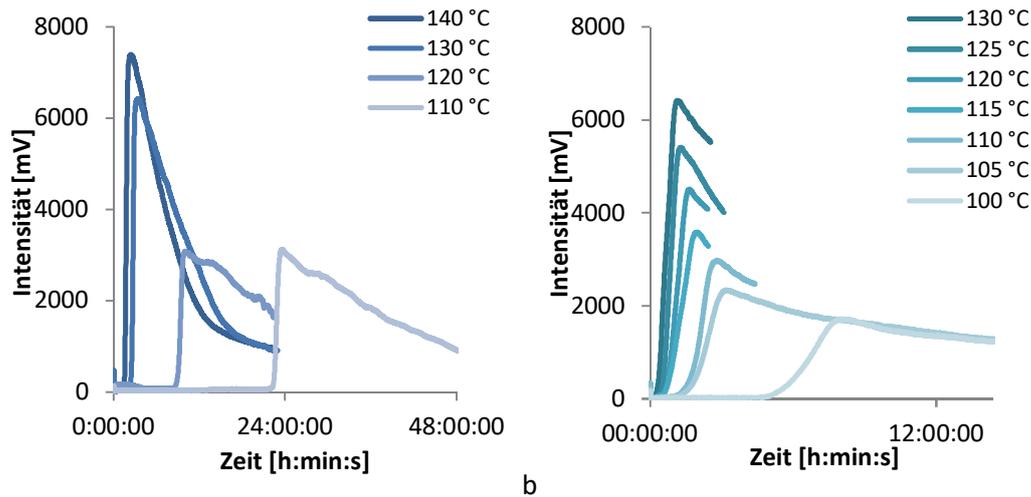


Abbildung 22: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven des originären IR bei verschiedenen Temperaturen, b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven des extrahierten IR (IR ex) bei verschiedenen Temperaturen.

Beim ACM ist wiederum eine andere Form der CL-Kurven zu finden. Der steile Anstieg des Peaks lässt sich in zwei Stufen unterteilen, welche bei niedrigeren Messtemperaturen durch ein kleines Plateau voneinander getrennt sind (Abbildung 23a). Außerdem bildet sich an den Maxima teilweise ein Plateau aus und der Abfall der Intensität läuft bei niedrigen Temperaturen langsamer ab.

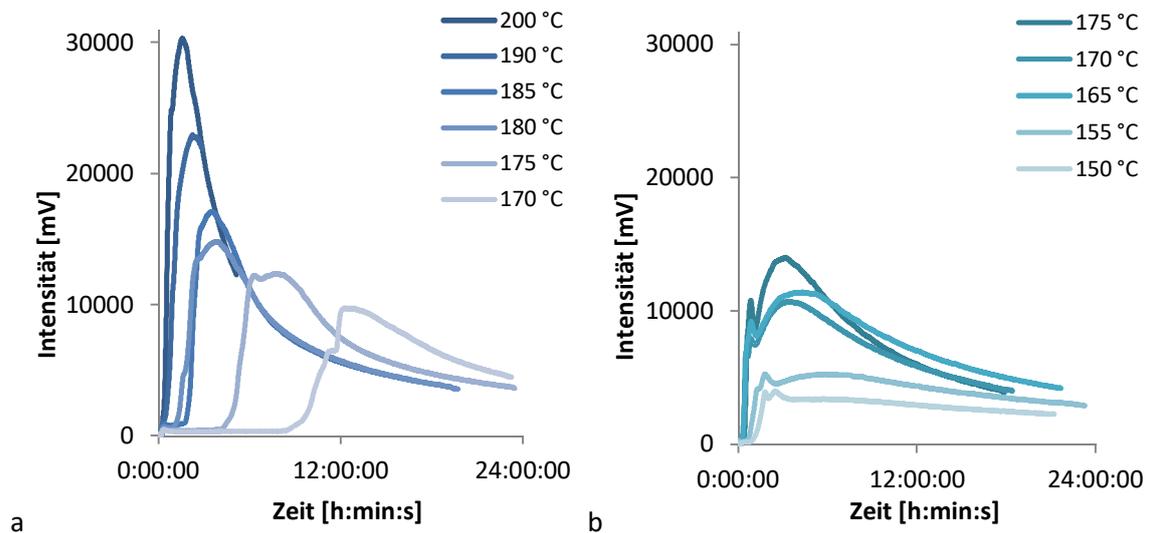


Abbildung 23: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven des originären ACM bei verschiedenen Temperaturen b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven des extrahierten ACM (ACM ex) bei verschiedenen Temperaturen.

Der extrahierte ACM zeigt unerwarteter Weise keine deutlich glatteren Kurven, sondern unterscheidet sich deutlich von dem unextrahierten ACM. Auf ein bis zwei frühe schmale Peaks folgt ein breiter Peak ohne scharfes Maximum, der bei tieferen Temperaturen zunehmend abflacht (Abbildung 23b). Eine Erklärung hierfür könnte in der Molekülstruktur des ACM zu finden sein. Bei dem hier untersuchten Terpolymer handelt es sich um einen hochtemperaturstabilen ACM, dessen Polymerrückgrat aus den Monomeren Ethylacrylat, Butylacrylat und Methoxyethylacrylat gebildet wurde, wobei die weiterführende Funktionalität des Polymers vom Hersteller nicht genauer spezifiziert wird.

Trägt man die logarithmierten OIT-Werte gegen $1/T$ auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Hiermit können OIT-Werte, die außerhalb des experimentell eingesetzten Temperaturbereichs liegen, über das Verfahren der linearen Regression extrapoliert werden. Bei einem Vergleich der verschiedenen Kautschukarten untereinander ist ein Zusammenhang zwischen dem OIT-Wert und dem Sättigungsgrad der Polymerketten zu erkennen. Der ungesättigte IR ist deutlich temperaturempfindlicher als der stärker gesättigte NBR bzw. als der gesättigte ACM. Auch das absolute Niveau der OIT-Werte ist von der Konzentration der Doppelbindungen abhängig.

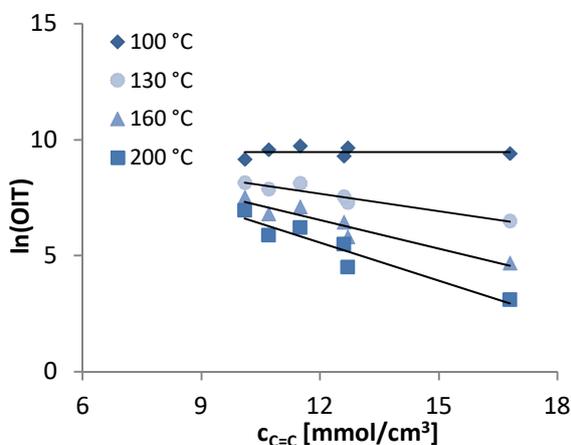


Abbildung 24: Extrapolierte $\ln(\text{OIT})$ -Werte der extrahierten Kautschuke.

Werden die OIT-Werte für die extrahierten Kautschuke auf bestimmte Temperaturen extrapoliert, beispielsweise auf 100 °C und 200 °C, lässt sich für 200 °C ein Abfall der OIT-Werte und der Oxidationsstabilität in Abhängigkeit der Anzahl an Doppelbindungen in der Polymerhauptkette vom NBR 5 hin zum IR erkennen (Abbildung 24). Der ACM hingegen folgt bei der Extrapolation auf 100 °C nicht dem erwarteten Trend, wohingegen dieser Kautschuk bei der Extrapolation auf

200 °C entsprechend der Erwartungen die höchste Stabilität zeigt. Die den $\ln(\text{OIT})$ -Werten zugrundeliegenden OIT-Werte, angegeben in Stunden, können Tabelle 4 entnommen werden. Die anderen Kautschuke weisen bei der Extrapolation auf 100 °C keine Unterschiede auf, bei höheren Temperaturen wie 130 °C und 160 °C ist wiederum eine Abhängigkeit des $\ln(\text{OIT})$ vom Doppelbindungsgehalt zu erkennen, siehe Abbildung 24.

Tabelle 4: Extrapolierte OIT-Werte für die verschiedenen Kautschuktypen.

1/T [1/°C]	T [°C]	Extrapolierter OIT-Wert [h]						
		IR ex	NBR 1 ex	NBR 2 ex	NBR 3 ex	NBR 4 ex	NBR 5 ex	ACM ex
0,04	25	8,9E+16	1,3E+14	2,4E+10	6,5E+09	1,6E+10	1,5E+06	2,3E+40
0,01	100	3,33	4,36	2,98	4,63	3,94	2,65	16921
0,005	200	0,01	0,02	0,07	0,14	0,10	0,29	0,02

Die Aktivierungsenergien der Alterungsreaktion der originären und extrahierten Rohkautschuke wurden gemäß Tabelle 5 für die fünf ausgewählten NBR-Kautschuke nach Arrhenius berechnet. Die dazugehörige Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k gegen die reziproke Temperatur $1/T$ ist in Abbildung A9 im Anhang dargestellt. Die Aktivierungsenergie steigt mit zunehmendem ACN-Gehalt von NBR 1 bis NBR 4 an. Außerdem fällt die Aktivierungsenergie der extrahierten NBRs deutlich geringer aus als die der originären NBRs, was auf den fehlenden Einfluss der durch die Extraktion entfernten Stabilisatoren zurückzuführen ist.

Tabelle 5: Übersicht der Aktivierungsenergien E_a für die originären und die extrahierten NBR-Typen.

	NBR 1	NBR 2	NBR 3	NBR 4	NBR 5
E_a [kJ/mol]	61,2	89,6	130,3	161,9	130,2
	NBR 1 ex	NBR 2 ex	NBR 3 ex	NBR 4 ex	NBR 5 ex
E_a [kJ/mol]	26,1	37,7	49,5	47,9	73,2

Des Weiteren fällt der hohe Wert von 73,2 kJ/mol für die Aktivierungsenergie des NBR 5 ex auf. Hierzu ist anzumerken, dass auf Grund der vergleichsweise geringeren Stabilität des Materials (vergleiche Abbildung 19) ein niedriger Temperaturbereich gewählt wurde, in dem der Reaktionsmechanismus sich offensichtlich ändert.

Bei den durchgeführten IR-spektroskopischen Messungen wurde mit der Alterung keine Veränderung der relativen Intensität der Nitrilbande gefunden. Basieren darauf ist davon

auszugehen, dass diese an der Reaktion nicht direkt beteiligt ist. Reaktionen der Nitrilgruppe des HNBR in Verbindung mit Alterung sind in der Literatur diskutiert worden. [18, 19, 20]

4.1.3 Rohkautschuke – Voralterung im Umluftwärmeschrank

Zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens der Rohkautschuke wurde eine Kurzzeitalterung im Umluftwärmeschrank durchgeführt. Es wurden der IR, die fünf NBRs und der ACM für insgesamt sieben Tage gealtert, wobei Proben nach eins, zwei, drei, vier und sieben Tagen Alterungszeit entnommen wurden. Die künstliche Alterung fand bei drei unterschiedlichen Temperaturen statt. Der IR und die fünf NBR-Typen wurden bei 80 °C, 100 °C und 120 °C und der ACM wurde bei 100 °C und 120 °C im Umluftwärmeschrank gealtert. Die zu den unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Kautschukproben wurden darauf hinsichtlich des Oxidationsgrades mittels ATR- FT-IR analysiert. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

Während im Wärmeschrank in einer Luftatmosphäre gealtert wird findet die beschleunigte Alterung in der CL unter Sauerstoffatmosphäre statt. Die Durchführung beider Methoden dient auch zur Beurteilung des zeitraffenden Verfahrens via CL und zur Betrachtung der Korrelation des Alterungszustandes nach Wärmeschrankalterung mit dem via CL ermittelten OIT-Wert.

4.1.4 Bestimmung des Oxidationszustands mittels ATR-FT-IR

NBR 1, der NBR mit dem höchsten Doppelbindungsanteil, zeigt nach drei Tagen bei 120 °C im Umluftwärmeschrank bereits eine oxidative Alterung. Die Oxidation der Probe ist an der Intensität der Carbonylbande bei 1730 cm⁻¹ und der OH-Bande bei ca. 3500 cm⁻¹ sowie an der starken Bandenverbreiterung dieser Signale festzumachen (Abbildung A10a, Anhang). Im Falle von NBR 2 zeigt sich hingegen eine geringere Oxidation des Materials nach vier Tagen Alterung im Umluftwärmeschrank bei 120 °C. Die geringe Alterungsbeständigkeit des NBR 2 aus den unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführten CL-Messungen wurde bei Alterung unter Luft im Umluftwärmeschrank nicht beobachtet. Für NBR 3 setzte die Oxidation bei 120 °C nach einer Alterungszeit von drei Tagen ein (Abbildung A10b und A11a, Anhang). Der NBR 4 ist durch die künstliche Alterung bei 120 °C nach vier Tage nachweislich oxidiert, und der NBR 5 bereits nach drei Tagen (Abbildung A11b und A12a, Anhang). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle NBR-Typen bei 120 °C nach drei bis vier Tagen eine oxidative Alterung aufweisen, die sich über das ATR-FT-IR detektieren lassen (Tabelle 6).

Tabelle 6: Auftreten der Alterung der originären Rohkautschuke mittels ATR-FT-IR nach 7 d im Wärmeschrank.

Temperatur [°C]	IR	NBR 1	NBR 2	NBR 3	NBR 4	NBR 5	ACM
80	Keine Oxidation	Keine Oxidation	Keine Oxidation	Keine Oxidation	Keine Oxidation	Keine Oxidation	-
100	Nach 7 d	Nach 7 d	Nach 7 d	Nach 7 d (gering)	Keine Oxidation	Keine Oxidation	Keine Oxidation
120	Nach 1 d	Nach 3 d	Nach 4 d	Nach 3 d	Nach 4 d	Nach 3 d	Keine Oxidation

Bei einer Temperatur von 100 °C ist nach sieben Tagen eine Alterung für den NBR 1 und den NBR 2 festzustellen. Bei 1720 cm⁻¹ ist eine Bande zu erkennen, die auf die bei der Oxidation der Probe gebildete Carbonylfunktion schließen lässt. Beim NBR 3 fand eine geringe Oxidation der Probe statt und für den NBR 4 und den NBR 5 war keine Oxidation des Rohkautschuks festzustellen. Somit wurde eine Abstufung in der Stabilität der fünf NBR-Typen gegenüber thermisch-oxidativer Alterung gefunden, die mit ihren unterschiedlichen C=C-Doppelbindungskonzentrationen zusammenhängt.

Nach sieben Tagen bei 80 °C Alterung im Wärmeschrank konnte für keinen der NBR-Typen eine Alterung über die ATR-FT-IR Spektroskopie festgestellt werden. Das Bandenverhältnis der Carbonylbande bei 1720 cm⁻¹ zur Polymerbande (symmetrische CH₂-Valenzschwingung bei 2917 cm⁻¹) nimmt mit zunehmender Alterungszeit im Falle einer Voralterungstemperatur von 120 °C deutlich stärker zu als bei einer Voralterungstemperatur von 100 °C (Abbildung 25).

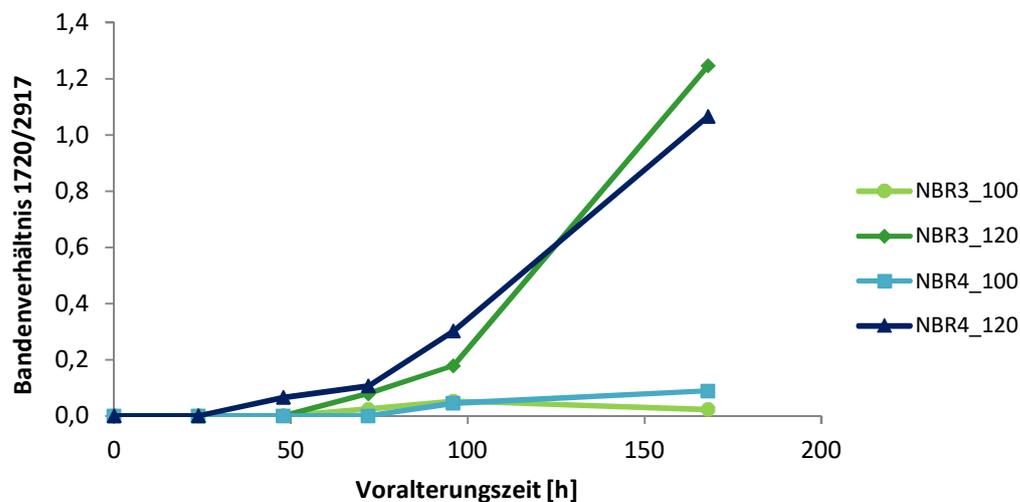


Abbildung 25: Vergleich des Bandverhältnisses 1720 cm⁻¹/2917 cm⁻¹, erhalten aus ATR-FT-IR Spektren, für die Kautschuktypen NBR 3 und NBR 4 nach Voralterung bei 100 °C und 120 °C.

Der ungesättigte IR ist bereits nach einem Tag Alterung im Umluftwärmeschrank bei 120 °C oxidiert (Abbildung 26). Die Oxidation des Materials ist ebenfalls an der Intensität der Carbonylbande bei 1730 cm⁻¹ und der OH-Bande bei ca. 3500 cm⁻¹ sowie an der starken Verbreiterung diese Signale festzumachen. Bei einer Temperatur von 100 °C ist nach sieben Tagen künstlicher Alterung hingegen nur eine geringe Oxidation des IR festzustellen. Bei 1730 cm⁻¹ ist eine Bande geringer Intensität zu erkennen, die auf bei der Oxidation der Probe gebildete Carbonylfunktionen schließen lässt. Für die IR-Probe, welche für sieben Tage bei 80 °C gealtert wurde, ist vor dem Hintergrund der Messempfindlichkeit mithilfe der ATR-IR Spektroskopie nach 7 Tagen keine Oxidation nachgewiesen werden. Dieses Verhalten korreliert gut mit den extrapolierten OIT-Werten in Tabelle 4.

Bei allen IR-Proben war ein Erweichen des Materials festzustellen, das auf einen alterungsbedingten Abbau der Polymerketten hinweist. Dies ist auf Grund der Mikrostruktur des IR typisch. Verantwortlich ist hierfür die Doppelbindung in Verbindung mit der seitenständigen Methylgruppe des Isoprengrundbausteins und den daraus resultierenden, induktiven Effekten. Diese wirken sich auf die Stabilität des intermediär gebildeten Radikals so aus, dass sich dieses durch Kettenspaltung unter Bildung von Bruchstücken mit geringerer Molmasse als die ursprüngliche Polymerkette stabilisiert (siehe Kapitel 3.2.2), d. h. hier überwiegt der Effekt der Kettenspaltung den der Nachvernetzung. Die C-C-Bindung des tertiären C-Atoms ist hier geschwächt, wie ein Vergleich der Bindungsenergien der sekundären, tertiären und quaternären C-Atome zeigt. [20, 82] Die Spektren der bei 120 °C gealterten IR-Rohkautschuke zeigen dies (Abbildung 26). Nach der Voralterung tritt keine CH-Bande bei 840 cm⁻¹ mehr auf, welche bei der ungealterten Probe deutlich vorhanden ist.

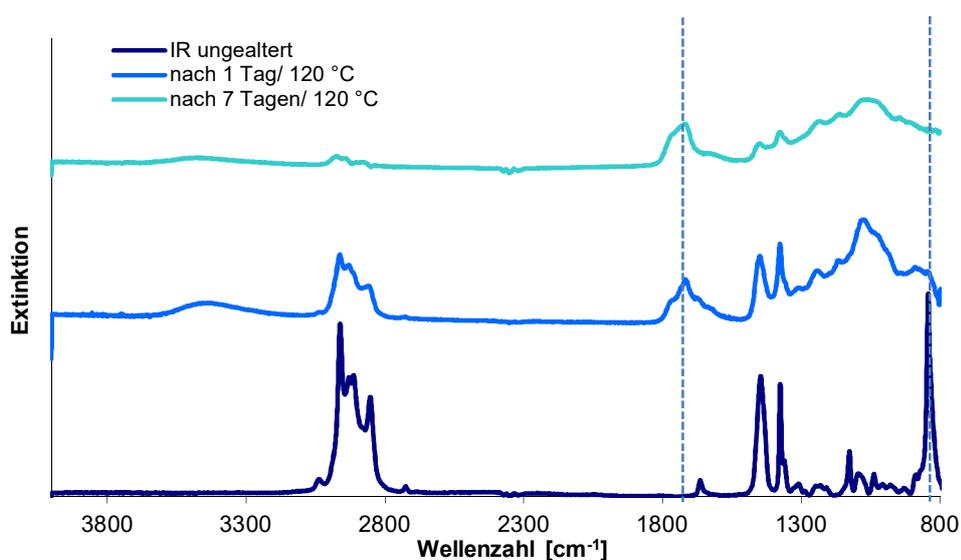


Abbildung 26: ATR-FT-IR Spektren von IR nach Alterung bei 120 °C.

Die oben beschriebene Auswertung der ATR-FT-IR-Spektren ist für den ACM nicht in gleicher Weise möglich. Die zu beobachtende Carbonylbande des ungealterten Rohkautschuks bei 1730 cm^{-1} fällt mit der erwarteten, durch eine mögliche Oxidation hervorgerufenen Carbonylbande potenziell zusammen. Eine massive Oxidation wäre allerdings durch die sich entwickelnde OH-Bande bei 3500 cm^{-1} sowie durch eine gleichzeitig auftretende C-O-C Bande bei ca. 1200 bis 1100 cm^{-1} festzustellen. Der ACM zeigt keinerlei Oxidation im Beobachtungszeitraum und bei den gewählten Temperaturen von 120 °C und 100 °C (Abbildung A12b, Anhang). Der ACM ist somit auf Grund der gesättigten Polymerkette, wie bereits die Untersuchungen an der Chemilumineszenz gezeigt haben, erwartungsgemäß der oxidationsstabilste der drei betrachteten Kautschuke. Im Vergleich zum IR sind die NBR-Typen deutlich oxidationsstabiler. Dieses Ergebnis steht in guter Korrelation zu den extrapolierten OIT-Werten der extrahierten Materialien bei 100 und 200 °C in Tabelle 4.

Auf der einen Seite findet die Alterung im Wärmeschrank unter realeren Bedingungen, sprich Luft, statt. Hier kann jedoch nur der Status zum Zeitpunkt der Probenentnahme untersucht und interpretiert werden. Auf der anderen Seite führt die CL als zeitraffende Methode schneller zum Ergebnis und mit den Kennwerten OIT und t_{max} sowie der Betrachtung des Kurvenverlaufs können vielseitige Informationen über den Alterungsprozess gewonnen werden.

4.1.5 Bestimmung der Sauerstoffaufnahme mittels TGA

Ergebnisse für isotherme TGA-Messungen in technischer Luft:

Die Sauerstoffaufnahme des IR-Kautschuks wurde über thermogravimetrische Messungen analysiert. Diese Messungen wurden isotherm für drei ausgewählte Temperaturen, 160 °C , 140 °C und 120 °C , durchgeführt. Beim unextrahierten IR war unabhängig von der gewählten Temperatur bei Messungen unter Luft eine Abnahme der Masse zu beobachten (Abbildung 27a). Diese ist auf niedermolekulare Bestandteile des Kautschuks zurückzuführen. Mit fortschreitender Zeit ist eine Massenzunahme zu beobachten. Je höher die gewählte Temperatur, desto eher erfolgt diese Massenzunahme und desto geringer fällt sie aus. Nach Durchlaufen eines Maximums wird eine erneute Massenabnahme detektiert. Es ist davon auszugehen, dass die Masse der Probe durch die Aufnahme von Sauerstoff steigt, eine fortschreitende thermische Zersetzung des Polymers aber wiederum eine Massenabnahme bewirkt. Beide Effekte überlagern sich, wodurch die Sauerstoffaufnahme für IR schwierig zu quantifizieren ist.

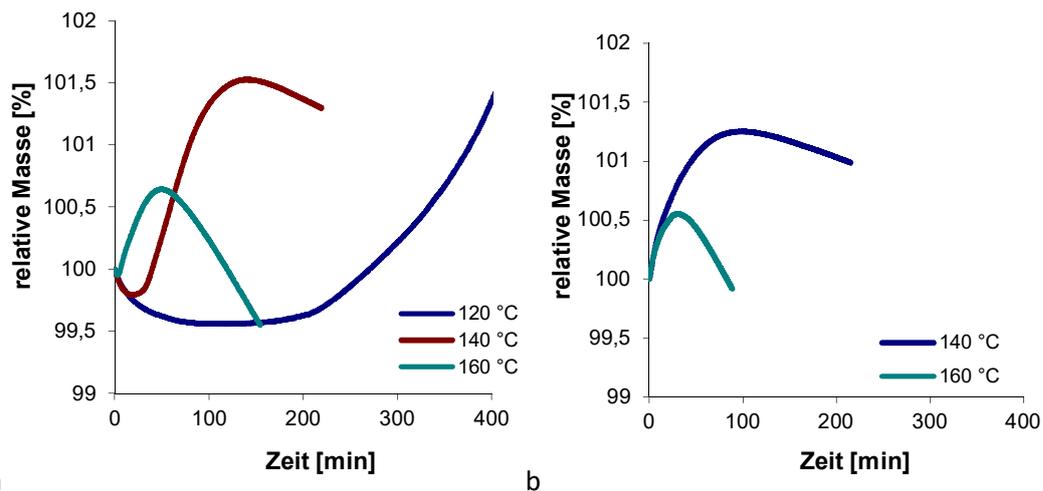


Abbildung 27: a Isotherm durchgeführte TGA-Messungen für IR-Kautschuk (originär) an technischer Luft, die gewählten Temperaturen sind angegeben.
 b Isotherm durchgeführte TGA-Messungen für IR-Kautschuk (extrahiert) an technischer Luft, die gewählten Temperaturen sind angegeben.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde für den IR bei 140 °C unter Luft durch eine Dreifachbestimmung überprüft. Die Dreifachbestimmung zeigt einen reproduzierbaren Verlauf der Kurven. Der Mittelwert der Dreifachbestimmung liefert eine maximale Massenzunahme von 1,7 % mit einer Standardabweichung von $\pm 0,07$ % jeweils bez. auf die Einwaage.

Der Fehler der Methode ist zu hohem Maß von der Probengeometrie (Verhältnis Masse zu Oberfläche) und den Materialeigenschaften selbst abhängig. Beim IR war ein Zerfließen der Probe bei Messungen unter Luft zu beobachten, wohingegen unter Stickstoff die Probengeometrie erhalten blieb. Das Zerfließen der Probe nach der Messung ist demnach auf eine Degradation der Polymerketten infolge der Oxidation zurückzuführen. Dieses bestätigt im Übrigen die o. a. IR-spektroskopischen Messungen für Proben nach der Lagerung im Umluftwärmeschrank. Der Prozess der Degradation ist der Sauerstoffaufnahme gegenläufig. Bis zum Maximum überwiegt damit zunächst die Sauerstoffaufnahme.

Für den extrahierten IR wurden isotherme Messungen bei 140 °C und 160 °C durchgeführt. Hier liegt nach Beginn der Messung ein sofortiger Anstieg der Messkurve vor, wobei der weitere Verlauf im Prinzip, dem des originären Materials mit einer Degradation nach Durchlaufen eines Maximums entspricht (Abbildung 27b). Der sofortige Anstieg resultiert aus der vorgeschalteten Extraktion, mit der alle niedermolekularen Anteile inkl. Stabilisatoren bereits entfernt worden sind. Bei der Vergleichsmessung des extrahierten IR unter N_2 kommt es zu einer geringen Massenzunahme von ca. 0,04 % bez. auf die Probeneinwaage, was möglicherweise auf die nicht ausreichende Reinheit des verwendeten N_2 zurückzuführen ist (>99,98%).

Das Ausheizen der niedermolekularen Bestandteile unter Stickstoffatmosphäre mit anschließender Messung der Massenzunahme unter Sauerstoffatmosphäre wurde getestet aber nicht weiter verfolgt. Es konnte nämlich durch eine Testmessung mittels CL gezeigt werden, dass zu einer thermischen Voralterung der Probe während des Ausheizprozesses kommt. Eine Probe des NBR 1, welche nach dem Ausheizen bei 200 °C unter Stickstoffatmosphäre der TGA-Apparatur entnommen wurde, wurde in der CL bei 150 °C unter Sauerstoffatmosphäre analysiert. Die Chemilumineszenzreaktion der in der TGA-Apparatur thermisch vorbehandelten Probe setzte merklich früher ein. Sie besitzt einen OIT-Wert von nahe null Minuten und ist somit deutlich thermisch vorgealtert (Abbildung A13). Zur Überprüfung der Vermutung, dass bei Messungen unter Stickstoffatmosphäre der gegebenen Reinheit nur eine thermische und keine oxidative Alterung auftritt, wurden Rohkautschuk des NBR 3 für Zeiten bis zu 100 Stunden in der CL unter Stickstoffatmosphäre gealtert und anschließende im ATR-FT-IR hinsichtlich ihrer Carbonylbande untersucht. Da nach 100 Stunden unter Stickstoff noch keine Veränderung im ATR-FT-IR-Spektrum vorlag, kann davon ausgegangen werden, dass es in der verwendeten Stickstoffatmosphäre nur zu einer rein thermischen Alterung der Materialien kommt.

Ergebnisse für isotherme TGA-Messungen in Sauerstoffatmosphäre:

Für die Optimierung der Messmethode wurde das TGA-Messgerät für Messungen unter Sauerstoffatmosphäre umgerüstet. Hierdurch wurde die Messzeit verkürzt und zudem einen besserer Vergleich zwischen den Methoden der TGA und der CL ermöglicht. Da beide Messungen unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurden und zudem bei gleicher Probengeometrie gemessen wurden, kann ein Vergleich zwischen TGA-Kurven und CL-Kurven erfolgen.

Für den originären IR-Rohkautschuk wurde bei der TGA-Messung unter Sauerstoffatmosphäre bei 150 °C die Kurve in Abbildung A14 erhalten. Im Vergleich mit der CL-Kurve, welche unter den vergleichbaren Bedingungen gemessen wurde, erhält man aus der TGA-Kurve eine Massenzunahme von 2,4 % bis zum OIT-Wert des Materials, welcher bei 20 Minuten liegt. Am Maximum der TGA-Kurve (ca. 40 min) befindet sich die CL-Kurve noch im Anstieg, hier wurde eine Massenzunahme um 3,5 % gemessen. Das Maximum des CL-Signals liegt nach 60 Minuten vor, zu diesem Zeitpunkt befindet sich die TGA-Kurve auf Grund des Kettenabbaus des IR's bereits im Abfall.

Die originären Kautschuke NBR 1, NBR 3, NBR 4 und NBR 5 wurden ebenso in der TGA bei 150 °C unter Sauerstoffatmosphäre untersucht. In Abbildung 28 sind die vier Messkurven vergleichend

dargestellt. Die Messungen der Sauerstoffaufnahme erfolgte am Maximum bzw. Plateau der Messkurven und für den NBR 1 wurden 1,9 %, für den NBR 3 2,3 %, für den NBR 4 1,5 % und für den NBR 5 0,6 % Massenzunahme erhalten. Ein direkter Zusammenhang zwischen Sauerstoffaufnahme und dem ACN-Gehalt konnte anhand der durchgeführten Messungen nicht identifiziert werden. Bei den untersuchten Probekörpern des NBR konnte eine Versprödung der Oberfläche festgestellt werden, während das Innere der Probe nach der Messung noch weich war. Die Oxidation an der Oberfläche schreitet schneller voran und führte somit zu einer diffusionsbedingten Limitierung des Voranschreitens der Oxidation in das Innere des Probenkörpers (DLO-Effekt), dies kann zu einer geringeren Sauerstoffaufnahme führen.

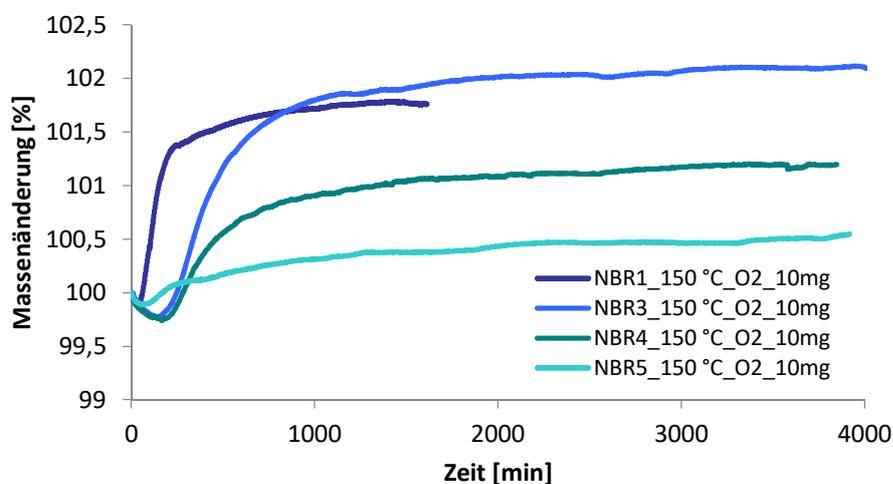


Abbildung 28: TGA-Kurven für originären NBR 1, NBR 3, NBR 4 und NBR 5 unter O₂ bei 150 °C.

Im Vergleich der TGA-Kurve mit der entsprechenden CL-Kurve des NBR 1 liegt der OIT am Beginn des Anstiegs der TGA-Kurve. Das Maximum der CL-Kurve liegt zwischen Anstieg und Plateau der TGA-Kurve (bei sieben bis acht Stunden) bei einer Massenzunahme von 1,6 %. Der OIT-Wert des NBR 3 liegt ebenfalls zu Beginn des Anstiegs der TGA-Kurve. Das Maximum der CL-Kurve von ca. zwölf Stunden liegt wiederum am Scheitelpunkt der TGA-Kurve. Die Massenzunahme liegt an diesem Punkt bei 1,9 %. Die Sauerstoffaufnahme, welche durch die Massenzunahme der Probe in der TGA ausgedrückt wird, ist am Maximum der CL-Kurve noch nicht erreicht. Bis hierhin hat aber schon ein Großteil der Sauerstoffaufnahme stattgefunden (NBR 1: 87 %, NBR 3: 79 %).

Eine Messung des ACM in der TGA bezüglich der Sauerstoffaufnahme des Materials ist nicht erfolgreich gewesen. Es findet eine Abspaltung von flüchtigen Bestandteilen aus dem Material statt.

Es wurden TGA-Messungen mit Rohkautschuk und Vulkanisat an NBR 3 durchgeführt. Da beide Messungen unter Sauerstoff laufen und zudem bei gleicher Probengeometrie gemessen wurden, kann ein direkter Vergleich zwischen TGA-Kurven und CL-Kurven erfolgen. Es zeigt sich eine gute Korrelation zwischen den beiden Methoden (Abbildung 29 und Abbildung A15).

Zudem wurde eine Korrelation zwischen Massenverlust durch niedermolekulare Bestandteil der Probe in der TGA und dem ersten anfänglichen Peak in der CL-Kurve gefunden. Bei diesem CL-Peak kann es sich um Oxidationsprodukte flüchtiger Bestandteile handeln. Dafür spricht auch die Tatsache, das dieser erste CL-Peak mit zunehmender Voralterung abnimmt (vergleiche z. B. Abbildung 50a).

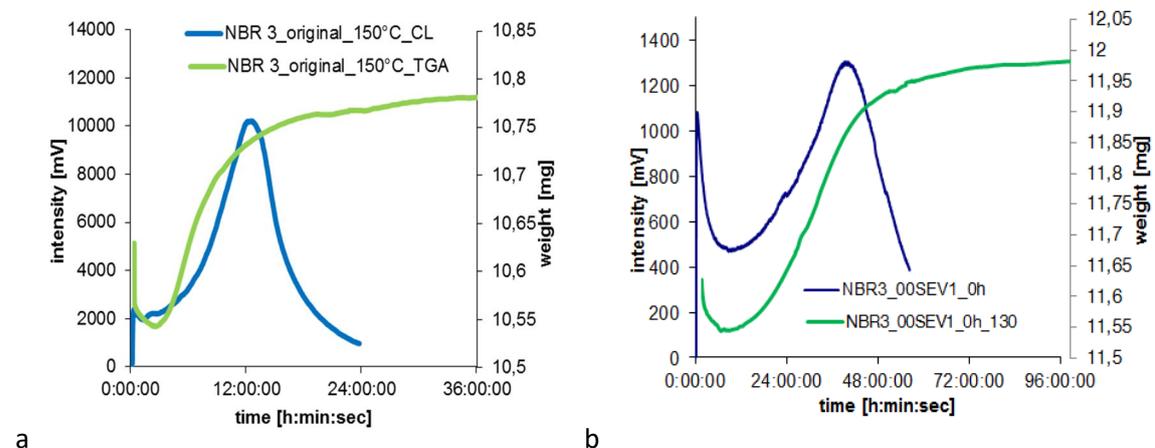


Abbildung 29: a Vergleich TGA- und CL-Kurven des originären NBR 3 Rohkautschuks bei 150 °C
b Vergleich TGA- und CL-Kurven des NBR 3 Vulkanisats bei 130°C.

Der OIT liegt am Beginn des Anstieges der TGA-Kurve und beschreibt den Start der Sauerstoffaufnahme durch die oxidative Alterung des Materials. Das Maximum der CL-Kurve liegt zwischen Anstieg und Plateau der TGA-Kurve und beschreibt fast den gesamten Prozess, da bis hierhin schon der Großteil der Sauerstoffaufnahme stattgefunden hat. Somit kann die Zeit t_{max} am Maximum der CL-Kurve für die Beschreibung des Fortschreitens der Oxidation und als ein Kennwert zur Beschreibung der Alterung herangezogen werden.

Trägt man die Massenveränderung aus den isothermen TGA-Messungen (Sauerstoffaufnahme bei 150 °C) im Verhältnis zum t_{max} aus den CL-Messungen (der originären Rohkautschuke bei 150 °C) gegen den ACN-Anteil auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abbildung 30).

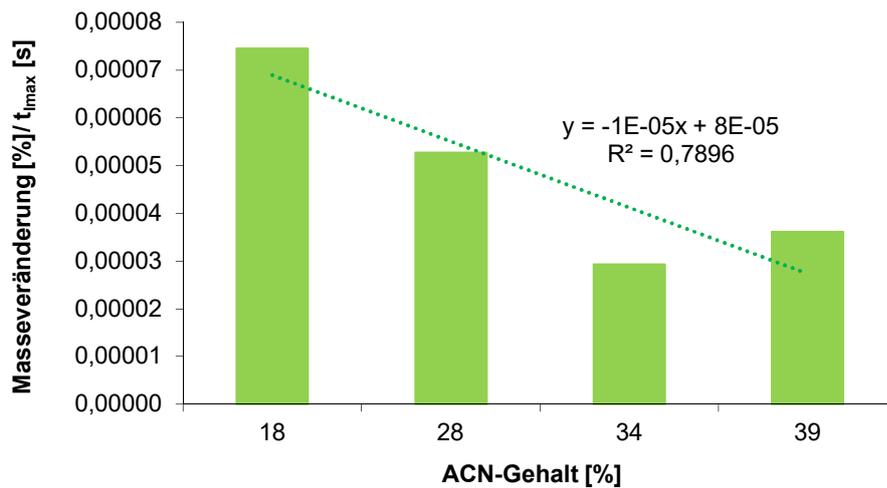


Abbildung 30: Massenveränderung aus isothermen TGA-Messungen (Sauerstoffaufnahme bei 150 °C) im Verhältnis zum t_{max} aus den CL-Messungen (der originären Rohkautschuke bei 150 °C) gegen den ACN-Anteil.

Die isothermen TGA-Messungen stellen eine geeignete zeittraffende Methode zur Charakterisierung der Sauerstoffaufnahme bei der Alterung von Kautschuken und Elastomeren dar, sofern einige Randbedingungen wie insbesondere Probengeometrie und Überlagerungen durch einen Gehalt an niedermolekularen Stoffen sowie ein provoziertes Polymerabbau berücksichtigt werden.

4.2 Modellvulkanisate

Für die Untersuchung diffusionsbestimmter Alterungsprozesse bei der thermisch-oxidativen Alterung wurden Modellvulkanisate hergestellt. Um den Einfluss der Vernetzung und der Füllstoffe genauer charakterisieren zu können, wurden mehrere Variationen von Mischungskomponenten vorgenommen und andere jeweils konstant gehalten. Die Auswahl der Modellsysteme und die Probenbezeichnungen werden im Folgenden erläutert.

Die Herstellung und Charakterisierung von Modellsystemen unter Variation der Vernetzungssysteme für den NBR 3 und den IR wurden für zwei Systeme auf Basis von Schwefelvernetzung und einem Peroxidsystemen durchgeführt. Bei den schwefelvernetzten Systemen wurde durch Variation des Schwefel-zu-Beschleunigerverhältnisses (SEV- und EV-System) die Struktur der Schwefelnetzknotten hinsichtlich der Verteilung polysulfidisch – disulfidisch – monosulfidisch unterschiedlich eingestellt. Es ist bekannt, dass die thermische Stabilität der polysulfidischen Netzknotten auf Grund der niedrigen Bindungsenergie der S-S-Bindung vergleichsweise gering ist. Das zum Vergleich verwendete Peroxidsystem mit Dicumylperoxid (DCP) als Vernetzer führt dagegen zu thermisch stabilen C-C-Netzknotten. Von Interesse ist insgesamt der Einfluss der Netzknottenart auf die thermisch-oxidative Stabilität bzw. Alterungseigenschaften. Die Einstellung gleicher Vernetzungsdichten für den NBR 3 erfolgte mittels der Untersuchung des Drehmoments aus rheometrischen Messungen an Testmischungen, mit variablen Vernetzungsmittelkonzentrationen (Tabelle 7). Durch die Auftragung des Drehmoments gegen die Konzentration (in phr) der eingesetzten Vernetzungskomponente wurden für den NBR 3 die Rezepte für das SEV1,0-, das EV1,6- und das DCP1,9-System über die lineare Regression ermittelt (Abbildung 31).

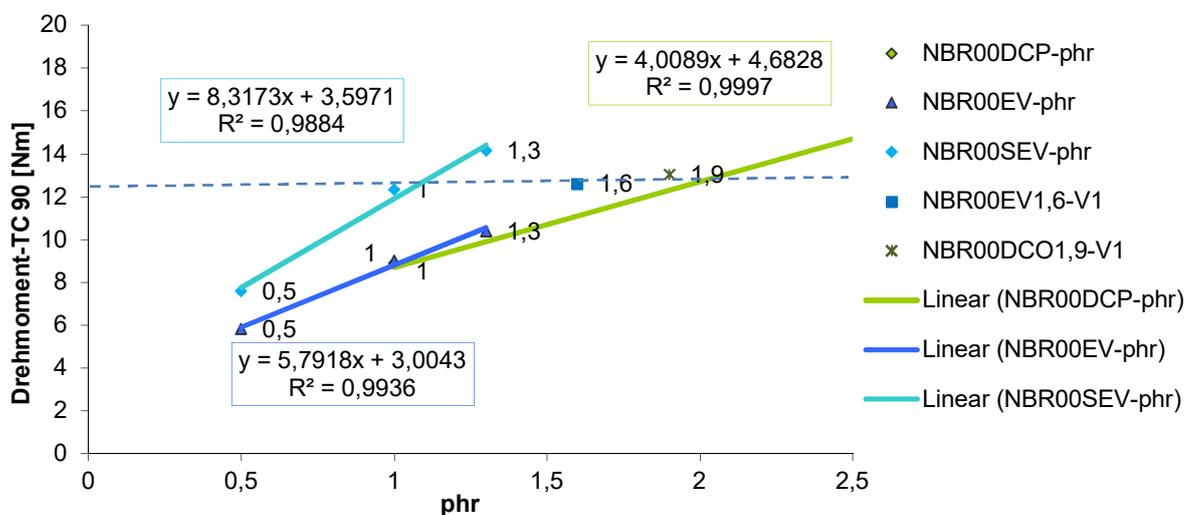


Abbildung 31: Einstellung der Vernetzungsdichte NBR 3 zum Vergleich der Vernetzungssysteme.

Tabelle 7: Rezepte der verwendeten Testmischungen zur Einstellung der Vernetzungsdichte.

Komponente	NBR3_00SEV0,5	NBR3_00SEV1,0	NBR3_00SEV1,3
NBR 3 [phr]	100	100	100
Stearinsäure [phr]	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5
Schwefel [phr]	0,9	1,7	2,21
CBS [phr]	1,3	2,5	3,25

Komponente	NBR3_00EV0,5	NBR3_00EV1,0	NBR3_00EV1,3
NBR 3 [phr]	100	100	100
Stearinsäure [phr]	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5
Schwefel [phr]	0,4	0,8	1,05
CBS [phr]	2,1	4,2	5,46

Komponente	NBR3_00DCP1	NBR3_00DCP5	NBR3_00DCP10
NBR 3 [phr]	100	100	100
Stearinsäure [phr]	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5
DCP (40 m% Peroxid) [phr]	2,5	12,5	25

Die Variation der Vernetzungssysteme für den IR wurde angelehnt an den Rezepturen des NBR 3 durchgeführt.

Zur näheren Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf die Alterung wurden ungefüllte Modellsysteme mit dem NBR 3 und den NBR 1 unter Variation der Vernetzungsdichte hergestellt. Das 00SEV1,0-System weist eine mittlere Vernetzungsdichte auf. Das 00SEV0,8-System mit dem 0,8-fachen der im 00SEV1,0 verwendeten Vernetzungskemikalien weist eine geringere und das 00SEV1,3-System mit dem 1,3-fachen an eingesetzten Vernetzungskemikalien eine entsprechend höhere Vernetzungsdichte auf.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss von Füllstoffen auf die thermisch-oxidative Alterung untersucht. Es wurden mit Ruß gefüllte Modellsystemen von NBR 3 unter der Variation des Füllgrads und gleicher, mittlerer Vernetzungsdichte betrachtet. Es wurden hierfür Füllgrade von 10, 30 und 60 phr des Standardrußes N 550 (Probenbenennung ohne Vermerk bzw. „CB“) verwendet. Zur Untersuchung eines weiteren Füllstoffs wurden mit Silica gefüllte Modellsysteme mit NBR 3 unter der Variation des Füllgrads und gleicher, mittlerer Vernetzungsdichte hergestellt.

Es wurde Coupsil (Probenbenennung „C“ bzw. „Silica“) verwendet um die Vergleichbarkeit zu den Rußmischungen zu gewährleisten. Durch den Einsatz eines vorsilanisierten Silica konnte somit auf die Silanisierung im Mischprozess und die damit verbundene Temperaturbelastung des Materials verzichtet werden. Darüber hinaus wurden CNT-haltige Mischungen unter Variation des Füllgrades in der CL hinsichtlich ihrer Alterungsstabilität untersucht.

In einem weiteren Schritt wurden ungefüllte Modellsysteme für die Kautschuke NBR 2, NBR 4 und NBR 5 hergestellt, hinsichtlich ihres Alterungsverhaltens untersucht und mit den Ergebnissen des NBR 1 und NBR 3 unter der Variation des ACN-Gehalts und mittlerem, gleichgehaltenem Schwefel und CBS-Anteil miteinander verglichen. Hierbei weisen die Systeme eine unterschiedlich Vernetzungsdichte auf. Zudem wurde die Variation des ACN-Gehalts bei gleicher Vernetzungsdichte für die Kautschuke NBR , NBR 3 und NBR 4 untersucht. Die Vernetzungsdichte wurde wiederum mittels Untersuchung der Drehmomente aus rheometrischen Messungen eingestellt (Abbildung A16). Die Rezepte der Modellmischungen, welche für die thermisch-oxidativen Alterungsuntersuchungen hinsichtlich der aufgeführten Variationen verwendet wurden, sind in Tabelle 8 genannt.

Tabelle 8: Rezepte der verwendeten Modellsysteme.

Variation des Vernetzungssystems:

Komponente	NBR3_00SEV1,0	NBR3_00EV1,6	NBR3_00DCP1,9
NBR 3 [phr]	100	100	100
Stearinsäure [phr]	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5
Schwefel [phr]	1,7	1,3	-
CBS [phr]	2,5	6,7	-
DCP [phr]	-	-	4,8

Komponente	IR_00SEV1,0	IR_00EV1,6	IR_00DCP1,9
IR [phr]	100	100	100
Stearinsäure [phr]	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5
Schwefel [phr]	1,7	1,3	-
CBS [phr]	2,5	6,7	-
DCP [phr]	-	-	4,8

Variation der Vernetzungsdichte:

Komponente	NBR3_00SEV1,0	NBR3_00SEV1,3	NBR3_00SEV0,8
NBR 3 [phr]	100	100	100
Stearinsäure [phr]	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5
Schwefel [phr]	1,7	2,2	1,4
CBS [phr]	2,5	3,3	2,0

Komponente	NBR1_00SEV1,0	NBR1_00SEV1,3	NBR1_00SEV0,8
NBR 1 [phr]	100	100	100
Stearinsäure [phr]	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5
Schwefel [phr]	1,7	2,2	1,4
CBS [phr]	2,5	3,3	2,0

Variation des Füllstoffgehalts an Ruß (N 550):

Komponente	NBR3_10SEV1,0	NBR3_30SEV1,0	NBR3_60SEV1,0
NBR 3 [phr]	100	100	100
Stearinsäure [phr]	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5
Schwefel [phr]	1,7	1,7	1,7
CBS [phr]	2,5	2,5	2,5
N 550 [phr]	10	30	60

Variation des Füllstoffgehalts an Silica (Coupsil):

Komponente	NBR3_10SEV1,0_C	NBR3_30SEV1,0_C	NBR3_60SEV1,0_C
NBR 3 [phr]	100	100	100
Stearinsäure [phr]	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5
Schwefel [phr]	1,7	1,7	1,7
CBS [phr]	2,5	2,5	2,5
Coupsil [phr]	10	30	60

Variation des CNT-Gehalts (NC7000):

Komponente	NBR6_00	NBR6_0,5	NBR6_02	NBR6_04	NBR6_08
NBR 6 [phr]	100	100	100	100	100
Stearinsäure [phr]	3	3	3	3	3
ZnO [phr]	3	3	3	3	3
Schwefel [phr]	2	2	2	2	2
CBS [phr]	2	2	2	2	2
NC7000 [phr]	0	0,5	2	4	8

Variation des ACN-Gehalts:

Komponente	NBR2_00SEV1,0	NBR4_00SEV1,0	NBR5_00SEV1,0	NBR4_00SEV0,8
NBR 2 [phr]	100	-	-	-
NBR 4 [phr]	-	100	-	100
NBR 5 [phr]	-	-	100	-
Stearinsäure [phr]	2	2	2	2
ZnO [phr]	5	5	5	5
Schwefel [phr]	1,7	1,7	1,7	1,4
CBS [phr]	2,5	2,5	2,5	2,0

Die Probenbezeichnung, welche im Folgenden verwendet wird setzt sich im Allgemeinen aus den Bausteinen Kautschuktyp, Füllgrad, Vernetzungssystem und Voralterungszeit zusammen (Abbildung 32). Die Voralterungszeit steht hierbei für die Länge der Alterung im Umluftwärmeschrank.

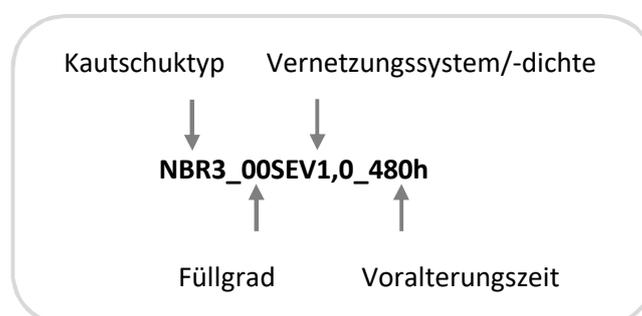


Abbildung 32: Schema zur Probenbezeichnung.

4.2.1 Voralterung im Umluftwärmeschrank und ATR-FT-IR-spektroskopische Messungen

Für die Modellvulkanisate zur Variation der Vernetzungssysteme (SEV-, EV- und DCP-Systeme) des NBR 3 und des IR erfolgte eine künstliche Alterung im Wärmeschrank bei 100 °C für 24, 72, 168 und 480 Stunden. Eine Charakterisierung des Oxidationsstatus erfolgte mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie an den vorgealterten 1 mm-Platten anhand der Bandenverhältnisse ($1770/2917 \text{ cm}^{-1}$).

Für die Systeme zur Variation des ACN-Gehalts (bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil), zur Variation der Vernetzungsdichte (NBR 3 und NBR 1) sowie zur Variation des Füllstoffs hinsichtlich des Füllstofftyps (Ruß und Silica) und des Füllgrads (10, 30, 60 phr) wurden Langzeitwärmeschrankalterungen im Umluftwärmeschrank bei 100 °C mit den Alterungsstufen 0, 72, 240, 480 und 1000 Stunden durchgeführt. Die gealterten 1 mm-Platten wurden mittels ATR-FT-IR Spektroskopie auf ihren Oxidationsstatus nach der Voralterung untersucht.

Einfluss des ACN-Gehalts – ungefüllte Systeme:

Die Systeme zur Variation des ACN-Gehalts bei mittlerem, gleichem Schwefel und CBS-Anteil zeigen nach 1000 Stunden einen deutlichen Anstieg der Carbonylbande. Das Material ist nach dieser Voralterungszeit stark geschädigt (Abbildung A17). Nach 480 Stunden konnte schon ein Anstieg der Carbonylbande ermittelt werden. Zwischen dem ACN-Gehalt und dem Bandenverhältnis ($1770/2917 \text{ cm}^{-1}$) konnte kein direkter Zusammenhang aufgezeigt werden.

Einfluss des Vernetzungssystems – ungefüllte Systeme:

Die SEV- und EV-Systeme von NBR 3 zeigen nach 168 Stunden im Wärmeschrank noch keine erkennbare Oxidation des Materials (Abbildung 33a). Die DCP-Systeme des NBR 3 sind hingegen deutlich instabiler. Ein Intensitätsanstieg der Carbonylbande im ATR-FT-IR, hier gezeigt durch das Intensitätsverhältnis der Banden bei 1770 cm^{-1} und 2917 cm^{-1} , bereits nach 168 Stunden weist darauf hin, dass eine deutliche Oxidation des DCP vernetzten NBR 3 stattgefunden hat. Nach 480 Stunden ist auch eine Oxidation der SEV- und EV-Systeme aus dem Bandenverhältnis abzulesen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die peroxidisch vernetzten Systeme nach der Vulkanisation nicht getempert wurden, um den Einfluss einer daraus resultierenden Voralterung auszuschließen. Auf der anderen Seite fließt somit in die Alterung des Materials ein möglicher Restperoxidgehalt aus dem Vernetzungssystem mit ein. Peroxid ist ein Initiator für den radikalisch oxidativen Alterungsprozess. [83]

Alle drei Vernetzungssysteme des IR zeigen im ATR-FT-IR-Spektrum nach 480 Stunden einen deutlichen Anstieg der Intensität der Carbonylbande bzw. des Bandenverhältnisses, Verhältnisses der Banden ($1770/2917\text{ cm}^{-1}$) wie Abbildung 33b zu entnehmen ist. Des Weiteren konnte ein Anstieg der Alkoholbande beobachtet werden. Das DCP-System des IR ist bereits nach 72 Stunden oxidiert. Somit bildet setzt die Alterung in DCP-Vulkanisat für den IR ebenfalls früher ein als bei den schwefelvernetzten Systemen. Nach 480 Stunden Voralterung wurde für den IR das höhere Bandenverhältnis beim EV-System gemessen.

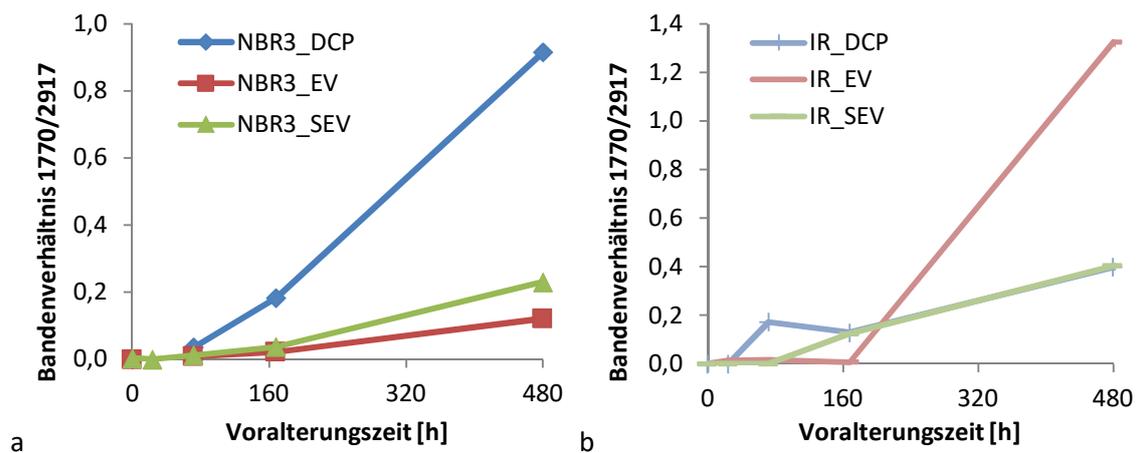


Abbildung 33: a Bandenverhältnis ($1770/2917\text{ cm}^{-1}$) bei NBR 3 mit unterschiedlichen Vernetzungssystemen als Funktion der Voralterungszeit.
 b Bandenverhältnis ($1770/2917\text{ cm}^{-1}$) des IR mit unterschiedlichen Vernetzungssystemen als Funktion der Voralterungszeit.

Einfluss der Vernetzungsdichte – ungefüllte Systeme:

Die Systeme des NBR 3 zur Variation der Vernetzungsdichte zeigen nach 480 Stunden einen leichten Anstieg der Intensität der Carbonylbande bzw. des Bandenverhältnisses von $1770/2917\text{ cm}^{-1}$. Nach 1000 Stunden wurde ein deutlicher Anstieg verzeichnet, wie Abbildung 34a für die Systeme des NBR 3 zeigt. Das Material ist nach dieser Zeit stark oxidiert.

Für die Systeme des NBR 1 zeigt sich bereits nach 240 Stunden ein leichter Anstieg der Intensität der Carbonylbande bzw. des Bandenverhältnisses ($1770/2917\text{ cm}^{-1}$), welcher mit steigender Voralterungszeit weiter zunimmt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 34b für die Systeme des NBR 1 dargestellt. Das Material ist somit schon zu einem früheren Zeitpunkt stark oxidiert und weniger stabil gegenüber der thermisch-oxidativen Alterung im Wärmeschrank bei 100 °C als der NBR 3.

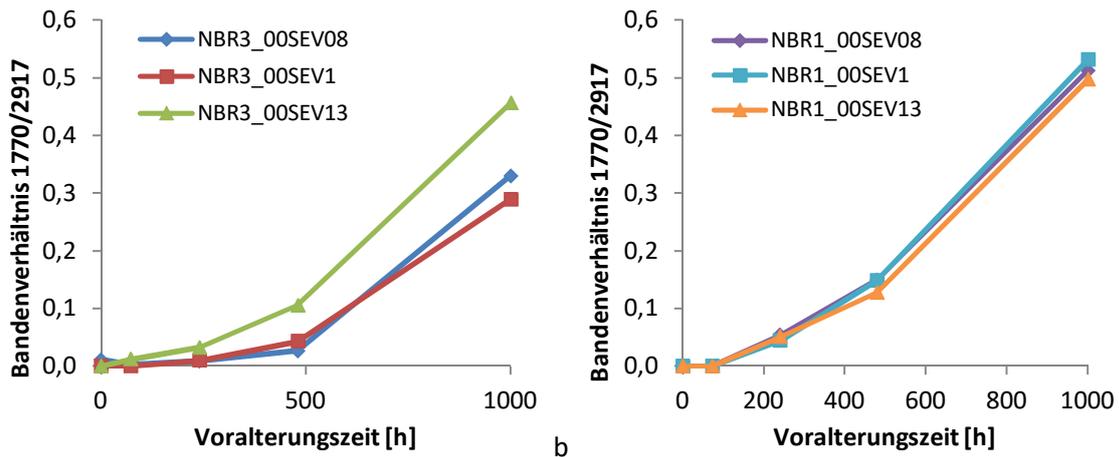


Abbildung 34: a Bandenverhältnis ($1770/2917 \text{ cm}^{-1}$) des NBR 3 mit unterschiedlichen Vernetzungsdichten als Funktion der Voralterungszeit.
 b Bandenverhältnis ($1770/2917 \text{ cm}^{-1}$) des NBR 1 mit unterschiedlichen Vernetzungsdichten als Funktion der Voralterungszeit.

Gefüllte Systeme:

Die drei Systeme des NBR 3 mit unterschiedlichem Gehalt des Rußes N 550 zeigen nach 1000 Stunden einen deutlichen Anstieg Intensität der Carbonylbande bzw. des Bandenverhältnisses ($1770/2917 \text{ cm}^{-1}$) auf. Das Material ist nach dieser Voralterungszeit somit stark geschädigt (Abbildung 35a). Nach 480 Stunden ist ein Anstieg des Bandenverhältnisses bereits vorhanden. Die rußgefüllten Modellvulkanisate zeigen anhand der mittels ATR-FT-IR ermittelten Spektren die gleiche Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung wie die ungefüllten Proben des NBR 3.

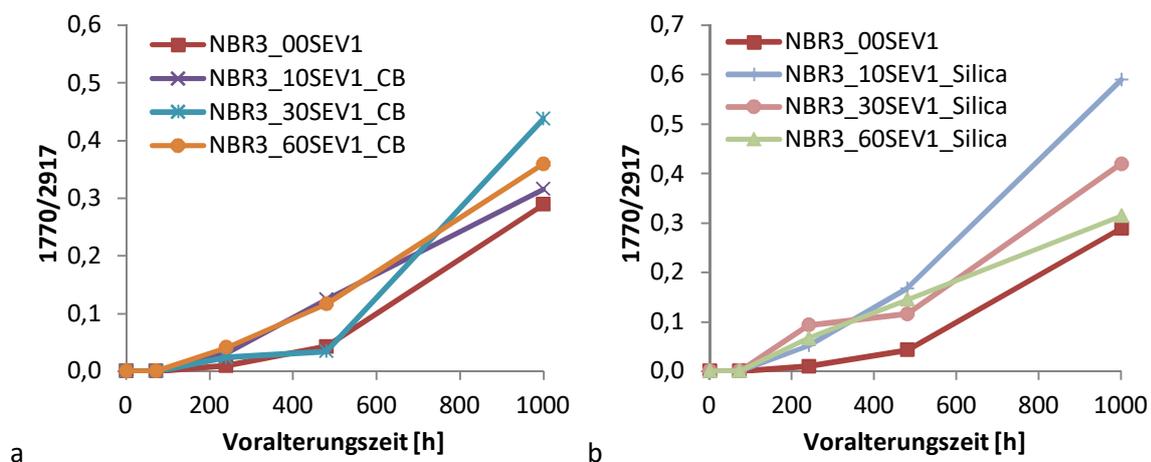


Abbildung 35: a Bandenverhältnis ($1770/2917 \text{ cm}^{-1}$) aus den ATR-FT-IR-Spektren des NBR 3 mit unterschiedlichen Füllgraden an Ruß gegen Voralterungszeit
 b Bandenverhältnis ($1770/2917 \text{ cm}^{-1}$) aus den ATR-FT-IR-Spektren des NBR 3 mit unterschiedlichen Füllgraden an Silica gegen Voralterungszeit.

Die drei mit Silica gefüllten Systeme des NBR 3 zeigen bereits nach 480 Stunden Voralterung einen deutlichen Anstieg der Carbonylbande. Das Material ist zu diesem Zeitpunkt bereits stark geschädigt (Abbildung 35b). Nach 240 Stunden Voralterungszeit konnte bei den mit Silica gefüllten Proben bereits ein Ansteigen des Bandenverhältnisses beobachtet werden. Im Vergleich zu den ungefüllten und den mit Ruß gefüllte Proben tritt diese Schädigung bei den mit Silica gefüllten Modellvulkanisaten früher auf.

Die Bande bei 1770 cm^{-1} (C=O stretching) wurde für den Vergleich ausgewählt, da bei allen Systemen ein Intensitätsanstieg nach der thermisch-oxidativer Voralterung zu verzeichnen war. Ein Anstieg der Carbonylbande bei $1735\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ (C=O stretching) trat ebenfalls auf, war jedoch auf Grund der zum Teil beobachteten Verschiebung des Maximums mit steigender Alterungszeit nicht eindeutig als Vergleichsbande verwendbar. Die Wellenzahl von 1735 cm^{-1} ist charakteristisch für gesättigte Aldehyde, bei 1725 cm^{-1} überlagern sich verschiedene Komponenten wie gesättigte Ketone und bei 1715 cm^{-1} liegen gesättigte Carbonsäuren vor. [84] In der Literatur wurde die Verlagerung nach längerer Alterung zu einer geringeren Wellenzahl für die Carbonylbande bei G.Y. Li *et al.* erwähnt. [5]

Zusammenfassend konnte in den meisten Fällen eine Oxidation anhand des Bandenverhältnisses ($1770/2917\text{ cm}^{-1}$) nach 480 Stunden Voralterung nachgewiesen werden. Für die Variation der Vernetzungsdichte beim NBR 1 und für die silicagefüllten Systeme des NBR 3 wurde bereits nach 240 Stunden eine Oxidation mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen. Diese geringere Alterungsstabilität des NBR 1 ist auf den höheren Doppelbindungsgehalt des Polymers zurückzuführen. Die geringere Stabilität der silicagefüllten Systeme des NBR 3 gegenüber der Alterung in Umluftwärmeschrank gilt es über weitere Methoden zu prüfen. Allgemein gilt es zu beachten, dass die Methode der IR-Spektroskopie einen ersten Eindruck des Oxidationsstatus erfasst, jedoch andere hier eingesetzte Methoden, wie beispielsweise die Chemilumineszenz, durchaus sensibler auf Veränderungen im Material aufgrund von Voralterung im Umluftwärmeschrank reagieren.

4.2.2 Chemilumineszenz – Einfluss der Voralterung

Alle CL-Messungen, mit denen die Einflüsse der Vernetzung und des Füllstoffes auf die thermisch-oxidativen Alterung untersucht werden sollten, wurden bei einer Vergleichstemperatur von 130 °C an den vorgealterten Modellvulkanisaten als Dreifachbestimmungen durchgeführt. Lediglich die rußgefüllten Proben wurden bei abweichenden Versuchsbedingungen bei 150 °C

gemessen. Hinsichtlich kinetischer Untersuchungen wurden zusätzlich Messungen bei weiteren Temperaturen durchgeführt.

Einfluss des ACN-Gehalts – ungefüllte Systeme:

Es wurde die Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Schwefel- und CBS-Anteil an ungefüllten Proben der fünf NBR-Typen nach der Voralterung untersucht (mittlere Vernetzungsdichte). Bei allen fünf Systemen konnte eine stetige Reduktion der OIT-Werte sowie der Zeiten am Maximum (t_{max}) mit steigender Voralterung beobachtet werden. Dieses Verhalten ist in Abbildung 36 und Abbildung 37 graphisch dargestellt.

Es ist festzustellen, dass mit höherem ACN-Gehalt generell höhere OIT-Werte gefunden wurden, wobei der NBR 2 eine Ausnahme bildet. Dies ist, wie bereits bei der Charakterisierung der Rohkautschuke angemerkt, auf die beim NBR 2 abweichenden Fällungssalze zurückzuführen. [22] Der NBR 5 zeigt, anders als bei den Messungen an Rohkautschuken bei höheren Temperaturen, die erwartete Abhängigkeit der Stabilität vom ACN-Gehalt bzw. Doppelbindungsgehalt. Er besitzt zudem den höchsten OIT-Wert und somit die beste Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil auf.

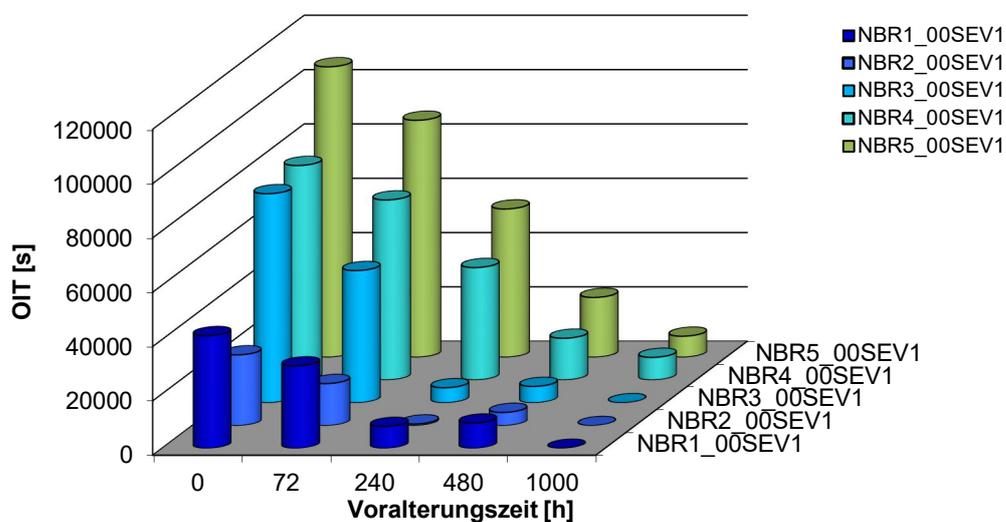


Abbildung 36: OIT-Werte für verschiedene Voralterungszeiten bei Proben mit unterschiedlichem ACN-Gehalt bei gleichem Schwefel- und CBS-Anteil.

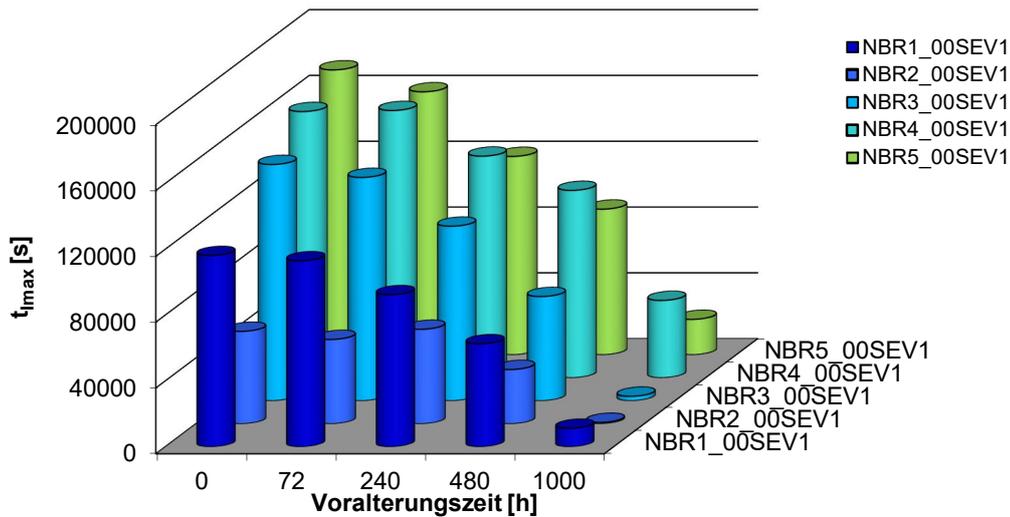


Abbildung 37: Zeit am Maximum der CL-Kurve für verschiedene Voralterungszeiten bei Proben mit unterschiedlichem ACN-Gehalt bei gleichem Schwefel- und CBS-Anteil.

Die Zeit am Maximum der CL-Kurve zeigt die gleiche Abhängigkeit auf: Mit steigendem ACN-Gehalt bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil wurden zunehmende t_{\max} -Werte gemessen, wobei der NBR 2 auch hier die geringste Stabilität aufweist. Der NBR 4 und der NBR 5 unterscheiden sich in Hinblick auf diesen Kennwert weniger stark voneinander, als es beim OIT-Wert der Fall war. Vulkanisate, welche auf einem Kautschuk mit höherem ACN-Gehalt basieren, zeigen eine vergleichsweise höhere Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung. Bei geringerem ACN-Gehalt und somit höherem Doppelbindungsgehalt beginnt hingegen Alterung früher und schreitet auch schneller voran.

Der CL-Kurvenverlauf für ungealterte Materialien ist in Abbildung 38a vergleichend dargestellt. Sowohl die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs vom ACN-Gehalt als auch das dem allgemeinen Trend gegenläufige Verhalten des NBR 2 werden hier deutlich.

Die OIT-Reduktion nach der Voralterung geht mit einer Verschiebung der CL-Signals zu kleineren Zeiten einher (Abbildung 38b und Abbildung 39). Auch die Maxima der gealterten Proben treten bei geringen Zeiten auf. Nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden tritt bereits zum Beginn der CL-Messung ein Anstieg bis zum Maximum auf, da die Proben erheblich vorgealtert sind. Dies ist beim NBR 2 stärker ausgeprägt als beim NBR 4 und NBR 5.

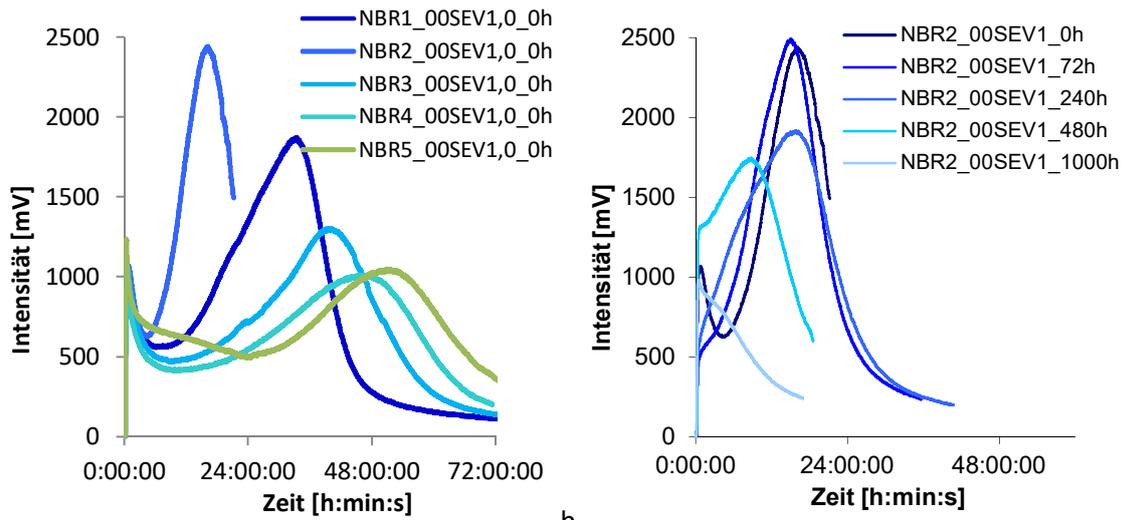


Abbildung 38: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven zum Vergleich der NBR-Kautschuke mit unterschiedlichem ACN-Gehalt
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des NBR2_00SEV1,0.

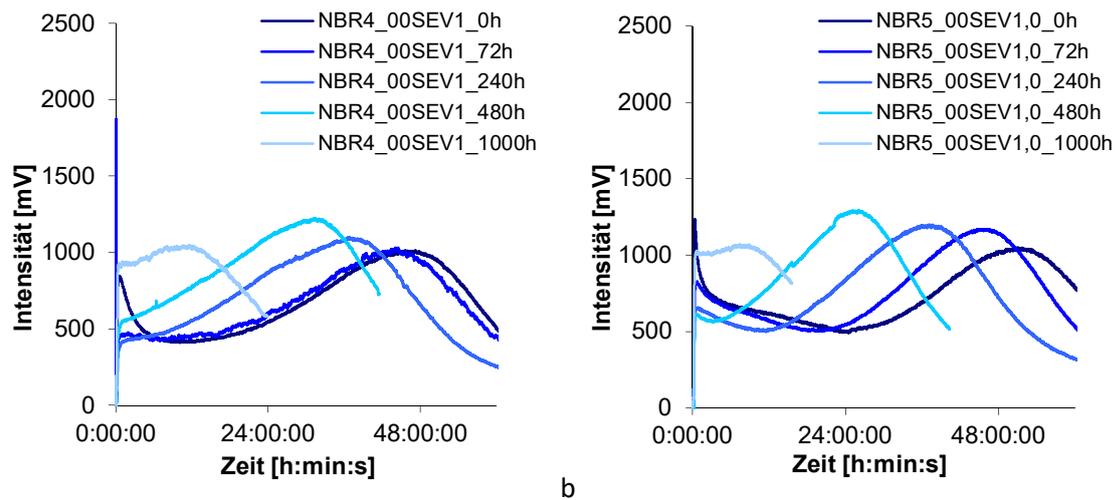


Abbildung 39: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des NBR4_00SEV1,0
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des NBR5_00SEV1,0.

Des Weiteren wurde das Verhalten nach der Voralterung von ungefüllten Proben des NBR 1, NBR 3 und NBR 4 untersucht. Die betrachteten Proben wiesen den gleichen Vernetzungsgrad auf, unterschieden sich aber in ihrem Gehalt an ACN. Für alle Proben wurde eine stetige Reduktion der OIT-Werte sowie der Werte für die Zeit am Maximum (t_{max}) mit zunehmender Voralterungszeit gemessen (Abbildung 40 und Abbildung 41).

Mit steigendem ACN-Gehalt (bei gleichem Vernetzungsgrad) wurden bei kurzen Voralterungszeiten zunehmende OIT-Werte gemessen. Dieser Trend setzte sich jedoch nicht zu längeren Voralterungszeiten fort, da die OIT-Werte des NBR 4 niedriger ausfallen als erwartet wird.

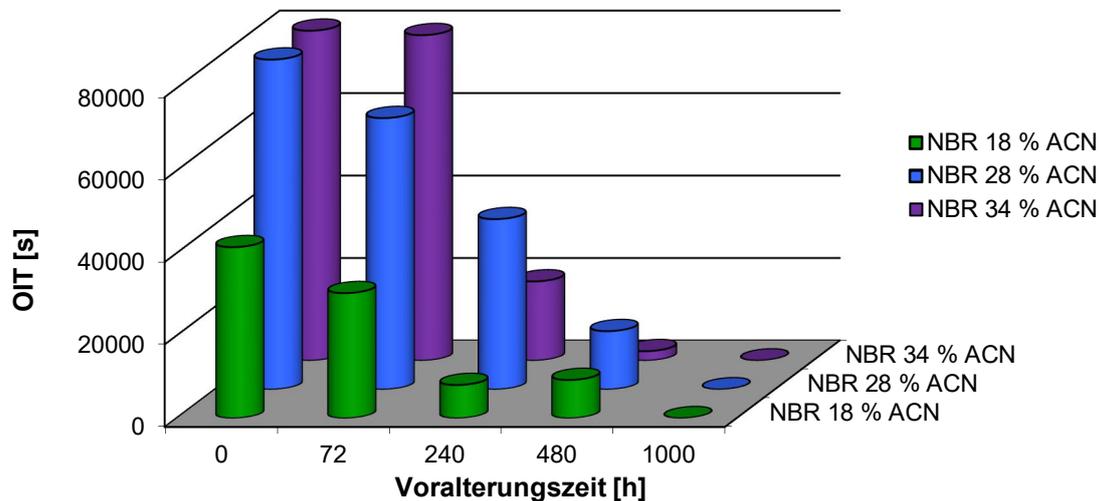


Abbildung 40: OIT-Werte aus der CL-Kurven für Proben mit unterschiedlichem ACN-Gehalt und gleicher Vernetzungsdichte nach verschiedenen Voralterungszeiten.

Für die Zeit am Maximum der CL-Kurve wurden mit steigendem ACN-Gehalt bei gleichem Vernetzungsgrad zunehmende t_{max} -Werte beobachtet. Auch in Bezug auf diesen Kennwert wird dieser Trend jedoch mit steigenden Voralterungszeiten durchbrochen. Der Vergleich der NBR-Typen NBR 1, NBR 3 und NBR 4 bei gleichem Vernetzungsgrad zeigt, dass Vulkanisate, welche auf einem Kautschuk mit höherem ACN-Gehalt basieren, bei kurzen Voralterungszeiten eine vergleichsweise höhere Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung aufweisen. Das Voranschreiten der Alterung hingegen zeigt keine Abhängigkeit vom ACN-Gehalt bei konstantem Vernetzungsgrad auf.

Für die extrahierten Rohkautschuke wurde ohne Voralterung ebenfalls eine Abhängigkeit der t_{max} -Werte vom ACN-Gehalt festgestellt (siehe Kapitel 4.1.2), während die originären Rohkautschuke hierfür keine Abhängigkeit aufzeigten. Dieser Zusammenhang deutet darauf hin, dass die im Herstellungsprozess des Kautschuks beigefügten Alterungsschutzmittel bei der Herstellung der Vulkanisate verbraucht wurden.

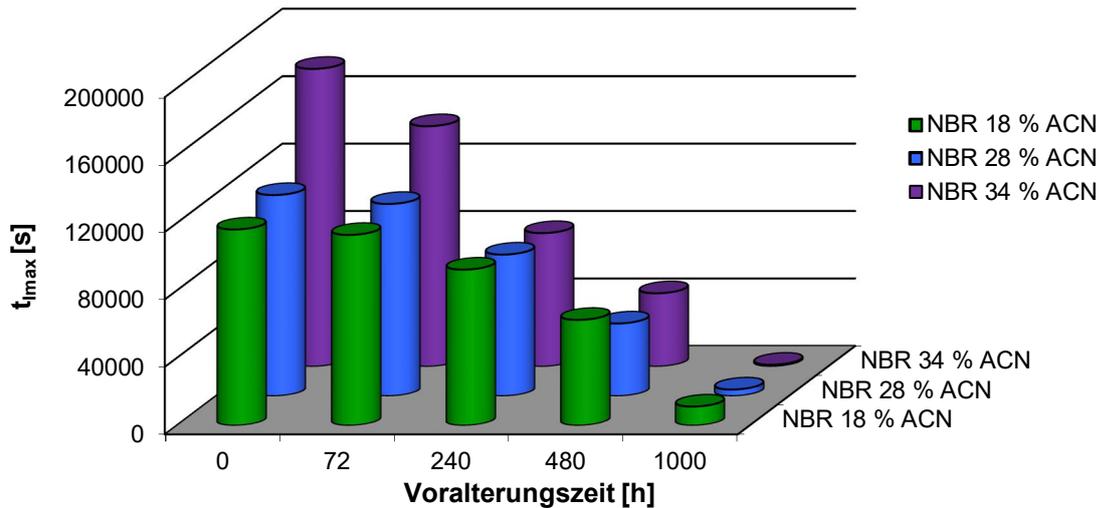


Abbildung 41: Zeit am Maximum der CL-Kurve in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt bei gleicher Vernetzungsdichte.

Des Weiteren wurde für die Rohkautschuke mittels ATR-FT-IR-Messungen die Alterungsstabilität nach der Voralterung im Wärmeschrank untersucht (siehe Kapitel 4.1.4). Bei einer Alterungstemperatur von 120 °C war nach längeren Alterungszeiten keine eindeutige Abhängigkeit der Alterungsstabilität der Rohkautschuke vom ACN-Anteil zu erkennen. Es lässt sich eine Parallele zu den Modellvulkanisaten unter Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Vernetzungsgrad ziehen, welche nach längeren Alterungszeiten ebenfalls die erwartete Abhängigkeit nicht mehr aufwiesen.

Einfluss des Vernetzungssystems – ungefüllte Systeme:

Im Folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse für die Variation der Vernetzungssysteme besprochen. Ergänzend wurde ein über die Untersuchung der Modellvulkanisate hinausgehender Vergleich mit Messungen an Rohkautschuk und Mischungen durchgeführt. Zunächst wird auf diesen Vergleich eingegangen.

Vergleicht man die Kurvenform der SEV- und EV-Systeme des NBR 3 mit der Kurvenform der jeweiligen Mischung und der des Rohkautschuks, so ist festzustellen, dass der Rohkautschuk eine deutlich höhere Signalintensität aufweist als die schwefelvernetzten Mischungen und Vulkanisate des NBR 3 (Abbildung 42). Dies könnte auf einen Verdünnungseffekt bezüglich des Kautschukanteils in der Probe hindeuten. Das EV-System ähnelt dem Rohkautschuk in der Lage des Maximums, während das Maximum des SEV-Systems früher auftritt. Die Mischungen der schwefelvernetzten Systeme weisen bezüglich t_{max} eine geringere Alterungsstabilität auf als die vulkanisierten Systeme und der Rohkautschuk.

Für das DCP-System des NBR 3 ist die CL-Kurve der Mischung hingegen von gleicher Intensität verglichen mit jener des Rohkautschuks. Die Intensität der CL-Kurve nimmt beim Vulkanisat im Fall der peroxidischen Vernetzung zu. Das Vulkanisat weist zudem einen frühen ersten Peak von starker Intensität auf, der vermutlich von Produkten der Vernetzungschemikalien herrührt. Damit steht im Einklang, dass ein solcher Peak in der unvulkanisierten Mischung nicht auftritt (Abbildung 42). Des Weiteren sind die peroxidisch vernetzten Systeme deutlich instabiler und weisen eine merklich niedrigere Induktionsperiode als der Rohkautschuk auf. Dies passt zu den Beobachtungen aus Kapitel 4.2.1.

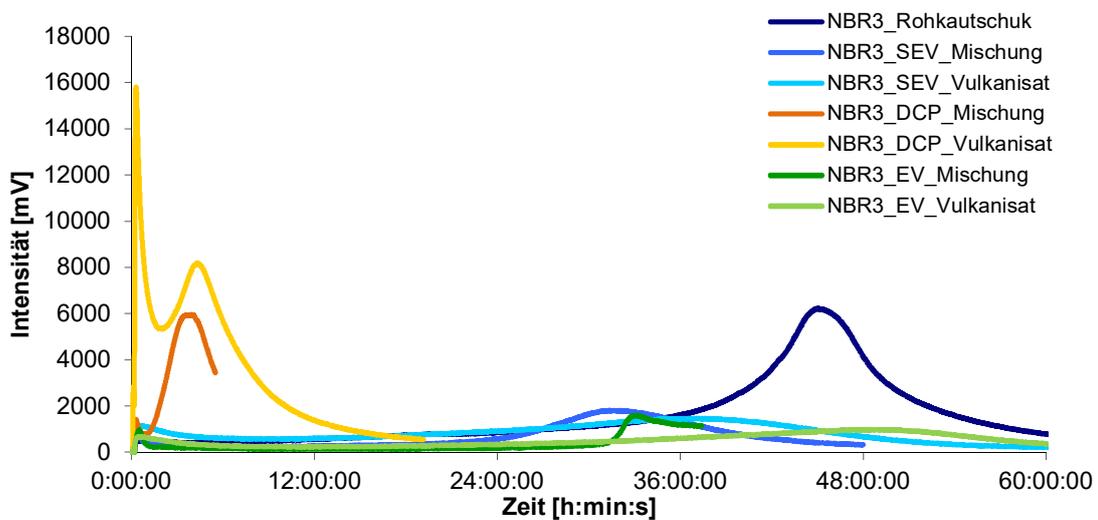


Abbildung 42: Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; Vergleich der Kurven von Rohkautschuk, Mischung und Vulkanisat für NBR 3.

Der erste Peak hoher Intensität, welcher beim NBR 3 für das Vulkanisat des DCP-Systems beobachtet wurde, ist beim Vergleich der CL-Kurven des IR-Rohkautschuks mit den CL-Kurven der Mischungen und Vulkanisate nicht zu finden (Abbildung A18). Die Ursache dieses Signals ist unklar und kann nur durch weiterführende Untersuchungen geklärt werden. Die Kurvenform für Mischung und Vulkanisat des SEV- und EV-Systems unterscheiden sich von denen des IR-Rohkautschuks in ihrer Form bzw. in ihrer Intensität (Abbildung 43). Sowohl die Mischungen als auch die Vulkanisate weisen wiederum einen frühen ersten Peak auf, welcher beim Rohkautschuk nicht vorhanden ist und somit auf die Mischungsbestandteile zurückgeführt werden kann. Zusammenfassend ist festzustellen, dass durch Mischen und Vulkanisation bereits eine Voralterung eintritt, die tendenziell zu geringeren OIT-Werten im Vergleich zum Rohkautschuk führt. Die Stabilisatoren aus der Polymerisation können im Mischprozess und bei der Vulkanisation verbraucht werden und somit auf den oben beschriebenen Effekt beeinflussen.

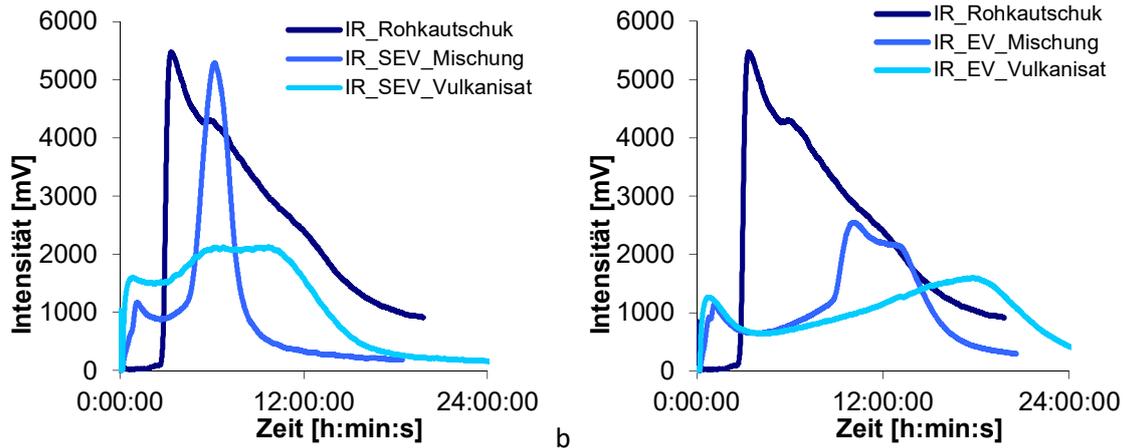


Abbildung 43: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; Vergleich von IR Rohkautschuk, SEV-Mischung und SEV-Vulkanisat
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; Vergleich von IR Rohkautschuk, EV-Mischung und EV-Vulkanisat.

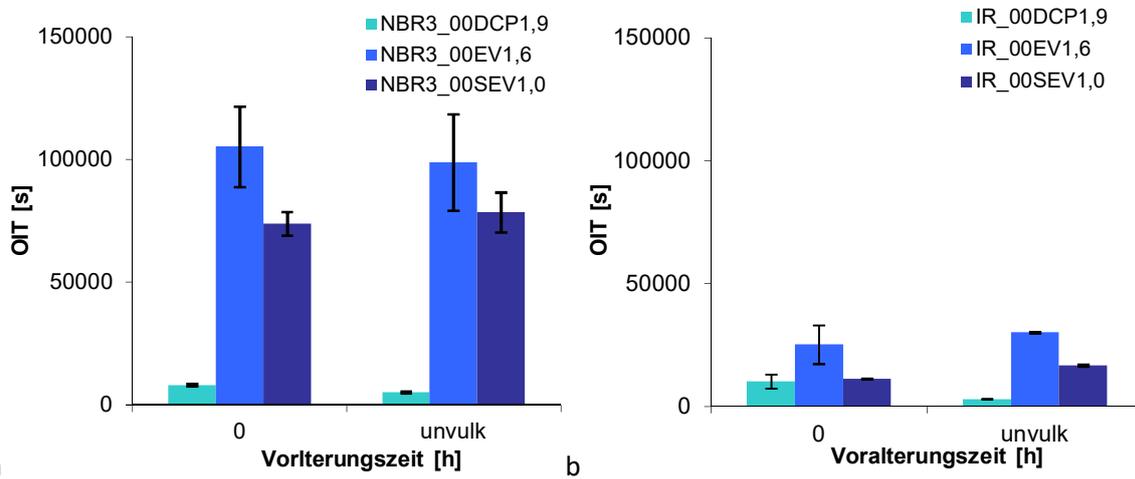


Abbildung 44: a OIT-Werte von Mischung und Vulkanisat des NBR 3, Variation des Vernetzungssystems
 b OIT-Werte von Mischung und Vulkanisat des IR, Variation des Vernetzungssystems.

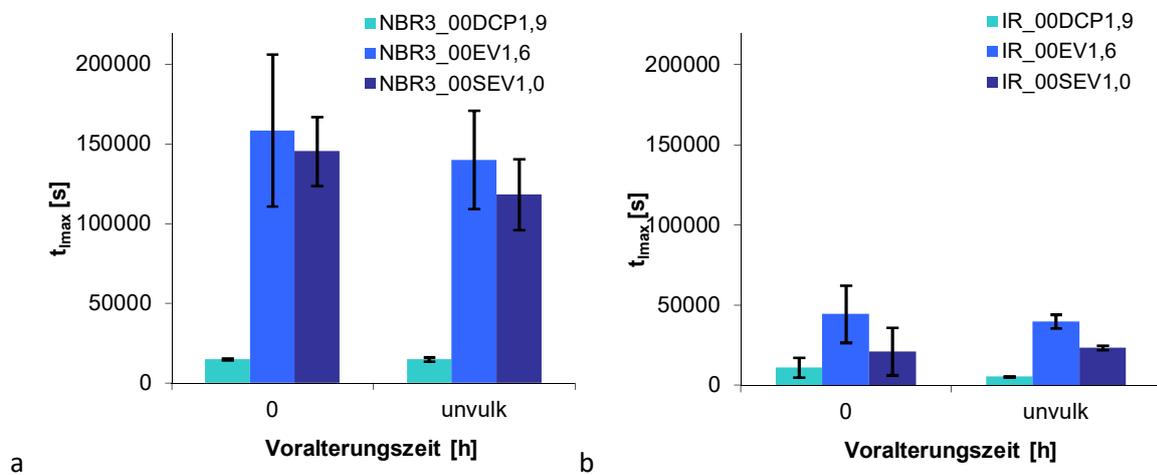


Abbildung 45: a t_{max} -Werte von Mischung und Vulkanisat des NBR 3, Variation des Vernetzungssystems
 b t_{max} -Werte von Mischung und Vulkanisat des IR, Variation des Vernetzungssystems.

Die OIT- und t_{max} -Werte der unvulkanisierten Mischung und des Vulkanisats von IR sind deutlich geringer als die von NBR 3. Dies beruht auf der Stabilität der verwendeten Kautschuke, da der IR deutlich instabiler gegenüber thermisch-oxidative Alterung ist als der NBR 3 (siehe Kapitel 4.1.5). Bei beiden Kautschuktypen spiegelt sich in den OIT- und t_{max} -Werten eine Stabilitätsrangfolge hinsichtlich der vorliegenden Vernetzungsstrukturen wider, wobei die EV-Systeme stabiler als die SEV-Systeme sind und die nicht getemperten DCP-Systeme eine geringe Stabilität gegen oxidative Alterung aufweisen (Abbildung 44 und Abbildung 45). Bei der Betrachtung der DCP-Kurven ist zu erwähnen, dass die Auswertung immer am zweiten Peak erfolgte.

Die drei Modellvulkanisate des NBR 3 zur Variation der Vernetzungssysteme wurden im Umluftwärmeschrank bei 100 °C für 0, 24, 72, 168 und 480 Stunden gealtert. Darauf wurden die vorgealterten Proben bei 130 °C in der CL auf den Einfluss der Voralterung hin untersucht. Bei allen drei Vernetzungsstrukturen konnte eine kontinuierliche Reduktion der OIT- und t_{max} -Werte mit längerer Voralterungszeit beobachtet werden, welche in Abbildung 46 und Abbildung 47 dargestellt ist. Hierbei wurde wiederum der lineare Abschnitt vor dem Maximum betrachtet. Auch nach 480 Stunden war das EV-System das alterungsstabilste der drei betrachteten Systeme. Dies basiert auf der dem EV-System zugrundeliegenden Vernetzungsstruktur, welche zum Hauptteil aus Monosulfidbrücken besteht. Diese besitzen eine höhere Bindungsenergie als Poly- und Disulfidbrücken und verhalten sich daher stabiler gegenüber Alterung (vgl. Kapitel 3.2.3).

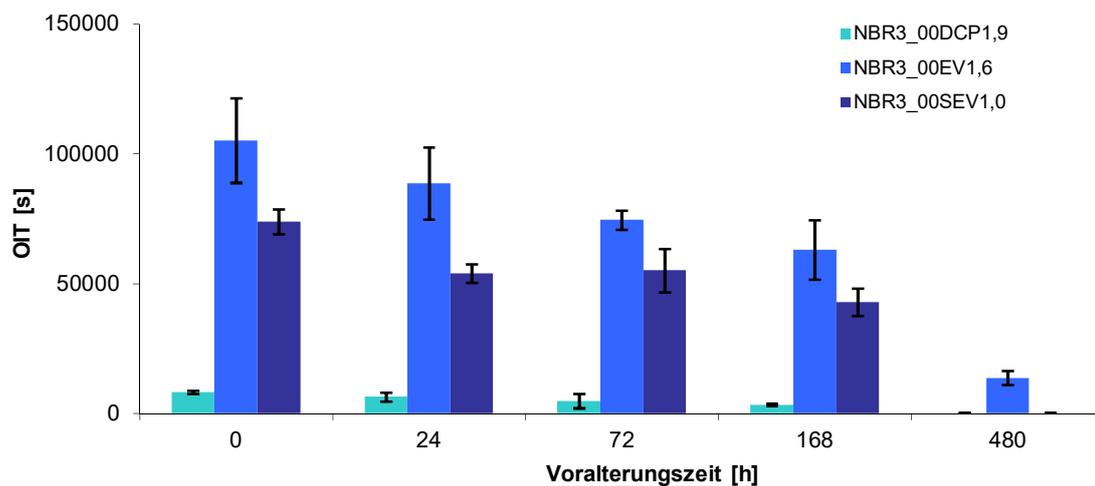


Abbildung 46: OIT-Werte vor und nach Alterung des NBR 3 unter Variation des Vernetzungssystems.

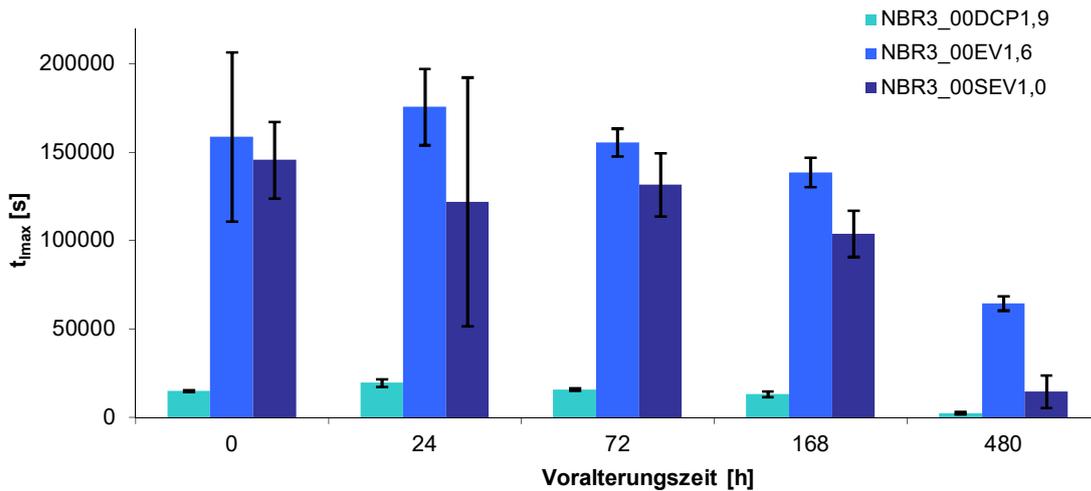


Abbildung 47: t_{max} -Werte vor und nach Alterung des NBR 3 unter Variation des Vernetzungssystems.

Für die gealterten SEV- und EV-Systeme geht die OIT-Reduktion mit einer Verschiebung der CL-Kurve zu kleineren Zeiten einher. Die Maxima der gealterten Proben treten bei geringen Zeiten auf. Des Weiteren nimmt die Intensität des ersten Peaks im Verlauf der Alterung von SEV und EV im Wärmeschrank ab, nach 168 Stunden in der CL wird der Peak schließlich nicht mehr beobachtet (Abbildung 50a und Abbildung 51a). Die Herkunft des ersten Peaks ist über herkömmliche CL-Messungen nicht zu klären. Mittels ATR-FT-IR konnte vor dem Anstieg der eigentlichen CL-Kurve keine Oxidation des Materials aufgezeigt werden.

Bei den CL-Kurven der DCP-Systeme verschwindet der starke erste Peak nach der Voralterung in Wärmeschrank bereits nach 24 Stunden. Zudem findet zunächst eine Verschiebung des Maximums zu höheren Zeiten statt. Erst bei der Probe, die nach 168 Stunden dem Wärmeschrank entnommen wurde, liegt das Maximum bei einer geringeren Zeit als bei der ungealterten Probe (Abbildung 50b). Nach 480 Stunden wurde auf Grund der starken Alterung keine Intensität in der CL gemessen.

Nach der Alterung der IR-Vulkanisate mit den drei Vernetzungssystemen im Umluftwärmeschrank bei 100 °C für 24, 72, 168 und 480 Stunden wurden die Proben ebenfalls bei 130 °C in der CL auf den Einfluss der Voralterung hin untersucht. Bei allen drei Vernetzungssystemen konnte eine Reduktion der OIT-Werte mit längerer Voralterung gemessen werden, welche in Abbildung 48 graphisch dargestellt ist. Hierbei wurde der lineare Abschnitt vor dem Maximum betrachtet. Der verhältnismäßig große Fehler ist auf ungleichmäßige Kurvenformen in dem für die Auswertung relevanten Bereich sowie das Plateau am Maximum zurückzuführen. Das DCP-System zeigt nach 72 Stunden, das SEV-System zeigt bereits nach 24 Stunden und das EV-System des IR zeigt erst

nach 480 Stunden Voralterung einen OIT-Wert von ca. null auf. Bezüglich der t_{Imax} -Werte zeigt das SEV-System ebenfalls einen früheren Abfall des Kennwertes auf (Abbildung 49). Insgesamt weist das EV-System die höchsten OIT- und t_{Imax} -Werte und somit die größte Alterungsbeständigkeit im Vergleich der drei Vernetzungssysteme beim IR auf. Analog zum NBR erklärt sich dieses Verhalten aus der Vernetzungsstruktur des EV-Systems, welches vornehmlich aus thermisch stabileren Monosulfidbrücken besteht. Die Monosulfidbrücken können bei thermisch-oxidativen Alterung über die Zwischenstufen Sulfoxide und Sulfone zu Sulfonaten oxidiert werden, wie Modrow et al. an SBR via XANES zeigten [27].

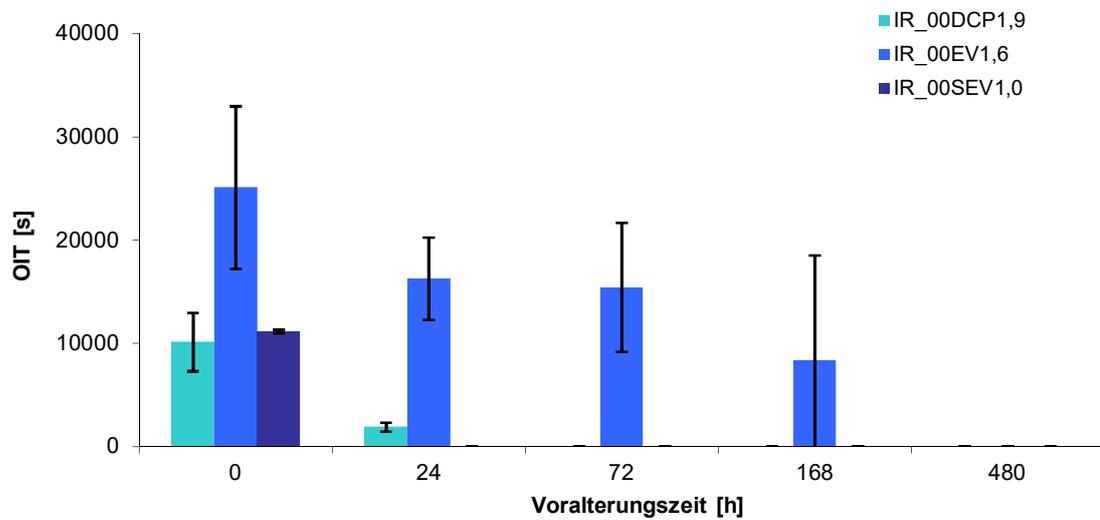


Abbildung 48: OIT-Werte vor und nach Alterung des IR unter Variation des Vernetzungssystems.

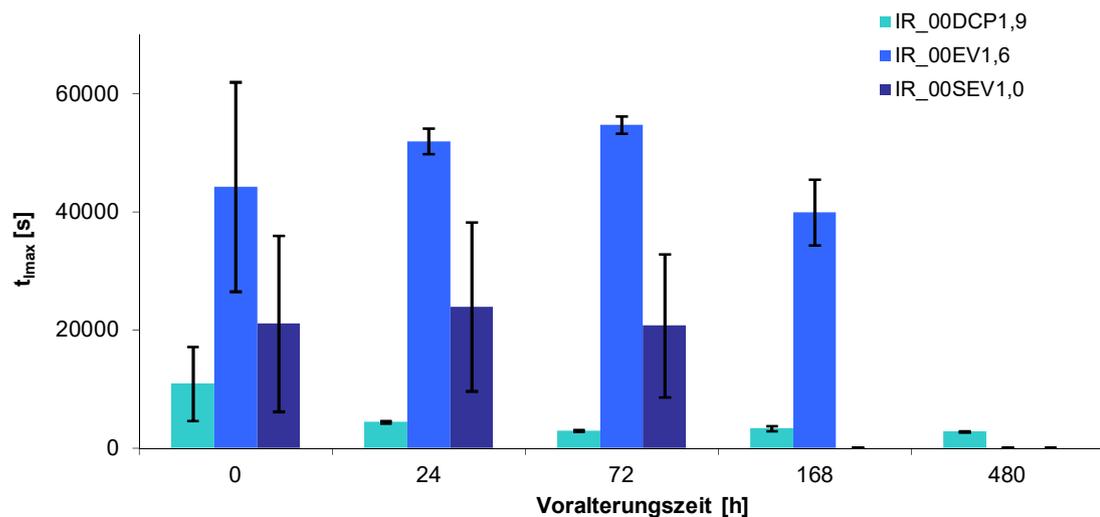


Abbildung 49: t_{Imax} -Werte vor und nach Alterung des IR unter Variation des Vernetzungssystems.

Für die gealterten EV-, SEV- und DCP-Systeme des IR geht die OIT-Reduktion ebenfalls mit einer Verschiebung der CL-Kurve zu kleineren Zeiten einher (Abbildung 51b und Abbildung 52). Die Maxima der gealterten Proben sind teilweise plateauartig und treten nach der Voralterung bei geringen Zeiten auf. Mit zunehmender Alterung wird eine geringere Intensität der CL-Kurven gefunden. Letztlich spiegelt die geringere Intensität, eine geringere Anzahl an detektierten Photonen wieder.

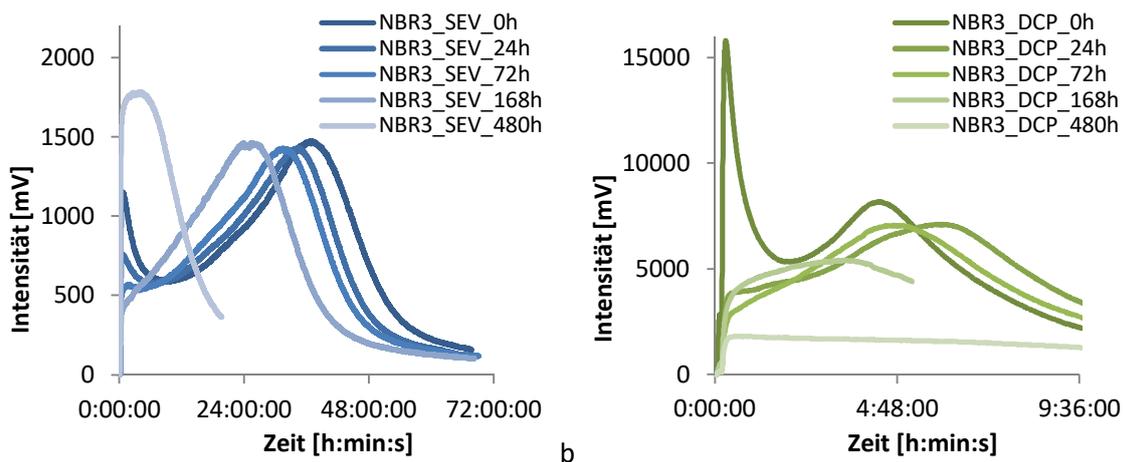


Abbildung 50: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des SEV-System des NBR 3
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des DCP-System des NBR 3.

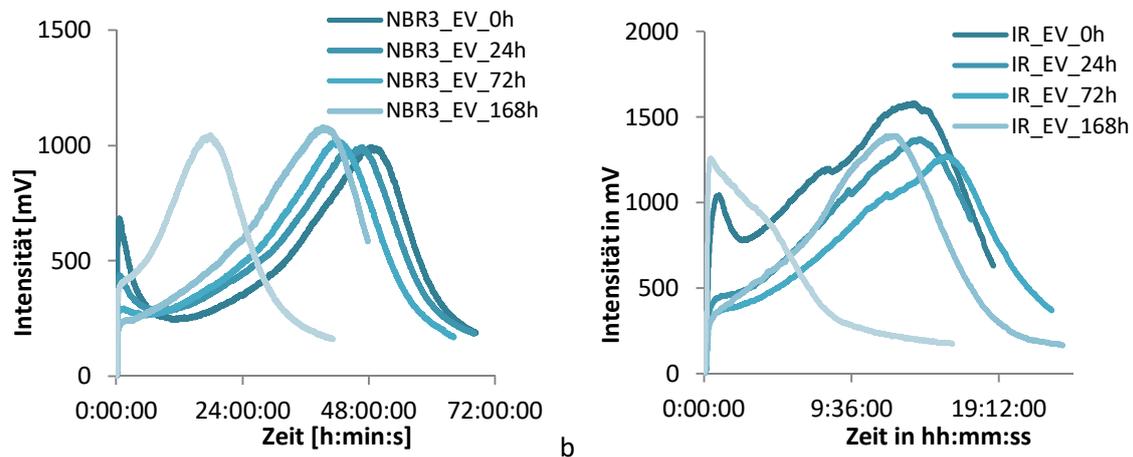


Abbildung 51: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des EV-Systems des NBR 3
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des EV-Systems des IR.

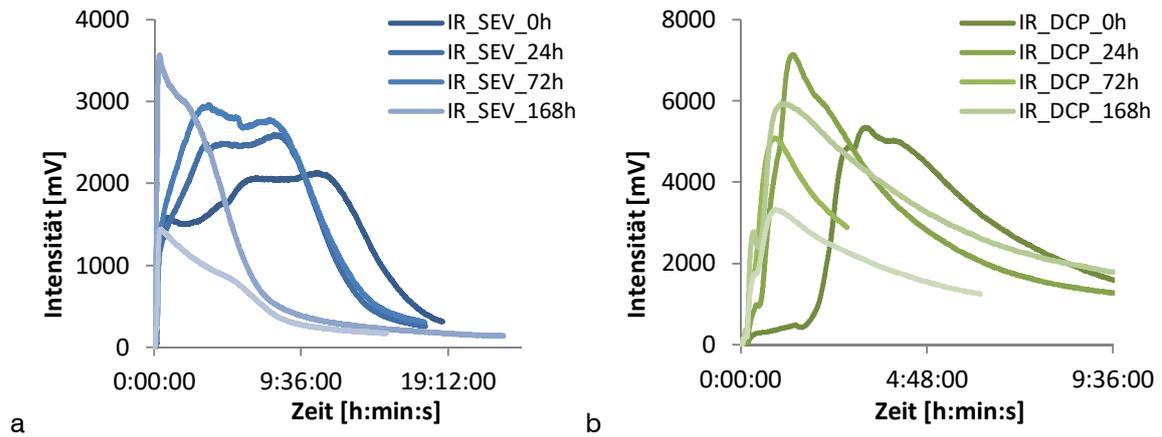


Abbildung 52: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des SEV-System des IR
b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des DCP-System des IR.

Einfluss der Vernetzungsdichte – ungefüllte Systeme:

An den ungefüllten Vulkanisaten des NBR 3 und des NBR 1 unter Variation der Vernetzungsdichte wurden nach der Voralterung im Wärmeschrank bei 100 °C mittels CL-Messungen bei 130 °C durchgeführt. Bei allen drei Vernetzungsdichten des NBR 3 sowie des NBR 1 konnte eine kontinuierliche Reduktion der OIT-Werte sowie der Zeit am Maximum (t_{max}) der CL-Kurven mit längerer Voralterungszeit nachgewiesen werden, was in Abbildung 53 und Abbildung 54 graphisch dargestellt ist. Die OIT-Werte, welche den Beginn der Oxidationsreaktion beschreiben, wurden über den linearen Abschnitt vor dem Maximum ausgewertet.

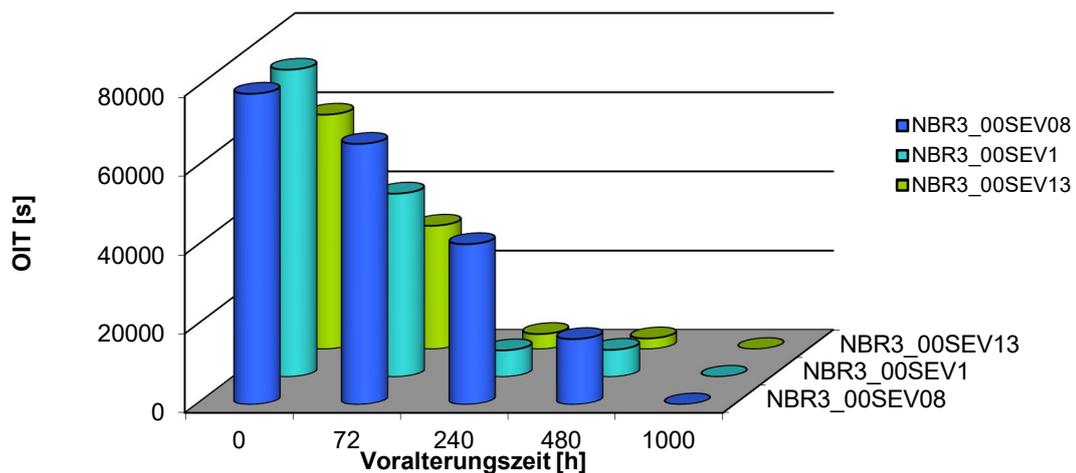


Abbildung 53: OIT-Werte als Funktion der Voralterungszeit für die ungefüllten Systeme des NBR 3.

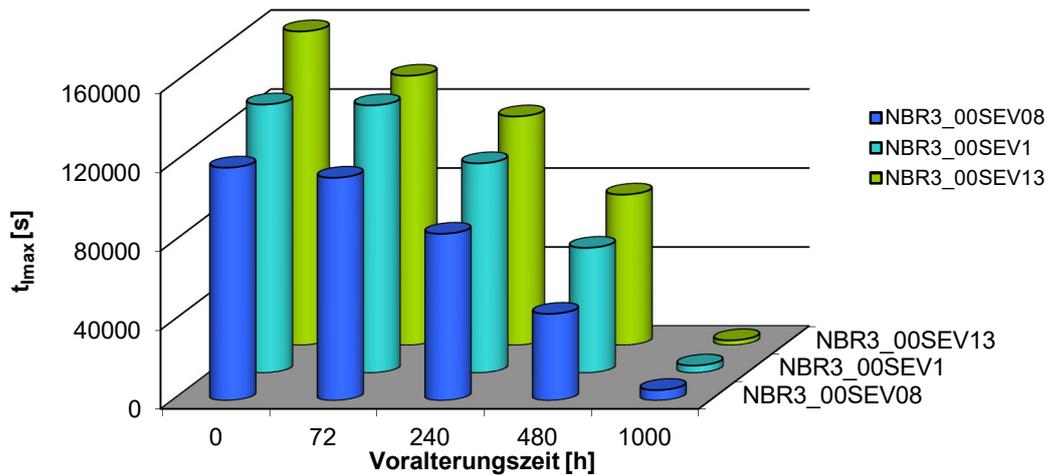
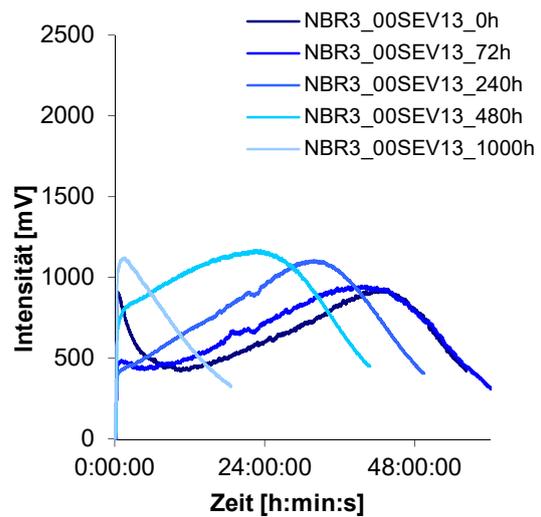
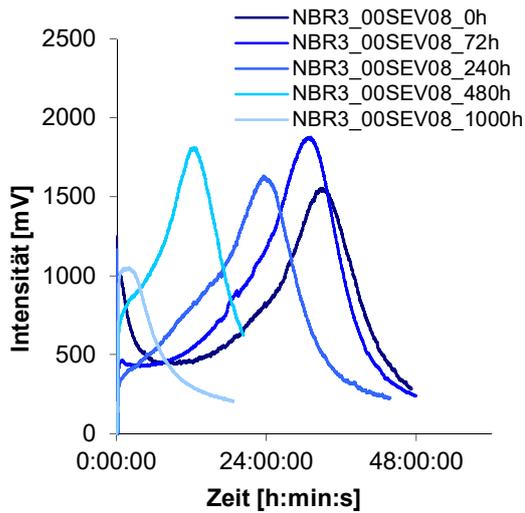


Abbildung 54: t_{\max} -Werte als Funktion der Voralterungszeit für die ungefüllten Systeme des NBR 3.

Bei höheren Vernetzungsdichten wurden kleinere OIT-Werte gemessen. Die Zeit am Maximum der CL-Kurve zeigt eine gegensätzliche Abhängigkeit auf. Zu höheren Vernetzungsdichten wurden bis zu einer Voralterungszeit von 480 Stunden größere t_{\max} -Werte erhalten. Die t_{\max} -Werte spiegeln das Fortschreiten der Alterungsreaktion und der Sauerstoffaufnahme wider. Die OIT-Werte sind dagegen in hohem Maße von der Kurvenform und der Signalverbreiterung in der CL abhängig.

Für die drei SEV-Systeme des NBR 3 mit Variation der Vernetzungsdichte geht die OIT-Reduktion mit einer Verschiebung der Maxima der CL-Kurven zu kleineren Zeiten einher (Abbildung 55 und Abbildung 56a). Des Weiteren nimmt die Intensität des ersten Peaks im Verlauf der Alterung im Wärmeschrank ab. Nach 240 Stunden Voralterungszeit wird das Signal in der CL nicht mehr beobachtet. Nach 1000 Stunden tritt bei allen drei Vernetzungsdichten bereits zum Beginn der CL-Messung ein Anstieg bis zum Maximum auf. Die Proben sind massiv vorgealtert. Des Weiteren ist ein Abflachen der Kurvenform zu höheren Vernetzungsdichten zu beobachten. Während bei der Probe 00SEV0,8 die Steigung der CL-Kurve noch zwei unterschiedliche Steigungen aufweist (flacherer Anstieg nach der Induktionsperiode gefolgt von steilerem Anstieg vor dem Maximum), so ist beim 00SEV1,3-System eine einheitliche Steigung zu beobachten.

Geringe Intensitätsschwankungen in den Messkurven (wie beispielsweise im Anstieg der Kurve NBR3_00SEV1,3_72h, Abbildung 55b) sind auf eine ungleichmäßige Flussrate des Sauerstoffs zurückzuführen. Diese treten zu den Zeitpunkten auf, wo in einer weiteren Messzellen der CL-Apparatur eine Messung gestoppt oder gestartet wurde. Je geringer die Intensität der CL-Kurve ist, desto eher fallen diese Artefakte auf.

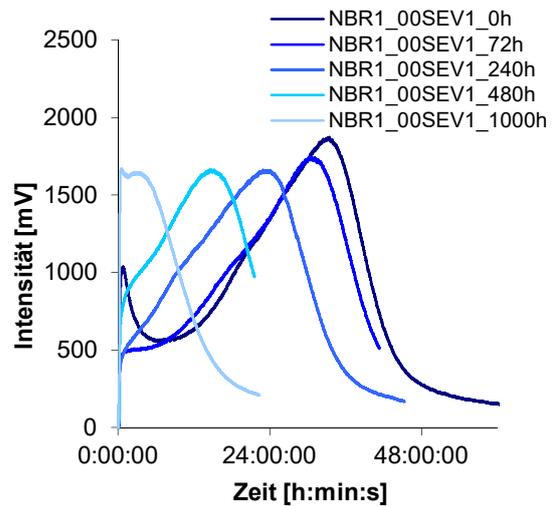
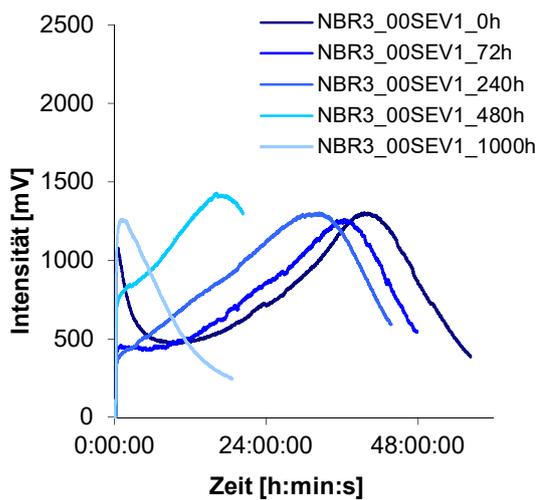


a

b

Abbildung 55: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit;
CL-Kurven der Alterung des SEV0,8 (NBR 3)

b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit;
CL-Kurven der Alterung des SEV1,3 (NBR 3).



a

b

Abbildung 56: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit;
CL-Kurven der Alterung des SEV1,0 (NBR 3)

b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit;
CL-Kurven der Alterung des SEV1,0 (NBR 1).

Die Abhängigkeit der t_{max} -Werte von der Vernetzungsdichte, welche für den NBR 3 aufgezeigt wurde, konnten mit den Untersuchungen am NBR 1 bestätigt werden. Die Alterung stärker vernetzter Systeme setzt früher ein und dauert gleichzeitig länger an, wohingegen sie bei geringer vernetzten Systemen später einsetzt und schneller fortschreitet. Die OIT-Werte sowie die Zeit am Maximum (t_{max}) der CL-Kurven des NBR 1 sind in Abbildung 57 und Abbildung 58 graphisch dargestellt. Die dazugehörigen CL-Kurven für den NBR 1 sind in Abbildung 56b und A19 dargestellt.

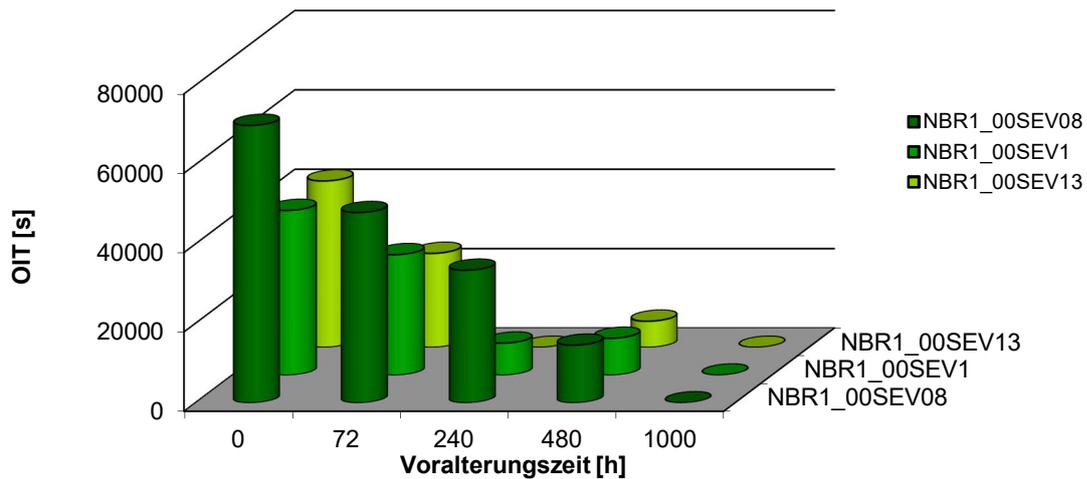


Abbildung 57: OIT-Werte als Funktion der Voralterungszeit für die ungefüllten Systeme des NBR 1.

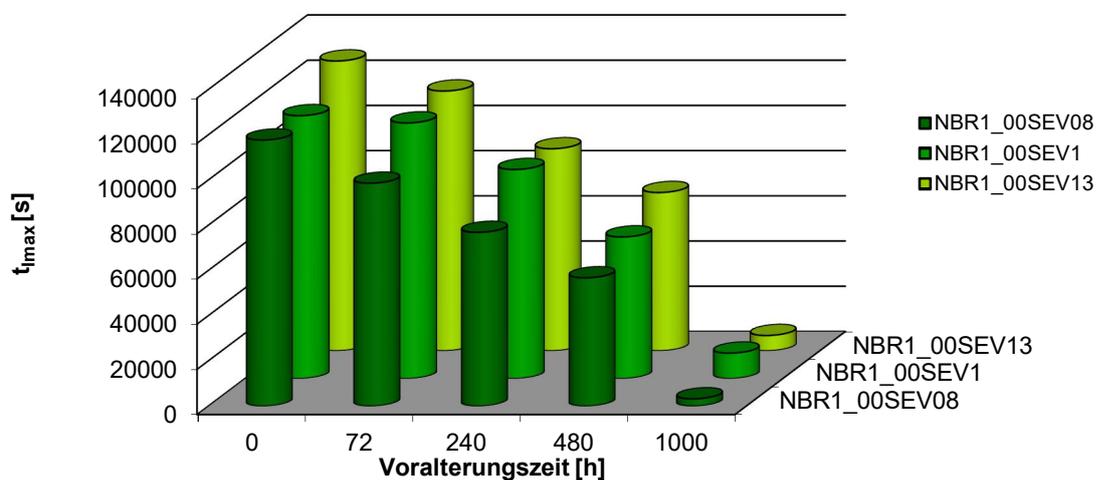


Abbildung 58: t_{max} -Werte als Funktion der Voralterungszeit für die ungefüllten Systeme des NBR 1.

Ein Vergleich der Steigung des Signalanstiegs (Abbildung 55 und Abbildung 56b) wurde bezüglich der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte für den NBR 3 durchgeführt. Diese wurden aus dem linearen Bereich der Steigung ermittelt. Abbildung A20 zeigt eine geringere Geschwindigkeitskonstante der ungealterten Proben bei zunehmender Vernetzungsdichte. Inwieweit dieser Effekt auf eine reduzierte O_2 -Aufnahme im Material durch Erniedrigung der O_2 -Diffusion infolge der erhöhten Vernetzungsdichte zurückzuführen ist, bedarf weiterer Untersuchungen.

Temperaturabhängigkeit:

Des Weiteren wurden CL-Messungen des ungealterten Vulkanisats NBR3_00SEV1,0 (mittlere Vernetzungsdichte) bei verschiedenen Temperaturen (110 bis 150 °C) zur Analyse des

Temperatureinflusses auf den Alterungsprozess beim Vulkanisat durchgeführt. Es konnte eine kontinuierliche Reduktion der OIT-Werte sowie der Zeit am Maximum (t_{max}) für steigende Alterungstemperaturen beobachtet werden. Dieses Verhalten ist in Abbildung 59 graphisch dargestellt. Durch Auftragen des $\ln(\text{OIT})$ bzw. des $\ln(t_{\text{max}})$ gegen die Temperatur wird jeweils ein linearer Zusammenhang erhalten (Abbildung A21). Die dazugehörige Funktion kann zur Voraussage von OIT- bzw. t_{max} -Werten für weitere, hier nicht gemessene Temperaturen genutzt werden. Die dazugehörigen CL-Kurven verdeutlichen den gefundenen Zusammenhang (Abbildung A22a).

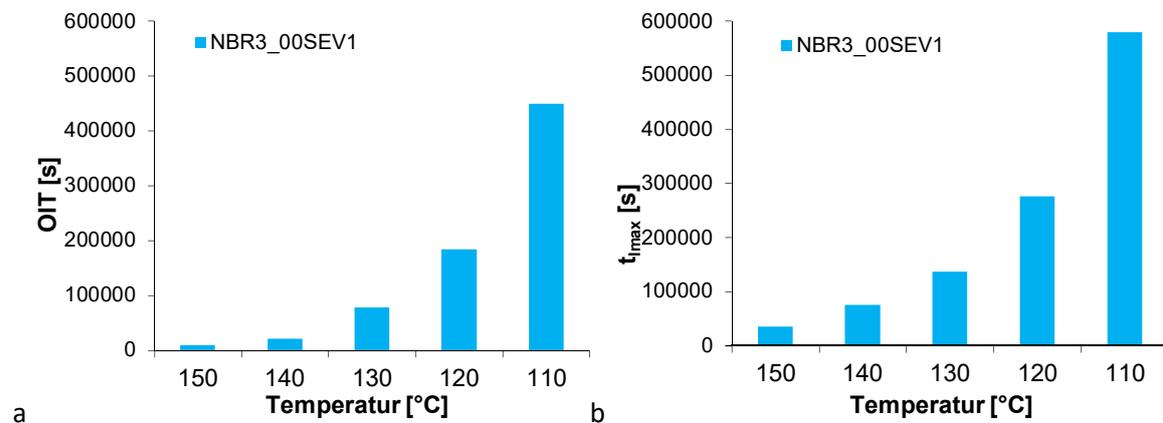


Abbildung 59: a OIT-Werte als Funktion der Alterungstemperatur für NBR 3
 b t_{max} -Werte als Funktion der Alterungstemperatur für NBR 3.

Mittels kinetischer Auswertung wurden aus der Steigung der CL-Kurven jeweils die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Nach der Methode von Arrhenius wurden die Aktivierungsenergien für die ablaufenden Reaktionsprozesse pseudo-erster Ordnung bestimmt (Abbildung 60). Die ungealterte Probe des NBR3_00SEV1,0 weist eine Aktivierungsenergie von 98,5 kJ/mol für die Alterung unter Sauerstoffatmosphäre auf. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie mit zunehmender Voralterungszeit des Materials abnimmt.

Diese Ergebnisse können zudem in Relation zu den in Kapitel 4.1.2 diskutierten Aktivierungsenergien der originären ($E_a = 130,3$ kJ/mol) und extrahierten Rohkautschuke ($E_a = 49,5$ kJ/mol) des NBR3 gesetzt werden. Im Vergleich zum originären Material liegt die Aktivierungsenergie nach Herstellung der Mischung und Vulkanisation auf einem niedrigeren Level. In Bezug auf das extrahierte Material hingegen besitzt das Vulkanisat vor uns nach der Alterung eine höhere Aktivierungsenergie. Mögliche Ursachen können entweder auf eine Schädigung des Polymers beim Mischen und Vulkanisieren in Bezug auf den originären Rohkautschuke oder eine Stabilisierung durch Mischungskomponenten in Bezug auf den extrahierten Rohkautschuke sein.

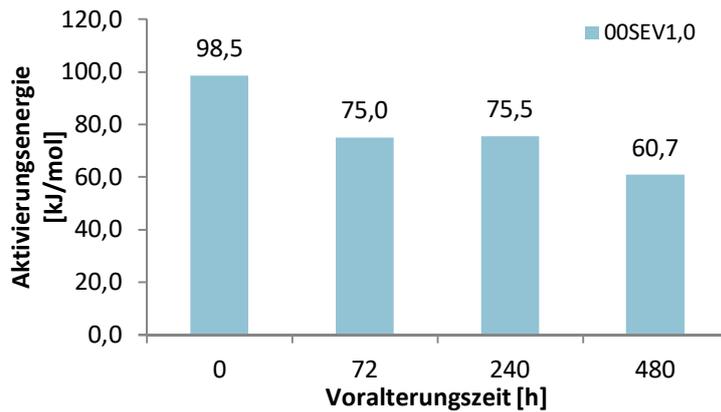


Abbildung 60: Aktivierungsenergien des NBR3 mittlerer Vernetzungsdichte für verschiedene Voralterungszeiten.

Zudem wurden die bei 100 °C im Wärmeschrank vorgealterten Proben des 00SEV1,0-Systems CL-Messungen bei 150 °C unterzogen (Abbildung A22b). Es wurde die Verschiebung des Maximums zu geringeren Zeiten nach der Voralterung ausgewertet sowie die OIT-Reduktion (Abbildung A23). Bei einer Messtemperatur von 150 °C in der CL-Apparatur ist schon bei der für 480 Stunden vorgealterten Probe ein OIT von null gemessen worden. Die Messungen bei 150 °C liefern Vergleichswerte für die Untersuchung der rußgefüllten Systeme in der CL, da für diese Proben eine höhere Messtemperatur notwendig wurde.

Einfluss der thermischen Alterung:

Neben den standardmäßig angewendeten Messungen unter Sauerstoffatmosphäre wurden auch Messungen mit einer Konditionierung unter N₂-Atmosphäre in der CL-Apparatur mit dem NBR 3 durchgeführt, um die Alterungsprozesse genauer zu erforschen. Unter N₂-Atmosphäre kann die Spaltung von Poly- und Disulfidbrücken unabhängig von oxidativen Alterungsreaktionen betrachtet werden. Zunächst wurde das ungealterte Material für zwei Stunden unter Stickstoffatmosphäre thermisch in der CL-Apparatur gealtert. Nach diesen zwei Stunden wurde eine normale Messung bei 130 °C unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Abbildung 61a zeigt den Einfluss der Temperatur während der thermischen Voralterung auf die Stabilität der vulkanisierten Proben des NBR 3. Mit steigender Temperatur bei der thermischen Voralterung wird der OIT zu kürzeren Alterungszeiten verschoben. Die OIT-Werte der unter N₂-Atmosphäre konditionierten Proben liegen hierbei auf einem niedrigeren Niveau, als der OIT von ca. 77.000 s des nicht konditionierten Materials. Zudem kann ein Intensitätsanstieg des ersten Peaks in der CL-Kurve beobachtet werden. Die Reduktion der OIT-Werte nimmt mit steigender Temperatur zu (Abbildung 61b). Der Abbau der S_x- und S₂-Schwefelbrücken zu S₁-Brücken bei der thermischen Alterung könnte ursächlich für diese Beobachtungen sein. [27] Ein Restgehalt an Sauerstoff im

verwendeten Stickstoff der Reinheit 99,8 % kann möglicherweise zu einer Oxidation des Materials führen und die OIT-Erniedrigung bedingen.

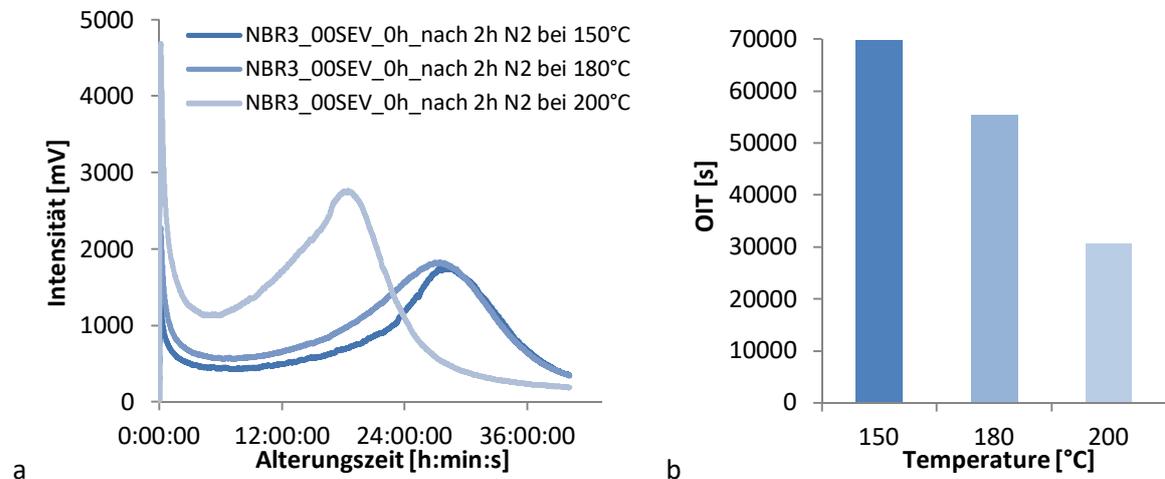


Abbildung 61: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; Messungen von thermischer Voralterung unter N₂ und O₂-Alterung
b OIT-Werte der Kombinationsmessungen (2 Stunden Konditionierung bei angegebener Temperatur und anschließende CL-Messung bei 130 °C) des NBR 3.

Gefüllte Systeme:

Die mit dem Ruß N 550 gefüllten Vulkanisate des NBR 3 wurden nach der Voralterung bei einer Temperatur von 150 °C und hohem Sauerstofffluss in der CL-Apparatur gemessen. Auf diese Weise wurde bei den Proben der Einfluss des Rußanteils und der Voralterung untersucht. Eine Untersuchung des mit 60 phr gefüllten Systems ist mittels CL nicht möglich, da der Ruß das bei der Alterungsreaktion in der CL-Apparatur entstehende Licht zu stark absorbiert. Für einen Vergleich mit den ungefüllten Proben des NBR 3 bei mittlerer Vernetzungsdichte wurden CL-Messungen dieses Systems bei der gleichen Temperatur von 150 °C durchgeführt.

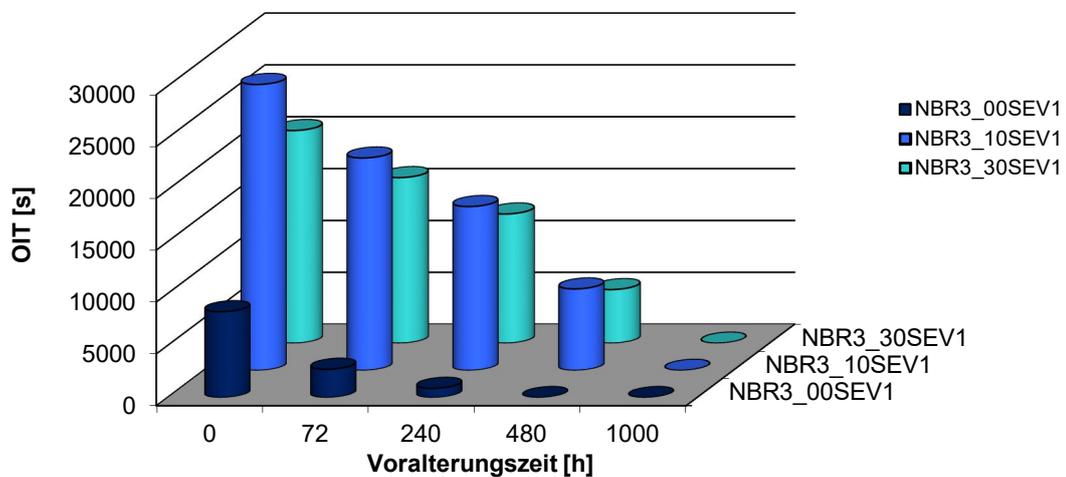


Abbildung 62: OIT-Reduktion der rußgefüllten Proben des NBR 3.

Bei beiden rußgefüllten Systemen mit verschiedenen Füllgraden konnte eine stetige Reduktion der OIT-Werte sowie der Zeit am Maximum (t_{imax}) mit zunehmender Voralterungszeit beobachtet werden, welche in Abbildung 62 und Abbildung 63 graphisch dargestellt sind. Mit steigendem Rußanteil wurden abnehmende OIT-Werte gefunden. Einen deutlicheren Unterschied zeigt jedoch der Vergleich mit den ungefüllten Proben, welche eine viel geringere Stabilität gegenüber der thermisch-oxidativen Alterung bei 150 °C zeigten als die gefüllten Proben. Die Zeit am Maximum der CL-Kurve weist auf eine gegensätzliche Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt auf. Mit höherem Rußanteil wurden größere t_{imax} -Werte gemessen. Die t_{imax} -Werte spiegeln das Fortschreiten der Alterungsreaktion und der Sauerstoffaufnahme wieder. Bei den ungefüllten Proben wurden kleinere Werte für die Zeit am Maximum gemessen als bei den rußgefüllten Proben. Die Alterung der mit Ruß gefüllten Materialien startet und endet somit später. Letztendlich ist der Einfluss des Füllstoffanteils auf den OIT und den t_{imax} jedoch nicht stark ausgeprägt. Der Unterschied der Stabilität zwischen gefüllten und ungefüllten Materialien fällt im Vergleich dazu größer aus. Die rußgefüllten Proben weisen über einen langen Zeitraum eine höhere Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung auf als die ungefüllten Proben.

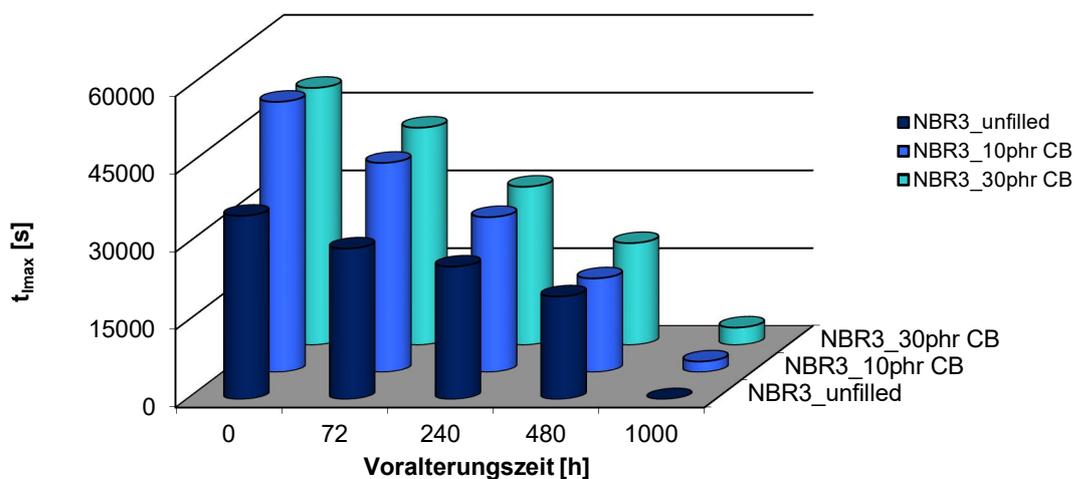


Abbildung 63: Zeit am Maximum der CL-Kurve der rußgefüllten Kurven des NBR 3.

Die CL-Kurven für die mit Ruß gefüllten Proben sind in Abbildung 46 dargestellt. Nach 1000 Stunden tritt bei beiden untersuchten Füllgraden bereits zum Beginn der CL-Messung ein Anstieg bis zum Maximum auf. Diese Proben sind in der thermisch-oxidativen Wärmeschrankalterung bereits erheblich vorgealtert, sodass keine Induktionsperiode in der CL-Messung mehr vorliegt und das Maximum der CL-Kurve bereits zu Beginn der Messung auftritt. Modow *et al.* beschreibt in der Literatur eine Reduktion des Abbaus von Schwefelbrücken in Gegenwart von Ruß [27] und Schneider *et al.* beschreibt eine geringere Sauerstoffaufnahme von

rußhaltigen Mischungen [29]. Mittels CL-Messungen wurde in der vorliegenden Arbeit anhand der vorgestellten Ergebnisse eine Erhöhung der Alterungsbeständigkeit von NBR in Gegenwart von Ruß aufgezeigt.

Darüber hinaus wurde ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Füllgrad durchgeführt. Der lineare Bereich der Steigung des Signalanstiegs (Abbildung 64) wurde hierbei für die Ermittlung herangezogen. Abbildung A24 zeigt eine ähnlichen Wert für die Geschwindigkeitskonstante der ungealterten Proben bei 10 und 30 phr Rußanteil. Dies deutet darauf hin, dass eine Erhöhung des Rußgehalts keinen Einfluss auf diese Größe hat.

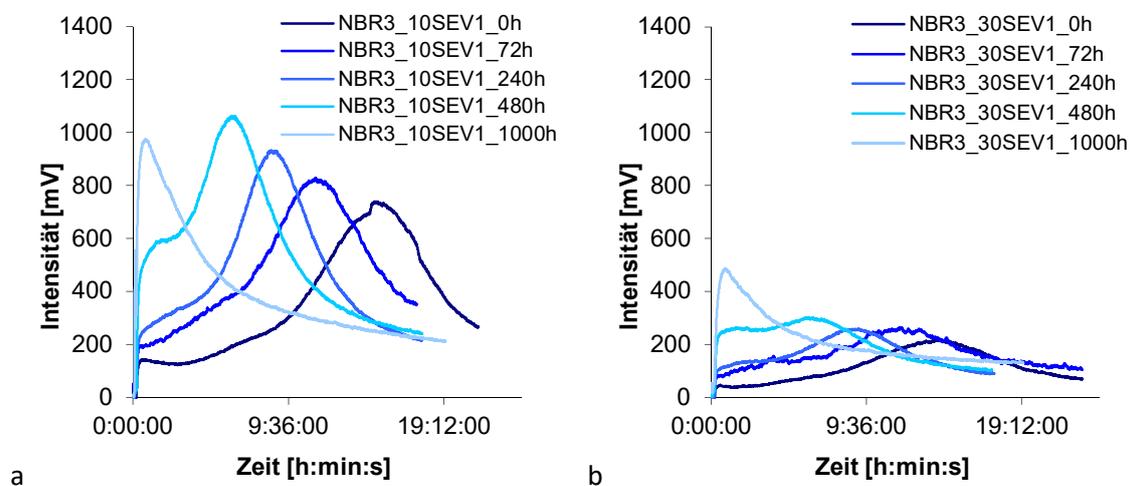


Abbildung 64: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des 10SEV1,0
b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des 30SEV1,0.

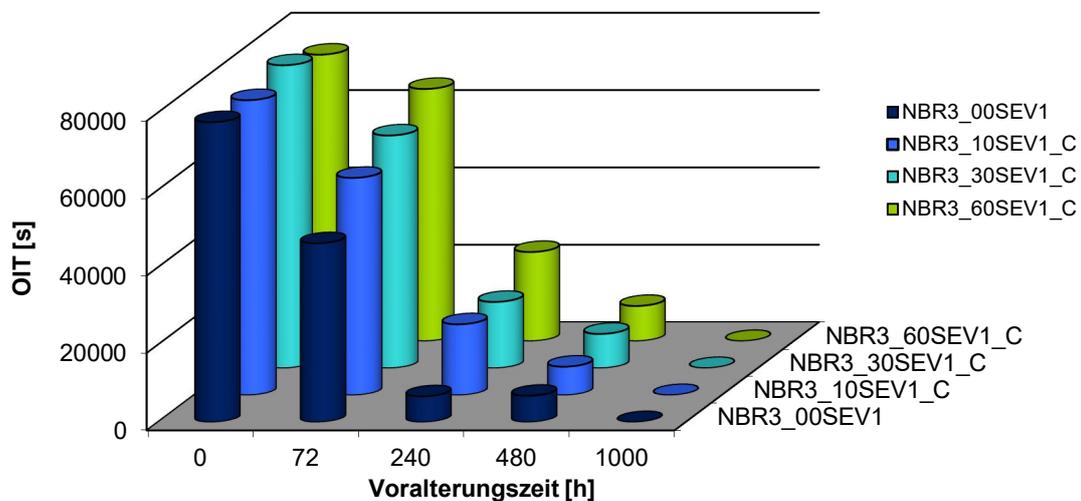


Abbildung 65: OIT-Reduktion der silicagefüllten Proben des NBR 3.

Zur Variation des Füllstoffs wurden außerdem mit Silica (Coupsil) gefüllte Vulkanisate des NBR 3 mit mittlerer Vernetzungsdichte bei einer Temperatur von 130 °C in der CL-Apparatur gemessen.

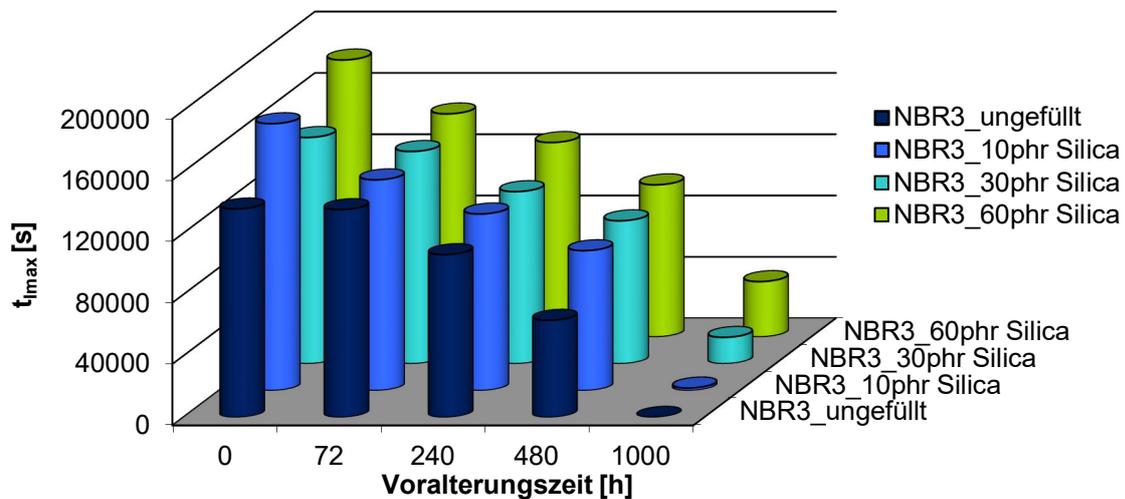


Abbildung 66: Zeit am Maximum der CL-Kurve der silicagefüllten Vulkanisate des NBR 3.

Die Proben wurden auf den Einfluss des Silica-Anteils und den der Voralterung hin untersucht. Es wurde eine kontinuierliche Reduktion der OIT-Werte sowie der Zeit am Maximum (t_{\max}) ermittelt, welche in Abbildung 65 und Abbildung 66 graphisch dargestellt ist. Nach 240 Stunden lag bei allen untersuchten Füllgraden eine deutliche Reduktion des OIT-Werts vor. Mit höherem Silica-Anteil wurden höhere OIT-Werte erhalten. Die ungefüllten Systeme reihen sich in diesen Trend ein, wobei kein so deutlicher Stabilitätsunterschied vorlag, wie er bei den rußgefüllten Systemen zu verzeichnen war. Ein vollständiger Vergleich der Füllstofftypen ist an dieser Stelle aufgrund der unterschiedlichen Messtemperaturen in der CL nicht durchführbar.

Mit der Zeit am Maximum der CL-Kurve verhält es sich analog zu den OIT-Werten. Mit zunehmendem Silica-Anteil wurden steigende t_{\max} -Werte beobachtet. Die t_{\max} -Werte spiegeln das Fortschreiten der Alterungsreaktion und der Sauerstoffaufnahme wider. Im Ergebnis konnte ein Einfluss des Füllstoffanteils an Silica auf den OIT und den t_{\max} anhand der aufgeführten Beobachtungen aufgezeigt werden. Höher gefüllte Silica-Systeme zeigen eine höhere Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung. Die Alterung setzt in höher silicagefüllten Systemen später ein und dauert zudem länger an. Hierbei stellt sich die Frage, ob die kovalente Anbindung des Füllstoffs an den Kautschuk, die Alterungsempfindlichkeit des NBR reduziert. Eine weitere Erklärung für die bessere Alterungsstabilität von höher gefüllten Systemen kann der zunehmende Verdünnungseffekt sein.

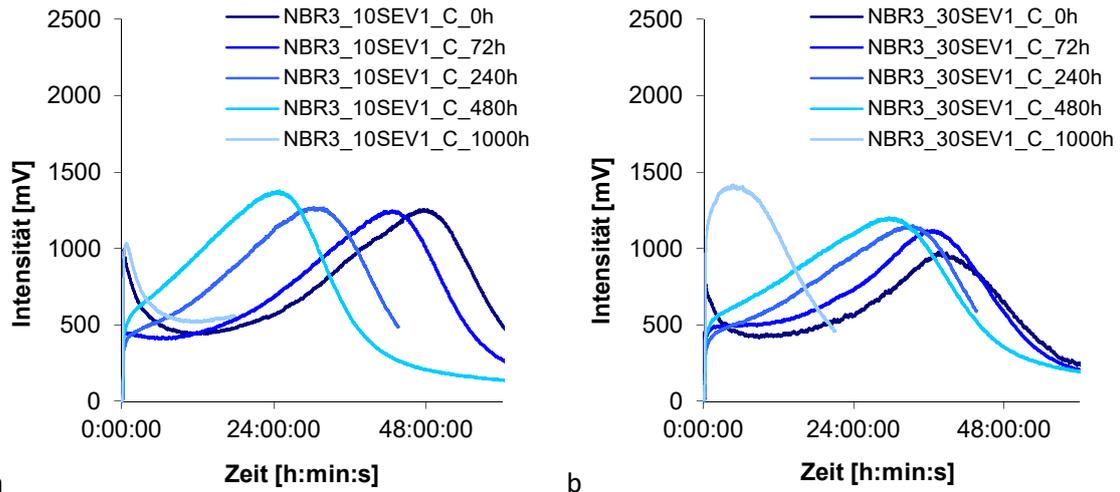


Abbildung 67: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des 10SEV1,0_C
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des 30SEV1,0_C.

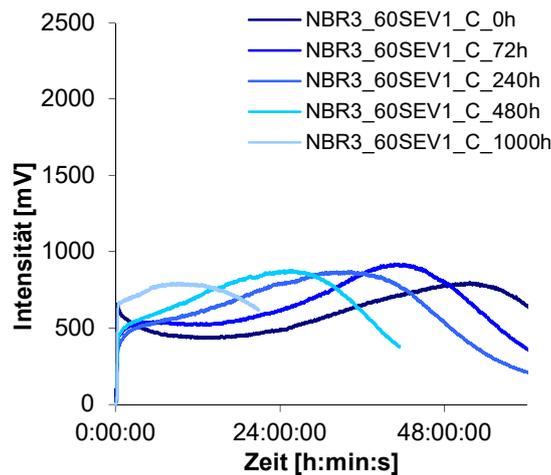


Abbildung 68: Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des 60SEV1,0_C.

Bei den mit Silica gefüllten Proben reduzieren sich die OIT-Werte ebenfalls mit steigender Voralterungszeit, was sich auch hier in einer Verschiebung der CL-Signals zu kleineren Zeiten äußert (Abbildung 67 und Abbildung 68). Die Maxima der gealterten Proben treten bei geringen Zeiten auf. Nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden tritt bei geringen Füllgraden bereits zum Beginn der CL-Messung ein Anstieg bis zum Maximum auf, da die Proben massiv vorgealtert sind. Bei höheren Füllgraden tritt das Maximum der CL-Kurve nach 1000 Stunden Voralterung zu späteren Zeiten auf und zeigt eine Abhängigkeit der Stabilität vom Füllgrad an Silica auf.

Des Weiteren wurden ungealterte und CNT-gefüllte Vulkanisate auf Basis des NBR 6 (ebenfalls mit einem ACN-Gehalt von 28% wie NBR 3) bei einer Temperatur von 150 °C und hohem Sauerstofffluss in der CL-Apparatur gemessen. Bei diesen Proben wurde untersucht, welchen Einfluss der CNT-Gehalt auf die Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung besitzt. Ebenso wie Ruß üben CNTs einen großen Einfluss auf die Messbarkeit und Auswertbarkeit von CL-Kurven aus. Gefüllte Vulkanisate mit 0,5 bis 8 phr CNT-Gehalt konnten vermessen werden, ein direkter Vergleich zu den Füllgraden der rußgefüllten Proben war jedoch nicht möglich.

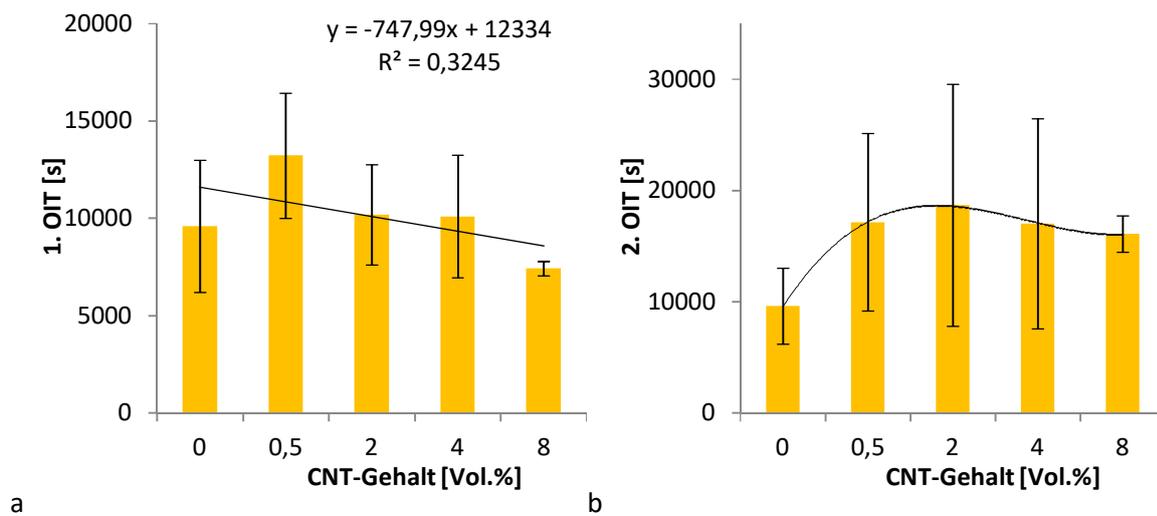


Abbildung 69: a Erster OIT der CL-Kurve für Vulkanisate des NBR 6 mit unterschiedlichem CNT-Gehalt
 b Zweiter OIT der CL-Kurve für Vulkanisate des NBR 6 mit unterschiedlichem CNT-Gehalt.

Bei den CNT-gefüllten Systemen unter Variation der Menge an Füllstoff konnten zwei OIT-Werte auf Grund der doppelt-sigmoidalen Kurvenform bestimmt werden. Die CNT-gefüllten Systeme zeigten leicht höhere OIT-Werte sowie deutlich höhere Werte für die Zeit am Maximum (t_{max}) als die ungefüllte Referenz des NBR 6. Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 und Abbildung 70 graphisch dargestellt.

Im Ergebnis liegt eine höhere Stabilität der mit CNTs gefüllten Vulkanisate des NBR 6 gegenüber thermischen-oxidativer Alterung bei 150 °C vor als bei ungefüllten Vulkanisaten. Dies wurde ebenfalls bei den oben aufgeführten gefüllten Systemen des NBR 3 beobachtet. Mit steigendem CNT-Anteil nimmt der erste OIT ab. Auf den zweiten OIT und die Zeit am Maximum wird hingegen kein merklicher Einfluss des Füllgrades auf die Alterungsstabilität beobachtet. Ein deutlicher Unterschied war bei der Intensität der Chemilumineszenz zu beobachten. Mit steigendem CNT-Anteil nahm die Intensität ab.

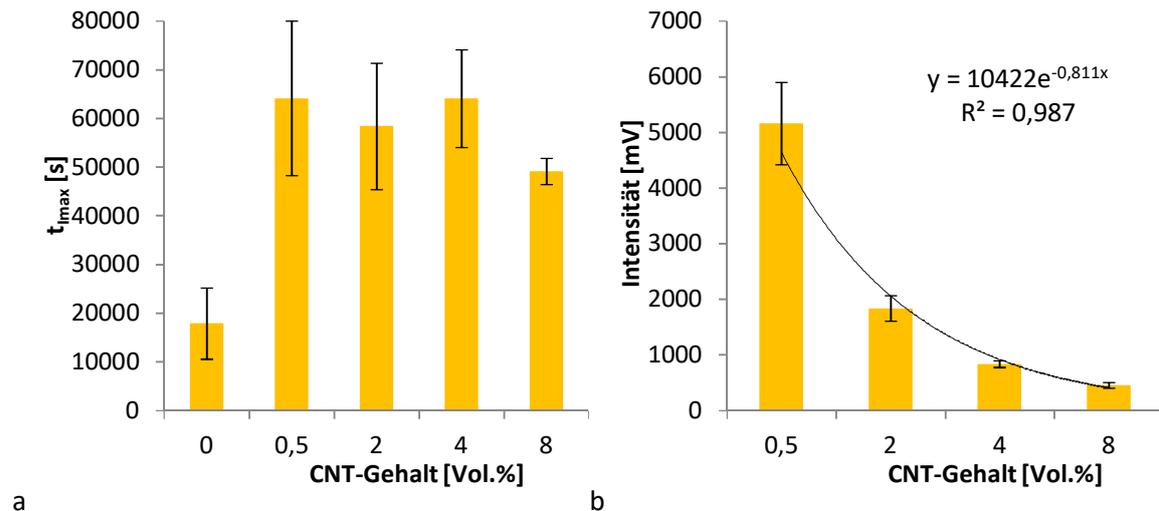


Abbildung 70: a Zeit am Maximum der CL-Kurve für Vulkanisate des NBR 6 mit unterschiedlichem CNT-Gehalt
 b Zeit am Maximum der CL-Kurve für Vulkanisate des NBR 6 mit unterschiedlichem CNT-Gehalt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bereits 0,5 Vol.% CNT-Anteil einen deutlichen Einfluss auf das Alterungsverhalten von NBR haben. Mittels CL-Messungen wurde eine Reduktion der Alterungsempfindlichkeit in Gegenwart von CNTs gezeigt. Da bereits 0,5 Vol.% diesen Effekt zeigen, kann nicht von einem Verdünnungseffekt ausgegangen werden.

4.2.3 Gleichgewichtsquellungen – Einfluss der Voralterung

Um die Vernetzung von den Modellsystemen zu charakterisieren, wurden Gleichgewichtsquellungen in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt. Zunächst waren dafür Vulkanisate der Modellsysteme bei 100 °C im Wärmeschrank gealtert worden. Der Quellgrad wurde anhand der Dreifachbestimmung nach Flory-Rehner berechnet und im Folgenden vergleichend ausgewertet. Diese Methode kann nicht mehr angewendet werden, sofern eine Polaritätserhöhung der Polymermatrix durch Oxidation des vorgealterten Materials eingetreten ist, da sich der Wechselwirkungsparameter zum verwendeten Lösungsmittel entsprechend ändert.

Einfluss des ACN-Gehalts – ungefüllte Systeme mit konstantem Vernetzungssysteme:

Der Einfluss des ACN-Gehalts auf das Quellverhalten der Proben mit gleichem Schwefel und CBS-Anteil kann mittels Gleichgewichtsquellungen nicht für alle fünf Kautschuke verglichen werden. Dies basiert auf dem Einfluss, den der chemische Aufbau des Polymers auf die Vernetzung ausübt. Dieser ist deutlich am Niveau des Quellgrads der ungealterten Proben abzulesen. Der NBR 5 (höchster ANC-Gehalt) weist den geringsten Quellgrad und somit die höchste Vernetzung

mit gleichem Schwefel und CBS-Anteil (Vernetzungssystem) in der Rezeptur auf. Ein abnehmender Quellgrad der Materialien weist dennoch auf eine Nachvernetzung durch die abgelaufenen Alterungsprozesse hin (Abbildung 71).

Auf die Probe, welche für 1000 Stunden gealtert wurde, ließ sich diese Methode nicht anwenden, da eine starke Oxidation des Materials mittels ATR-FT-IR nachgewiesen wurde. D. h. die Polymer-Lösungsmittelwechselwirkung hat sich verändert, so dass keine Verbleichbarkeit der Quelldaten mehr gegeben ist.

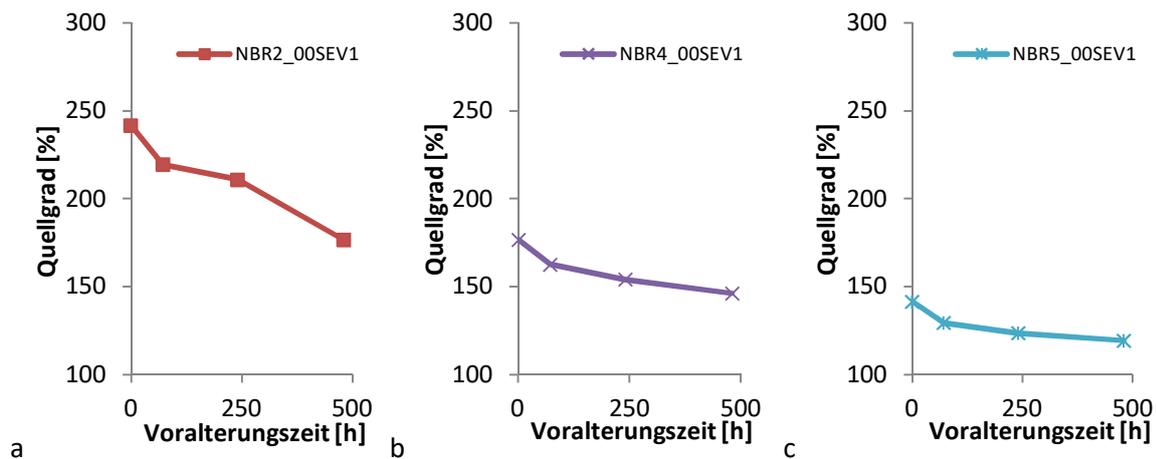


Abbildung 71: a Quellgrad des NBR 2 als Funktion der Voralterungszeit
 b Quellgrad des NBR 4 als Funktion der Voralterungszeit
 c Quellgrad des NBR 5 als Funktion der Voralterungszeit.

Einfluss des Vernetzungssystems – ungefüllte Systeme:

Der Quellgrad sinkt bei Variation der Vernetzungssysteme des NBR 3 nach der Voralterung ab (Abbildung 72a). Der Abfall des Quellgrads zeigt eine Nachvernetzung des Materials auf, die durch Alterungsprozesse ausgelöst wird. Über das im Rheometer gemessene Drehmoment wurden die NBR 3 Systeme zuvor auf die gleiche Vernetzungsdichte eingestellt. Für das EV- und das SEV-System liegt im ungealterten Zustand der gleiche Quellgrad vor. Das peroxidisch vernetzte DCP-System zeigt einen geringeren Quellgrad, was jedoch auf Polaritätsunterschiede zurückgeführt werden kann. Basierend hierauf ist diese Methode nicht zum Vergleich des peroxidischen mit den schwefelvernetzten Systemen geeignet. Nach kurzen Voralterungszeiten bis 72 Stunden ist bei peroxidischer Vernetzung kein deutlicher Abfall des Quellgrads zu finden. Für die ungefüllten schwefelvernetzten Systeme wurde nach 72 Stunden ein Abfall des Quellgrads beobachtet, was auf eine Nachvernetzung durch Reste des Vulkanisationssystems bei der Alterung im Umluftwärmeschrank hindeutet. Zu einen können Reste von CBS und Schwefel können nach der Vulkanisation noch im Elastomer vorliegen, da nur bis t_{90} vulkanisiert wurde

(Standardbedingungen) und zur Nachvernetzung beitragen. Zum anderen kann eine Nachvernetzung durch Freisetzung von Schwefel aus polysulfidischen Bindungen und anschließender Bildung neuer Netzknoten erfolgen. Für das SEV-System des NBR wurde nach der Voralterung ein stärkerer Abfall des Quellgrads und somit eine stärkere Nachvernetzung via Quellungsmessungen gefunden als für das EV-System.

Die mittels Gleichgewichtsquellungen aufgezeigt Nachvernetzung führt zu einer Erhöhung der Vernetzungsdichte nach der Voralterung. Diese kann der Änderung weiterer Eigenschaften der Vulkanisate nach der Voralterung als Ursache zugrundeliegen. Der von Coran et al. beschriebene Zusammenhang von Vernetzungsdichte mit z. B. Reißfestigkeit und Härte wurde bereits in Kapitel 3.2.3 beleuchtet [40]. In den Ergebnisbetrachtungen von Zugversuch und Härtemessungen wird dieser Zusammenhang nochmals aufgegriffen werden.

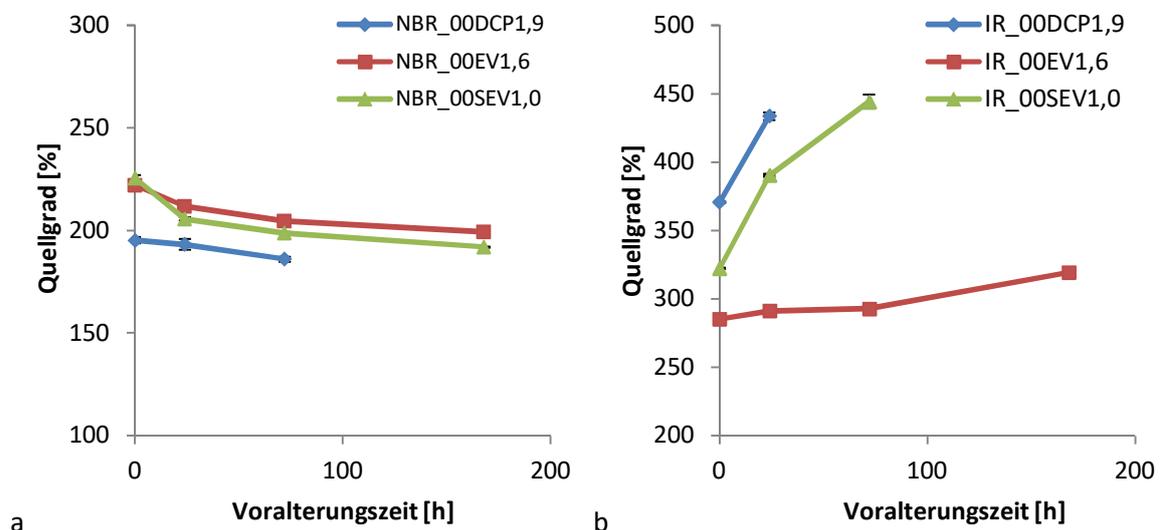


Abbildung 72: a Quellgrad für Proben des NBR 3 mit unterschiedlichen Vernetzungssystemen nach verschiedenen Voralterungszeiten
 b Quellgrad für Proben des IR mit unterschiedlichen Vernetzungssystemen nach verschiedenen Voralterungszeiten.

Im Falle der unterschiedlichen Vernetzungssysteme des IR wurde teilweise ein Auflösen der Proben während der Quellungen beobachtet. Die Quellgrade steigen für alle drei Vernetzungssysteme des IR nach der Alterung an, wobei das EV-System einen geringeren Anstieg aufweist als die anderen beiden Vernetzungssysteme (Abbildung 72b). Diese Beobachtung weist auf einen Abbau von Vernetzungsstellen oder des Polymers hin. Basierend auf dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Mechanismus, ist hier die Kettenspaltungsreaktion auf Grund der Mikrostruktur des IRs dominierend. Die seitenständige Methylgruppe übt einen +I-Effekt aus und stabilisiert Radikale nach der H-Abstraktion (β -Eliminierung).

Einfluss der Vernetzungsdichte – ungefüllte Systeme:

Für die Modellvulkanisate mit variierender Vernetzungsdichte aber konstanter Netz-knotenstruktur des NBR 3 und NBR 1 sinken nach der Voralterung die Quellgrade ab, wobei sich keine Abhängigkeit von der eingestellten Vernetzungsdichte zeigt (Abbildung 73). Ein absinkender Quellgrad des Materials weist auf eine Nachvernetzung durch die ablaufenden Alterungsprozesse hin, wobei der stärkste Effekt sich nach 72 Stunden Alterung zeigt. Im Gegensatz zum Einfluss des Vernetzungssystems zeigt der Einfluss der Vernetzungsdichte keine signifikante Abhängigkeit von der Nachvernetzung via Gleichgewichtsquellungen auf. Vergleicht man dieses Resultat mit den Ergebnissen aus den CL-Messungen ergibt sich folgender Rückschluss. Die CL-Messungen beschreiben die Oxidation des Materials während die Ergebnisse der Quellungen den Anteil der thermischen Alterung beleuchten. Hieraus resultieren die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Einflussfaktoren.

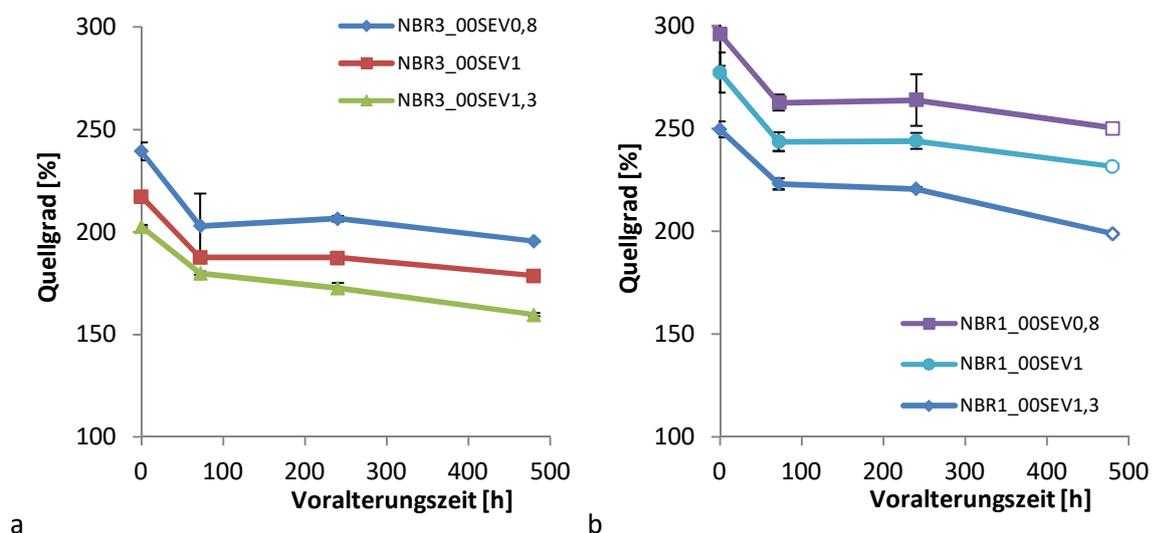


Abbildung 73: a Quellgrad für Proben des NBR 3 mit unterschiedlichen Vernetzungsdichten nach verschiedenen Voralterungszeiten
 b Quellgrad für Proben des NBR 1 mit unterschiedlichen Vernetzungsdichten nach verschiedenen Voralterungszeiten.

Für die Proben des NBR 3, welche für 1000 Stunden vorgealtert wurden sowie für die Proben des NBR 1 nach 480 und 1000 Stunden Voralterungszeit war eine Auswertung der Gleichgewichtsquellungen auf Grund der via ATR-FT-TR ermittelten Oxidation des Materials nicht mehr zuverlässig. Würde man die mittel CL-Messungen betrachtete Oxidation nach bereits 72 Stunden der Frage nach der Anwendbarkeit der Methode zugrundelegen, so wären Quellungsmessungen an den gealterte Materialien nicht auswertbar. Zur Beantwortung der Frage, wie hoch die Nachvernetzung des gealterten Material im Vergleich zur Oxidation ist, gilt es

Informationen zusammenzutragen. Hierfür liefert die Analyse des Quellgrads von vorgealterten Proben wertvolle Informationen.

Gefüllte Systeme:

Für alle betrachteten Modellvulkanisate des NBR 3 mit variierendem Rußanteil (N 550) nimmt der auf den Polymeranteil bezogene Quellgrad ($m_{\text{gefüllt}}/m_{\text{ungefüllt}}$) mit steigender Voralterungszeit ab. Die Abnahme des Quellgrads zeigt hierbei zum einen keine Abhängigkeit vom Füllstoffanteil und zum anderen eine größere Abnahme bei gefüllten als bei ungefüllten Proben des NBR 3 (Abbildung 74a). Der absinkende Quellgrad weist auch hier auf eine Nachvernetzung durch die im Material abgelaufenen Alterungsprozesse hin. Ein stabilisierender Effekt von Ruß auf das Alterungsverhalten der Elastomerproben konnte mittels Gleichgewichtsquellungen nicht gezeigt werden, vielmehr wurde eine stärkere Nachvernetzung als bei den ungefüllten Proben aufgezeigt. Für die Probe, welche für 1000 Stunden vorgealtert wurde, ließ sich diese Methode nicht anwenden, da eine starke Oxidation des Materials mittels ATR-FT-IR nachgewiesen werden konnte, welche die Polarität des Polymeren erhöht. Der für die Quellung wichtige Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter ändert sich entsprechend. Das führt zu einem niedrigeren Quellgrad, welcher wiederum eine höhere Vernetzungsdichte vortäuscht. Anzumerken ist auch, dass die rußgefüllten Systeme über ihren mittel CL gemessenen OIT-Wert eine höhere Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung gezeigt haben als die ungefüllten Systeme (vergleiche Abbildung 62). Dies zeigt die unterschiedlichen Beiträge der Alterungsreaktionen bzw. die Selektivität der eingesetzten Messmethoden. Die CL erfasst nur die Ausbildung von Carbonylfunktionen, nicht aber die der C-C-Brücken infolge radikalischer Initiierung. Mittels Quellungsmessungen werden hingegen diese und andere Vernetzungsstellen betrachtet.

Für Proben mit variierendem Silica-Anteil wurde ebenfalls ein vergleichbares Verhalten für die drei untersuchten Füllgrade nach der Voralterung bei 100 °C im Wärmeschrank gemessen. Es liegt somit keine Abhängigkeit des Quellgrads nach Voralterung von der Menge an Silica vor. Der auf den Polymeranteil bezogene Quellgrad steigt nach 72 Stunden etwas an und fällt nach 240 Stunden Voralterungszeit wieder ab (Abbildung 74b). Nach 72 Stunden lag somit eine geringe Nachvernetzung als im ungefüllten Elastomer vor. Der Anstieg der Vernetzungsdichte des Materials, welcher auf eine Nachvernetzung durch die abgelaufenen Alterungsprozesse hinweist, liegt für die silicagefüllten Proben nach 240 Stunden im gleichen Maße vor, wie für die ungefüllte Referenz (NBR3_00SEV1,0). Für die Proben, welche für 480 und 1000 Stunden gealtert wurden,

konnte auf Grund der mittels ATR-FT-IR nachgewiesenen starken Oxidation dieser Methode wiederum nicht angewendet werden.

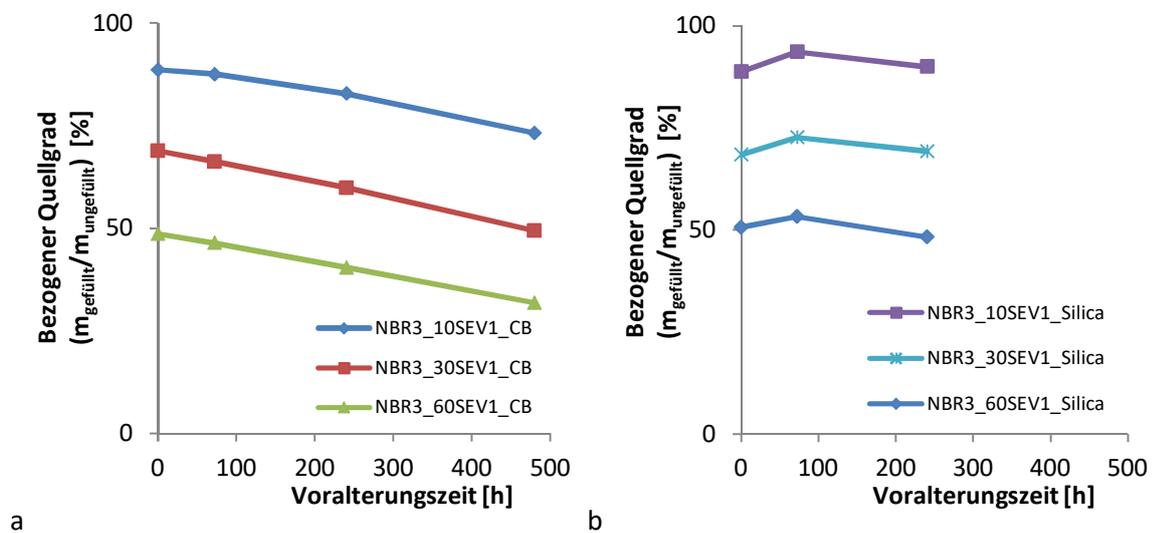


Abbildung 74: a Bezogener Quellgrad in Abhängigkeit der Voralterung und des Rußanteils
 b Bezogener Quellgrad in Abhängigkeit der Voralterung und des Silica-Anteils

Bei den gefundenen Ergebnissen ist zu bedenken, dass die Auswertung der Gleichgewichtsquellen für gefüllte Proben (Ruß bzw. Silica) mit einem systematischen Fehler behaftet ist. Die gefüllten Systeme wurden alle auf die gleiche Vernetzungsdichte eingestellt. Die Vernetzungsdichte wird von dieser Methode allerdings nicht spezifisch erfasst, da der Füllstoff und das Füllstoffnetzwerk den Quellgrad unabhängig von der Vernetzungsdichte beeinflussen.

4.2.4 NMR-Messungen – Einfluss der Voralterung

Zur Charakterisierung der Kettenbeweglichkeit wurden NMR-spektroskopische Relaxationszeitmessungen mit den im Wärmeschrank vorgealterten Proben durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss folgender Parameter untersucht: Vernetzungsdichte, Art des Füllstoffs, Füllgrade und des ACN-Gehalts. Über die NMR-Messungen können Informationen zur Kettenbeweglichkeit erhalten werden. Diese wird durch die Oxidation des Materials beeinflusst. Für die Auswertung wurde ein einfach exponentieller Fit verwendet, da sich damit der Kurvenverlauf für die NBR-Proben am Besten beschreiben lässt (Abbildung 75). Für die gealterten Proben ist eine Verschiebung des Kurvenverlaufs zu beobachten.

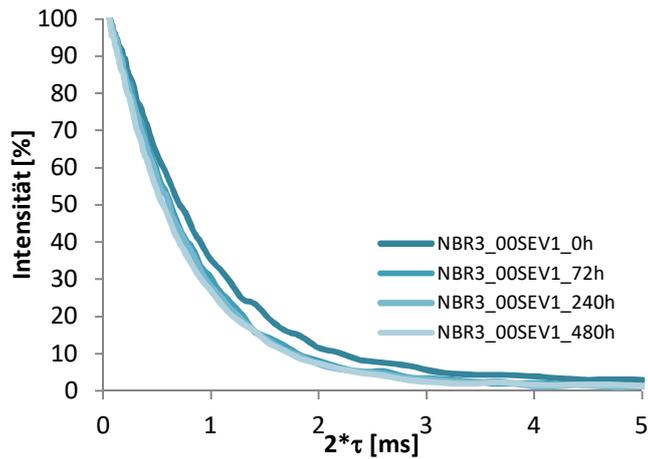


Abbildung 75: Signalintensität als Funktion der Relaxationszeit in NMR-spektroskopischen Messungen. Es wurden unterschiedlich lange vorgealterte Proben des Systems NBR 3 mit mittlerer Vernetzungsdichte untersucht.

Einfluss des ACN-Gehalts – ungefüllte Systeme:

Zunächst wurden die Proben mit unterschiedlichen ACN-Gehalten und konstanten Schwefel- und CBS-Anteilen im Wärmeschrank einer Voralterung unterzogen und darauf im NMR vermessen. Die mit zunehmender Voralterungszeit abnehmenden T_2 -Werte bzw. ansteigende ΔT_2 weisen darauf hin, dass während der Voralterung eine Nachvernetzung und/oder Oxidation in den Proben stattgefunden hat.

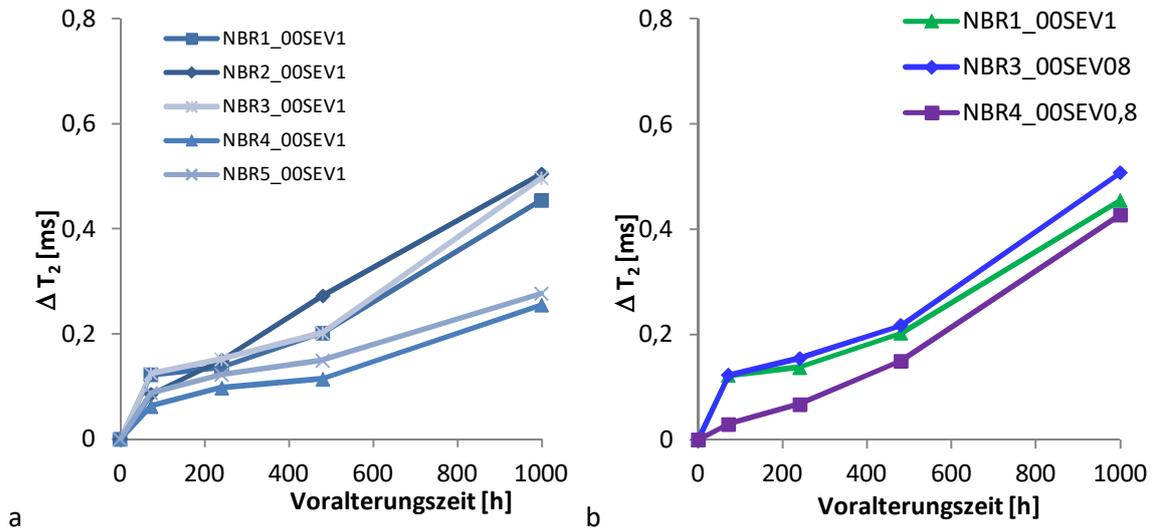


Abbildung 76: a ΔT_2 als Funktion der Voralterungszeit für Proben mit unterschiedlichem ACN-Gehalt und gleichen Schwefel- und CBS-Anteil
 b ΔT_2 als Funktion der Voralterungszeit für Proben mit unterschiedlichem ACN-Gehalt und gleichem Vernetzungsgrad.

Eine Abhängigkeit des ΔT_2 vom ACN-Gehalt konnte beispielsweise für eine Voralterungszeit von 480 Stunden Alterung beobachtet werden (Abbildung 76a). Zu diesem Zeitpunkt stieg der ΔT_2 -Wert für die Systeme des NBR 4 und NBR 5 weniger stark an als für die Systeme des NRR1 und NBR 3. Der NBR 2 zeigt hingegen den größten Anstieg des ΔT_2 nach 480 Stunden Alterung. Dies korreliert mit der mittels CL beobachteten geringeren Stabilität des NBR 2 gegenüber thermisch-oxidativer Alterung.

Zudem wurden Proben mit variierendem ACN-Gehalt und gleichem Vernetzungsgrad betrachtet. Die mit zunehmender Voralterungszeit abnehmenden T_2 -Werte bzw. ansteigende ΔT_2 -Werte weisen auch hier auf mögliche Nachvernetzungs- und / oder Oxidationsprozesse während der Voralterung hin. Eine Abhängigkeit des ΔT_2 -Wertes vom ACN-Gehalt konnte nicht beobachtet werden (Abbildung 76b). Dies korreliert mit den Ergebnissen aus den CL-Messungen. Auch dort wurde kein klarer Trend beobachtet, der eine Abhängigkeit der thermisch-oxidativen Alterung vom ACN-Gehalt bei gleichem Vernetzungsgrad gezeigt hätte.

Einfluss der Vernetzungsdichte – ungefüllte Systeme:

Für die untersuchten Proben von NBR 3 und 1 bei Variation der Vernetzungsdichte zeigen die Messungen, dass der T_2 -Wert mit zunehmender Voralterungszeit sinkt. Mögliche Gründe für dieses Verhalten sind die Erhöhung der Vernetzungsdichte und/oder die Carbonylbindung, die während der Voralterung im Wärmeschrank stattgefunden haben. Im Falle der ungefüllten Vulkanisate des NBR 3 zeigt die Abnahme des T_2 -Wertes bzw. der Anstieg von ΔT_2 , der Differenz der Messwerte nach der Voralterung zu denen der jeweiligen ungealterten Referenz, mit zunehmender Voralterungszeit einen gewissen Einfluss der Vernetzungsdichte (Abbildung 77a). Das System mit der höchsten Vernetzungsdichte (NBR3_00SEV1,3) zeigt den geringsten Anstieg von ΔT_2 nach 1000 Stunden Voralterung auf, was auf eine geringere Alterung hindeutet.

Für den NBR 1 ist ein stärkerer Anstieg von ΔT_2 für das am geringsten vernetzte System (NBR1_00SEV0,8) zu verzeichnen. Dieses Material zeigt nach einer Alterungszeit von 1000 Stunden weniger Kettenbeweglichkeit als die höher vernetzten Systeme (Abbildung 77b), was auf eine stärkere Alterung hinweist. Auch für die ungefüllten Proben des NBR 1 mit Variation der Vernetzungsdichte wurde eine Abhängigkeit von dieser bezüglich des Alterungsverhaltens mittels NMR aufgezeigt. Geringer vernetzte SEV-Systeme des NBR zeigen eine größere Alterung auf als stärker vernetzte Systeme. Die mittels NMR gezeigten Zusammenhänge zeigen den gleichen Trend, wie die Auswertung der t_{imax} -Werte aus den CL-Messungen zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte bei NBR 1 und NBR 3.

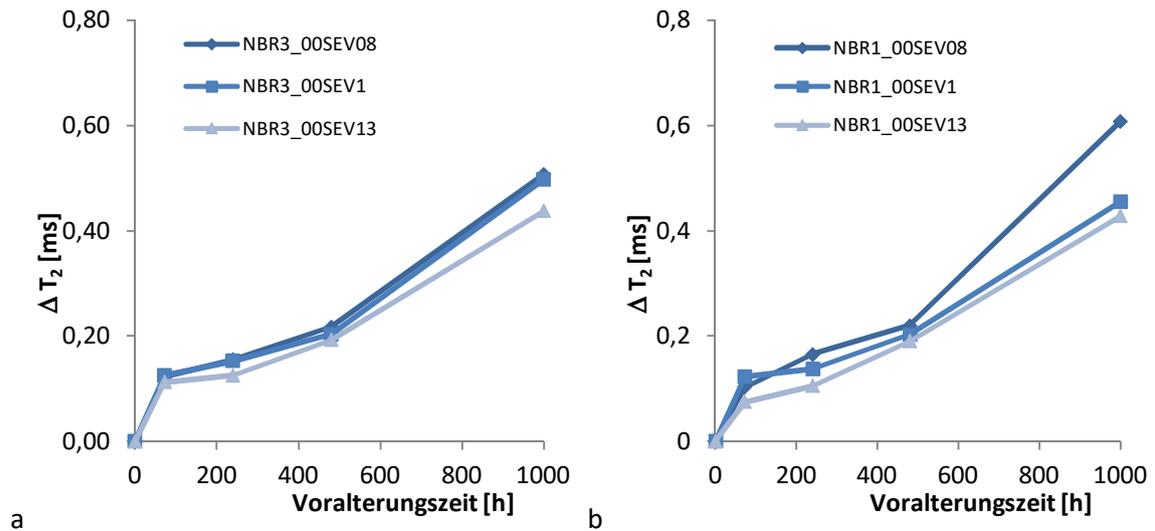


Abbildung 77: a ΔT_2 als Funktion der Voralterungszeit für NBR 3-Proben unterschiedlicher Vernetzungsdichte
 b ΔT_2 als Funktion der Voralterungszeit für NBR 1-Proben unterschiedlicher Vernetzungsdichte.

Gefüllte Systeme:

Auch für die ruß- und silicagefüllten Modellvulkanisate wurde eine Abnahme von T_2 mit steigender Voralterungszeit beobachtet. Dieses Verhalten weist auf eine Nachvernetzung oder Oxidation der Proben während der Voralterung hin. Der Einfluss des Rußgehalt auf den T_2 -Wert wird anhand des bezogenen T_2 -wertes ($T_{2 \text{ gefüllt}}/T_{2 \text{ ungefüllt}}$) prozentual in Abbildung 78a betrachtet.

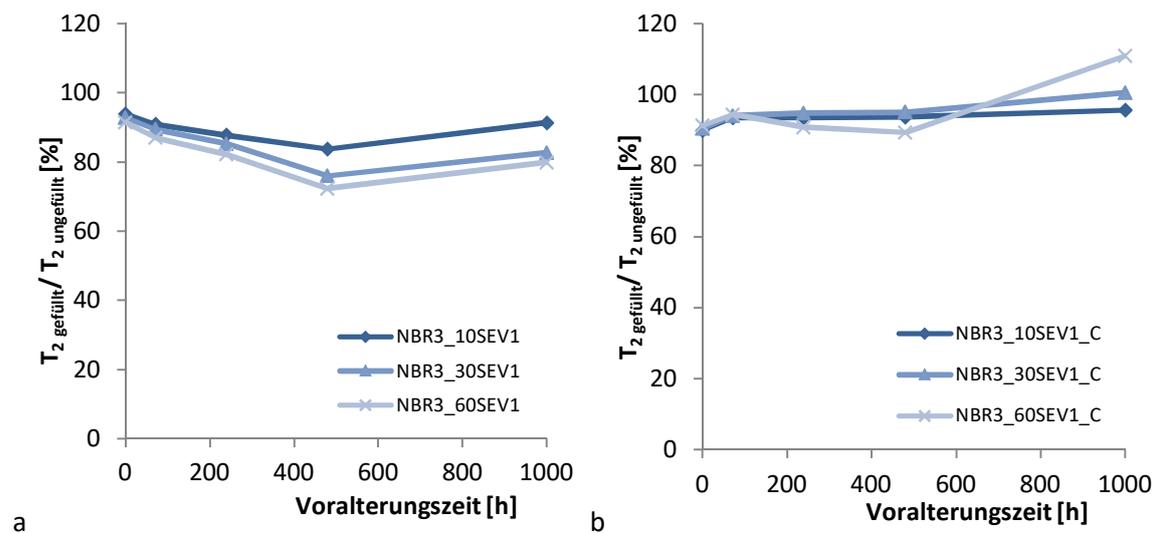


Abbildung 78: a Bezogener T_2 -Wert als Funktion der Voralterungszeit für NBR 3-Proben mit unterschiedlichen Füllgrad an Ruß.
 b Bezogener T_2 -Wert als Funktion der Voralterungszeit für NBR 3-Proben mit unterschiedlichen Füllgrad an Silica.

Die ungealterten Proben liegen für das ungefüllte wie die gefüllten Systeme auf dem gleichen Niveau. Dies zeigt, dass alle Proben auf die gleiche, mittlere Vernetzungsdichte eingestellt wurden. Bei höherem Füllgrad konnte bei den vorgealterten rußgefüllten Proben eine stärkere Abhängigkeit des T_2 -Wertes von der Alterungszeit beobachtet werden, was auf eine stärkere Nachvernetzung hinweist. Bei einer Voralterungszeit von 480 Stunden im Wärmeschrank ist beispielsweise die Nachvernetzung umso ausgeprägter, je mehr Ruß die Probe enthält. Die Ergebnisse der Gleichgewichtsquellungen und der CL-Messungen spiegeln diesem via NMR beobachtete Abhängigkeit vom Rußgehalt nicht wieder.

Für die Proben unter Variation des Silicagehalts wurde ebenfalls eine Abnahme des T_2 -Wertes mit zunehmender Alterungszeit beobachtet. Dies ist über den bezogenen T_2 -Wert in Abbildung 78b dargestellt, welcher zudem aufzeigt, dass für die silicagefüllten Proben größtenteils eine geringere Alterung als für die ungefüllte Referenz vorliegt. Dieser Trend unterstützt das via CL-Messungen und Quellungen gefundene Alterungsverhalten der silicagefüllten Proben des NBR 3. Die Ursache für dieses Verhalten kann wiederum eine Nachvernetzung oder Oxidation des Materials während der Alterung sein. Der Silicagehalt zeigt bei den für 1000 Stunden gealterten Proben einen Einfluss auf den T_2 -Wert. Bei geringerem Füllgrad konnte eine ausgeprägtere Versteifung des Material durch Erhöhung der Vernetzung und/oder Oxidation beobachtet werden.

4.2.5 TGA-Messungen – Einfluss der Voralterung

Es wurden thermogravimetrische Analysen an Proben des NBR 3 mit mittlerer Vernetzungsdichte durchgeführt, um darüber das Alterungsverhalten des Kautschuks näher charakterisieren zu können. Die Proben wurden zunächst für unterschiedliche Zeiten vorgealtert und anschließend unter isothermen Bedingungen bei 130 °C im Sauerstoffstrom einer TGA-Messung unterzogen. Um mit anderen Methoden wie der CL möglichst ähnliche Voraussetzungen zu schaffen, wurde die gleiche Probengeometrie verwandt. In Abbildung 79 ist die Massenzunahme bei ungefüllten Proben des NBR 3 mittlerer Vernetzungsdichte nach verschiedenen Voralterungszeiten dargestellt. Die dazugehörigen TGA-Kurven finden sich in Abbildung A25. Für Proben mit einer Voralterungszeit von 1000 Stunden wurde eine deutlich geringere Massenzunahme gemessen als für die Proben der übrigen untersuchten Voralterungszeiten. Dies deutet darauf hin, dass nach 1000 Stunden im Wärmeschrank eine erhebliche Voralterung stattgefunden hat. Mittels CL wurde ebenfalls nach 1000 Stunden Voralterung eine deutliche Schädigung des Materials festgestellt.

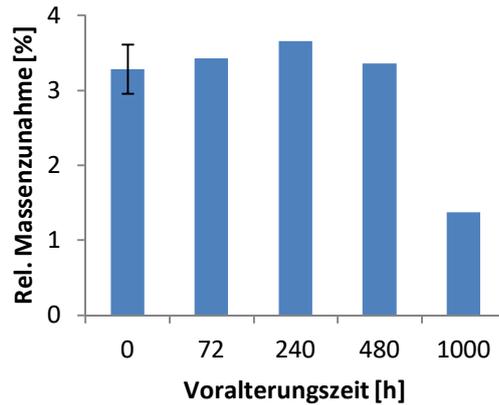


Abbildung 79: Relative Massenzunahme für Proben des NBR 3 nach unterschiedlich langer Voralterungszeit (Proben mit gleicher, mittlerer Vernetzungsdichte)

Einfluss des ACN-Gehalts – ungefüllte Systeme:

Es wurden isotherme TGA-Messungen bei 130 °C in Sauerstoffatmosphäre an Proben mit unterschiedlichem ACN-Gehalt und konstantem Schwefel- und CBS-Anteil durchgeführt. Für die Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil wurde eine Abhängigkeit bezüglich der Massenzunahme respektive der Sauerstoffaufnahme bei der thermisch-oxidativen Alterung in Sauerstoffatmosphäre bei 130 °C gefunden. Diese ist in Abbildung 80a dargestellt. Beim höchsten ACN-Gehalt bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil (NBR 5) wurde die geringste Massenzunahme gemessen, wohingegen beim niedrigsten ACN-Gehalt bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil (NBR 1) die höchste Massenzunahme aufgezeichnet wurde.

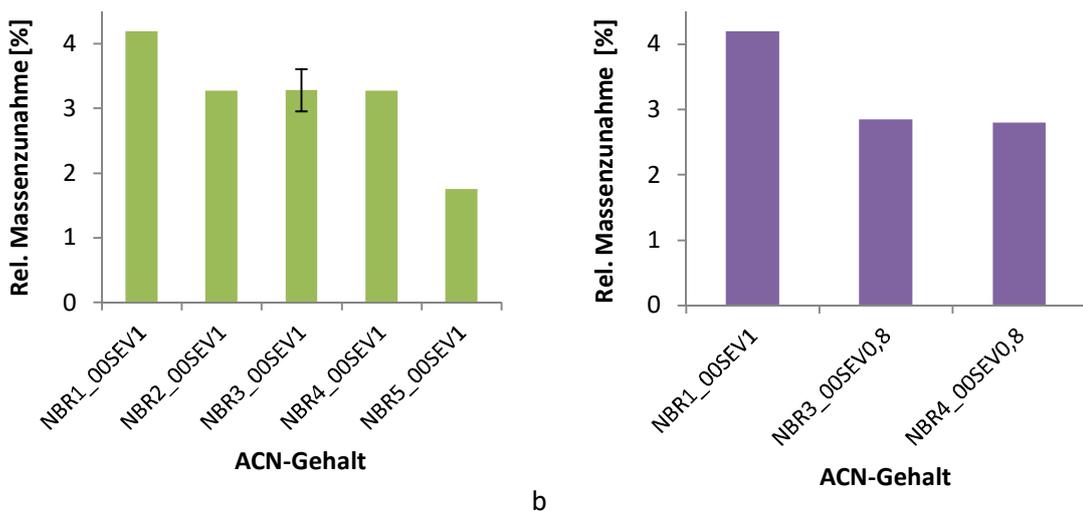


Abbildung 80: a Relative Massenzunahme für NBR 3-Proben mit unterschiedlichem ACN-Gehalt bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil
 b Relative Massenzunahme für NBR 3-Proben mit unterschiedlichem ACN-Gehalt bei gleichem Vernetzungsgrad.

Für die Abhängigkeit von ACN-Gehalt bei gleichem Vernetzungsgrad zeigt sich zumindest ein Trend für diesen Zusammenhang (Abbildung 80).

Einfluss der Vernetzungsdichte – ungefüllte Systeme:

Die Variation der Vernetzungsdichte des NBR 3 wurde ebenfalls mittels isothermer TGA-Messungen bei 130 °C betrachtet. Hierbei wurde keine klare Abhängigkeit der Massenzunahme von der Vernetzungsdichte gefunden, siehe Abbildung 81. Die gemessenen Unterschiede in der relativen Massenzunahme liegen für diesen Vergleich im Bereich der Messstreuung der Methode.

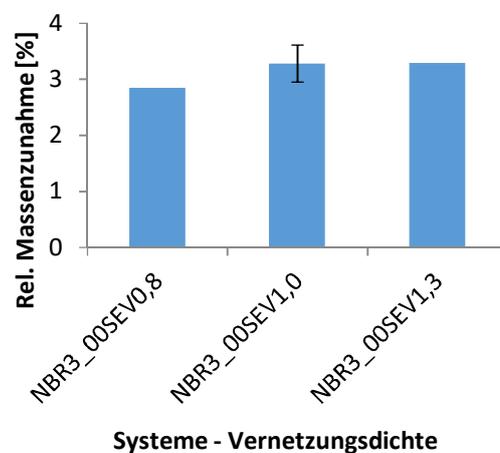


Abbildung 81: Relative Massenzunahme für ungealterte Proben des NBR 3 mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte.

Gefüllte Systeme:

An den rußgefüllten Proben wurden isotherme TGA-Messungen bei 150 °C in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, um so einen Vergleich zu den CL-Messungen zu ermöglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 82a dargestellt, die bezogenen Massenänderungen ($m_{\text{gefüllt}}/m_{\text{ungefüllt}}$) zeigt Abbildung 82b. Das ungefüllte Material hat im Gegensatz zu den mit Ruß gefüllten Materialien während der Messung mehr Sauerstoff aufgenommen. Mit zunehmendem Füllgrad sinkt das Aufnahmevermögen für Sauerstoff, was auf den sinkenden Polymeranteil im Compound zurückzuführen ist. Diesen Verdünnungseffekt zeigt Abbildung 82a.

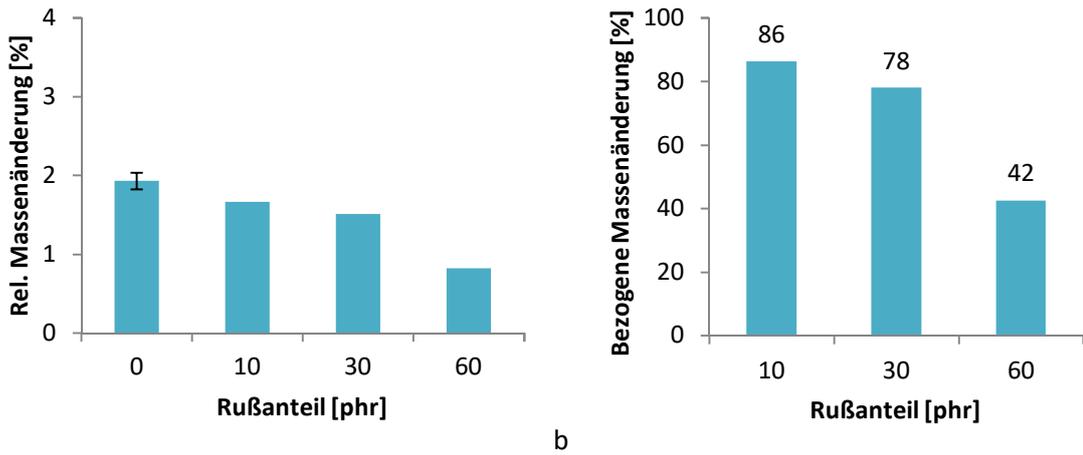


Abbildung 82: a Relative Massenänderung für NBR 3-Proben mit unterschiedlichem Rußgehalt.
 b Relative Massenänderung normiert auf den Kautschukanteil für NBR 3-Proben mit unterschiedlichem Rußgehalt.

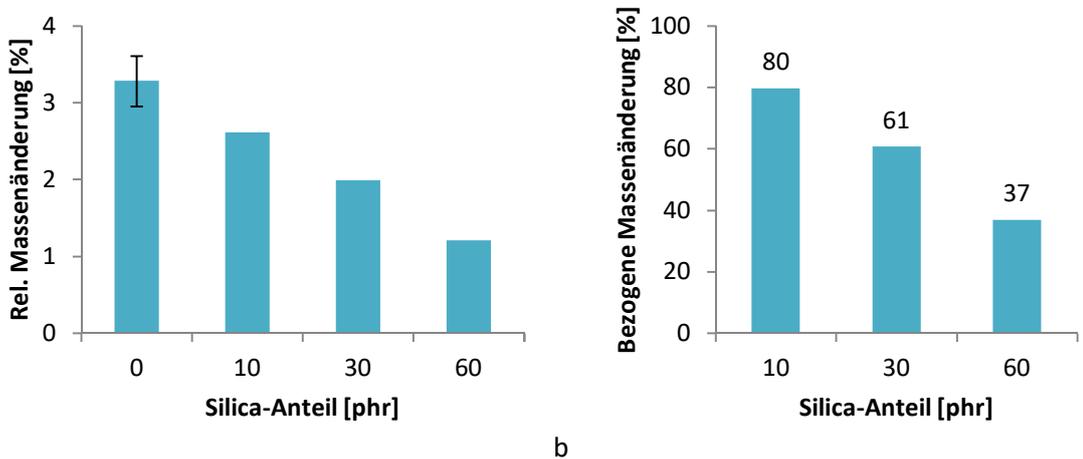


Abbildung 83: a Relative Massenänderung für NBR 3-Proben mit unterschiedlichem Silicagehalt.
 b Relative Massenänderung normiert auf den Kautschukanteil für NBR 3-Proben mit unterschiedlichem Silicagehalt.

Die bezogene Darstellung in Abbildung 82b gibt die geringere Sauerstoffdiffusion wieder, welche X. Yang ebenfalls beschreibt [85]. So nahm die mit 60 phr Ruß gefüllte Probe nur 42 % der Menge an Sauerstoff auf, welche von der ungefüllten Probe des NBR 3 aufgenommen wurde.

An den silicagefüllten Proben wurden die isotherme TGA-Messungen bei 130 °C in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 83a dargestellt, die bezogenen Massenänderungen zeigt Abbildung 83b. Es wurde festgestellt, dass mit zunehmendem Silicagehalt die Masse an aufgenommenem Sauerstoff abnimmt. Die bezogene Massenänderung zeigt ebenso Unterschiede zwischen den Füllgraden auf. Die geringere Sauerstoffaufnahme bei höheren Füllgraden korreliert mit der höheren Stabilität dieser

Materialien gegen thermisch-oxidative Alterung, welche mittels CL für ruß- und silicagefüllte Proben nach Alterung ermittelt wurde (vergleiche Kapitel 4.2.2).

4.2.6 Zugversuche – Einfluss der Voralterung

Um ihre die physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren, wurden die hergestellten Vulkanisate und die bei 100 °C vorgealterten Proben Zugdehnungsprüfungen unterzogen.

Einfluss des ACN-Gehalts – ungefüllte Systeme:

Die Zugfestigkeit zeigte bezüglich der Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil keinen einheitlichen Trend in Abhängigkeit von der Voralterungszeit (Abbildung 84a). Für den NBR 2 war hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften nach 1000 Stunden auch eine erhebliche Alterung des Materials festzustellen. Das Vulkanisat des NBR 2 zeigt die geringste Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung. Dies stimmt mit den mittels CL-Experimenten gemessenen Kennwerten überein.

Die Reißdehnung bzw. der Δ -Wert der Reißdehnung sinkt für die fünf Materialien mit zunehmender Zeit an thermisch-oxidativer Alterung ab (Abbildung 84b). Für Systeme gleichen Schwefel- und CBS-Anteils wurden mit steigendem ACN-Gehalt höhere Reißdehnungen gemessen. Diese Abhängigkeit blieb für die Materialien bei den meisten untersuchten Voralterungszeiten erhalten. Die größte Änderung der Δ Reißdehnung wurde nach 1000 Stunden für den NBR 5 beobachtet. Die Abhängigkeit des thermisch-oxidativen Alterungsverhaltens vom ACN-Gehalt des NBR bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil wurde für die Reißdehnung bestätigt.

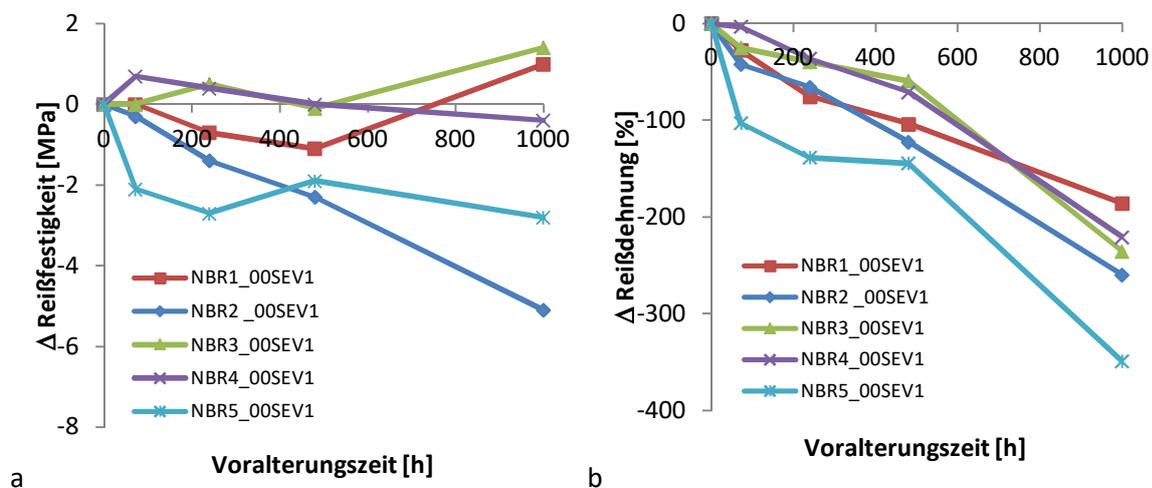


Abbildung 84: a Δ Reißfestigkeit als Funktion der Voralterungszeit für Proben variierenden ACN-Gehalts bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil
 b Δ Reißdehnung als Funktion der Voralterungszeit für Proben variierenden ACN-Gehalts bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil.

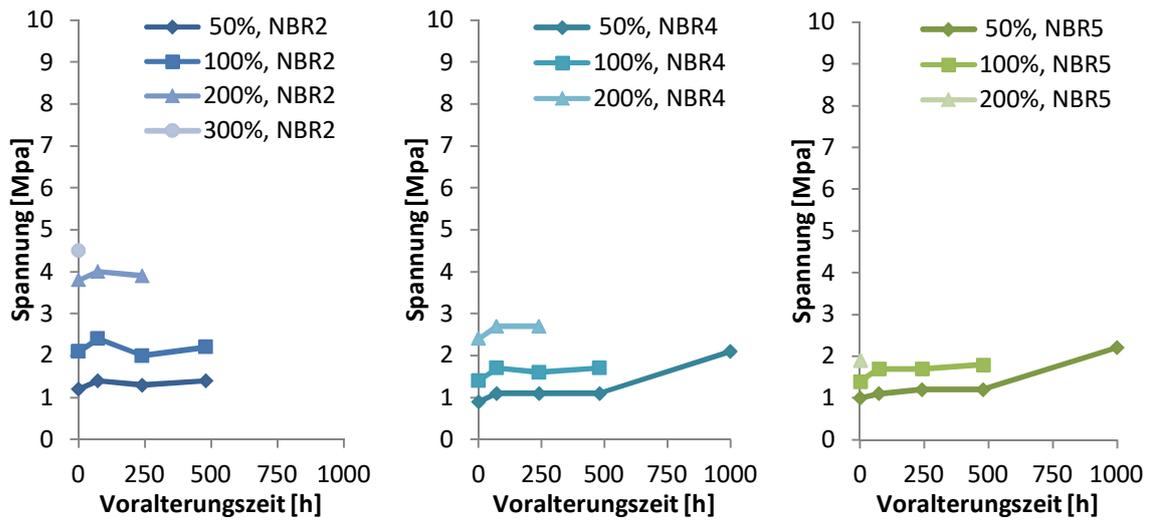


Abbildung 85: Spannung bei 50, 100, 200 und 300% Dehnung der Systeme unter Variation des ACN-Gehalts als Funktion der Voralterungszeit.

Für die Kautschuke NBR 2, NBR 4 und NBR 5 mit gleichen Schwefel- und CBS-Anteil hängen die Spannungswerte bei 50, 100, 200 und zum Teil 300% Dehnung von ihren ACN-Gehalten ab. Mit abnehmendem ACN-Gehalt konnten für die ungealterten Proben höhere Spannungswerte erhalten werden (Abbildung 85).

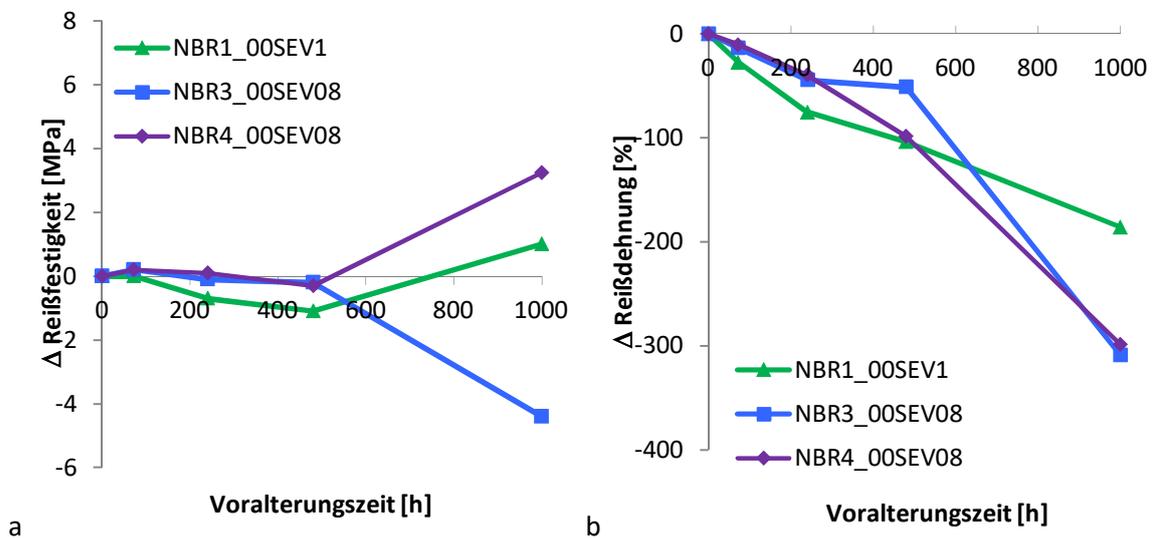


Abbildung 86: a Δ Reißfestigkeit als Funktion der Voralterungszeit für Proben variierenden ACN-Gehalts bei gleichem Vernetzungsgrad
 b Δ Reißdehnung als Funktion der Voralterungszeit für Proben variierenden ACN-Gehalts bei gleichem Vernetzungsgrad.

Außerdem wurden Zugversuche an Proben von NBR 1, NBR 3 und NBR 4 mit gleichem Vernetzungsgrad aber unterschiedlichem ACN-Gehalt durchgeführt. Für die Zugfestigkeit zeigte sich diesbezüglich keine einheitliche Abhängigkeit des Materials von der Voralterungszeit (Abbildung 86a). Die Reißdehnung bzw. der Δ -Wert der Reißdehnung sinkt für die untersuchten Materialien mit zunehmender Dauer der thermisch-oxidativen Alterung ab (Abbildung 86b). Bei zunehmendem ACN-Gehalt wurden steigende Reißdehnungen gemessen. Diese Abhängigkeit blieb für die Materialien bei den meisten untersuchten Voralterungszeiten erhalten. Nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden Voralterung konnten keine Zugversuche mehr an NBR 3 durchgeführt werden. Diese Probe zeigte die geringste Stabilität gegenüber thermisch oxidativer Alterung auf.

Für die Spannungswerten bei 50, 100, 200 und 300% Dehnung konnte für die drei Kautschuke variierenden ACN-Gehalts bei gleichem Vernetzungsgrad kein einheitlicher Trend gefunden werden (Abbildung A26).

Einfluss des Vernetzungssystems – ungefüllte Systeme:

Um den Einfluss des Vernetzungssystems zu untersuchen, wurden Proben von NBR 3 und IR mit EV-, SEV- und DCP-Systemen betrachtet. Abbildung 87 zeigt die Reißfestigkeit und die Reißdehnung für die verschiedenen Vernetzungssysteme. Die Reißfestigkeit der ungealterten DCP-Systeme liegt für beide Kautschuktypen auf dem gleichen Niveau, wohingegen die Reißdehnung bezüglich der schwefelvernetzten Vernetzung unterschiedliche Trends für die Kautschuktypen aufzeigt. Die schwefelvernetzten Systeme unterscheiden sich beim NBR 3 nicht bezüglich ihrer Reißfestigkeit und Reißdehnung voneinander. Für den IR hingegen zeigt das EV-System deutlich geringere Werte auf als das SEV-System.

Die vorgealterten Zugstäbe für das SEV- und das EV-System des NBR 3 zeigen ein ähnliches Verhalten. Es liegt kein eindeutiger Trend der Reißfestigkeit über die gesamte Voralterungszeit vor (Abbildung 88a). Die Reißdehnung bzw. der Δ -Wert der Reißdehnung sinken für das SEV- und das EV-System mit zunehmender Alterungszeit der Proben leicht, wobei beide Vernetzungssysteme ähnliche Werte aufweisen wie Abbildung 88b zeigt. Die Reißfestigkeit und Reißdehnung der DCP-Systeme sinkt nach thermisch-oxidativer Alterung ab. Der Abfall der Reißdehnung erklärt sich aus der in den Quellungsmessungen nachgewiesenen Nachvernetzung der Systeme.

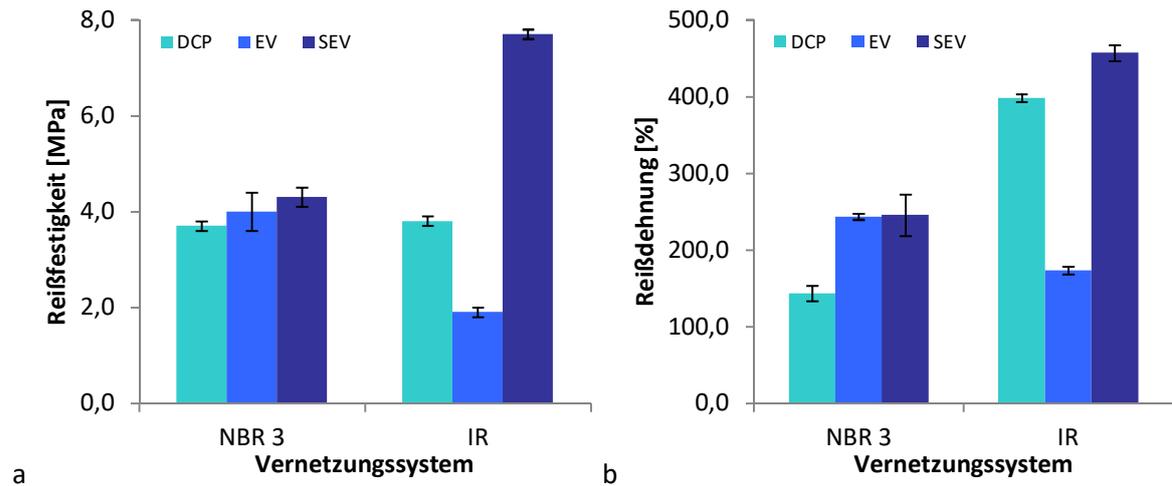


Abbildung 87: a Reißfestigkeit von ungealtertem NBR 3 und IR, Variation Vernetzungssystem
 b Reißdehnung von ungealtertem NBR 3 und IR, Variation Vernetzungssystem.

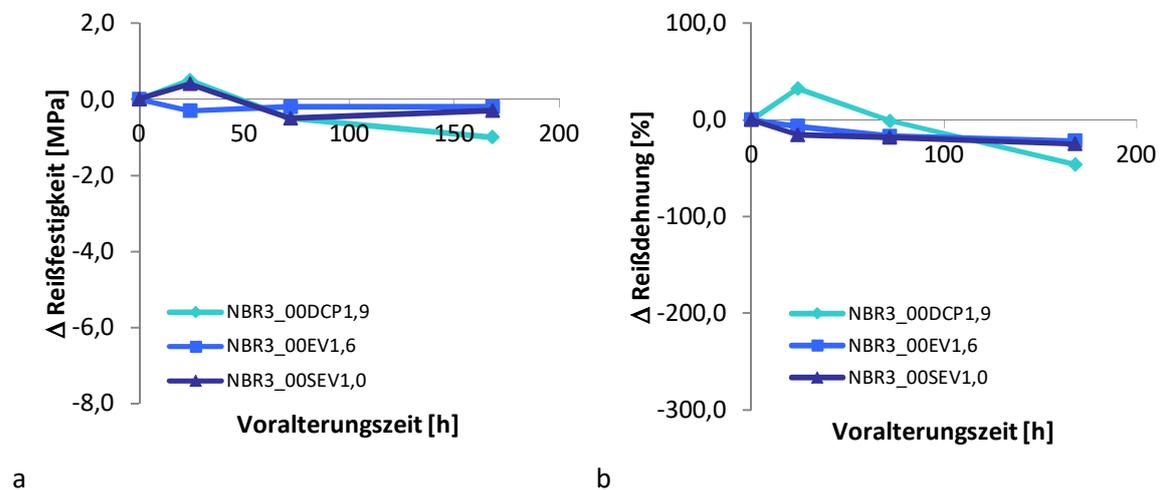


Abbildung 88: a Δ Reißfestigkeit für Proben des NBR 3 mit verschiedenen Vernetzungssystemen als Funktion der Voralterungszeit.
 b Δ Reißdehnung für Proben des NBR 3 mit verschiedenen Vernetzungssystemen als Funktion der Voralterungszeit.

Die für eine Woche gealterten Zugstäbe des IR zeigen für das EV-System nur einen leichten Abfall der Reißfestigkeit und der Reißdehnung. Für das SEV-System hingegen nehmen diese Größen bereits nach 24-stündiger Alterung stark ab. Nach 168 Stunden Alterung nähern sich die beiden Systeme aneinander an, wobei vor der Alterung das SEV-System deutlich höhere Werte in Reißfestigkeit und Reißdehnung aufzeigte. Dies spiegelt sich in dem deutlichen Unterschied der Δ -Werte zwischen SEV- und EV-System wider (Abbildung 89). Die höhere Beständigkeit des EV-Systems gegenüber thermisch-oxidativer Alterung hatten auch die Resultate der Gleichgewichtsquellungen und der CL-Messungen aufgezeigt. Geringere Nachvernetzung und

geringere Oxidation des EV-Systems führen zu besseren physikalischen Eigenschaften des Materials nach der Alterung im Umluftwärmeschrank bei 100 °C.

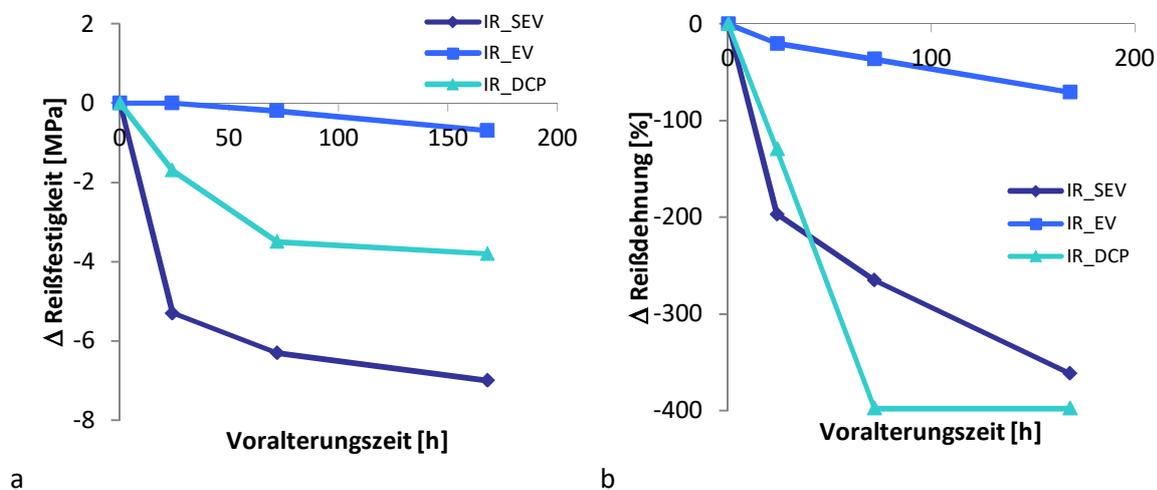


Abbildung 89: a Δ Reißfestigkeit für Proben des IR mit verschiedenen Vernetzungssystemen als Funktion der Voralterungszeit
 b Δ Reißdehnung für Proben des IR mit verschiedenen Vernetzungssystemen als Funktion der Voralterungszeit.

Das DCP-System zeigt eine starke Abnahme der Zugfestigkeit und Reißdehnung mit zunehmender Alterungszeit, bereits nach 72 Stunden sind die beiden Größen nicht mehr messbar. In den Untersuchungen wurde bereits die geringere Beständigkeit des peroxidisch vernetzten Systems verglichen mit den schwefelvernetzten Systemen aufgezeigt, welche auf eine Beschleunigung der Sauerstoffalterung durch die bei der Vulkanisation gebildeten Radikale aus einem Restgehalt des Peroxids zurückzuführen ist. Bei der Herstellung der Vulkanisate wurde eine Vulkanisationszeit von t_{90} verwendet. Über den Nachweis des Restgehalts an Peroxid wurde bereits in der Literatur berichtet. [83]

Einfluss der Vernetzungsdichte – ungefüllte Systeme:

Die ungefüllten Systeme des NBR 3 und des NBR 1 wurden bei jeweils drei unterschiedlichen Vernetzungsdichten ebenso mittels Zugdehnungsprüfungen untersucht. Für die Zugfestigkeit ergibt sich für die drei Systeme des NBR 3 bis zu einer Voralterungszeit von 480 Stunden bei 100 °C kein eindeutiger Trend. Im weiteren Verlauf bis zu einer Voralterungszeit von 1000 Stunden ist für das NBR3_00SEV1,3- und das NBR3_00SEV1,0-System ein leichter Anstieg der Zugfestigkeit zu verzeichnen. Einerseits kann dieses Verhalten auf Oberflächenrisse zurückgeführt werden. Andererseits beschreibt Coran *et al.* bei zunehmender Vernetzungsdichte zunächst ein Ansteigen der Reißfestigkeit bis zum Maximum gefolgt von einem Abfall der Reißfestigkeit [40]. Das System

NBR3_00SEV0,8 ist nach 1000 Stunden Voralterungszeit nicht mehr mittels Zugdehnungsprüfung analysierbar (Abbildung 90a). Somit war das niedriger vernetzte NBR3_00SEV0,8 nach 1000 h stärker gealtert als die anderen beiden Systeme. Die Reißdehnung sinkt für alle drei Systeme mit zunehmender thermisch-oxidativer Alterung ab, wobei eine geringere Abnahme für höhere Vernetzungsdichten gemessen werden konnte. Die dazugehörigen Δ -Werte der Reißdehnung sind in Abbildung 90b für verschiedene Voralterungszeiten dargestellt.

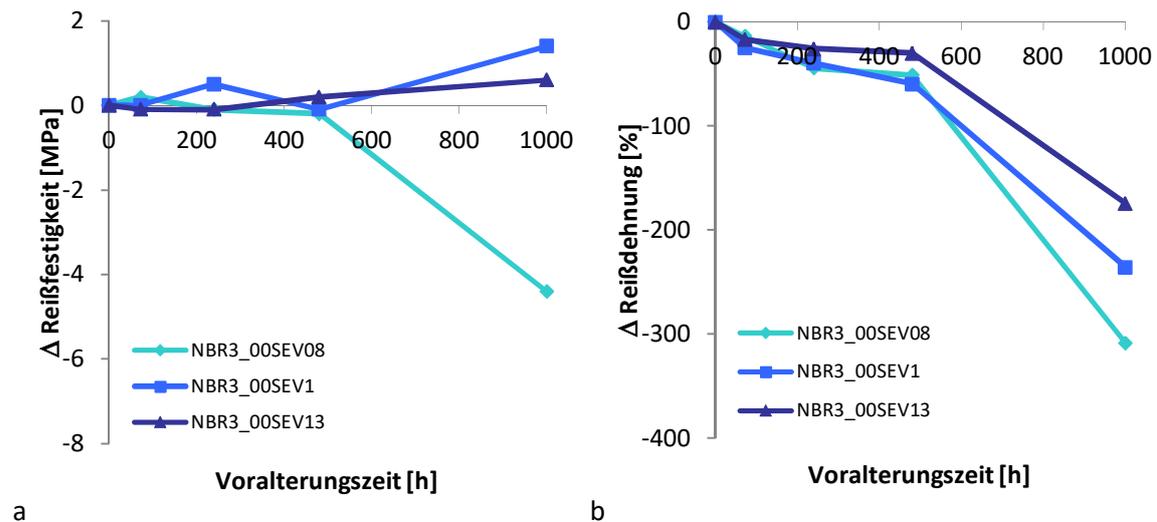


Abbildung 90: a Δ Reißfestigkeit für Proben des NBR 3 mit verschiedenen Vernetzungsdichten bei gleicher Vernetzungsstruktur (SEV) als Funktion der Voralterungszeit.
b Δ Reißdehnung für Proben des NBR 3 mit verschiedenen Vernetzungsdichten bei gleicher Vernetzungsstruktur (SEV) als Funktion der Voralterungszeit.

Das Verhalten der Reißdehnung korreliert mit der mittels CL-Messungen, NMR-spektroskopischen Messungen und Gleichgewichtsquellung gemessenen Änderung der Vernetzungsdichte bzw. Oxidation der Proben. Alle drei Materialien sind nach 1000 Stunden Wärmebehandlung deutlich gealtert, wobei das System des NBR 3 mit der geringsten Vernetzungsdichte am stärksten geschädigt wurde.

Die Zugfestigkeit der drei Systeme des NBR 1 sinkt bis zu einer Voralterungszeit von 480 Stunden. Zu einer höheren Alterungszeit von 1000 Stunden verfolgt sie keinen eindeutigen Trend. Für das mittlere und das höher vernetzte System ist ein Anstieg der Zugfestigkeit zu verzeichnen. Die Zugfestigkeit für das geringer vernetzte System fällt hingegen nach 480 Stunden Voralterung weiter ab und ist nach 1000 Stunden nicht mehr mittels Zugdehnungsprüfung analysierbar (Abbildung 91a). Somit war auch für den NBR 1 ebenfalls das niedriger vernetzte NBR1_00SEV0,8-System nach 1000 Stunden stärker gealtert als die anderen beiden Systeme. Auch die Reißdehnung sinkt für alle drei Systeme des NBR 1 nach thermisch-oxidativer Alterung ab,

wobei ein kleiner Abfall bei höheren Vernetzungsdichten gemessen werden konnte (Abbildung 91b). Für den NBR 1 sind ebenfalls alle drei Materialien nach 1000 Stunden deutlich gealtert, wobei das System mit der geringsten Vernetzungsdichte auch hier am stärksten geschädigt wurde.

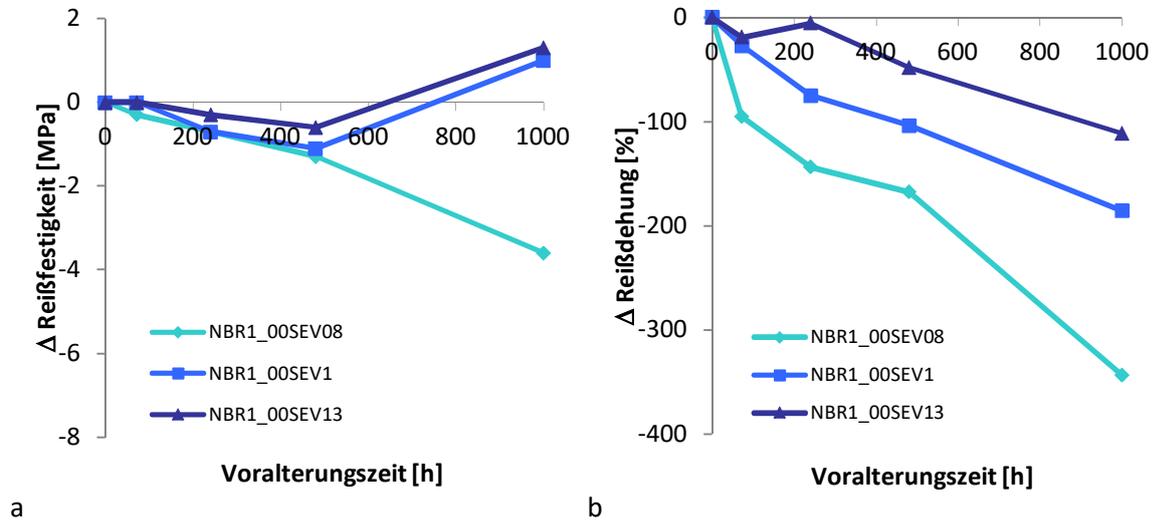


Abbildung 91: a) Δ Reißfestigkeit für Proben des NBR 1 mit verschiedenen Vernetzungsdichten bei gleicher Vernetzungsstruktur (SEV) als Funktion der Voralterungszeit.
 b) Δ Reißdehnung für Proben des NBR 1 mit verschiedenen Vernetzungsdichten bei gleicher Vernetzungsstruktur (SEV) als Funktion der Voralterungszeit.

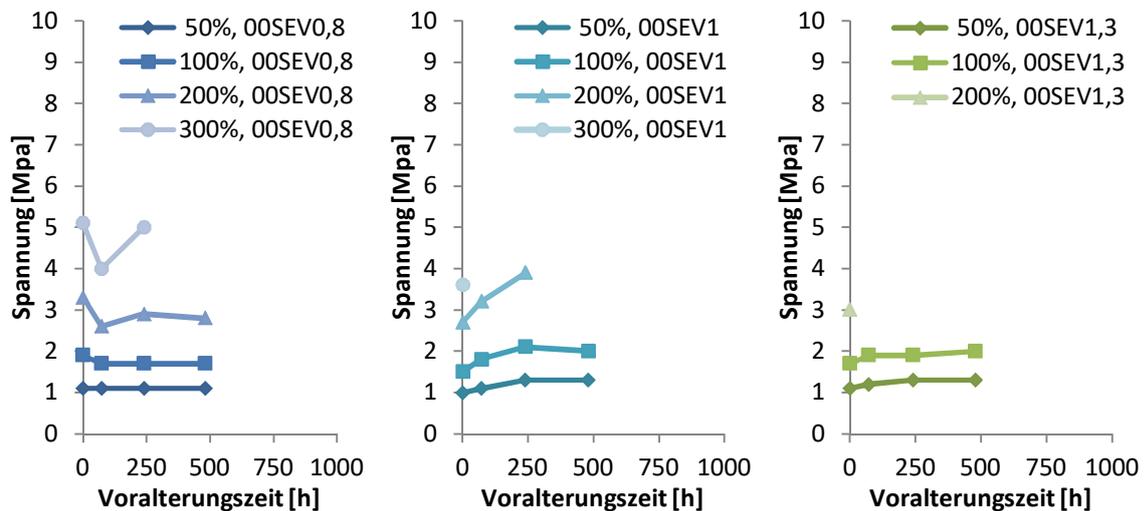


Abbildung 92: Spannung bei 50, 100, 200 und 300% Dehnung der ungefüllten NBR 3 Systeme unterschiedlicher Vernetzungsdichten bei gleicher Vernetzungsstruktur (SEV) als Funktion der Voralterungszeit.

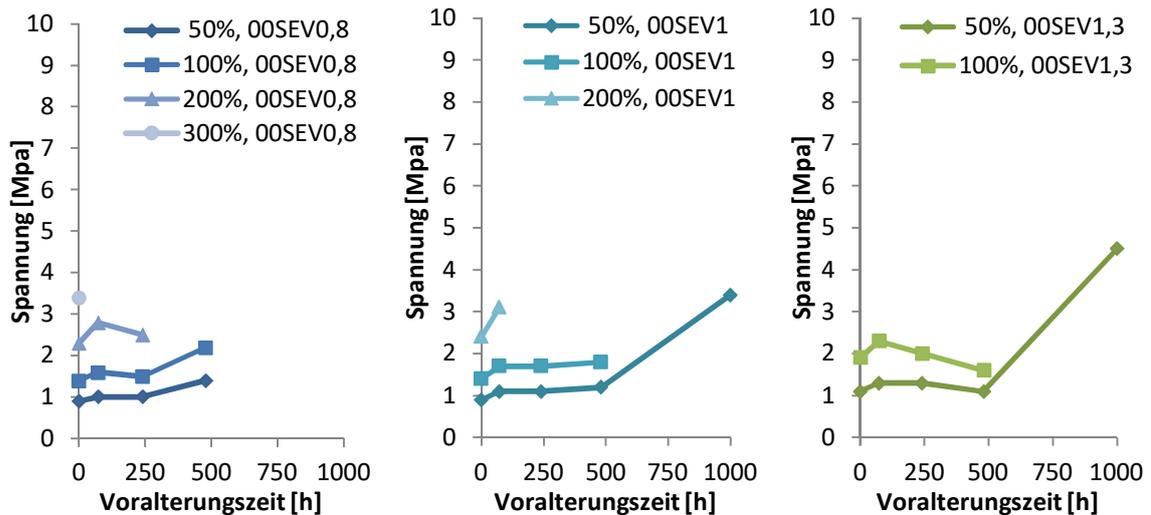


Abbildung 93: Spannung bei 50, 100, 200 und 300% Dehnung der ungefüllten NBR 1 Systeme unterschiedlicher Vernetzungsdichte bei gleicher Vernetzungsstruktur (SEV) als Funktion der Voralterungszeit.

Sowohl bei der Reißdehnung als auch bei der Betrachtung der Spannungswerte (50, 100, 200 und 300% Dehnung) des NBR 3 wird deutlich, dass mit geringerer Vernetzungsdichte höhere Dehnungen bzw. Spannungswerte erreicht werden konnten (Abbildung 92). Auch für die Systeme des NBR 1 konnte dieses Verhalten beobachtet werden (Abbildung 93).

Gefüllte Systeme:

Die physikalischen Eigenschaften rußgefüllter Proben wurden charakterisiert und die dabei gewonnenen Ergebnisse werden nachfolgend diskutiert. Für die Zugfestigkeit zeigen die drei Systeme bis zu einer Voralterungszeit von 480 Stunden einen vergleichbaren, abfallenden Trend für die auf das ungefüllte System bezogenen Werte (Abbildung 94a). Je höher der Füllstoffanteil ist, desto höhere Zugfestigkeiten werden bei gleicher Vernetzungsdichte und -struktur erreicht. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen. Die Zugfestigkeit geht bei den rußgefüllten Proben nicht alleinig auf das Polymer, sondern auch auf den Füllstoff und das Füllstoff-Füllstoff-Netzwerk zurück.

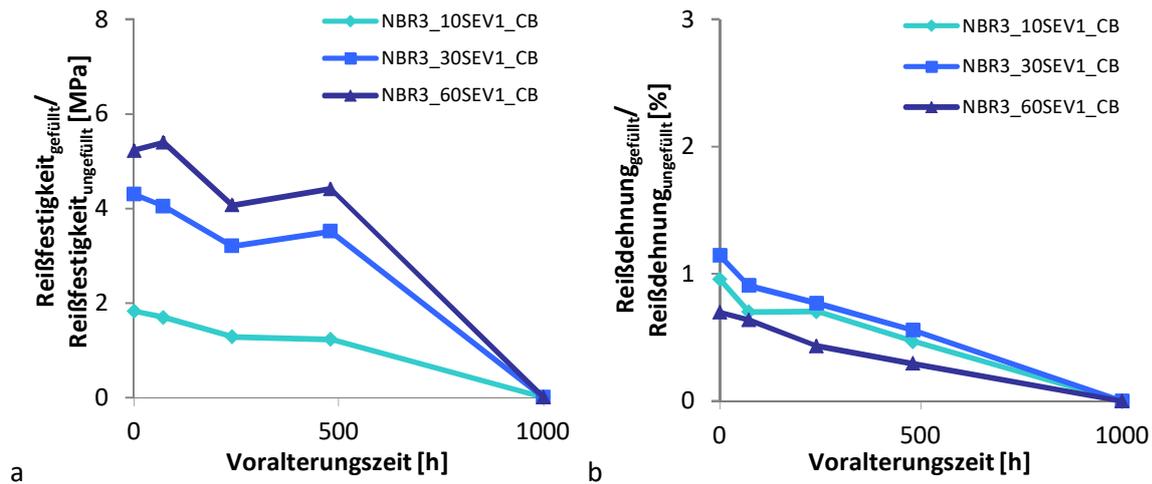


Abbildung 94: a Reißfestigkeit_{gefüllt}/Reißfestigkeit_{ungefüllt} als Funktion der Voralterungszeit für Proben der rußgefüllten Systeme des NBR 3
 b Reißdehnung_{gefüllt}/Reißdehnung_{ungefüllt} als Funktion der Voralterungszeit für Proben der rußgefüllten Systeme des NBR 3.

Die Reißdehnung nimmt für alle drei Füllgrade nach der thermisch-oxidativen Alterung mit zunehmender Voralterungszeit ab, wobei kleinere Reißdehnungen für das System NBR3_60SEV1,0 gemessen wurden als für die anderen beiden geringer gefüllten Systeme. Der Abfall der Reißdehnung bezogen auf das ungefüllte System des NBR 3 zeigt eine Abhängigkeit vom Rußanteil (Abbildung 94b). Je höher der Rußanteil, desto geringer der Abfall der Reißdehnung nach Alterung. Nach 1000 Stunden waren alle drei Systeme nicht mehr mittels Zugdehnungsprüfung analysierbar. Der Einfluss des Rußes auf die verschiedenen Messgrößen und Messmethoden (Zugversuch, CL, Quellungen, NMR) erschwert es Zusammenhänge zwischen diesen und dem Alterungsverhalten der rußgefüllten Proben herauszustellen.

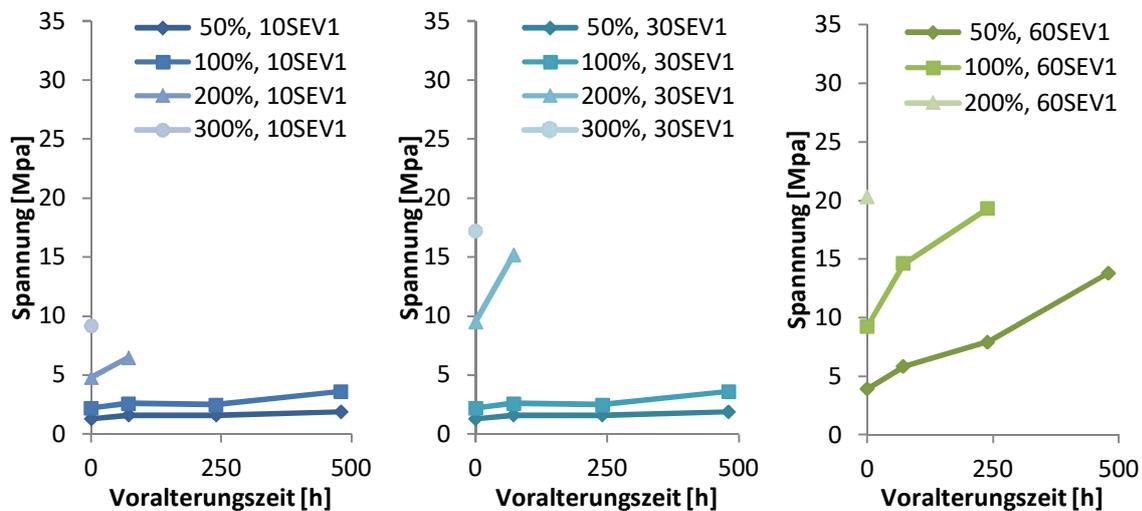


Abbildung 95: Spannung bei 50, 100, 200 und 300% Dehnung der rußgefüllten Systeme des NBR 3 als Funktion der Voralterungszeit.

Die mit unterschiedlichen Anteilen an Silica gefüllten Proben wurden ebenfalls mittels Zugdehnungsprüfungen untersucht. Mit zunehmender Voralterungszeit wird eine Abnahme der Reißfestigkeit beobachtet, die umso deutlicher ausfällt, je höher der Füllgrad der untersuchten Probe ist (Abbildung 96a). Außerdem zeigt sich je größer der Füllstoffanteil im Material ist, dass die Absolutwerte der Zugfestigkeit umso höher liegen und der Abfall der Zugfestigkeit nach der Alterung höher ausfällt.

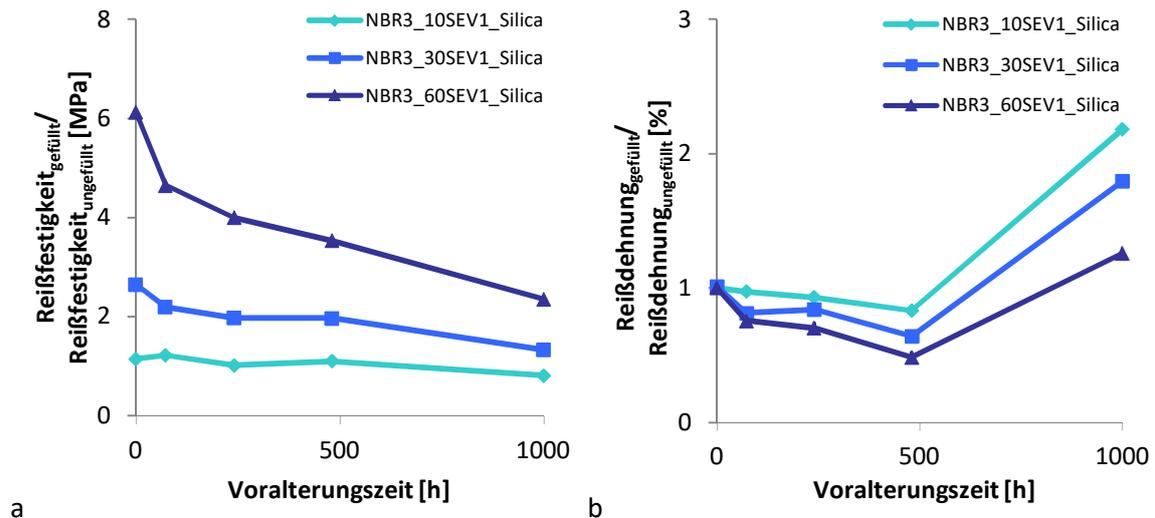


Abbildung 96: a Reißfestigkeit_{gefüllt}/Reißfestigkeit_{ungefüllt} als Funktion der Voralterungszeit für Proben der silicagefüllten Systeme des NBR3
b Reißdehnung_{gefüllt}/Reißdehnung_{ungefüllt} als Funktion der Voralterungszeit für Proben der silicagefüllten Systeme des NBR3.

Die Werte für die Reißdehnung sinken für die Proben aller drei Füllgrade nach der thermisch-oxidativen Alterung ab, wobei nach 1000 Stunden ein kleinerer Wert für das System mit 60 phr Silica gemessen wurden als für die anderen beiden, geringer gefüllten Systeme. Die auf die Reißdehnung der ungefüllten Proben bezogenen Werte steigen nach 1000 Stunden an, da das ungefüllte System zu diesem Zeitpunkt bereits stärker geschädigt war. Der Abfall der Reißdehnung nach 72 bis 480 Stunden Voralterung fällt für geringer gefüllte Silica-Systemen kleiner aus als für höher gefüllte (Abbildung 96b). Im Gegensatz zu den mit Ruß gefüllten Proben waren nach 1000 Stunden alle drei Systeme noch mittels Zugdehnungsprüfung analysierbar. Das Verhalten entspricht der mittels NMR- und Quellungsexperimenten nachgewiesenen Änderung der Vernetzungsdichte.

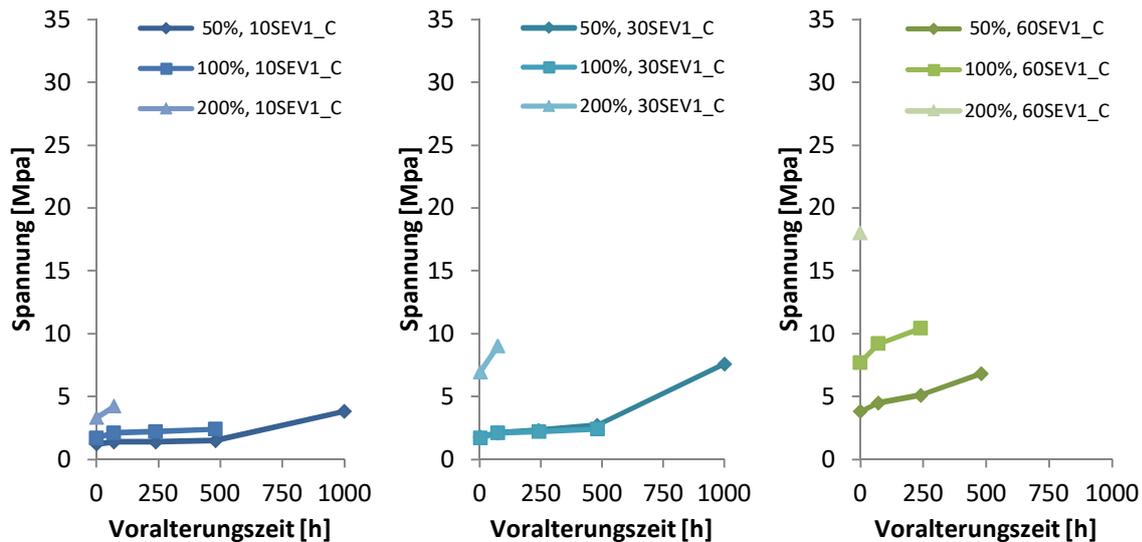


Abbildung 97: Spannung bei 50, 100 und 200 % Dehnung der silicagefüllten Systeme des NBR3 als Funktion der Voralterungszeit.

Bei der Betrachtung der Spannungswerte bei 50, 100 und 200% Dehnung zeigt sich neben der bekannten Abhängigkeit vom Silicagehalt, dass bei höherem Silica-Anteil der Spannungswert über die Alterung stärker ansteigt (Abbildung 97). Diese Beobachtung konnte somit sowohl bei ruß- als auch bei silicagefüllten Proben nach der Voralterungs im Wärmeschrank gemacht werden.

4.2.7 Micro-IRHD – Einfluss der Voralterung

Darüber hinaus wurden mIRHD-Messungen an den verschiedenen vorgealterten Proben durchgeführt. Es wurden Materialien variierenden ACN-Gehalts bei gleichem CBS- und Schwefelanteil, variierender Vernetzungsdichte sowie Art des Füllstoffs und Füllstoffgehalts untersucht.

Einfluss des ACN-Gehalts – ungefüllte Systeme:

Für alle Materialien zur Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Schwefel- und CBS-Anteil war nach 72 Stunden Voralterung zunächst eine größere Härte als für die ungealterten Materialien festzustellen. Über einen breiten Bereich für die Voralterungszeit zeigt sich keine Abhängigkeit der Härte vom ACN-Gehalt bei gleichem Schwefel und CBS-Gehalt. Für Proben, welche für 1000 Stunden vorgealtert wurden, wurden größere Unterschiede für die fünf Materialien gefunden (Abbildung 98a). Durch die geringe Stabilität des NBR 2 gegenüber thermisch-oxidativer Alterung verfügt dieses System nach 1000 Stunden über die größte Härte bzw. den höchsten Δ mIRHD. Die geringste Zunahme in der Härte war für den NBR 4 und den NBR 5 zu finden. Hierbei handelt es sich um die beiden Kautschuke mit dem höchsten ACN-Gehalt. Die via CL und NMR

gefundenen Korrelation zwischen Alterungsverhalten und ACN-Gehalt bestätigt sich somit auch für die physikalischen Eigenschaften der Modellvulkanisate.

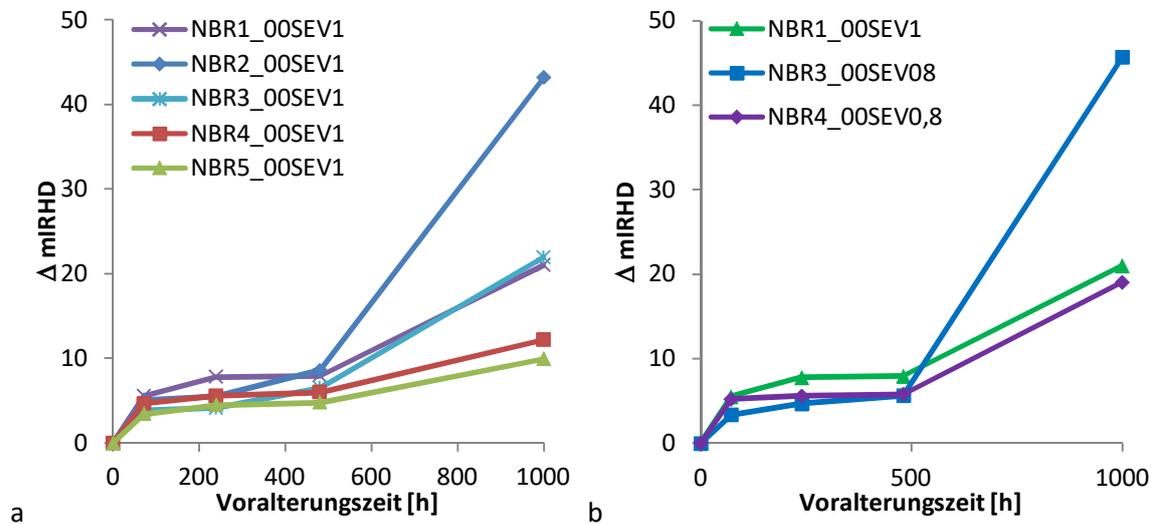


Abbildung 98: a $\Delta mIRHD$ der Systeme unter Variation des ACN-Gehalts (ungefüllte Systeme) als Funktion der Voralterungszeit
 b $\Delta mIRHD$ der Systeme unter Variation des ACN-Gehalts (ungefüllte Systeme) als Funktion der Voralterungszeit bei gleichem Vernetzungsgrad.

Es wurde außerdem eine Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Vernetzungsgrad untersucht. Die Voralterung bewirkt eine eine größere Härte gegenüber den Ausgangsmaterialien. Dabei ließ sich keine Abhängigkeit der Härte vom ACN-Gehalt bei gleichem Vernetzungsgrad der NBR-Typen feststellen. Nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden wurde die größte Zunahme der Härte beim NBR 3 gefunden (Abbildung 98b). Dieses Verhalten stimmt mit den Ergebnissen aus dem Zugversuch überein.

Einfluss der Vernetzungsdichte – ungefüllte Systeme:

Für den NBR 3 zeigt sich hierbei eine Abhängigkeit der Härte ($mIRHD$) von der Vernetzungsdichte bis zu einer Voralterungszeit von 480 Stunden. Das System NBR3_00SEV0,8, welches am niedrigsten vernetzt ist weist die geringste Härte auf. Nach 1000 Stunden zeigt das am geringsten vernetzte System die größte Härte bzw. den höchsten Anstieg des $\Delta mIRHD$ im Vergleich zu den anderen beiden Systemen, wobei die anderen beiden einen ähnlich niedrigeren Wert aufweisen (Abbildung 99a).

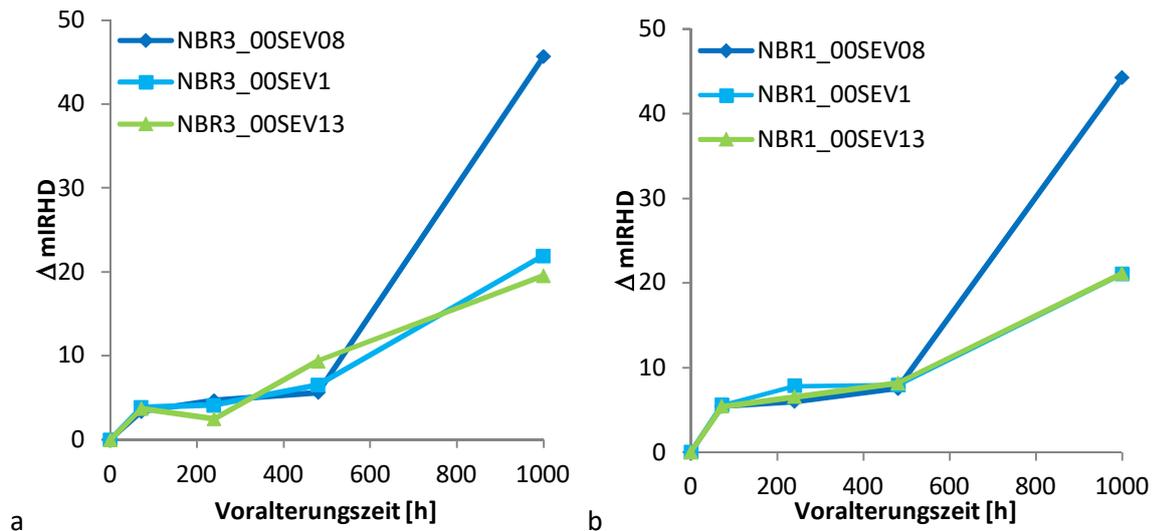


Abbildung 99: a Δ mIRHD der ungefüllten NBR 3 Systeme als Funktion der Voralterungszeit.
 b Δ mIRHD der ungefüllten NBR 1 Systeme als Funktion der Voralterungszeit.

Für die Variation der Vernetzungsdichte des NBR 1 wurde dieser Trend für die mIRHD ebenfalls beobachtet. Das niedrig vernetzte System zeigte nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden auf Grund seiner geringeren Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung eine deutlich höhere Härte des Materials. Die dazugehörigen Δ -Werte sind in Abbildung 99b dargestellt. Das Alterungsverhalten von NBR 1 zeigt bezüglich der Härte die gleichen Trends auf wie Zugversuch und NMR. Die via NMR gefundene Nachvernetzung bzw. Oxidation beeinflusst die physikalischen Eigenschaften nach der Alterung, wobei die stärkste Schädigung des Materials bei geringer Vernetzungsdichte nach 1000 Stunden vorliegt.

Gefüllte Systeme:

An den Proben des NBR 3 mit variierendem Füllstoffgehalt an Ruß (N550) und Silica (Coupsil) wurden ebenfalls mIRHD-Messungen durchgeführt. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Härte vom Füllgrad, wobei die Härte mit zunehmendem Füllgrad ansteigt. Nach einer Alterungszeit von 1000 Stunden konnte für alle drei rußgefüllten Systeme ein ähnlich hoher Wert für die Härte beobachtet werden. In Abbildung 100a sind die auf die ungefüllten Proben bezogenen Werte dargestellt.

Die für silicagefüllte Systeme weist die Härte nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden unterschiedliche Werte auf, im Gegensatz zu dem Verhalten der rußgefüllten Proben. (Abbildung 100b). Mittels der mIRHD-Messungen konnte somit ebenfalls gezeigt werden, dass nach 1000 Stunden bei 100 °C im Wärmeschrank die mit Silica gefüllten Proben eine höhere Stabilität gegenüber der thermisch-oxidativen Alterung zeigen als die mit Ruß gefüllten Proben. Die bessere

Alterungsbeständigkeit der mit Silica gefüllten Proben des NBR 3 bestätigen die via Zugversuch und CL erhaltenen Resultate. Bei den silicagefüllten System schritt die thermisch-oxidative Alterung langsamer voran und die physikalischen Eigenschaften blieben länger erhalten.

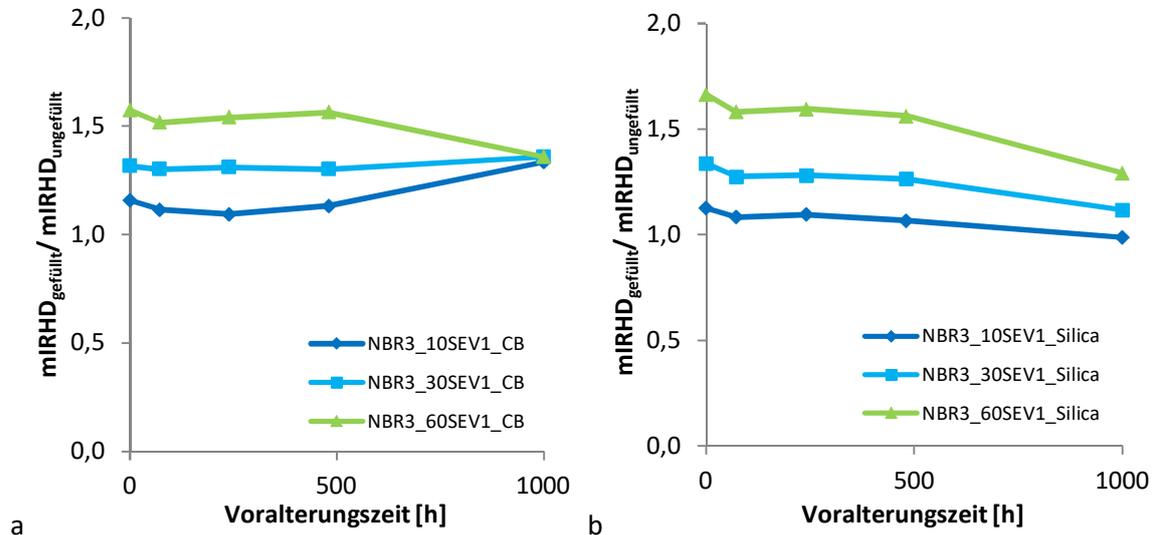


Abbildung 100: a Bezogene Werte mIRHD der rußgefüllten Systeme NBR 3 als Funktion der Voralterungszeit
 b Bezogene Werte mIRHD der silicagefüllten Systeme NBR 3 als Funktion der Voralterungszeit

4.2.8 Permeation – Einfluss der Voralterung

Zur weiteren Untersuchung des thermisch-oxidativen Alterungsverhalten von NBR 3 wurden in Hinblick auf die diffusionslimitierte Oxidation (DLO-Effekt) Permeationsmessungen durchgeführt. Hierbei wurde sowohl die Gasdurchlässigkeit von Stickstoff als auch die von Sauerstoff an ungealterten und an für 240 Stunden vorgealterten Proben für verschiedene Temperaturen untersucht. Es zeigte sich eine Abhängigkeit des Permeationskoeffizienten P von der Temperatur und vom Prüfgas (Abbildung 101a). Mit zunehmender Prüftemperatur steigen die Werte für den Permeationskoeffizienten an. Die Werte für die Messungen in Sauerstoffatmosphäre liegen bei allen Temperaturen oberhalb von denen für die Messungen in Stickstoffatmosphäre. Ein Einfluss der Voralterungszeit konnte anhand der geprüften Proben nicht beobachtet werden. Werden die Permeationskoeffizienten für die Sauerstoffatmosphäre auf die Koeffizienten für die Stickstoffatmosphäre normiert, so zeigt sich ebenfalls keine Abhängigkeit von der Voralterungszeit. Darauf basierend lassen sich keine Rückschlüsse auf den Sauerstoffverbrauch und den DLO-Effekt ziehen. Bei der Prüftemperatur von 130 °C (als Vergleichstemperatur zu CL- und isothermen TGA-Messungen) liegen die normierten Permeationskoeffizienten für die Voralterungszeiten von 0 und 240 Stunden auf dem gleichen Niveau (Abbildung 101b).

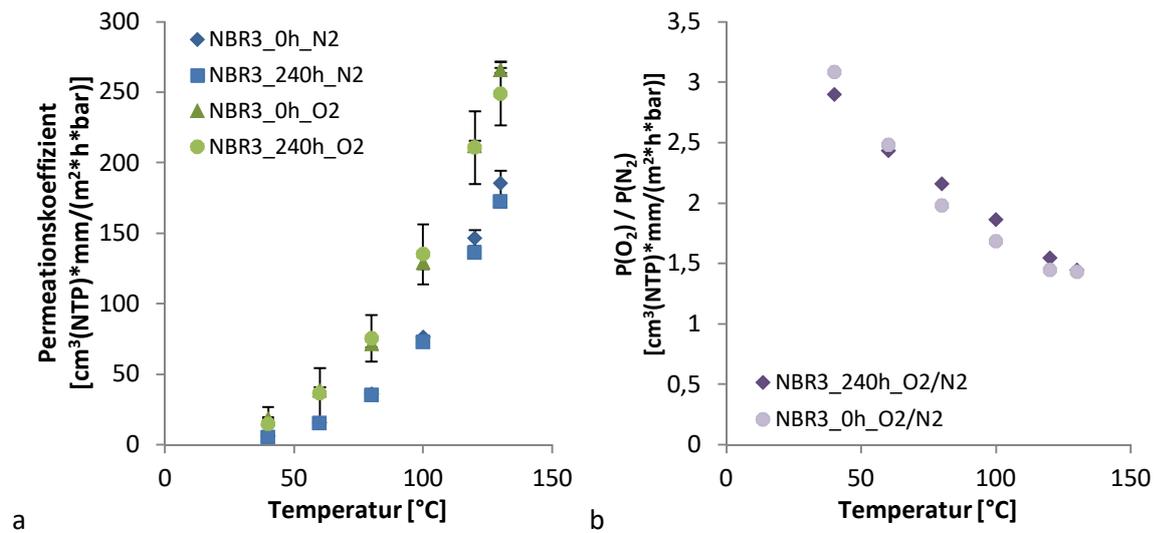


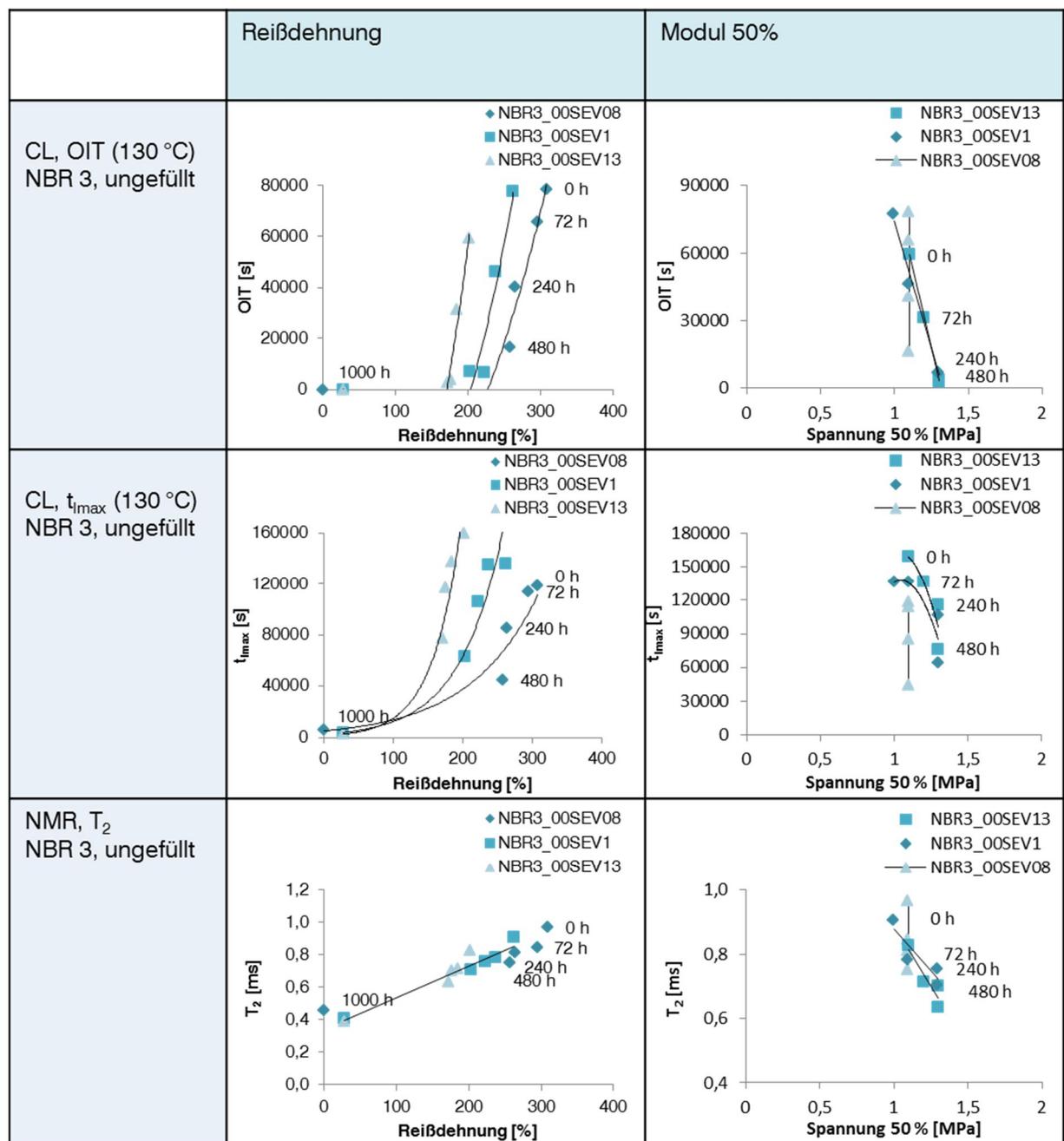
Abbildung 101: a Permeationkoeffizient als Funktion der Temperatur für Messungen unter N_2 und O_2 für Probe nach 0 und 240 h Voralterungszeit (NBR 3).
 b Normierter Permeationkoeffizient als Funktion der Temperatur für Messungen unter N_2 und O_2 für Probe nach 0 und 240 h Voralterungszeit (NBR 3).

Proben höherer Alterungszeiten wurden nicht Permeationsmessungen unterzogen, da die Rissbildung stark gealterter Materialien zu Fehlmessungen führen kann.

4.3 Korrelation von chemischer Analytik und physikalischen Messungen

Mit den vorgestellten Ergebnissen wurden Betrachtungen zur Korrelation der Resultate aus chemisch analytischen Verfahren mit denen aus und physikalischen Messungen angestellt. Eine Beschreibung physikalischer Messdaten über analytische Methoden, welche den Oxidationsgrad beschreiben, stellt die Basis für Lebensdauervorhersagen dar. Diese können zu einer Verkürzung von Messzeiten führen und somit ökonomisch sinnvoll und effizienzsteigernd sein.

Übersicht 1: Korrelation von Daten, die aus CL- und NMR-Experimenten gewonnen wurden, mit physikalischen Kennwerten ungefüllter Proben.



Aus der chemischen Analytik wurden die Werte des OIT und des t_{imax} , erhalten, wozu CL-Experimente durchgeführt wurden, außerdem der T_2 -Wert, welcher mittels NMR-Spektroskopie bestimmt wurde herangezogen. Als physikalische Messwerte werden die Reißdehnung und der Spannungswert bei 50 % Dehnung betrachtet. Auf Seiten der chemischen Analytik wurden die OIT- und t_{imax} -Werte herangezogen, erhalten aus CL-Experimenten, sowie der T_2 -Wert, der aus NMR-spektroskopischen Messungen hervorging.

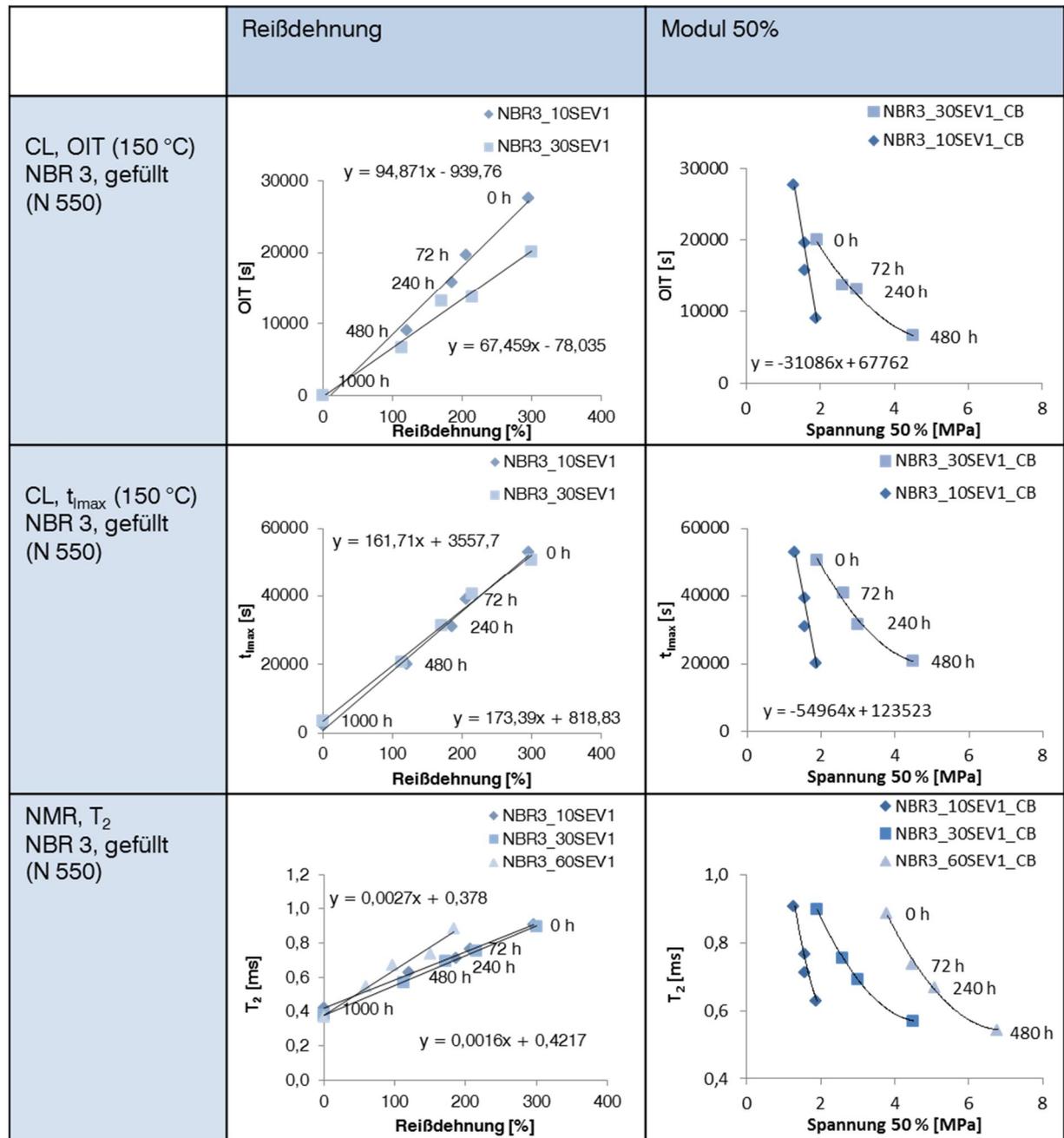
Die Korrelationen für die ungefüllten Vulkanisate unter Variation der Vernetzungsdichte sind in Übersicht 1 dargestellt. Für die Korrelation der chemisch analytischen Verfahren mit den Reißdehnungswerten ergeben sich in den meisten Fällen Zusammenhänge, die als exponentiell bzw. polynomisch beschrieben werden können. Bis zu einer Alterungszeit von 480 Stunden verhalten sich die betrachteten Korrelationen jedoch zum Teil auch linear. Die Korrelationen mit den Spannungswerten bei 50 % Dehnung zeigen in vielen Fällen ein lineares Verhalten, wobei sie teilweise auch über polynomische Funktionen beschrieben werden können.

Im Allgemeinen kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass die Ausgleichsfunktionen eine Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte zeigen. Für eine genaue Vorhersage physikalischer Daten bedarf es jedoch einer entsprechenden Anpassung über eine Fit-Funktion für das zu untersuchende System.

Die Korrelationen für die rußgefüllten Vulkanisate unter Variation des Füllstoffanteils sind in Übersicht 2 dargestellt. Für die Auftragung der Reißdehnung gegen die OIT- und die t_{imax} -Werte ergeben sich für die rußgefüllten Proben annähernd lineare Zusammenhänge. Es konnte festgestellt werden, dass auch die Reißdehnung mit den T_2 -Werten in linearer Weise korreliert. Die jeweiligen Geradengleichungen sind in der Übersicht 2 angegeben. In den Korrelationen der chemischen Analysen mit den Spannungswerten bei 50% Dehnung liegen für die rußgefüllten Systeme mit niedrigen Füllgrad noch größtenteils lineare Zusammenhänge vor. Bei höheren Füllgraden an CB liegen hingegen eher polynomische Zusammenhänge vor. Während beispielsweise die Korrelation des t_{imax} mit der Reißdehnung kaum einen Einfluss des Füllgrads auf die Trendlinie zeigt, so ist für die Korrelation mit dem Spannungswert bei 50% Dehnung eine deutliche Abhängigkeit der Lage und Art der Trendlinie vom Füllgrad vorhanden.

Des Weiteren wurde eine Korrelation der verschiedenen Messdaten für die silicagefüllten Vulkanisate unter Variation des Füllstoffanteils durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Übersicht 3 dargestellt.

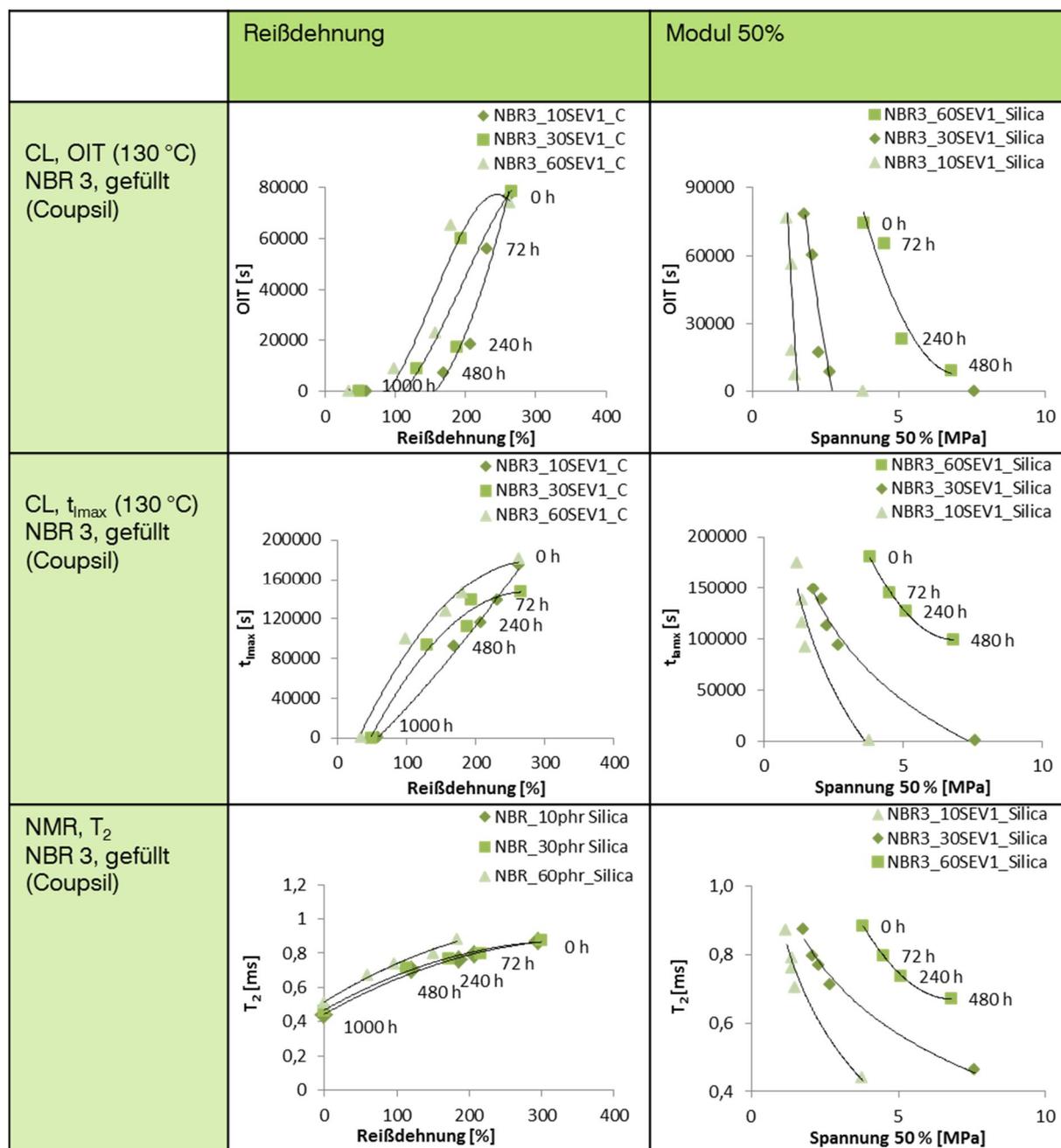
Übersicht 2: Korrelation von Daten, die aus CL- und NMR-Experimenten gewonnen wurden, mit physikalischen Kennwerten rußgefüllter Proben.



Für die Korrelation der Reißdehnung mit den OIT-, den t_{max} - und T_2 -Werten ergeben sich für die silicagefüllten Proben polynomische Zusammenhänge. In den Korrelationen mit den Spannungswerten bei 50% Dehnung liegen für die silicagefüllten Systeme ebenfalls polynomische Zusammenhänge vor. Für die Korrelation mit dem Spannungswert bei 50% Dehnung wurde auch für die silicagefüllten Proben eine deutliche Abhängigkeit der Lage und Art der Fit-Funktion vom Füllgrad aufgezeigt. Während bei der Korrelation der Messwerte aus den CL-Experimenten mit der Reißdehnung ebenfalls eine Abhängigkeit der Lage der Trendlinie vom Füllgrad vorhanden ist,

so zeigt der Füllgrad bei der Korrelation der T_2 -Werte mit der Reißdehnung kaum eine Abhängigkeit vom Füllgrad an Silica auf. Im Allgemeinen kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass die Trendlinien, welche aus den korrelierten Messdaten abgeleitet wurden, in vielen Fällen eine Abhängigkeit vom Füllgrad aufzeigen. Für eine genaue Vorhersage physikalischer Daten bedarf es somit einer entsprechenden Anpassung über eine Fit-Funktion für das zu untersuchende System.

Übersicht 3: Korrelation von Daten, die aus CL- und NMR-Experimenten gewonnen wurden, mit physikalischen Kennwerten silicagefüllter Proben.



4.4 Ortsauflösende Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts

Zur Charakterisierung des DLO-Effekts wurden mehrere ortsauflösende Messmethoden verwendet. Hierbei kamen CL-Messungen, NMR-Messungen und ATR-FT-IR-Messungen sowie Messungen mittels eines Mikro-Indentors zum Einsatz.

Zusätzlich zu den Standardprüfplatten mit 1 mm und 2 mm Dicke wurden sowohl Proben mit 10 mm Dicke als auch Folien aus dem NBR 3 hergestellt und gealtert. Hierfür wurde das ungefüllte Vulkanisationssystem mittlerer Vernetzungsdichte verwendet (NBR3_00SEV1). Nach der Alterung wurden die Querschnitte der 10 mm dicken Probenkörper mit einem Messer (Guillotine) präpariert. Hierbei wurden die drei Bereiche *außen* (0-2 mm), *dazwischen* (*dazw.*, 2-4 mm) und *innen* (4-6 mm) aus den 10 mm dicken Probenkörpern präpariert, siehe Abbildung 102.

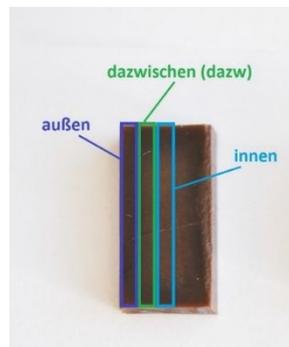


Abbildung 102: Bereiche außen (0-2 mm), dazwischen (*dazw.*, 2-4 mm) und innen (4-6 mm) der 10 mm Proben.

Visuell war ein deutlicher Unterschied der Probenbeschaffenheit vor und nach der Voralterung zu erkennen. Nach der thermisch-oxidativer Alterung sind die Proben zunehmend dunkler. Dies wurde bei den Standardprüfplatten von 1 mm und 2 mm Dicke ebenfalls beobachtet. Außerdem ist bei den dicken Proben optisch ein Fortschreiten der Alterung ins Materialinnere mit zunehmender Voralterungszeit erkennbar. Die Querschnitte der 10 mm dicken Proben zu unterschiedlichen Voralterungszeiten sind in Abbildung 103 dargestellt.

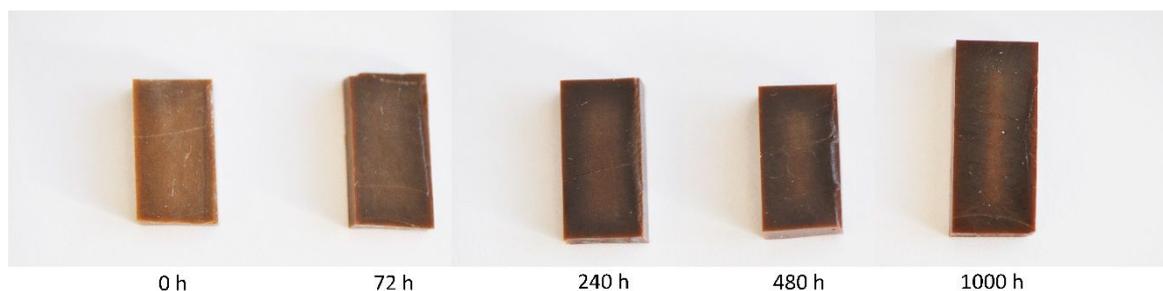


Abbildung 103: Querschnitte der gealterten NBR3_00SEV1-Proben vor und nach Voralterung (Fotographie).

Bei den Standardprüfplatten lag nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden eine deutliche Schädigung des Materials vor, wie die Ergebnisse aus Kapitel 4.2 aufzeigen. Die dickeren Proben verfügen über einen größeren Querschnitt, welcher nach Voralterung eine bessere Analyse des DLO-Effekts erlaubt. Dieser Effekt kann bei größeren Probenquerschnitten über verschiedene Methoden abgebildet werden. Auch nach 1000 Stunden ist bei den 10 mm noch ein vom DLO-Effekt hervorgerufener Gradient der Materialeigenschaften vorhanden.

Im Gegensatz dazu stellen die thermisch-oxidativ gealterten Folien das andere Extrem dar. Hier kann sich kein messbarer Gradient einstellen, da der gesamte Probenkörper im Grunde aus Oberfläche besteht. Beispielsweise wird bei NMR-Messungen an 1 mm dicken Prüfplatten immer die Probe über den gesamten Durchmesser untersucht und somit auch die Kettenbeweglichkeit im Inneren der Probe abgebildet. An diesem Ort hat unter Umständen noch keine Oxidation stattgefunden. Durch die Untersuchung von Folien ist es möglich, nur das Material zu analysieren, welches während der thermisch-oxidativen Alterung in Kontakt zu Sauerstoff stand. Dieses Vorgehen wurde ausgewählt, um den Einfluss des auf dem DLO-Effekt basierenden Gradienten an Voralterung des Material auf die Messergebnisse zu reduzieren.

4.4.1 CL-Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts

CL-Messungen zur Charakterisierung der diffusionslimitierten Oxidation wurden an den drei Bereichen *außen*, *dazwischen* und *innen* der 10 mm dicken Proben bei 130 °C durchgeführt. Bereits für die ungealterte Probe konnte ein Gradient für den OIT-Wert gefunden werden (Abbildung 104). Der äußere Bereich der 10 mm-Probe ist durch die Vulkanisation vorgeschädigt, während der innere Bereich und der Bereich *dazwischen* eine höhere Alterungsstabilität besitzen. Für die Proben aus dem Bereich *außen* wurde eine OIT-Reduktion nach der Voralterung bei 100 °C bereits nach 72 Stunden beobachtet. Der Bereich *dazwischen* zeigte eine leichte Reduktion und der Bereich *innen* zeigte keine Veränderung des OIT-Wertes nach der Voralterungszeit. Dabei lag beispielsweise nach 1000 Stunden Voralterungszeit weiterhin der Gradient bezüglich der Alterungsstabilität von außen nach innen vor.

Für die Zeit am Maximum t_{max} lag eine Reduktion mit zunehmender Voralterung für die außenliegende Probe vor und es trat eine deutliche Reduktion des Kennwerts nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden auf. Ein Gradient bezüglich der Alterungsstabilität von außen nach innen lag für die Zeit am Maximum nicht vor (Abbildung 105). Basierend auf den t_{max} -Werten und OIT-Werten der 10 mm dicken Proben wurde im Vergleich zu den 1 mm dicken Standardprüfplatten eine höhere Stabilität gegenüber der Alterung festgestellt.

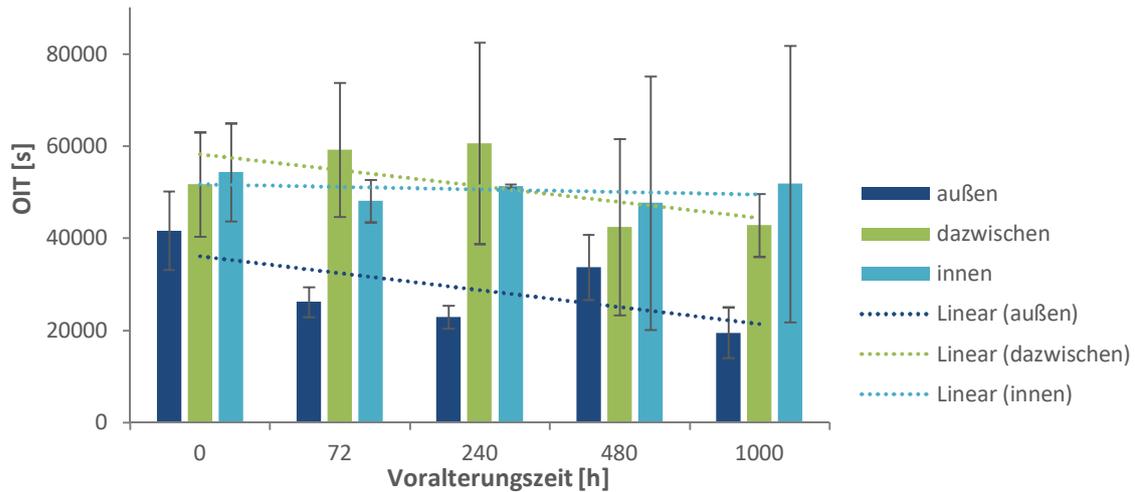


Abbildung 104: OIT-Werte der Bereiche außen, dazw. und innen der dicken NBR3-Probe nach unterschiedlich langer Voralterungszeit.

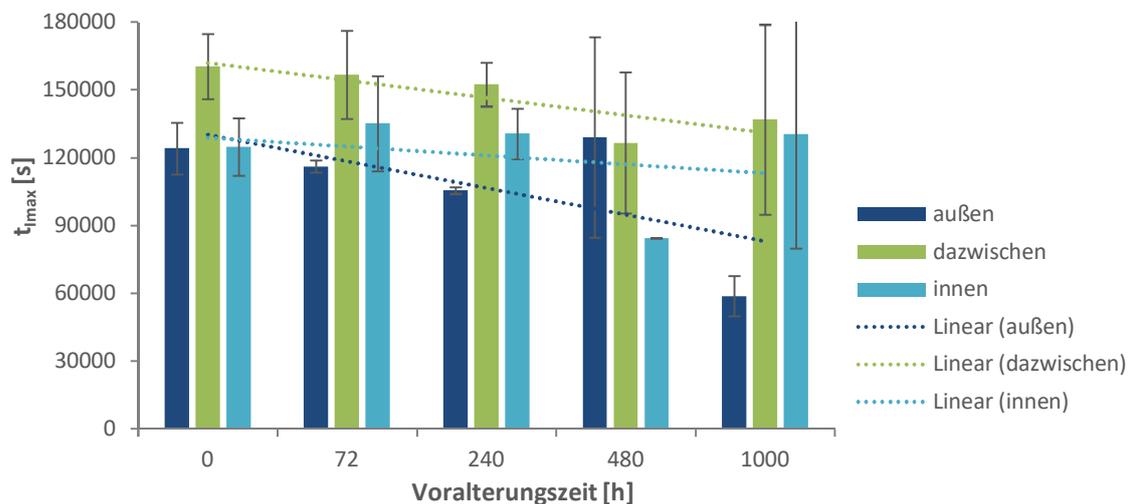


Abbildung 105: t_{\max} -Werte der Bereiche außen, dazw. und innen der dicken NBR3-Probe nach unterschiedlich langer Voralterungszeit.

Die Ergebnisse der CL-Messungen an den Folien des NBR 3 zeigen einen kontinuierlichen Abfall für den OIT-Wert und die Zeit am Maximum t_{\max} (Abbildung 106). Nach 480 Stunden Voralterung lagen die Kennwerte bereits bei null bzw. nahe null. Die Stabilität der Folien gegenüber thermisch-oxidativer Alterung verläuft im Vergleich zu den Standardprüfplatten von 1 mm Dicke bezüglich der OIT-Werte auf dem gleichen Niveau. Für Folien des NBR 3 wurden geringere t_{\max} -Werte erhalten. Die Alterung der Folien schreitet schneller voran, während bei den 1 mm-Proben eine längere Zeit für die diffusionsbedingte Alterung im Inneren des Materials nötig ist. Die Kennwerte der Proben mit 1 mm Dicke lagen nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden bei null. Der Verlauf der CL-Kurven für die Folien des NBR 3 ist in Abbildung A27 dargestellt. Mit den Folien wurde ein sehr glatter Verlauf der CL-Kurven erhalten.

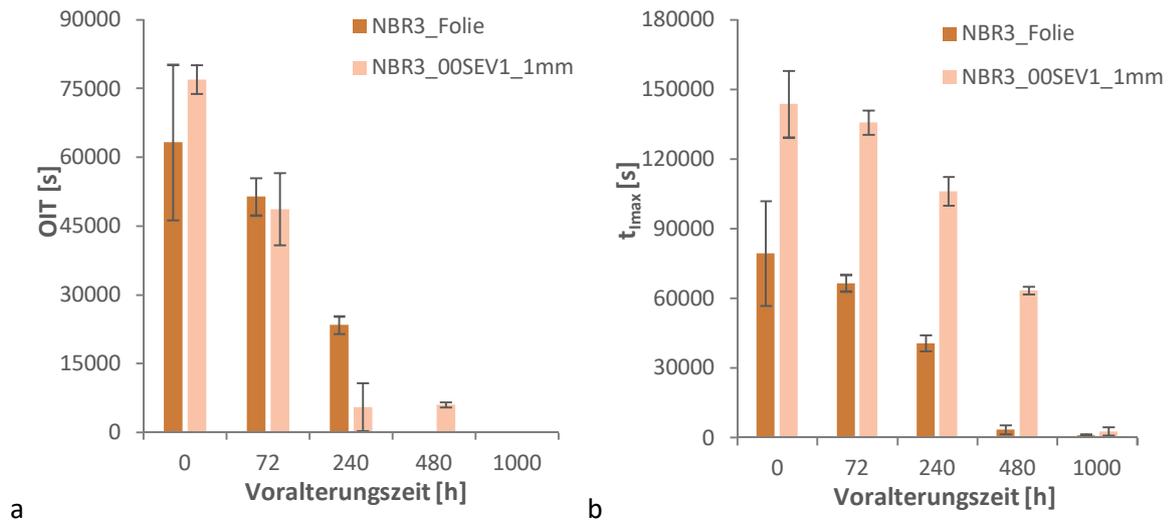


Abbildung 106: a OIT-Werte der NBR3-Folien im Vergleich zu 1 mm Proben nach unterschiedlich langer Voralterungszeit
 b t_{lmax} -Werte der NBR3-Folien im Vergleich zu 1 mm Proben nach unterschiedlich langer Voralterungszeit.

4.4.2 ATR-FT-IR-Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts

Das Voranschreiten der Oxidation hinsichtlich des DLO-Effekts wurde darüber hinaus via ATR-FT-IR untersucht. Hierbei wurde das Bandenverhältnis von $1770/2917 \text{ cm}^{-1}$ herangezogen, dessen Auswertung in Abbildung 107a dargestellt ist. Für die Bereiche *innen* und *dazwischen* der 10 mm dicken Proben wurde nach 1000 Stunden Alterung nur ein minimaler Anstieg des Bandenverhältnisses verzeichnet.

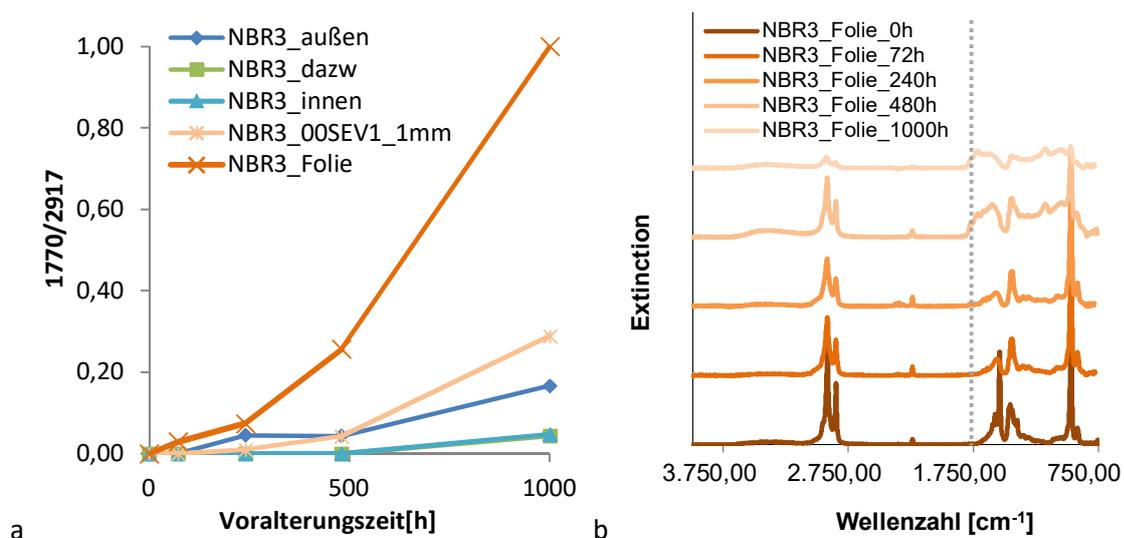


Abbildung 107: a Bandenverhältnis $1770/2917 \text{ cm}^{-1}$ für dicke Proben nach unterschiedlich langer Voralterung bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$
 b ATR-FT-IR-Spektren der NBR3-Folien nach Voralterung bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Für den Bereich *außen* wurde mittels ATR-FT-IR nach 1000 Stunden eine Alterung des Materials gefunden, welche jedoch geringer ausfiel als für Proben einer Dicke von 1 mm. Ein wiederum höheres Bandenverhältnis wurde für die Folie des NBR 3 nach der thermisch-oxidativen Alterung gemessen. Die Folie war bereits nach 480 Stunden stark gealtert (Abbildung 107b). Durch die Ergebnisse aus Infrarotspektroskopie und CL-Messungen wird der Einfluss der Probengeometrie auf die thermisch-oxidative Alterung deutlich.

4.4.3 NMR-Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts

Es wurden ortsauflösende NMR-Messungen an den 10 mm dicken NBR3-Proben durchgeführt. Für die Bereiche *innen* und *dazwischen* war auch mithilfe dieser Methode keine Alterung nachweisbar. Für den Bereich *außen* hingegen sank der T_2 -Wert bzw. stieg das ΔT_2 mit zunehmender Voralterungszeit. Das außenliegende Material wurde oxidiert und gegebenenfalls durch Einfluss von Sauerstoff nachvernetzt. Im Inneren des Probenkörpers blieb der T_2 -Wert bzw. das ΔT_2 auf dem gleichen Niveau wie vor der thermisch-oxidativen Alterung. Somit lag keine thermisch bedingte Nachvernetzung des Materials vor. Es stellte sich ein Gradient von außen nach innen ein.

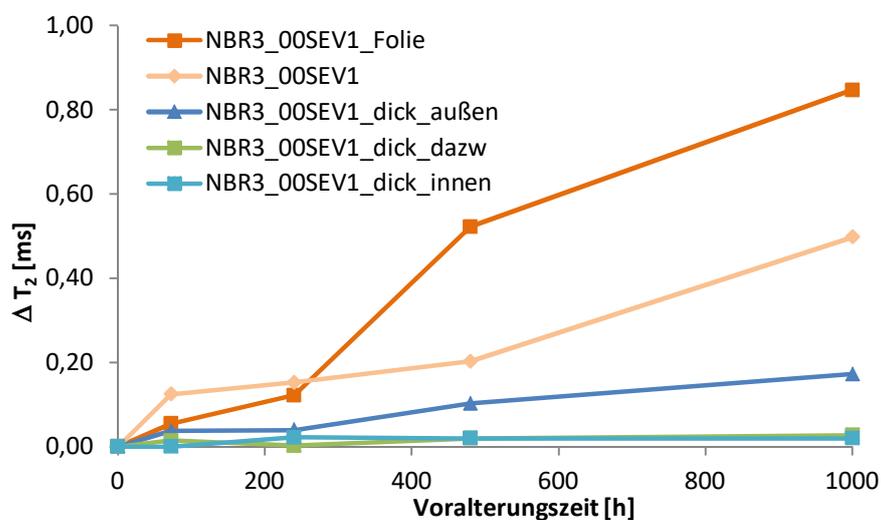


Abbildung 108: T_2 -Werte der verschiedenen Probendicken für unterschiedlich lange Voralterung bei 100 °C

Vergleicht man die Beobachtungen bei den dicken Proben, den 1 mm Proben und den Folien, zeigt sich mit geringerer Probendicke eine stärkere Abnahme des T_2 -Werts bzw. Zunahme des ΔT_2 zu hohen Voralterungszeiten (Abbildung 108). Für den Bereich außen im Vergleich zu der 1 mm dicken Probe ist dieses Verhalten darauf zurückzuführen, dass die 1 mm Probe von zwei Seiten her gealtert ist, während die 10 mm Probe nach der Alterung zugeschnitten wurde und somit nur von einer Seite direkt Sauerstoff ausgesetzt war. Bei der Folie hingegen stellt sich kein messbarer

Gradient bezüglich des DLO-Effekts ein. Das Material altert komplett durch und besteht im Grunde vollständig aus Oberfläche. Nach 480 Stunden wurde bereits eine starke Abnahme des T_2 -Werts bzw. Zunahme des ΔT_2 für die Folie des NBR 3 gemessen. Nach 1000 Stunden wies die Folie eine noch stärkere Oxidation auf.

Bei den angewandten Methoden zeigten sich die gleichen Trends für die Abhängigkeit des thermisch-oxidativen Alterungsverhaltens von der Probendicke. Für die 10 mm dicken Proben des NBR 3 stellte sich ein Gradient der jeweiligen Messgrößen von außen nach innen ein, welcher den DLO-Effekt wiedergibt. Die Folie des NBR 3 zeigte deutlich eine stärkere Oxidation des Materials nach 1000 Stunden. Die Standardprüfplatte mit 1 mm Dicke alterte weniger stark als die Folie, jedoch stärker als der Bereich *außen* der dicken Probe. Zum einen ist dies darauf zurückzuführen, dass die 1 mm-Platte im Wärmeschränk von zwei Seiten Kontakt zur Luft hatte. Zum anderen könnte sich der aufgenommene, gelöste Sauerstoff in der 1 mm dicken Probe angereichert haben, während der Sauerstoff bei der 10 mm dicken Probe mit der Zeit weiter in das Probeninnere hineindiffundierte.

4.4.4 Indentormessungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts

Es wurden Messungen mit dem Micro-Indentor an vorgealterten Proben des ungefüllten NBR 3 durchgeführt. Hierfür wurden Proben mit 1 mm Dicke im Querschnitt betrachtet, wobei in Abständen von 100 μm über die gesamte Probendicke gemessen wurde. Der erste Messpunkt (*Rand*) liegt hierbei in einem Abstand 100 μm zur Probenoberfläche. So sollte sichergestellt werden, dass der Mindestabstand zum Rand eingehalten wird. Bei den Messungen wurde eine konstante Kraft von 5 mN auf die Proben einwirken gelassen und die daraus resultierende Verformung entlang des Querschnitts von gealterten NBR 3 Proben gemessen. Am Messpunkt *Rand* wurden geringere Verformungen gemessen als im Inneren (Abbildung 109). Von außen nach innen stellte sich ein Gradient in Bezug auf die Eindringtiefe ein. Somit diente diese Methode zur Charakterisierung des DLO-Effekts in Hinblick auf die Härte des Materials.

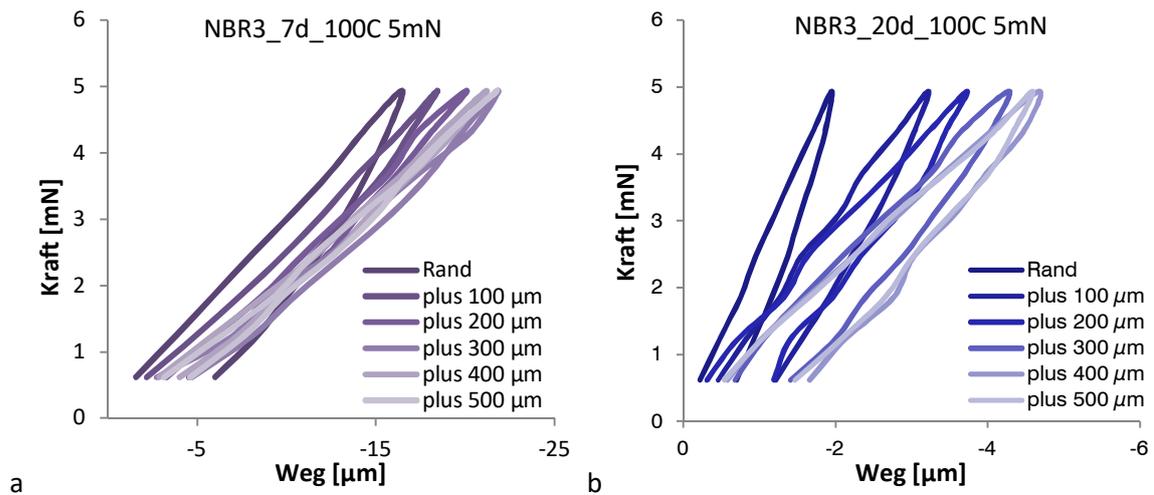


Abbildung 109: a Aus Indentormessungen ermittelte Kraft-Weg-Kurven für verschiedene Abstände zur Probenoberfläche an einer Probe des NBR 3 nach einer Voralterungszeit von 168 Stunden
 b Aus Indentormessungen ermittelte Kraft-Weg-Kurven für verschiedene Abstände zur Probenoberfläche an einer Probe des NBR 3 nach einer Voralterungszeit von 480 Stunden.

Während bei der ungealterten Probe die Eindringtiefe unabhängig vom Abstand vom Probenrand ist, bildet sich bei der für 168 Stunden vorgealterten Probe ein Gradient der Eindringtiefe nach der thermisch-oxidativen Alterung von außen nach innen aus. Insgesamt liegt das Niveau der Werte für die gealterte Probe niedriger als für die der Probe im ungealterten Zustand. Diese Beobachtung kann auf eine Alterung der gesamten Probe zurückgeführt werden. Für die Probe nach 480 Stunden Voralterung im Wärmeschrank bei 100 °C wurden nochmals kleinere Werte für die Eindringtiefe erhalten als für die Probe nach 168 Stunden. Für beide Proben änderte sich der Gradient der Verformung bis zu 500 µm Entfernung zur Probenoberfläche aus (Abbildung 110). Dieser Gradient kann mittels der Eindringtiefe über die Indentormessungen abgebildet werden. In weiteren Indentormessungen wurde eine Probengeometrie von 10 mm Durchmesser im Querschnitt untersucht. Die Gründe hierfür sind zum einen die Ausbildung eines Gradienten bis fast ins Innere der 1 mm Querschnitte, welcher bereits bei kurzen Alterungszeiten gemessen wurde und zum anderen das Vorliegen einer starken Alterung der gesamten Probe, was die deutlich geringeren Eindringtiefen nach der Voralterung zeigen.

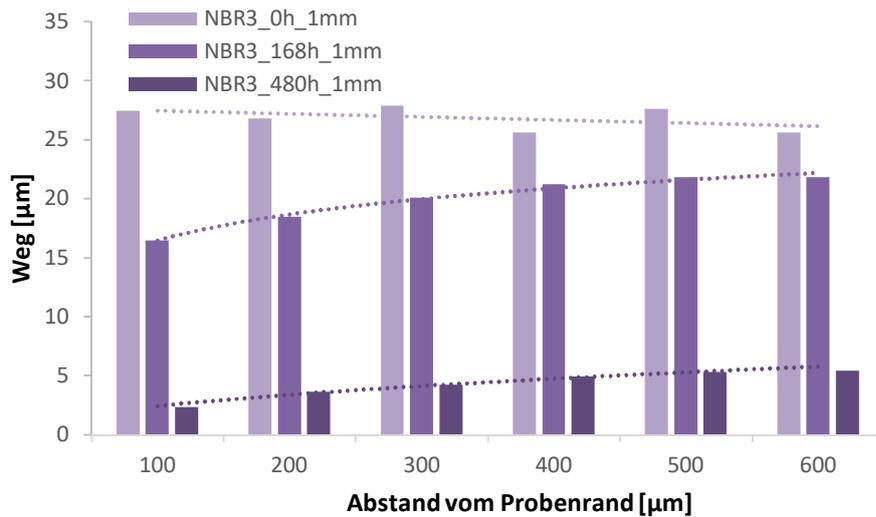


Abbildung 110: Eindringtiefe als Funktion des Abstandes zur Probenoberfläche für die gealterte Probe von 1 mm Durchmesser.

Des Weiteren wurden für die Indentormessungen an den dicken Proben die Messbedingungen optimiert. Die Messkraft wurde auf 20 mN erhöht und es wurde eine größere Indentorspitze mit einem Durchmesser von 98 μm verwendet. Damit sollte erreicht werden, die Streuung der Messwerte zu reduzieren, die durch das Nachregeln des Messensors hervorgerufen wird. Unter diesen Bedingungen wurden für die 10 mm dicken Proben des NBR 3 (mittlere Vernetzungsdichte, NBR3_00SEV1,0) im Abstand von 200 μm Messwerte aufgenommen. Wegen des größeren Indentordurchmessers wurde dabei der Abstand vom Rand vergrößert, um den Mindestabstand zum Rand einzuhalten.

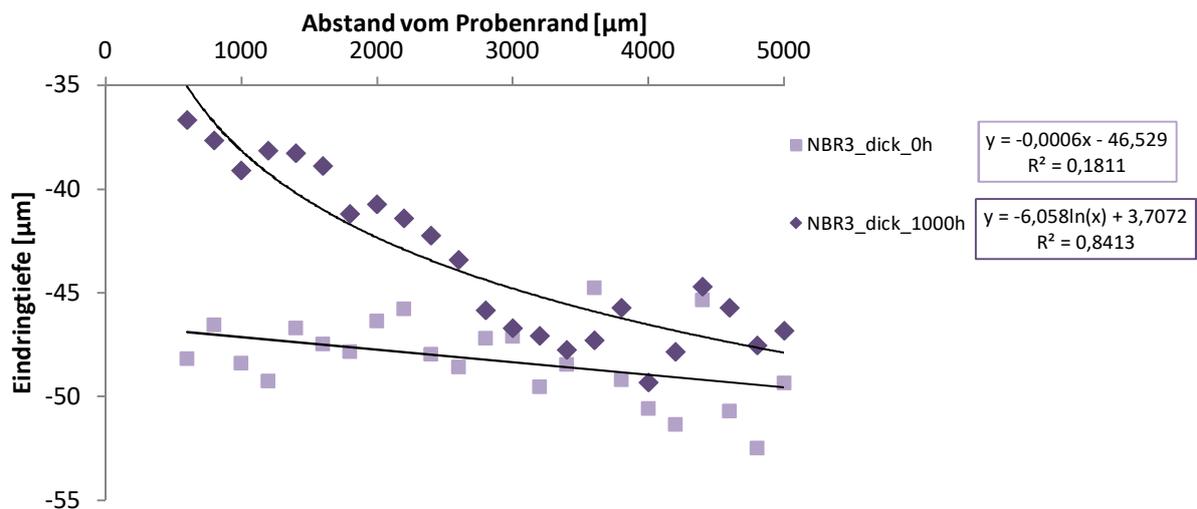


Abbildung 111: Eindringtiefe als Funktion des Abstandes zur Probenoberfläche für die gealterten Proben mit 10 mm Durchmesser.

Für die ungalterte 10 mm Probe konnte keine Abhängigkeit der Eindringtiefe von dem Abstand zum Probenrand nachgewiesen werden. Mit zunehmender Voralterung kommt es zur Ausbildung eines Gradienten von außen nach innen, welcher auf dem DLO-Effekt basiert (Abbildung 111 und Abbildung A28). Nach 1000 Stunden thermisch-oxidativer Voralterung wurde vom Rand der Probe ausgehend eine deutlich geringere Eindringtiefe gemessen. Der Gradient der Eindringtiefe für die 1000 Stunden vorgealterten 10 mm dicke Probe setzt sich bis zu einer Tiefe ca. 3000 μm in das Material fort und es wurde keine vom DLO-Effekt hervorgerufene Sperrschicht für den NBR 3 gefunden. Für den Bereich von 3000 bis 5000 μm lag die Eindringtiefe hierbei auf dem gleichen Niveau wie bei der ungealterten Probe. Dieses Ergebnis zeigt, dass der NBR 3 bis 3000 μm in das Material hinein gealtert ist und im Inneren der Probe noch keine Änderungen der Materialeigenschaften durch Alterung stattgefunden haben. Die Indentormessungen bestätigen damit die mittels CL-, ATR-FT-IR- und NMR-Experimenten erhaltenen Resultate.

Während die 1 mm-Proben über die gesamte Dicke gealtert waren, konnte bei den 10 mm dicken Proben die Ausbreitung des DLO-Effekts beobachtet werden. Eine ausreichend große Probendicke stellt einen wesentlichen Ausgangspunkt für die Charakterisierung des DLO-Effekts dar.

5 Zusammenfassung

Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit stand, den Einfluss von Vernetzung und von Füllstoffen auf die Alterung verschiedener Kautschuke zu untersuchen. Dabei sollten die Mechanismen konkurrierender, d. h. thermisch-oxidativ verursachter und diffusionsbestimmter Alterungsvorgänge in Elastomeren aufgeklärt und quantitativ erfasst werden. Neben den Untersuchungen an Rohkautschuken unter Variation des Gehalts an C=C-Doppelbindungen- bzw. an Acrylnitril von NBR wurden diverse Modellvulkanisate hinsichtlich des Einflusses der Vernetzung (Vernetzungssysteme und Vernetzungsdichte), des ACN-Gehalts und des Füllstoffes (Füllgrad und Art des Füllstoffes) auf ihr thermisch-oxidatives Alterungsverhalten untersucht.

Untersuchung der unvernetzten Kautschuke:

Grundlegende Messungen zur Charakterisierung des thermisch-oxidativen Alterungsverhaltens wurden an den originären und extrahierten Rohkautschuken IR-, NBR (ACN-Gehalte von 18 bis 39 %, 5 Typen) und ACM durchgeführt. Aus Chemielumineszenz-Messungen (CL) wurden OIT-Werte und t_{max} -Werte ermittelt und zur Auswertung herangezogen. Diese Werte zeigten, dass die Stabilität extrahierter Polymere bei höherer Sättigung der Hauptkette systematisch zunimmt. Bei den originären Materialien wurde der Einfluss der bei der Herstellung beigefügten Stabilisatoren auf die Alterungseigenschaften mittels CL-Experimenten und Extraktanalyse durch GC-MS erfasst. Die Bestimmung der Aktivierungsenergien aus den CL-Messungen zeigt für die NBR-Kautschuke einen ansteigenden Trend mit Zunahme des ACN-Gehalts. Die Charakterisierung des Oxidationszustands in Verbindung mit einer Voralterung im Umluftwärmeschrank bei Temperaturen von 80, 100 und 120 °C mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie ergab ebenfalls eine Abhängigkeit der Stabilität gegenüber thermisch-oxidativer Alterung vom Doppelbindungsgehalt der Polymere und von der Voralterungszeit.

Zur Quantifizierung der Sauerstoffaufnahme wurde die Methode der isothermen TGA-Messungen optimiert. Die Ergebnisse der isothermen TGA-Messungen unter Sauerstoffatmosphäre wiesen eine gute Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus den CL-Messungen auf. Der Vergleich mit den isothermen TGA-Messungen ergab, dass der Beginn der Sauerstoffaufnahme mit dem OIT-Wert aus den CL-Experimenten korreliert und das Maximum der CL-Kurve den Großteil der Sauerstoffaufnahme widerspiegelt.

Untersuchung der ungefüllten Vulkanisate:

Der Einfluss des ACN-Gehalts bei gleichem Anteil an Schwefel und CBS auf das thermisch-oxidative Alterungsverhalten von Vulkanisaten wurde an ungefüllten Modellsystemen mit den fünf NBR-Kautschuken untersucht. Außerdem wurde der Einfluss des ACN-Gehalts bei gleichem Vernetzungsgrad für den NBR 1, NBR 3 und NBR 4 betrachtet. Es erfolgte jeweils eine Alterung im Wärmeschrank bei 100 °C für bis zu 1000 Stunden.

Bei Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Anteil an Schwefel und CBS stieg die mittels CL-Messungen ermittelte Stabilität der Materialien mit zunehmendem ACN-Gehalt der NBR-Kautschuke an. Über Gleichgewichtsquellungen und NMR-spektroskopische Experimente wurde eine aus der Alterung resultierende Nachvernetzung bzw. Nachvernetzung/Oxidation festgestellt. Für die Reißdehnung wurde bis zu einer Voralterungszeit von 480 Stunden eine Abhängigkeit der Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Anteil an Schwefel und CBS gegenüber thermisch-oxidativer Alterung gefunden und auch die Härtemessungen spiegeln diesen Zusammenhang wider. Die isothermen TGA-Messungen wiesen auf eine geringere Sauerstoffaufnahme mit zunehmendem ACN-Gehalt hin, was die Ergebnisse bezüglich der Alterungsstabilität aus den CL-Experimenten widerspiegelt. Somit zeigen die angewendeten Methoden einen Zusammenhang zwischen dem Alterungsverhalten und dem ACN-Anteil bei gleichem Schwefel- und CBS-Anteil im Vulkanisat auf, wobei der NBR 5 die beste Beständigkeit gegenüber thermisch-oxidativer Alterung aufweist.

Für die Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Vernetzungsgrad, welcher über das Drehmoment eingestellt wurde, zeigten sich hingegen keine eindeutigen Zusammenhänge in Hinblick auf das Alterungsverhalten. Hieraus lässt sich schließen, dass zwischen dem ACN-Gehalt bzw. C=C-Doppelbindungsanteil und der Vernetzung eine wechselseitige Abhängigkeit vorliegt. Diese Interdependenz erschwert die Charakterisierung der Abhängigkeiten des thermisch-oxidativen Alterungsverhaltens im Vulkanisat.

Zur Variation der Vernetzungsstruktur wurden Modellsysteme des NBR 3 (28% ACN-Gehalt) und IR, sowohl schwefel- als auch peroxidisch vernetzt, eingesetzt. Die Struktur der Schwefelnetzknotten wurde dabei über das Schwefel-/Beschleunigerverhältnis (SEV- und EV-System) hinsichtlich der Verteilung polysulfidisch – disulfidisch – monosulfidisch unterschiedlich eingestellt. Zum Vergleich wurde das Peroxidsystem mit thermisch stabilen C-C-Netzknotten hergestellt. Die Modellsysteme zur Variation des Vernetzungssystems wurden für bis zu 480 Stunden im Wärmeschrank bei 100 °C gealtert.

Die Variation der Vernetzungsstruktur zeigt für den NBR 3 und den IR eine höhere Stabilität des EV-Systems gegenüber thermisch-oxidativer Alterung als für das SEV-System. Für das peroxidisch vernetzte DCP-System hingegen wurde die geringste Alterungsbeständigkeit gefunden. Die Charakterisierung des Oxidationsstatus durch ATR-FT-IR-Spektroskopie erfolgte über eine Auswertung des Bandenverhältnisses ($1770 \text{ (C=O)}/2917 \text{ (CH}_2\text{)} \text{ cm}^{-1}$). Bei Variation der Vernetzungssysteme wurde ein deutlich stärkerer Anstieg des Bandenverhältnisses mit zunehmender Voralterungszeit für die peroxidisch vernetzten NBR 3-Systeme gemessen als für die schwefelvernetzten NBR-Systemen. Die geringere Stabilität des ungetemperten, peroxidisch vernetzten NBR 3 wurde anhand weiterer Methoden wie CL und Zugversuchen bestätigt. Der Grund für dieses Verhalten liegt in einem Restgehalt an Peroxid der auf t_{90} vulkanisierten Proben. Das verbliebene Peroxid wirkt dann als Starter für die Alterung (vgl. Lit. [83]).

Für die Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf die Alterungsbeständigkeit wurden jeweils drei ungefüllte Modellsysteme mit mittlerer, niedrigerer und höherer Vernetzungsdichte des NBR 3 (28% ACN-Gehalt) und des NBR 1 (18% ACN-Gehalt) hergestellt, gealtert und untersucht.

Mittels CL-Experimenten wurde für beide Kautschuke eine Abhängigkeit der Alterungsbeständigkeit von der Vernetzungsdichte gefunden. Mit höherer Vernetzungsdichte liegen geringere OIT-Werte und höhere t_{max} -Werte vor. Somit setzt die Alterung bei höheren Vernetzungsdichten früher ein und dauert zudem länger an. Die Vernetzungsdichten der Systeme im Ausgangszustand und nach der Alterung wurden durch Gleichgewichtsquellungen bestimmt und durch Charakterisierung der Kettenbeweglichkeit mittels NMR-Spektroskopie weitergehend untersucht. Hierbei war in der Regel eine aus der Alterung resultierende Nachvernetzung bzw. Nachvernetzung/Oxidation festzustellen. Über Zugversuche und Micro-IRHD-Messungen konnte außerdem gezeigt werden, dass niedriger vernetzte Systeme eine geringere Stabilität gegenüber thermisch oxidativer Alterung besitzen. Die Schädigung der Materialien durch die thermisch-oxidative Alterung spiegelt sich in den physikalischen Eigenschaften wieder.

Mit dem System mittlerer Vernetzungsdichte des NBR 3 wurden zusätzlichen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Voralterungszeit durchgeführt. Die Aktivierungsenergie, welche aus den Ergebnissen der CL-Messungen ermittelt wurde, nahm mit zunehmender Voralterungszeit ab. Anhand isothermer TGA-Experimente wurde eine geringere Sauerstoffaufnahme für Proben nach ihrer Alterung gemessen. Dahingegen wies der Permeationskoeffizient für Proben nach 0 und 240 Stunden Alterungszeit keine Unterschiede auf.

Untersuchung der gefüllten Vulkanisate:

Um den Einfluss des Füllstoffes zu untersuchen, wurden je drei Modellsysteme des NBR 3 (28% ACN-Gehalt) mit 10, 30 und 60 phr Ruß (N 550) und Silica (Coupsil, vorsilanisiertes Silica) betrachtet. Auf diesem Wege wurden sowohl unterschiedliche Arten als auch Anteile an Füllstoff berücksichtigt. Auch hier erfolgte eine künstliche Alterung im Wärmeschrank bei 100 °C für bis zu 1000 Stunden. Des Weiteren wurden ungealterte CNT-haltige Vulkanisate des NBR 6 mit 0,5 bis 8 phr in CL-Experimenten in Bezug auf ihre Alterungsstabilität experimentell untersucht.

Mit höherem Gehalt an Silica wurden in CL-Messungen sowohl höhere OIT- als auch höhere t_{max} -Werte beobachtet. Mit steigendem Silicagehalt nahm somit die Stabilität der Proben gegenüber thermisch-oxidativer Alterung zu. Der Rußgehalt zeigte hierbei auf die Stabilität einen geringeren Einfluss als der Silicagehalt. Mittels CL-Messungen wurde eine Erhöhung der Alterungsbeständigkeit von NBR in Gegenwart von Ruß aufgezeigt, wobei die Alterung der mit Ruß gefüllten Vulkanisate später startet und endet. Dieses Verhalten wurde ebenfalls für CNT-haltige Proben nachgewiesen. Über NMR-Messungen konnte eine Änderung der Kettenbeweglichkeit in gefüllten Systeme im Vergleich zu, der in ungefüllten charakterisiert werden. Dabei zeigte sich sowohl für Silica als auch für Ruß nur ein geringer Anstieg der Steifigkeit infolge einer Nachvernetzung bei Proben nach 1000 Stunden Voralterungszeit. Aus den Zugversuchen und der Charakterisierung der Vernetzungsdichte ging hervor, dass die Materialien nach 1000 Stunden Alterung stark geschädigt waren. Auch hierbei wurde für die silicagefüllten Systeme des NBR 3 (28% ACN-Gehalt) eine bessere Alterungsbeständigkeit erhalten als die rußgefüllten Systeme, was die o.a. Ergebnisse aus den CL-Messungen bestätigt. Eine Korrelation von CL- und NMR-Daten mit Reißdehnung und Spannungswerten bei 50% Dehnung ergaben für die ungefüllten, ruß- und silicagefüllten Systeme deutliche Abhängigkeiten der verschiedenen Messgrößen voneinander.

In vielen Fällen konnte die Korrelation der chemisch analytischen Methoden mit den physikalischen Eigenschaften über polynomische bzw. exponentielle oder lineare Zusammenhänge beschrieben werden. Besonders bei den rußgefüllten Systemen lagen häufig lineare Korrelationen vor. Diese Funktionen sind für die Vorhersage physikalischer Daten aus den Ergebnissen chemischer Analysemethoden ein wichtiger Aspekt.

Ortsauflösende Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts:

Mittels ortsauflösender CL-Messungen, ATR-FT-IR und NMR-Messungen wurde gezeigt, dass die 10 mm dicken Proben des ungefüllten NBR 3 mittlerer Vernetzungsdichte *außen* vorgealtert waren, während sich im Inneren ihre Eigenschaften nicht verändert hatten. Über NMR-Experimente konnte dabei keine thermische Nachvernetzung des Materials im Probeninneren gefunden werden.

Die ortsauflösenden Indentormessungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts an 10 mm dicken NBR 3 Proben wiesen darauf hin, dass eine diffusionslimitierte Alterung nach einer Voralterungszeit von 1000 Stunden bis zu einer Eindringtiefe von 3 mm in die Probe stattgefunden hat. Die Ergebnisse der Indentormessungen zeigten zudem, dass dünnere Standardprüfplatten nach der Voralterung komplett durchgealtert sind. Damit überlagerte sich der auf dem DLO-Effekt basierende Gradient.

Zudem wurden Folien des NBR 3 untersucht und mit den Ergebnissen der 1 mm und 10 mm dicken Proben des NBR 3 verglichen. Die Folien wurden untersucht, weil sie in ihrem Verhalten der äußeren Schicht des Materials stark ähneln. Auf diese Weise kann quasi das Probenäußere losgelöst vom Probenvolumen betrachtet werden. Die Folien wiesen im Vergleich zu den Volumenproben eine stärkere Voralterung auf, welche über ATR-FT-IR-, NMR- und CL-Experimente näher charakterisiert wurde.

Die ortsauflösenden Messungen zur Charakterisierung des DLO-Effekts machen deutlich, dass die Probendicke einen maßgeblichen Einfluss auf die Interpretation der Ergebnisse hat. An genügend dicken Proben ist es möglich den DLO-Effekt hinreichend bezüglich der Diffusion zu untersuchen.

6 Ausblick

Zur Fortsetzung der systematischen Untersuchung des Einflusses von Füllstoffen könnten Materialien mit anderen Vernetzungsdichten und Vernetzungsstrukturen ergänzend, zu denen aus der vorliegenden Arbeit betrachtet werden. Zudem können mehr Informationen über weitere Füllstofftypen in Hinblick auf die Aktivität der Füllstoffe gesammelt werden. In diesem Zusammenhang ließe sich zusätzlich der Einfluss der Füllstoff-Dispersion untersuchen. Außerdem scheint es sinnvoll zu sein, die Untersuchungen gefüllter Systeme auf NBR-Typen mit niedrigeren und höheren ACN-Gehalten bei unterschiedlichen Vernetzungssystemen ausweiten.

Im Interesse aktueller Forschungsarbeiten steht, den DLO-Effekt über Mikro-Indentation weiter zu charakterisieren. Hierbei sind die Erforschung des Einflusses der Geometrie und des Durchmessers des Indentors, sowie der systematische Vergleich von kraftgesteuerten und weggesteuerten Messungen notwendig, um die Methode zu validieren. Aufbauend auf den Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit sollte eine ausreichende Probendicke für Indentormessungen verwendet werden, um den Gradient des DLO-Effekts abbilden zu können.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Alterung von ACM als Rohkautschuk erforscht. Dieser Ansatz könnte ausgeweitet werden. Hierfür könnten systematisch Alterungsversuche mit Modellvulkanisaten für unterschiedliche ACM-Typen, Vernetzungsdichten, Vernetzungssystemen, Vernetzungsstrukturen, Füllstofftypen und Füllstoffgehalten erfolgen.

Für den ersten, anfänglichen Peak in den CL-Kurven wurde in der vorliegenden Arbeit ein Zusammenhang zu den sich verflüchtigenden niedermolekularen Bestandteilen gefunden, die sich in isothermen TGA-Messungen nachweisen ließen. Bei den Rohkautschuken handelt es sich hierbei beispielweise um Stabilisatoren, denn nach Extraktion wird dieser Peak in den CL-Experimenten nicht mehr beobachtet. Bei Vulkanisaten handelt es sich um niedermolekulare Mischungsbestandteile, deren Anteil im Material mit zunehmender Voralterungszeit abnimmt. Bei höherer Voralterungszeiten tritt der damit verbundene Peak daher nicht mehr auf. Dies gilt es über weitere analytische Methoden zu untersuchen.

Um die Verlässlichkeit bei der Vorhersage physikalischer Eigenschaften aus chemisch-analytischen Messergebnissen zu steigern, scheint die Betrachtung weiterer Korrelationen bei anderen Alterungsexperimenten sinnvoll. Für die Praxis ist es von großer Bedeutung, eine große Zahl valider Vergleichswerte vorliegen zu haben. Die dafür nötigen Werte für die jeweiligen Materialien müssen zunächst durch Alterungsversuche ermittelt werden. Die Abschätzung von Materialeigenschaften basierend auf Experimenten mit beschleunigter künstlicher Alterung könnte zudem anhand von Praxismischungen validiert werden.

Abschließend soll noch die Ermittlung der Wellenlängen bei CL-Messungen genannt werden. In diesem Bereich gibt es weiterhin viele offene Fragestellungen. Um die Wellenlängen sicher zu bestimmen zu bekommen, scheint eine Weiterentwicklung der Messapparatur in Bezug auf eine Spektrometereinheit notwendig. Auf diesem Wege ließen sich zahlreiche, bisher unbekannte Aspekte zum Mechanismus der thermisch-oxidativen Alterung genauer erforschen. Ebenso ermöglichte eine weiterentwickelte Messapparatur, die Form von CL-Kurven detaillierter zu interpretieren.

7 Experimentelle Methoden und Materialien

7.1 Eingesetzte Kautschuke

Für die Untersuchungen wurden neben einem Polyisoprenkautschuk (IR) und einem Acrylatkautschuk (ACM) fünf Nitrilbutadienkautschuke (NBR) mit unterschiedlichem Acrylnitril (ACN)-Gehalten und möglichst ähnlichen Mooney-Viskositäten ausgewählt. Es erfolgte eine Charakterisierung des Alterungsverhaltens aller unvernetzten Rohkautschuke im originären Zustand und nach der Extraktion. Durch Extrahieren der Kautschuke kann ein möglicher Einfluss von Stabilisatoren aus der Polymerherstellung ausgeschlossen werden. Für die Herstellung von Modellvulkanisaten kamen die gleichen Kautschuke zum Einsatz, an denen auch die Versuche zum Alterungsverhalten durchgeführt wurden (siehe Tabelle 9). Außerdem wurde ein weiterer NBR mit 28 % ACN-Gehalt (NBR 6) für die Untersuchung von CNT-haltigen Mischungen verwendet.

Tabelle 9: Einige Kenngrößen der verwendeten Kautschuke

Kautschuk-Typ	Dichte [g/cm³]	Rel. ACN-Gehalt (%)	Mooney-Viskosität ML 1 + 4
IR	0,91	-	82
ACM	1,1	-	53
NBR 1	0,93	18	47
NBR 2	0,97	22	60
NBR 3	0,96	28	43
NBR 4	0,97	34	45
NBR 5	0,99	39	45
NBR 6	N. N.	28	30

7.2 Extraktionen

Die Extraktion der Rohkautschuke erfolgte über das Soxhlet-Verfahren mit Methanol für 48 Stunden. Der extrahierte Kautschuk wurde darauf im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

7.3 Alterung im Umluftwärmeschrank

Die thermisch-oxidative Alterung wurde im Umluftwärmeschrank, der mit einer präzisen zusätzlichen Temperaturkontrolle ausgestattet war, vorgenommen. Die künstliche Alterung der Rohkautschuke erfolgte bei Temperaturen von 80 °C, 100 °C und 120 °C. Bei den Modellvulkanisate wurde durchgängig eine Temperatur von 100 °C für die Alterung gewählt. Im Schrankinneren wurden die Vulkanisate an Baumwollfäden aufgehängt, um eine Beschleunigung der Alterung durch Metallkontakt auszuschließen.

7.4 Chemilumineszenz (CL)

Chemilumineszenzmessungen ermöglichen eine beschleunigte künstliche Alterung und somit die Verringerung der Mess- bzw. Lagerzeiten im Vergleich zu traditionellen Methoden wie der Umluftwärmeschranklagerung.

Die CL-Messungen wurden an dem Gerät *Chemilumineszenz Analyzer CL 400™* von *ATLAS Test Instruments Group* vorgenommen. Bei allen Messungen wurden die Proben unter Stickstoffatmosphäre auf die gewählte, während der anschließenden Messung konstant gehaltene Temperatur aufgeheizt. Die eigentliche Messung erfolgte dann unter Sauerstoffatmosphäre (Sauerstofffluss von 25 ± 5 ml/min/Zelle mit Gasvordruck von $6,9 \pm 2,0$ kPa). Für alle Proben wurden Dreifachmessungen durchgeführt. Die verwendeten Temperaturen wurden an die jeweiligen Materialien und Fragestellungen angepasst. Die vorgealterten Modellvulkanisate wurden bei einer Vergleichstemperatur von 130 °C vermessen. Weitere Temperaturen wurden für kinetische Betrachtungen gewählt. Die unvernetzten Rohkautschuke wurden zuvor für eine einfachere Handhabung auf der Walze zu einem Fell verarbeitet. Aus dem Inneren des Fells wurden Proben von ca. 10 mg präpariert. Für die vulkanisierten Proben (ungefüllt und silicagefüllt) wurde immer die gleiche Probengeometrie (\emptyset 3,5 mm) durch Ausstanzen mit einer Lochzange aus 1mm dicken Platten präpariert. Die anschließende Einwaage erfolgte in Aluminiumpfännchen. Um den DLO-Effekt zu untersuchen, wurden ortsauflösende CL-Messungen an Prüfkörpern durchgeführt. Dazu wurden die Prüfkörper außen, innen und dazwischenliegend aus den Probenkörpern mit einer Dicke von 1 cm präpariert. Für die rußgefüllten Proben wurde ein größerer Durchmesser von 2 cm gewählt, da hier die Standardprobengröße eine zu geringe Signalintensität geliefert hätte. Die Probenkörper wurden auf Aluminiumfolie eingewogen. Die rußgefüllten Vulkanisate wurden zudem bei einer höheren Temperatur von 150 °C mit verdoppeltem Sauerstofffluss von 50 ± 5 ml/min/Zelle vermessen.

Ausgewertet wurden die Oxidationsinduktionszeit (OIT) und die Zeit, bei der sich die Intensität am Maximum befindet, t_{max} . Zudem wurden kinetische Untersuchungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie E_a durchgeführt.

Die Kalibrierung des Photomultipliers der Messzellen erfolgte mittels eines radioaktiven Standards, welcher eine Strahlungsintensität von ca. 10 μC aufwies. Der Messfehler der Methode wurde in vorangegangenen Untersuchungen mit Werten von 4,4 bis 6,6 % rel. Standardabweichung am Beispiel von NR für die OIT-Werte ermittelt. Die Reproduzierbarkeit von CL-Messungen wurde zudem mittels der Modelsubstanzen Paraffinöl und PE überprüft (Tabelle 10). Die Ergebnisse zeigen für PE keine Abhängigkeit der Messstreuung von der Temperatur, während für Paraffinöl bei höheren Messtemperaturen eine geringe rel. Standardabweichung vorlag.

Tabelle 10: Untersuchung der rel. Standardabweichung an den Modelsubstanzen Paraffinöl und PE

Modelsubstanz	Temperatur		
	130 °C	150 °C	170 °C
Paraffinöl	14,4 %	7,4 %	6,8 %
PE	12,9 %	13,1 %	13,0 %

7.5 ATR-FT-IR-Spektroskopie

Das Prinzip der IR-Spektroskopie beruht auf der Anregung von Molekülschwingungen und Molekülrotationen durch elektromagnetische Strahlung im infraroten Bereich. Da die notwendigen Energien für die Anregung von Energieniveaus charakteristisch für die jeweilige Verbindung und funktionellen Gruppen sind, kann diese Methode zur Identifizierung von durch Alterung hervorgerufenen Veränderungen in der Molekülstruktur von Kautschuken und Elastomeren genutzt werden. [86]

Zur qualitativen und semiquantitativen Charakterisierung der Kautschuke und Elastomere bezüglich deren Veränderungen infolge der Alterung wurde eine spezielle Variante, die abgeschwächte Totalreflexion (ATR, eng. attenuated total reflectance) eingesetzt. Die Probenoberfläche wird hierbei auf die Oberfläche eines infrarotdurchlässigen Germanium-Kristalls gepresst. Der Infrarotstrahl eines FT-IR-Spektrometers wird durch die Oberseite des Kristalls auf die Probenoberfläche geführt, wobei die Strahlung geringfügig in die

Oberfläche des Probenmaterials eindringt und Atomgruppierungen zu Schwingungen anregt. Vom reflektierten, abgeschwächten Strahl lässt sich folglich, entsprechend der von Molekülen und Atomgruppierungen aufgenommenen Energie, ein Absorptionsspektrum registrieren. Die Banden des IR-Spektrums sind durch ihre Lage und Intensität für bestimmte Atomgruppierungen charakteristisch.

Gerät: *Nicolet OMNI Transmission (Nexus FTIR)*

ATR-Einheit: Nicolet DuraSampler mit Germaniumkristall

Detektor: DTGS

7.6 Sauerstoffaufnahme mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA)

Die Sauerstoffaufnahme der Testmaterialien wurde gravimetrisch mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) temperaturabhängig gemessen. Durch eine Ermittlung der Sauerstoffaufnahme können Verbindungen zu anderen Analysemethoden gezogen werden, wie der Permeations- und Diffusionsmessung von Sauerstoff oder der Chemilumineszenz. Im Einzelnen wurden die unten genannten Parameter eingesetzt. Falls abweichende Bedingungen gewählt wurden, so sind diese bei den Messungen entsprechend angegeben.

Gerät: *TGA 2950 von TA Instruments*

Einwaage: ca. 23 mg (für Messungen in techn. Luft), bzw. ca.10 mg (für Messungen in Sauerstoff)

Temperaturen: isotherm, Temperaturen werden in der Auswertung jeweils genannt

Probengeometrie: Ø 3,5 mm aus einer 1mm Prüfplatte ausgestanzt (Vulkanisate)
ca. 10 mg (Rohkautschuke)

Zunächst wurden die Messungen isotherm in Gegenwart von technischer Luft (Atmosphäre) durchgeführt. Sowohl originäre als auch extrahierte Rohkautschuke wurden hierbei untersucht.

Um eine besser Vergleichbarkeit der Daten aus TGA- und CL-Messungen zu erhalten, wurde die Methode weiterentwickelt und die isothermen TGA-Messungen wurden mit reinem Sauerstoff als Messgas durchgeführt. Hierdurch war ein direkter Vergleich zu den Bedingungen bei der beschleunigten künstlichen Alterung in der CL gegeben.

Für Messungen mit reinem Sauerstoff wurde an NBR 3 eine rel. Standardabweichung von 5,5 - 9,9 % (bei 150 und 130 °C) ermittelt.

7.7 Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie (GC-MS)

Für die Extraktanalyse wurde der methanolische Originalextrakt zunächst am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend mit Dichlormethan aufgenommen. Für die Analysen wurden die folgenden Parameter eingesetzt:

GC-Detektor:	Agilent 5973/ Agilent-Massensensitiver Detektor
Säule:	60 m Kapillarsäule, Cp-Sil 8
Injektionstemperatur:	250 °C
Säulentemperatur:	40 °C, 4 min isotherm, Heizrate 10 °C/min, 280 °C isotherm
Probenaufgabe:	1 µl flüssig, Split 1:10
Trägergas:	Helium, 1 bar Vordruck

Die Auswertung der Massenspektren erfolgte unter Zuhilfenahme von Vergleichsspektren und Spektrenbibliothek.

7.8 Mischungsherstellung

Die zu vernetzenden Modellmischungen wurden zweistufig im Innenmischer (*Haake 600*) hergestellt und anschließend zu 1 mm Prüfplatten in der Presse bei 170 °C und 300 bar bis t_{90} vulkanisiert. Das Mischen erfolgte mit einer Rotordrehzahl von 50 U/min. Für die Mischtemperatur wurde eine Starttemperatur von 50 °C verwendet. Die Endtemperatur des ersten Mischschritts lag je nach Füllgrad zwischen 120 und 150 °C. In einem zweiten Schritt wurde das Vernetzungssystem eingemischt.

Der die CNT-haltigen Mischungen des NBR 6 von H. Chougule hergestellt und bei 160 °C und 200 bar vulkanisiert [25].

7.9 Rheometrie

Der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion der Kautschukmischungen wurde mit einem Torsionsschub-Vulkameter charakterisiert. Hierbei wurden Rheometerkurven aufgezeichnet. In Anlehnung an DIN 53529/2 wurden Inkubationszeit, t_{90} -Werte und max. Drehmomentsdifferenzen ($S_{\max}-S_{\min}$) bestimmt. Die Zeit für t_{90} wurde für die Vulkanisation der Prüfplatten verwendet. Pro Millimeter Prüfplattendicke wurde eine Minute zu t_{90} addiert, um die Vernetzung im Inneren des Prüfkörpers garantieren zu können. Darüber hinaus fand die Einstellung der Vernetzungsdichte über das Drehmoment aus den Rheometerkurven statt.

Vulkameter: *Alpha Technologies MDR 2000 E*

Temperatur: 170 °C

Deformation: $\pm 1,5^\circ$ mit 1 Hz

7.10 NMR-Relaxationszeit-Spektroskopie - Charakterisierung der Kettenbeweglichkeit

Die NMR-Relaxationszeiten wurden an dem Vernetzungsdichtespektrometer *XLDS-15* des Herstellers *IIC Innovative Imaging Corp. K. G.* unter Verwendung folgender Parameter bestimmt:

Die Proben wurden als kleine Streifen aus den Prüfplatten präpariert, in ein NMR-Glasröhrchen gegeben und so im NMR platziert. Für ortsauflösende NMR-Messungen zur Untersuchung des DLO-Effekts wurden die kleinen Streifen außen, innen und dazwischenliegend aus den Probenkörpern mit einer Dicke von 1 cm präpariert.

Feldstärke B_0 : 0,35 T

Kern: ^1H

Resonanzfrequenz: 15,199 MHz

Messtemperatur: 80 °C

Wiederholzeit T_1 (VD): Material- und temperaturabhängig, 80 ms

Hahnecho: p_{90° : Material- und temperaturabhängig, 2,9 – 3,1 μ s

p_{180° : Material- und temperaturabhängig, 4,9 – 5,2 μ s

Die T_1 -Messungen (Spin-Gitter-Relaxationszeit) wurden als Einfach-, die der T_2 -Messungen (Spin-Spin-Relaxationszeit) als Doppelbestimmung durchgeführt. Für die T_2 -Messungen wurde ein einfach exponentieller Fit zur Auswertung angewendet, da dieser die vorliegende Kurvenform am besten beschreibt. T_1 - und T_2 -Wert beschreiben die Kettendynamik des Polymers, welche sich u.a. durch Oxidation und Änderung der Vernetzungsdichte ändert.

Für T_2 -Werte der ungefüllten und gefüllten NBR 3 Proben wurde eine rel. Standardabweichung von 0 - 2,1 % ermittelt.

7.11 Quellungsversuche

Zur Betrachtung der Vernetzungsdichte nach der Methode von Flory und Rehner wurden Gleichgewichtsquellungen in Toluol durchgeführt. Hierbei wird ausgenutzt, dass sich der Quellgrad im Gleichgewicht umgekehrt proportional zur Vernetzungsdichte verhält. Die Proben wurden bei Raumtemperatur auf einem Schüttler bei leichter Bewegung gelagert und gravimetrisch vermessen, bis sich ein Gleichgewicht in der Gewichtszunahme einstellte. Da sich das Quellverhalten beziehungsweise der χ -Parameter (Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter) mit der Oxidation des Materials und die einhergehende Veränderung der Polarität ändert, wurde der Oxidationsstatus mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie überprüft. Als χ -Parameter von NBR wurde ein Wert von 0,435 aus der Literatur verwendet. [87] Vergleiche gefüllter Systeme sind bei gleichem Füllstofftyp anhand der bezogenen Werte durchgeführt worden.

Quellmittel: 20 ml Toluol

Probengeometrie: Scheiben mit 12 mm Durchmesser und 1 mm Dicke (Dreifachbestimmung)

Temperatur: 22 °C

Für die Quellungen wurde eine rel. Standardabweichung von 0,1 - 0,8 % an den ungefüllten und gefüllten Vulkanisaten des NBR 3 ermittelt.

7.12 Zugversuche

Zum Vergleich der physikalischen Eigenschaften der unterschiedlichen Vulkanisate sowie der unterschiedlichen Alterungsstufen wurden Zugversuche durchgeführt. Hierfür wurden jeweils Dreifachbestimmungen (Vergleich der Vernetzungsstrukturen) bzw. Fünffachbestimmung durchgeführt (DIN 53504). Bei der Einschaltüberprüfung erfolgte eine Überprüfung der Kraftmessdose und der optischen Sensoren zur Längenmessung.

Gerät: *Universalprüfmaschine Zwick Z010*

Temperatur: Raumtemperatur (23 °C)

Probengeometrie: S3A-Stäbe (Vergleich der Vernetzungsstrukturen) bzw. S2-Stäbe

7.13 Härtemessungen IRHD-M

Härtemessungen (IRHD-M, DIN ISO 48) wurden mit dem Gerät *LNP nano touch* der Firma *Ludwig Nano Präzision GmbH* an 2 mm dicken Probenkörpern durchgeführt. Zur Fixierung der Probenkörper am Messtisch wurde doppelseitiges Klebeband eingesetzt. Nach dem Einschalten des Geräts wurden standardmäßig eine Kalibrierung durchgeführt.

Eine rel. Standardabweichung von durchschnittlich 1,45 % wurde an den Vulkanisaten ermittelt.

7.14 Mikro-Indentor

In der vorliegenden Arbeit wurden Versuche zur Erforschung des Härteverlaufs nach thermisch-oxidativen Alterung mittels eines Mikroindentors durchgeführt. Das verwendete Messgerät *LNP nano touch* der Firma *Ludwig Nano Präzision GmbH* (Abbildung 112) ist auf kleine Probenkörper abseits der Norm spezialisiert. Über den Kraft-Weg-Sensor, welcher von einem Linearmotor gesteuert wird, wird eine Kraft auf den Probenkörper aufgebracht. Bei Messungen mit kleinen Kräften wird das E-Modul nach Scott erhalten. Über die Scottsche E-Modulgleichung wird die Eindringtiefe berechnet und daraus die Mikrohärtigkeit bestimmt. [88] Der große Vorteil dieser Methoden gegenüber klassischen Messverfahren zur Bestimmung der Härte von

Elastomeren ist, dass mit einem kleineren Indentor zum einen näher am Rand der Probe gemessen werden kann und zum anderen auch die Messpunkte näher beieinanderliegen können, ohne dass es zu einer Störung des Ergebnisses kommt. Hierdurch kann der DLO-Effekt gut abgebildet werden, da die Oxidation des Materials am Rand beginnt und sukzessive ins Innere der Probe fortschreitet.

Zur orts aufgelösten Härtebestimmung wurde der Querschnitt durch eine gealterte 1mm Testplatte untersucht. Die Probenvorbereitung erfolgte über Kryoschnitte; die Probe wurde in einem AFM-Probenhalter fixiert. Als Spitzengeometrie wurde ein sphärischer Indentor mit 25 μm Durchmesser verwendet. Messpunkte wurde hierbei in Abständen von 100 μm gesetzt.

Außerdem wurde der Querschnitt von 10 mm dicken Probenkörper untersucht, welche mit einer Schneidvorrichtung präpariert wurden. Hierbei wurden eine größere Indentornadel mit einem Durchmesser von 98 μm und eine größere Messkraft von 20 mN verwendet, da kleinere Indentornadeln und kleinere Kräfte zu einer höheren Streuung respektive zu einem höheren Fehler bei den Messwerten führten. Unter diesen Messbedingungen wurden Messwerte in Abständen von 200 μm aufgezeichnet.

Messkraft: 0,6 mN – 1,5 N

Messbereich: 1 nm – 4 mm

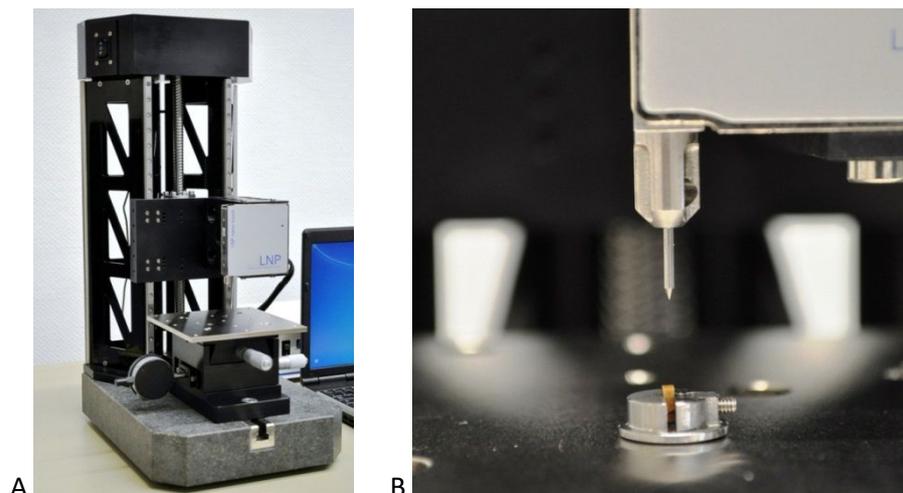


Abbildung 112: LNP nano touch (A) und Tastnadel mit Probe im Probenhalter (B)

7.15 Gasdurchlässigkeit

Die Prüfung der Gasdurchlässigkeit erfolgte nach DIN 53536 (Ausgabe: 1992-10) an je zwei Probenkörpern mit einem Durchmesser von ca. 85 mm und einer Dicke von 1 mm. Vor dem Start der Messung wurden die Proben für 24 Stunden bei 80 °C evakuiert. Darauf erfolgte die Messung bei Temperaturstufen bis zu 130 °C, wobei vor jeder Messung eine Wartezeit von 60 min lag. Hierbei wurde die Gasdurchlässigkeit von Stickstoff und Sauerstoff untersucht, wobei die Prüfung mit Sauerstoff an denselben Probenkörpern durchgeführt wurde wie bei der zuvor sattgefundenen Prüfung mit Stickstoff. Zwischen den Prüfungen wurde die Anlage erneut für 3 Stunden bei 80 °C evakuiert.

Prüffläche: 23,76 cm²

Evakuieren vor Start: 24 h / 80 °C

Temperaturstufen: 40/60/80/80/100/100/120/120/130/130

Prüfgas: N₂ und O₂

Prüfdruck: 3 bar

8 Anhang

Tabelle A1: Extraktanalyse via GC-MS für NBR1

Retentionszeit [min]	Substanz
6,32	2,2-Dimethoxybutan
8,17	nicht eindeutig
8,76	2-Butoxyethanol
10,26	Pentansäure-1,1-dimethylpropylester
10,46	N,N'-1,2-Ethandiylidenbis-2-propanamin
11,76	Acetophenon
11,92	α,α -Dimethylbenzylethanol
14,88	nicht eindeutig
14,98	2,5-Dimethyl-3-hexanon
15,78	1-Methylnaphthalen
16,03	nicht eindeutig
16,37	1-Tetradecen
16,47	Teradecene
17,14	Oxalsäureisobuthylnonylester
17,20	2-Propylencyclohexan
17,65	Tetradecan
18,87	2,2,4-Trimethyl-3-pentanon
21,12	2,2,4,4,5,5,7,7-Octamethyloctan
22,79	<i>n</i> -Hexadecansäure
22,16	nicht eindeutig
22,44	nicht eindeutig
24,56	Ölsäure
24,72	Octadecansäure
26,03	1-Hexadecanol
27,80	BKF
28,47	(E)-3-Eicosen
30,19	nicht eindeutig

Tabelle A2: Extraktanalyse via GC-MS für NBR2

Retentionszeit [min]	Substanz
6,28	2,2-Dimethoxybutan
7,61	3,3-Dimethoxy-2-butanon
9,03	Phosphorsäuretrimethylester
10,26	2,4-Dimethyl-3-hexanon
10,46	nicht eindeutig
10,84	4-Cyanocyclohexen
11,64	Acetophenon
11,91	α,α -Dimethylbenzylmethanol
14,88	nicht eindeutig
16,51	4,4'-(1,2-Diethyl-1,2-ethandiyl)bis-,(R*,S*)-phenol
20,30	4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol
20,37	Nonylphenol (Zersetzungsprodukt von TNPP)
20,46	4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenol
20,53	Santonox R (4,4'Thiobis(-3-methyl-6-tert-buthylphenol))
20,58	nicht eindeutig
20,64	Tetradecansäure
20,68	Nonylphenol (Zersetzungsprodukt von TNPP)
20,75	nicht eindeutig
20,83	nicht eindeutig
22,81	<i>n</i> -Hexadecansäure
24,54	<i>cis</i> -Vaccensäure
24,67	<i>cis</i> -Vaccensäure
24,74	Octadecansäure

Tabelle A3: Extraktanalyse via GC-MS für NBR3

Retentionszeit [min]	Substanz
8,18	nicht eindeutig
8,76	2-Butoxyethanol
9,02	nicht eindeutig
10,59	Triisobuthyl
11,76	Acetophenon
12,03	α,α -Dimethylbenzylalkohol
12,18	Hexansäure
14,22	2-(2-Hydroxypropoxy)-1-propanol
14,51	Benzothiazol
14,78	N-Cyclohexylformamid
15,09	Santonox R
15,78	1-Methylnaphthalen
16,38	1-Tetradecen
16,47	Teradecene
17,97	Santonox R (1. Nebenkomponente)
18,00	BHT
18,47	2,6-Diisopropylanisol
18,90	1-Hexdecanol
19,54	Decandisäuredimethylester
21,21	nicht eindeutig
22,51	Pentadecansäure-14-methyl-methylester
26,10	1-Docosanol
27,80	BKF
28,54	1-Octacasanol

Tabelle A4: Extraktanalyse via GC-MS für NBR4

Retentionszeit [min]	Substanz
8,76	2-Butoxyethanol
10,59	Triisobuthyl
11,76	Acetophenon
12,03	α,α -Dimethylbenzylalkohol
12,28	Hexansäure
14,22	2,2'-Oxybis-1-propanol
14,51	Benzothiazol
15,00	2,4-Dimethyl- <i>tert</i> -buthylesterpentansäure
15,78	1-Methylnaphthalen
15,91	Santonox R
16,38	1-Tetradecen
17,97	Santonox R (1. Nebenkomponente)
18,00	BHT
18,47	2,6-Diisopropylanisol
18,90	1-Hexdecanol
19,54	Decandisäuredimethylester
21,21	nicht eindeutig
26,10	1-Docosanol
27,80	BKF

Tabelle A5: Extraktanalyse via GC-MS für NBR5

Retentionszeit [min]	Substanz
8,75	nicht eindeutig
10,56	4-Methylcyclohexanon
11,24	Triisobuthylen
11,65	4-Cyanocyclohexen
12,48	Acetophenon
12,76	α -Methylstyrol
15,00	Diethoxymethan
15,06	Diethoxymethan
15,34	Benzothiazol
15,83	Triisobuthylen
16,11	2-Methyl-2-Heptanthiol
16,63	Carbonsäureallyltetradecylester
17,22	1-Tetradecene
17,31	Hexadecan
19,41	nicht eindeutig
20,20	Triisobuthylen
22,13	1-Hexadecanol
22,22	Triisobuthylen
23,53	Pentadecansäure-14-methyl-methylester
25,20	1-Hexadecanol
25,36	11-Octadecensäuremethylester
25,58	11-Octadecensäuremethylester
27,48	Irganox PS 800 (Coantioxidant)
29,51	Vulkanox BKF (BPH)
30,40	1-Docosanol

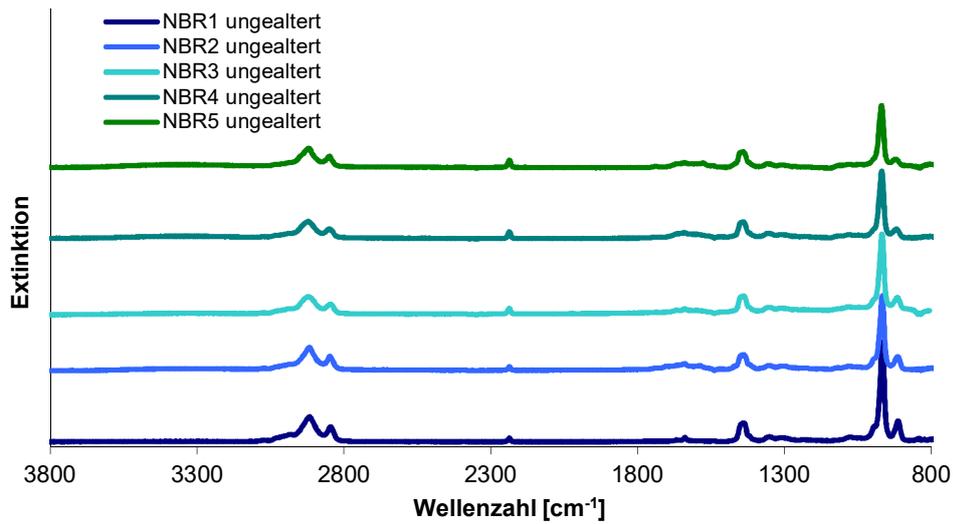


Abbildung A1: IR-Spektren der Rohkautschuke

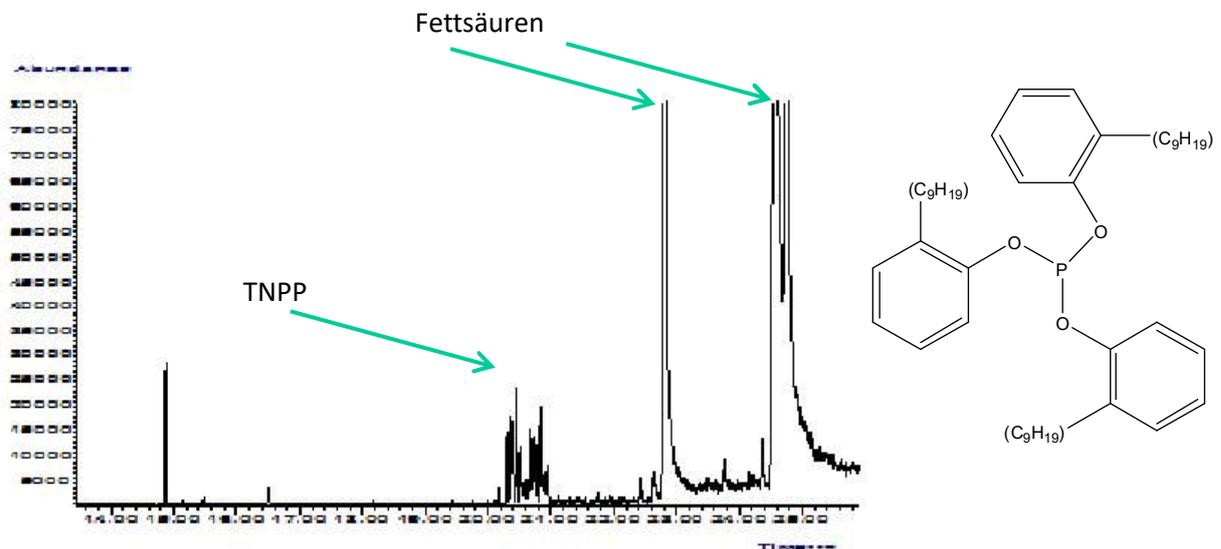


Abbildung A2: GC-Spektrum des NBR 2 und Strukturformel von TNPP.

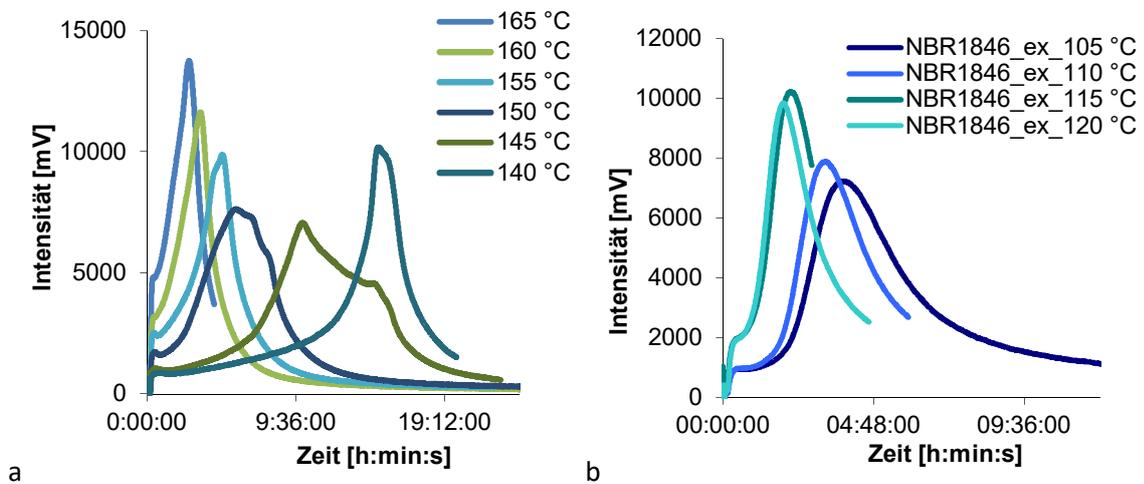


Abbildung A3: a Intensität der CL als Funktion der Zeit; CL-Kurven des originären NBR 1
 b Intensität der CL als Funktion der Zeit; CL-Kurven des extrahierten NBR 1.

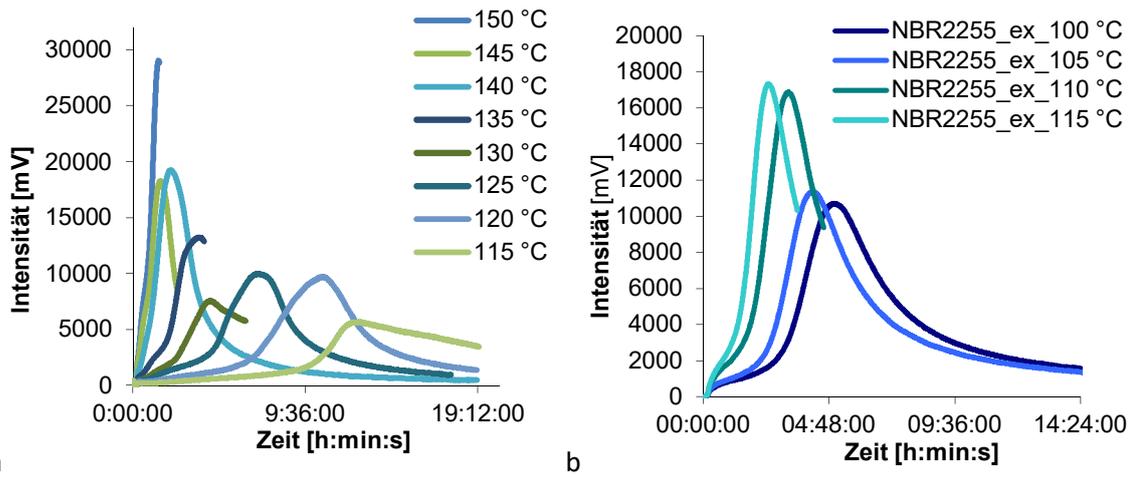


Abbildung A4: a Intensität der CL als Funktion der Zeit; CL-Kurven des originären NBR 2
 b Intensität der CL als Funktion der Zeit; CL-Kurven des extrahierten NBR 2.

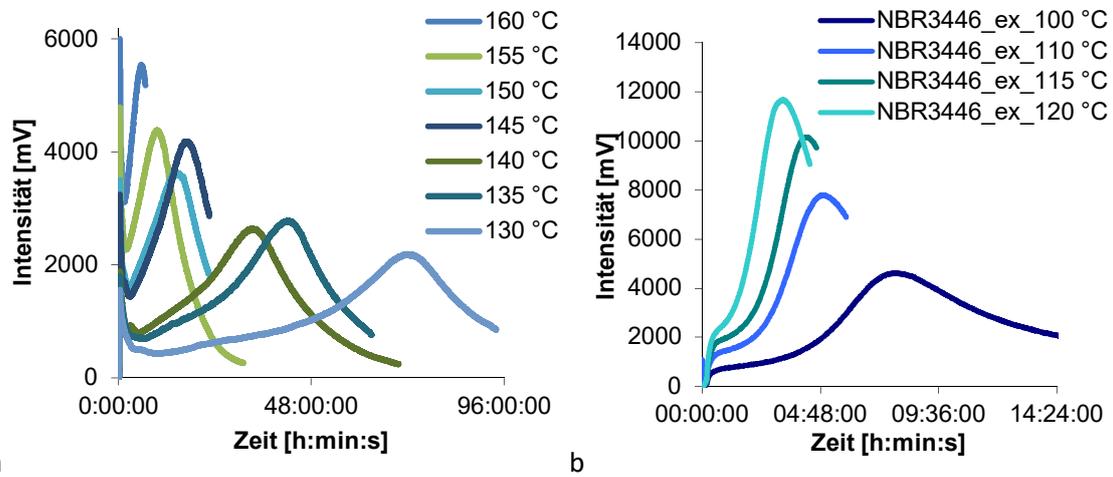


Abbildung A5: a Intensität der CL als Funktion der Zeit; CL-Kurven des originären NBR 4
 b Intensität der CL als Funktion der Zeit; CL-Kurven des extrahierten NBR 4.

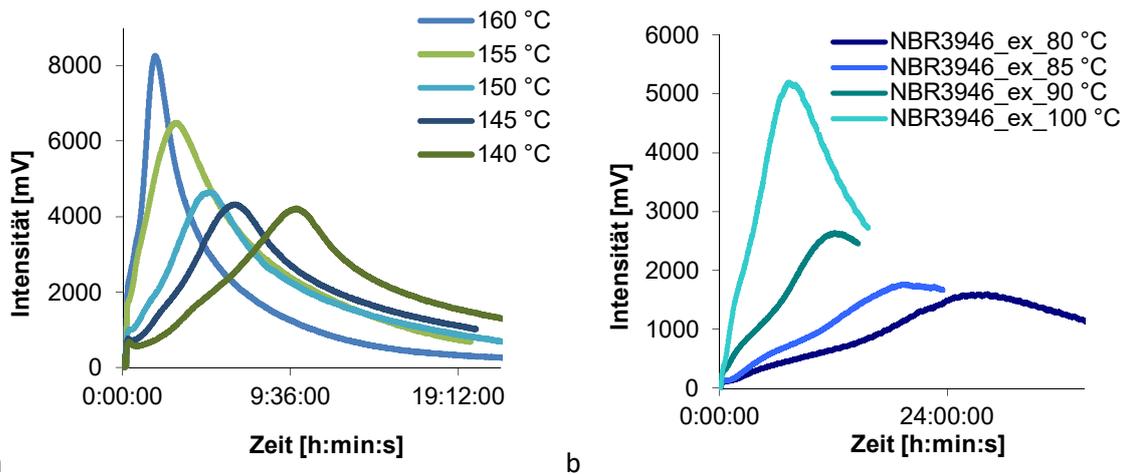


Abbildung A6: a Intensität der CL als Funktion der Zeit; CL-Kurven des originären NBR 5
 b Intensität der CL als Funktion der Zeit; CL-Kurven des extrahierten NBR 5.

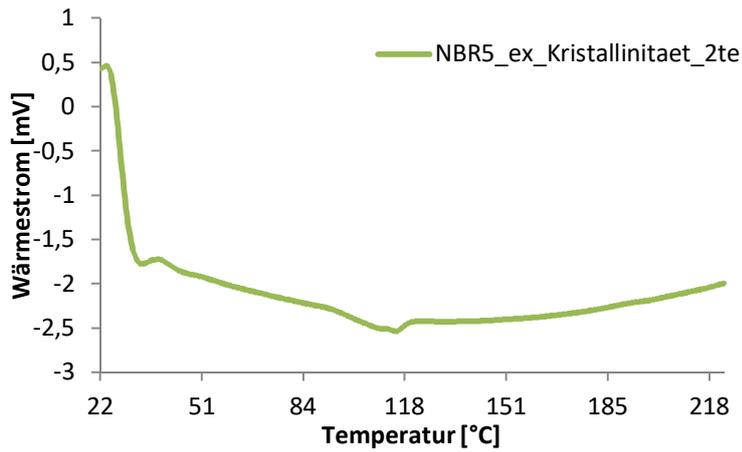


Abbildung A7: DSC-Kurve des NBR 5 von RT bis 200 °C.

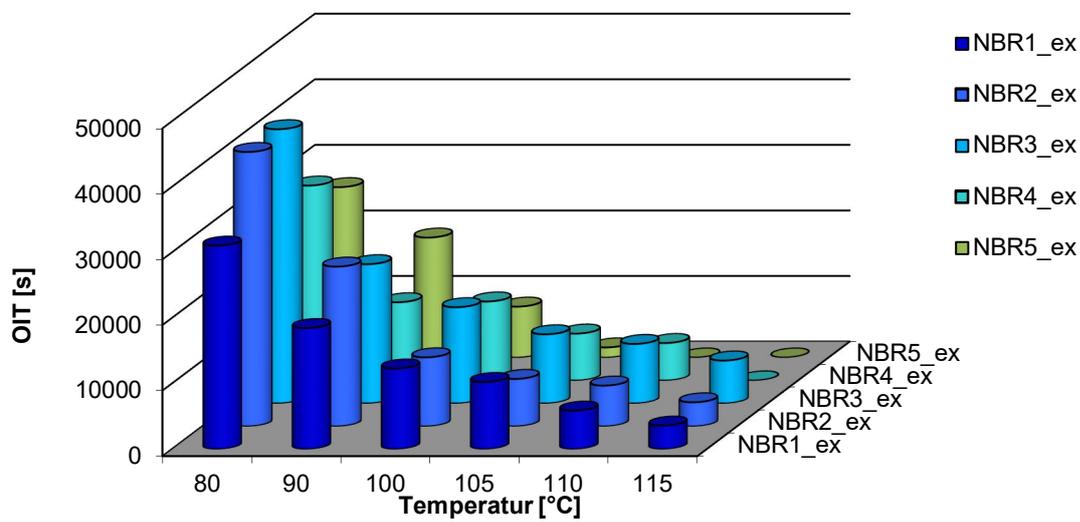


Abbildung A8: OIT-Werte als Funktion der Temperatur und des ACN-Gehalts der extrahierten NBR-Typen.

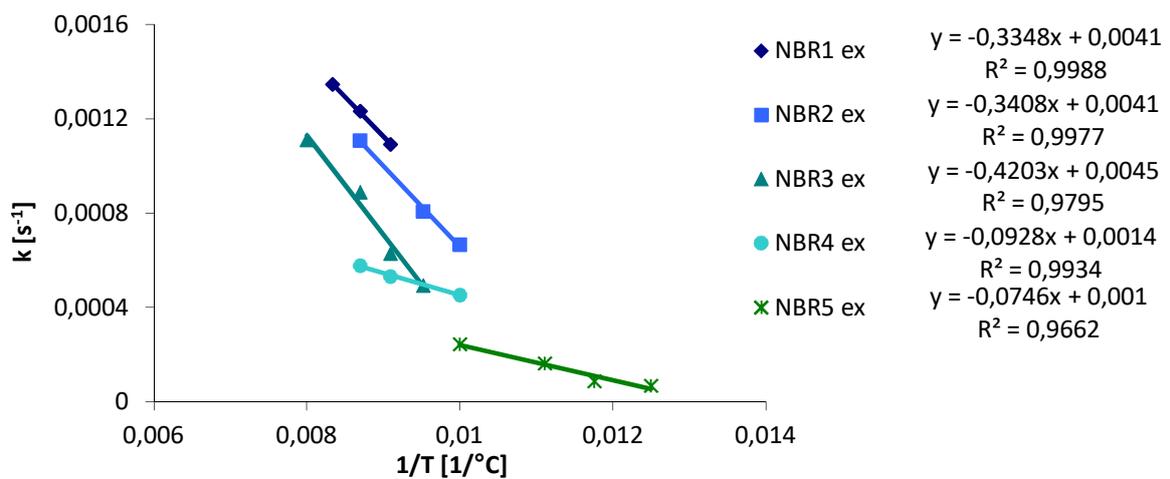


Abbildung A9: Geschwindigkeitskonstante k gegen 1/T zur Bestimmung von E_a .

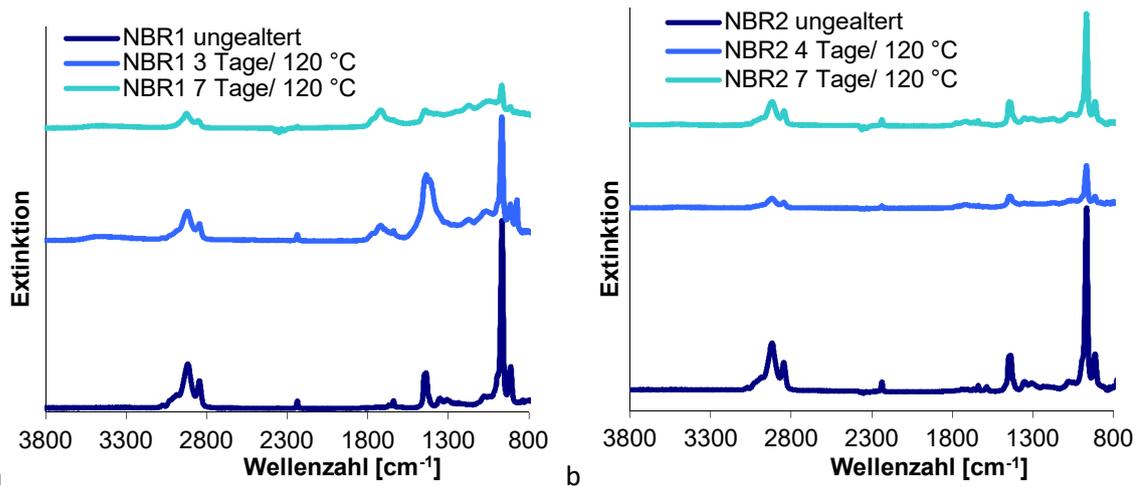


Abbildung A10: a ATR-FT-IR Spektren von NBR 1 bei 120 °C im Umluftwärmeschrank gealtert
 b ATR-FT-IR Spektren von NBR 2 bei 120 °C im Umluftwärmeschrank gealtert.

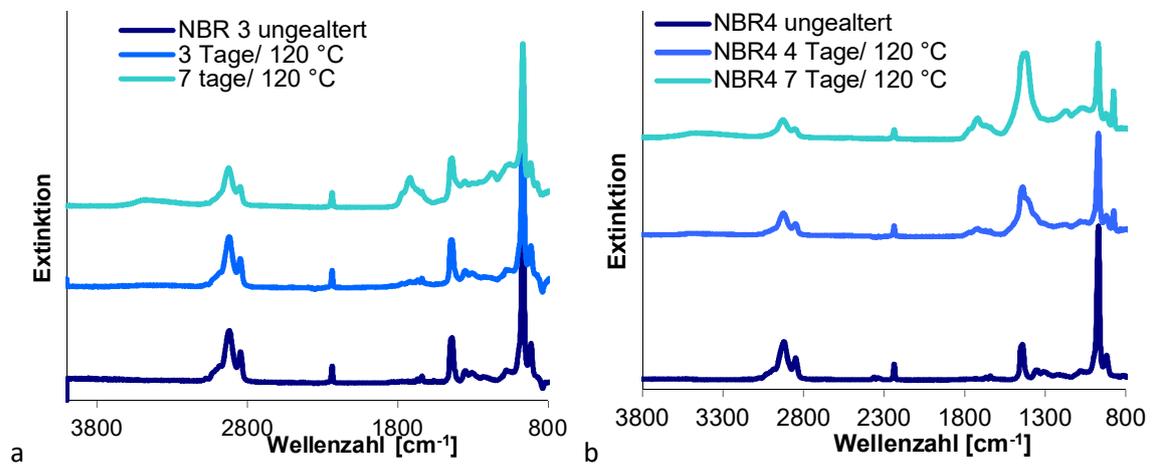


Abbildung A11: a ATR-FT-IR Spektren von NBR 3 bei 120 °C im Umluftwärmeschrank gealtert
 b ATR-FT-IR Spektren von NBR 4 bei 120 °C im Umluftwärmeschrank gealtert.

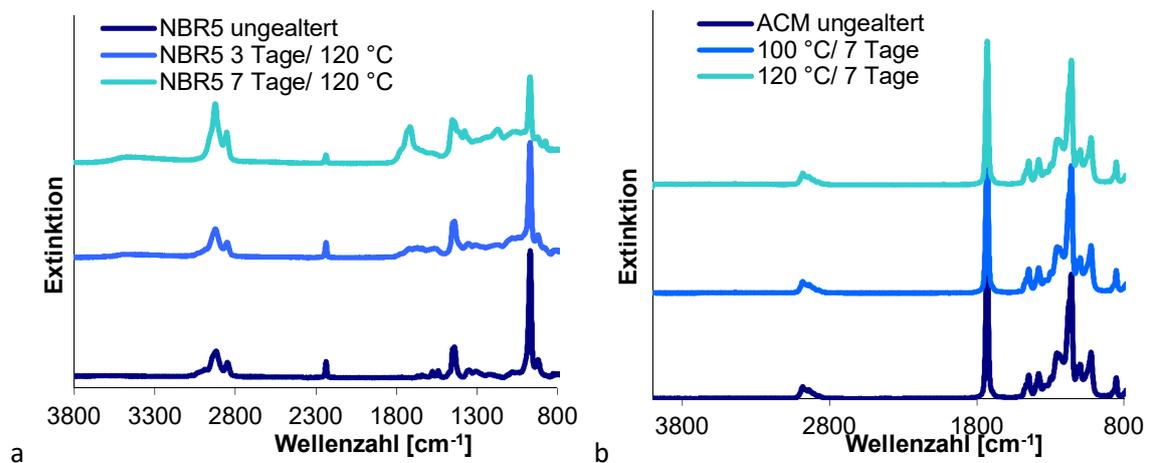


Abbildung A12: a ATR-FT-IR Spektren von NBR 5 bei 120 °C im Umluftwärmeschrank gealtert
 b ACM in Verbindung mit der Umluftwärmeschranklagerung bei 100 und 120 °C.

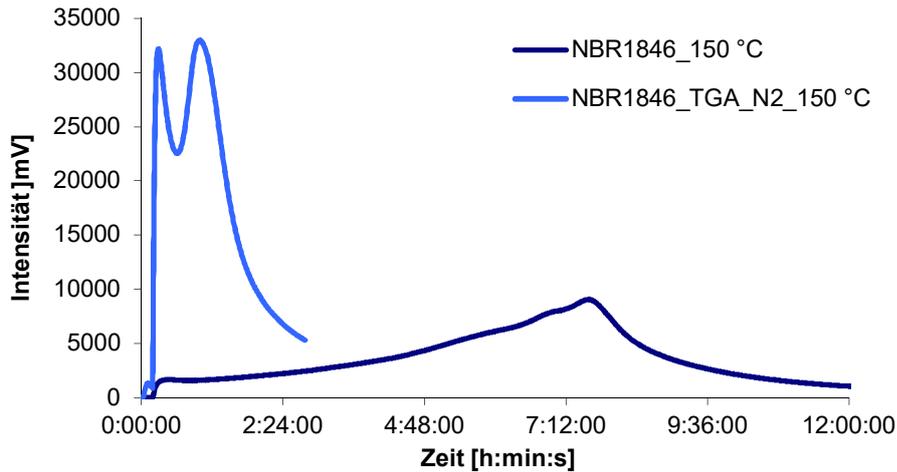


Abbildung A13: Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; Vergleich des NBR 1, welcher unter 2 h bei 200 °C unter N₂ in der TGA war mit normaler CL-Kurve des NBR 1.

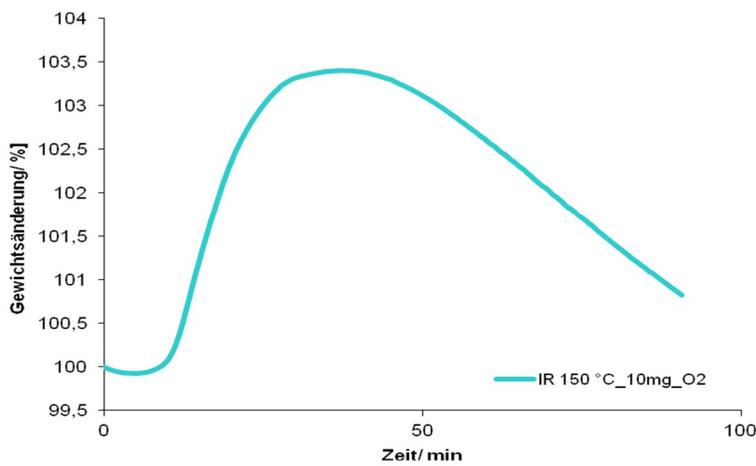


Abbildung A14: Originärer IR unter O₂ bei 150 °C.

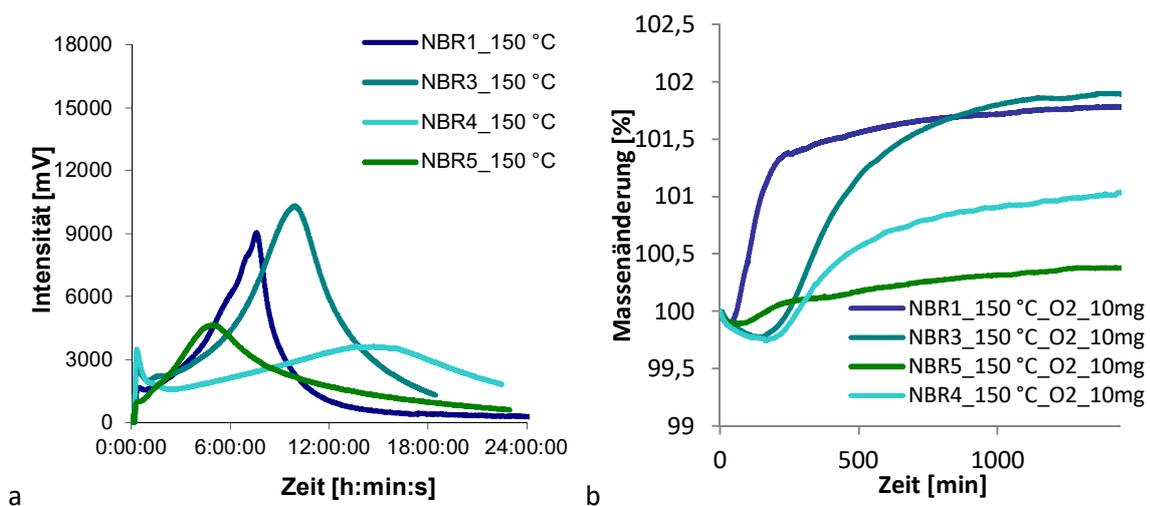


Abbildung A15: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; Vergleich CL-Kurven des originären NBR 3 Rohkautschuks bei 150 °C
 b Vergleich TGA-Kurven des originären NBR 3 Rohkautschuks bei 150 °C.

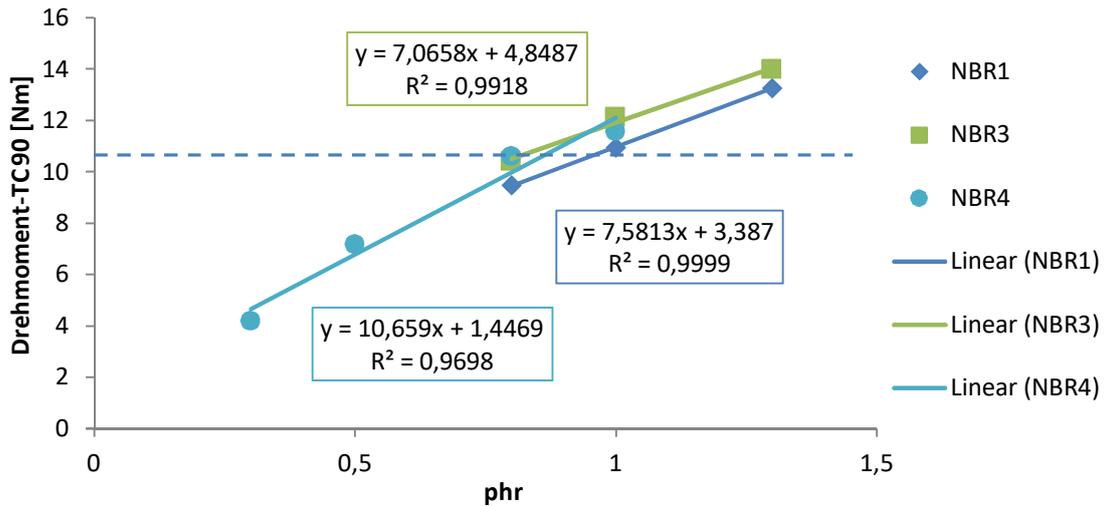


Abbildung A16: Einstellung der Vernetzungsdichte der NBR-Typen zum Vergleich des ACN-Gehalts.

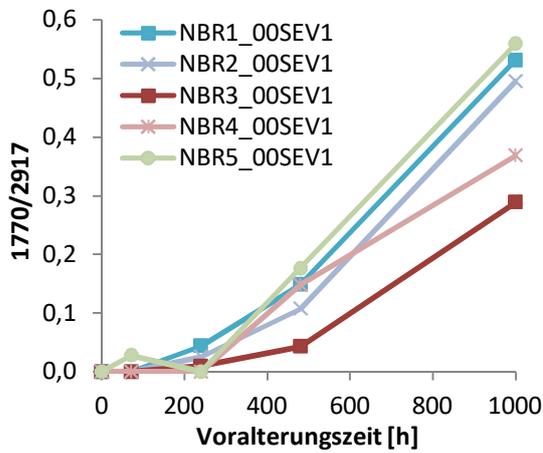


Abbildung A17: Bandenverhältnis (1770/2917 cm⁻¹) aus den ATR-FT-IR-Spektren unter Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Schwefel und CBS-Anteil gegen Voralterungszeit.

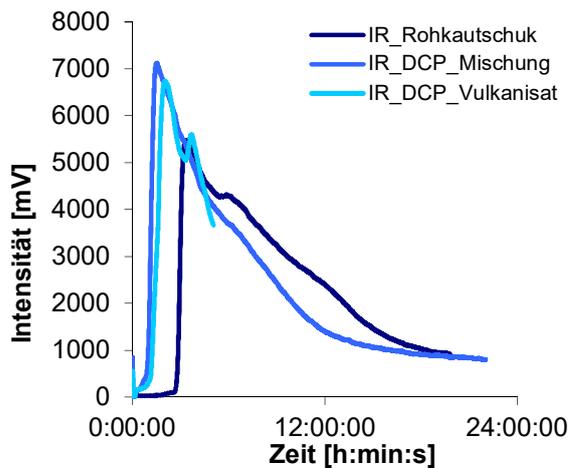


Abbildung A18: Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; Vergleich Rohkautschuk, Mischung, Vulkanisat des DCP-Systems des IR.

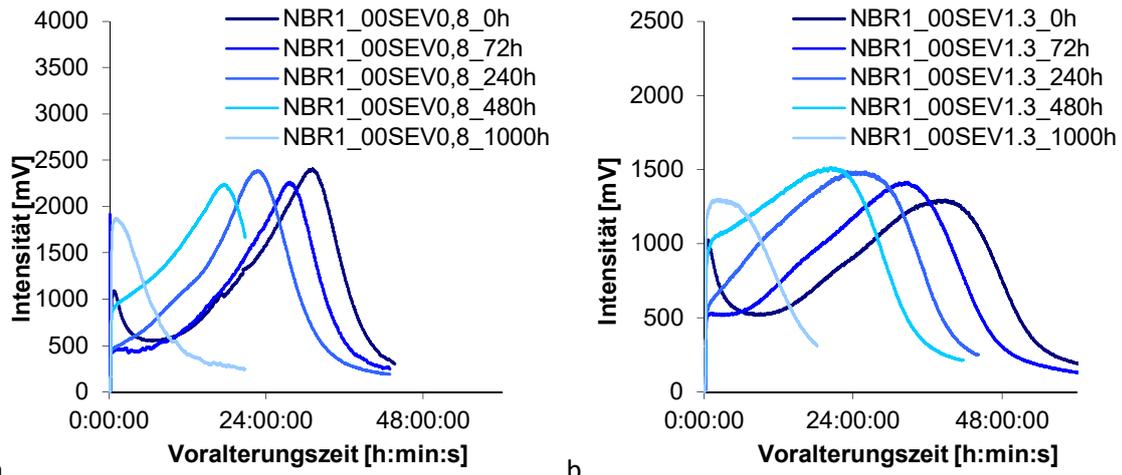


Abbildung A19: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des SEV0,8 (NBR 1)
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der Alterung des SEV1,3 (NBR 1).

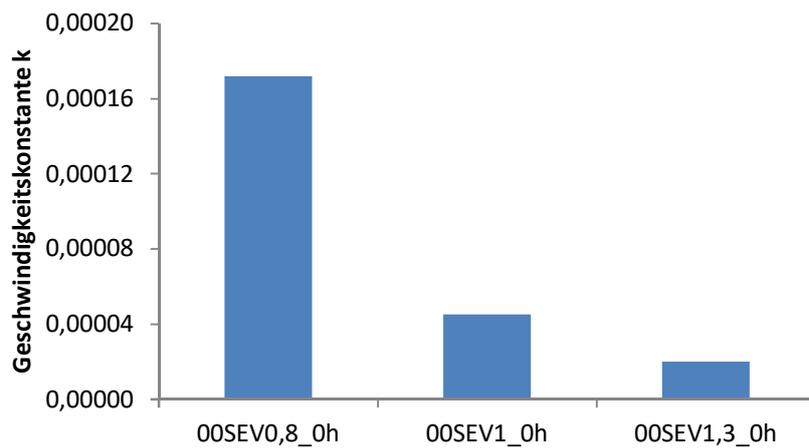


Abbildung A20: Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte (NBR 3).

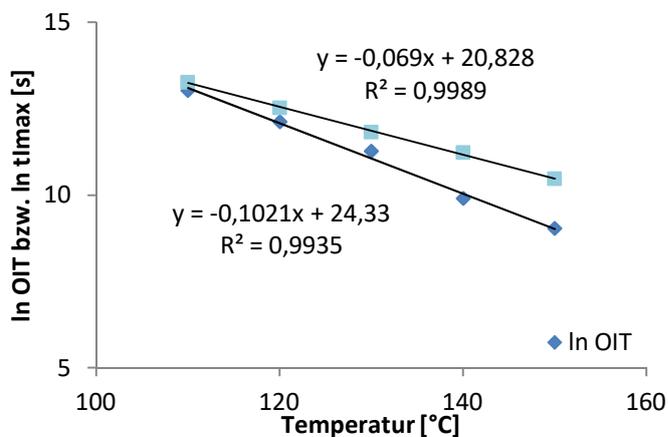


Abbildung A21: Darstellung von ln(OIT) bzw. ln(t_{max}) gegen Temperatur (NBR 3).

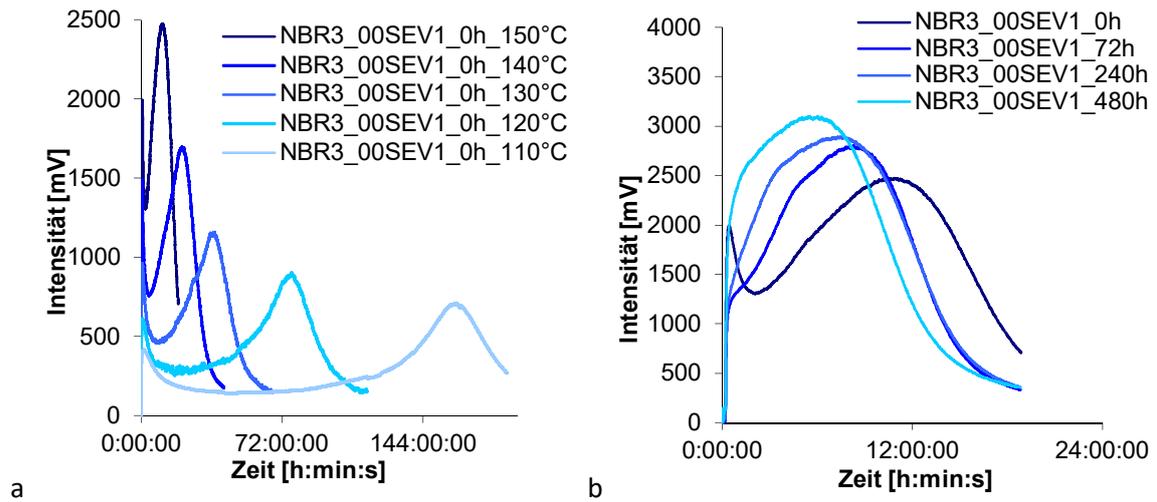


Abbildung A22: a Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit;
 CL-Kurven zur Temperaturabhängigkeit des NBR3 mittlerer Vernetzungsdichte
 b Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit;
 CL-Kurven der Alterung des NBR3_00SEV1,0 bei 150 °C.

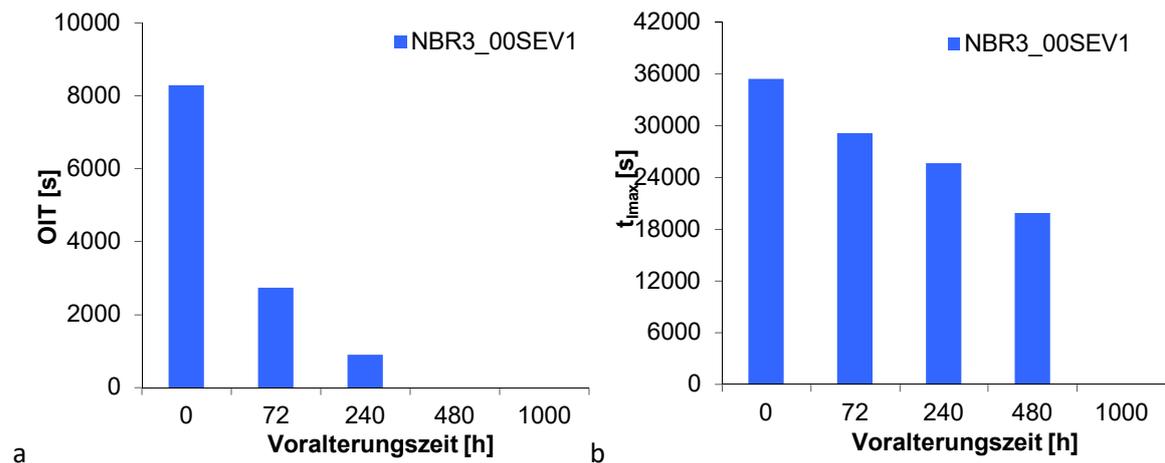


Abbildung A23: a OIT-Werte bei 150 °C in CL (NBR 3)
 b t_{max} -Werte bei 150 °C in CL (NBR 3).

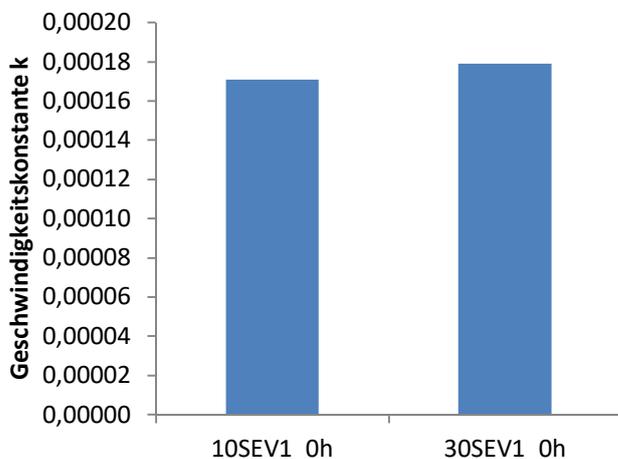


Abbildung A24: Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit vom Rußgehalt des NBR 3.

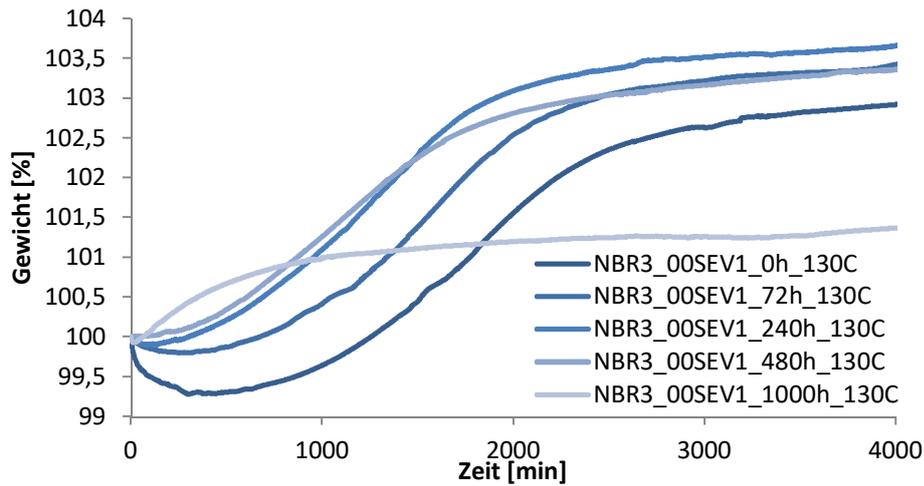


Abbildung A25: TGA-Kurven der isothermen Messungen unter O₂ des vorgealterten NBR 3.

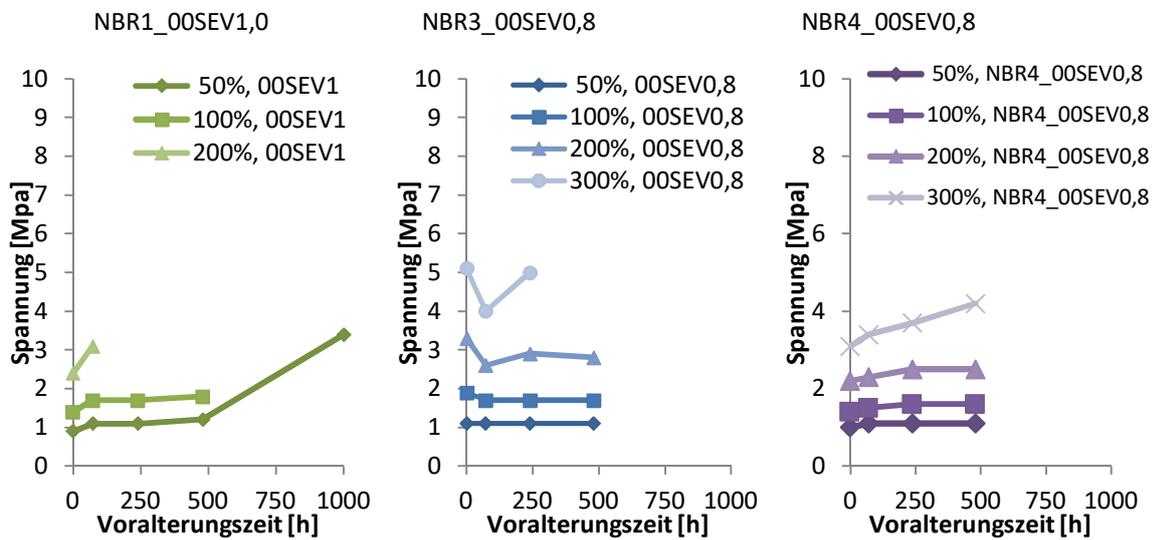


Abbildung A26: Spannung bei 50, 100, 200 und 300% Dehnung der Systeme unter Variation des ACN-Gehalts bei gleichem Vernetzungsgrad gegen die Voralterungszeit (NBR1, 3 und 4).

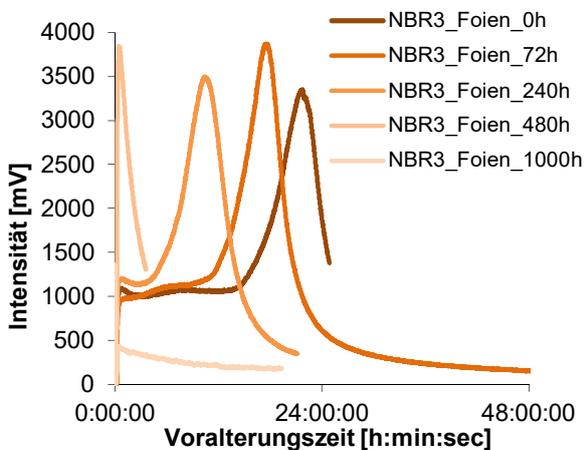


Abbildung 27: Intensität der Chemilumineszenz als Funktion der Zeit; CL-Kurven der NBR3-Folien nach Voralterung bei 130 °C.

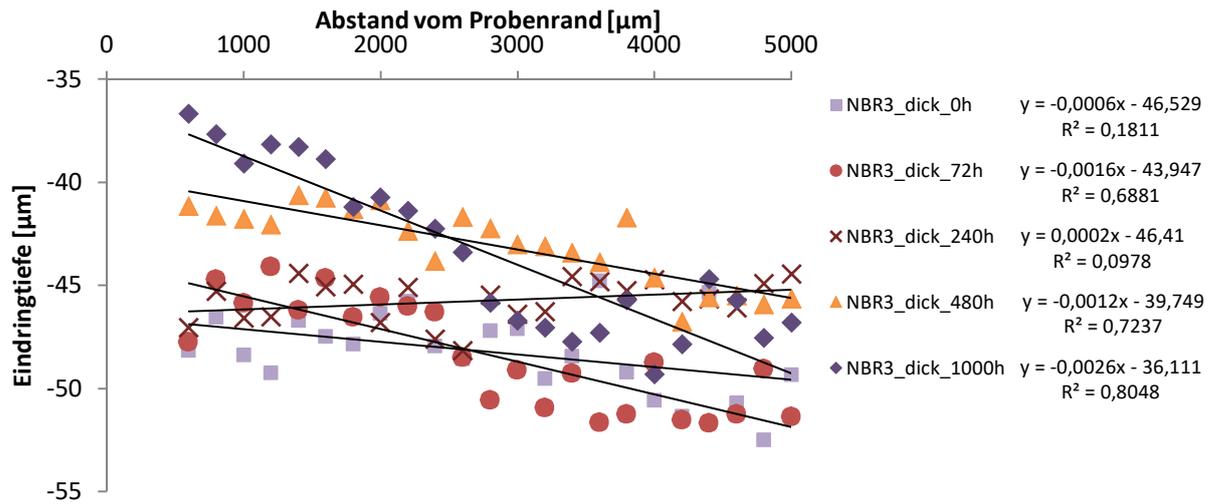


Abbildung A28: Eindringtiefe entlang des Querschnitts der gealterten 10 mm dicken Proben.

9 Abkürzungsverzeichnis

ACM	Acrylatkautschuk
ACN	Acrylnitril
ASM	Alterungsschutzmittel
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
bzw.	beziehungsweise
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid
CL	Chemilumineszenz
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhren, engl. Carbon Nanotubes
cm	Zentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
d	Tag (engl. day)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLO	diffusionslimitierte Oxidation (engl. Diffusion Limited Oxidation)
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry)
E _a	Aktivierungsenergie
EB	Elongation at Break/Reißdehnung
engl.	englisch
EV	Efficient Vulcanisation
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer
g	Gramm
GC-MS	Gaschromatographie mit Massendetektor
Gew. %	Gewichtsprozent
h	Stunde (engl. hour)
HNBR	Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk
I	Intensität
IR	Polyisopren
IRHD	international Rubber Hardness Degree
ISO	International Organization for Standardization
J	Joule

K	Geschwindigkeitskonstante
kg	Kilogramm
min	Minute
(m)l	(Milli)Liter
(m)m	(Milli)Meter
(m)mol	(Milli)Mol
(m)N	(Milli)Newton
MPa	Mega Pascal
(m)s	(Milli)Sekunde
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
Nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NR	Naturkautschuk/Natural Rubber
OIT	Oxidation Induction Time
phr	parts per hundred parts rubber
PMT	Photonenmultiplier
RT	Raumtemperatur
SEV	Semi Efficient Vulcanisation
t	Zeit (engl. time)
T	Teslar
Tg	Glasübergangstemperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
TS	Tensile strength/ Reißfestigkeit
μ	Mikro

10 Literaturverzeichnis

- [1] F. S. F. Röthemeyer, *Kautschuktechnologie*, München Wien: Carl Hanser Verlag, 2001.
- [2] H. G. W. Hoffmann, Band 1 Elastomerrohstoffe: Handbuch der Kautschuktechnologie Kapitel 1-6, Ratingen: Dr. Gupta Verlag, 2009.
- [3] S. Ronan et al., „The Impact of Chain Oxidation on Stress Relaxation of NR-Elastomers and Life-Time Prediction,“ *KGK*, pp. 182-186, 4 2009.
- [4] H.-G. Elias, *Makromoleküle - Industrielle Polymere und Synthesen*, Band 3, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [5] G.-Y. Li et al., „A Review of Rubber Oxidation,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 355-390, 2005.
- [6] M. A. Rodrigues et al., „The chemical Effects if Photo-Oxidation on Isoprene Rubber,“ *Eur. Polym. J.*, pp. 15-23, 1985.
- [7] M. A. Golub et al., „Nuclear magnetic resonance study of thermal oxidatation of Polyisoprene,“ *Rubber Chemisty and Technology*, pp. 953-971, 1975.
- [8] G. Emig et al., *Chemische Reaktionstechnik* 6. Auflage, Berlin: Springer Vieweg, 2017.
- [9] gemeinfrei, abgerufen unter:
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Emulsion_Polymerization_Cartoon_3.svg.
- [10] Bayer AG, *Handbuch für die Gummi-Industrie*, 2. völlig nei bearbeitete Ausgabe, Leverkusen, 1991.
- [11] T. C. P. Lee et al., „Network Changes in Nitrile Rubber at elevated Temperatures,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 483-503, 1973.
- [12] J. Wise et al., „An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers,“ *Polymer Degradation and Stability*, pp. 403-418, 1995.
- [13] R. J. Pazur et al., „The Effect of Acrylonitrile Content on the Thermo-oxidative Aging of Nitrile Rubber,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 53-69, 2014.
- [14] M. Santoso et al., „Thermal Oxidation Aging of Rubbers - Characterization by Chemiluminescence,“ *KGK*, pp. 192-198, 4 2007.
- [15] M. Santoso et al., „Untersuchung thermischer und oxidativer Alterungsprozesse von Elastomeren,“ *KGK*, pp. 306-311, 6 2008.
- [16] M. Santoso et al., „Untersuchung thermischer und oxidativer Schädigung von Elastomeren mit der Chemilumineszenz, Abschlussbericht,“ *DKG*, 2009.
- [17] Y. N. Torrejón et al., „Untersuchungen zum Verbrauch von p-Phenylendiaminen bei thermisch-oxidativen Alterungsprozessen, Abschlussbericht,“ *DKG*, 2011.

- [18] H. Bender et al., „Imoroving the Heat Resistance of Hydrogenated Nitrile Rubber Compounds - Part 1,“ *KGK*, pp. 14-21, 1 2001.
- [19] E. C. Campomizzi et al., „Imoroving the Heat Resistance of Hydrogenated Nitrile Rubber Compounds - Part 2,“ *KGK*, pp. 114-121, 3 2001.
- [20] C. Schwarzendahl, *Thermisch-Oxidatives Alterungsverhalten von hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk*, Hannover: Leibniz Universität Hannover, 2013.
- [21] Z. Tao et al., „Heat resistant Elastomers,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 489-515, 7 2005.
- [22] Herstellerangaben.
- [23] E. J. Blackman et al., „Relationship between the structures of natural rubber vulcanizates and their thermal and oxidative aging,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 651-663, 1970.
- [24] C. Wrana, *Introduction to Polymer Physics*, Leverkusen: LANXESS AG, 2009.
- [25] H. Chougule et al., „Application of Carbon Nano Tubes in specialty Rubbers - Potential and Properties,“ *KGK*, pp. 45-52, 6 2016.
- [26] T. Dilman et al., „Innovative polymer-filler systems with optimized damping and energy dissipation for the application on truck tires,“ *TB: Kautschuk Herbst Kolloquium*, 2014.
- [27] H. Modrow et al., „Monitoring Thermal Oxidation of Sulfur Crosslinks in SBR-Elastomers using Sulfur K-edge XANES: A Feasibility Study,“ *KGK*, pp. 328-337, 6 2000.
- [28] J. Verdu, *Oxidative Ageing of Polymers*, London und Hoboken (NJ): ISTE Ltd und John Wiley & Sons Inc., 2012.
- [29] P. Schneider, „Ein Überblick über die Alterung von Kautschuk und Kautschuk-Vulkanisaten,“ *Kautschuk und Gummi*, pp. 111-119, 6 1953.
- [30] *DIN 53508 : 2000-03*.
- [31] *ISO 188:2011*.
- [32] K. Reincke et al., „Alterung und Beständigkeitsuntersuchungen von Elastomerwerkstoffen,“ *KGK*, pp. 60-67, 10 2014.
- [33] T. Kempermann, „Alterung von Polymeren und Wirkungsweise von Alterungsschutzmitteln,“ *GAK*, pp. 238-244, 5 1982.
- [34] R. W. Keller, „Oxidation and Ozonation of Rubber,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 637-652, 1984.
- [35] J. L. Bolland et al., „Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation,“ pp. 244-252, 1946.

- [36] L. Bateman, „Olefin Oxidation,“ pp. 147-167, 1949.
- [37] A. G. Ferradino, „Antioxidant selection for peroxide cure elastomer applications,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 694-718, 7 2003.
- [38] G. A. Russel, „Deuterium-isotope Effects in the Autooxidation of Aralkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals,“ *J. Amer. Chem. Soc.*, pp. 3871-3877, 1957.
- [39] N. M. Huntink et al., „Addressing Durability of Rubber Compounds,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 476-510, 2004.
- [40] B. Erman et al., *The Science and Technology of Rubber*, Fourth Edition, Oxford: Elsevier, 2013.
- [41] T. C. P. Lee et al., „Structure and Reactivity in Oxidation of Elastomers,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 1198-1213, 11 1965.
- [42] H. Fries, „Schutzmittel für Langzeitwirkung in Kautschuk,“ *GAK*, pp. 238-258, 5 1987.
- [43] J. C. Ambelang et al., „Antioxidants and Antiozonants for general purpose Elastomers,“ *Rubber Chem. & Techn.*, p. 1497, 1963.
- [44] J. R. Shelton, „Review of Basic Oxidation Processes in Elastomers,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 359-378, 1971.
- [45] L. Audouin et al., „Review - Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects,“ *Journal of Material Science*, pp. 569-583, 1994.
- [46] J. Wise et al., „Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles,“ *Polymer*, pp. 1929-1944, 1997.
- [47] K. R. Ellwood et al., „Numerical Simulation of Thermal Oxidation in Automotive Tires,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 249-266, 2006.
- [48] K. T. Gillen et al., „Die Herausforderungen beschleunigter Alterungsverfahren für die Vorhersage der Elastomerlebensdauer - Teil 1,“ *GAK*, pp. 418-426, 7 2016.
- [49] K. T. Gillen et al., „Die Herausforderungen beschleunigter Alterungsverfahren für die Vorhersage der Elastomerlebensdauer - Teil 2,“ *GAK*, pp. 490-500, 8 2016.
- [50] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, dritte, korrigierte Auflage, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [51] W. R. Vieth, *Diffusion in and through polymers: principles and applications*, München: Carl Hansa Verlag, 1991.
- [52] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion - 2nd ed.*, New York: Oxford University Press, 1975.
- [53] K. Beck et al., „Permeation durch elastomere Dichtungswerkstoffe Grundlagen - Werkstoffeigenschaften - Entwicklungstrends,“ *KGK*, pp. 657-660, 12 2003.

- [54] J. K. Deuschle et al., „Contact area determination in indentation testing of elastomers,“ *J. Mater. Res.*, pp. 736-748, 2009.
- [55] K. T. Gillen et al., „Modulus Mapping of Rubbers using Micro- and Nano-Indentation Techniques,“ *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 428-450, 7 2001.
- [56] T.-Y. Zhang et al., „Surface effects on nanoindentation,“ *J. Mater. Res.*, pp. 1715-1720, 7 2002.
- [57] D. M. Bielinski, „Application of Microindentation to Study Ageing of Rubber,“ *KGK*, pp. 50-54, 1 2009.
- [58] V. Herrmann et al., „Application of NMR in the Tire Industry,“ *KGK*, pp. 22-27, 1 2004.
- [59] D. C. Lin et al., „Elasticity of rubber-like materials measured by AFM nanoindentation,“ *eXPRESS Polymer Letters*, pp. 576-584, 2007.
- [60] K. Durst et al., „Nanoindentierung - Eine Sonde für die lokalen mechanischen Eigenschaften,“ *Praktische Metallographie Sonderband 36*, pp. 319-328, 2004.
- [61] W. C. Oliver et al., „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,“ *J. Mater. Res.*, pp. 1564-1583, 1992.
- [62] W. C. Oliver et al., „Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,“ *J. Mater. Res.*, pp. 3-20, 2004.
- [63] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, New York: Springer, 2002.
- [64] I. N. Sneddon, „The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile,“ *Int. J. Eng. Sci.*, 1965.
- [65] K. Unseld et al., „Investigation of Inhomogeneous Elastomers,“ *KGK*, pp. 518-527, 9 2000.
- [66] K. Unseld et al., „Dynamisch-mechanische Eindringversuche an inhomogenen Elastomersystemen,“ *KGK*, pp. 397-402, 7 2001.
- [67] K. Unseld et al., „New Indentation Methode for Characteriation of Elastomer Composites,“ *KGK*, pp. 52-58, 1 2000.
- [68] C. Sinturel et al., „A theoretical model for diffusion-limited oxidation applied to oxidation profiles monitored by chemiluminescence in hydroxy-terminated polybutadiene,“ *Polymer International*, pp. 937-942, 2000.
- [69] DIN ISO 7619-1.
- [70] DIN ISO 48:2009-10.
- [71] A. M. García-Campana und W. R. G. Baeyens, *Chemiluminescence in Analytical Chemistry*, New York: Marcel Dekker Inc., 2001.

- [72] L. Zlatkevich, *Luminescence Techniques in Solid-State Polymer Research*, New York: MARCEL DEKKER Inc., 1989.
- [73] F. Käser et al., „Prediction of the ageing of rubber using the chemiluminescence approach and isoconversional kinetics,“ *J. Therm. Anal. Cal.*, pp. 231-237, 2008.
- [74] L. Reich et al., „Some Remarks on the Origin of Weak Chemiluminescence During Polymer Oxidation,“ *Die Makromolekulare Chemie*, pp. 74-82, 1967.
- [75] G. D. Mendenhall, „Charakterisierung von Materialien durch Chemilumineszenz-Messungen,“ *Angew. Chem.*, pp. 380-391, 1990.
- [76] K. Jacobson et al., „Chemiluminescence as a Tool for Polyolefin Oxidation Studies,“ *Adv. Polym. Sci.*, pp. 151-176, 2004.
- [77] R. F. Vassil'ev et al., „Secondary Processes in Chemiluminescent Solutions,“ *Nature*, pp. 668-669, 1962.
- [78] Hamamatsu Photonics K.K., Electron Tube Division, *Produktinformation zu Photomultiplier tube R1527P*, Japan, 2010.
- [79] ACL Instruments AG, „CL applications - Saturated Hydrocarbon (Polyolefins),“ Firmenbroschüre ACL Instruments AG, Kerzers.
- [80] F. Catalina et al., „Chemiluminescence of Polyethylene: The Comparative Antioxidant Effectiveness of Phenolic Stabilizers in Low-Density Polyethylene,“ *Journal of Polymer Science*, pp. 3312-3326, 2002.
- [81] DIK e. V., „DKG-Projekt 16/7“.
- [82] G. Scott, *Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation*, London, New York: Elsevier Applied Science, 1990.
- [83] S. Klotz et al., *Influence of residual peroxide content on ageing processes of elastomers*, Poster Session 10th KHK 2012, Hannover, Nov/2012.
- [84] B. Stuart, *Polymer Analysis*, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [85] X. Yang, *Transport Process of Fuel Components through Elastomer Micro- and Nano-Composites*, Dissertation, 2010.
- [86] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2001.
- [87] S. Samarzija-Jovanovic et al., „Thermal and vulcanization kinetic behaviour of acrylonitrile butadiene rubber reinforced by carbon black,“ *Journal of Thermal and Calorimetry*, pp. 797-803, 2008.
- [88] Ludwig Nano Präzision, Northeim, „Nicht der Weg, sondern das Ergebnis zählt,“ *KGK*, pp. 18-19, 6 2014.

12 Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Stephanie Kautz, Ulrich Giese: Characterisation of diffusion limited ageing processes of rubber, Vortrag und Tagungsband: University Session DKT 2012, Juli/2012, Nürnberg

Stephanie Kautz, Ulrich Giese: Investigation of structure-dependent ageing of rubbers, Poster Session 10th KHK 2012, Nov/2012, Hannover

Stephanie Kautz, Ulrich Giese: Quantifizierung von Einflussparametern auf das Alterungsverhalten von Kautschuken und Elastomeren, Vortrag DKG 15. Tagung der Bezirksgruppe Nord 2013, Nov/2013, Hamburg

Ulrich Giese, Inga Homeier, Yolanda Navarro Torr jon, Stephanie Kautz Aging Processes – Mechanisms and quantitative characterization concerning polymer structure, antioxidants and crosslinking Vortrag und Tagungsband: PMA 2013, 2013, Bratislava, TB, Chem. Listy 107, s3-s11 (2013)

Ulrich Giese, S. Kautz, C. Schwarzendahl, Vortrag: “Characterization of aging behavior of specialty rubbers”, 15. Congresso Brasileiro de Tecnologia Da Borracha, Sao Paulo/Brazil, April/23-24/2014

Ulrich Giese, Corinna Schwarzendahl, Stephanie Kautz Chemical Aspects in aging of NBR and HNBR-materials Vortrag ACS, 185th Technical Meeting, März/2014, Louisville

Stephanie Kautz, Ulrich Giese: Einfluss der Vernetzung und von Füllstoffen auf diffusionsbestimmte Alterungsprozesse, Vortrag DKG-Jahrestagung 2014, Juni/2014, Nürnberg

Stephanie Kautz, Ulrich Giese: Influence of Crosslinking and Filler on ageing processes of NBR, Vortrag 14th International Seminar on Elastomers, Aug/2014, Bratislava TB, Seite 88

Ulrich Giese, Corinna Schwarzendahl, Stephanie Kautz Characterization and Aging Mechanisms of Specialty Rubbers Vortrag und Tagungsband, IRC2014 (Beijing) und Paper Award, Sept/2014, Beijing

Stephanie Kautz, Ulrich Giese: Ageing of NBR - Influence of Crosslinking and Filler Poster Session 11th KHK 2014, Nov/2014, Hannover

U. Giese, C. Schwarzendahl, S. Kautz, Vortrag und Tagungsband; Aging of Elastomers-Characterization and Mechanisms, Elastomerforum, Hochschule Osnabr ck, 26.Februar, 2015

U. Giese, C. Schwarzendahl, S. Kautz, Vortrag: Chemical Aspects in Aging of NBR and HNBR DKG Bezirksgruppe Süd- und Südwest March/26th/ 2015 Würzburg

U. Giese, C. Schwarzendahl, S. Kautz, H. Hahn, Vortrag und Tagungsband: Aging stability of NBR- and HNBR- elastomers – chemical reactions and measures: PMA 2015, May/26-28/2015 Bratislava

Stephanie Kautz, Ulrich Giese: Ageing of NBR, Vortrag PhD Rubber Seminar, Juni/2015, Köln

13 Lebenslauf

Persönliche Daten

Dipl.-Chem. Stephanie Kautz, geboren am 03.07.1985 in Walsrode

Berufstätigkeit

Seit 08/2016 Materialentwicklerin bei ContiTech Antriebssysteme GmbH in Hannover
09/2011-12/2015 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK)

Ausbildung

05/2019 Promotion, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK),
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
„Einfluss der Vernetzung und von Füllstoffen auf diffusionsbestimmte
Alterungsprozesse“

07/2011 Chemiediplom, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

01/2011-07/2011 Diplomarbeit, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.,
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
„Herstellung von elektrogesponnenen Nano-Fasern aus gradiert
funktionalisierten Polymeren“

12/2007 Chemievordiplom, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

10/2005 Beginn des Chemiestudiums, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität
Hannover

06/2005 Abitur, Gymnasium am Wall, Verden (Aller)