

Untersuchung zur Schwefelvernetzung
von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl. Ing. (FH) Martin Säwe

geboren am 08.01.1967 in Celle

2007

Referent: Prof. Dr. R. H. Schuster
Korreferent: Prof. Dr. H. Menzel
Tag der Promotion: 19.01.2007

Abstract

Untersuchung zur Schwefelvernetzung von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden

Martin Säwe, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2007

Bei der Schwefelvernetzung von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden entstehen Schwefelnetzbrücken unterschiedlichen Schwefelgehalts. Mit Hilfe der Thiol-Amin-Methode kann die Konzentration an mono-, di- und polysulfidischen Netzknoten bestimmt werden.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse aus dieser Netzknotenstrukturanalyse abhängig sind von polymerspezifischen Parametern wie der mittleren Molmasse M_w und dem Plateaumodul G_N^0 . Eine Methode zur Trennung der chemischen und physikalischen Beiträge zur Netzknotenstruktur wurde entwickelt.

Unterschiede im Ablauf der Vernetzung mit MBT und MBTS wurden über die Verwendung von Polymeren mit unterschiedlicher Konzentration an Doppelbindungen in der Hauptkette charakterisiert und interpretiert. Weitere Untersuchungen galten dem Vernetzungsverlauf als Funktion von Temperatur, Konzentration an Beschleuniger und Schwefel. Basierend auf den gewonnenen Ergebnissen wurde der Mechanismus der Schwefelvernetzung von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden interpretiert. Danach sind über eine Schwefelbrücke an das Polymer gebundenen Beschleunigerbruchstücke (Pendent-groups) nicht vernetzungsaktiv, sondern haben die Funktion einer Schutzgruppe.

In Versuchen zur anisothermen Vulkanisation konnte der Einfluss der Temperatur auf die mittlere Schwefelbrückenlänge demonstriert werden. Bereits Variationen der Temperatur während der Inkubationsphase haben einen Einfluss auf Konzentration und Stabilität der resultierenden Netzknoten.

Schlagworte: Netzknotenstruktur, Sulfenamid, anisotherme Vulkanisation

Abstract

Investigations of polydiene sulphur vulcanisation with benzothiazolsulphenamides

Martin Säwe, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2007

During sulphur vulcanisation of polydienes with benzothiazolsulphenamides, crosslinks of different sulphur rank develop. With thiol-amine chemical probe method, the concentration of mono-, di- and polysulphidic crosslinks can be determined.

Within the scope of this study it could be shown, how results of the thiol-amine method depend on polymer specific parameter molecular weight average M_w and plateau modulus G_N^0 . A method for separating chemical and physical contributions to the results of the thiol-amine method has been developed.

Differences in the cross linking mechanism between MBT and MBTS are discussed and interpreted by applying these accelerators to polymers with different concentrations of double bonds in the main chain. Additional examinations aimed at cross linking pattern as a function of temperature, accelerator and sulphur concentration. Based on these results, the general course of sulphur vulcanisation with benzothiazolsulphenamides has been interpreted. According to this theory, accelerator fragments bound to the polymer backbone via sulphidic links (pendent groups) are not directly active in cross linking. Their role is that of a protecting group against premature cross linking.

In experiments with anisothermal vulcanisation, the influence of temperature on average sulphur rank of polysulphides could be shown. Already variations of temperature during the incubation period have an impact on concentration and stability of the resulting crosslinks.

Keywords: crosslink structure, sulphenamide, anisothermal vulcanisation

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis Juni 2002 am *Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V.* (DIK), Hannover, unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster, *Institut für Kautschuktechnologie Hannover*, angefertigt.

Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster danke ich für seine Anregungen und Diskussionsbereitschaft, sowie für das in mich gesetzte Vertrauen, die wissenschaftlichen Freiräume und seine Unterstützung.

Für die spontane Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Menzel danken.

Für viel Geduld und Bereitschaft zur Diskussion auf dem Gebiet der Polymerphysik danke ich Herrn Dr. M. Klüppel, für viele hilfreiche Tipps im Bereich der Chemie Herrn Dr. U. Giese.

Für die vielen anregenden Diskussionen, die Hilfe und Kollegialität danke ich meinen Kollegen am DIK. Allen Mitarbeitern des DIK gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre und ständige Hilfsbereitschaft.

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover möchte ich dafür danken, dass mir als FH-Absolvent die Möglichkeit zur Promotion eingeräumt wurde.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau und meinen Kindern, die mit viel Geduld und großem Verständnis das Entstehen dieser Arbeit begleitet haben.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit möchte ich der Luise Arntz Stiftung, sowie der Continental AG danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1.	Geschichtliche Entwicklung der Vulkanisation von Polydienen mit Schwefel	1
1.2.	Aufgabenstellung	4
2	Grundlagen zur kinetischen Untersuchung der Vernetzung	5
2.1.	Verfahren zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen nach DIN	7
2.2.	Weitere Verfahren zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen	9
2.3.	Entwicklung eines neuen Verfahrens zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen	11
2.4.	Überprüfung des Verfahrens an der peroxidischen Vernetzung von NR	15
2.4.1	Grundlagen der peroxidischen Vernetzung	15
2.4.2	Untersuchung der Vernetzung von NR mit DCP bei hohen Temperaturen	16
2.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 2	23
3	Messung der Vernetzung	24
3.1.	Vergleich der Messmethoden: Vulkametrie und Quellungsmessung	24
3.1.1	Vergleich von Messergebnissen bei einer Vulkanisationstemperatur	25
3.1.2	Vergleich von Ergebnissen unterschiedlicher Vulkanisationstemperaturen	27
3.1.3	Entwicklung einer Methode um Ergebnisse aus Vulkametermessungen unterschiedlicher Temperaturen mit Quallergebnissen vergleichen zu können	28
3.1.4	Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Netzbogendichte aus anisothermen Vulkameterexperimenten	34
3.1.5	Polymerphysikalische Einflüsse auf die Messergebnisse zur Netzbogendichte	39
3.1.6	Dynamische Einflüsse auf das Messergebnis der Netzbogendichte aus Temperatursweep	42

3.1.7	Vergleich des Einflusses von physikalischen Verhakungen auf Quellung und Vulkameterdrehmoment	47
3.1.8	Einfluss der physikalischen Verhakungen auf die Messung der Netzknotenstruktur mit der Thiol-Amin-Methode	50
3.1.9	Einfluss der Molmasse M_w der Makromoleküle auf die Messergebnisse aus Vulkametrie und Quellungsmessung	57
3.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 3	62
4	Grundlagen zur Benzothiazolsulfenamid beschleunigten Schwefelvernetzung von Polydienen	64
4.1.	Der Schwefel	65
4.2.	Radikalbildung aus Di- und Polysulfiden	66
4.3.	Thiol-Disulfid-Austauschreaktionen	67
4.4.	Die beschleunigte Vulkanisation mit Benzothiazolsulfenamiden	69
4.4.1	Einflüsse auf den Zerfall von Benzothiazolsulfenamiden	73
4.4.2	Einfluss der Aminkomponente von Benzothiazolsulfenamiden auf die Vernetzungscharakteristik	76
4.5.	Sulfurierung und Desulfurierung von Schwefelbrücken in der Vulkanisation	78
4.6.	Reversion oder Abbau von Schwefelbrücken in der Vulkanisation	81
5	Grundlegende Untersuchungen zur beschleunigten Vernetzung mit Benzothiazolsulfenamiden	84
5.1.	Einfluss von Schwefel - und CBS - Dosierung auf das Vernetzungsverhalten	84
5.1.1	Variation der Konzentration des Vernetzungssystems	85
5.1.2	Variation des Schwefelgehalts bei konstantem CBS - Gehalt	87
5.1.3	Variation des CBS-Gehalts bei konstantem Schwefelgehalt	89
5.1.4	Interpretation der Ergebnisse zur Variation von Schwefel und Beschleunigergehalt	92
5.2.	Die Abhängigkeit der Inkubationsphase von Beschleunigerkonzentration und Temperatur	97
5.2.1	Interpretation der Ergebnisse	100
5.3.	Ergebnisse zur temperaturabhängigen Stabilität von Netzknoten	101

5.4.	Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Netzknotenausbeute	105
5.4.1	Effizienzsteigerungen bei anisothermer Vernetzung	109
5.4.2	Interpretation der Ergebnisse	111
5.4.3	Einfluss der anisothermen Vulkanisation auf den Vernetzungsverlauf	112
5.4.4	Potenzial eines anisothermen Vulkanisationsverfahrens	116
5.4.5	Betrachtung zur Temperaturabhängigkeit der Netzknotenausbeute	118
5.5.	Versuch einer Interpretation des Einflusses der Benzothiazolsulfenamide auf die Inkubationsphase	122
5.6.	Einfluss der Polymerstruktur von BR- und SBR-Typen auf die Vernetzung	125
5.6.1	Einfluss der Polymerstruktur auf die Vernetzung mit MBT und MBTS	125
5.6.2	Einfluss von Polymerstruktur und Beschleunigerkonzentration auf die Vernetzung mit CBS	132
5.7.	Zusammenfassung der Ergebnisse zur beschleunigten Schwefelvernetzung	136
6	Zusammenfassung	139
7	Experimenteller Teil	141
7.1.	Verwendete Materialien	141
7.1.1	Chemikalien	141
7.1.2	Molekülverzeichnis	142
7.1.3	Kautschuktypen	143
7.2.	Molmassenbestimmung der Polymere	143
7.3.	Mischungsherstellung	144
7.4.	Vulkanisation der Mischungen	144
7.5.	Rheometermessungen	144
7.6.	Kinetische Auswertung von Rheometermessungen	145
7.7.	Quellungsmessungen	145
7.8.	Thiol-Amin-Methode	146
7.9.	Zug-Dehnungsmessungen	147
8	Literaturverzeichnis	148

Lebenslauf

154

Abkürzungsverzeichnis

BzBS	N-Benzyl-2-benzothiazylsulfenamid
BR	Polybutadien-Kautschuk
BTh	Benzothiazol
CB	cis-1,4-Butadien Kautschuk
CBP	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolpolysulfenamid
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
CDB	2-Cyclohexyldithiobenzothiazol
CHA	Cyclohexylamin
CTP	Cyclohexylthiophthalimid
DBzBS	N,N-Dibenzyl-2-benzothiazylsulfenamid
DCBS	N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid
DCHA	Dicyclohexylamin
DCP	Dicumylperoxid
DMB	2,3-Dimethylbut-2-en
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPG	Diphenylguanidin
DSC	Differentielle Wärmestromkalorimetrie
DTDM	4,4'-Dithiodimorpholin
E-SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk, in Emulsion polymerisiert
ESR-Spektroskopie	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
G', G''	elastischer und plastischer Anteil des Schubmoduls
GC	Gaschromatographie
G_N^0	Plateaumodul
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
IR	Polyisopren-Kautschuk
k_1	Geschwindigkeitskonstante aus Zeitgesetz erster Ordnung
L-SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk, in Lösung polymerisiert
MBS	N-Morpholino-2-benzothiazylsulfenamid
MBT	2-Mercaptobenzothiazol
MBTP	Dibenzothiazylpolysulfid
MBTS	Dibenzothiazyldisulfid
MS	Massenspektrometer
MDR	Moving-Die-Rheometer (Vulkameter)
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NR	Naturkautschuk

PVI	Prä vulkanisationsinhibitor
$\langle r^2 \rangle_0$	mittlerer quadratischer Fadenendenabstand
RPA	Rubber-Process-Analyser (Vulkameter)
S', S''	elastischer und plastischer Anteil des Vulkameterdrehmoments
TBBS	N-tert-Butyl-2-benzothiazylsulfenamid
t _i	Inkubationszeit
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
XLD	Netzknottedichte (cross-link density)
XLS	Netzknottedstruktur (cross-link-structure)
ZMBT	Zink-2,2'-dimercaptobenzothiazol
ZnO	Zinkoxid

1 Einführung

1.1. Geschichtliche Entwicklung der Vulkanisation von Polydienen mit Schwefel

Die Geschichte des Kautschuks, seiner Vulkanisation und besonders die Bandbreite der technologischen Möglichkeiten der resultierenden Produkte, sind eng verknüpft mit der Entwicklung und Einführung von chemischen Reagenzien zur Steigerung der Vernetzungsgeschwindigkeit und -effizienz. Der Naturkautschuk als Rohmaterial war bereits den Azteken vor 3500 Jahren bekannt. Erste Erwähnung findet der Kautschuk in europäischen Quellen im 16. Jahrhundert (d'Anghiera, 1516; Valdes, 1535 – 1537). Der Werkstoff selber erreicht Europa jedoch erst mit Charles de la Condamine, der zwischen 1736 und 1743 Südamerika bereiste. Im Jahre 1770 wird die Nutzung von Kautschuk als Radiergummi von dem Engländer Joseph Priestley empfohlen. Dies ist erwähnenswert, als hier das im englischsprachigen Raum für Kautschuk benutzte Wort ‚rubber‘ (aus dem Englischen von ‚to rub‘ = reiben) seinen Ursprung nimmt. Weitergehende Möglichkeiten für die Nutzung des Materials ergaben sich zu Beginn des 19. Jahrhunderts aus der Entdeckung von geeigneten Lösungsmitteln. Als gelöster Film aufgebracht auf Stoffe wurde Kautschuk durch Abdampfen des Lösungsmittels zum Imprägnieren von Bekleidung verwendet.

Das erste Patent für die unbeschleunigte Schwefelvulkanisation wurde im Jahr 1839 an Charles Goodyear erteilt. Er erhitzte Naturkautschuk mit Schwefel und Blei und stellte am resultierenden Vulkanisat Eigenschaften fest, die weit über die des Rohkautschuks hinausgingen. Thomas Hancock in London führte später die von Goodyear gemachte Entdeckung ihrer kommerziellen Nutzung zu.

Chemikalien, die den Vulkanisationsprozess erheblich beschleunigen und die Effizienz in Form einer gesteigerten Bildung von Netzknoten beeinflussen, wurden erst im 20. Jahrhundert entwickelt. Ihre Bezeichnung Beschleuniger haben diese Substanzen aufgrund ihres Einflusses auf die Vernetzungsgeschwindigkeit erhalten. Den Beginn machte die Entdeckung der Wirkung von Anilin auf die Schwefelvulkanisation von Oenslager 1906 [1]. Die Vulkanisation mit Schwefel und Anilin oder anderen Aminen setzt bei höheren Temperaturen ohne Verzögerung ein. Die Verarbeitung und Formgebung von Mischungen mit hohem Füllstoffanteil erfordert jedoch mechanische Scherkräfte, die verbunden mit der geringen Wärmeleitfähigkeit des Kautschuks, zu einer großen Wärmeentwicklung in der Mischung führen. Aufgrund der technologischen Überlegenheit von gefüllten Vulkanisaten in vielen Einsatzbereichen wurden für die Verarbeitung deshalb Chemikalien zugesetzt, die den Vulkanisationsbeginn verzögern. Die Wirkung dieser aciden organischen Inhibitoren wie Benzoesäure und Phthalsäureanhydrid beschränkte sich jedoch nicht

auf die Verarbeitung. Die Zugabe von Inhibitoren dieses Typs führt auch in der Vulkanisation zu geringerer Vernetzungsgeschwindigkeit und -ausbeute. Es entstand dadurch speziell in der Reifenindustrie ein großer wirtschaftlicher Druck, geeignetere Systeme für die Schwefelvulkanisation zu entwickeln, die eine hohe Verarbeitungssicherheit bei gleichzeitig hoher Vernetzungsgeschwindigkeit in der Vulkanisation garantieren.

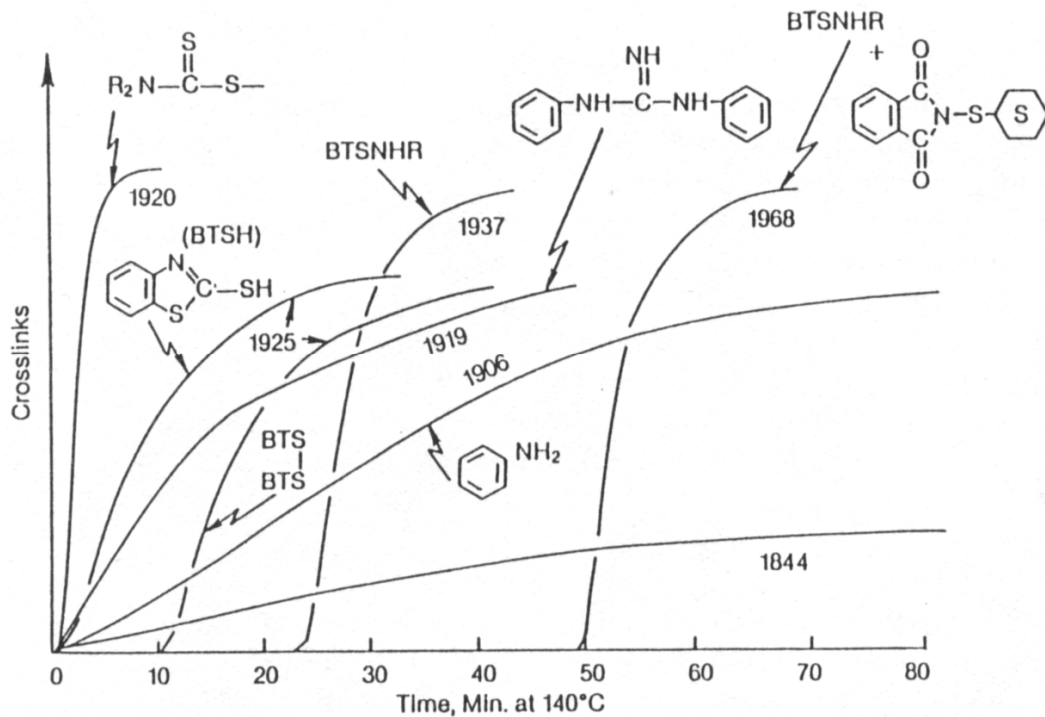


Abbildung 1-1: Vernetzungscharakteristik der wichtigsten Beschleunigertypen und Jahr ihrer Markteinführung [2] (BTS steht für eine Mercapto-benzothiazolyl-Gruppe)

Die ersten Beschleunigersysteme mit verzögerter Wirkung wurden 1925 eingeführt [3]. Sie basierten auf 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) und 2,2-Dithio-bis-benzothiazol (MBTS). Die Vulkanisation beginnt bei Verwendung von MBTS oder einer Kombination von MBT mit MBTS erst nach Ablauf einer Inkubationszeit, die so dringend für den Verarbeitungsprozess gebraucht wird. Das verzögerte Einsetzen der beschleunigenden Wirkung auf die Vulkanisation dieser Substanzklasse beruht vom Prinzip her auf der Inaktivität des Beschleunigermoleküls an sich. Beim Erhitzen zerfällt das Molekül, dessen Bruchstücke erst die eigentliche stark beschleunigende Wirkung auf die Vulkanisation haben.

Die Markteinführung der Benzothiazolsulfenamide schließlich war und ist bis heute die letzte große Neuerung auf dem Gebiet der Vulkanisationsbeschleuniger, der ein großer kommerzieller Erfolg beschieden war. Im Benzothiazolsulfenamid sind mit der

Benzothiazol- und der Aminkomponente folgerichtig zwei zum Zeitpunkt der Entwicklung bereits bekannte Beschleunigerklassen in einem Molekül vereint worden. Im Jahr 1937 wurde in den USA ein Patent für das auch heute noch sehr häufig verwendete Sulfenamid N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid (CBS) angemeldet [4] und unter dem Namen „Santocure“ auf den Markt gebracht. Nur zwei Jahre später wurde in Deutschland das N,N-Diethyl-2-benzothiazolylsulfenamid unter dem Namen „Vulkacit AZ“ eingeführt.

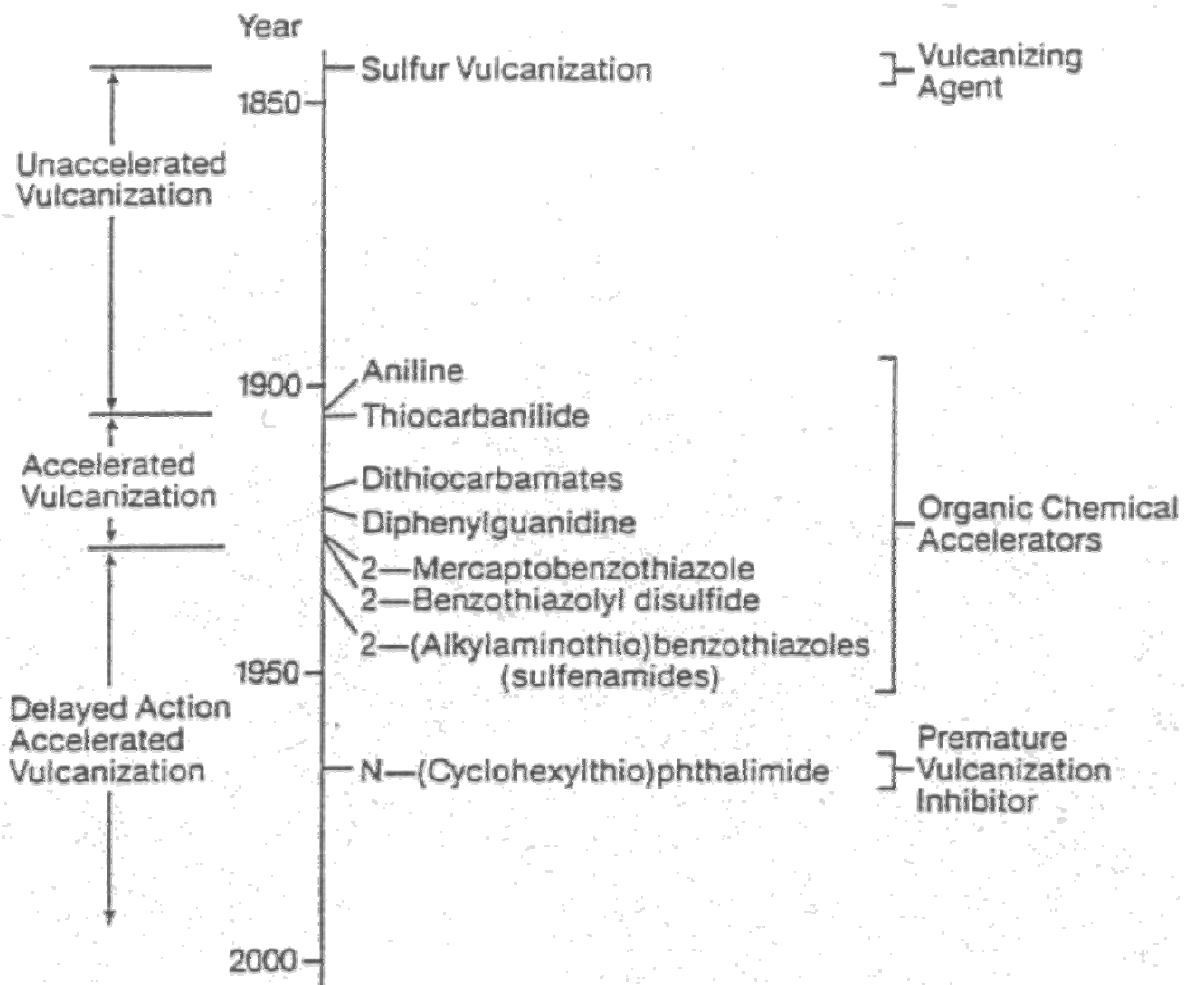


Abbildung 1-2: Geschichtliche Entwicklung der Schwefelvulkanisation bis heute [2]

Die Benzothiazolsulfenamide zeichnen gegenüber den oben genannten Beschleunigern zwei nur schwer vereinbar wirkende Eigenschaften aus: eine lange Inkubationsphase kombiniert mit hoher Vernetzungsgeschwindigkeit.

Obwohl die Vulkanisation mit Sulfenamiden schon lange eine außerordentlich große technische Bedeutung erlangt hat, ist der Mechanismus der ablaufenden Reaktionen noch immer nicht vollständig aufgeklärt. Die Gründe dafür liegen zum Teil in den Schwierigkeiten bei der spektroskopischen Untersuchung von Vulkanisaten

begründet. Ein Teil der bestehenden Hindernisse ist jedoch auch der Polymorphie des Schwefels in Abhängigkeit von der Temperatur zuzuschreiben.

Ein bisher überhaupt nur ungenügend untersuchter Aspekt in der Vulkanisation mit Sulfenamiden ist der Einfluss des Polymeren. Zu den ablaufenden Mechanismen existieren in der Literatur im Wesentlichen Veröffentlichungen, in denen Naturkautschuk oder synthetisches Polyisopren verwendet wurden. In einer bereits deutlich geringeren Anzahl von Arbeiten wird Emulsions-SBR eingesetzt.

1.2. Aufgabenstellung

Vor diesem Hintergrund ergab sich als Aufgabe für die vorliegende Arbeit, Einflüsse der Polymerstruktur in der Schwefelvulkanisation zu quali- und quantifizieren. Die Basis bilden Untersuchungen zur Kinetik der Vernetzungsgeschwindigkeit in einer Anzahl von Polymeren unterschiedlicher Struktur, bzw. unterschiedlicher Konzentration verschiedener Strukturelemente, bei konstantem Vernetzungssystem. Ausgehend von den dabei gewonnenen Ergebnissen soll die Wirkung der einzelnen Molekülbausteine der Sulfenamide, der Amin- und der Benzothiazolkomponente, erforscht werden. Durch die Beibehaltung der anderen Bestandteile des zugrunde liegenden Vernetzungssystems, kann eine eventuelle Abhängigkeit der Wechselwirkung der beiden Molekülbausteine von der Mikrostruktur der Polymeren in der Vulkanisation überprüft werden.

Messungen der Vernetzungsgeschwindigkeit und -ausbeute reichen nicht aus, eine so komplexe Folge von Reaktionen wie in der beschleunigten Vulkanisation mit Benzothiazolsulfenamiden aufzuklären. Sie können jedoch wertvolle Beiträge bei der Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren leisten und dadurch helfen, grundsätzliche Zusammenhänge zu erkennen. Zur Aufklärung des Einflusses der Temperatur werden neben den isothermen Messungen der Vernetzung auch anisotherme Messungen durchgeführt.

Mit Hilfe von Untersuchungen zur Netzwerkstruktur schließlich soll die Frage geklärt werden, ob etwaige Unterschiede in der Netzknotenausbeute in verschiedenen Polymeren auch gleichzeitig unterschiedliche Mengen an vernetzungsinaktiven Nebenprodukten bedingen, oder alternativ Netzknoten im Mittel aus einer größeren Anzahl an Schwefelatomen bestehen.

Ausgangspunkt der Arbeit ist ein Abgleich der verwendeten Messmethoden für den Vernetzungsverlauf und die Netzbogendichte, um ein sicheres Fundament für die Interpretation der Messergebnisse aufzubauen.

2 Grundlagen zur kinetischen Untersuchung der Vernetzung

Versuche, einen kinetischen Ansatz zur Beschreibung der Schwefelvulkanisation von Polydienen zu finden, gab es bereits in der Vergangenheit. Erst in den 60er Jahren gelang der quali- und quantitative Nachweis von chemischen Zwischenprodukten der Vernetzung aufgrund des technologischen Fortschritts auf dem Gebiet der chemischen Analytik [5,6]. Damit wurde es möglich, den Verlauf der Gesamtvernetzung mit den nachweisbaren chemischen Zwischenprodukten in Verbindung zu bringen. Die Schwierigkeiten der Analytik liegen bis heute sicherlich zum Teil in der komplexen Chemie der beschleunigten Schwefelvernetzung von Polydienen begründet. Fundamentaler ist jedoch das Problem, die einzelnen Bestandteile eines Vulkanisationssystems, dessen Produkte und Zwischenprodukte, in der Polymermatrix nachzuweisen. Zudem können die zum Teil sehr reaktiven Zwischenprodukte Veränderungen während der oft langwierigen Untersuchungen unterliegen. Das Abkühlen der Vulkanisate, die sich anschließende Extraktion der Polymermatrix sowie die folgende chromatographische Untersuchung sind ein zeitintensiver Prozess.

Aufgrund der genannten Schwierigkeiten wurden in der Vergangenheit verschiedene Strategien entwickelt, um die Schwefelvernetzung mit und ohne Beschleuniger makroskopisch beschreiben zu können. Mit dem Erfassen der zeit- und temperaturabhängigen Vernetzung wird in aller Regel eine Variante gewählt, die lediglich die Summe der ablaufenden chemischen Reaktionen erfasst. Durch gezielte Variation einzelner Mischungsbestandteile kann über den Vergleich der Vernetzungscharakteristik jedoch im Idealfall auf die ablaufende Chemie zurückgeschlossen werden.

Zur Aufnahme des Vernetzungsverlaufs während einer Vulkanisation sind alle Verfahren geeignet, die ein Erfassen der Anzahl an gebildeten Netzknoten zwischen den Makromolekülen in der polymeren Schmelze gestatten. Die gängigsten Messverfahren sind:

1. Betrachten der Veränderung einer physikalischen Eigenschaft wie dem Modul in Abhängigkeit von Vulkanisationstemperatur und -zeit [7-9].
2. Messung des Verlaufs der Vulkanisation mittels Quellung von Vulkanisaten und Beschreibung dieses Verlaufs über Ansätze erster oder n-ter Ordnung [10-12].
3. Aufstellung von Zeitgesetzen für Abnahme oder Bildung einzelner Spezies in der Mischung während der Vulkanisation [13,14].
4. Untersuchung der Vernetzung an niedermolekularen Modellsubstanzen, um Einblick in die Chemie der Vernetzung zu bekommen [15-19].

Als gängiges Verfahren zur Untersuchung der Vernetzung gemäß Punkt 1 hat sich die isotherme Messung des dynamischen Schermoduls eines Vulkanisats in einem Rheo- oder Vulkameter durchgesetzt. Die Probe wird einer sinusoidalen Scherverformung vorgegebener Amplitude ausgesetzt und das für diese Verformung benötigte Drehmoment aufgezeichnet. Die Messfrequenz ist so gewählt, dass sich die unvernetzten Polymere bei Vulkanisationstemperaturen in jedem Falle im End- oder viskosen Bereich des frequenzabhängigen Scherspeichermoduls befinden. Sie liegt für gewöhnlich bei 1,66 Hz mit einer Amplitude von $0,5^\circ$ oder $1,0^\circ$. Durch die chemische Vernetzung verlieren die Makromoleküle des Polymers die Fähigkeit aneinander abzugleiten. Der Scherspeichermodul steigt mit der Vernetzung im Idealfall bei entsprechender Dosierung des Vernetzungssystems bis mindestens auf das Niveau des elastischen Plateaumoduls G_N^0 an. Der Scherspeichermodul ist dann bis zum so genannten Übergangsbereich bei hohen Frequenzen, in dem nur noch Kettensegmente mit entsprechend kurzen Relaxationszeiten das viskose Verhalten bestimmen, nahezu unabhängig von der Messfrequenz.

Heute gängige Geräte setzen die Probe einer Scherung durch Bewegen einer der beiden Kammerhälften (internationale Bezeichnung der Geräte: MDR = Moving Die Rheometer) aus und nehmen das dafür benötigte Drehmoment direkt auf. Eine Korrektur von Messwerten aufgrund der Verformung eines sich in der Reaktionskammer bewegendem Rotors entfällt bei diesem Messprinzip (Abbildung 2-1).

Da bei der Auslenkung einer kreisrunden Probe um einen vorgegebenen Winkel die Scherung mit zunehmendem Abstand von der Mitte größer wird, muss die Probe, um die Scherrate $\dot{\gamma}$ konstant zu halten, entsprechend von der Mitte zum Rand hin dicker werden (Abbildung 2-1).

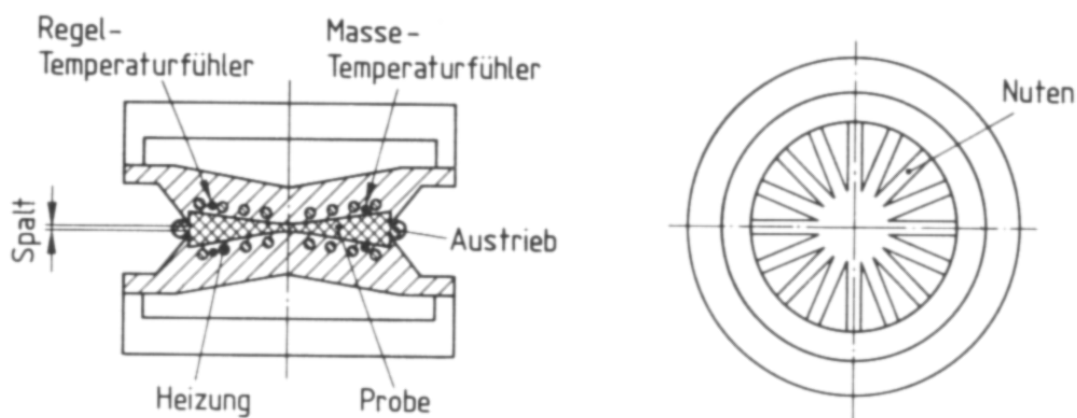


Abbildung 2-1: Aufbau der Probenkammer eines Vulkameters im Schnitt (links) und in der Aufsicht (rechts)

Bei der Aufnahme des Drehmoments wird direkt an der sich bewegenden Kammer der komplexe Schermodul G^* abgenommen. Dieser kann jedoch mit Hilfe des Phasenverschiebungswinkels δ zwischen sinoidalem Verformungs- und Drehmomentverlauf in seinen elastischen Anteil G' und seinen viskosen Anteil G'' aufgeteilt werden.

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (2-1)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2-2)$$

In der Regel ist der angezeigte Messwert der elastische Anteil G' des Schermoduls in Pascal, bzw. dessen Pendant, der elastische Anteil des direkt gemessenen Drehmoments S' bei Angaben in Newtonmeter.

2.1. Verfahren zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen nach DIN

Das bekannteste und, weil in einer DIN festgelegt [20], am häufigsten eingesetzte Verfahren zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen, basiert auf einem einfachen Ansatz erster Ordnung [21]. Da es auch für diese Arbeit eingesetzt wurde, soll es im Folgenden kurz genauer erläutert werden. Ausgangspunkt ist eine monomolekulare Reaktion von einem Edukt A zu einem Produkt B . Das Zeitgesetz erster Ordnung dieser Reaktion lautet:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^1 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d[B]}{dt} = k[A]^1 \quad (2-3)$$

Das gemäß Gleichung (2-4) auf Werte zwischen 0 und 1 normierte Drehmoment S'_{norm} einer Rheometermessung

$$S'_{norm.} = \frac{S'_n - S'_{min.}}{S'_{max.} - S'_{min.}} \quad (2-4)$$

bzw.

$$\left(1 - S'_{\text{norm.}}\right) = \frac{S'_{\text{max}} - S'_n}{S'_{\text{max}} - S'_{\text{min}}} \quad (2-5)$$

entspricht der Konzentration des Produktes B , d. h. $S'_{\text{norm}} = B$. Zu Beginn der Reaktion sind die Anfangskonzentrationen $A_0 = 1$ und $B_0 = 0$. Für die Konzentrationen gilt während der Reaktion stets $B(t) = S'_{\text{norm}}(t) = 1 - A(t)$.

Über dieses Verfahren können zunächst die Geschwindigkeitskonstante k , und aus den bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie E_A und der Vorfaktor k_0 einer Reaktion berechnet werden. Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wird nur der Bereich zwischen 10 - 90 % der Vernetzung genutzt, d. h. der Bereich von 0,1 bis 0,9 von S'_{norm} .

Bei der Berechnung von Wertepaaren für dieses Verfahren wird zunächst die Ordinate auf den Bereich von null bis eins normiert und anschließend logarithmiert.

Für die oben in Gleichung (2-3) formulierte Reaktion erster Ordnung ($n = 1$) lautet das normierte Zeitgesetz

$$\frac{dB}{dt} = k(1-B)^n = k(1-B) \quad (2-6)$$

mit $B = 0 \dots 1$.

Umformung und unbestimmte Integration ergibt

$$\int \frac{dB}{1-B} = k \int dt \quad (2-7)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-B}\right) = kt + C \quad (2-8)$$

Die Integrationskonstante wird durch Einsetzen der Werte zu Beginn der Reaktion eliminiert, d. h. für $t = 0$ und $B = B_0 = 0$ erhält man $C = 0$. Umformung führt zu

$$\ln(1-B) = -kt \quad (2-9)$$

$$\log(1-B) = -\frac{k}{\ln 10} t \quad (2-10)$$

Wird der Ausdruck $[(S'_{\text{max}} - S'_n) / (S'_{\text{max}} - S'_{\text{min}})] = (1-B)$ gesetzt, erhält man eine lineare Abhängigkeit des Drehmoments von der Zeit. Folgt die Vernetzung einem Zeitgesetz

erster Ordnung, sollte sich bei Auftragung von $\log(1-B)$ über der Zeit t eine Gerade mit der Steigung $[-k/\ln(10)]$ ergeben. Für Zeitgesetze n -ter Ordnung muss die aufzutragende Größe der Ordinate entsprechend in $[1/(1-n)] \cdot (1-S'_{norm})^{1-n}$ geändert werden um eine Gerade zu erhalten. Hat die Reaktion wie im Falle der Schwefelvernetzung mit Benzothiazolsulfenamiden eine Inkubationsphase, wird die logarithmierte Umsatzgerade dadurch auf der Zeitachse nach rechts verschoben. Die Inkubationszeit t_i ist dann der Schnittpunkt der verlängerten logarithmierten Umsatzgeraden mit der Zeitachse [20].

Die Temperaturabhängigkeit der Vernetzungsgeschwindigkeit folgt im Allgemeinen einem Ansatz nach Arrhenius. Bei Auftragung der aus mehreren Messungen bei verschiedenen Temperaturen ermittelten logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten über der reziproken Temperatur wird die Aktivierungsenergie aus der linearen Steigung einer die Messpunkte verbindenden Geraden und der Stossfaktor k_0 aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate gewonnen.

Aufgrund des eher formalen Charakters dieser Methode können keine Rückschlüsse auf die ablaufende Chemie gezogen werden. Es wird lediglich deutlich, dass sich die Vernetzungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen mehr oder weniger gut über einen exponentiell temperaturabhängigen, sowie einen nicht temperaturabhängigen Faktor beschreiben lässt. Eine hohe Aktivierungsenergie bedeutet, dass sich die Vernetzungsgeschwindigkeit sehr stark mit der Temperatur ändert.

2.2. Weitere Verfahren zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen

Mit der differentiellen Auswertung von Rheometerisothermen [22] wurde mathematisch ein neuer Weg beschritten, um die Vernetzungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Das Prinzip beruht auf dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Ansatz zur Auswertung der Vernetzungsisothermen. Der Hauptvorteil dieser Methode ist, dass kein Wert für das Vernetzungsmaximum bekannt sein muss, um einen Wert für die Vernetzungsgeschwindigkeit zu erhalten.

In einem anderen Verfahren wird der Verlauf der über Quellungsmessung zugänglichen Netzbogendichte bzw. der Gesamtvernetzung mittels unabhängiger Parallelreaktionen abgebildet [23]. Die schnell ablaufende Vernetzung zu Beginn der Vulkanisation wird wie oben über ein Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben. Daneben wird die Reversion als Abbaureaktion von Netzknoten, sowie eine zusätzliche langsame Netzbogenbildungsreaktion eingeführt.

Das Verfahren verwendet insgesamt sechs Parameter und beschreibt den gesamten Verlauf einer isothermen Vernetzung mit hinreichender Genauigkeit. Als Hauptinformation liefert das Modell direkt vergleichbare Zahlenwerte für

Geschwindigkeit, Effizienz und Reversionsbeständigkeit unterschiedlicher Vernetzungssysteme. Rückschlüsse auf die während der Vernetzung ablaufende Chemie sind nicht möglich, da z. B. Netzbogenbildung und -abbau als voneinander unabhängige Teilreaktionen betrachtet werden. In der Realität kann es sich beim Abbau von Netzknoten verständlicherweise jedoch nur um eine Folgereaktion der Netzknotenbildung handeln. Ein sehr ähnlicher Ansatz wird in Studien über die schwefelfreie Vulkanisation mit TMTD verwendet [24].

Ein vom chemischen Ablauf her gesehen sinnvoller Vorschlag ist die formalkinetische Beschreibung von Vernetzung und Reversion über Folgereaktionen [25]. Da für den einfachen Ansatz zweier Folgereaktionen erster Ordnung eine geschlossene Lösung existiert (z. B. [26]), können die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 direkt aus den Drehmomentverläufen isothermer Messungen bestimmt werden. Dieses Verfahren gibt den Drehmoment- bzw. Vernetzungsverlauf für verschiedene Vernetzungstemperaturen einiger Standardrezepturen gut wieder [25,27], ist jedoch nicht in der Lage, die Inkubationsphase zu beschreiben. Der zeit- und temperaturabhängige Verlauf einiger Vulkanisateigenschaften kann ebenfalls über diesen Ansatz berechnet werden.

Ein neueres Modell berücksichtigt den Auf- und Abbau von poly-, di- und monosulfidischen Netzbrücken, sowie die Bildung von Nebenprodukten [28]. Der Prozess der beschleunigten Schwefelvulkanisation von Polydienen wird mit Hilfe von zehn Parallel- und Folgereaktionen beschrieben. Alle Reaktionen verlaufen demnach gemäß einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten folgt jeweils einem Ansatz nach Arrhenius.

Die Bestimmung der Parameter erfolgt an isothermen Drehmomentverläufen. Die Übereinstimmung der Simulation mit den gemessenen Werten ist bei einer solch großen Anzahl von Parametern erwartungsgemäß gut. In weiteren Untersuchungen werden die Ergebnisse der Simulation für die Bildung von Netzknoten mit in der Literatur ermittelten Ergebnissen für die Aktivierungsenergien und Konzentrationen verglichen [28]. Die gefundene Übereinstimmung dieser Werte ist gut.

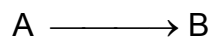
Ein anderes Vorgehen zur Beschreibung des Vernetzungsprozesses stammt aus der Reifenindustrie [29] und nützt die Beobachtung, dass bei langen Vulkanisationszeiten der Reversionsprozess zum Stillstand kommt. Der Anteil der dann noch vorhandenen Netzknoten wird als stabile Netzknoten bezeichnet. Der Anteil an Netzknoten, der zwischen dem Vernetzungsmaximum und dem Vernetzungsgleichgewicht in der Reversion verloren geht, wird als labile polysulfidische Netzknoten bezeichnet.

Auf Basis des heutigen Erkenntnisstands sind große Teile der reversionsstabilen mono- oder disulfidischen Netzknoten jedoch auf die Desulfurierung ursprünglich polysulfidischer Netzknoten zurückzuführen. Es wird hier also nicht der chemische Ablauf der Bildung und Umbildung von Netzknoten beschrieben, sondern ein

empirischer Ansatz verfolgt, der die ablaufenden Prozesse in ihrer Gesamtheit jedoch sehr gut abbilden kann. Die Inkubationsphase wird ebenso wie die drei Geschwindigkeitskonstanten über eine einfache Abhängigkeit nach Arrhenius beschrieben. Die Güte der Anpassungen, auch bei starker Reversionsneigung und über einen breiten Temperaturbereich hinweg, ist sehr gut. Daraus lässt sich schließen, dass die vielen Übergänge der ursprünglich labilen polysulfidischen Netzknoten in stabilere kürzere Netzknoten bzw. der alternative Übergang in vernetzungsinaktive Strukturen auch stark vereinfacht dargestellt werden kann.

2.3. Entwicklung eines neuen Verfahrens zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen

Grundlage für dieses Verfahren ist wie in dem Verfahren nach DIN [20] eine monomolekulare Reaktion:



Das Zeitgesetz für die Abnahme des Stoffes A dieser Reaktion erster Ordnung lautet:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \quad (2-23)$$

Entsprechend gilt für die Bildung des Stoffes B

$$\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \quad (2-24)$$

Unter der Annahme, dass keine Nebenprodukte entstehen gilt:

$$[A] + [B] = \text{Konst} \quad \Rightarrow \quad \text{Konst.} - [B] = [A] \quad (2-25)$$

Die Konstante *Konst.* entspricht in dieser Gleichung der maximal erreichbaren Produktkonzentration. Das Einsetzen von (2-25) in (2-24) führt zu

$$\frac{d[B]}{dt} = k \cdot \{\text{Konst.} - [B]\} \quad (2-26)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k \cdot \text{Konst.} - k \cdot [B] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = -k \cdot [B] + C \quad (2-27)$$

Eine Auftragung des Differentials $d[B]/dt$ über der Konzentration $[B]$ führt dann für eine Reaktion erster Ordnung zu einer Geraden mit der Steigung $-k$. Stehen genügend Messwerte der Konzentration $[B]$ in geringen Zeitabständen dt zur Verfügung, kann numerisch differenziert werden und, ohne den Endpunkt der Reaktion zu kennen, die Reaktionsgeschwindigkeit k bestimmt werden. Dies entspricht dem Übergang von der Differentialgleichung zu einer Differenzengleichung:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k \cdot [B] + C \Rightarrow \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -k \cdot [B] + C \quad (2-28)$$

Über die Software heutiger Vulkameter kann auf Wunsch jeder einzelne Messwert für die Auswertung exportiert werden. Dies entspricht bei einer Frequenz von 1,66 Hz 100 Messwerten pro Minute. Die Zeitabstände für einzelne Messwerte können also, im Vergleich zur durchschnittlichen Dauer eines Vulkanisationsprozesses von ca. 20 min, sehr klein gewählt werden. Für die Geschwindigkeitskonstante werden gute Näherungswerte erhalten.

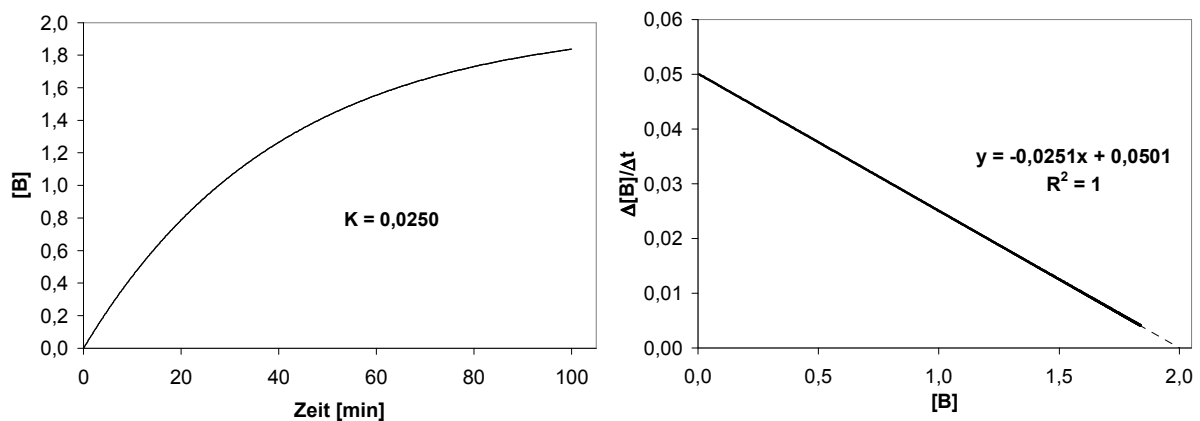


Abbildung 2-2: Entwicklung der Produktkonzentration einer simulierten Reaktion 1. Ordnung (links) mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 0,0250$ und Auswertung gemäß Gleichung (2-28) rechts

Abbildung 2-2 zeigt exemplarisch eine Reaktion erster Ordnung, deren maximale Produktkonzentration $[B]$ bei 2,0 läge. Die Abweichung bei der Auswertung (Abbildung 2-2, rechts) $k = 0,0251$ vom Vorgabewert $k = 0,0250$ ist auf numerische Ungenauigkeiten durch die Auswertung über die Differenzengleichung zurück-

zuführen. Die Konstante $C = 0,0501$ der linearen Gleichung ist die Anfangsgeschwindigkeit $\Delta[B]/\Delta t$ der Reaktion und müsste eigentlich $0,0500$ betragen. Entsprechend Gleichung (2-28) ergibt die Division der Anfangsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeitskonstante die maximal erreichbare Produktkonzentration, d. h. in diesem Fall $0,0501/0,0251 = 2,00$ was der tatsächlichen Vorgabe entspricht.

Für eine Reaktionsordnung $n \neq 1$ wird dieses Verfahren der kinetischen Auswertung etwas komplizierter. Am Beispiel einer simulierten Reaktion 2. Ordnung mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit $k = 0,0250$ soll demonstriert werden, wie dabei vorgegangen werden kann.

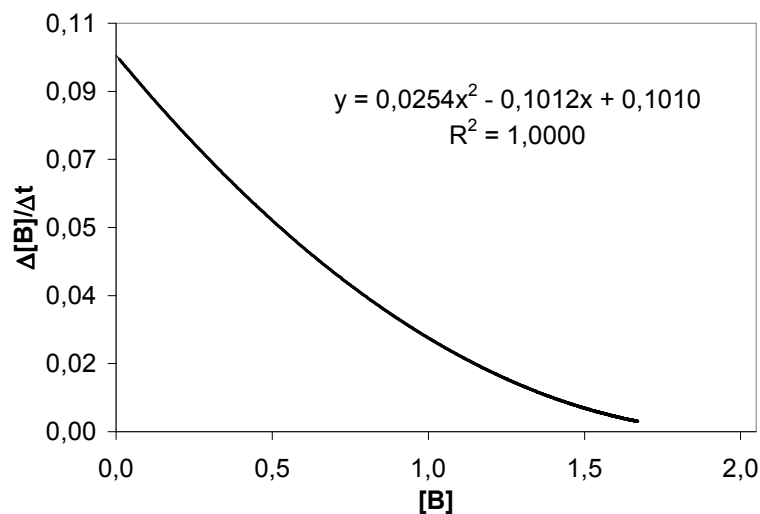


Abbildung 2-3: Auswertung einer simulierten Reaktion 2. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 0,0250$ gemäß Gleichung (2-28)

Zunächst wird wieder das Differential der Bildung des Produktes über der Produktkonzentration aufgetragen. Die Auswertung in Abbildung 2-3 zeigt, dass als Ergebnis jetzt keine Gerade erhalten wird, sondern eine konkave Kurve, die durch ein Polynom exakt beschrieben werden kann. Für Reaktionen mit einer Reaktionsordnung $n < 1$ würde die Kurvenform entsprechend konvex. Über Abschätzen mit einem Kurvenlineal oder Berechnung mit Hilfe einer polynomischen Fitfunktion kann der Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmt werden, der dem hier nicht erreichten Umsatzmaximum entspricht. Das Umsatzmaximum wird benötigt, um die Reaktionsordnung bestimmen zu können. Entsprechend Gleichung (2-25) gilt für eine Reaktion n-ter Ordnung

$$\{\text{Konst.} - [B]\}^n = [A]^n \quad (2-29)$$

Damit wird aus Gleichung (2-28)

$$\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k \cdot \{\text{Konst.} - [B]\}^n \quad (2-30)$$

Logarithmieren von Gleichung (2-30) führt zu

$$\ln \left[\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \right] = \ln \left[k \cdot \{\text{Konst.} - [B]\}^n \right] \quad (2-31)$$

Umformung von (2-31) ergibt

$$\ln \left[\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \right] = \ln(k) + n \cdot \ln[\{\text{Konst.} - [B]\}] \quad (2-32)$$

Bei Auftragung der logarithmierten Vernetzungsgeschwindigkeit $\Delta[B]/\Delta t$ über dem Logarithmus der Differenz aus maximalem Umsatz (Konst.) und dem momentanen Umsatz $[B]$ wird die Reaktionsordnung als Steigung einer Geraden erhalten. Im Beispiel aus Abbildung 2-3 erhält man für das Umsatzmaximum mit Hilfe der polynomialen Fitfunktion einen Wert, der nahe bei 2 liegt.

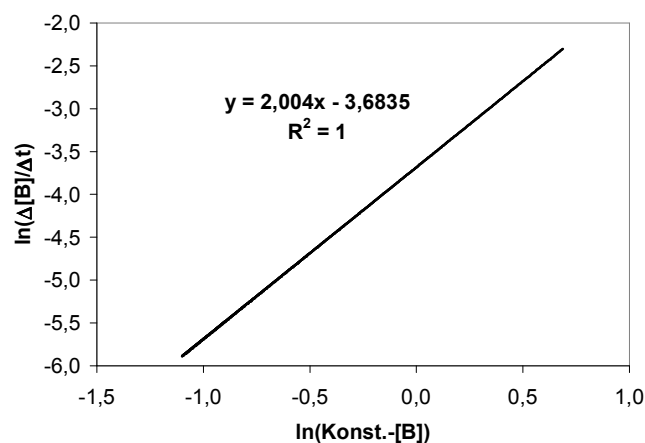


Abbildung 2-4: Auftragung der logarithmierten Wertepaare mit Konst. = 2 gemäß Gleichung (2-32)

Einsetzen dieses Wertes für die Konstante in Gleichung (2-32) und Auftragung der logarithmierten Wertepaare in einem Diagramm führt zu dem gewünschten linearen Verlauf (Abbildung 2-4). Neben der Reaktionsordnung als Steigung der Geraden in Abbildung 2-4 kann gemäß Gleichung (2-32) auch die Reaktionsgeschwindigkeit aus

dem konstanten Faktor der Ausgleichsgeraden berechnet werden. Als Ergebnis werden so als Reaktionsordnung $n = 2,0$ und als Reaktionsgeschwindigkeit $k = 0,0251$ erhalten. Die Abweichung von den Ausgangswerten $n = 2$ und $k = 0,0250$ ist minimal und kann auch hier auf numerische Ungenauigkeiten der Differenzmethode zurückgeführt werden. Beeinflusst wird die Bestimmung von Reaktionsordnung n und Reaktionsgeschwindigkeit k von der Güte der Bestimmung des Umsatzmaximums in Abbildung 2-3. Wird hier ein ungenauer Wert erhalten, resultieren daraus Abweichungen für n und k .

2.4. Überprüfung des Verfahrens an der peroxidischen Vernetzung von NR

Um das Verfahren zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen einem Test bezüglich seiner Anwendbarkeit und der erhaltenen Messergebnisse zu unterziehen, wird es auf mit Dicumylperoxid (DCP) vernetzte NR-Mischungen angewandt. Die Wahl fiel aus drei Gründen auf diese Rohstoffzusammensetzung:

1. Diese Mischung wird gemäß einer DIN [20] zur Überprüfung von Rheometern eingesetzt.
2. Der Mischungsaufbau, bestehend aus DCP und NR, ist denkbar einfach.
3. Es liegen detaillierte Angaben zu Versuchsergebnissen in der Literatur vor, die eine unabhängige Überprüfung des Verfahrens erleichtern.

2.4.1 Grundlagen der peroxidischen Vernetzung

Die Grundlage für die Einsetzbarkeit von Peroxiden als Vernetzungsagenzien liegt in ihrer Fähigkeit zur homolytischen Spaltung einer kovalenten Bindung und Bildung von freien Radikalen begründet. Diese Radikale können mit der polymeren Matrix eines ungesättigten Kautschuks reagieren und so die Vernetzung initiieren. Die Reaktion mit der Matrix kann auf zwei Wegen erfolgen [30]:

- Abstrahieren eines Wasserstoffatoms in α -Methylen-Stellung zu einer Doppelbindung,
- Addition der Radikale an eine Doppelbindung.

Im Allgemeinen ist das Abstrahieren eines Wasserstoffatoms der bevorzugte Reaktionsweg. Bei Verwendung von NR oder IR stehen für die Reaktion mit einem Peroxid drei unterschiedlich reaktive Zentren für das Abstrahieren eines Wasserstoffatoms je Isopren-Einheit zur Verfügung [31,32]. Durch die Abstraktion des H-Atoms entsteht ein makromolekulares Radikal, dessen Beweglichkeit von der Segmentbeweglichkeit des Polymeren abhängt. Dennoch wird davon ausgegangen, dass

speziell in NR die Vernetzung im Wesentlichen über die Kombination zweier solchermaßen gebildeter makromolekularer Radikale abläuft. Daneben kann ein makromolekulares Radikal zerfallen oder ein Peroxi-Radikal addieren.

Bei der Vernetzung von Naturkautschuk mit Dicumylperoxid wird im Allgemeinen von einer Vernetzungseffizienz, die bei ca. einem Netzknoten je eingesetztem Peroxidmolekül liegt, ausgegangen [33,34]. Die Netzbrückenbildung muss daher in dieser Matrix in Verbindung mit dem gewählten Peroxid gegenüber den Nebenreaktionen stark bevorzugt ablaufen.

2.4.2 Untersuchung der Vernetzung von NR mit DCP bei hohen Temperaturen

Wie in Kapitel 2.3 ab S. 11 über die Auswertung von Vulkameterisothermen angesprochen, wird bei der Messung einer Rheometerkurve als formales Produkt $[B]$ der Vernetzung das Drehmoment S' aufgezeichnet. Entsprechend der Auftragung von $\Delta[B]/\Delta t$ über der Produktkonzentration $[B]$ sollte deshalb die Vernetzungsgeschwindigkeit $\Delta S'/\Delta t$ über dem Drehmoment S' für eine Reaktion erster Ordnung zu einer Geraden mit der Steigung $-k$ führen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Vernetzung von NR mit DCP ist der Zerfall des Peroxids. Diese Zerfallsreaktion ist eine Reaktion erster Ordnung [33-35], deren Geschwindigkeit gemäß den Grundregeln der Kinetik bekanntlich unabhängig von der Konzentration des Reaktanden sein sollte. Die Geschwindigkeit der Vernetzung von NR sollte demnach unabhängig von der eingemischten Konzentration an DCP sein. Da die Netzknotenausbeute einer DCP-Vernetzung in NR annähernd 1 Netzknoten je DCP Molekül beträgt, ist eine lineare Zunahme des Vernetzungsmaximums mit der eingesetzten DCP-Konzentration zu erwarten.

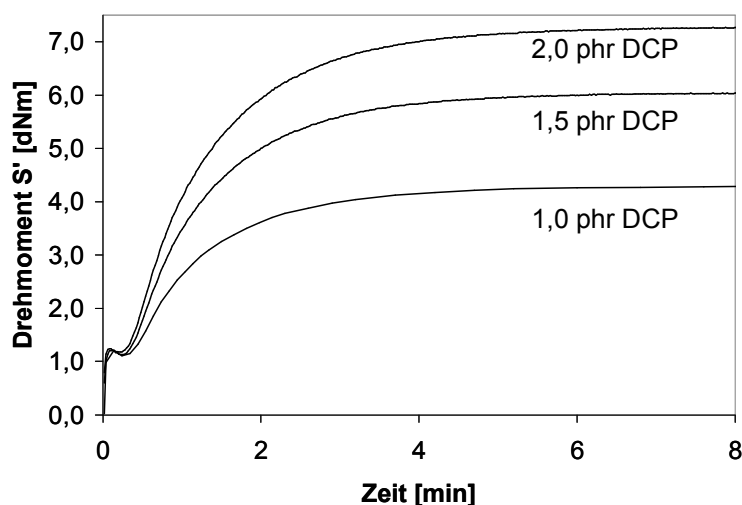


Abbildung 2-5: Vernetzungsisothermen bei 180 °C von NR-Mischungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an DCP (Dicumylperoxid)

Diese voraussetzenden Annahmen sollen zunächst in Versuchen mit drei unterschiedlichen DCP-Konzentrationen in NR vom Typ Pale Crepe im Temperaturbereich von 150 °C bis 180 °C überprüft werden. Die drei Mischungen bestehen jeweils aus 100 g NR vom Typ Pale Crepe, in die auf der in Kapitel 7.3 beschriebenen vortemperierten Walze (60 °C) innerhalb von 4 min eine entsprechende Menge DCP eingemischt wird. Die eingemischten Mengen DCP sind 1,0 phr, 1,5 phr und 2,0 phr DCP, ausgehend von der eingangs dieses Kapitels beschriebenen NR-Testmischung mit 1,5 phr DCP [20].

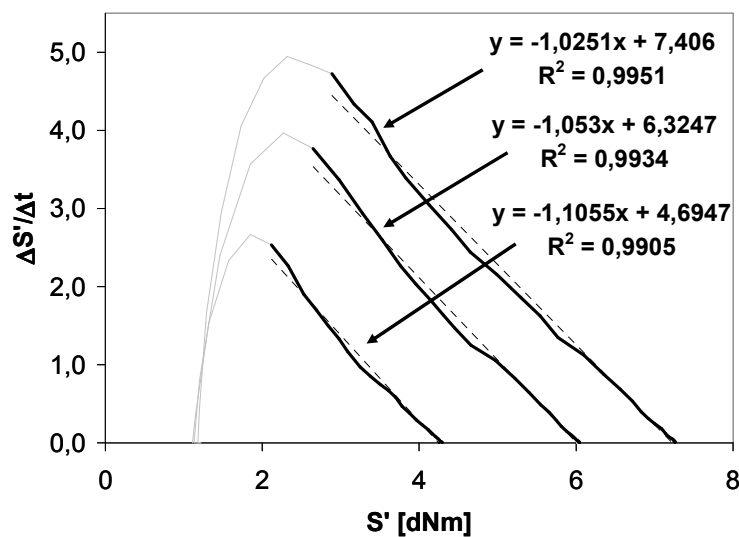


Abbildung 2-6: Auswertung der Vernetzungsisothermen aus Abbildung 2-5 nach der differentiellen Methode und Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Wie Abbildung 2-6 zeigt, ist die Vernetzungsgeschwindigkeit aller drei Mischungen bei 180 °C ähnlich. Zunächst erfolgt ein sehr steiler Anstieg ins Maximum der Vernetzungsgeschwindigkeit $\Delta S'/\Delta t$. Dieser Anstieg der Vernetzungsgeschwindigkeit ist auf das Aufheizen der Probe in der Messkammer zurückzuführen. Bis zur Einstellung einer annähernd isotropen Temperaturverteilung in der Probe mit einer Schwankung von $\pm 0,3$ °C zur Vorgabetemperatur 180 °C, vergehen nach eigenen Berechnungen mit einem finite Differenzen-Modell ca. 1,5 min. Zu diesem Zeitpunkt ist, wie aus Abbildung 2-5 ersichtlich wird, die Vernetzung bereits angelaufen. Nach dem Durchlaufen des Maximums erfolgt ein annähernd linearer Abfall der Vernetzungsgeschwindigkeit, wie er von einer Reaktion erster Ordnung erwartet wird. Da ein wesentlicher Anlass für diese Untersuchung die Überprüfung und Anwendung der in Kapitel 2 eingeführten Form der kinetischen Auswertung ist, muss aufgrund der in der Literatur vorliegenden Vergleichsdaten die Vernetzung bei tieferen Temperaturen untersucht werden. Die am ausführlichsten dokumentierten Untersuchungen [34,36] zur Kinetik der Vernetzung von NR mit DCP betreffen den

Temperaturbereich von 125 °C - 150 °C bzw. 120 °C - 160 °C. Beim Betrachten der kinetischen Auswertung der bei niedrigeren Temperaturen aufgenommenen Vernetzungsisothermen treten deutlich sichtbare Abweichungen von einem Vernetzungsverlauf nach erster Ordnung zutage, z. B. bei 150 °C:

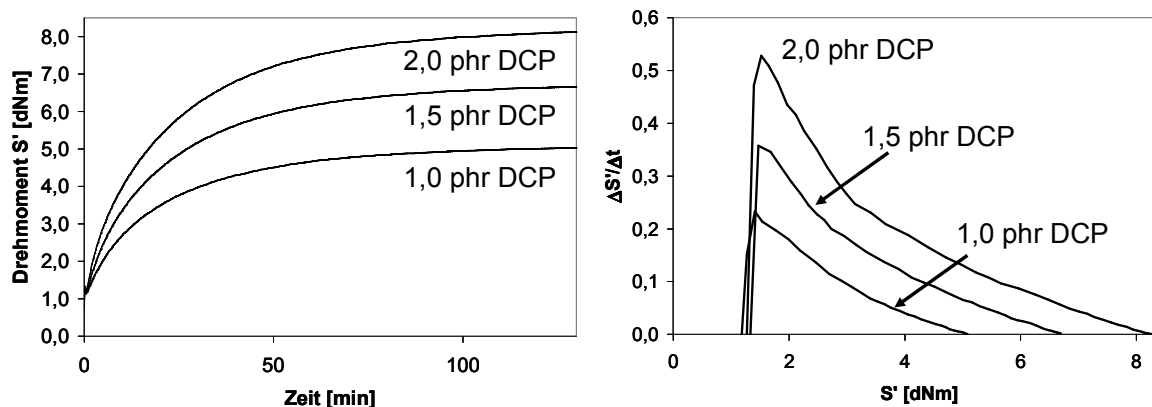


Abbildung 2-7: Vergleich der Vernetzungsisothermen der Mischungen aus Abbildung 2-5 bei 150 °C (links) und ihre Auftragung für die kinetische Auswertung (rechts)

Der Verlauf des Differentials in Abhängigkeit von der Vernetzung entspricht hier nicht einer Geraden. Die Vernetzungsgeschwindigkeit folgt demnach nicht einem einfachen Zeitgesetz erster Ordnung. Vielmehr scheint die Konzentration an reaktiven Zentren zunächst überproportional abzunehmen, um dann linear auszulaufen. Dieser Verlauf entspricht dem in [34] für die Konzentrationsabnahme von DCP in Anwesenheit von Oxalsäure in einer NR-Mischung. Hier muss berücksichtigt werden, dass der in dieser Untersuchung verwendete NR vor der Mischungsherstellung nicht extrahiert wurde, wie dies in der angegebenen Literatur-Quelle der Fall ist. In NR enthaltene Zusatzstoffe, speziell eventuell zugesetzte Antioxidantien, können daher eine über freie Radikale ablaufende Vernetzungsreaktion stark beeinflussen. Demnach würde die Konzentration an reaktiver Substanz, d. h. die Konzentration der entstandenen Peroxidradikale, zu Beginn überproportional abnehmen, um dann, nach dem Verbrauch der inhibierenden Substanz, in eine Reaktion erster Ordnung überzugehen. Unter dieser Voraussetzung würde die Vernetzungsgeschwindigkeit gegen Ende der Vulkanisation der Vernetzungsgeschwindigkeit in Abwesenheit von Fremdstoffen entsprechen. Der lineare Kurvenanteil der kinetischen Auswertung bei hohen Vernetzungsdichten wie in Abbildung 2-7 sollte dann bei der Mischung mit der höchsten DCP-Konzentration am stärksten ausgeprägt sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Aus diesem Grund wird im Folgenden für die Bestimmung der Vernetzungsgeschwindigkeit der Mischungen aus Abbildung 2-7 die Mischung mit der höchsten DCP-Konzentration herangezogen. Es zeigt sich, dass in der Mess-

reihe ein linearer Verlauf des Differential $\Delta S'/\Delta t$ über dem Drehmoment S' jeweils ab ca. 5,6 dNm auf der Abszisse auftritt. Als Beispiel für die Auswertung und die Güte der Messergebnisse ist im folgenden Diagramm das Ergebnis dieser Vorgehensweise bei 150 °C dargestellt.

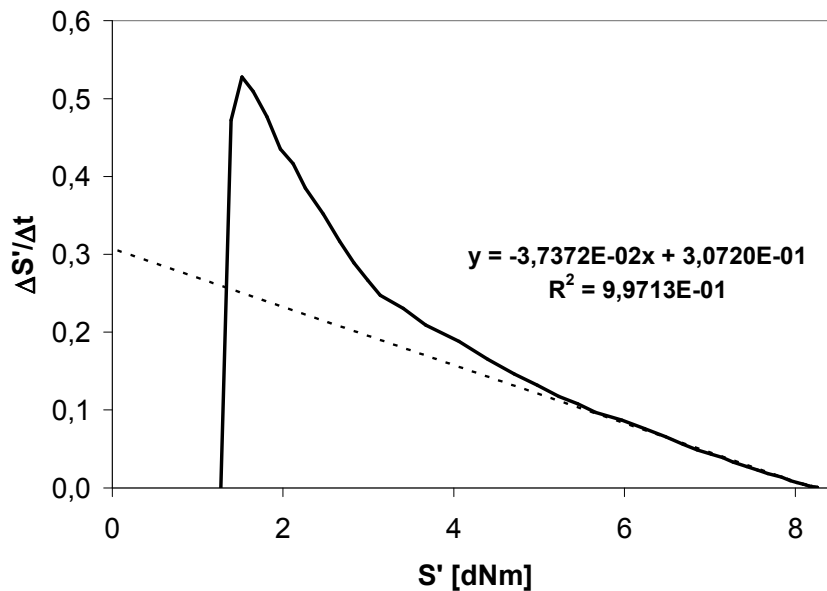


Abbildung 2-8: Differentielle Auswertung der Vernetzung mit 150 °C der NR-Mischung mit 2,0 phr DCP

Die Messergebnisse aus dieser kinetischen Auswertung für alle vier untersuchten Temperaturen sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

Tabelle 2-1: Ergebnisse aus der kinetischen Auswertung des linearen Kurvenabschnitts wie in Abbildung 2-8 für die NR-Mischung mit 2,0 phr DCP

Temperatur [°C]	Auswertung ab [dNm]	Anzahl Messwerte	k	R ²
150	5,66	24	0,0374	0,997
160	5,55	26	0,112	0,997
170	5,60	23	0,323	0,999
180	5,54	19	0,931	0,999

Die Auswertung dieser Messwerte der Vernetzungsgeschwindigkeit in einem Arrheniusdiagramm im Hinblick auf die Aktivierungsenergie dieses Vorgangs ist in Abbildung 2-9 aufgetragen.

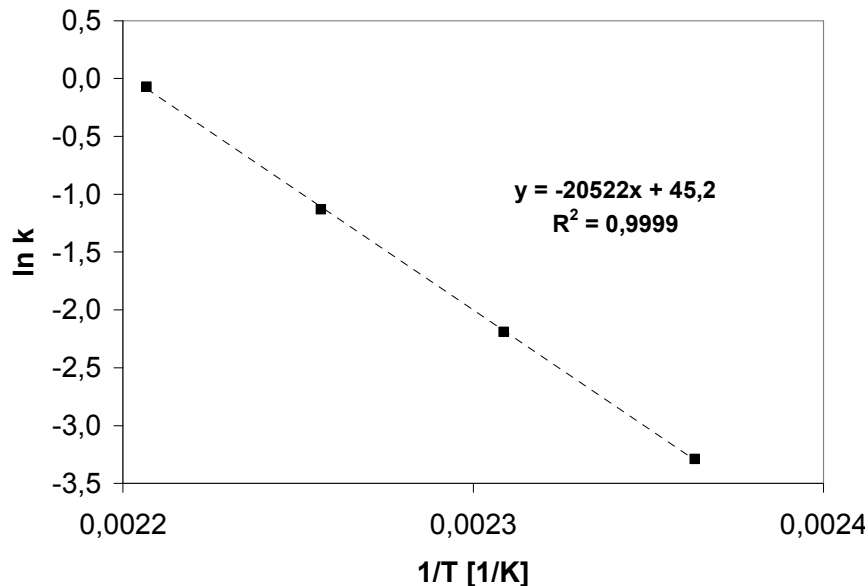


Abbildung 2-9: Logarithmierte Auftragung der Messwerte für k aus Tabelle 2-1 über der reziproken absoluten Temperatur

Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 2-9 ergibt sich durch Multiplikation mit R die Aktivierungsenergie E_A der Vernetzung zu 171 kJ/mol und der Vorfaktor k_0 zu $4,27 \cdot 10^{19}$. Dieser Wert für die Aktivierungsenergie liegt deutlich oberhalb dem in [20] geforderten Wert von $155 \text{ kJ/mol} \pm 4,5 \text{ kJ/mol}$. Auch in den als Vergleich herangezogenen Studien [34,36] wird die Aktivierungsenergie der Vernetzung mit 36 kcal/mol (entspricht ca. 150 kJ/mol) angegeben. Aufgrund der exakt niedergelegten Datenbasis in [36], wird deshalb hier ein Vergleich der Messwerte versucht. Zur Berechnung der Netzbogendichte aus Quellungsmessung mit Benzol werden die Daten für die reziproke Gleichgewichtsquellung der Tabelle 1 in [36] mit Hilfe der dort ebenfalls angegebenen Formeln und Parameter in die entsprechenden Netzbogendichten umgerechnet. Diese werden nach der in Kapitel 2.3 beschriebenen Methode für Reaktionen erster Ordnung kinetisch ausgewertet. Die entsprechenden Messwerte bzw. deren Aufarbeitung für die kinetische Auswertung können Tabelle 2-2 entnommen werden.

Tabelle 2-2: Messwerte und berechnete Werte für die Vernetzung von NR mit DCP aus [36] bei 150 °C und 160 °C

Vulk.-Zeit [min]	$1/Q_t$ (150 °C)	XLD (150 °C) [mmol/100 cm ³]	Auswertung $\ln(1 - x)$
5	0,109	2,2	-0,27
10	0,187	6,2	-0,46
15	0,25	10,9	-0,73
20	0,272	12,8	-0,86
25	0,293	14,8	-1,03
30	0,319	17,5	-1,29
35	0,333	19,0	-1,49
40	0,342	20,0	-1,64
50	0,361	22,2	-2,08
60	0,373	23,6	-2,54
100	0,388	25,5	-3,91

Vulk.-Zeit [min]	$1/Q_t$ (160 °C)	XLD (160 °C) [mmol/100 cm ³]	Auswertung $\ln(1 - x)$
2	0,067	0,9	-0,24
5	0,208	7,6	-0,58
10	0,289	14,4	-1,11
15	0,333	19,0	-1,73
20	0,355	21,5	-2,38
30	0,372	23,5	-3,70

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden in der Auftragung der entsprechend

$$x = \frac{XLD(t)}{XLD_{\max}} \quad (2-33)$$

XLD(t) : Netzknottedichte zum Zeitpunkt t
 XLD_{max} : maximal erreichte Netzknottedichte in der jeweiligen Messreihe

normierten und logarithmierten Werte $\ln(1-x)$ über der Zeit kann die Vernetzungsgeschwindigkeit ermittelt werden. Eine entsprechende Auftragung in Abbildung 2-10 zeigt, dass

- die Vernetzungsgeschwindigkeit für 150 °C und 160 °C der mit dem differentiellen Verfahren entsprechend Abbildung 2-8 ermittelten und in Tabelle 2-1 angegebenen weitestgehend entspricht,
- der nichtlineare Abfall der Vernetzungsgeschwindigkeit zu Beginn bei der Verwendung von extrahiertem NR entfällt.

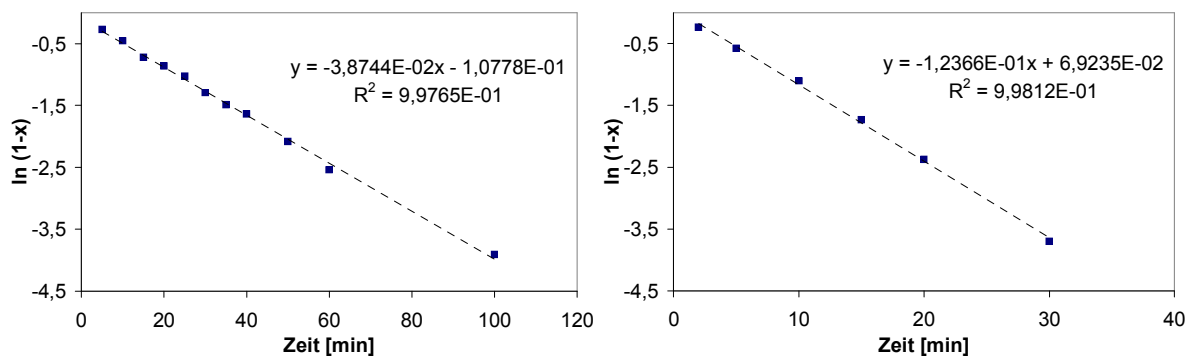


Abbildung 2-10: Kinetische Auswertung der Daten für die Vernetzung von NR mit DCP aus [36] bei 150 °C (links) und 160 °C (rechts)

Bei einem direkten Vergleich der ermittelten Werte für die Vernetzungsgeschwindigkeit bei 150 °C (0,0374 gegenüber 0,0387) und 160 °C (0,112 gegenüber 0,124) muss folgendes berücksichtigt werden:

1. Die eingesetzte Menge an DCP ist mit 2,0 phr gegenüber 2,8 phr unterschiedlich, was bei einer Reaktion erster Ordnung jedoch keine Rolle spielen dürfte. Die Ergebnisse in [36] zeigen jedoch, dass sich die Vernetzungsgeschwindigkeit mit der Konzentration des DCP geringfügig ändert, was unter Umständen auf Verschiebungen im Gleichgewicht zwischen den eingangs erwähnten konkurrierenden Reaktionen bei der peroxidischen Vernetzung zurückzuführen sein kann.
2. Es wurden zwei unterschiedliche Verfahren für die Ermittlung des Vernetzungsgrades eingesetzt.
3. Es wurden zwei vollkommen unterschiedliche Verfahren für die Ermittlung der Vernetzungsgeschwindigkeit eingesetzt.
4. NR wurde einmal in mit Aceton extrahierter Form und einmal ohne weitere Extraktion eingesetzt.

In Anbetracht dieser Punkte ist die Übereinstimmung der Ergebnisse für die Vernetzungsgeschwindigkeit gut. Damit wird ein Vorteil des neu eingeführten Verfahrens zur Ermittlung der Vernetzungsgeschwindigkeit deutlich: Veränderungen im kinetischen Ablauf der Vernetzung lassen sich sehr leicht erkennen und die Geschwindigkeit einzelner Teilprozesse bestimmen.

Der hohe Wert für die Temperaturabhängigkeit der Vernetzungsgeschwindigkeit mit 171 kJ/mol muss vor dem Hintergrund sich widersprechender Werte für den DCP-Zerfall in der Literatur betrachtet werden. In [33] wird für den thermischen Zerfall des DCP in NR im Bereich von 110 °C bis 140 °C eine Aktivierungsenergie von 32,5 kcal/mol angegeben, was ca. 136 kJ/mol entspricht. Der Wert wird dort mit weiteren Literaturdaten zum Zerfall des DCP in diversen Lösungsmitteln verglichen, die in der gleichen Größenordnung liegen. In einer neuen Studie zum thermischen Zerfall von DCP in Ethylbenzol [37] wird für diese Reaktion eine Aktivierungsenergie von 35,3 kcal/mol, d. h. 147 kJ/mol ermittelt. Andere Quellen geben an: 159 kJ/mol [38], 170 kJ/mol [39,40] und 151 kJ/mol [41]. Im Gegensatz zu dieser Arbeit wird in allen diesen Quellen die Temperaturabhängigkeit des Peroxidzerfalls selber gemessen und nicht die einer Folgereaktion dieses Prozesses wie der Vernetzungsgeschwindigkeit. In Anbetracht der ohnehin uneinheitlichen Angaben für die Aktivierungsenergie des DCP-Zerfalls sollte dem über die Vernetzung von NR ermittelten Wert keine große Bedeutung hinsichtlich der chemischen Abläufe beigemessen werden. Hier steht seine funktionale Verwendbarkeit für Simulationen der anisothermen Vernetzung von NR mit DCP im Vordergrund.

2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 2

Es wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung der Vernetzungsgeschwindigkeit vorgestellt. Dieses Verfahren zeichnet sich durch die Möglichkeit aus, eine Auswertung von Vernetzungsisothermen nach unterschiedlichen Zeitgesetzen zu ermöglichen, ohne den Endpunkt der Vernetzung zu kennen. Es wurde auf die in der Literatur grundlegend untersuchte Vernetzung von Naturkautschuk mit DCP angewandt. Dabei wurde folgendes festgestellt:

1. Das Verfahren führt zu reproduzierbaren Ergebnissen.
2. Es macht Unterschiede oder Veränderungen im Reaktionsverlauf schnell sichtbar.
3. Die erhaltenen Ergebnisse stehen in Einklang mit in der Literatur angegebenen und über andere Verfahren ermittelten Werten.

3 Messung der Vernetzung

3.1. Vergleich der Messmethoden: Vulkametrie und Quellungsmessung

Der Verlauf der Vernetzung eines Elastomers wird im Allgemeinen über ein Rheo- oder Vulkameter verfolgt. Gemessen wird das auf ein definiertes Probenvolumen aufzubringende Drehmoment für eine oszillatorische Bewegung vorgegebener Amplitude unter isothermen Bedingungen. Aufgetragen wird schließlich das Drehmoment in Abhängigkeit von der Vulkanisationszeit [20]. Neben dieser Online-Messmethode für den Vernetzungsverlauf ist die wohl gängigste Messmethode zur Bestimmung der Vernetzungsdichte die Quellung eines Vulkanisats in einem gut verträglichen Lösungsmittel. Dem Quelldruck des Lösungsmittels wirkt dabei die entropische Rückstellkraft der Netzwerkketten entgegen. Je stärker fixiert das Netzwerk ist, d. h. je mehr Netzknoten vorhanden sind, desto weniger Lösungsmittel kann in die Probe eindringen. Beschrieben wird die Abhängigkeit zwischen aufgenommenem Volumen an Lösungsmittel und der Anzahl der Netzknoten im Vulkanisat häufig über die Flory-Rehner-Gleichung [42]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Netzbogendichte über Quellungsmessungen in Toluol ermittelt. Dieses Lösungsmittel ist für die verwendeten gängigen unpolaren Kautschuktypen ein gutes Lösungsmittel. Zudem wurden für Toluol bereits einige, für die Berechnung der Netzbogendichte notwendige, Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,2}$ mit diversen Kautschuktypen bestimmt [43].

Tabelle 3-1: NR-Standardmischung (Konzentrationsangabe je 100 cm³ Polymer)

Komponente	[phr]	[mmol/100 cm ³]
NR (Pale Crepe)	100,0	
ZnO	2,5	28,0
Stearinsäure	1,0	3,2
CBS	2,5	8,6
S ₈	1,7	6,0

Die Geschwindigkeit der Schwefelvernetzung von Elastomeren, mit oder ohne Zugabe von Beschleuniger, unterliegt einer Temperaturabhängigkeit. Diese Temperaturabhängigkeit kann erfasst werden, indem der Vernetzungsverlauf bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und die Geschwindigkeitskoeffizienten k

in einem Arrheniusdiagramm aufgetragen werden. Die allgemeine Vorgehensweise ist in Kapitel 2 beschrieben. Neben den Unterschieden in der Geschwindigkeit treten bei der Schwefelvernetzung jedoch zum Teil zusätzlich starke Differenzen in der Vernetzungsausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur auf. In Abbildung 3-1 ist der Vernetzungsverlauf einer NR-Mischung mit der Rezeptur aus Tabelle 3-1 bei 6 Vulkanisationstemperaturen dargestellt. Deutlich zu erkennen ist

- die geringere Vernetzungsdichte bei höheren Vulkanisationstemperaturen aus dem tiefer liegenden Maximum der Isothermen,
- die Unterschiede in Vernetzungsgeschwindigkeit und Inkubationsphase aus dem Beginn des Anstiegs der Isothermen bzw. deren Steigung,
- die ausgeprägte Reversion bzw. Abnahme der Vernetzungsdichte bei hohen Vulkanisationstemperaturen ($T \geq 150^\circ\text{C}$).

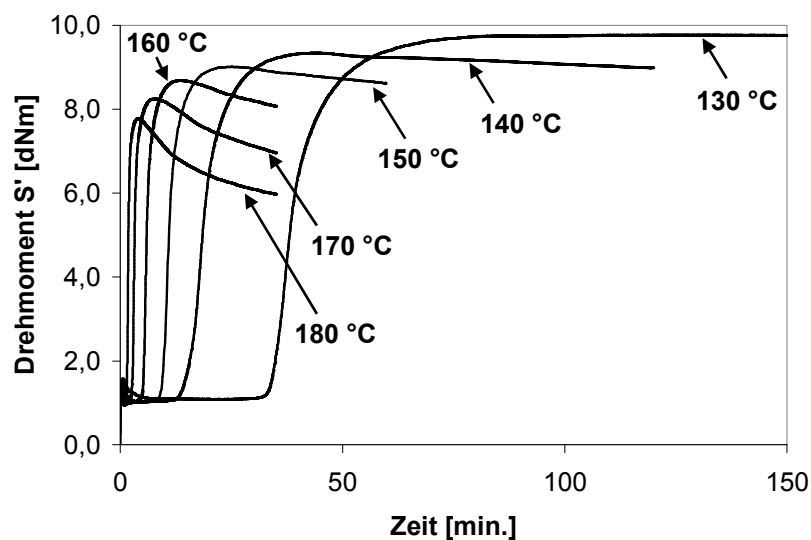


Abbildung 3-1: Vulkameterisothermen der Mischung aus Tabelle 3-1 bei sechs unterschiedlichen Temperaturen.

Der Grund für diese starken Unterschiede in der Vernetzungsausbeute ist auf den komplexen Charakter der Schwefelvernetzung zurückzuführen. Eine bis heute nicht exakt geklärte Anzahl an Parallel-, Konkurrenz- und Folgereaktionen läuft ab, während als Messgröße mit der Vernetzungsdichte nur die Summe aller Reaktionen erfasst wird.

3.1.1 Vergleich von Messergebnissen bei einer Vulkanisationstemperatur

Zur Beantwortung der Frage nach der Vergleichbarkeit der Messergebnisse aus Quellung und Rheometer wird eine direkte Korrelation von Ergebnissen für die Netzknottedichte aus Quellungsmessung mit den entsprechenden Drehmomenten

von Rheometerisothermen zum gleichen Vulkanisationszeitpunkt durchgeführt. Während die Messung des Drehmoments stets Online erfolgt, müssen die Proben für die Quellungsmessung zunächst in einer Heizpresse vulkanisiert werden. Um einen definierten Vulkanisationszustand zu erzeugen, wird die Probe hier nach der Entnahme aus der Presse zum Abkühlen direkt in ein Eisbad gegeben, um weitere Vulkanisation so weit als möglich zu unterbinden. Für den direkten Vergleich der beiden Messmethoden wird hier das Vernetzungsmaximum der Rheometerisothermen bei 160 °C gewählt, d. h. die Vulkanisationszeit in der Presse richtet sich nach dem Ergebnis für das Vernetzungsmaximum der Rheometerisothermen. Trotz der Verwendung unterschiedlicher Polymerer und Vernetzungssysteme ergibt sich in einem Korrelationsdiagramm eine lineare Abhängigkeit zwischen den Größen Netzbogendichte aus Quellungsmessung und Drehmoment aus Rheometermessung (Abbildung 3-2).

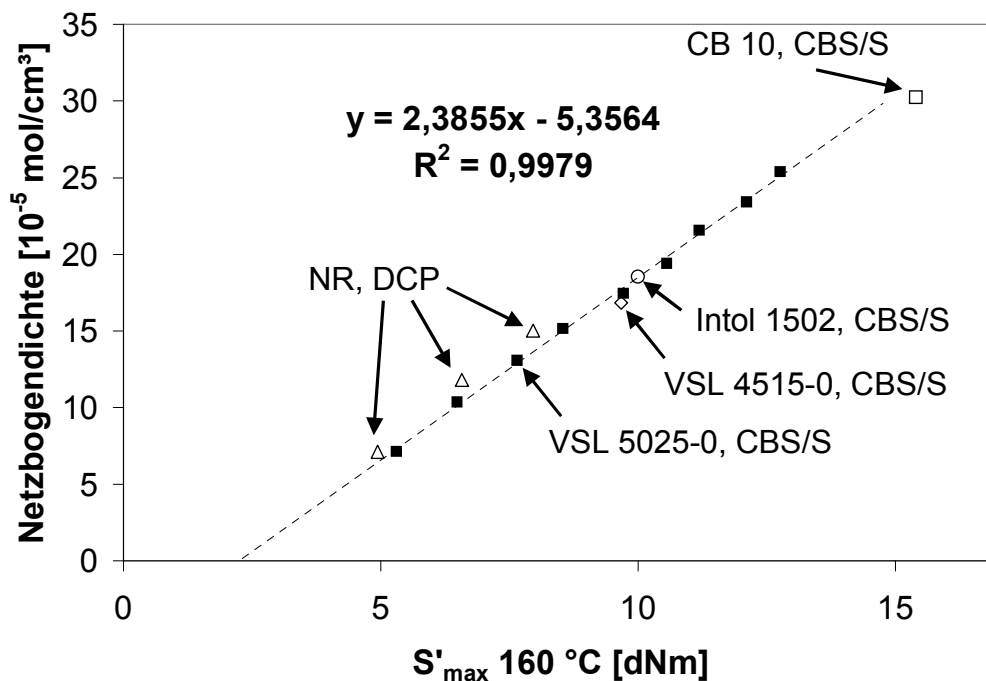


Abbildung 3-2: Korrelation zwischen Netzbogendichte aus Quellungsmessung in Toluol und Vulkameterdrehmoment von Vulkanisaten auf Basis unterschiedlicher Polymerer und Vernetzungssysteme, vulkanisiert bei 160 °C bis zum Vernetzungsmaximum.

Basis dieser Auftragung ist eine Messreihe mit unterschiedlichen Konzentrationen des Standard-CBS/Schwefel-Vulkanisationssystems in einem L-SBR (VSL 5025-0). Dabei liegen sowohl die Ergebnisse eines cis-1,4-BR-Vulkanisats (CB 10) als auch die von E-SBR (Intol 1502) und eines weiteren L-SBR-Typs (VSL 4515-0) mit dem gleichen Standard-CBS/Schwefel-System auf derselben Korrelationsgeraden. Zusätzlich aufgetragen sind die Ergebnisse von 3 peroxidisch mit unterschiedlichen

DCP-Konzentrationen vernetzten NR-Vulkanisaten, die ebenfalls über die Korrelationsgerade beschrieben werden. In Anbetracht der Tatsache, dass die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters $\chi_{1,2}$ zwischen Polymer und Lösungsmittel nicht berücksichtigt ist [43] und deshalb für die unterschiedlichen L-SBR-Typen ein einheitlicher Wert für $\chi_{1,2}$ verwendet wird, ist die Korrelation sehr gut. Mit der angegebenen Steigung der Ausgleichsgeraden kann auf Basis dieser Daten deshalb anhand des Rheometerdrehmoments ein guter Näherungswert für die Netzbogendichte einer bei 160 °C durchgeführten Vulkanisation berechnet werden.

3.1.2 Vergleich von Ergebnissen unterschiedlicher Vulkanisationstemperaturen

Ein erster Vergleich von Messergebnissen für die Netzbogendichte aus Quellungsmessung mit den Drehmomenten aus Rheometerisothermen erfolgt über eine E-SBR-Mischung folgender Zusammensetzung:

Tabelle 3-2: E-SBR-Mischung (Konzentrationsangabe je 100 cm³ Polymer)

Komponente	[phr]	[mmol/ 100 cm ³]
Intol 1502	100,0	-
ZnO	2,0	22,9
Stearinsäure	5,0	16,4
S ₈	2,2	8,0
CBS	1,4	4,9
DPG	0,5	2,2

Gemessen wurde die Netzbogendichte bei 5 Vulkanisationstemperaturen zu jeweils vier Vulkanisationszeitpunkten. Im Einzelnen werden Quellergebnisse von Vulkanisaten, die isotherm mit 140 °C, 150 °C, 160 °C, 170 °C und 180 °C auf jeweils t_{50} , t_{75} , t_{85} und t_{100} vulkanisiert wurden, mit der Rheometerisothermen verglichen (Abbildung 3-3). Alle in Abbildung 3-3 aufgetragenen Messergebnisse entstammen einem Mischungsansatz, so dass Unterschiede durch Variationen im Mischprozess ausgeschlossen sind. Die Messergebnisse der zu den zwei unterschiedlichen Skalen gehörenden Messergebnisse sind so aufgetragen, dass die Ergebnisse bei 140 °C im Maximum deckungsgleich sind. Es fällt auf, dass die

Abweichungen in den Maxima systematisch mit steigender Vulkanisationstemperatur zunehmen.

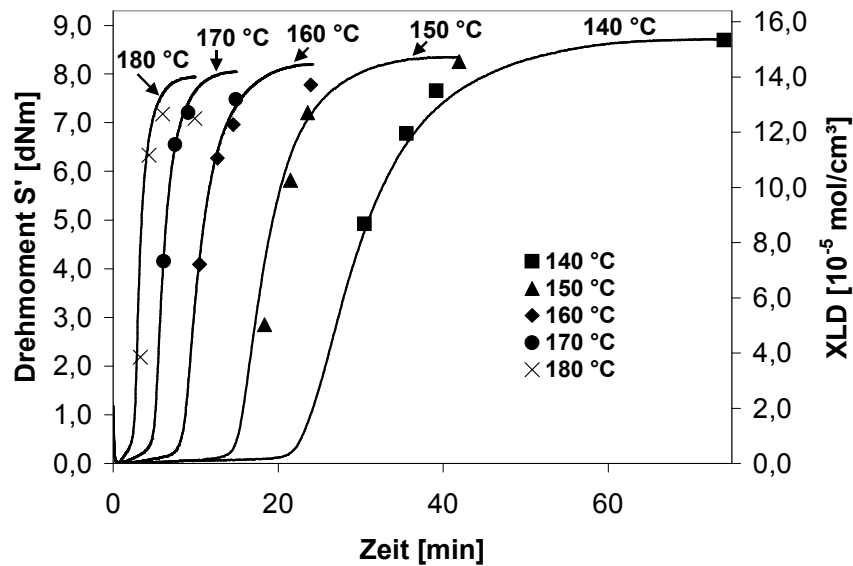


Abbildung 3-3: Vulkameterisothermen und Ergebnisse aus Quellungsmessung isotherm vulkanisierter Probekörper der Mischung aus Tabelle 3-2

3.1.3 Entwicklung einer Methode um Ergebnisse aus Vulkametermessungen unterschiedlicher Temperaturen mit Quellergebnissen vergleichen zu können

Betrachten der Grundlagen für die Messung der Vernetzung über das Aufbringen einer Verformung und Erfassen des dafür notwendigen Drehmoments kann hier zu einer Erklärung für die beobachteten Abweichungen führen. Ein einfacher Ansatz zur Beschreibung des Phänomens der Entropieelastizität ist die Betrachtung der Makromoleküle als Gaußsche Ketten. Der Name Gaußsche Kette deutet auf die als ideal-statistisch betrachtete (Gauß-) Verteilung der Kettensegmente im ungestörten Zustand im dreidimensionalen Raum hin. Um eine solche Kette aus ihrer entropisch günstigsten Lage heraus zu deformieren und die Enden im Abstand r zu halten, ist eine Kraft F nötig, die über folgende thermodynamische Funktion berechnet werden kann [44,45]:

$$F = \left(\frac{3 k T}{\langle r^2 \rangle_0} \right) r \quad (3-1)$$

k : Boltzmann Konstante
T : absolute Temperatur

$\langle r^2 \rangle_0$: Quadrat des mittleren Kettenendenabstands des Makromoleküls
 r : tatsächlicher Abstand der Kettenenden

Aus Gleichung (3-1) folgt, je höher die Temperatur, desto größer der temperaturabhängige Beitrag der Entropie zur freien Energie und desto größer die benötigte Kraft, um eine Kette aus ihrer entropisch günstigsten Lage heraus zu deformieren. Für das weitere Vorgehen werden einige fundamentale Annahmen für ein aus Makromolekülen bestehendes Netzwerk zugrunde gelegt [46]:

1. Das Netzwerk enthält n Ketten pro Volumeneinheit, wobei eine Kette definiert ist als ein Kettenabschnitt des Makromoleküls zwischen zwei Netzknoten. Dieser Kettenabschnitt eines Makromoleküls zwischen zwei Netzknoten wird als Netzbogen bezeichnet.
2. Der mittlere Kettenendenabstand aller Ketten des Netzwerks im ungedehnten Zustand ist der gleiche, wie er es für individuell vorliegende entsprechende Einzelketten wäre und ist proportional zur Quadratwurzel der Anzahl der jeweiligen Kettensegmente.
3. Es tritt keine Volumenkontraktion bei der Deformation auf.
4. Die Netzknoten zwischen den einzelnen Makromolekülen bewegen sich bei der Deformation wie in einem elastischen Kontinuum, d. h. die Längskomponenten in den drei Raumrichtungen jedes Netzbogens ändern sich im selben Verhältnis wie die des makroskopischen elastomeren Probekörpers.
5. Die Entropie des Netzwerkes setzt sich Zusammen aus der Summe der Entropie der einzelnen Netzbögen.

Damit kann auf der Basis von Gleichung (3-1) ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Modul G eines Probekörpers unter Scherverformung, der Netzbogendichte n und der absoluten Temperatur T für kleine Verformungen im so genannten Gaußschen Bereich entwickelt werden. Die für eine bestimmte Verformung des makroskopischen Probekörpers aufzubringende Kraft F entspricht der Summe der Entropieabnahme aller Netzbögen. Die benötigte Kraft für eine definierte Verformung wird durch die Bewegung einer Kammerhälfte des Vulkameters aufgebracht, d. h. auf die Oberfläche A einer Seite des Probekörpers. Daraus ergibt sich die Scherspannung τ :

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3-2)$$

Die Scherspannung τ dividiert durch die Scherdeformation γ ergibt den Modul G :

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3-3)$$

Um den Modul messen zu können, muss die Scherdeformation, d. h. die Wegstrecke der Deformation an der gescherten Oberfläche der Probe dividiert durch die Dicke der Probe an der jeweiligen Stelle, im Probekörper an allen Stellen gleich sein. Dieses Problem wird durch die spezielle Geometrie der Messkammer heutiger Rheometer gelöst (Abbildung 2-1, S. 6). Der gemessene Modul ist dann proportional der Anzahl der Netzbögen pro Volumenelement n (kurz Netzbogendichte) multipliziert mit deren thermischer Energie $k \cdot T$.

$$G = n \cdot k \cdot T \quad (3-4)$$

Aus dem als Messgröße ausgegebenen, direkt messbaren elastischen Anteil des Drehmoments S' kann durch Umrechnung mit Hilfe der bekannten Größen Oberfläche des Probekörpers A , Scherdeformation γ und Hebelarm l der Kraftübertragung vom Motor auf die Probe der elastische Anteil des Moduls G' direkt berechnet werden. Die aufzubringende Kraft für die Deformation eines Netzwerkes, bestehend aus Makromolekülen, steigt entsprechend Gleichung (3-4) linear mit der Anzahl der Netzbögen sowie der Temperatur an. Daraus folgt, je höher die Messtemperatur, desto höher das Drehmoment bei gleicher Netzbogendichte. Sollen deshalb Messergebnisse aus Quellungsmessung und Rheometermessungen unterschiedlicher Temperaturen verglichen werden, muss diese Temperaturabhängigkeit der Messergebnisse für den Modul Berücksichtigung finden. An einem Beispiel für die Messtemperaturen 140 °C und 150 °C soll eine Möglichkeit für die Berücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeit kurz dargestellt werden. Grundlage der Umrechnung ist Gleichung (3-4), jedoch unter der Verwendung molarer Größen:

$$G' = N \cdot R \cdot T \quad (3-5)$$

da G' proportional zu S' ist, kann auch formuliert werden

$$S' = N \cdot R \cdot T \cdot C \quad (3-6)$$

wobei C als zusätzliche Proportionalitätskonstante zwischen Speichermodul G' und elastischer Komponente des Drehmoments S' eingeführt wird. Ausgehend von einer bestimmten Netzbogendichte wird die Veränderung des Moduls oder Drehmoments über der Temperatur berechnet. Die Anzahl der Netzbögen im Vulkanisat ist daher konstant. Für die Berechnung des Drehmoments bei gleicher Netzbogendichte,

jedoch unterschiedlicher Messtemperatur im Vulkameterexperiment kann am Beispiel der Temperaturen 150 °C und 140 °C basierend auf Gleichung (3-6) folgendes Gleichungssystem aufgestellt werden: Das bei 150 °C gemessene Drehmoment entspricht dem Produkt aus der Netzbogendichte N , der Gaskonstanten R , der absoluten Messtemperatur $T_2 = 423,15$ K und der Konstanten C :

$$S'(150 \text{ °C}) = N \cdot R \cdot T_2 \cdot C \quad (3-7)$$

Die gleiche Netzbogendichte N ergäbe bei $T_1 = 140 \text{ °C} = 413,15$ K aufgrund der geringeren absoluten Temperatur auch ein geringeres Drehmoment:

$$S'(140 \text{ °C}) = N \cdot R \cdot T_1 \cdot C \quad (3-8)$$

Durch Umformung und gleichsetzen von Gleichung (3-7) und (3-8) entsteht

$$\frac{S'(150 \text{ °C})}{R \cdot T_2 \cdot C} = \frac{S'(140 \text{ °C})}{R \cdot T_1 \cdot C} \quad (3-9)$$

Weitere Umformung und Vereinfachung führt zu

$$S'(140 \text{ °C}) = S'(150 \text{ °C}) \cdot \frac{T_1}{T_2} \quad (3-10)$$

Als Ergebnis wird das Drehmoment erhalten welches vom Rheometer an einer Probe gleicher Netzbogendichte bei 140 °C statt 150 °C ausgegeben würde.

Nach diesem Verfahren wird für jeden Messpunkt der Vulkameterisothermen aus Abbildung 3-3 verfahren, d. h. alle Vernetzungsverläufe werden auf die Messtemperatur 140 °C herunterkorrigiert. Anhand des Vergleichs der Werte aus Abbildung 3-3 soll die Verbesserung der Übereinstimmung von Messwerten aus Quellungsmessung und Rheometerexperiment bei Berücksichtigung dieser Abhängigkeit demonstriert werden. In Abbildung 3-4 sind sämtliche Rheometerkurven aus Abbildung 3-3 aufgetragen, jedoch mit auf 140 °C korrigiertem Drehmomentverlauf. Wie sich zeigt, verbessert sich durch die eingeführte Korrektur für die Temperaturabhängigkeit des Moduls die Übereinstimmung der Quallergebnisse mit den Drehmomentverläufen bei Betrachtung unterschiedlicher Messtemperaturen erheblich.

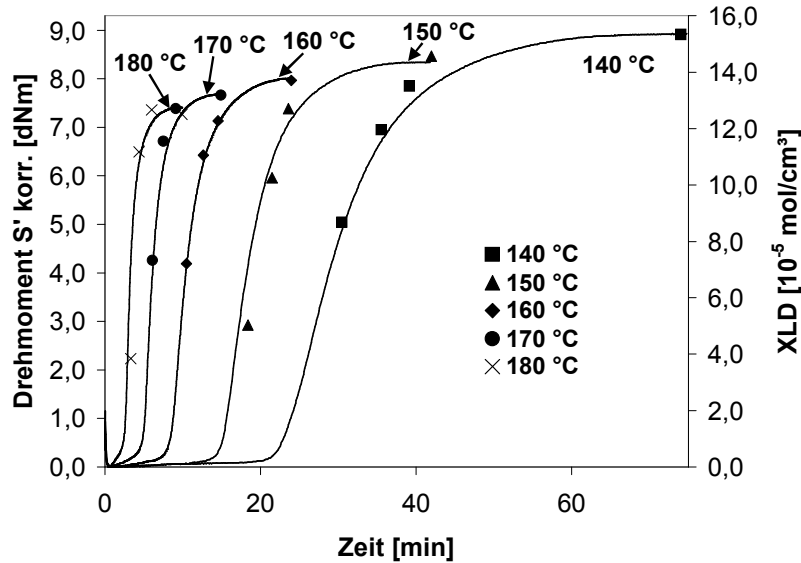


Abbildung 3-4: Korrigierte Vulkameterisothermen, sowie die Ergebnisse aus Quellungsmessung wie in Abbildung 3-3

Um die Verbesserung in der Übereinstimmung der Messungen zu verdeutlichen, werden normierte Messwerte betrachtet. Innerhalb der gesamten Messwertreihe werden die maximale XLD und das maximale Drehmoment bei der Vulkanisationstemperatur 140 °C erreicht. Zum Betrachten der relativen Veränderung der Messwerte über der Temperatur, werden die Werte des maximalen Drehmoments und der XLD bei t_{100} aller Temperaturen deshalb jeweils durch die entsprechenden Werte bei 140 °C dividiert. Beispiel:

$$\text{relative XLD } (180 \text{ °C}, t_{100}) = \frac{\text{XLD } (180 \text{ °C}, t_{100})}{\text{XLD } (140 \text{ °C}, t_{100})} \quad (3-11)$$

So ergibt sich für 140 °C der Wert 1, während bei allen anderen Temperaturen Werte < 1 erhalten werden. Wenn XLD und Drehmoment den gleichen Parameter Netzbogendichte beschreiben, sollten die zu der entsprechenden Messgröße bei 140 °C relativen Werte, aufgetragen über der Temperatur, die gleiche Steigung in einem einfachen x,y-Diagramm aufweisen. Wie die Werte der exponentiellen Ausgleichsfunktionen in Abbildung 3-5 zeigen, ist deren Steigung für die korrigierten Maxima S'_{max} nahezu identisch mit der Steigung für die Werte aus Quellungsmessung. Die nicht korrigierten Werte für S'_{max} weisen in diesem Diagramm ein wesentlich geringeres Gefälle über der Temperatur auf.

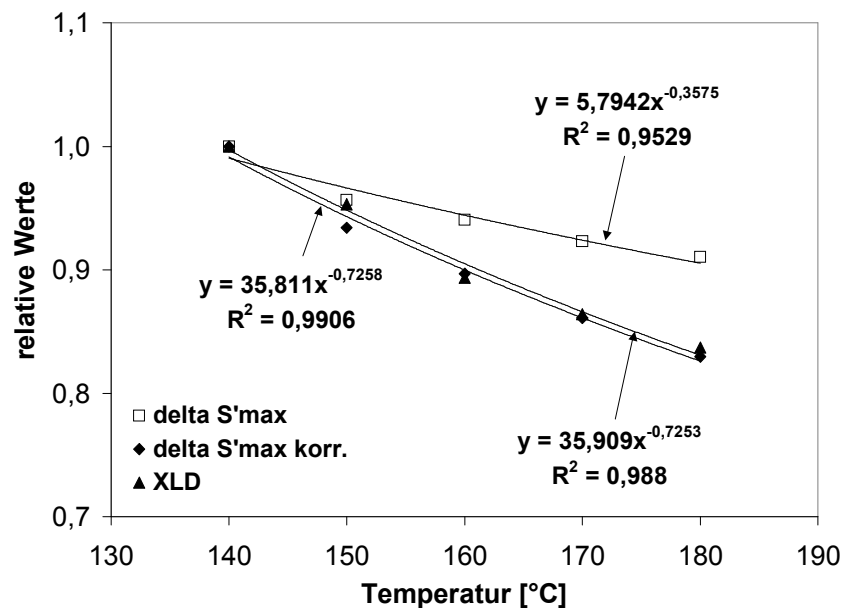


Abbildung 3-5: Vergleich der Steigungen der relativen Werte der Netzbogendichte (XLD) und der korrigierten und nicht korrigierten Maxima der Vulkameterisothermen S'_{\max}

Fazit:

Die auf Basis der klassischen thermodynamischen Ansätze für die Entropieelastizität eingeführte Korrektur für die Temperaturabhängigkeit des Moduls lässt direkte Vergleiche für Messwerte aus Quellung und Vulkameterisothermen unterschiedlicher Temperaturen an ungefüllten Mischungen zu. Eine Begründung für die sehr gute Übereinstimmung zwischen temperaturabhängigen Moduli bzw. Drehmomentwerten und der XLD ist in den grundlegenden Modellannahmen für die Berechnung der Netzbogendichte aus Quellungsexperimenten und dem in Gleichung (3-5) angegebenen Zusammenhang zwischen Modul und Netzbogendichte zu finden. Sowohl die hier verwendete Flory-Rehner-Gleichung [47] zur Berechnung der XLD aus Quellungsmessungen, als auch Gleichung (3-5) basieren auf dem Modell eines affinen Phantomnetzwerks. Das bedeutet:

1. Die Netzknoten befinden sich in einem elastischen Kontinuum und ihre Lage im Raum verändert sich affin mit der Dehnung bzw. Kompression des makroskopischen Festkörpers.
2. Die einzelnen Netzbögen können sich beliebig kreuzen, was theoretisch unendlich dünnen Polymerketten entspricht. Daher auch der Name Phantomketten und Phantomnetzwerk.

Als Konsequenz aus der Temperaturabhängigkeit des Moduls folgt, dass der Abfall der maximal erreichbaren Netzbogendichte bei Steigerung der Vulkanisationstemperatur in Abbildung 3-1 auf S. 25 noch wesentlich drastischer ist, als es die in diesem Diagramm abgebildeten Drehmomentverläufe zunächst anzeigen.

3.1.4 Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Netzbogendichte aus anisothermen Vulkameterexperimenten

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebene Untersuchung von Ergebnissen aus Quellungsmessung und Rheometerisothermen hat gezeigt, dass der Speichermodul G' von Proben, die einer Scherdeformation ausgesetzt werden, linear von der Temperatur abhängt. Bei gewöhnlichen schwefelvernetzten Systemen ist dieser Effekt bei Variation der Temperatur nur schwer messbar, da sich dem Erreichen des Vernetzungsmaximums meist unmittelbar die Reversion anschließt (Abbildung 3-1, S. 25). Daher wird zur Demonstration des Effekts ein peroxidvernetztes NR-Vulkanisat gewählt. Die Mischung besteht lediglich aus zwei Komponenten, nämlich zu 100 Teilen aus NR vom Typ Pale Crepe sowie 1,5 Teilen DCP (Dicumylperoxid). Hier tritt auch bei längerfristiger Vulkanisation und hohen Temperaturen kaum Reversion der Vernetzungsdichte auf. In Abbildung 3-6 ist der Drehmomentverlauf einer anisothermen Rheometerkurve dargestellt, aufgenommen mit dem 'Rubber Process Analyser' (RPA 2000, vgl. Anhang).

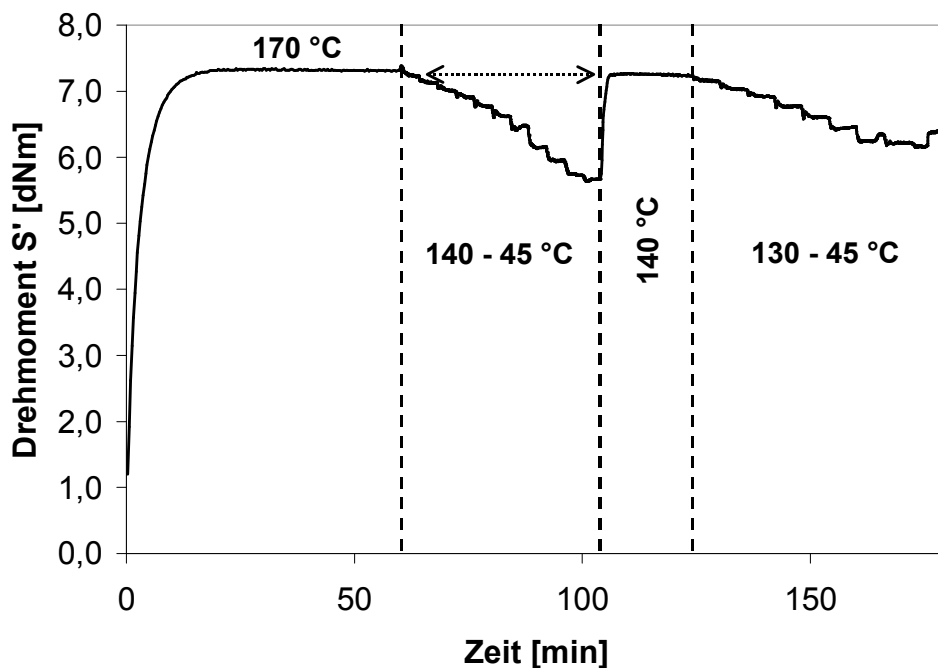


Abbildung 3-6: Abhängigkeit des Drehmoments S' im vernetzten Zustand von der Temperatur; System: NR + DCP, vernetzt bei 170 °C

Die Vernetzung erfolgt hier bei 170 °C über einen Zeitraum von 60 min. Anschließend wird die Temperatur auf 140 °C abgesenkt und dann weiter in 10 °C-Schritten bis auf 50 °C, um als letzten Messpunkt 45 °C aufzunehmen. Eine konstante Messkammer- und Proben temperatur auf jeder Temperaturstufe ist erst nach ca. 1 min gewährleistet. Deshalb wird die Temperatur jeweils über 4 min konstant

gehalten. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, fällt das zum Speichermodul proportionale Drehmoment S' mit der Temperatur ab. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wird nach 104 min Messzeit die Temperatur nochmals auf 140 °C angehoben und ein zweiter Durchlauf sämtlicher Temperaturstufen gestartet. Das nun erhaltene Drehmomentplateau bei 140 °C entspricht dem Wert, der beim ersten Durchlaufen dieser Temperatur gemessen wurde.

Gemäß Gleichung (3-5) (S. 30) steht der Speichermodul in direktem Zusammenhang mit der Netzbogendichte N . Eine Auftragung der Speichermoduli G' über der Temperatur sollte bei Gültigkeit von Gleichung (3-5) zu einer Geraden mit der Steigung $N \cdot R$ führen. Durch Umformung von Gleichung (3-5) kann N berechnet werden:

$$N = \frac{G'}{R \cdot T} \quad (3-12)$$

Aus dieser Gleichung wird die Netzbogendichte in $mmol/cm^3$ erhalten.

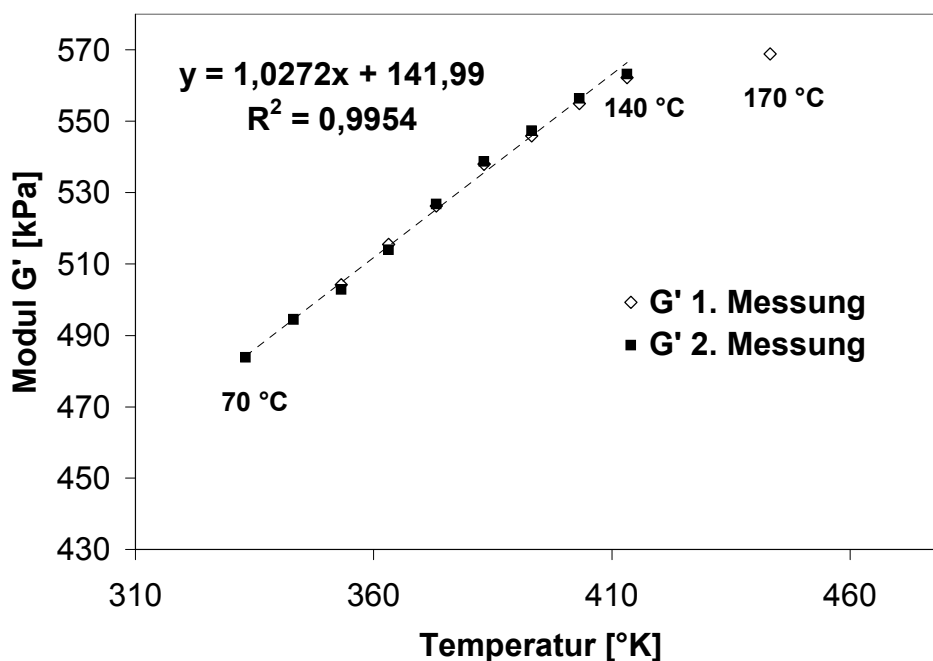


Abbildung 3-7: Verlauf des Moduls eines mit DCP vernetzten NR-Vulkanisats über der Temperatur; (2 Messungen an einer Probe)

Die Steigung im Diagramm ist $N \cdot R \cdot T = 1,0272 \cdot T$. Daraus folgt nach Umformung gemäß Gleichung (3-12) für die Netzbogendichte N

$$N = \frac{1,0272}{8,31441} = 0,1235 \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3} = 12,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (3-13)$$

Aus der Quellungsmessung ergibt sich für eine entsprechend in der Presse vulkanisierte Probe ein Wert von $12,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Die Ergebnisse der beiden Messmethoden liegen demzufolge sehr dicht beisammen, die Abweichung beträgt lediglich 2,5 %. Eine Begründung für die gute Übereinstimmung ist wie oben, dass beide Berechnungsmethoden für die Netzbogendichte auf dem gleichen Modell für die Entropieelastizität eines Vulkanisats basieren. Daneben bestätigt das Ergebnis aber auch, dass der in [43] ermittelte und in der Flory-Rehner-Gleichung verwendete Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,2}$ als Maß für die entropischen und enthalpischen Wechselwirkungen zwischen NR und dem verwendeten Lösungsmittel Toluol exakt ist.

Das Verfahren ist aufgrund seiner Einfachheit und Schnelligkeit gut geeignet, um einen recht genauen Wert für die Netzbogendichte einer ungefüllten Mischung zu erhalten. Bedingung für die Anwendbarkeit der Methode ist jedoch, dass während der bei höheren Temperaturen stattfindenden Messung die Netzbogendichte weitestgehend konstant bleibt. Daraus folgt, dass die Methode nur angewendet werden kann bei Vulkanisaten

- die ausvulkanisiert sind, d. h. deren Rheometerkurve sich in einem Plateau befindet,
- die keiner ausgeprägten Reversion unterliegen,
- die keine Substanz enthalten, die im relevanten Messbereich eine Schmelz-, Glas- oder Kristallisationstemperatur hat, da sich dadurch das Relaxationsverhalten der polymeren Schmelze verändern würde.

Auf der Basis dieser Einschränkungen erscheint die Anwendung der Methode auf die Vulkanisate in Abbildung 3-1 auf S. 25 wenig sinnvoll. Für das Verifizieren der Methode an schwefelvernetzten Vulkanisaten wird mit E-SBR deshalb ein weniger reversionsanfälliges Polymer herangezogen. Die Mischungszusammensetzung entspricht der aus Tabelle 3-2 auf S. 27, jedoch wird statt 5,0 phr lediglich 1,0 phr Stearinsäure zugesetzt.

In Abbildung 3-8 ist der Verlauf der Vernetzung dieser Mischung mit anschließendem Temperatursweep dargestellt. Mit 39,5 min und 42,0 min sind bewusst zwei unterschiedliche Vulkanisationszeiten bei 150 °C gewählt worden, die beide im Plateau des Vernetzungsmaximums liegen. So kann ermittelt werden, ob die Wahl des Zeitpunktes, zu dem die eigentliche Vulkanisation beendet wird, einen Einfluss auf das Messergebnis hat.

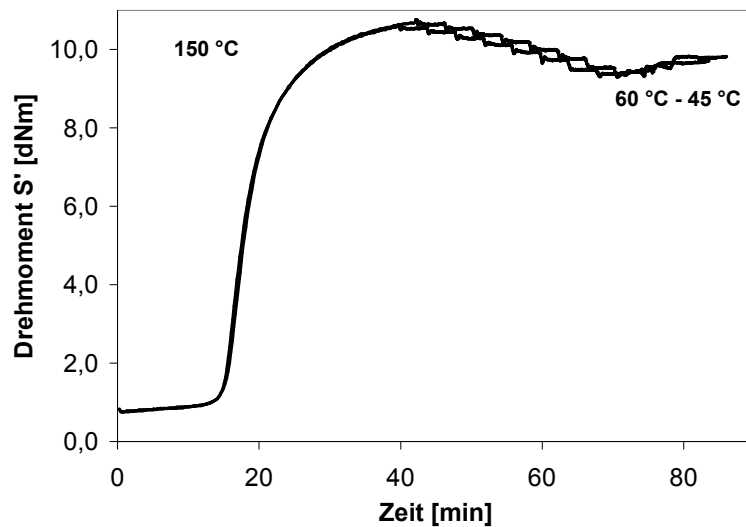


Abbildung 3-8: Vulkanisation über 42,0 bzw. 39,5 min mit 150 °C und anschließender Temperatursweep von 140 °C bis 45 °C; Mischungszusammensetzung gemäß Tabelle 3-2 aus S. 27, jedoch nur 1,0 phr Stearinsäure

Bei den letzten Temperaturstufen, im gesondert gekennzeichneten Bereich von 60 °C bis 45 °C, verändert sich der Verlauf des Drehmoments über der Temperatur. Das Drehmoment steigt trotz sinkender Temperatur wieder an. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf das Auskristallisieren der sich in der Mischung befindenden Stearinsäure zurückzuführen, deren Schmelzbereich zwischen 60 °C und 70 °C liegt. Stearinsäure hat oberhalb ihres Schmelzpunktes aufgrund des langen aliphatischen Restes eine weichmachende Wirkung auf Vulkanisate. Es kommt beim Einfrieren der Stearinsäure also zu einer Verhärtung des Vulkanisats, was sich in steigendem Drehmoment bemerkbar macht. Der exakte Schmelzpunkt von reiner Stearinsäure kann dabei aus zwei Gründen nicht eingehalten werden:

1. In polymeren Netzwerken gelöste Substanzen unterliegen einer Schmelzpunktserniedrigung [48]. Diese Schmelzpunktserniedrigung wird auf die Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Oberfläche eines Körpers oder Tropfens zurückgeführt. Der Phasenübergang flüssig-fest in Räumen im Nanometerbereich, d. h. bei einem sehr großen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, erfolgt deshalb bei niedrigeren Temperaturen als der einer makroskopisch ausgedehnten Flüssigphase [49]. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang, dass die Höhe der Temperaturdifferenz zwischen Gefrierpunkt der makroskopischen Schmelze und der in einem Netzwerk befindlichen mikroskopischen Agglomerate eine Aussage über die Größe bzw. Ausdehnung der Agglomerate macht. In Verbindung mit niedermolekularen Lösungsmitteln, speziell Cyclohexan, wird dieses Phänomen auch zur

Bestimmung der mittleren Maschenweite eines Netzwerkes benutzt, einem äquivalent zur Messung der Netzbogendichte [49].

- Die verwendete Stearinsäure ist ein technisches Produkt, d. h. sie enthält länger- und kürzerkettige Carbonsäureverunreinigungen die den Schmelzpunkt geringfügig verändern.

Der Temperaturbereich unterhalb 70 °C kann aufgrund dieses Phänomens nicht in die Auswertung eingehen. Bei hohen Stearinsäurekonzentrationen wie in der Rezeptur nach Tabelle 3-2 bildet sich bereits während des Mischprozesses, sofern der Schmelzpunkt von Stearinsäure überschritten wird, eine größere Menge Zinkstearat [50]. Zinkstearat hat einen Schmelzpunkt oberhalb von 100 °C und beeinflusst daher bereits bei höheren Temperaturen das Messergebnis dieser Methode.

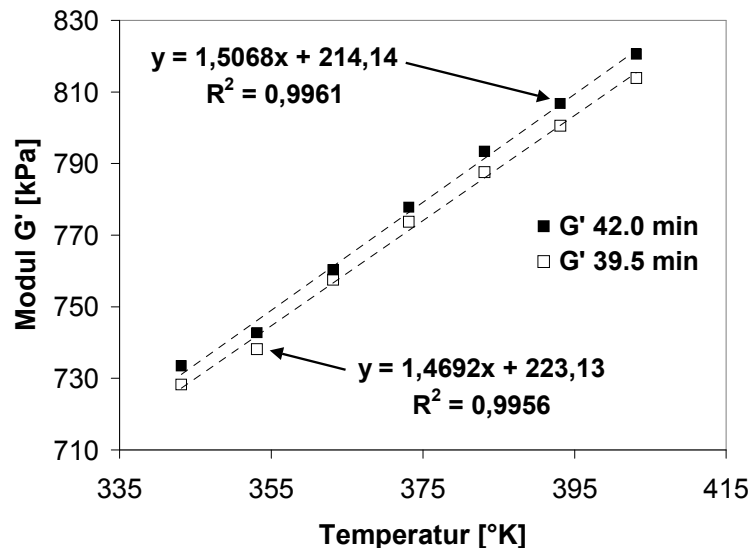


Abbildung 3-9: Auftragung der gemessenen Moduli über der absoluten Temperatur; Mischungszusammensetzung gemäß Tabelle 3-2, jedoch nur 1,0 phr Stearinsäure

Der Mittelwert der Steigungen im Diagramm ist $N \cdot R \cdot T = 1,4880 \cdot T$. Daraus ergibt sich für die Netzbogendichte $N = 17,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Aus Quellungsmessung ergibt sich für die mit 150 °C in der Presse vulkanisierte Mischung eine Netzbogendichte von $17,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, die Abweichung beträgt 1,7 %. Auch hier ergibt die Methode ein vernünftiges Ergebnis, trotz der im Vergleich zur reinen DCP-Vernetzung (Abbildung 3-7, S. 35) höheren Konzentration an niedermolekularen Substanzen im Vulkanisat.

In der Literatur findet sich eine ähnliche Methode [51], die ebenfalls auf Messungen an einem RPA beruht. Die Auswahl geeigneter Parameter für Frequenz und

Temperatur bei der Messung des Moduls an unvulkanisierten und vulkanisierten Proben soll hier die Unterscheidung zwischen chemisch gebildeten Netzknoten und während der Vulkanisation fixierten physikalischen Verhakungen ermöglichen.

3.1.5 Polymerphysikalische Einflüsse auf die Messergebnisse zur Netzbogendichte

Polymerphysikalische Einflussgrößen werden bei der Auswertung von Ergebnissen zur Netzbogendichte aus Quellungsmessungen stets außer Acht gelassen. In diesem und den folgenden Kapiteln wird eine kurze Begründung gegeben, warum sie berücksichtigt werden müssten um Messergebnisse an unterschiedlichen Polymeren vergleichen zu können.

Während der Vernetzung werden durch die Bildung der chemischen Bindungen auch physikalische Verhakungen und Verschlaufungen der Kettenmoleküle untereinander fixiert. Diese fixierten Verhakungen werden in der Quellungsmessung als Netzknoten erfasst. Ein Maß für die Anzahl der Verhakungen pro Volumen in einem Polymer ist der Plateaumodul G_N^0 . Die kritische Molmasse M_e für Verhakungen in polymeren Schmelzen ist entsprechend gemäß

$$M_e = \frac{4 R T \rho \phi_P}{5 G_N^0} \quad (3-14)$$

umgekehrt proportional zum Plateaumodul [52], wobei ρ die Dichte der polymeren Schmelze und ϕ_P der Volumenbruch des Polymeren ist. Für den Fall einer polymeren Schmelze ist $\phi_P = 1$. Je größer die Beweglichkeit einer Polymerkette ist, desto enger sind die Schlaufen der Knäuelmoleküle und desto höher wiederum die Anzahl der Verhakungen. Die Beweglichkeit eines Makromoleküls nimmt mit der Anzahl von sterisch und elektronisch bedingten Abstoßungseffekten ab, die eine Rotation um die Bindungen innerhalb der Ketten einschränken. So wird ein Parameter σ für das Ausmaß der Behinderungen bzw. die Kettensteifigkeit eingeführt [53]. Die Kettensteifigkeit ist abhängig von der Taktizität der Polymeren [53], der Konfiguration [54], sowie der Größe und Konzentration von Seitengruppen, wie Phenyl- und Vinyl-Gruppen [54-58]. Die mittlere Molmasse der Makromoleküle in der polymeren Schmelze beeinflusst den Plateaumodul hingegen nicht (Abbildung 3-10).

Für die in Abbildung 3-10 dargestellten PS-Schmelzen gilt, je geringer die Frequenz, bei der ein Übergang aus dem terminalen Bereich in das gummielastische Plateau erfolgt, desto höher die Molmasse. Der Bereich erstreckt sich dabei mit $M_w = 581.000$ g/mol für die Probe mit der Bezeichnung L18 bis $M_w = 8.900$ g/mol für die Probe L9. Bei zu kleiner mittlerer Molmasse kann der Plateaumodul nicht mehr detektiert

werden, es erfolgt der direkte Übergang vom terminalen in den Übergangsbereich (L9, L12, L14).

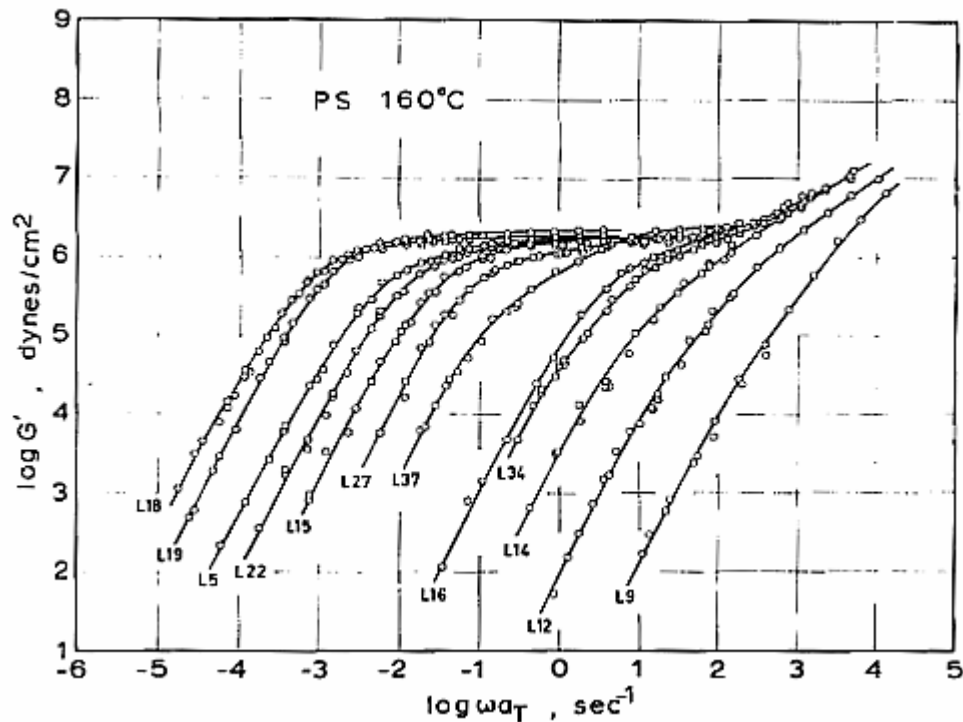


Abbildung 3-10: Abhängigkeit des Speichermoduls G' von der Frequenz einer Scherverformung an Polystyrolschmelzen mit engen Molmassenverteilungen und unterschiedlicher Molmasse M_w [59]

Für reine Polymerschmelzen ist die Höhe des Scherspeicherplateaumoduls nahezu unabhängig von der Temperatur [52,54-56]. Für 15 Polymere wurde $G_N^0(413K)/G_N^0(298K) = 0,99 \pm 0,11$ gefunden. Die Verhakungsdichten sind demzufolge umgekehrt proportional zur Temperatur; der zur Temperatur proportionale Anstieg der entropischen Rückstellkräfte wird durch die ebenfalls steigende Beweglichkeit der Polymerketten weitestgehend neutralisiert. Bei den in Abbildung 3-10 gezeigten Frequenzsweeps verläuft der Scherspeichermodul im gummielastischen Plateau nahezu parallel zur Frequenzachse. In technischen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung ist der Verlauf des Moduls nicht ganz so eindeutig. Das Vorhandensein von Makromolekülen mit großen Unterschieden in der Molmasse hat wegen des unterschiedlichen Relaxationsverhaltens über der Frequenz zur Folge, dass aus dem Plateau ein Übergang mit einer geringen Steigung des Moduls über der Frequenz wird (Abbildung 3-11).

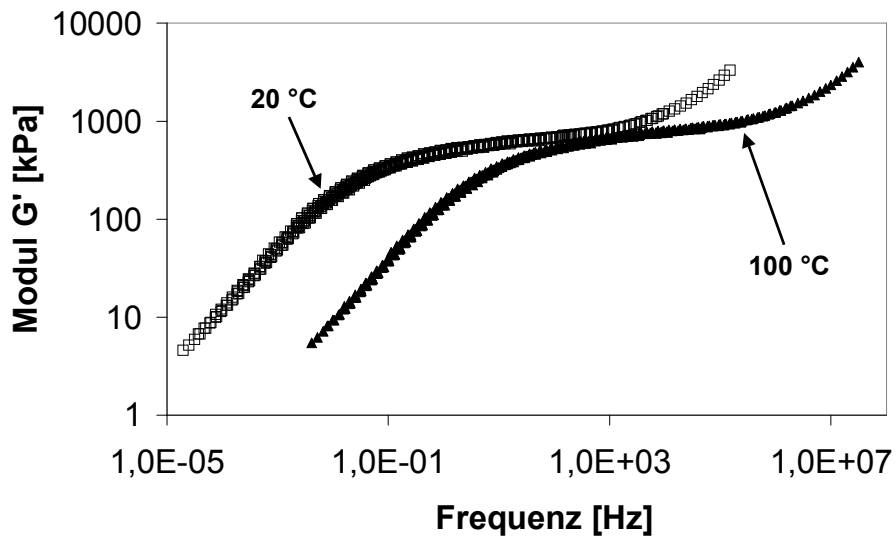


Abbildung 3-11: Doppellogarithmische Auftragung zweier Frequenzsweeps bei 20 °C und 100 °C des unvernetzten Polymers VSL 2525-0 [60]

Eine Trennung der physikalischen Verhakungen von den während der Vernetzung gebildeten chemischen Bindungen ist über einzelne Quellungs- und Rheometermessung ohne die Aufstellung einer Konzentrationsreihe des Vernetzungssystems im entsprechenden Polymer nicht zugänglich.

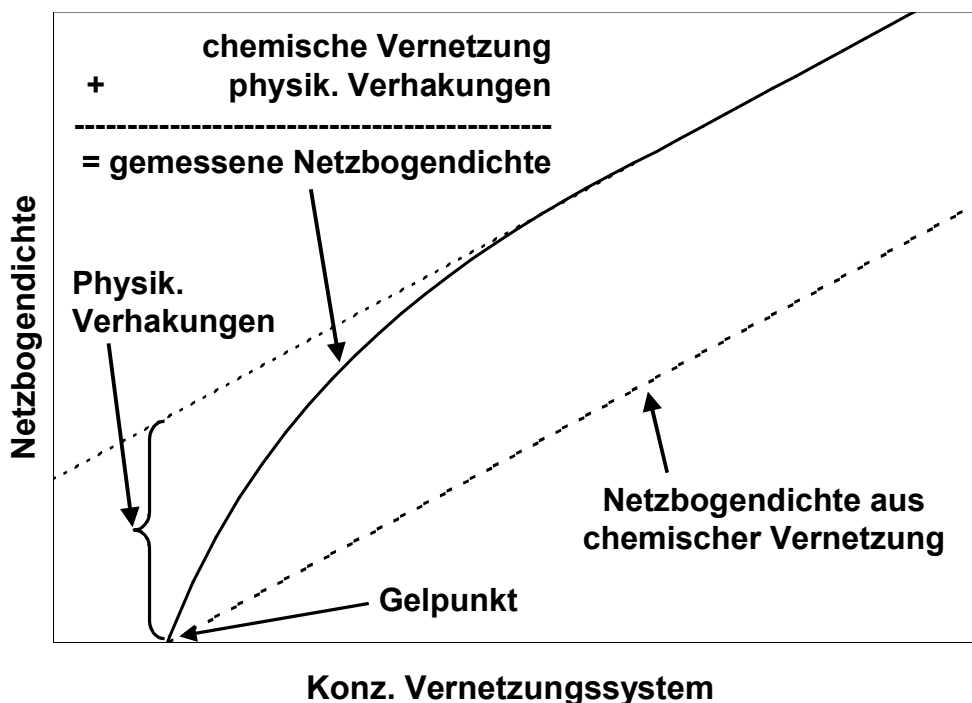


Abbildung 3-12: Schematische Darstellung des Anstiegs der Netzknotendichte bei sukzessiver Erhöhung der Konzentration des Vernetzungssystems

Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 3-12 dargestellt. Zunächst steigt bei Erhöhung der Konzentration des Vernetzungssystems in der Mischung die maximal erreichbare Netzbogendichte exponentiell an. Ab einer bestimmten Konzentration an Vernetzungssystem, wenn bereits alle physikalischen Verhakungen durch chemische Netzknoten fixiert sind, nimmt die Netzknotendichte schließlich linear mit der Konzentration an Vernetzungssystem zu. Der Anteil der einfangbaren physikalischen Verhakungen entspricht dem Wert, den die Verlängerung des linearen Anteils der gemessenen Netzbogendichten am Gelpunkt des Systems anzeigt. Die Tatsache, dass zunächst der Gelpunkt des Systems erreicht werden muss, hat weitere Auswirkungen auf das Messergebnis. Beim Vergleich der Vernetzung zweier Polymerschmelzen gleicher Struktur, aber unterschiedlicher mittlerer Molmasse wird das System mit der kleineren mittleren Molmasse den Gelpunkt erst bei einer höheren Konzentration an Vernetzungssystem erreichen. Durch eine deutlich geringere mittlere Molmasse würde die gesamte Abhängigkeit zwischen Netzknotendichte und Konzentration an Vernetzungssystem in Abbildung 3-12 auf der x-Achse nach rechts zu höheren Konzentrationen an Vernetzungssystem hin verschoben. Bei gleicher Konzentration an Vernetzungssystem wird demzufolge nach erfolgter Vernetzung in dem System mit der größeren mittleren Molmasse (unter der Voraussetzung gleicher Struktur der Polymere) immer eine größere Netzknotendichte detektiert werden. Eine Tatsache, die insbesondere bei einem Polymer wie NR, das gegen thermischen und mechanischen Abbau sehr anfällig ist, im Vergleich verschiedener Messergebnisse immer Berücksichtigung finden sollte. Obendrein zeigt sich, wie eine jüngst veröffentlichte Studie an NR gezeigt hat [61], dass die Steigung im linearen Anteil der in Abbildung 3-12 exemplarisch dargestellten Abhängigkeit für das System mit der kleineren mittleren Molmasse geringer ist. Dieses Ergebnis wird auf den Einfluss der höheren Konzentration an freien Kettenenden im aus kürzeren Makromolekülen bestehenden Netzwerk zurückgeführt.

3.1.6 Dynamische Einflüsse auf das Messergebnis der Netzbogendichte aus Temperatursweep

Bei der Einführung der Methode zur Bestimmung der Netzbogendichte mit Hilfe einer dynamisch-mechanischen Messmethode in Kapitel 3.1.4 wurden ausschließlich Vulkanisate verwendet, in denen sämtliche physikalischen Verhakungen durch chemische Netzknoten fixiert sind. Die Frage, ob die Methode auch unterhalb dieser Schwelle vernünftige Ergebnisse liefert blieb damit zunächst unbeantwortet. Es werden deshalb zwei Mischungen mit unterschiedlicher Konzentration an Vernetzungssystem im Polymer VSL 2525-0 verglichen. Die Mischungs-

zusammensetzung ist so gewählt, dass die maximal erzielbare Vernetzungsdichte bei 160 °C je einmal unterhalb und oberhalb der zur Fixierung aller physikalischen Verhakungen notwendigen Netzbogendichte liegt.

Tabelle 3-3: Werte aus Quellung in Toluol und dynamischer Messung der Netzbogendichte zweier Mischungen aus der Vernetzungssystemkonzentrationsreihe des Polymers VSL 2525-0 (Tabelle 3-4) auf S. 47

Mischung	XLD(Quellung) [mmol/ 100 cm ³]	XLD(dynamisch) [mmol/ 100 cm ³]
VSL 2525-0/ 2,00 phr CBS	16,4	12,3
VSL 2525-0/ 4,00 phr CBS	25,1	24,8

Aus den in Tabelle 3-3 aufgeführten Messwerten ist zu entnehmen, dass die Abweichung der Messwerte im Vulkanisat der Mischung mit der höheren Dosierung an Vernetzungssystem wesentlich geringer ist. Die Gründe für die große Abweichung in den Messwerten der Mischung mit der niedrigeren Netzbogendichte müssen durch eine temperaturabhängige Fähigkeit zur Relaxation von Kettensegmenten bedingt sein. Die Auswirkungen von Verhakungen auf die Messmethoden Quellung und Vulkameter werden in Kapitel 3.1.7 ab S. 47 eingehender diskutiert. Wie in [52,54 - 56] beschrieben, ist der Wert des Plateaumoduls verschiedener polymerer Schmelzen nahezu unabhängig von der Temperatur. Der Modul eines Netzwerkes mit gleich bleibender Netzbogendichte nimmt gemäß Gleichung (3-5) jedoch monoton mit der Temperatur zu. In unvernetzten Polymeren tritt demnach der spezielle Fall ein, dass eine höhere Messtemperatur im dynamischen Experiment auf der einen Seite einen Anstieg des Moduls bewirken müsste. Dieser Beitrag der Entropieelastizität wird auf der anderen Seite jedoch offenbar durch den Anstieg des freien Volumens und die damit verbundene größere Relaxationsfähigkeit der Polymerketten wieder ausgeglichen. Stark vereinfachend könnte formuliert werden, dass die Anzahl der Verhakungen in unvernetzten Polymeren reziprok zum Temperaturanstieg abnimmt. Gemäß dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip kann, um den Modul eines Polymers bei einer bestimmten tieferen Temperatur als der aktuellen Messtemperatur zu messen,

- das Polymer bei konstanter Messfrequenz auf die entsprechende Temperatur abgekühlt,
- bei konstanter Temperatur die Messfrequenz angehoben werden.

In beiden Fällen wird die Relaxationsfähigkeit der Polymerketten beeinträchtigt. Es kann deshalb mit Hilfe eines Frequenzsweeps sichtbar gemacht werden, ob Unterschiede in der Relaxationsfähigkeit der Polymerketten im Vulkanisat bestehen. Im Idealfall eines gummielastischen Plateaus, sollte der elastische Modul G' unabhängig von der Frequenz sein. Eine entsprechende Messung an mit 160 °C bis zum Vernetzungsmaximum vulkanisierten Proben der beiden Mischungen (Abbildung 3-13) zeigt eindeutig, dass die Frequenzabhängigkeit des Moduls der Probe mit der kleineren Netzbogendichte deutlich größer ist, als die der Vergleichsprobe mit höherer Netzbogendichte.

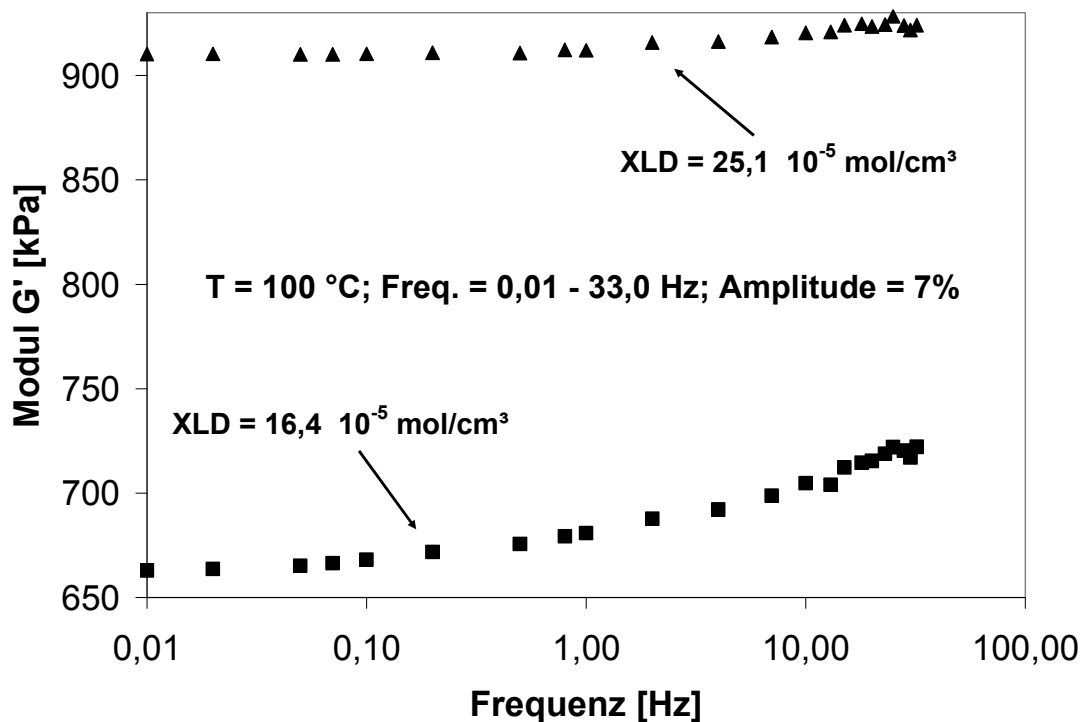


Abbildung 3-13: Abhängigkeit des Moduls von der Frequenz zweier Vulkanisate des Polymers VSL 2525-0 die bei 160 °C bis ins Vernetzungsmaximum vulkanisiert wurden (vgl. Tabelle 3-3)

Es wird deutlich, dass sich das Relaxationsverhalten der Polymerketten im Netzwerk in Abhängigkeit von der Frequenz bzw. der Temperatur, auch nach überschreiten des Gelpunktes noch verändert. Durch stärkeres Fixieren des Netzwerks mittels kovalenter Bindungen zwischen den Makromolekülen über den Gelpunkt hinaus wird die frequenz- und temperaturabhängige Relaxationsfähigkeit der Ketten weiter eingeschränkt, bis sie nahezu verschwindet.

Die niedrigere Netzbogendichte aus dem mechanisch-dynamischen Experiment gegenüber der Quellung ist demnach aus der temperaturabhängigen Relaxation von Kettensegmenten heraus zu verstehen.

1. Bei Absenken der Temperatur sinkt der (entropie-) elastische Modul aufgrund seiner Temperaturabhängigkeit ab (Gleichung (3-5)).
2. Durch das Absenken der Temperatur wird gleichzeitig die Relaxationsfähigkeit längerer Kettenabschnitte, deren physikalische Verhakungen nicht bereits durch chemische Netzknoten fixiert sind, herabgesetzt. Dies hat einen Anstieg des Moduls zur Folge.
3. Aus der Summe der beiden Effekte folgt für Vulkanisate, die nicht engmaschig genug vernetzt sind, bei Absenken der Temperatur eine geringere Modulabnahme als es der Notzbogendichte entsprechen würde. Dadurch wiederum verringert sich die Steigung der Ausgleichsgeraden im Modul/Temperatur-Diagramm (z. B. Abbildung 3-9, S. 38). Die Auswertung dieser Steigung ergibt dann eine zu geringe Netzbogendichte.

Aus den dargelegten Abhängigkeiten folgt als Ergebnis, dass bei niedrigen Vernetzungsdichten die Ergebnisse von Vulkameterexperiment und Quellungsmessung von Vulkanisaten unterschiedlicher Vernetzungstemperatur einer Mischung nicht direkt vergleichbar sind. Eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Moduls, wie in Abbildung 3-4 auf S. 32 geschehen, ist dann nicht möglich.

Anhand eines einfachen Experiments kann der Einfluss viskoser Anteile im Vulkanisat auf die Vulkameterisothermen dargestellt werden. Die Aufnahme von Vulkameterisothermen einer Mischung bei unterschiedlichen Messfrequenzen zeigt den Einfluss der Relaxationsfähigkeit von Makromolekülen im Vulkanisat in Abhängigkeit von der Netzbogendichte sehr deutlich.

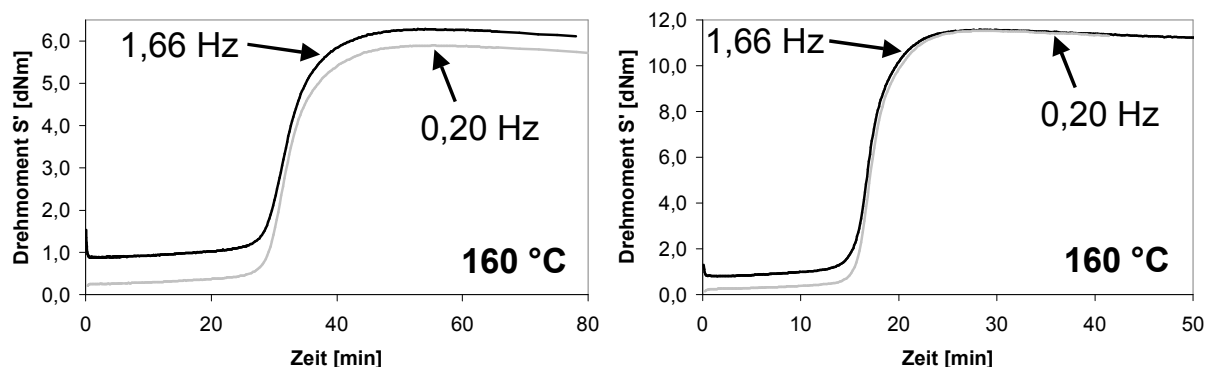


Abbildung 3-14: Vernetzungsisothermen bei 160 °C von Mischungen auf Basis VSL 2525-0, aufgenommen mit unterschiedlichen Messfrequenzen; links 2,0 phr CBS, rechts 4,0 phr CBS; Rezepturen entspr. Tabelle 3-4

Bei der Aufnahme der Vernetzungsisothermen in Abbildung 3-14 ist die Messfrequenz um ca. 1 Größenordnung variiert (1,66 Hz ist die international

standardisierte Messfrequenz einfacher Rheometer). Das Drehmoment S' zeigt dabei Abhängigkeiten von der Messfrequenz, die zudem mit der Mischung variieren:

1. Während der Inkubationsphase im unvernetzten Zustand ist das Drehmoment S' in beiden Mischungen abhängig von der Frequenz. Im unvernetzten Zustand bei 160 °C und einer Messfrequenz von 0,2 bzw. 1,66 Hz befindet sich die polymere Schmelze im terminalen Bereich eines Frequenzsweeps (Abbildung 3-11, S. 41). Mit einer höheren Messfrequenz geht in diesem Bereich stets ein höherer Modul einher.
2. Im Vernetzungsmaximum ist das Drehmoment S' nur in dem Vulkanisat mit kleiner Netzbogendichte abhängig von der Frequenz. In diesem Netzwerk sind noch nicht genügend kovalente Bindungen zwischen den Makromolekülen vorhanden, um Relaxationseffekte der Polymerketten zu verhindern. Durch die Vernetzung ist das gummielastische Plateau noch nicht erreicht, der Modul steigt über der Frequenz an.

Ob diese Relaxation auf einzelne Polymerketten, die noch nicht in das Netzwerk eingebunden wurden, oder auf längere, frei bewegliche Kettenabschnitte der Makromoleküle zurückzuführen ist, kann hier nicht geklärt werden. Einen Anhaltspunkt bieten die Ergebnisse der Quellungsmessung. Diese führt an beiden Vulkanisaten zu einem vernünftigen Ergebnis, d. h. die Probekörper lösen sich nicht auf und die Standardabweichung der Fünffachbestimmung ist gering. Die Gewichtsabnahme der Probekörper in der Quellung bewegt sich im Rahmen der löslichen Mischungszuschlagsstoffe und ist in den Vulkanisaten mit höherer Dosierung an Vernetzungssystem stärker. Frei bewegliche, nicht in das Netzwerk eingebundene Polymerketten könnten aus dem Netzwerk während der Quellung heraus diffundieren und würden das Gewicht der Probekörper überproportional verringern. Da dies nicht der Fall ist, scheint die temperatur- und frequenzabhängige Relaxation längerer, frei beweglicher Kettenabschnitte im Vulkanisat mit geringerer Netzbogendichte für die Effekte verantwortlich zu sein.

Fazit: Bei nur gering vernetzten Vulkanisaten kann die Messmethode zur schnellen Abschätzung der Netzbogendichte aus Kapitel 3.1.4 nicht angewendet werden, da hier Relaxationseffekte im Vulkanisat stören. Daraus folgt, dass bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Vulkameterisothermen hinsichtlich ihres Vernetzungsmaximums nicht direkt miteinander verglichen werden können. Diese Einschränkung gilt auch für einen Vergleich mit Ergebnissen aus Quellungsmessungen.

3.1.7 Vergleich des Einflusses von physikalischen Verhakungen auf Quellung und Vulkameterdrehmoment

Für einen genaueren Vergleich der Messmethoden Quellung und Vulkameter wird eine systematische Untersuchung der Zunahme der Netzbogendichte mit der Konzentration an Vernetzungssystem in drei Polymeren unterschiedlicher Struktur durchgeführt. Zur Verwendung kommen mit SL 25-0, VSL 2525-0 und VSL 5025-0 drei kommerzielle Lösungs-SBR-Typen mit gleichem Styrolgehalt, jedoch variierendem Gehalt an Vinyl-Gruppen (vgl. Kapitel 7.1.3). In den Rezepturen ist das molare Verhältnis von Schwefel zu CBS stets konstant. Die Zugabe der aktivierenden Substanzen ZnO und Stearinsäure wird nicht variiert.

Tabelle 3-4: Rezepturen der Vernetzungssystem-Konzentrationsreihe

Bestandteil	[phr]	[mmol/100 cm ³]
Polymer	100,00	-
ZnO	2,50	28,6
Stearinsäure	1,00	3,3
CBS	0,50 - 5,00	1,8 - 17,6
S ₈	0,34 - 3,06	1,2 - 11,1

Die Ergebnisse dieser Mischungen aus Quellung und isothermen Vulkameterexperimenten in Abhängigkeit von der Konzentration an Vernetzungssystem zeigen untereinander qualitativ ein ähnliches Bild, das gleichzeitig dem der Theorie aus Abbildung 3-12 auf S. 41 entspricht. Wie Abbildung 3-15 zeigt, führen die unterschiedlichen Gehalte an Vinyl-Segmenten zu starken Unterschieden in der Anzahl der durch Vernetzung einfangbaren physikalischen Verhakungen. Der Gelpunkt aller drei Polymertypen ist davon jedoch unabhängig und liegt bei einer CBS-Menge von $\approx 1,7$ mmol/100 cm³. Die Steigung im linearen Bereich, welche die eigentliche Zunahme der Vernetzung durch chemisch gebildete Netzknoten anzeigt, ist unterschiedlich. Konkret scheint neben der Konzentration der physikalischen Verhakungen auch die Steigung der Ausgleichsgeraden mit der Konzentration an 1,4-Segmenten im Polymer zu korrelieren. Die Effektivität der Netzknotenbildung als Anzahl von chemisch gebildeten Netzknoten je Molekül des Vernetzungssystems wird durch die Zunahme der Konzentration an 1,4-Segmenten offenbar positiv beeinflusst. Daraus folgt, dass die Effektivität der Bildung von Netzknoten bei der

Schwefelvernetzung neben der Reaktivität des Beschleunigers auch von der Struktur bzw. Reaktivität des Polymeren abhängig ist.

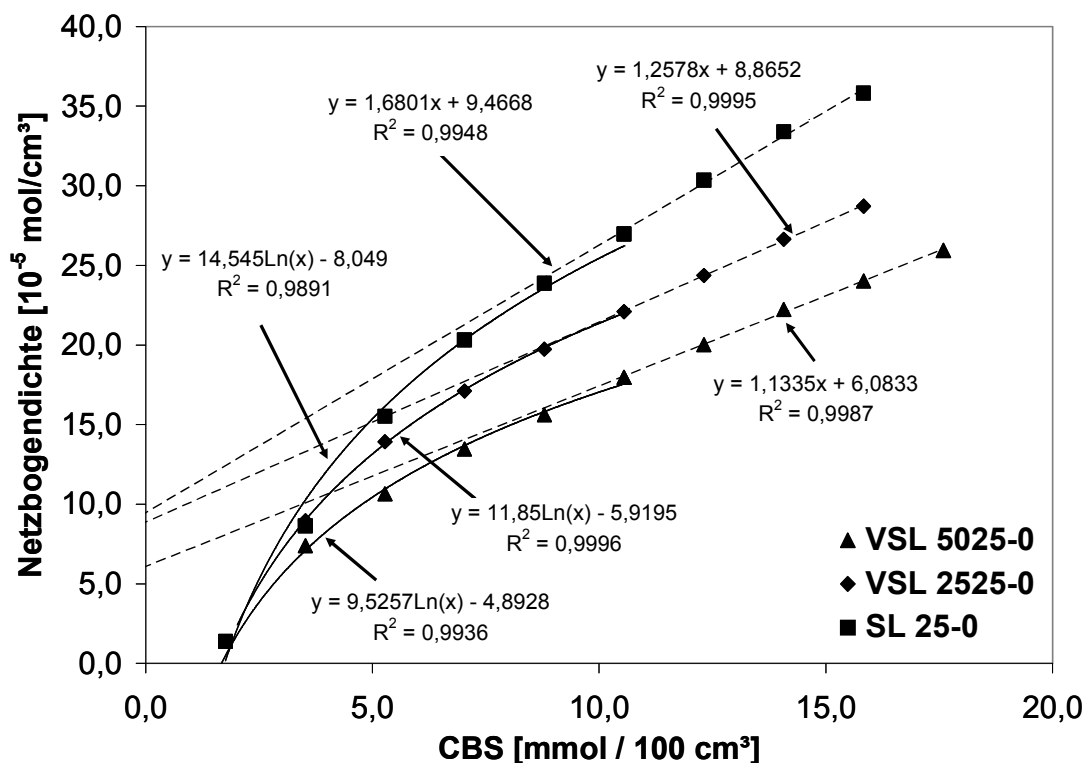


Abbildung 3-15: Verlauf der Netzbogendichte über der Konzentration des Vernetzungssystem (Tabelle 3-4) für drei L-SBR-Typen mit unterschiedlichem Vinyl-Gehalt, vulkanisiert bei 160 °C bis zum Vernetzungsmaximum

Tabelle 3-5: Ermittelte Parameter für den Gelpunkt und die einfangbaren physik. Netzbögen (vgl. Abbildung 3-12), sowie Angabe der über GPC ermittelten Molmasse der Polymere

Polymer	Gelpunkt c(CBS) [mmol/ 100 cm ³]	phys. XLD [mmol/ 100 cm ³]	Molmasse	
			M _n	M _w
SL 25-0	1,74	12,4	86.500	163.700
VSL 2525-0	1,65	10,9	102.700	207.000
VSL 5025-0	1,67	8,0	108.400	193.100

Der Vergleich von Drehmomentwerten im Maximum der gleichen Mischungen zeigt einen ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit der Dosierung an Vernetzungssystem. In

Abbildung 3-16 ergibt sich am Gelpunkt eine CBS-Konzentration von $\approx 1,0$ mmol/100 cm³. Dieser Wert liegt deutlich niedriger als der aus den Quellungsmessungen erhaltene von $\approx 1,7$ mmol/100 cm³ CBS. Das Ergebnis ist ein Hinweis darauf, dass der Anstieg des Drehmoments in der Rheometermessung bereits vor der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes beginnt. Wie Abbildung 3-10 auf S. 40 zeigt, führt bereits ein höheres M_w bei niedrigen Messfrequenzen zu einem höheren Messwert für den Speichermodul G' . Der Beginn einer Vernetzung von Makromolekülen ist naturgemäß durch Kettenverlängerung bzw. Langkettenverzweigung gekennzeichnet, d. h. vor der Bildung eines perkolierenden Netzwerkes wird zunächst die Anzahl der individuellen Makromoleküle zugunsten einer höheren mittleren Molmasse verringert.

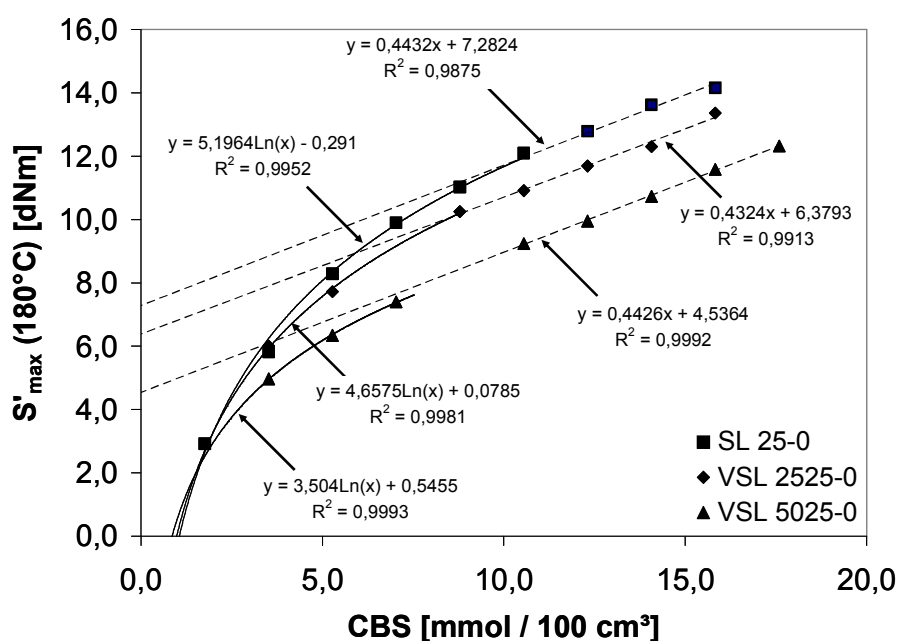


Abbildung 3-16: Vergleich der Drehmomentmaxima bei 180 °C über der CBS-Konzentration der Mischungen aus Abbildung 3-15

Daraus folgt, dass eine Probe, die im Vulkameter einen nennenswerten Drehmomentanstieg zeigt, sich in der Quellungsmessung noch vollständig auflösen kann. Mit einer Frequenz von 1,66 Hz, einer Verformung von $\pm 0,5^\circ$ und einer Messtemperatur von 180 °C (Abbildung 3-16) erfolgt die Messung des Scherspeichermoduls der verwendeten Elastomeren definitiv im terminalen Bereich, d. h. in ausreichender Entfernung des gummielastischen Plateaus auf der Frequenzachse. Es kann daher als sicher gelten, dass in der Vulkametermessung als Drehmomentanstieg zunächst die angesprochene Kettenverlängerung und Verzweigung detektiert wird. Der Schnittpunkt der Ausgleichskurven in Abbildung 3-16 mit der Konzentrationsachse sollte demzufolge auch nicht als Gelpunkt bezeichnet werden. Ein weiterer Unterschied zwischen den Messergebnissen aus

Quellung und Vulkameterexperiment besteht darin, dass die Steigung im linearen Bereich der Abhängigkeit zwischen Konzentration an Vernetzungssystem und Netzbogendichte in Abbildung 3-16 für alle drei Polymere im Rahmen der Messgenauigkeit gleich ist, während sich in Abbildung 3-15 deutliche Unterschiede in der Steigung ergeben. Obendrein wird bei Auftragung des Drehmoments über der Konzentration des Vernetzungssystems der lineare Bereich für das Polymer SL 25-0 erst bei höheren Konzentrationen erreicht. Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei Auftragung des maximalen Drehmoments bei den Messtemperaturen 160 °C und 140 °C. Eine grundsätzliche Erklärung für diesen Effekt steht aus. Hier bleibt anzumerken, dass eine eventuell vorhandene Konzentrationsabhängigkeit - bezogen auf die Konzentration des Lösungsmittels im Polymer bzw. Vulkanisat während der Quellung - des Wechselwirkungsparameters $\chi_{1,2}$ zwischen Lösungsmittel und Polymer bei der Auswertung der Quellungsmessungen nicht berücksichtigt wurde.

3.1.8 Einfluss der physikalischen Verhakungen auf die Messung der Netzknotenstruktur mit der Thiol-Amin-Methode

Mit Hilfe der Thiol-Amin-Methode (vgl. Kapitel 9.8) kann über selektiven chemischen Abbau von Schwefelnetzknotten eine Aussage über die Struktur bzw. chemische Stabilität der Schwefelnetzknotten gemacht werden.

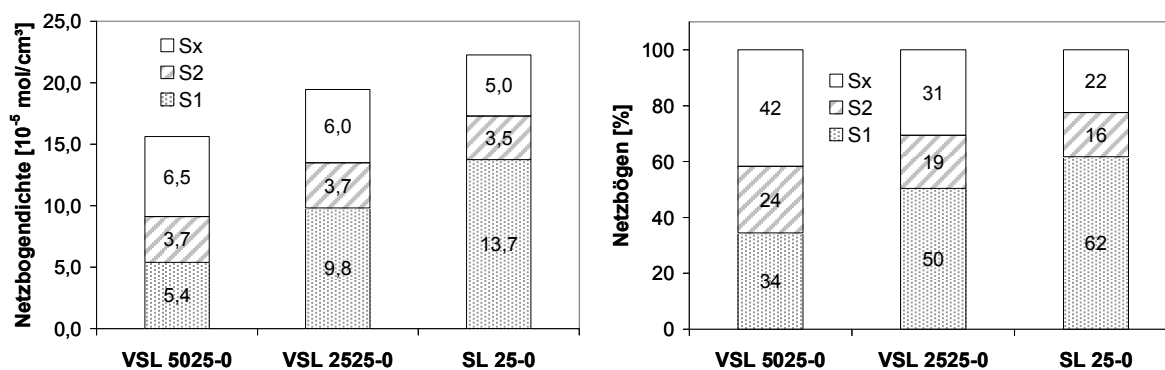


Abbildung 3-17: Auftragung der Netzknotenstruktur dreier L-SBR-Typen (vgl. Kapitel 7.1.3) im Vernetzungsmaximum bei 160 °C mit dem Vernetzungssystem aus Tabelle 3-1; Absolutwerte links, prozentuale Verteilung rechts

Für die in Kapitel 3.1.7 untersuchten drei Polymere ergibt sich mit dem Vernetzungssystem aus Tabelle 3-1 die in Abbildung 3-17 dargestellte Netzknotenstruktur. Der Anteil der besonders stabilen S₁-Netzknoten scheint bei gleich bleibendem Vernetzungssystem vom Polymer abhängig zu sein. Je weniger Vinyl-Gruppen sich im Polymer befinden, desto höher die Ausbeute an S₁-

Netzknotten. Wie sich im Rahmen der in Kapitel 3.1.7 durchgeführten Untersuchung gezeigt hat, werden bei den verwendeten Methoden für die Bestimmung der Netzbogendichte jedoch sowohl chemisch gebildete Vernetzungsstellen als auch eingefangene Verhakungen der Polymere erfasst. Dieser Tatsache wird bei der Auswertung von Messungen zum chemischen Abbau von Netzknotten normalerweise keine weitere Beachtung geschenkt. Eine genaue Betrachtung der Grundlagen aus Kapitel 3.1.5, insbesondere Abbildung 3-12 (S. 41), zeigt jedoch, dass für den Fall eines erheblichen chemischen Abbaus der Schwefelnetzknotten die Gefahr besteht, dass die Konzentration der verbliebenen Netzknotten nicht mehr ausreichend ist, um alle physikalischen Verhakungen einzufangen.

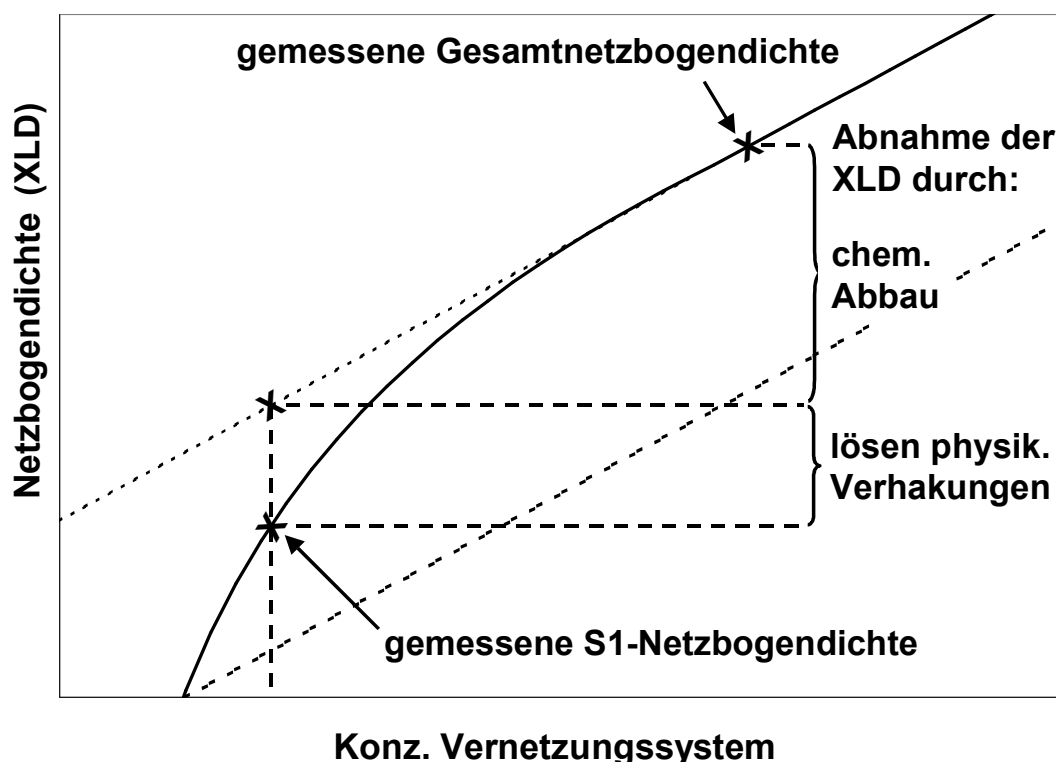


Abbildung 3-18: Trennung der Abnahme der Netzbogendichte im Thiol-Amin-Abbau in zwei Anteile: Abnahme durch chemischen Abbau von Netzknotten und durch Freisetzen eingefangener Verschlaufungen

Es gingen dann neben den chemischen Netzknotten auch eingefangene physikalische Verhakungen verloren. Dies sollte der Fall sein, wenn die über Quellungsmessung bestimmte Konzentration der verbliebenen Netzbögen sich im nichtlinearen Bereich der Abhängigkeit zwischen Vernetzungssystem und Netzbogendichte aus Abbildung 3-15 auf S. 48 befände. Wie ein Vergleich der Messwerte für die Konzentration der S₁-Netzbögen mit Abbildung 3-15 zeigt, ist dies für alle drei hier untersuchten Polymere der Fall. Die tatsächliche Abnahme der chemischen Vernetzungsstellen bzw. Netzbögen durch chemischen Abbau kann

über das Hilfsmittel der in Abbildung 3-15 ebenfalls aufgetragenen numerischen Abhängigkeiten zwischen Vernetzungssystem und Netzbogendichte jedoch näherungsweise berechnet werden. Unter Zugrundelegung der Annahme, dass die Differenz zwischen der linearen und der nichtlinearen Abhängigkeit für die Netzbogendichte der Abnahme der physikalischen Verhakungen entspricht, können die beiden Größen getrennt werden. Bei allgemeiner Formulierung der Abhängigkeiten zwischen der Netzbogendichte und der Konzentration des Vernetzungssystems lässt sich ein mathematisches Schema zur Trennung der Anteile an der Abnahme der Netzbogendichte durch chemischen Abbau von Netzknoten von der Abnahme durch Freisetzen physikalischer Verhakungen aufstellen. Für die Abnahme durch chemischen Abbau gilt eine lineare Abhängigkeit in Form einer Geradengleichung (Abbildung 3-15), wobei die Konzentration an Vernetzungssystem hier durch die CBS-Konzentration in den Mischungen beschrieben wird:

$$XLD(S_1 \text{ chem. + phys.}) = m_1 \cdot (\text{Konz. CBS}) + C_1 \quad (3-15)$$

Umformung ergibt

$$(\text{Konz. CBS}) = \frac{XLD(S_1 \text{ chem. + phys.}) - C_1}{m_1} \quad (3-16)$$

$XLD(S_1 \text{ chem. + phys.})$ steht dabei für die Netzbogendichte, die erhalten wird, wenn keine Freisetzung physikalischer Verhakungen erfolgt. Für die Abnahme der Netzbogendichte bei zusätzlichem Auftreten des Lösens physikalischer Verhakungen gilt entsprechend den nichtlinearen Abhängigkeiten in Abbildung 3-15

$$XLD(S_1) = m_2 \cdot \ln(\text{Konz. CBS}) + C_2 \quad (3-17)$$

$XLD(S_1)$ steht für die nach dem Thiol-Amin-Abbau gemessene Netzbogendichte. Umformung von (3-17) ergibt

$$\ln(\text{Konz. CBS}) = \frac{XLD(S_1) - C_2}{m_2} \quad (3-18)$$

$$(\text{Konz. CBS}) = \exp\left(\frac{XLD(S_1) - C_2}{m_2}\right) \quad (3-19)$$

So kann die CBS-Konzentration bzw. der x-Achsenabschnitt zur gemessenen Netzbogendichte nach Thiol-Amin-Abbau ermittelt werden. Dieser Wert wird für die Berechnung der Netzbogendichte benötigt, die ohne das Lösen von physikalischen Verhakungen ermittelt worden wäre. Einsetzen von Gleichung (3-19) in (3-16), sowie weiteres Umformen führt zu

$$XLD(S_1 \text{ chem. + phys.}) = \exp\left(\frac{XLD(S_1) - C_2}{m_2}\right) \cdot m_1 + C_1 \quad (3-20)$$

Mit Hilfe von Gleichung (3-20) und den Parametern aus Abbildung 3-15 kann die Abnahme der Netzbogendichte aufgrund des chemischen Abbaus von Netzknoten von den aufgelösten physikalischen Verhakungen getrennt werden. Die Differenz zwischen $XLD(S_1 \text{ chem. + phys.})$ und $XLD(S_1)$ ist die Konzentration der Netzbögen, die durch Auflösen von physikalischen Verhakungen verloren geht, während die Differenz zwischen der Gesamtnetzbogendichte XLD und $XLD(S_1 \text{ chem. + phys.})$ die Abnahme der Konzentration an Netzbögen durch chemischen Abbau von Netzknoten angibt. Die diversen Parameter sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 3-6: Parameter zur Berechnung von $XLD(S_1 \text{ chem. + phys.})$ nach Gleichung (3-20); Angaben zu XLD in [mmol/100 cm³]

Polymer	C ₁		C ₂		XLD(S ₁)	XLD(S ₁ chem+phys)
	m ₁	m ₂	m ₁	m ₂		
SL 25-0	1,6801	9,4668	14,5450	-8,0490	13,7	17,0
VSL 2525-0	1,2578	8,8652	11,8500	-5,9195	9,8	13,6
VSL 5025-0	1,1335	6,0833	9,5257	-4,8928	5,4	9,4

Tabelle 3-7: Abnahme der Netzbogendichte durch chemischen Abbau und durch Lösen physikalischer Verhakungen; Angaben in [mmol/100 cm³]

Polymer	XLD(S ₁ chem. + phys.) – XLD(S ₁) (gelöste Verhakungen)	XLD	XLD - XLD(S ₁ chem. + phys.) (gelöste Netzknoten)
SL 25-0	3,3	22,3	5,3
VSL 2525-0	3,8	19,4	5,8
VSL 5025-0	4,0	15,6	6,2

Die in Tabelle 3-7 angegebenen Ergebnisse für die Abnahme der Netzbogendichte durch chemischen Abbau von Netzknoten $XLD - XLD(S_1 \text{ chem.} + \text{phys.})$ zeigen, dass die Unterschiede in der Konzentration an gelösten Netzknoten in den drei Polymeren gering sind. Es erhebt sich die Frage, wie viele von den nach dem Abbau gemessenen S₁-Netzbögen tatsächlich auf die Bildung kovalenter Bindungen zwischen den Makromolekülen zurückzuführen sind. Ein Näherungswert kann über die Geradengleichung (3-15), welche die lineare Steigung der Netzbogendichte über chemisch gebildete Netzknoten beschreibt, berechnet werden. Dazu muss die CBS-Konzentration am Gelpunkt von der CBS-Konzentration am Punkt $XLD(S_1)$, abgezogen werden und mit dem Faktor m_1 für die Steigung der chemischen Netzbogendichte über der CBS-Konzentration multipliziert werden:

$$XLD(\text{chem. } S_1) = m_1 \cdot [\text{Konz. CBS}(XLD(S_1)) - \text{Konz. CBS}(\text{Gelpkt.})] \quad (3-21)$$

Einsetzen von Gleichung (3-19) zur Berechnung von $\text{Konz. CBS}(XLD(S_1))$ führt zu:

$$XLD(\text{chem. } S_1) = m_1 \cdot \left[\exp\left(\frac{XLD(S_1) - C_2}{m_2}\right) - \text{Konz. CBS}(\text{Gelpkt.}) \right] \quad (3-22)$$

Tabelle 3-8: Berechnung der Konzentration an stabilen Schwefelbrücken nach Thiol-Amin-Abbau und Anteil der physikalischen Verhakungen aus der Quellungsmessung; Angaben in [mmol/100 cm³]

Polymer	XLD(S ₁)	XLD(chem. S ₁) (Schwefelbrücken)	XLD(S ₁) - XLD(chem. S ₁) (physik. Verhakungen)
SL 25-0	13,7	4,6	9,1
VSL 2525-0	9,8	2,7	7,1
VSL 5025-0	5,4	1,5	3,9

Dieses Ergebnis hat entscheidende Bedeutung, es folgen daraus mehrere Punkte:

1. Die Anzahl der durch den Thiol-Amin-Abbau chemisch abbaubaren Netzknoten im Vernetzungsmaximum bei 160 °C in den drei Polymeren ist ähnlich.
2. Die Unterschiede in der gemessenen Netzbogendichte nach Thiol-Amin-Abbau, $XLD(S_1)$, sind im Wesentlichen auf Unterschiede in den physikalischen Verhakungen zurückzuführen ($XLD(S_1) - XLD(chem. S_1)$). Der Unterschied im Anteil der stabilen Schwefelnetzknoten ($XLD(chem. S_1)$) ist weitaus geringer als das reine Messergebnis zunächst suggeriert.
3. Aus den Punkten 1. und 2. könnte gefolgert werden, dass die Struktur der chemisch gebildeten Netzknoten in allen drei Polymeren im Vernetzungsmaximum sehr ähnlich ist. Die verbliebenen Unterschiede (Tabelle 3-8) wären größtenteils auf Unterschiede in der Menge an benötigten Netzknoten für die Bildung eines dreidimensionalen, sich in der Quellungsmessung nicht mehr auflösenden Netzwerkes zurückzuführen.
4. Eine chemisch ähnliche Netzknotenstruktur im Vernetzungsmaximum bei 160 °C würde weiterhin bedeuten, dass in dem Polymer mit der höchsten Konzentration an Vinylgruppen VSL 5025-0 mit 48 min 40 sec ca. 20 min mehr Zeit vergehen müssen als in SL 25-0 mit 28 min bis eine annähernd gleiche Konzentration und Struktur an Netzknoten aufgebaut ist.

Die Geschwindigkeit der Vernetzung ist also ganz entscheidend von der Struktur des Polymeren abhängig, die sich einstellende Konzentration und Konstitution der gebildeten Netzknoten hingegen nur in wesentlich geringerem Umfang. Bei dieser

wichtigen Aussage muss jedoch berücksichtigt werden, dass die drei Polymere hinsichtlich ihrer Konstitution sehr ähnlich sind. Ob die Ergebnisse analog ausfielen wenn mit NR verglichen würde, kann nur anhand von Messungen aus der Literatur mit dem gleichen Vernetzungssystem abgeschätzt werden [61]. Die Netzbogendichte wurde in dieser Studie an mit 150 °C vernetzten Vulkanisaten erfasst. Eine direkte Übertragbarkeit der Messergebnisse ist wegen der temperaturabhängigen Stabilität von Schwefelbrücken daher nicht gegeben. Als Vergleich sollen die Werte hier dennoch herangezogen werden. Die Bestimmung der Netzbogendichte erfolgte auch hier über die Quellung in Toluol.

Tabelle 3-9: Parameter zur Berechnung von $XLD(S_1 \text{ chem.} + \text{phys})$ nach Gleichung (3-20) einer NR-Mischung mit Hilfe von Literaturdaten [61]; Angaben zu XLD in [mmol/100 cm³]

Polymer	M ₁	C ₁	m ₂	C ₂	XLD(S ₁)	XLD(S ₁ chem+phys)
NR	1,2887	3,8918	7,9727	-2,9022	5,7	7,7

Ergänzt werden diese Literaturdaten durch eigene Ergebnisse zur Bestimmung der Netzknotenstruktur eines NR-Vulkanisats bei 150 °C im Vernetzungsmaximum (Mischungszusammensetzung: Tabelle 3-1 auf S. 24).

Tabelle 3-10: Abnahme der Netzbogendichte durch chemischen Abbau und durch Lösen physikalischer Verhakungen; Angaben zu XLD in [mmol/100 cm³]

Polymer	XLD(S ₁ chem. + phys.) – XLD(S ₁) (gelöste Verhakungen)	XLD	XLD - XLD(S ₁ chem. + phys.) (gelöste Netzknoten)
NR	2,0	16,9	9,2

Die tatsächliche Abnahme der Netzbogendichte durch chemischen Abbau $XLD - XLD(S_1 \text{ chem.} + \text{phys.})$ liegt hier wesentlich höher, als bei den anderen Polymertypen. Trotz der Zuhilfenahme von Daten aus der Literatur bei der Berechnung der Parameter und der Vulkanisation bei einer um 10 °C niedrigeren Temperatur muss davon ausgegangen werden, dass der Anteil der di- und polysulfidischen Netzknoten

in NR im Vernetzungsmaximum höher liegt als bei den SBR-Typen. Genauerer Aufschluss über das Ausmaß der Unterschiede könnte jedoch nur eine exakte Untersuchung geben.

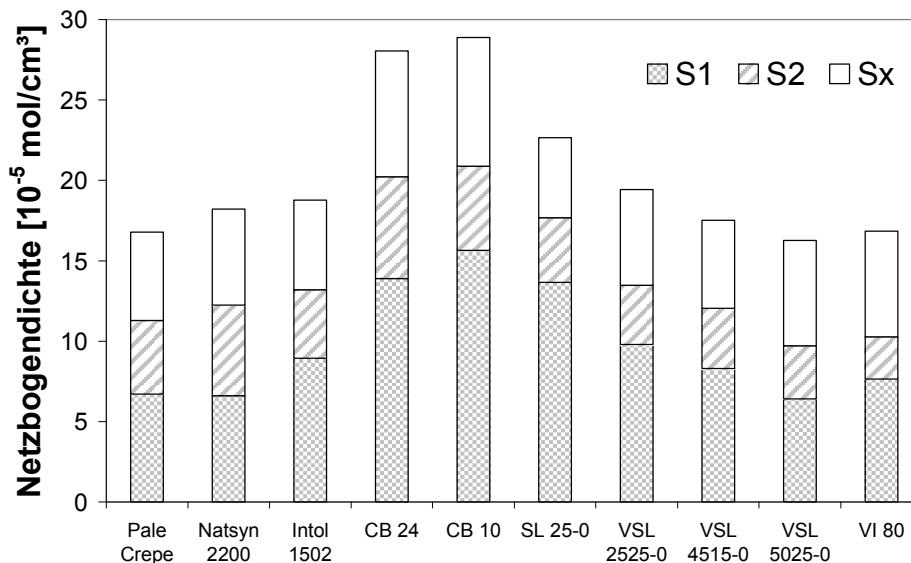


Abbildung 3-19: Struktur der Netzknoten aus Thiol-Amin-Abbau bei Verwendung des Vulkanisationssystems aus Tabelle 3-1 in unterschiedlichen Polymeren; Vulkanisation mit 160 °C ins Vernetzungsmaximum

Abschließend darf der Hinweis nicht fehlen, dass die Untersuchung der Netzknotenstruktur verschiedener Polymerer mit dem Vernetzungssystem aus Tabelle 3-1 auf S. 24 deutliche Unterschiede im Gehalt an monosulfidischen Netzknoten zutage fördert (Abbildung 3-19). Die Vulkanisation erfolgte bei 160 °C ins Vernetzungsmaximum. Eine höhere Konzentration an Netzbögen nach Thiol-Amin-Abbau geht dabei immer mit einem höheren Plateaumodul G_N^0 des Polymeren einher. Bei Polymeren, die aufgrund der Konstitution der Makromoleküle mehr physikalische Verhakungen bilden, werden also stets höhere Konzentrationen an Netzbögen nach Thiol-Amin-Abbau detektiert. Daraus folgt einmal mehr, dass die Anzahl der physikalischen Verhakungen einen starken Einfluss auf das Messergebnis hat. Erst nach Abtrennung der physikalischen Beiträge zur Vernetzungsdichte kann die nasschemische Untersuchung der Netzknotenstruktur plausible Ergebnisse liefern.

3.1.9 Einfluss der Molmasse M_w der Makromoleküle auf die Messergebnisse aus Vulkametrie und Quellungsmessung

Nachdem festgestellt wurde, dass die physikalischen Verhakungen die Messergebnisse für die Netzbogendichte aus Quellung, Vulkameterdrehmoment und

Thiol-Amin-Abbau stark beeinflussen, stellt sich die Frage nach dem Einfluss der mittleren Molmasse der Makromoleküle auf die Messergebnisse. Für diese Versuche werden Modellpolymere verwendet, deren strukturelle Zusammensetzung ähnlich der von VSL 2525-0 ist. Die Modellpolymere und ihre Nomenklatur stammen von der Bayer AG und wurden dem DIK zur Verfügung gestellt. Die Angaben zur Polymerstruktur wurden bei Bayer, die Molmasse per GPC am DIK bestimmt.

Tabelle 3-11: Struktur, sowie die per GPC ermittelte mittlere Molmasse der Modellpolymere im Vergleich zum technischen Produkt VSL 2525-0

Polymerbez.	1,4-Einheiten [Gew. %]	1,2-Einheiten [Gew. %]	Styrol-Einh. [Gew. %]	Molmasse	
				M_n	M_w
VSL 2525-0	50	25	25	102.680	207.000
240-B	46,6	28,5	24,9	75.890	81.200
240-A	45,8	29,3	24,9	113.100	131.200
240-C	45,6	29,8	24,6	156.220	223.400

Wie die Daten in Tabelle 3-11 zeigen, ist die Polydispersität der Modellpolymere geringer, als die des technischen Produkts VSL 2525-0. Der Plateaumodul aller drei Proben sollte aufgrund der sehr ähnlichen Struktur auf einem Niveau liegen, d. h. die maximale Anzahl der physikalischen Verhakungen sollte gleich sein (vgl. Abbildung 3-10, S. 40). Als Mischungsrezeptur wird die Standardmischung aus Tabelle 3-1 auf S. 24 verwendet. Die Auftragung der Vulkameterisothermen in Abbildung 3-20, aufgenommen bei 160 °C, zeigt den Effekt der Molmasse deutlich: Im Bereich der Inkubationsphase korreliert die Molmasse M_w mit dem Anfangsdrehmoment.

Der zum Drehmoment S' proportionale Modul G' , multipliziert mit der Scherzeit t ergibt die dynamische Viskosität η . Von der dynamischen Viskosität η wiederum ist für polymere Schmelzen mit breiter Verteilung der empirische Zusammenhang [62]

$$\eta \propto M_w^{3,4} \quad (3-23)$$

bekannt, der theoretisch über die Doi-Edwards-Theorie für die Reptation von Polymerketten in der polymeren Schmelze begründet werden kann [63]. Aus diesem Zusammenhang folgt naturgemäß neben einer höheren Viskosität auch ein höherer Modul der unvernetzten Mischung bei höherer Molmasse M_w .

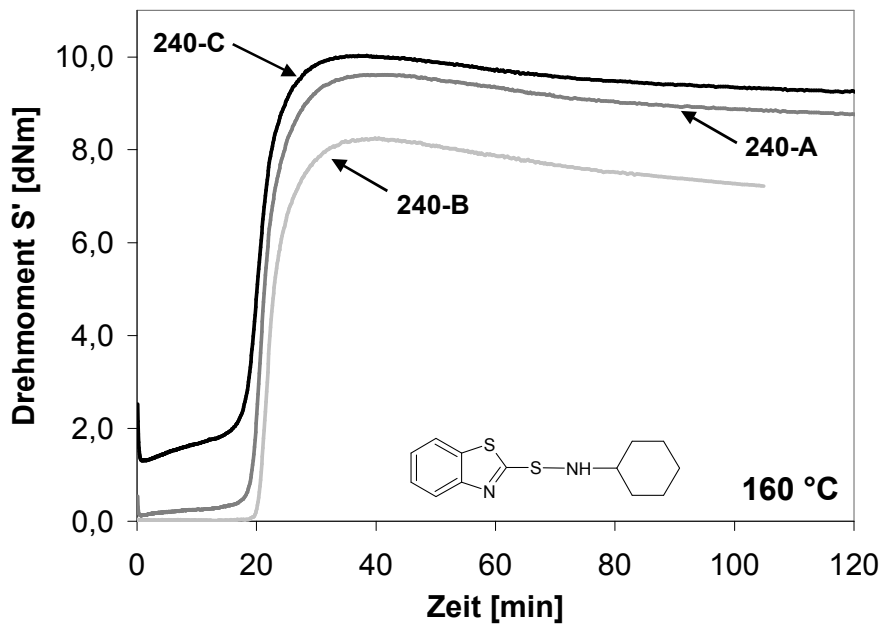


Abbildung 3-20: Vernetzungsisothermen bei 160 °C der drei Modellpolymere aus Tabelle 3-11 mit dem Vernetzungssystem aus Tabelle 3-1

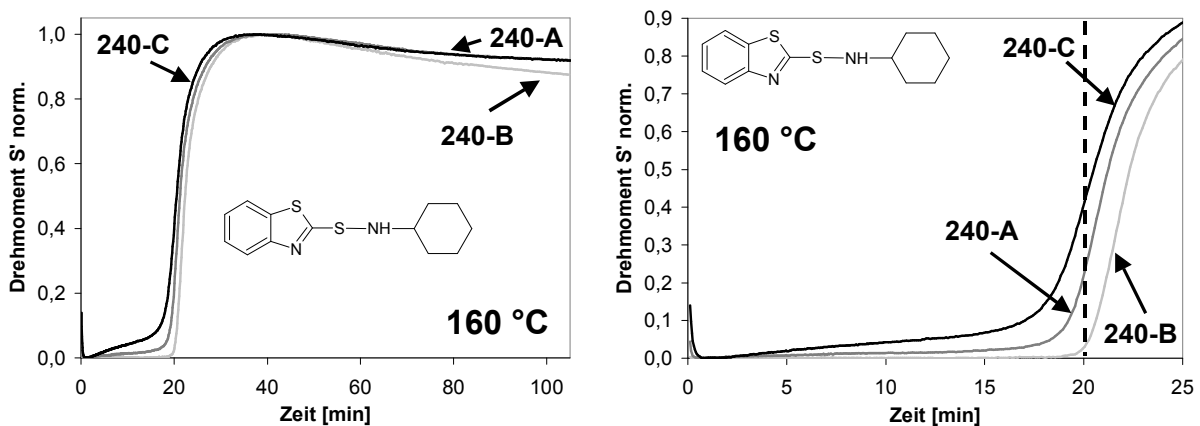


Abbildung 3-21: Normierte Auftragung der Isothermen aus Abbildung 3-20; rechts eine Ausschnittsvergrößerung

Die gleiche Abhängigkeit gilt auch für den Drehmomentwert im Vernetzungsmaximum. Die Normierung dieser Isothermen gemäß Gleichung (2-4) legt weitere Zusammenhänge offen:

1. Das Vernetzungsmaximum wird jeweils zum gleichen Zeitpunkt erreicht.
2. Während das Polymer mit dem kleinsten M_w erst nach 20 min einen signifikanten Anstieg der Vernetzung zeigt, ist die Vernetzung in den anderen Proben zu diesem Zeitpunkt bereits merklich vorangeschritten.

3. Bereits in der Inkubationsphase zeigt sich im Polymer mit dem höchsten M_w ein deutlicher Anstieg des Drehmoments.
4. Während das Ausmaß der Reversion für die Proben 240-A und 240-C exakt gleich ist, ist die Drehmomentabnahme für 240-B stärker ausgeprägt.

Da die Polymere über nahezu die gleiche Struktur verfügen, sind die Unterschiede im Vernetzungsverhalten durch die Unterschiede in der mittleren Molmasse bedingt. So zeigt der Anstieg der Isothermen in 240-C während der Inkubationsphase, dass auch in diesem Zeitraum durchaus Netzbrücken gebildet werden. Diese werden in den beiden anderen Proben jedoch nur schwach (240-A) oder gar nicht detektiert (240-B). Auch das Ende der Inkubationsphase wird durch die Konzentration der physikalischen Verhakungen mitbestimmt. Die benötigte Zeit zum Erreichen des Vernetzungsmaximums wiederum ist unabhängig von der Molmasse, was ein deutlicher Hinweis auf eine gleichmäßig in allen drei Proben ablaufende chemische Vernetzung ist. Die Untersuchung der Netzknotenstruktur zeigt ebenfalls den starken Einfluss der mittleren Molmasse.

Tabelle 3-12: Abhängigkeit der Netzknotenstruktur von M_w der Polymeren; Angaben zur Netzbogendichte in [mmol/100 cm³]

Polymer	XLD(S ₁)	XLD(S ₂)	XLD(S _x)	M_w [g/mol]
240-B	6,3	4,9	5,2	81.200
240-A	10,1	4,3	4,4	131.200
240-C	12,2	3,6	4,4	223.400

Offensichtlich werden bei geringerem M_w mehr chemisch gebildete Netzknoten benötigt, um

- a) ein dreidimensionales Netzwerk aufzubauen,
- b) alle Verhakungen der Makromoleküle zu fixieren.

Die Annahme, dass Menge und mittlerer Schwefelgehalt der chemisch gebildeten Netzknoten bei gleichem Vernetzungssystem in Polymeren gleicher Struktur konstant sind, ist plausibel und wird durch das Erreichen des Vernetzungsmaximums zum jeweils gleichen Zeitpunkt bestätigt. Auch die Reversionsanfälligkeit sollte dann allerdings gleich sein. Die Unterschiede im Abfall des Drehmoments S' in Abbildung

3-21 sind eher darauf zurückzuführen, dass in Polymer 240-B mit dem Lösen von chemischen Netzknoten wieder physikalische Verhakungen freigesetzt werden. Dies führt zu einer deutlicher ausgeprägten Reversion. In den Polymeren 240-A und 240-C hingegen genügt auch eine geringere Anzahl an chemisch gebildeten Netzknoten, um alle Verhakungen zu fixieren. Es werden daher in diesen Proben noch keine Verhakungen freigesetzt, die Abnahme des Drehmoments S' ist weniger stark.

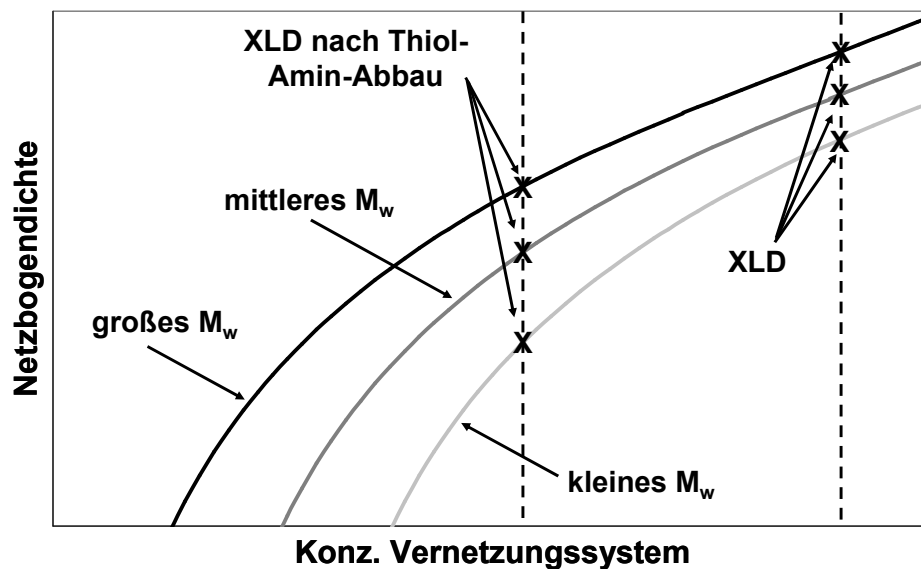


Abbildung 3-22: Versinnbildlichung der Abnahme der Netzbogendichte durch Thiol-Amin-Abbau in Abhängigkeit von M_w

Abbildung 3-22 soll den Gesamtvorgang verdeutlichen: Die Parameter für die Steigung der Netzbogendichte im linearen und nichtlinearen Bereich in Abhängigkeit der Konzentration des Vernetzungssystems sollten ähnlich sein. Lediglich Unterschiede in der Konzentration an freien Kettenenden als Funktion der mittleren Molmasse können hier für Differenzen sorgen. Die benötigte Mindestmenge an Vernetzungssystem für die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes ist eine Funktion der mittleren Molmasse. Durch den chemischen Abbau von Netzknoten werden im Polymer mit kleinem M_w in größerem Umfang physikalische Verhakungen freigesetzt, was zu einer vermeintlich geringeren Menge an S_1 -Netzknoten führt. Die gleichen Zusammenhänge gelten für die thermische Reversion der Netzbogendichte. Auch hier führt das verstärkte Lösen von physikalischen Verhakungen zu einer scheinbar stärker ausgeprägten Reversion im Polymer mit kleinem M_w .

Gemessene Unterschiede in der Netzknotenstruktur sind demnach zunächst auf die Topologie und mittlere Molmasse der Polymere zurückzuführen und nicht auf Unterschiede in den chemischen Abläufen der Vulkanisation. Polymerketten mit größerer Steifigkeit und geringerem Plateaumodul der Schmelze müssen, im Vergleich zu einem Polymer mit geringerem Kettenquerschnitt, über eine größere

Anzahl chemischer Netzknoten verbunden werden, um makroskopisch das gleiche Ausmaß an Vernetzung zu detektieren.

3.2. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 3

In diesem Kapitel wurden zwei Messmethoden zur Bestimmung der Netzbogendichte bewertet und miteinander verglichen, die mechanische Drehmomentmessung und die thermodynamische Quellungsmessung. Dabei wurde deutlich, dass nur Drehmomentmessungen die bei gleicher Temperatur aufgenommen sind direkt miteinander verglichen werden können. Es wurde ein einfaches Rechenverfahren vorgestellt, das den Vergleich von bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Drehmomentmessungen ermöglicht. Die Fortführung dieses Gedankens führte zur Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Netzbogendichte aus anisothermen Drehmomentmessungen. Beiden Rechenverfahren gemeinsam sind diverse Einschränkungen, sodass ihre Anwendbarkeit nur begrenzt ist.

Unter Beibehaltung eines Vernetzungssystems wurde der Einfluss der Polymerstruktur und der mittleren Molmasse auf Quellungs- und Drehmomentmessung untersucht. Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass sowohl der Plateaumodul G_N^0 als auch die mittlere Molmasse des untersuchten Polymers Auswirkungen haben auf

- a) die Ergebnisse zur Netzbogendichte aus Quellversuchen,
- b) das Drehmomentmaximum in der Vulkametermessung.

Infolge der Einflüsse auf die Ergebnisse aus Quellversuchen wurde eine Neubewertung der Ergebnisse aus der Netzknotenstrukturanalyse über die Thiol-Amin-Methode vorgenommen. Anhand eines neu entwickelten Rechenverfahrens kann die Konzentration der chemisch gebildeten Netzknoten näherungsweise getrennt bestimmt werden. Damit wird zusätzlich ein Rückschluss auf die wahre Netzknotenstruktur möglich.

Durch Abhängigkeiten zwischen mittlerer Molmasse des Polymers und Schermodul wird in der Vulkametermessung zudem

- a) der initiale Anstieg des Drehmoments,
- b) und damit auch die ermittelte Kinetik der Netzwerkbildung

beeinflusst. Aufgrund derselben Abhängigkeit ist auch der Beginn des steilen Anstiegs einer Vulkametermessung keinesfalls mit dem Gelpunkt des Vulkanisats gleichzusetzen.

Daraus folgt: Eine exaktere Bestimmung der Kinetik der Netzwerkbildung und der resultierenden Netzwerkstruktur ist nur unter Berücksichtigung des Plateaumoduls

G_N^0 des Polymers, seiner mittleren Molmasse, sowie der Aufstellung und Untersuchung einer Konzentrationsreihe des Vernetzungssystems in diesem Polymer möglich.

4 Grundlagen zur Benzothiazolsulfenamid beschleunigten Schwefelvernetzung von Polydienen

Trotz in den letzten 60 Jahren teils umfangreicher Forschungen auf dem Gebiet der beschleunigten Schwefelvulkanisation, ist ihr Mechanismus noch immer nicht vollständig aufgeklärt. Aus der Summe der durchgeführten Untersuchungen konnte jedoch zumindest ein generelles Fließschema für den zeitlichen Ablauf dieses komplexen Prozesses herausgearbeitet werden [64], das bis heute allgemein akzeptiert wird. Die verbliebenen Unklarheiten haben im Laufe der Jahrzehnte zu unterschiedlichen Interpretationen oder Auslegungen von Versuchsergebnissen geführt. Strittig ist dabei zweierlei: Zum einen wird diskutiert, ob die Vernetzungsreaktionen im Wesentlichen nach radikalischen [13,65-69], ionischen [70-72] oder polaren Mechanismen verlaufen [73]. Zum anderen ist nicht geklärt, ob bei Verwendung von Beschleunigern wie den Benzothiazolsulfenamiden die Netzbrücken über die Reaktion zweier Pendent-groups (Disproportionierung) [13,70,74], oder über allylische Substitution einer Pendent-group an einem benachbarten Makromolekül [69,71,72] gebildet werden. Als beispielhaft für die Mehrdeutigkeit von Versuchsergebnissen mag eine Grundlagenuntersuchung zur Klärung des Reaktionsmechanismus [75] dienen. Hier wurde festgestellt, dass in der Inkubationsphase der CBS-Vernetzung *möglicherweise* radikalische Prozesse ablaufen, die eigentliche Vernetzung hingegen wohl *im Wesentlichen* von polaren Mechanismen dominiert wird.

Selbst für die initiale Reaktion des zweifelsfrei stattfindenden Benzothiazolsulfenamid-Zerfalls werden unterschiedliche Mechanismen diskutiert. Eine Reihe von Untersuchungen kommt zu dem Schluss, die radikalische Spaltung des Sulfenamids an der S-N-Bindung [76-78] sei der erste Schritt. Dagegen wird in einer wenig später erschienenen Publikation dargelegt [79], dass diese Reaktion die Ergebnisse mit verschiedenen Benzothiazolsulfenamiden als Beschleuniger nicht befriedigend erklären kann. Einen aktuellen Überblick über die Bandbreite der veröffentlichten Theorien zum Mechanismus der Bildung von Netzbrücken in der Vulkanisation mit Benzothiazolsulfenamiden gibt [80].

In den folgenden Abschnitten wird auf Reaktionen eingegangen, die für die Interpretation der Ergebnisse in Kapitel 6 wichtig sind. Daneben wird der Versuch unternommen zu zeigen, woher einige der Schwierigkeiten bei der Interpretation von Ergebnissen zur beschleunigten Schwefelvulkanisation herrühren.

4.1. Der Schwefel

Eine exakte Beschreibung der verschiedenen Schwefelmodifikationen, ihrer Form und ihres Aussehens gibt [81]. Eine gute Übersicht über die Löslichkeit von Schwefel in verschiedenen Lösungsmitteln sowie in Naturkautschuk bietet [82]. Die Löslichkeit von Schwefel in vulkanisiertem NR steigt demnach von 2,8 % bei 55 °C bis auf 7,1 % bei 95 °C an. Bei Vulkanisationstemperaturen von über 100 °C sollte der in gängigen Vulkanisationssystemen befindliche Schwefel daher im Polymer gelöst sein. Ab 95,6 °C beginnt die Umwandlung von α -Schwefel in β -Schwefel, eine weitere S_8 -Modifikation. Die Schmelzpunkte von α - und β -Schwefel liegen bei 112,8 °C, bzw. 119,6 °C. Flüssiger Schwefel liegt zunächst als hellgelbe Flüssigkeit, bestehend aus sog. λ - S_8 , vor [81]. Bleibt diese Schmelze bei 120 °C einige Stunden stehen, bilden sich niedermolekulare Schwefelringe S_n , auch π -Schwefel genannt, mit im wesentlichen $n = 5 - 30$. Gleichzeitig entsteht hochmolekularer μ -Schwefel μ - S_x , mit $x = 10^3 - 10^6$. Durch weitere Steigerung der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\pi \rightleftharpoons S_\mu$ zur hochmolekularen S_μ -Modifikation hin. In der Folge ändert sich die Farbe der Schmelze und die Viskosität nimmt stark zu. Oberhalb von 159 °C steigt die Viskosität einer Schwefelschmelze sprunghaft um etwa den Faktor 1000 an. Es findet hier eine Verschiebung des Gleichgewichts zur hochmolekularen S_μ -Modifikation hin statt. Bei 243 °C erreicht die Viskosität und damit auch die mittlere Molmasse der Schwefelmoleküle ihr Maximum. Bei langsamem Abkühlen der Schwefelschmelze treten alle Zustände in umgekehrter Reihenfolge wieder auf.

Gängige Vorstellung für die Umwandlungsprozesse zwischen den Schwefelmodifikationen sind monomolekulare Ringspaltungen bzw. -isomerisierungen mit sich anschließenden intra- oder intermolekularen Radikalsubstitutionen [81]. Beide Vorgänge sind stark endotherm. Die Aktivierungsenergie des ersten Schrittes beträgt um die 150 kJ/mol [81]. Eine andere Quelle gibt eine Enthalpie von 137 kJ/mol für die thermische Dissoziation von S_8 -Ringen in S_8 -Diradikale an [83]. In Schwefelschmelzen konnten mit Hilfe der ESR-Spektroskopie bereits polymere Schwefel-Diradikale nachgewiesen werden [84]. Über die Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Temperatur wurde für diese Spezies eine Dissoziationsenergie von 140 kJ/mol ermittelt. Für unter 150 °C in Schwefel stattfindende Umlagerungen wird aufgrund dieser hohen Aktivierungsenergien von einem anderen Reaktionsweg ausgegangen [81]. Anwesende Nucleophile wie Amine katalysieren diese Umlagerungen.

Bei der Interpretation von Ergebnissen der Schwefelvulkanisation mit und ohne Beschleuniger sollte die Polymorphie des Schwefels beachtet werden. Da die Analytik an Vulkanisaten nicht bei Vulkanisationstemperaturen durchgeführt wird, ist

die stabilste Schwefelmodifikation zum Zeitpunkt der Analyse eine andere, als zum Zeitpunkt des Abbruchs der Vulkanisation. Das bedeutet, das System der Schwefelverbindungen in einem Vulkanisat befindet sich nach dem schlagartigen Abbruch einer Vulkanisation durch Abschrecken nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Es wird bemüht sein, den Gleichgewichtszustand bei der veränderten Umgebungstemperatur anzunehmen.

4.2. Radikalbildung aus Di- und Polysulfiden

Gewöhnliche Alkyldisulfide dissoziieren nur unter sehr extremen Bedingungen homolytisch in Radikale [85], sofern die entstehenden Thiyl-Radikale nicht resonanzstabilisiert sind. Beispiele für resonanzstabilisierte Thiyl-Radikale aus Disulfiden sind z. B. die als Beschleuniger in der Vulkanisation einsetzbaren Disulfide MBTS und TMTD [85]. Die Dissoziationskonstante für das einfache aromatische p-Tolyldisulfid ist verglichen mit den genannten Molekülen unter gleichen Reaktionsbedingungen deutlich geringer und die Radikalbildung aus diesem Disulfid damit deutlich langsamer. Der thermischen Spaltung nicht aktivierter Disulfide ist demnach erst bei hohen Temperaturen eine gewisse Relevanz zuzusprechen. Im Gegensatz zu den Disulfiden dissoziieren auch nicht-resonanzstabilisierte Alkyl-Tetrasulfide bereits bei Temperaturen um die 100 °C zu Radikalen. Die Dissoziationskonstante ist höher als bei den oben erwähnten Beschleunigern MBTS und TMTD. So wird die Aktivierungsenergie für den Zerfall von Dimethyltetrasulfid mit 153 kJ/mol angegeben [86], während in der Literatur für die S-S-Bindung von Alkyldisulfiden Dissoziationsenergien von 280 - 295 kJ/mol [86] zu finden sind. Diese Aktivierungsenergie für die homolytische Spaltung des Tetrasulfids ist in ihrer Größenordnung vergleichbar mit den in Kapitel 4.1 angegebenen Aktivierungsenergien für die Öffnung von Schwefelringen unter Bildung von Diradikalen. Der Grund für die wesentlich geringere Dissoziationsenergie von Tetrasulfiden oder Schwefel-S₈-Ring im Vergleich zu Disulfiden liegt in der größeren Stabilität der polysulfidischen Radikale. Die Stabilität von R-S_n•-Radikalen mit n ≥ 2 ist deutlich größer als die von R-S•, scheint jedoch oberhalb von n = 2 kaum noch zuzunehmen [87]. Weitere Fakten, die für eine größere Stabilität polysulfidischer Radikale sprechen, sind:

1. CH₃S₂• addiert nicht an Cyclohexen unter Bedingungen, bei denen CH₃S• schnell addiert wird [86]. Der Sachverhalt deutet darauf hin, dass das CH₃S₂•-Radikal stabiler ist als sein Additionsprodukt mit Cyclohexen.
2. Polysulfide [88] und Schwefel [89-91] können als Retarder oder Inhibitoren in der Polymerisation von Vinyl-Monomeren wie Styrol, Methylmethacrylat oder

Vinylacetat eingesetzt werden. Disulfide hingegen wirken aufgrund der größeren Reaktivität der entstehenden Thiyl-Radikale in diesen Fällen als Kettenüberträger [92].

In diesem Zusammenhang ist die sehr hohe Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Polysulfidradikalen mit einem Polysulfid von Interesse [84]. Diese hat zur Folge, dass ein in der Schwefelvulkanisation entstehendes Polysulfidradikal bevorzugt mit S_8 -Ringen oder polysulfidischen Strukturen wie z. B. Netzbrücken weiterreagieren wird. Polysulfide haben demnach, wie zu erwarten ist, chemisch ähnliche Eigenschaften wie S_8 -Ringe. Dabei gilt, je länger die Schwefelbrücke, desto näher rückt die Reaktivität der mittleren Brückenatome an die der Schwefelatome im S_8 -Ring. Daraus folgt: Polysulfide sind bei höheren Temperaturen, wie sie in den gängigen Vulkanisationsprozessen vorherrschen, außerordentlich reaktive Substanzen. Sie sind in der Lage resonanzstabilisierte Radikale zu bilden und ihre Reaktivität gegenüber Nucleophilen und Schwefelverbindungen ist groß. Hier ist insbesondere die Reaktivität der Polysulfide gegenüber Thiolaten hervorzuheben, die im folgenden Kapitel detaillierter betrachtet wird.

4.3. Thiol-Disulfid-Austauschreaktionen

Zum Verständnis der Reaktivität von Sulfenamid-Beschleunigern und Reaktionsmechanismen im Rahmen der Vulkanisation, sowie der Thiol-Amin-Methode, sind die Reaktionen zwischen Thiolen und Di- oder Polysulfiden von großer Bedeutung.

Bei der Reaktion eines Thiols (RSH) mit einem Disulfid ($R'SSR'$) entsteht ein gemischtes Disulfid ($RSSR'$) und das entsprechende Thiol ($R'SH$). Obwohl bei der Reaktion eine starke kovalente Bindung zwischen zwei Schwefelatomen mit einer Bindungsenergie von ca. 250 kJ/mol geöffnet wird, läuft sie bereits bei Raumtemperatur in Wasser bei pH7 reversibel ab [93]. Die Ausbeute der Reaktion ist quantitativ, wenn Nebenreaktionen wie die Oxidation des Thiols zum Disulfid durch Luftsauerstoff vermieden werden. Die Reaktion läuft nach dem S_N2 -Mechanismus ab, das aktive Nucleophil ist das Thiolat-Anion $R-S^-$. Die Gesamtreaktion ist 2. Ordnung, d. h. abhängig sowohl von der Konzentration des Thiols bzw. Thiolats, als auch der des Disulfids [94]. Die Geschwindigkeit des Austauschs ist zusätzlich abhängig vom Lösungsmittel: In polaren aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO oder DMF ist sie ca. um den Faktor 10^3 schneller als in polaren protischen Lösungsmitteln wie Wasser und Methanol.

Da die Thiolat-Ionen der eigentliche Reaktionspartner der Disulfide sind, ist die Reaktion und das sich einstellende Gleichgewicht abhängig von

- dem pH-Wert der Lösung und dem Grad der Ionisierung der Thiole,
- den pK_a -Werten der beteiligten und entstehenden Thiole.

Die Zugabe von Basen, wie z. B. Aminen, begünstigt daher die Reaktion, während sie durch Säurezugabe und die damit verbundene Reaktion des Thiolats zum Thiol gestoppt werden kann. In diesem Zusammenhang ein Hinweis auf die in dieser Arbeit verwendete Thiol-Amin-Methode: Bereits bei Raumtemperatur findet hier die Spaltung von polysulfidischen Netzknoten statt. Durch Quellung eines Vulkanisats in einer Mischung aus Piperidin und 1-Hexanthiol werden innerhalb von 48 h alle außer den besonders stabilen monosulfidischen Netzbrücken chemisch gespalten (siehe Kapitel 7.8, S. 146). Die zu überwindende Energiebarriere für die Reaktion eines Thiolats mit einem polysulfidischen Netzknoten kann daher nur gering sein. Bei gleich bleibendem pH-Wert läuft der Austausch zwischen Thiol und Disulfid schneller ab für Thiole mit höherem pK_a -Wert, d. h. geringerer Acidität, während sich aus einem gemischten Disulfid bevorzugt das Thiol mit dem niedrigeren pK_a -Wert, d. h. die stärkere Säure bildet [95]. Daraus folgt: Bei Gemischen aus verschiedenen Thiolen und Disulfiden liegt im Gleichgewicht

- die stärker saure Sulfid-Komponente im Wesentlichen als Thiol vor,
- die schwächer saure Sulfid-Komponente im Wesentlichen als Disulfid vor.

Neben den bereits genannten Abhängigkeiten treten zusätzliche sterische Effekte auf, wie sie von S_N2 -Reaktionen am C-Atom bekannt sind. Sie sind stark ausgeprägt, wenn im Übergangszustand alle drei Thiole am C_α -Atom vollständig substituiert sind. So ist die Geschwindigkeitskonstante für den Austausch in der Reaktion von t-Butylthiolat mit Bis(t-butyl)-disulfid in Butanol mit $k = 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ca. 10^6 mal langsamer, als die für den Austausch von 1-Butylthiolat mit Bis(1-butyl)-disulfid mit $k = 0,26 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [96]. Die sterischen Behinderungen wirken sich auch auf die Lage des Gleichgewichts für den Austausch zwischen Thiol und Disulfid aus. Die Gleichgewichtskonstante für den Austausch von t-Butylthiol mit 1-Butyl-(t-butyl)-disulfid ist klein, d. h. die Bildung von Bis(t-butyl)-disulfid ist gehindert [97]. Die Auswirkungen von sterisch anspruchsvollen Gruppen am C_β -Atom sind hingegen vergleichsweise klein. Dass der Austausch des Thiols mit dem Disulfid nahezu ausschließlich über die S-S-Bindung abläuft während die C-S-Bindung erhalten bleibt, konnte verschiedentlich über die Verwendung von radioaktivem ^{35}S in organischen Schwefelverbindungen nachgewiesen werden, so zum Beispiel für den Austausch von MBT mit MBTS [98]. In Polysulfiden vom Typ $R'-S_x-R'$ mit $x > 2$ wird generell mit Thiolen nur das Thiolat ausgetauscht, d. h. der Austausch findet immer unter Erhalt der C-S-Bindungen statt. Diese Austauschreaktionen finden bei Polysulfiden bereits bei moderaten Temperaturen statt. So ist beim Austausch von Diethyltrisulfid mit Di-p-tolyltrisulfid bereits nach 2 h bei 100°C in Benzol als Lösungsmittel das Gleichgewicht erreicht [98].

Während der Vulkanisation werden Benzothiazolsulfenamide zu einem aromatischen Thiol, dem 2-Mercaptobenzothiazol (MBT), und dem korrespondierenden Amin

reduziert. In situ wird deshalb während einer Vulkanisation auch das Thiolat-Ion des MBT gebildet werden. Reaktionen dieses Thiolats mit Schwefel und Austauschreaktionen mit bereits gebildeten Netzbrücken poly- oder disulfidischer Natur über den Reaktionsmechanismus der Thiol-Disulfid-Austauschreaktion sind nahe liegend. Da MBT gegenüber einer (Polythio-)Thiol-Gruppe am Polymer die stärkere Säure ist, wird im Gleichgewicht das freie MBT gegenüber der polymergebundenen Spezies immer überwiegen.

4.4. Die beschleunigte Vulkanisation mit Benzothiazolsulfenamiden

Zu den chemischen Abläufen während der Vulkanisation mit 2-Mercaptobenzothiazol-Verbindungen, insbesondere der Art und Konzentration der gebildeten Zwischenprodukte, gibt es trotz der technologischen Bedeutung dieses Prozesses nur eine sehr begrenzte Anzahl an Untersuchungen. Eine Methodik, die gebildeten Intermediate quali- und quantitativ zu bestimmen, besteht in der erschöpfenden Extraktion von Vulkanisaten und der anschließenden Untersuchung dieser Extrakte.

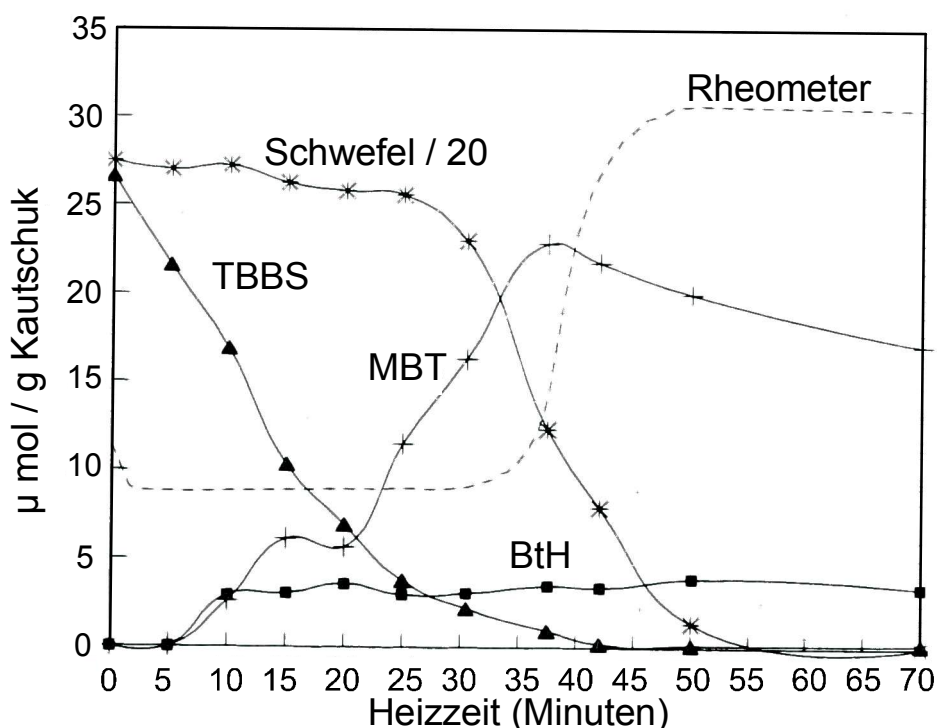


Abbildung 4-1: Konzentrationsverlauf über der Zeit von Beschleuniger (TBBS), Schwefel und Reaktionsprodukten einer IR-Mischung bei 140 °C [99]; (BtH = Benzothiazol, TBBS = N-tert.-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid)

Zur Anwendung kommen ein Trennungsgang kombiniert mit chromatographischen Methoden [5,6], HPLC [99-101], sowie verschiedene Titrationsmethoden [102]. Der qualitative Verlauf der Konzentrationen von Schwefel und Beschleuniger sowie der nachweisbaren Intermediate ist, trotz unterschiedlicher Mischungszusammensetzungen und der Verwendung verschiedener Methoden zur quantitativen Bestimmung der Extraktbestandteile, immer ähnlich. Ein typisches Beispiel zeigt Abbildung 4-1. Eine ganz wesentliche Erkenntnis aus diesen Untersuchungen ist, dass Benzothiazolsulfenamide, die aus einem primären Amin und MBT aufgebaut sind, bereits im Verlauf der Inkubationsphase abreagieren. Zu Beginn der beschleunigten Vernetzung sind sie vollständig in MBT und das (meist nicht explizit nachgewiesene) Amin zerfallen. Diese Abnahme der Beschleunigerkonzentration vor dem Einsetzen der Vernetzung ist unabhängig von der Konzentration der beteiligten Reaktanden, d. h. sie tritt sowohl bei so genannten konventionellen Systemen mit niedrigem Beschleuniger-Schwefel-Verhältnis, als auch bei Semi-efficient- und Efficient-Systemen mit hohem Beschleuniger-Schwefel-Verhältnis auf [5,6,99-101]. Wird hingegen ein Sulfenamid mit einem sterisch anspruchsvolleren sekundären Amin wie DCBS (N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid) eingesetzt, ist die Konzentrationsabnahme des Beschleunigers langsamer [101,102]. Hier läuft der Zerfall des Beschleunigers zu einem ganz wesentlichen Teil noch während der Vernetzung ab. Die Konzentrationsabnahme des Schwefels ist hier, im Gegensatz zu den Benzothiazolsulfenamiden mit primärer Aminogruppe, schneller als die des Beschleunigers. Weitere Hinweise auf den die Inkubationsphase bestimmenden Beschleunigerzerfall bei Verwendung von Benzothiazolsulfenamiden mit einem primären Amin ergeben sich aus dem Vergleich zwischen der Vulkanisation mit CBS und dem entsprechenden Cyclohexylammonium-Salz des MBT. Für beide Beschleuniger-Spezies wird die gleiche Geschwindigkeit der Schwefelabnahme während der Vulkanisation in NBR gefunden [103]. Bei Verwendung des Salzes aus MBT und Cyclohexylamin (CHA) geht der Vernetzung jedoch keine Inkubationsphase voraus, die Vernetzung setzt spontan ein. Daraus wird geschlossen, dass in der Inkubationsphase als eigentlich reaktive Spezies das Salz des CBS durch die Abstraktion von H-Atomen vom Polymer gebildet wird. Dieses Salz ist aufgrund seiner Polarität in unpolaren Polymeren kaum löslich und soll als Komplex mit Stearinsäure oder Aminen in Lösung gebracht werden. Darüber hinaus ist nachgewiesen worden [104], dass in NR bei äquimolarer Zugabe von MBT und Cyclohexylamin statt CBS

- die Vernetzung wie oben ohne Inkubationsphase abläuft,
- die Vernetzungsgeschwindigkeit, ausgewertet als Reaktion erster Ordnung, wesentlich höher als mit CBS ist,

- die Netzknotenausbeute im Maximum im Rahmen der Messgenauigkeit die Gleiche ist wie mit CBS,
- die Netzknotenstruktur im Maximum einen höheren polysulfidischen Anteil hat.

Darüber hinaus hat, bei Verwendung verschiedener MBT-Aminsalze [79] als Beschleuniger in NR, der sterische Anspruch der Amine keinen Einfluss auf die Vernetzungsgeschwindigkeit. Wird hingegen das zum jeweiligen Salz korrespondierende Sulfenamid als Beschleuniger eingesetzt, zeigt sich ein deutlicher Einfluss des sterischen Anspruchs der Amingruppe.

Die genannten Ergebnisse bestätigen in ihrer Gesamtheit einerseits die These, dass der Beschleunigerzerfall eine bestimmende Größe für die Dauer der Inkubationsphase ist. Andererseits steht die bei Verwendung des Salzes aus MBT und Amin höhere Vernetzungsgeschwindigkeit gegenüber dem Sulfenamid, sowie die gleich bleibend hohe Vernetzungsgeschwindigkeit bei Verwendung unterschiedlicher MBT-Aminsalze im Widerspruch zu der Annahme, dass die chemische Zusammensetzung einer Benzothiazolsulfenamid beschleunigten Mischung am Ende der Inkubationsphase der eines direkt eingemischten Salzes entspricht. Daneben impliziert der hohe Anteil polysulfidischer Netzknoten in den MBT/ Cyclohexylamin-Vulkanisaten [104], dass die Geschwindigkeit der Desulfurierung polysulfidischer Netzknoten unabhängig von der in diesen Systemen höheren Vernetzungsgeschwindigkeit ist.

In Arbeiten zur Kinetik der Vernetzung [105,106] sind neben Ergebnissen zur Geschwindigkeit der Schwefelabnahme während der Vulkanisation auch Überlegungen zum Mechanismus angestellt worden. Ausgangspunkt ist die Tatsache, dass die Reaktionsordnung der zeitlichen Schwefelabnahme, d. h. des Zeitgesetzes, nicht mit der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration der Reaktanden übereinstimmt. Ähnliche Abhängigkeiten zeigen sich in der Kinetik der Katalyse oder Autokatalyse mit Zwischenprodukten. Das Ergebnis dieser Überlegungen ist die Annahme, dass intermediär ein vorgelagertes Gleichgewicht eines Zwischenproduktes aus den Edukten Schwefel und Beschleuniger entsteht.

Auf Basis der ersten verfügbarer Ergebnisse aus der Extraktanalytik sowie kinetischer Untersuchungen, wurde ein schlüssiger kinetischer Ansatz für die beschleunigte Vernetzung mit Inkubationsphase vorgestellt [107] der bis Heute angewandt und erweitert wird [108-110]. Den Kern des Modells bildet die Annahme, dass zu Beginn einer Vulkanisation zunächst polysulfidische Beschleunigerintermediate gebildet werden. Die Existenz der Polysulfidbisbenzothiazole wurde zunächst chemisch [5,69], später aber auch über kombinierte NMR/ HPLC-Analyse [111], sowie HPLC-MS-Kopplung [101] nachgewiesen. Diese polysulfidischen

Beschleunigerintermediate sollen gemäß dieser Überlegung mit dem Polymer zu Vorstufen von Netzknoten reagieren, den so genannten Pendent-groups.

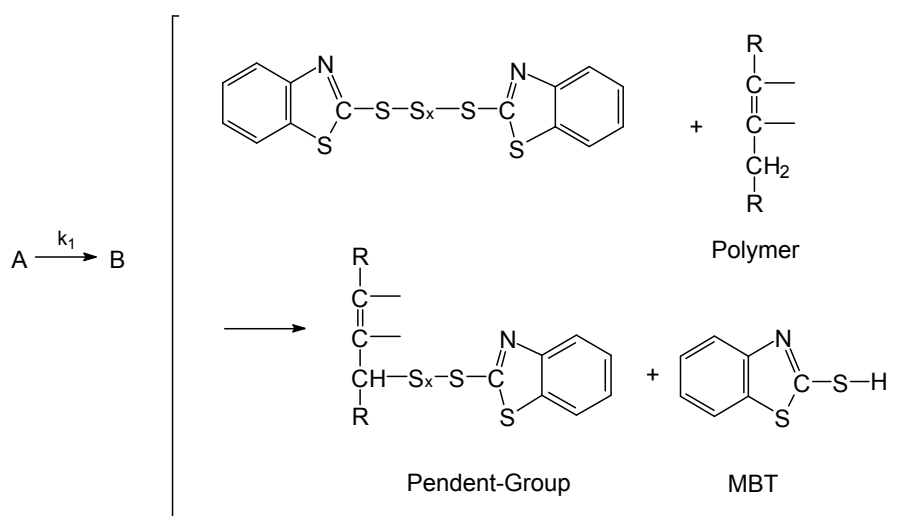


Abbildung 4-2: Bildung einer Netzknotenvorstufe (Pendent-group) [9]

Diese Pendent-Groups, auch als Precursor bezeichnet, konnten sowohl bereits im Polymer über radioaktive Markierung des Beschleunigers [112], als auch in Modellverbindungen [113,114] identifiziert werden. Für die weiteren Reaktionen dieser Pendent-Groups bestehen gemäß [9] im Wesentlichen zwei Möglichkeiten:

1. Die Reaktion mit einem weiteren Polymerelement um unter Freisetzung von MBT einen Netzknoten zu bilden.
2. Eingehen einer Austauschreaktion mit einem weiteren polysulfidischen Beschleunigermolekül. Die Pendent-Group bleibt in dieser Reaktion mit eventuell veränderter Länge der Schwefelbrücke erhalten.

Laborarbeiten mit Modellsubstanzen [115] zeigten bei typischen Vulkanisationstemperaturen, dass Alkyl-Polysulfide einem Austausch der Polysulfid-Gruppen unterliegen, der sich über den Angriff von Thiyl-Radikalen fortpflanzt. Auf der Basis dieser Erkenntnisse wurde angenommen, dass die Austauschreaktionen der Polysulfide in der Inkubationsphase im Wesentlichen über Polythiyl-Radikale ablaufen. Für die nach Reaktionsweg 1 ablaufende Bildung der Vernetzungsbrücken aus den Pendent-Groups ist die Anwesenheit von Zinkoxid und Stearinsäure zwar keine unbedingte Voraussetzung, sie wird dadurch jedoch stark beschleunigt [112,116-118].

Versuche mit Modellolefinen haben gezeigt, dass bei der beschleunigten Schwefelvulkanisation der Schwefel nahezu ausschließlich in Allyl-Stellung zur Doppelbindung im Polymer eingebaut wird [119]. Im Gegensatz dazu werden in der unbeschleunigten Vernetzung sowohl Netzknoten aus Additionsreaktionen [120] an die Doppelbindung, als auch aus Substitutionsreaktionen sowie gemischten

Prozessen gefunden [18]. Diese Beobachtungen, sowie die Feststellung dass die bekannten effizienten Beschleuniger ein gemeinsames Strukturmerkmal haben [121], führten zu einem Vorschlag für den Reaktionsmechanismus, der die Anbindung von polysulfidischen Pendent-Groups an das Polymer in Allyl-Stellung erklärt.

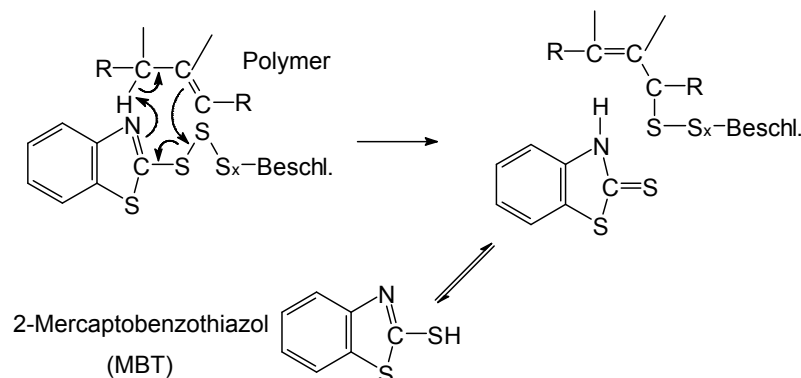


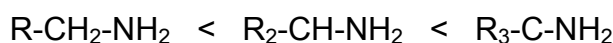
Abbildung 4-3: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Anbindung von Pendent-Groups an das Polymer [121]

Das MBT wird gemäß diesem Mechanismus nach der Reaktion an der Polymerkette in seiner Thion-Form freigesetzt. Diese steht in einem tautomeren Gleichgewicht mit der Thiol-Form [122], so dass die Rückbildung des Thions zu MBT gewährleistet ist. In einer Arbeit über die Netzbrückenbildung an Modellolefinen wurde später darauf hingewiesen, dass der postulierte acht Zentren Übergangszustand nicht aromatisch ist und deshalb durch eine unwahrscheinliche antarafaciale Konfiguration laufen müsste [80]. Alternativ wurden zwei sechs Zentren Übergangszustände vorgeschlagen, die eine begünstigte suprafaciale Konfiguration durchlaufen würden.

4.4.1 Einflüsse auf den Zerfall von Benzothiazolsulfenamiden

Um die chemischen Mechanismen in der beschleunigten Vulkanisation und die Kinetik der Vernetzung besser verstehen zu können, sind einige Grundlagen über die chemischen Eigenschaften der Benzothiazolsulfenamide hilfreich. Da der Zerfall dieser Beschleunigerklasse einen starken Einfluss auf die Länge der Inkubationsphase in der Vulkanisation hat (vgl. Abbildung 4-1, S. 69), sollen die möglichen Einflussgrößen auf diesen Zerfall im Folgenden beschrieben werden. Grundsätzlich sind Thiazolsulfenamide instabile Verbindungen. Sie zersetzen sich spontan, auch im trocknen, reinen Zustand, wobei der für den Zerfall benötigte Zeitraum zwischen einigen Minuten, Monaten und Jahren liegen kann. Der Zerfall wird durch Licht und Hitze beschleunigt. Als Zerfallsprodukte treten stets die entsprechenden Disulfide, sowie die Salze aus Amin und Thiol auf [123].

Zwischenprodukte des thermischen Zerfalls von CBS sind MBTS sowie die Homologen dieses Disulfids mit längerer Schwefelbrücke [124]. In Lösung sind die Substanzen weniger beständig. Der Zerfall wird durch polare Lösungsmittel beschleunigt [102]. Durch Zusatz von geringen Mengen H₂O zu einer methanolischen Lösung von CBS wird der Zerfall dieses Sulfenamids gegenüber der Verwendung einer rein methanolischen Lösung deutlich beschleunigt [102]. Die Untersuchung des Zerfalls von CBS bei 100 °C im selben Lösungsmittel zeigt, dass die Zerfallsgeschwindigkeit mit der H₂O-Konzentration in der Lösung ansteigt [125]. Die Beständigkeit unterschiedlicher Sulfenamide in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur [102] deckt sich mit den Angaben zur strukturbedingten Abhängigkeit ihrer Beständigkeit unter Standardbedingungen [123]: Die Stabilität von aus primären Alkylaminen gebildeten Benzothiazolsulfenamiden nimmt bei vergleichbaren Molekulargewichten in der Reihenfolge



zu. Verzweigungen jenseits des α -C-Atoms in der Aminkomponente haben keinen messbaren Einfluss auf die Stabilität. Die Substitution mit Phenylgruppen oder anderen elektronenziehenden Substituenten am C _{α} -Atom der Aminkomponente wirkt stabilisierend auf die Benzothiazolsulfenamide.

Basen und speziell Säuren beschleunigen den Zerfall von Sulfenamiden. Da beim Zerfall eines Benzothiazolsulfenamids sowohl ein Amin (Base) als auch das aromatische Thiol MBT (Säure) entstehen, liegt es nahe von einer katalytischen Wirkung dieser Produkte auf den weiteren Zerfall des Edukts auszugehen. Untersuchungen zur Beständigkeit von Sulfenamiden gegenüber ihren Zerfallsprodukten in methanolischer Lösung [102] haben gezeigt, dass

- die Beständigkeit der Benzothiazolsulfenamide gegenüber ihrem Amin größer ist als gegenüber dem korrespondierenden Thiol,
- der autokatalytische Zerfall der Sulfenamide in 0,04 molarer methanolischer MBT-Lösung bereits bei Raumtemperatur mit hoher Geschwindigkeit stattfindet,
- Thiazolsulfenamide unbeständiger gegen MBT sind als die entsprechenden Benzothiazolsulfenamide,
- die gleichen Gesetzmäßigkeiten für die Beständigkeit in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Amin-Gruppe gelten wie oben beschrieben.

Dabei sind besonders die Unterschiede in der Zerfallsgeschwindigkeit von CBS und DCBS in methanolischer MBT-Lösung bemerkenswert. Während sich bei CBS bereits nach 4 - 5 min ein Niederschlag von MBTS bildet, dauert es bei Verwendung von DCBS 390 min bis ein Niederschlag aus MBTS detektiert wird [102]. Die

Lösungen reagieren nach einiger Zeit alkalisch, d. h. es ist freies Amin entstanden. In unpolaren Lösungsmitteln erfolgt die Umsetzung von Sulfenamiden mit MBT wesentlich langsamer, z. B. die von CBS in Xylol bei Raumtemperatur: Bis zur Bildung eines ersten Niederschlages von MBTS dauert es 10 Stunden. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch die Anwesenheit von Schwefel stark heraufgesetzt. Auch ohne vorherige Anwesenheit von MBT zerfällt CBS in Xylol nach entsprechend längeren Versuchszeiten. In Abbildung 4-4 ist ein Beispiel für die Spaltung des CBS bei 130 °C in Xylol abgebildet. Abgesehen von der sehr langen Versuchszeit können dieser Grafik zwei wichtige Punkte entnommen werden:

1. Die Konzentrationsverläufe sind denen aus der Extraktanalytik von Vulkanisaten sehr ähnlich [99]; MBTS ist nur ein Zwischenprodukt dessen Konzentration ungefähr zeitgleich mit der des ursprünglichen Beschleunigers verschwindet, das eigentliche Endprodukt aus dem Beschleunigerzerfall ist MBT.
2. Das Endprodukt MBT kann nicht quantitativ entsprechend der Menge des eingesetzten Sulfenamids wieder gefunden werden. Auch dies Ergebnis korrespondiert mit der Extraktanalytik an Vulkanisaten.

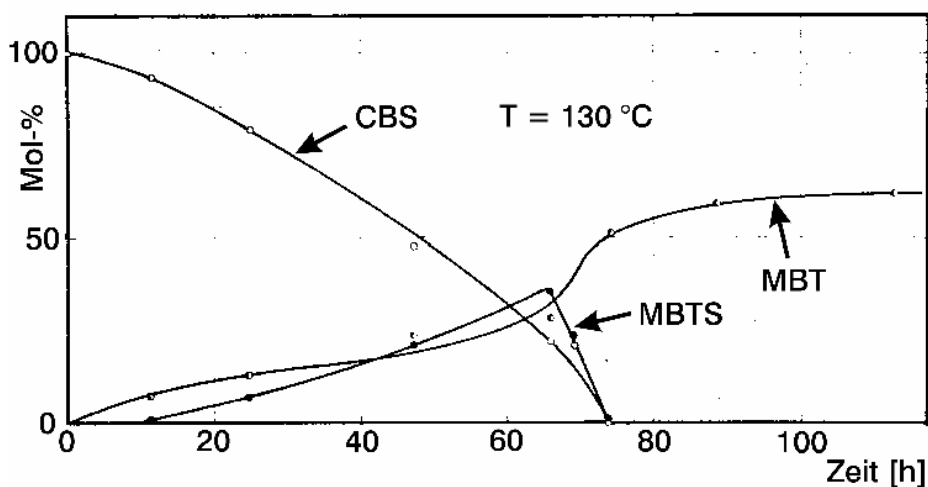


Abbildung 4-4: Thermischer Zerfall von CBS in Xylol bei 130 °C. Konzentrationsverläufe der Spaltprodukte MBT und MBTS über der Zeit [102]

Über die Temperaturabhängigkeit der Zerfallszeiten von CBS in Xylol wurde eine Aktivierungsenergie von 85 kJ/mol für diese Reaktion bestimmt [102].

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass aus den Benzothiazolsulfenamiden freigesetztes MBT in der Folge den weiteren Zerfall des Beschleunigers katalysiert. Dies wurde auch in anderen Studien über den Zerfall von CBS bestätigt [126-128]. Die Reaktion kann deshalb als Autokatalyse betrachtet werden, d. h. als Reaktion in der die Reaktionsgeschwindigkeit durch die zunehmende Konzentration eines

Reaktionsproduktes beschleunigt wird. Somit hat die vorhandene Konzentration an freiem MBT, z. B. als Verunreinigung im eingesetzten Benzothiazolsulfenamid, einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Beschleunigerzerfalls und damit auch auf die Dauer der Inkubationsphase. MBTS wird durch die Reaktion von Sulfenamid mit MBT gebildet, ist jedoch nur ein Zwischenprodukt im Gesamtablauf. Da der Zerfall der Benzothiazolsulfenamide durch polare, aprotische Lösungsmittel begünstigt wird, sollte die Inkubationsphase in polaren Elastomeren wie NBR deutlich kürzer sein. Diese Vermutung wird durch eigene Experimente zur Vernetzung von NBR, die hier nicht explizit dargestellt werden, gestützt.

Neben den genannten Faktoren die einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Zerfalls von Benzothiazolsulfenamiden haben, muss als in der Vulkanisation besonders wichtige Größe der Schwefel genannt werden. Die Anwesenheit von Schwefel beschleunigt den thermischen Zerfall von CBS und anderen Benzothiazolsulfenamiden ganz erheblich [128,129]. Eigene Versuche mit isothermen DSC-Messungen bestätigen das. Das Endprodukt des Zerfalls ist auch hier MBT, der Schwefel kann vollständig zurück gewonnen werden [128].

4.4.2 Einfluss der Aminkomponente von Benzothiazolsulfenamiden auf die Vernetzungscharakteristik

Der Grund für den Einsatz unterschiedlicher Benzothiazolsulfenamide in der Vulkanisation beruht auf dem im Wesentlichen empirischen Wissen, dass die Aminstruktur großen Einfluss auf den gesamten Prozess hat.

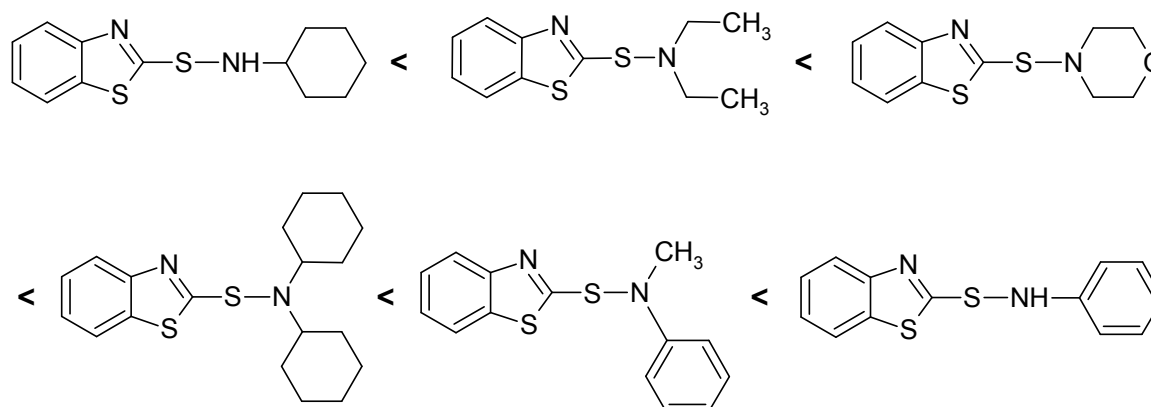


Abbildung 4-5: Dauer der Inkubationsphase, bzw. in umgekehrter Reihenfolge Geschwindigkeit der Schwefelanbindung in SBR bei Vulkanisation mit Benzothiazolsulfenamiden in Abhängigkeit von der Aminstruktur [8,133]

Wie im einführenden Kapitel 1.1 beschrieben, wurden Amine bereits vor der Entwicklung der Sulfenamide als Beschleuniger eingesetzt. Die Vulkanisation mit Aminen verläuft schnell, jedoch ohne die für die Verarbeitung so wichtige Inkubationsphase. Generell gilt, dass stärker basische Amine eine effizientere und schnellere Vulkanisation bewirken [130,131]. Diese Ordnung findet sich prinzipiell auch im Verhalten der Sulfenamide als Beschleuniger wieder. Bei Verwendung von MBT in Kombination mit einem Amin nehmen Geschwindigkeit und Ausbeute der Vernetzung mit der Dissoziationskonstante der Amine zu [132]. Auf der Basis von Quallergebnissen, der Bestimmung des gebundenen Schwefels [8] sowie dem Anstieg der Mooney-Viskosität bei 130 °C [133] wurde eine Rangfolge für die Zunahme der Inkubationszeit in Abhängigkeit von der Aminstruktur der Benzothiazolsulfenamide in SBR aufgestellt. Diese Rangfolge bezüglich der Dauer der Inkubationsphase deckt sich weitestgehend mit der Basizität der entsprechenden Amine. Eine starke Abweichung gibt es nur beim Sulfenamid mit Dicyclohexylamin-Rest. Die Basizität von Dicyclohexylamin liegt aufgrund der beiden elektronenschiebenden Cyclohexyl-Reste am Stickstoffatom deutlich über der des Morpholins, wo der elektronenziehende Effekt des Sauerstoffatoms im Ring für eine geringere Elektronendichte am Stickstoff und damit für eine geringere Basizität sorgt. Dennoch ist die Inkubationsphase mit dem Dicyclohexylaminderivat länger [133]. Weitere Untersuchungen in NR ergaben, dass neben der Basizität auch die Stabilität von intermediär gebildeten Di- oder Polysulfiden der Benzothiazolsulfenamide [134], sowie der sterische Anspruch des Amins [135] entscheidenden Einfluss auf die Dauer der Inkubationsphase hat.

Die Betrachtung der elektronischen Verhältnisse an der S-N-Bindung in den Sulfenamiden offenbart, dass die Ladung an dieser Bindung entsprechend der Elektronegativität der beteiligten Elemente verteilt ist.

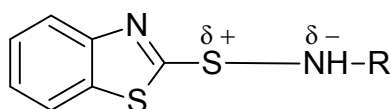


Abbildung 4-6: Ladungsverteilung entlang der S-N-Bindung in Benzothiazolsulfenamiden [136]

In ^{13}C -NMR Untersuchungen wird über die Tieffeld-Verschiebung des an den Schwefel gebundenen C-Atoms C_S bzw. des an den Stickstoff gebundenen C-Atoms C_N , die elektronische Verteilung entlang der S-N-Bindungsachse erfasst. Es zeigt sich, dass eine geringere Abschirmung an C_S in der Vulkanisation zu einer höheren Vulkanisationsgeschwindigkeit führt und eine effektivere Schwefelausnutzung in Form einer höheren Netzbogendichte hervorruft. Für die Dauer der Inkubationsphase

werden hingegen zwei gegenläufige Trends beobachtet: Ist der Aminrest des Sulfenamids ein Anilinderivat, sinkt die Inkubationsphase mit geringer werdender Abschirmung von C_S . Bei Aminen mit nicht aromatischem Rest steigt die Inkubationsphase hingegen bei gleichzeitiger Abnahme der Abschirmung von C_S an. Diese Diskrepanz wird auf sterische Hinderungen im Falle der Alkyl-Aminreste zurückgeführt, welche die Reaktion von 2-Mercaptobenzothiazol mit dem Benzothiazolsulfenamid zum Disulfid behindern.

Bei der Verwendung von asymmetrischen Disulfiden als Beschleuniger, bestehend aus 2-Mercaptobenzothiazolyl und unterschiedlichen Thioly-Resten, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Dauer der Inkubationsphase und dem pK_a -Wert des Thiols: Je größer die Säurestärke des Thiols, desto kürzer die Inkubationsphase [136]. Der direkte Vergleich mehrerer Disulfide, gebildet aus 2-Mercaptobenzothiazol und Alkylthiolen mit geringen Unterschieden im pK_a -Wert, zeigt, dass sterisch weniger anspruchsvolle Disulfide eine deutlicher ausgeprägte Inkubation bewirken und anschließend zu einer schnelleren Vernetzung führen [137]. In einer Studie über die Vulkanisation von SBR mit einer Reihe unterschiedlicher Sulfenamide und -imide ist versucht worden, die Inkubationszeit und die Vernetzungsgeschwindigkeit mit quantenmechanisch berechneten molekularen Deskriptoren zu korrelieren [138]. Molekulare Deskriptoren sind Größen, die bestimmte Struktur-Aktivitäts- bzw. Struktur-Eigenschafts-Zusammenhänge von Molekülen beschreiben. Die Ergebnisse deuten an, dass die Inkubationsphase durch die Neigung der Sulfenamide zur Bildung von freien Radikalen bestimmt sein könnte. Die dementsprechend höhere Reaktivität gegenüber Schwefelradikalen würde zu einer längeren Inkubationszeit führen. Die Abhängigkeit der Vernetzungsgeschwindigkeit von der Molekülstruktur scheint jedoch besser über Zinkkomplexe der Beschleuniger erklärt werden zu können. Daneben weisen die Ergebnisse für die während der Vulkanisation an den Polymerketten stattfindende Sulfurierung auf einen zunächst stattfindenden Protonentransfer von der Polymerkette an das heterocyclische Stickstoffatom des Benzothiazols hin. Intermediär entstünde so ein Carbanion in der Polymerkette. Diese Betrachtung lässt die als Lösungsmittel dienende, reaktive polymere Matrix außen vor. Auch an den Polymerketten können jederzeit Reaktionen mit aktiviertem Schwefel stattfinden, wodurch z. B. polymergebundene Polysulfane entstehen können.

4.5. Sulfurierung und Desulfurierung von Schwefelbrücken in der Vulkanisation

Die Sulfurierung und Desulfurierung von Schwefelbrücken einfacher Alkylsulfane oder Alkenylsulfane findet bereits bei niedrigen Temperaturen auch ohne die Wirkung von Aktivatoren statt. Grundlage dieser Austauschreaktionen ist die so

genannte Thiothionylform einer Schwefelbrücke [139]. Ausgehend vom Di-n-butyltetrasulfan stellt sich bei Temperaturen, die deutlich unter 100 °C liegen, im Laufe der Zeit eine Gleichgewichtsverteilung ein, in der das Trisulfan überwiegt. Der direkte Vergleich mit einem Dialkenylsulfan, dem Bis(2,3-dimethyl-2-butenyl)-tetrasulfan zeigt keinerlei Unterschiede. Diese treten erst bei Temperaturen um 130 °C auf und zeigen eine höhere Reaktivität des Dialkenylsulfans [139].

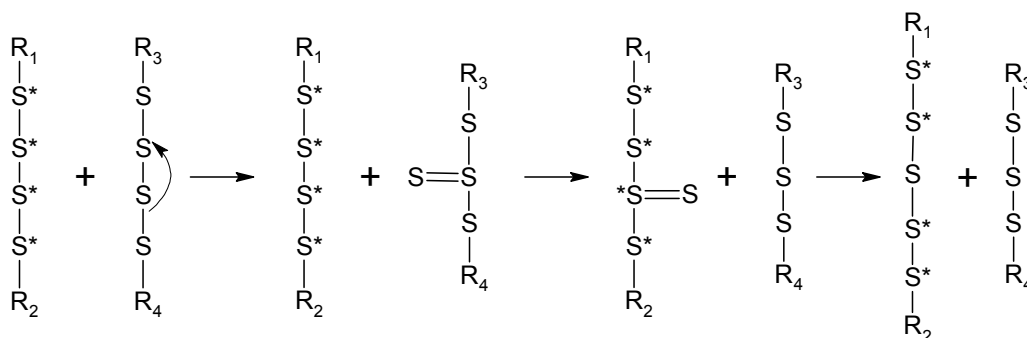


Abbildung 4-7: Übertragung eines Schwefelatoms zwischen zwei Tetrasulfanen über die Thiothionylform [139]

Diese höhere Reaktivität ist bedingt durch die Fähigkeit zur Doppelbindungsumlagerung. Ohne diese Fähigkeit sind die Bildung einer Thiothionylform aus einem Disulfan, sowie die damit verbundene Entstehung von Monosulfanen, nicht möglich. Beschleunigt werden kann die Desulfurierung von Polysulfanen durch die Anwesenheit von Schwefelakzeptoren wie Triphenylphosphan. In Anwesenheit dieses Schwefelakzeptors läuft der Abbau von Alkenylpolysulfanen bis zum Monosulfan. Als Schwefelakzeptoren können während einer Vulkanisation mit Standardbeschleunigern in situ entstehende Zink-Beschleuniger-Komplexe wirken.

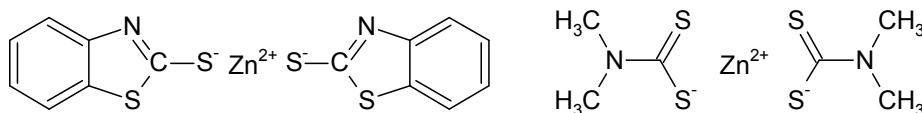


Abbildung 4-8: Beispiele für Zink-Beschleuniger-Komplexe (ZMBT links, ZDMC rechts), die in situ während der Vulkanisation entstehen können

Deren Wirksamkeit als Sulfurierungs- und Desulfurierungsmitteln von Polysulfanen ist seit geraumer Zeit bekannt [70]. Von den beiden in Abbildung 4-8 dargestellten Komplexen kann ZMBT in jeder Mischung, die sowohl ein Benzothiazolsulfenamid als auch Zinkoxid enthält, entstehen. Beide Komplexe sind stabil und werden kommerziell als Vulkanisationsbeschleuniger vertrieben. Der Mechanismus der Desulfurierung verläuft wie unten dargestellt in Form einer inneren nucleophilen

Substitution. Dabei wird das Edukt zunächst aus einem Di- oder Polysulfan und dem Zink-Beschleuniger-Komplex gebildet. Die folgende nucleophile Substitution kann mit (S_{Ni}) oder ohne (S_{Ni}) Doppelbindungsumlagerung ablaufen.

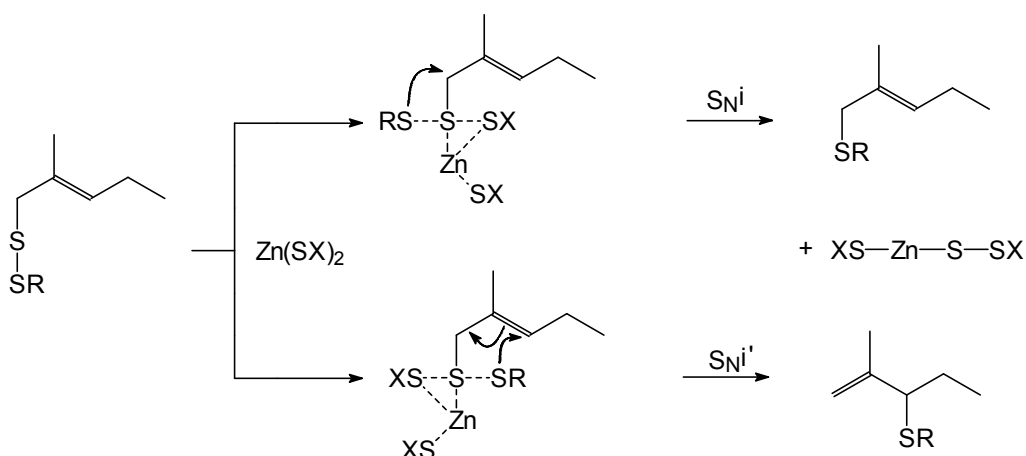


Abbildung 4-9: Desulfurierung eines Disulfans über einen Zink-Beschleuniger-Komplex [70]

Das beide Mechanismen parallel stattfinden, konnte bereits an Modellverbindungen gezeigt werden [140]. Die Aktivierungsenergie für den S_{Ni} -Mechanismus bei der Desulfurierung eines Disulfans zum Monosulfan unter der Einwirkung von ZDEC (Zinkdiethyldithiocarbamat) wurde in [140] mit 86 kJ/mol bestimmt. Es ist daher bereits bei moderaten Temperaturen in Anwesenheit solcher Komplexe mit einer Desulfurierung bis zu Monosulfanen bzw. monosulfidischen Netzbrücken in Vulkanisaten zu rechnen. Mit dem mittels dieser Reaktionen freiwerdenden Schwefel können neue Netzbrücken entstehen oder bestehende sulfuriert werden. Der Schwefel ist dabei zunächst in einem schwefelreichen Zink-Beschleuniger-Komplex gebunden (Abbildung 4-10). Diese schwefelreichen Komplexe wurden schon lange postuliert, konnten jedoch erst in jüngerer Zeit über schonende spektroskopische Methoden (LDI-MS \cong Laser-Desorption-Ionization Mass Spectrometry) nachgewiesen werden [141]. Auch die Umkehrreaktionen der in Abbildung 4-9 dargestellten Desulfurierung konnten über die Sulfurierung eines Disulfans nachgewiesen werden [140].

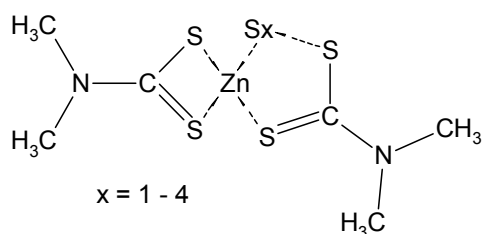


Abbildung 4-10: Schwefelreicher Zink-Beschleuniger-Komplex des ZDMC [141]

Demnach ist die Sulfurierung einer Netzbrücke die Umkehrreaktion des in Abbildung 4-9 dargestellten Reaktionsweges, d. h. die Reaktion eines (Poly-) Sulfans mit einem schwefelreichen Beschleunigerkomplex. Auch diese Reaktion läuft sowohl mit als auch ohne Doppelbindungsumlagerung ab.

Da die Zink-Beschleuniger-Komplexe relativ polare Substanzen sind, ist ihre Löslichkeit in der unpolaren Polymermatrix schlecht. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich in situ Komplexe aus freiem Amin und/ oder Carboxylaten wie Stearat mit ZMBT bilden [70,142]. Die Löslichkeit in der Matrix wird dadurch wesentlich verbessert und die Kontaktfläche zwischen den Netzbrücken und dem Komplex vergrößert. Dies wiederum führt zu einer Beschleunigung der Abnahme des freien Schwefels in der Mischung [13].

4.6. Reversion oder Abbau von Schwefelbrücken in der Vulkanisation

Die Mechanismen zum Abbau von Schwefelnetzbrücken haben allgemeine Gültigkeit, d. h. sie sind nicht auf die Vulkanisation in Anwesenheit von Benzothiazolsulfenamiden beschränkt. Der bisher bekannteste und im Wesentlichen an Modellverbindungen nachgewiesenen Abbaumechanismus für Schwefelbrücken ist die 1,2-Dehydrosulfurierung [19,143-145].

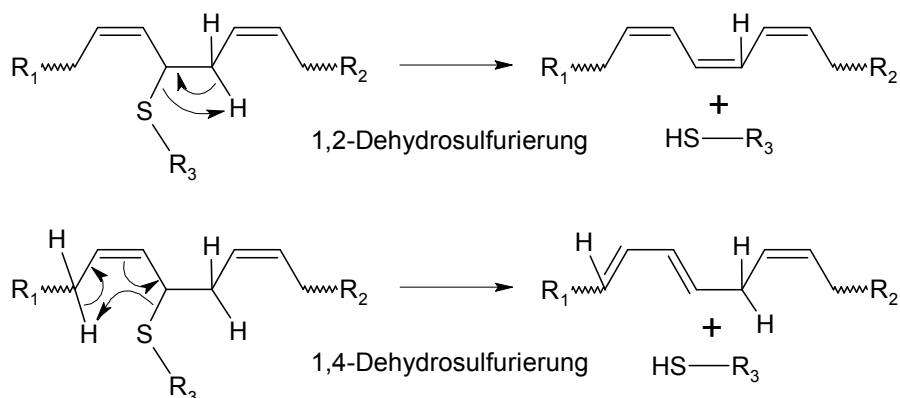


Abbildung 4-11: Dehydrosulfurierung von Schwefelbrücken [143-145]

Dieser Reaktionsweg konnte an thermodynamisch besonders stabilen monosulfidischen Modellnetzbrücken nachgewiesen werden, während für eine entsprechende 1,4-Dehydrosulfurierung keine klaren Ergebnisse vorliegen. Das Reaktionsprodukt des 1,2-Mechanismus ist ein konjugiertes Trien und seine Bildung daher energetisch begünstigt. Neben dem energetisch ungünstigeren Reaktionsprodukt wirkt beim 1,4-Mechanismus die Doppelbindungsumlagerung zusätzlich behindernd. Entscheidend im Hinblick auf die Polymerstruktur ist, dass beide Mechanismen durch die etwas aciden allylischen Protonen am unmittelbar

benachbarten Kettensegment erleichtert werden. Daneben wird ein weiterer Abbaumechanismus über die Verschiebung eines Protons diskutiert, der in Modellvulkanisationen an 2-Methyl-2-penten nachgewiesen wurde [146]. Abbildung 4-12 zeigt den Abbau an einer über Methylgruppen verknüpften Modellnetzbrücke. Diese Verknüpfung kann in Vulkanisaten, deren vernetzungsaktives Segment die 1,4-BR-Einheit ist, nicht entstehen. Die gleiche Abbaureaktion findet jedoch auch an den etwas stabileren über Methylengruppen geknüpften Modellnetzbrücken statt [146]. Darüber hinaus konnte in jüngerer Zeit ein dimeres Folgeprodukt des instabilen Thioaldehyds in Versuchen mit der monosulfidischen Modellnetzbrücke des 2,3-Dimethyl-2-butens analytisch nachgewiesen werden [147]. Die dort vorgelegten Ergebnisse belegen, dass die Anwesenheit des Zink-Beschleuniger-Komplexes ZDEC bei 140 °C den Abbau dieser Modellnetzbrücke deutlich beschleunigt.

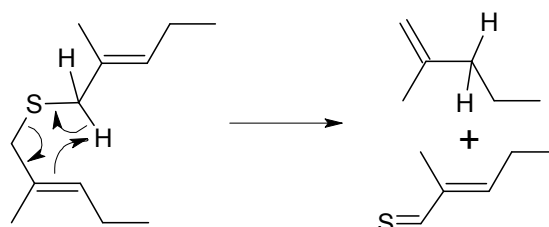


Abbildung 4-12: Abbau von Schwefelbrücken über Verschiebung eines Protons [146]

Auch die Bildung von cyclischen Schwefelmodifikationen am Polymerrückgrat wird als Grund für die Reversion der Netzknottedichte genannt [70,148]. Für diese intramolekulare Ringbildung sind unmittelbar benachbarte acide allyliche Protonen in der Polymerkette notwendig. Eine Untersuchung zum Einfluss der Polymerstruktur auf die Reversionstendenz bei hohen Vulkanisationstemperaturen [149] kommt zu dem Schluss, dass diese Ringbildung hauptverantwortlich für die Reversion ist.

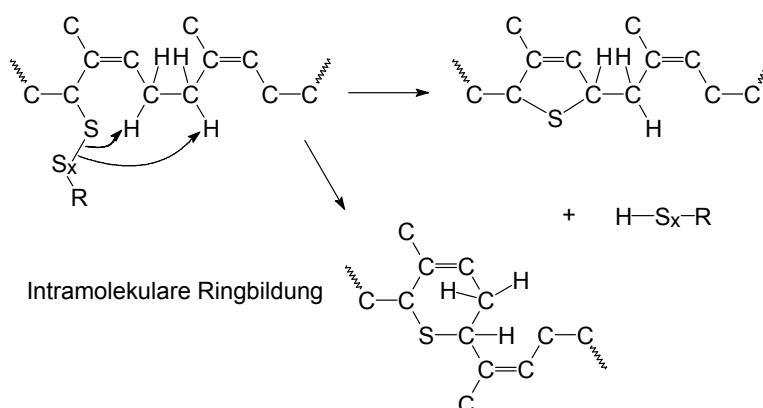


Abbildung 4-13: Abbau von Netzknotten und Bildung von Schwefelmodifikationen am Polymer [149]

Sowohl die Verwendung eines BR mit 50 Gew.% 1,2-verknüpften Butadien - Einheiten, als auch die alternative Verwendung von Polyoctenamer verhindern eine messbare Reversion der Netzknottedichte. Der Mangel an Methylengruppen mit allylischen Protonen in direkter Nachbarschaft zur Netzbrücke wird für diesen Effekt verantwortlich gemacht. Die häufig postulierten, cyclischen, schwefelhaltigen Strukturen im Polymerrückgrat konnten in der Vulkanisation von cis-1,4-BR über ^{13}C -NMR mittlerweile tatsächlich nachgewiesen werden [150,151]. Die in diesen Arbeiten nachgewiesene Struktur ist zwar ein Fünfring, im Gegensatz zu Abbildung 4-13 handelt es sich jedoch nicht um die dort dargestellte ungesättigte 2,5-Dihydrothiophen-, sondern eine gesättigte Thiolan-Struktureinheit (Abbildung 4-14).

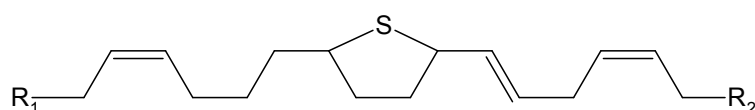


Abbildung 4-14: Über ^{13}C -NMR nachgewiesene Struktureinheit in cis-1,4-BR Vulkanisaten [150,151]

Der erste Schritt zu dieser Struktur ist vermutlich eine 1,2-Verschiebung der Doppelbindung, entweder bereits bei der Netzbrückenbildung oder während eines Übergangszustandes für die Desulfurierung. Im zweiten Schritt reagiert das polymergebundene Thiol oder Sulfan mit der benachbarten Doppelbindung.

Dem Großteil der in der Literatur niedergelegten Untersuchungsergebnisse zum Abbau von Netzknotten ist gemeinsam, dass für den Abbau eines Netzknottens, die unmittelbar benachbarte Struktureinheit im Polymer über eine in der Hauptkette befindliche Doppelbindung verfügen sollte bzw. muss. Demzufolge wird beispielsweise ein 1,4-BR immer eine höhere Reversionsanfälligkeit aufweisen, als ein 1,2-BR.

5 Grundlegende Untersuchungen zur beschleunigten Vernetzung mit Benzothiazolsulfenamiden

Die überwiegende Mehrzahl der in einer polymeren Matrix vorgenommenen Untersuchungen zur Wirkungsweise von Benzothiazolsulfenamiden in der Schwefelvulkanisation wurde in Naturkautschuk vorgenommen. Ergebnis dieser Untersuchungen hinsichtlich des Mechanismus ist, dass die Benzothiazolsulfenamide sowohl zu radikalischen als auch ionischen Reaktionen befähigt sind. Speziell die Isopren-Einheiten des Naturkautschuks können, im Vergleich zu 1,4-verknüpften Butadien-Einheiten, aufgrund des elektronenschiebenden Effekts der zusätzlichen CH₃-Gruppe verhältnismäßig leicht Allylradikale bilden [152]. Diese Radikalbildung kann bei niedrigen Temperaturen durch mechanische Scherung der polymeren Schmelze, bei hohen Temperaturen jedoch alleine durch die zugeführte thermische Energie herbeigeführt werden. Die Neigung des Naturkautschuks zum Kettenbruch ist so ausgeprägt, dass sie in der so genannten Mastikation gezielt ausgenutzt wird. Die aus Kettenbruch resultierenden Allylradikale reagieren in diesem Verarbeitungsschritt mit Luftsauerstoff oder Mastikationshilfen wie Pentachlorthiophenol oder 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid. Diese Reaktionen verhindern die Rekombination der Makroradikale, die mittlere Molmasse des NR verringert sich und das Polymer lässt sich leichter weiterverarbeiten. Als Übergangszone zwischen mechanischem und thermischem Abbau der Polyisoprenmoleküle gilt in der Verarbeitung der Temperaturbereich zwischen 100 °C und 130 °C [152,153]. Es ist deshalb durchaus plausibel, dass bei gängigen Vulkanisationstemperaturen in NR-Mischungen radikalische Prozesse zwischen Polymer und Benzothiazolsulfenamiden ablaufen. In den in diesem Abschnitt folgenden Unterkapiteln werden daher die wichtigsten Einflüsse auf ein Benzothiazolsulfenamid basierendes Vernetzungssystem an Lösungs-SBR-Typen untersucht. Diese Polymere sind in sehr viel geringerem Ausmaß für thermischen und mechanischen Kettenabbau [154] anfällig und lassen daher eine vergleichsweise ungestörte Untersuchung des eigentlichen Vernetzungsprozesses zu.

5.1. Einfluss von Schwefel - und CBS - Dosierung auf das Vernetzungsverhalten

Einige grundsätzliche Fragen zum Einfluss der Dosierung des Vernetzungssystems auf die Inkubationsphase sollen in diesem Kapitel geklärt werden, zumal existierende Ergebnisse [79] punktuelle Untersuchungen sind. Als Polymer wird mit VSL 2525-0 ein Standard Lösungs-SBR-Typ mit mittlerem Gehalt an Styrol- und 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten verwendet (Tabelle 7-1, S. 143).

5.1.1 Variation der Konzentration des Vernetzungssystems

Zunächst eine Betrachtung der Konzentrationsreihe des Vernetzungssystems aus Kapitel 3.1.7 (Tabelle 3-4, S. 47). Die Mischungszusammensetzung dieser Konzentrationsreihe kann Tabelle 5-1 nochmals entnommen werden. Während der Gehalt an ZnO und Stearinsäure in den Mischungen stets konstant ist, steigen die Konzentration an CBS und Schwefel in einem festen Verhältnis zueinander an. Die Stoffmengenkonzentration des Schwefels wird im Verhältnis zu der des Beschleunigers konstant gehalten. Das bedeutet, das molare Verhältnis von Schwefelatomen zu Beschleunigermolekülen ist in allen Mischungen stets gleich.

Tabelle 5-1: Rezepturen mit variierendem Gehalt an Vernetzungssystem

Komponente	[phr]	[mmol/ 100 cm ³]
VSL 2525-0	100,00	-
ZnO	2,50	28,6
Stearinsäure	1,00	3,3
CBS	1,00 - 4,50	3,5 - 15,8
S ₈	0,68 - 3,06	2,5 - 11,1

Die zusätzliche Dosierung von CBS und Schwefel hat in der Berechnung der Konzentrationsangaben dieser Tabelle keine Verringerung des molaren Anteils an ZnO und Stearinsäure in der polymeren Lösung zur Folge, da alle Angaben jeweils auf 100 cm³ Polymer bezogen sind. Die Konzentrationseinflüsse des Vernetzungssystems bei 160 °C sind in Abbildung 5-1 offensichtlich. Je höher der Gehalt an vernetzungsaktiven Substanzen, desto

- kürzer die Inkubationsphase,
- höher die Netzknotenausbeute,
- schneller wird das Vernetzungsmaximum erreicht.

Auch bei anderen Temperaturen wird qualitativ das gleiche Verhalten detektiert. Dabei rücken die Vernetzungsverläufe mit steigender Temperatur zeitlich zwangsläufig enger zusammen. Während bei 120 °C die Inkubationsphase der Mischung mit der geringsten Dosierung noch ca. 400 min beträgt, hat bei 180 °C die beschleunigte Vernetzung auch bei der langsamsten Mischung bereits nach 7 min begonnen. In Abbildung 5-2 fehlen zwei bzw. eine Isotherme der Messreihe. Da die

Mischungen mit der jeweils höchsten und geringsten Dosierung an Vernetzungssystem jedoch in beiden Diagrammen enthalten sind, werden die grundsätzlichen Einflüsse deutlich.

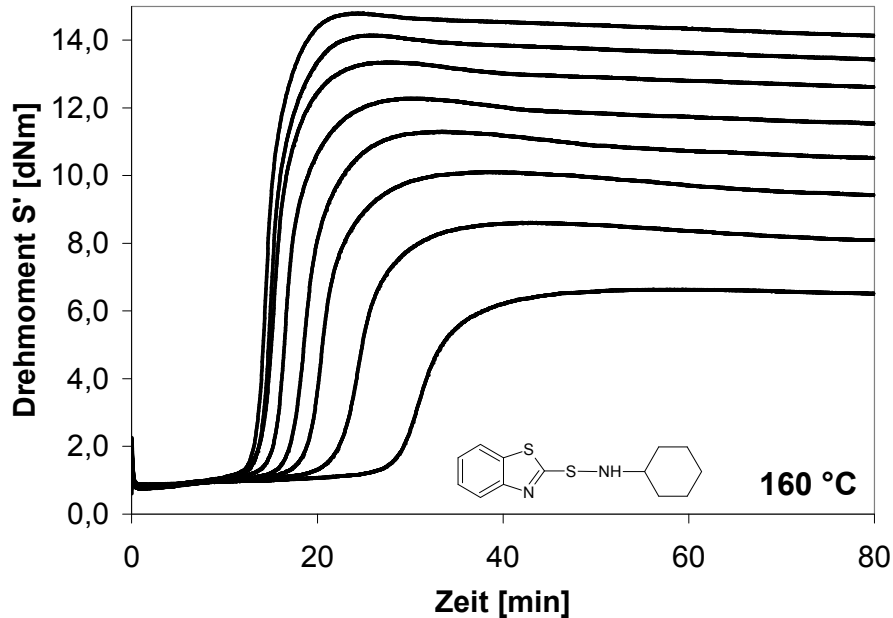


Abbildung 5-1: Einfluss der Konzentration des Vernetzungssystems auf die Vulkanisation von VSL 2525-0 bei 160 °C; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-1

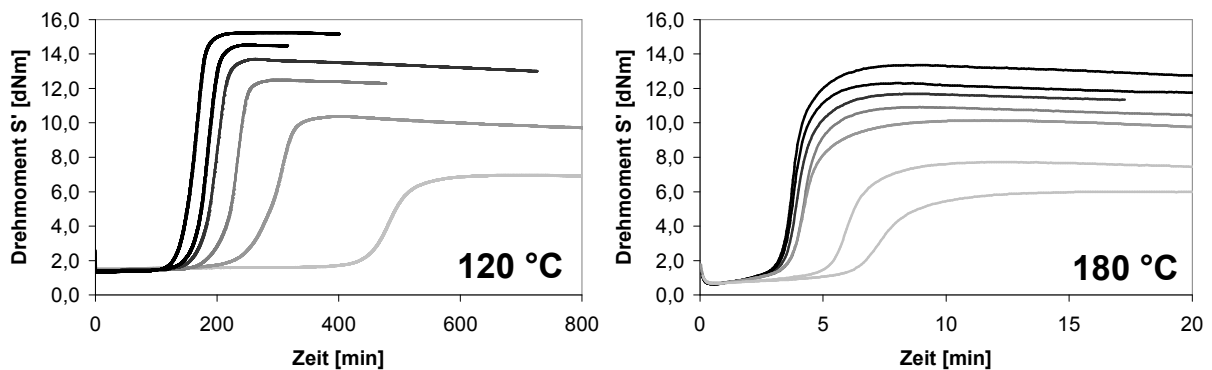


Abbildung 5-2: Einfluss der Konzentration des Vernetzungssystems auf die Vulkanisation von VSL 2525-0 bei 120 °C (links) und 180 °C (rechts); Rezepturen entsprechend Tabelle 5-1

Die Reihung der Isothermen in Abhängigkeit der Konzentration des Vernetzungssystems bleibt über den gesamten Temperaturbereich erhalten. Das erreichbare Vernetzungsmaximum fällt bei Betrachten einer Mischung mit steigender Temperatur ab (Abbildung 5-2), wobei die Temperaturabhängigkeit des Schermoduls dabei noch nicht berücksichtigt ist (vgl. Kapitel 3.1.3, S. 28). Die Geschwindigkeit der Reversion

ist bei gleicher Temperatur unabhängig von der Konzentration des Vernetzungssystems.

5.1.2 Variation des Schwefelgehalts bei konstantem CBS - Gehalt

Um die grundsätzliche Frage der Änderung des Vernetzungsverhaltens bei Variation der Schwefeldosierung zu klären, wird auf Basis der Standardrezeptur aus Tabelle 3-1 (S. 24) je eine Mischung mit höherem und niedrigerem Schwefelgehalt untersucht. Die Mischungsbestandteile und ihre Konzentration in der Mischung sind in Tabelle 5-2 angegeben.

Tabelle 5-2: Rezepturen mit variierendem Schwefelgehalt

Komponente	[phr]	[mmol/ 100 cm ³]
VSL 2525-0	100,00	-
ZnO	2,50	28,6
Stearinsäure	1,00	3,3
CBS	2,50	8,8
S ₈	0,68 - 2,72	2,5 - 9,9

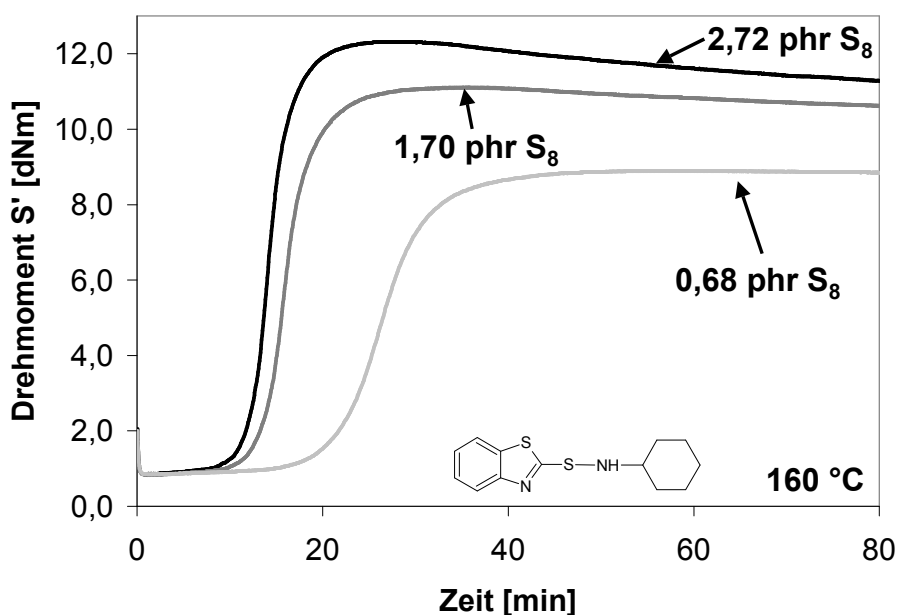


Abbildung 5-3: Einfluss der Schwefelkonzentration auf die Vulkanisation von VSL 2525-0 bei 160 °C; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-2

Der Einfluss der Schwefeldosierung ist in den Vernetzungsisothermen klar erkennbar. Eine höhere Schwefeldosierung führt zu

- einer kürzeren Inkubationszeit,
- einer schnelleren Vernetzung (einem steileren Anstieg der Isothermen),
- einer höheren Ausbeute an Netzknoten im Maximum,
- einer stärkeren Neigung zur Reversion der Vernetzungsdichte nach Durchschreiten des Maximums.

Auch hier bleibt die Reihung der Isothermen bezüglich Inkubationszeit und Erreichen des Vernetzungsmaximums über der Temperatur bis auf eine Ausnahme erhalten. Bei 120 °C (Abbildung 5-4) fällt das Ende der Inkubationsphase der beiden Mischungen mit höherer Schwefeldosierung zusammen. Obendrein ist die Geschwindigkeit des Netzknotenabbaus in der Reversionsphase dieser beiden Mischungen jetzt identisch.

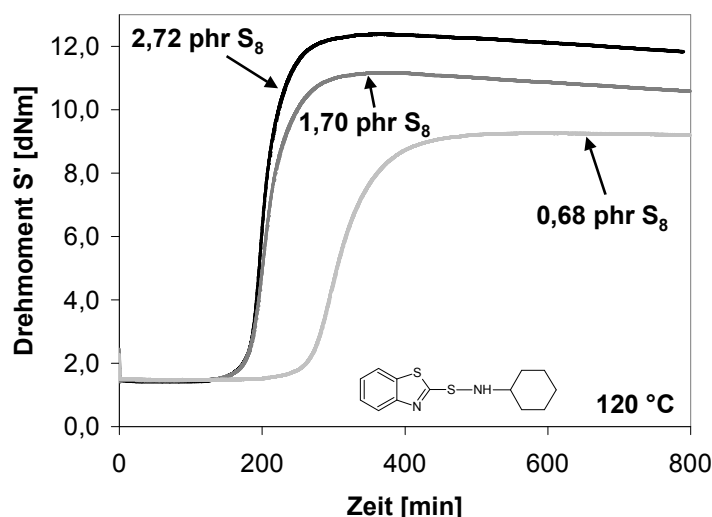


Abbildung 5-4: Einfluss der Schwefelkonzentration auf die Vulkanisation von VSL 2525-0 bei 120 °C; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-2

Das Betrachten der Isothermen bei 140 °C und 180 °C (Abbildung 5-5) zeigt weitere Unterschiede in der Reversionsphase in Abhängigkeit von der Temperatur auf: Während bei 140 °C (ebenso wie bei 160 °C) die beiden Isothermen mit der höheren Schwefeldosierung nach langen Versuchszeiten einem gemeinsamen Vernetzungsniveau zustreben, ist das Verhalten bei 180 °C dazu konträr. Die Isothermen dieser beiden Mischungen driften nach langen Versuchszeiten auseinander, was im Wesentlichen auf eine langsam einsetzende zweite Vernetzungsphase (nicht im Bild) in der Mischung mit der höchsten Schwefeldosierung zurückzuführen ist. Gleich bleibend über alle Temperaturen ist lediglich das Verhalten der Mischung mit der geringsten Schwefeldosierung, die stets die geringste Reversionsanfälligkeit zeigt.

Auf die kombinierte Temperatur-/ Schwefelkonzentrationsabhängigkeit der Inkubationsphase wird im Folgekapitel nochmals eingegangen.

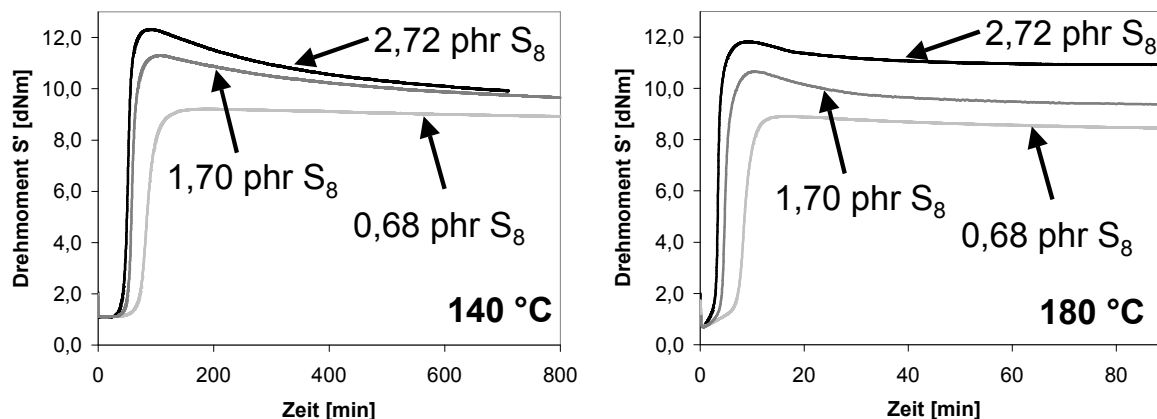


Abbildung 5-5: Einfluss der Schwefelkonzentration auf die Vulkanisation von VSL 2525-0 bei 140 °C (links) und 180 °C (rechts); Rezepturen entsprechend Tabelle 5-2

Die temperaturabhängigen Unterschiede des Verlaufs in der Reversionsphase stehen mit der Polymerstruktur in Zusammenhang und werden in Kapitel 5.6 ab S. 125 eingehend diskutiert.

5.1.3 Variation des CBS-Gehalts bei konstantem Schwefelgehalt

Die Mischungsrezepturen für die Untersuchung der Variation des Beschleunigergehaltes bei konstantem Schwefelgehalt sind in Tabelle 5-3 aufgelistet.

Tabelle 5-3: Rezepturen mit variierendem Beschleunigergehalt

Komponente	[phr]	[mmol/ 100 cm ³]
VSL 2525-0	100,00	-
ZnO	2,50	28,6
Stearinsäure	1,00	3,3
CBS	0,25 - 4,00	0,9 - 14,1
S ₈	1,70	6,2

Die große Überraschung bei der Auswertung dieser Messreihe ist, dass die Dauer der Inkubationsphase bei 160 °C nicht von der Beschleunigerdosierung abhängt.

Daneben fällt auf, dass, abgesehen von der geringsten Beschleunigerdosierung, auch die Vernetzungsgeschwindigkeit in allen Mischungen zunächst gleich ist.

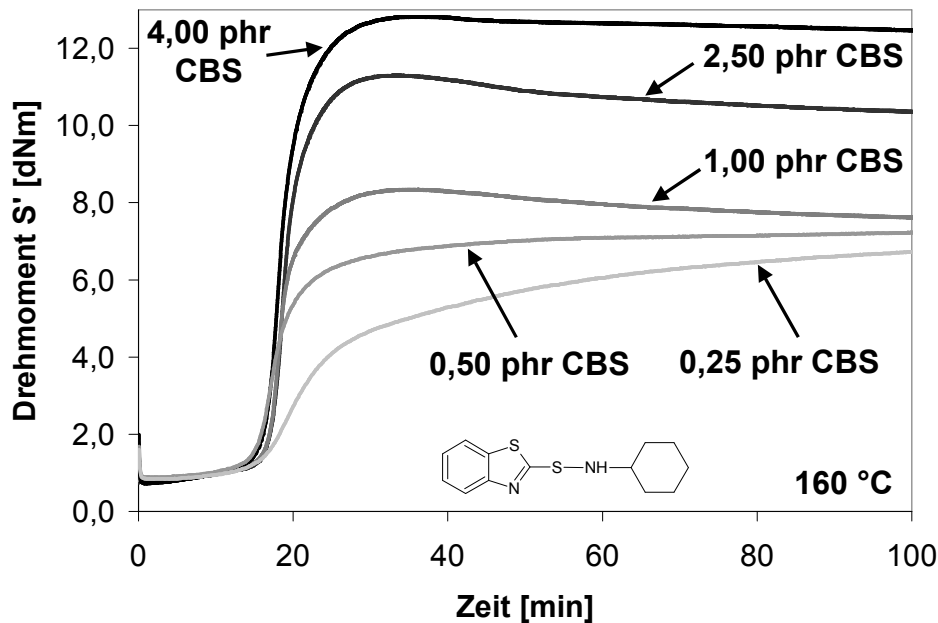


Abbildung 5-6: Einfluss der Beschleunigerkonzentration auf die Vernetzung von VSL 2525-0 bei 160 °C; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-3

Unterschiede ergeben sich hingegen im maximalen Vernetzungsniveau und der Reversionsphase. Dabei ist zu beobachten, dass sich für drei unterschiedliche Beschleunigerdosierungen (0,25 phr, 0,50 phr und 1,00 phr) und lange Vulkanisationszeiten ein annähernd gleiches Vernetzungsniveau einzustellen scheint. Tatsächlich ist die Reihung des Vernetzungsniveaus schließlich umgekehrt proportional zur Beschleunigerdosierung, d. h. die Mischung mit 0,25 phr hat dann ein geringfügig höheres Vernetzungsniveau als die mit 0,50 und 1,00 phr CBS. Dieses Ergebnis wird in Kapitel 5.4.5 ab S. 118 nochmals aufgegriffen. Während die Mischung mit 1,00 phr CBS jedoch durch ein Maximum läuft und anschließend deutliche Reversion zeigt, ist dies bei 0,25 und 0,50 phr CBS nicht der Fall. Hier stellt sich nach dem steilen Anstieg der Vernetzungsisothermen eine zweite Vernetzungsphase mit geringerer Geschwindigkeit ein. Das Phänomen wird gemeinhin als ‚*Marching Modulus*‘ bezeichnet. Bei 140 °C ist die Dauer der Inkubationsphase weniger einheitlich. Mischungen mit höherer Beschleunigerdosierung zeigen kürzere Inkubationsphasen (Abbildung 5-7). Die maximale zeitliche Differenz in der Dauer der Inkubationsphase beträgt ca. 15 min. Dieser Trend verstärkt sich bei 120 °C (nicht abgebildet). Die Dauer der Inkubationsphase liegt dann zwischen 170 und 340 min, wobei die Vernetzung wiederum in den Mischungen mit höherer Beschleunigerdosierung zuerst anspricht. Bei 180 °C verändert sich dieses Verhalten grundlegend (Abbildung 5-7). Hier

scheint die höhere Beschleunigerdosierung (mit der Ausnahme 0,25 phr CBS) eher einen verzögernden Effekt zu haben. Eine Beobachtung, auf die in Kapitel 5.2 (S. 97) näher eingegangen wird. Bezüglich der Vernetzungsmaxima, der Reversion und des grundsätzlichen Verlaufs der einzelnen Isothermen, ergeben sich im untersuchten Temperaturbereich keine weiteren Auffälligkeiten.

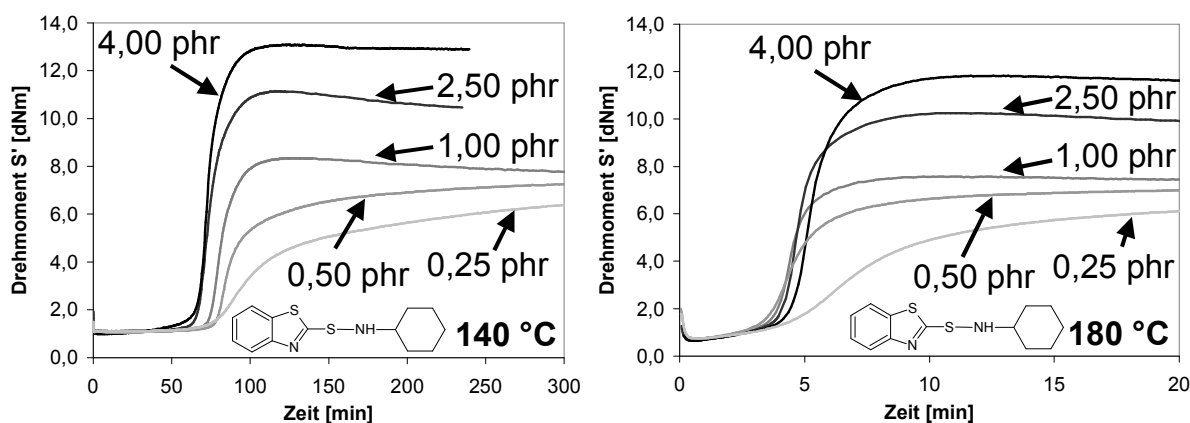


Abbildung 5-7: Einfluss der Beschleunigerkonzentration auf die Vernetzung von VSL 2525-0 bei 140 °C (links) und 180 °C (rechts); Rezepturen entsprechend Tabelle 5-3

Die Kriterien dafür, ob eine Vernetzungsisotherme Reversion oder ‚Marching Modulus‘ aufweist, werden in Kapitel 5.6 ab S. 125 näher untersucht.

Als Ergebnisse aus den Versuchsreihen in Kapitel 5.1 sind hervorzuheben:

1. Die Inkubationsphase t_i wird durch den Schwefelgehalt der Mischungen dominiert.
2. Die Abhängigkeit zwischen t_i und der CBS-Dosierung ist bei hohen Temperaturen gering. Bei niedrigen Temperaturen (≤ 140 °C) wird diese Abhängigkeit größer. Der Einfluss der Beschleunigerdosierung auf die Inkubationsperiode ist daher selbst in ganz erheblichem Ausmaß durch die Vernetzungstemperatur bedingt.
3. Ein höherer Schwefelgehalt bei gleich bleibender CBS - Konzentration führt in den untersuchten Mischungen neben der Verkürzung von t_i zu einer höheren Vernetzungsgeschwindigkeit und einer höheren Netzbogendichte im Maximum (Abbildung 5-3).
4. Ein höherer Beschleunigergehalt bei gleich bleibender Schwefelkonzentration führt ebenfalls zu einer höheren Netzbogendichte im Maximum. Die Vernetzungsgeschwindigkeit steigt jedoch oberhalb einer bestimmten (geringen) Dosierung nicht weiter an (Abbildung 5-6).
5. Die Reversion ist abhängig von der Temperatur, sowie der Dosierung an CBS und Schwefel. Die Abhängigkeiten sind nicht linear. Bei sehr niedrigem CBS-Gehalt in der Mischung wird keinerlei Reversion detektiert. Bei konstanter

Schwefeldosierung steigt mit zunehmendem CBS-Gehalt in den Mischungen zunächst auch das Ausmaß der Reversion, um dann bei sehr hoher CBS-Dosierung wieder abzunehmen (Abbildung 5-7). Höherer Schwefelgehalt bei konstanter, gehobener CBS-Dosierung führt zu verstärkter Reversion (Abbildung 5-3). Abweichungen von diesem Verhalten treten bei sehr niedrigen und sehr hohen Temperaturen auf (Abbildung 5-4, Abbildung 5-5 rechts).

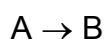
5.1.4 Interpretation der Ergebnisse zur Variation von Schwefel und Beschleunigergehalt

Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt zugeordnet zu den Phasen der beschleunigten Schwefelvulkanisation.

1. Inkubationsphase:

In Kapitel 4.4 ab S. 69 wurde dargelegt, dass CBS in der Inkubationsphase vollständig zerfällt, bzw. die Dauer der Inkubationsphase durch den Zerfall bestimmt wird. Da Schwefel nachgewiesenermaßen den Zerfall von CBS beschleunigt [128,129], ist die Verkürzung der Inkubationsphase bei höherem Schwefelgehalt (Abbildung 5-3, Abbildung 5-5) plausibel.

Bei 120 °C und 140 °C bewirkt eine höhere CBS-Konzentration eine kürzere Inkubationsphase (Abbildung 5-7). In Kapitel 4.4.1 ab S. 73 wurde beschrieben, dass neben Schwefel auch freies bzw. freigesetztes MBT den Zerfall von CBS in Form einer Autokatalyse beschleunigt. Ein einfaches Zeitgesetz [155] zur Beschreibung eines autokatalytischen Reaktionsverlaufs für die Umsetzung eines Edukts *A* zu einem Produkt *B*,



in dem das entstandene Produkt *B* die weitere Reaktion von Edukt *A* zu Produkt *B* beschleunigt, ist

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (5-1)$$

Gemäß diesem Zeitgesetz ist das Edukt *A* umso schneller in *B* umgesetzt, je größer seine Anfangskonzentration A_0 ist (Annahme: $B_0 = \text{Konst.}$). Die kürzere Inkubationsphase bei höherer CBS-Konzentration ließe sich, wenn der Zerfall des

CBS der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, demnach über den autokatalytischen Einfluss von MBT auf den Zerfall von CBS erklären.

Diese Argumentation ist stark vereinfacht, da zur Bildung von MBT aus CBS zumindest ein zusätzliches Proton benötigt wird, dass in der Regel vom Polymer abstrahiert wird. Da die Konzentration an den leichter abstrahierbaren allylischen Protonen des Polymers im Verhältnis zur Konzentration an CBS in der Mischung sehr groß ist, kann diese jedoch als im Reaktionsverlauf konstant betrachtet werden. Ab 160 °C aufwärts hat die CBS-Konzentration offensichtlich keinen bzw. eher einen leicht verzögernden Einfluss auf das Einsetzen der Vernetzung. Dieser Effekt wird im Folgekapitel eingehender untersucht werden.

2. Vernetzung:

Basierend auf dem vollständigen Zerfall des Beschleunigers in der Inkubationsphase kann davon ausgegangen werden, dass die Mischung mit der höchsten Ausgangskonzentration an CBS am Ende der Inkubationsphase die höchste Konzentration der als Schwefelakzeptoren wirkenden Bruchstücke MBT und Cyclohexylamin aufweist. Eine einleuchtende Vorstellung ist, dass der Schwefel während der Inkubationsphase auf die mit dem Zerfall von CBS stetig wachsende Konzentration an Schwefelakzeptoren verteilt wird. Daraus folgt, je mehr Beschleunigermoleküle bei gleich bleibender Schwefeldosierung zu Beginn vorhanden sind, desto weniger Schwefelatome kann der einzelne Schwefelakzeptor im Mittel gegen Ende der Inkubationsphase enthalten. Daraus resultieren nach erfolgter Vernetzung wiederum mehr, im Mittel jedoch kürzere Schwefelbrücken. Diese sind thermodynamisch stabiler, die Reversion daher folgerichtig geringer. Dieses Modell deckt sich bis hier mit den grundlegenden Zusammenhängen der beschleunigten Schwefelvulkanisation, nämlich

- mehr und kürzere Netzknoten bei höherer Beschleunigerdosierung,
- geringere Reversionsanfälligkeit bei höherer Beschleunigerdosierung, bzw. niedrigerer Schwefeldosierung.

Bei sehr geringer Beschleunigerdosierung kann der Schwefel auf die vorhandenen Schwefelakzeptoren nicht vollständig verteilt werden. Gleichzeitig wird während der ersten Phase der Vulkanisation MBT aus dem eingesetzten CBS freigesetzt (vgl. Abbildung 4-1, S. 69). Das freigesetzte MBT ist ebenfalls ein Beschleuniger für die Schwefelvernetzung, jedoch weniger effizient in der Netzbrückenbildung und führt generell zu einer langsameren Vernetzung (Abbildung 1-1, S. 2). Es ist daher prinzipiell möglich, dass freier Schwefel mit Hilfe von MBT in einer hier als „sekundäre Vernetzung“ bezeichneten Phase in Form von Netzknoten in das Polymer eingebaut werden wird (Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7, Mischungen mit 0,25 / 0,50 / 1,00 phr CBS). Die MBT-beschleunigte sekundäre Vernetzung

konkurriert mit der Netzknotenverkürzung und dem Abbau von Netzknoten. Ist kein freier Schwefel mehr vorhanden, der größte Teil des Schwefels aber in labilen, polysulfidischen Netzknoten enthalten, wird die Reversion überwiegen. Liegt hingegen ein großer Teil der Schwefelmenge ungebunden vor, scheint die Bildung weiterer Netzknoten zu überwiegen. Die Bedingungen für diesen hier als sekundäre Vernetzung bezeichneten Vorgang werden in Kapitel 5.6 ab S. 125 näher untersucht werden.

Die Vernetzungsgeschwindigkeit war in der primären Vernetzung bei konstanter Schwefelkonzentration nahezu unabhängig von der Beschleunigerkonzentration (Abbildung 5-6, S. 90). Da die Konzentration an polymergebundenen Beschleunigerfragmenten mit der Beschleunigerkonzentration ansteigt [100,156-158] folgt unmittelbar, dass Pendent-groups zumindest in diesem System nicht alleine zu einer Vernetzungsreaktion mit einem benachbarten Polymerelement befähigt sein können. Die Vernetzungsgeschwindigkeit müsste sonst mit der Konzentration an Beschleuniger zunehmen. Das gleiche gilt für die Disproportionierungsreaktion zweier Pendent-groups zu einer Netzbrücke. Auch für diese Reaktion sollte die Vernetzungsgeschwindigkeit mit der Konzentration an Pendent-groups ansteigen. Da sich die Vernetzungsgeschwindigkeit durch die Zugabe von zusätzlichem Schwefel deutlich steigern lässt (Abbildung 5-3, S. 87), erscheint die Reaktion zweier polymergebundener Schwefelstrukturen wie in Abbildung 5-8 zu einer Netzbrücke als viel wahrscheinlicher.

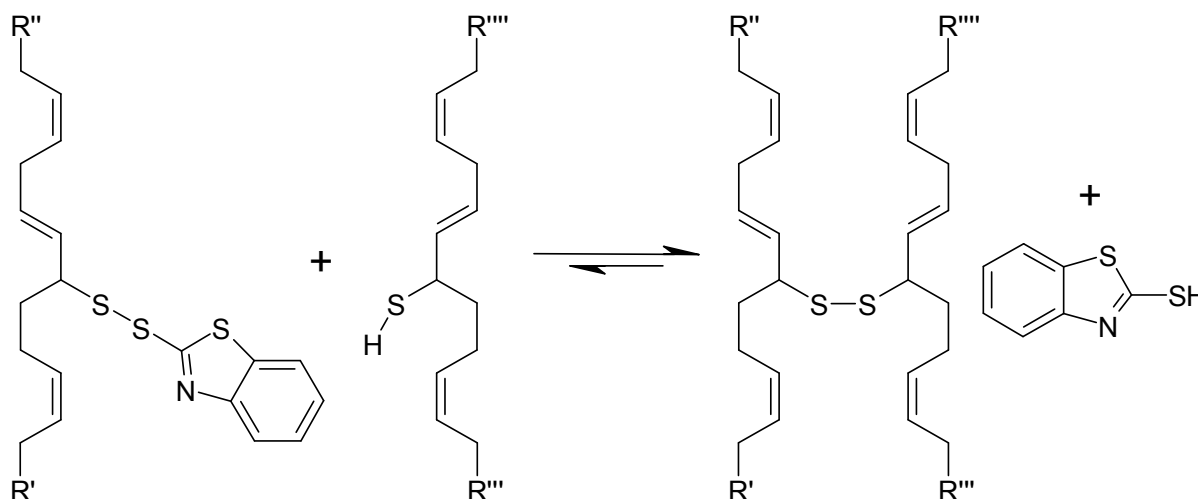


Abbildung 5-8: Beispiel für die Bildung eines Netzknotens aus Pendent-group und polymergebundenem Thiol

Die Reaktionspartner für diese Netzknotenbildung können polymergebundene Spezies wie Thiole, Thiolate, Polysulfane oder Pendent-groups sein. Der Reaktionsmechanismus wäre der Gleiche wie bei der in Kapitel 4.3 ab S. 67

beschriebenen Thiol-Disulfid-Austauschreaktion. Daraus folgt für den in Abbildung 5-8 konkret beschriebenen Fall eine Gleichgewichtseinstellung hin zum Produkt, da das stärker saure MBT bevorzugt als Thiol vorliegt. Die Reaktion zweier Pendent-groups zu einer Netzbrücke kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, sie leistet jedoch zumindest keinen geschwindigkeitsbestimmenden Beitrag. Polymergebundene Thiole, Thiolate oder Polysulfane können entweder durch die direkte Reaktion von Schwefel mit dem Polymer, oder die durch freies Cyclohexylamin (aus CBS) beschleunigte Schwefelanbindung an das Polymer entstehen. Gleichzeitig wird dadurch indirekt ein Mechanismus offenbar, der für die ausgeprägte Inkubationsphase mit verantwortlich ist. Eine labile Sulfenamid-Bindung wie in CBS wird eine hohe Reaktivität gegenüber polymergebundenen thiophilen Strukturen, die zudem noch über ein leicht acides Proton verfügen, besitzen.

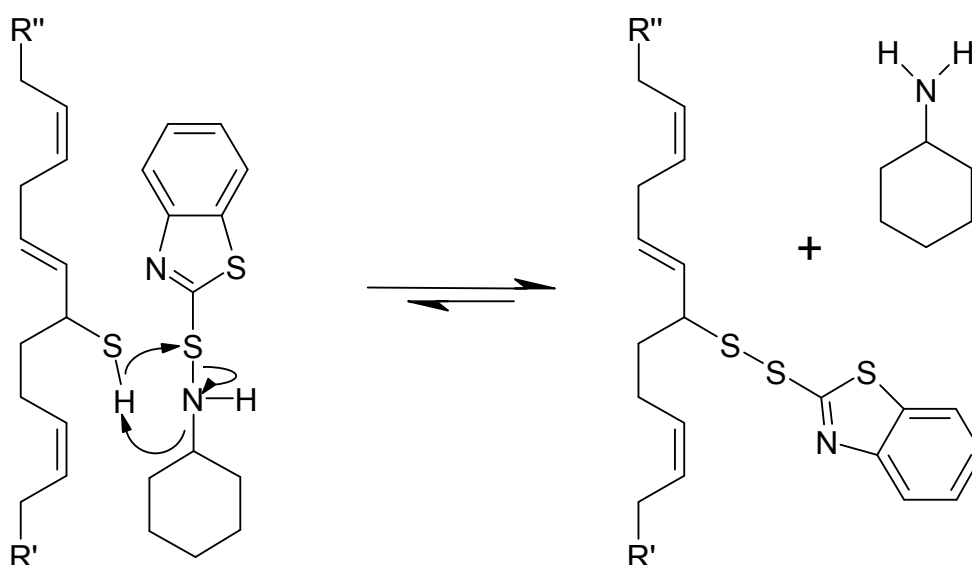


Abbildung 5-9: Beispiel für die Bildung einer Pendent-group aus einer polymergebundenem Thiol-Funktion und CBS

Diese Reaktion sollte allein aufgrund der hohen Beweglichkeit des freien Beschleunigers wesentlich schneller sein, als die in Abbildung 5-8 beschriebene. Es wird deutlich, warum der Beschleuniger zunächst abreagiert sein muss, bevor die Vernetzung einsetzen kann. Pendent-groups sind weder alleine noch in der Reaktion miteinander in der Lage, in größerem Ausmaß Netzbrücken zu bilden. Solange die Konzentration von polymergebundenen Sulfanen oder Thiol-Funktionen aufgrund der schnellen Reaktion mit CBS zu einer Pendent-group klein bleibt, kann Vernetzung in nennenswertem Umfang nicht stattfinden.

3. Reversion:

Ist das molare Verhältnis von Schwefel zu Beschleuniger gleich, ist auch die Abnahme der Netzknoten nach durchschreiten des Maximums in gleichem Maße ausgeprägt. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Temperatur.

Deutliche Unterschiede ergeben sich hingegen bei Variation des Beschleuniger-Schwefel-Verhältnisses (BS-Verhältnis), wobei hier zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit auftritt. Bei niedrigem BS-Verhältnis ergibt sich für unterschiedliche Beschleunigerkonzentrationen nach langen Versuchszeiten die gleiche Vernetzungsdichte (Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7, S. 90 f; Mischungen mit 0,25 / 0,50 / 1,00 phr CBS). Es scheint sich ein Gleichgewichtszustand einzustellen. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei deutlich höherer CBS-Konzentration unter Variation des Schwefelgehaltes (Abbildung 5-3 und Abbildung 5-5, S. 87 bzw. S. 89; Mischungen mit 1,70 / 2,72 phr Schwefel). Die beiden Fälle müssen insofern unterschieden werden, als im ersten Fall nach Abschluss der primären Vernetzung noch freier Schwefel vorhanden sein wird. Dieser wird in der sekundären Vernetzung mit MBT verbraucht, bzw. in bereits vorhandene Schwefelbrücken inseriert. Das Resultat ist nach langen Versuchszeiten ein Gleichgewicht zwischen Abbau, Verkürzung und Neubildung von Schwefelbrücken.

Im zweiten Fall ist kein freier Schwefel nach Abschluss der primären Vernetzung vorhanden. Lediglich die Anteile an labilen polysulfidischen Netzknoten sind unterschiedlich groß. Bei niedrigen Temperaturen wie 120 °C hat dies zunächst keinen Einfluss auf das Verhalten in der Reversion (Abbildung 5-4, S. 88; Mischungen mit 1,70 / 2,72 phr Schwefel). Bei 140 °C und 160 °C werden die labilen Netzbrücken verstärkt abgebaut (Abbildung 5-3 und Abbildung 5-5 links, S. 87 und 89; Mischungen mit 1,70 / 2,72 phr Schwefel). Der Anteil der stabilen, kurzen Netzbrücken scheint aufgrund des Beschleunigergehaltes gleich zu sein. Denkbar ist, dass Netzbrücken die, wie in Abbildung 5-8 gezeigt, durch die Reaktion einer Pendent-group mit einem polymergebundenem Sulfan oder Thiol entstehen, kürzer und damit thermodynamisch stabiler sind. Die polysulfidischen Netzbrücken entstünden dann aus der rein aminischen Vernetzung, die bekanntermaßen nahezu ausschließlich polysulfidische Netzbrücken entstehen lässt. Nach entsprechend langer Versuchszeit erreichen die Vernetzungsisothermen ein gemeinsames Niveau. Interessant ist, dass freigewordener Schwefel aus der Verkürzung oder dem Abbau von Netzbrücken scheinbar weder in die stabilen, kurzen Netzknoten eingebaut wird, noch entsprechend seiner Konzentration für die Bildung neuer Netzknoten genutzt wird. Die Mischung mit stärkerer Reversion und damit der größeren Menge an freigesetztem Schwefel dürfte sich sonst nicht dem Vernetzungsniveau der anderen angleichen. Erst bei 180 °C (Abbildung 5-5 rechts, S. 89) zeigt die Mischung mit 2,72 phr Schwefel das erwartete Verhalten: Der aus Verkürzung und Abbau von

Netzknotten freigesetzte Schwefel wird entsprechend für den Aufbau neuer Netzbrücken genutzt, das Niveau der Vernetzungsisotherme bleibt oberhalb dem der Mischung mit 1,70 phr Schwefel. Eine plausible Erklärung für das beobachtete Verhalten wäre eine Änderung des vorherrschenden Reaktionsmechanismus hin zu radikalischen Prozessen zwischen 160 °C und 180 °C, diese Annahme ist jedoch rein spekulativ. Im Falle eines radikalischen Prozesses könnte die für die Vernetzung günstige Reaktion einer polymergebundenen Schwefelspezies mit einer zweiten, ebenfalls polymergebundenen entfallen und ein polymergebundenes Schwefelradikal direkt mit der benachbarten Polymerkette reagieren.

Die bei der Interpretation der Ergebnisse dieses Kapitels aufgestellten Hypothesen sind Gegenstand der Untersuchungen in den folgenden Kapiteln und werden dort durch experimentelle Ergebnisse gestützt.

5.2. Die Abhängigkeit der Inkubationsphase von Beschleunigerkonzentration und Temperatur

Während in den Betrachtungen über Benzothiazolsulfenamide in der Literatur stets der Einfluss der Beschleunigerkonzentration bei einer festgelegten Messtemperatur auf die Inkubationsphase diskutiert wird [z. B. 79] zeigen die Ergebnisse in Kapitel 5.1, dass diese Abhängigkeit stark temperaturabhängig ist.

Tabelle 5-4: Mischungszusammensetzung mit variierendem CBS-Gehalt für die Untersuchung der Dauer der Inkubationsphase

Mischungsbez./ Komponente	1	2	3	[mmol/ 100 cm ³]
VSL 2525-0	100,00	100,00	100,00	-
ZnO	2,50	2,50	2,50	28,6
Stearinsäure	1,00	1,00	1,00	3,3
CBS	1,00	2,50	6,00	3,5 - 21,1
S ₈	0,68	0,68	0,68	2,5

Bei Variation der Vulkanisationstemperatur war, wie die Ergebnisse in Kapitel 5.1 gezeigt haben, die Inkubationsphase teils abhängig, teils unabhängig von der Beschleunigerkonzentration. Diese Beobachtung soll in diesem Kapitel einer genaueren Betrachtung unterzogen werden. Die Zusammensetzung der dafür

verwendeten Mischungen ist Tabelle 5-4 zu entnehmen. Abbildung 5-10 zeigt alle Vernetzungsisothermen auf einen Blick. Bei 120 °C Messtemperatur ist die Dauer der Inkubationsphase eindeutig durch die Konzentration des Beschleunigers bestimmt. Je höher der Gehalt an CBS, desto früher erfolgt der steile Anstieg der Vernetzungsisothermen. Bei der höchsten Messtemperatur 180 °C ist die Reihenfolge ebenso eindeutig: Hier steigt die Isotherme der Mischung mit dem geringsten CBS-Gehalt als erste an. Die beiden anderen Messtemperaturen stellen einen Übergang zwischen diesen beiden Extremen dar. Ein übersichtlicheres Bild des chronologischen Ablaufs und der maximalen Vernetzungsgeschwindigkeit ergibt sich bei Betrachten der Ableitung des Drehmoments nach der Zeit, d. h. der Vernetzungsgeschwindigkeit, über der Versuchszeit. Dabei zeigt sich in Abbildung 5-11 deutlich, dass bei 180 °C die Vernetzung zunächst in Mischung 1 mit der kleinsten CBS-Konzentration einsetzt.

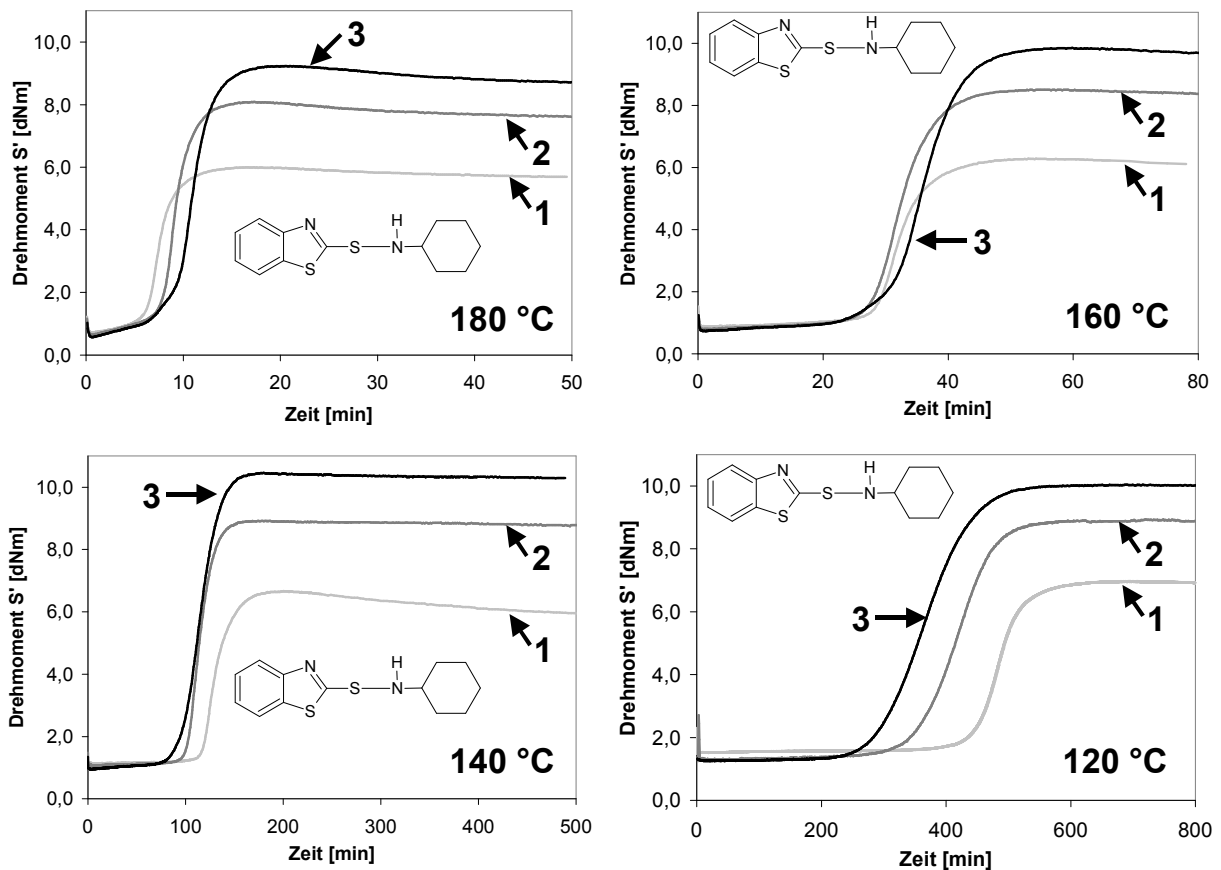


Abbildung 5-10: Vernetzungsverlauf der Mischungen aus Tabelle 5-4 bei 4 Temperaturen

Auch die maximale Vernetzungsgeschwindigkeit in Form des Peakmaximums durchschreitet diese Mischung als erste bei ca. 7,5 min Versuchszeit. Die Vernetzungsgeschwindigkeit der beiden anderen Mischungen steigt zunächst

gemeinsam an, bevor sich bei Mischung 3 die Zunahme der Vernetzungsgeschwindigkeit nochmals verzögert.

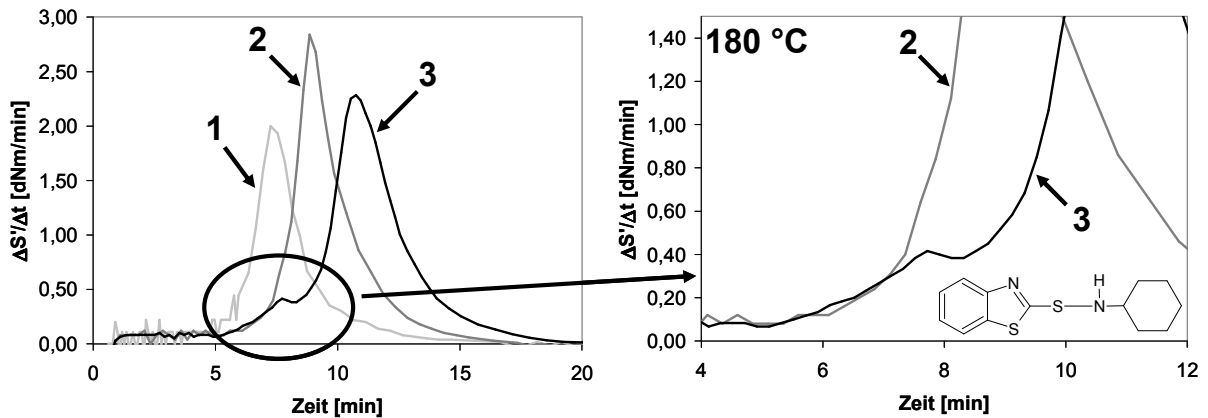


Abbildung 5-11: Ableitung der Vernetzungsisothermen aus Abbildung 5-10 bei 180 °C nach der Zeit; rechts eine Ausschnittsvergrößerung

Die höchste Vernetzungsgeschwindigkeit bei 180 °C wird von Mischung 2 erreicht. Erstaunlich ist, dass bei 120 °C die Mischung mit der kleinsten Beschleunigerkonzentration zwar als letzte zu vernetzen beginnt, gleichzeitig aber die höchste maximale Vernetzungsgeschwindigkeit erreicht (Abbildung 5-12). Das Drehmomentmaximum der drei Mischungen hingegen ist über alle Temperaturen hinweg stets nach annähernd gleicher Versuchszeit erreicht (Abbildung 5-10).

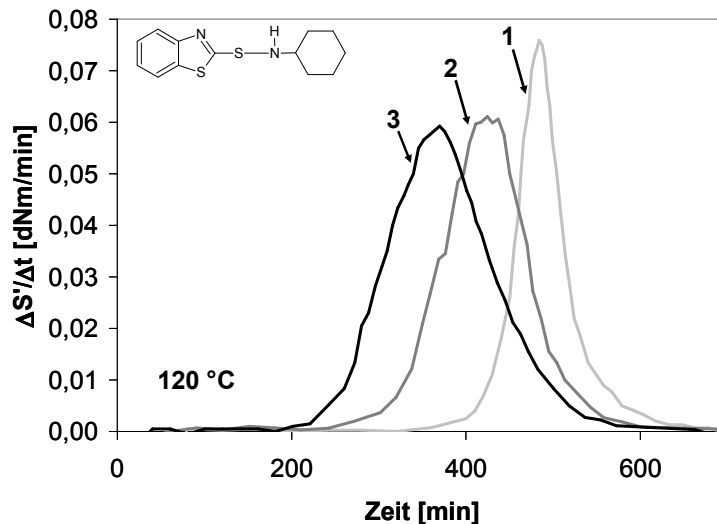


Abbildung 5-12: Ableitung der Vernetzungsisothermen aus Abbildung 5-10 bei 120 °C nach der Zeit

5.2.1 Interpretation der Ergebnisse

Wie in Kapitel 4.4 ab S. 69 ausgeführt zeigen die experimentellen Ergebnisse der Extraktanalytik, dass die Dauer der Inkubationsphase durch den Beschleunigerzerfall gekennzeichnet ist. In Kapitel 4.4.1 wurde die stark beschleunigende Wirkung von Schwefel auf den Zerfall von CBS angesprochen. Schwefel steht auch am Ende der Inkubationsphase noch frei zur Verfügung (Abbildung 4-1, S. 69), jedoch mit zunehmender Beschleunigerdosierung in geringerer Menge [101]. Die Dosierung von CBS im Verhältnis zu Schwefel ist in den Mischungen 2 und 3 hoch bis extrem hoch. In Mischung 3 kommen rein rechnerisch 0,9 Schwefelatome auf je ein CBS-Molekül, in Mischung 2 sind es 2,2 Schwefelatome, während in Mischung 1 im Mittel je 5,6 Schwefelatome auf ein CBS-Molekül kommen. Vulkanisate mit Beschleuniger-Schwefel-Verhältnissen wie in Mischung 3 wurden bisher über Extraktanalytik nicht untersucht. Es kann angenommen werden, dass in diesem System gegen Ende der Inkubationsphase kein freier Schwefel mehr zur Verfügung steht.

Die zeitliche Rangfolge der Vernetzungsisothermen bei 180 °C ist mit den bekannten Ergebnissen zur beschleunigten Schwefelvulkanisation

- Abhängigkeit der Inkubationsphase vom Beschleunigerzerfall,
- höhere Zerfallsgeschwindigkeit des Beschleunigers durch die Zugabe von Schwefel,
- Bildung von polysulfidischen Intermediaten in der Inkubationsphase,

in Einklang zu bringen.

Zunächst der Sonderfall bei 160 °C: Hier scheint alleine der Gehalt an Schwefel die Dauer der Inkubationsphase zu bestimmen. Generell nimmt der Schwefel an den Zerfallsreaktionen des Beschleunigers aktiv teil. Da er bei 160 °C einer Modifikationsänderung unterliegt, werden bei dieser Temperatur in großer Zahl offenkettige und sehr reaktive Zwischenprodukte gebildet. Deren Reaktivität gegenüber der S-N-Brücke in einem CBS-Molekül wird hoch sein. Das Ergebnis, dass bei 160 °C ganz wesentlich die Schwefelkonzentration die Geschwindigkeit des CBS-Zerfalls und damit die Dauer der Inkubationsphase bestimmt, ist also durchaus plausibel zu machen.

Oberhalb von 160 °C wird die Inkubationsphase durch sehr hohe CBS-Konzentrationen verlängert. Ausgehend von dem Bild das der Schwefel in dieser Phase auf Intermediate verteilt wird, ist, begünstigt durch die hohe Temperatur, die mittlere Schwefelbrücke der gebildeten Verbindungen sehr kurz. Das molare Schwefel/ CBS-Verhältnis ist jetzt jedoch so klein bzw. so viel CBS vorhanden, dass selbst nach Bildung eines Gemisches bestehend aus Tri-, Di- und Monosulfiden noch freier Beschleuniger vorhanden ist. In Kapitel 4 ab S. 64 wurde ausführlich beschrieben, dass sowohl Poly- und Disulfide als auch Benzothiazolsulfenamide wie

CBS sowohl zu nucleophilen als auch radikalischen Reaktionen befähigt sind. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass bei hohen Temperaturen eine teilweise Änderung im Reaktionsmechanismus weg von nucleophilen hin zu radikalischen Reaktionen stattfindet. So können in radikalischen Prozessen Tri- und Disulfide mit noch vorhandenem CBS reagieren und dadurch eine Verlängerung der Inkubationsphase bewirken.

Unterhalb von 160 °C werden Reaktionen, die nach nucleophilen Mechanismen ablaufen, dominieren. Die Schwefelkonzentration bestimmt nicht allein die Zerfallsgeschwindigkeit des Benzothiazolsulfenamids, da die Bildung von offenkettigen, besonders reaktiven Schwefelmodifikationen in sehr viel geringerem Umfang stattfindet. Auch das aus bereits zerfallenem CBS freigesetzte aromatische Thiol MBT kann in dem in Kapitel 4.4.1 ab S. 73 beschriebenen autokatalytischen Prozess jetzt die weitere Zerfallsgeschwindigkeit des Beschleunigers beeinflussen. Es bilden sich polysulfidische Intermediate, die schließlich zu Netzknoten führen. Kurze Schwefelbrücken wie Tri- und Disulfide werden bei diesen Temperaturen weitestgehend stabil sein. Daraus folgt, die weitere Verkürzung der Schwefelbrücken von Intermediaten oder bereits gebildeten Netzbrücken in einer Reaktion mit noch vorhandenem CBS findet ab einer bestimmten mittleren Schwefelbrückenlänge nur noch in untergeordnetem Umfang statt. Die makroskopisch messbare Vernetzung beginnt, auch wenn noch reaktive, thiophile Substanzen wie z. B. freier Beschleuniger vorhanden sind.

Damit werden die beobachteten Abhängigkeiten zur Dauer der Inkubationsphase hinsichtlich Konzentration und Temperatur über zwei Kernpunkte zu erklären versucht:

1. Eine Veränderung in den vorherrschenden Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur.
2. Die temperaturabhängige Stabilität unterschiedlich langer Schwefelbrücken.

Beide Thesen werden durch Ergebnisse in den Folgekapiteln gestützt werden.

5.3. Ergebnisse zur temperaturabhängigen Stabilität von Netzknoten

Die hier Verwendung findende Mischung enthält als Beschleuniger mit MBTS das Disulfid des Mercaptobenzothiazols. Als Polymer wird wie in den vorhergehenden Versuchen VSL 2525-0 verwendet. Die Konzentration an Mercaptobenzothiazolyl-Gruppen (je MBTS-Molekül zwei) in dieser Mischung entspricht der einer Mischung mit 2,50 phr CBS. Ausgewählt wurde dieses auf MBTS basierende Vernetzungssystem, weil es bei 140 °C über einen sehr langen Versuchszeitraum keinerlei Reversion zeigt (vgl. Abbildung 5-13). Das Vernetzungsniveau erreicht nach ca. 450 min ein Plateau. Wie die Untersuchung der Netzknotenstruktur mit Hilfe der

Thiol-Amin-Methode zeigt, verändert sich auch innerhalb dieses Vernetzungsplateaus weiterhin die Struktur des Netzwerkes hin zu Netzknoten mit geringerem Schwefelgehalt.

Tabelle 5-5: Mischungsrezeptur auf Basis von MBTS

Komponente	[phr]	[mmol/100 cm ³]
VSL 2525-0	100,00	-
ZnO	2,50	28,6
Stearinsäure	1,00	3,3
MBTS	1,57	4,4
S ₈	1,70	6,2

Die Netzbogendichte wurde gemäß den ab Seite 145 in Kapitel 7.7 und 7.8 beschriebenen Methoden bestimmt. Eine Korrektur bezüglich der physikalischen Verhakungen wie in Kapitel 3.1.6 (S. 42) entfällt hier aufgrund fehlender Datenbasis für dieses Vernetzungssystem.

Tabelle 5-6: Über Thiol-Amin-Abbau bestimmte Netzknotenstruktur in Abhängigkeit von der Vulkanisationszeit bei 140 °C; Rezeptur entsprechend Tabelle 5-5

XLD [mmol/100 cm ³]	450 min 140 °C	960 min 140 °C
S _x	2,3	1,0
S ₂	3,2	2,0
S ₁	5,9	8,5
Summe	11,4	11,5

Während zweier Wiederholungsmessungen der isothermen Vernetzung bei 140 °C erfolgt eine Anhebung der Messtemperatur innerhalb des Vernetzungsplateaus auf 180 °C. Zugänglich wird dieser anisotherme Vulkanisationsprozess in einem Vulkameter vom Typ *RPA 2000* (vgl. Kapitel 7.5, S. 144). Die Zeitpunkte der Temperaturänderung entsprechen denen der Proben aus der Netzknotenstrukturuntersuchung, so dass die auftretenden Unterschiede mit den dort gemessenen

Differenzen der Netzknottenstruktur korreliert werden können. In Abbildung 5-13 wird nach Veränderung der Messtemperatur auf 180 °C eine verhältnismäßig stark ausgeprägte Reversion der Vernetzungsdichte detektiert.

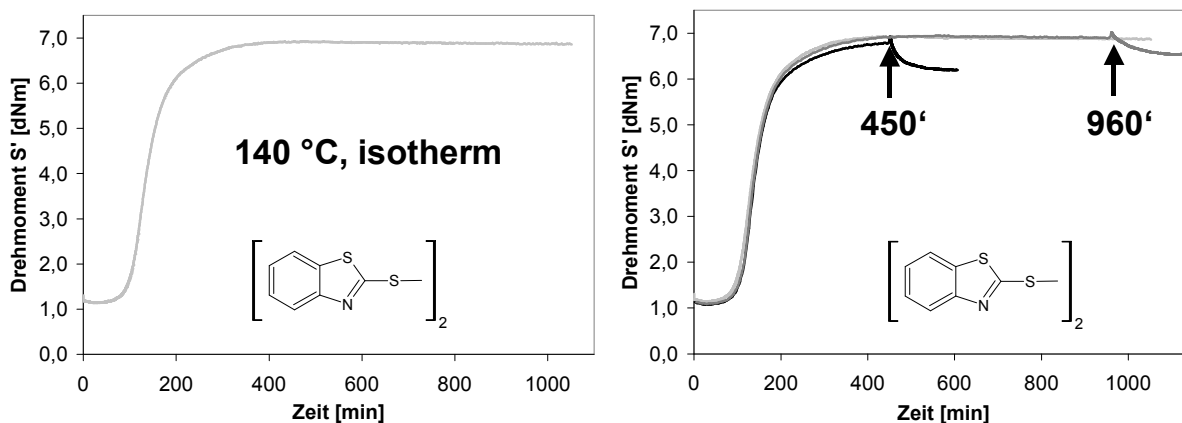


Abbildung 5-13: Vernetzungsisotherme bei 140 °C der Mischung aus Tabelle 5-5, sowie Verlauf der Reversion nach Temperaturänderung auf 180 °C an unterschiedlichen Versuchszeitpunkten

Daraus folgt, dass in diesem bei 140 °C scheinbar stabilem System eine bestimmte Konzentration an Netzknotten vorhanden ist, die bei 180 °C instabil ist und abgebaut wird. Es ist nach den Ausführungen zur Stabilität von Di- und Polysulfiden in Kapitel 4.2 ab S. 66 plausibel anzunehmen, dass es sich bei den instabilen Netzknotten um den Anteil der polysulfidischen Schwefelbrücken handelt. Da sich die Ergebnisse der Thiol-Amin-Untersuchung aus Tabelle 5-6 zu beiden Versuchszeitpunkten

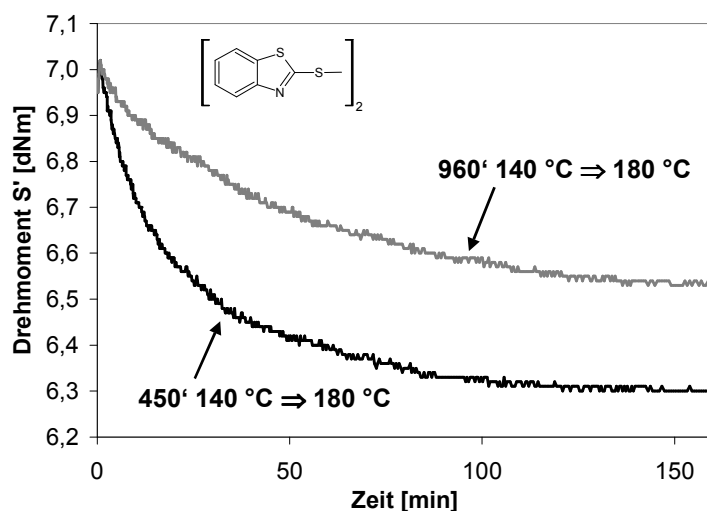


Abbildung 5-14: Vergleich der Reversionsverläufe bei 180 °C aus Abbildung 5-13; der Zeitpunkt 0 min in diesem Diagramm entspricht der Versuchszeit, ab der die Temperatur auf 180 °C angehoben wird

unterscheiden, sollte sich auch das Ausmaß der Reversion zwischen beiden Messungen unterscheiden. Der direkte Vergleich der beiden Reversionsabschnitte bei 180 °C dieser Vernetzung zeigt als Ergebnis tatsächlich, dass der Netzknotenabbau bei höherem Gehalt an polysulfidischen Netzknoten schneller verläuft und in größerem Umfang stattfindet. Da die bereits nachgewiesene Desulfurierung von Netzknoten gleichzeitig abläuft, ist von folgendem, vereinfachtem Schema für die Reaktionen auszugehen:

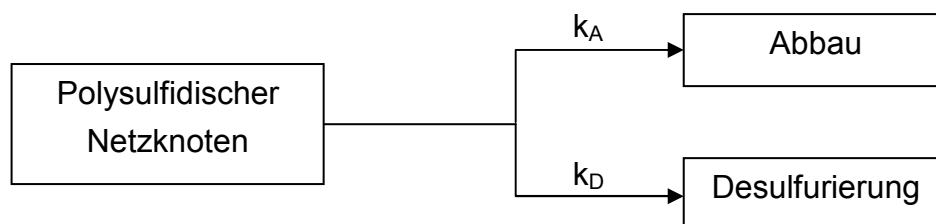


Abbildung 5-15: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionswege eines polysulfidischen Netzknotens als Konkurrenzreaktion

Für die Desulfurierung von Disulfanen zum Monosulfan in Anwesenheit von Zink-Beschleunigerkomplexen wurde experimentell eine Aktivierungsenergie von 86 kJ/mol bestimmt (vgl. Kapitel 4.5, S. 78). Da sich aus MBTS und ZnO in situ mit ZMBT ein Komplex mit ähnlicher Funktionalität bildet, kann für die Desulfurierung von Polysulfiden in diesem System von einer Temperaturabhängigkeit in ähnlicher Größenordnung ausgegangen werden. Für die Dissoziation einer polysulfidischen Brücke unter Radikalbildung wurden 153 kJ/mol bestimmt (vgl. Kapitel 4.2, S. 66). Wird eine Temperaturabhängigkeit der beiden Reaktionen nach Arrhenius zugrunde gelegt, haben die unterschiedlichen Aktivierungsenergien bei einer Temperaturerhöhung um 40 °C große Unterschiede in der Geschwindigkeitszunahme zur Folge. Während die Geschwindigkeitskonstante k_D der Desulfurierung ungefähr auf den 9-fachen Wert ansteigt, nimmt die Geschwindigkeitskonstante der radikalischen Spaltung polysulfidischer Netzbrücken (k_A des Abbaus) den ca. 50-fachen Wert an. Der experimentelle Befund, dass bei 140 °C in dem untersuchten System keine Reversion stattfindet, dürfte daher eher an der im Vergleich zur Desulfurierung vernachlässigbar geringen Geschwindigkeit der Abbaureaktion liegen. Ein zusätzlicher Einfluss könnte der Veränderung der Makromolekülbeweglichkeit in Kombination mit der Rekombinationsgeschwindigkeit der gebildeten Radikale einer Schwefelnetzbrücke zukommen (Käfigeffekt).

Bei 180 °C hat eine Umkehrung der Verhältnisse stattgefunden. Der Abbau ist schneller als die Desulfurierung und wird entsprechend auch makroskopisch als Reversion der Vernetzungsdichte detektiert. Aus der Summe beider Reaktionswege ergibt sich nach Abbildung 5-15 als Kriterium für die Stabilität von Schwefelbrücken

eine Kombination aus der Anzahl der sie bildenden Schwefelatome und der Temperatur.

5.4. Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Netzknotenausbeute

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, führt eine hohe Temperatur bevorzugt zum Abbau von polysulfidischen Strukturen. Dieser Temperatureinfluss wird in der Literatur bisher stets im Zusammenhang mit der Vernetzung und der Vernetzungsausbeute diskutiert und untersucht (vgl. [64]). Die Frage, wie und ob überhaupt sich eine hohe Temperatur bereits auf die in der Inkubationsphase stattfindenden Austauschreaktionen auswirkt, wurde bisher nie gestellt. In diesem Abschnitt wird versucht, sich mit vergleichsweise einfachen Mitteln zumindest einen Eindruck vom Einfluss der Temperatur auf die in der Inkubationsphase stattfindenden Reaktionen zu verschaffen. Als Verfahren wird die gezielt anisotherme Vulkanisation eingeführt, d. h. während der Messung erfolgt eine definierte Änderung der Temperatur nach einem vorher festgelegten Zeitabschnitt. Als Messgerät wird das *RPA 2000* verwendet (vgl. Kapitel 7.5, S. 144). Um die Methode zu standardisieren wird die Starttemperatur auf 180 °C festgelegt und mit einem delta von 40 °C eine definierte Absenkung der Temperatur auf 140 °C für alle Messungen vorgegeben. Das bedeutet, es wird zunächst über ein vorgegebenes Zeitintervall mit 180 °C

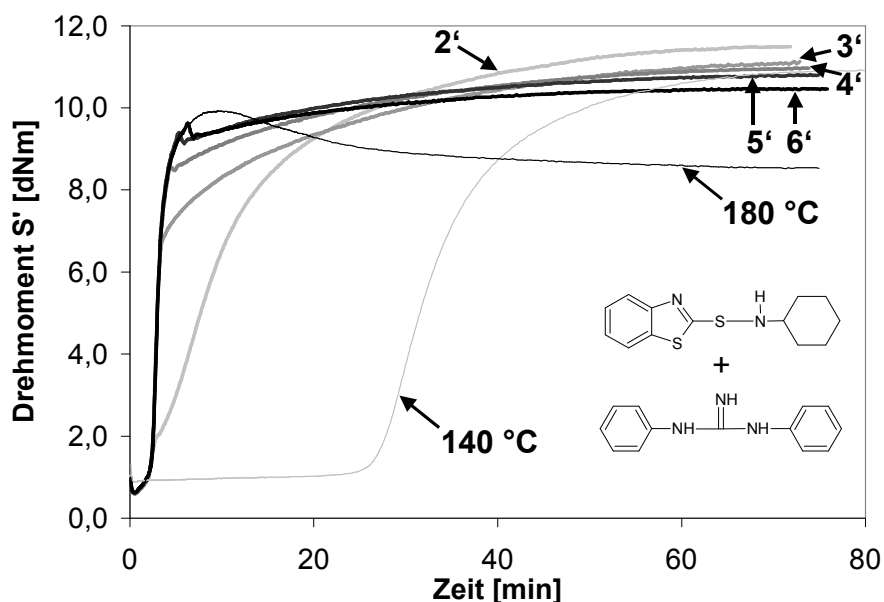


Abbildung 5-16: Vergleich von isothermer und anisothermer Vernetzung einer E-SBR-Mischung; bei anisothermen Verläufen Angabe der Minuten bei 180 °C im Diagramm, Rezeptur entsprechend Tabelle 3.2 auf S. 27 (jedoch nur 1,0 phr Stearinsäure)

anvulkanisiert und anschließend, während der Messung, die Messkammer auf 140 °C abgekühlt und der weitere Verlauf der Vernetzung verfolgt. Erste Versuche erfolgen mit der Mischung aus Tabelle 3-2 auf S. 27 (jedoch mit nur 1,0 phr Stearinsäure). Die in Abbildung 5-16 den Vernetzungsverläufen zugeordnete Zahl gibt die Zeitspanne der Vulkanisation bei 180 °C in Minuten an. Die beiden isothermen Vernetzungsverläufe bei 140 °C und 180 °C zeigen das gewohnte Bild. Die Vernetzung bei 140 °C ist wesentlich langsamer, jedoch insgesamt effektiver als bei 180 °C. Die anisothermen Verläufe sind zunächst deckungsgleich mit der isothermen Vernetzung bei 180 °C. Unmittelbar nach Beginn des Abkühlvorganges auf 140 °C ändert sich der Drehmomentverlauf und passt sich in seiner Steigung der 140 °C Isothermen an. Die maximal erreichbare Netzknoutenausbeute scheint für einige der anisothermen Vernetzungsverläufe oberhalb der 140 °C Isothermen zu liegen. In der detaillierteren Auftragung in Abbildung 5-17 wird erkennbar, dass die maximal erreichbare Vernetzungsdichte bei Vulkanisation über 2 min 30 sec mit 180 °C und anschließendem Abkühlen auf 140 °C erreicht wird. Es scheint ein enges Zeitfenster für die Anvulkanisation zu existieren, das eine Steigerung der Vernetzungsdichte gegenüber der isothermen Vulkanisation bei 140 °C zulässt. Eine längere Anvulkanisation als 3 min bei 180 °C führt bereits wieder zu einem gegenüber der isothermen Vulkanisation bei 140 °C niedrigerem Vernetzungsmaximum (Abbildung 5-16). Zur Überprüfung und um ein Artefakt der Messmethode auszuschließen, wurden Probekörper für die Quellungsmessung anisotherm vulkanisiert.

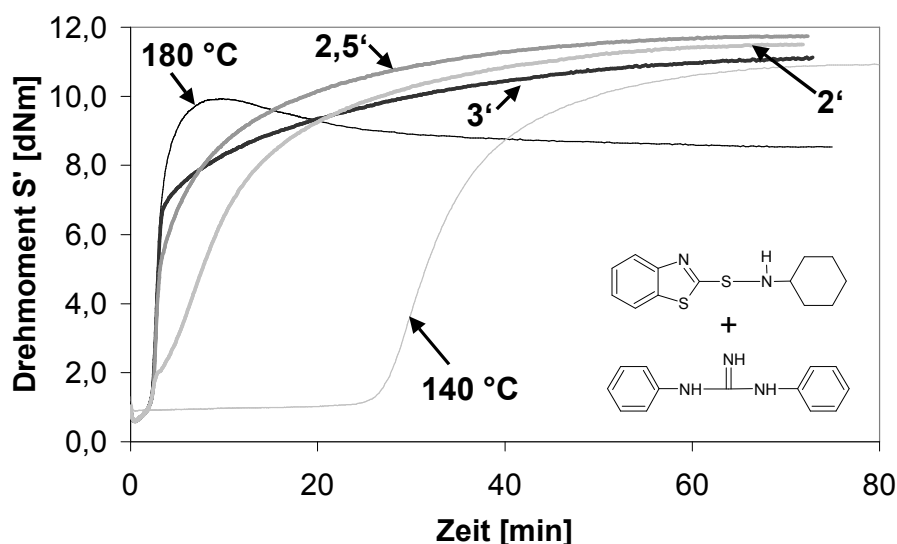


Abbildung 5-17: Genauere Eingrenzung des maximal erreichbaren Drehmoments bei anisothermer Vernetzung mit 180 °C und 140 °C; Rezeptur entsprechend Tabelle 3.2 auf S. 27 (jedoch nur 1,0 phr Stearinsäure)

Da die Temperatur der Heizplatten einer gewöhnlichen Heizpresse nicht in der erforderlichen Geschwindigkeit veränderbar ist, wurde der Versuch über die Vulkanisation in zwei mit unterschiedlichen Temperaturen betriebenen Heizpressen nachgestellt. Die Vorgehensweise um ein Vulkanisat mit einer Heizdauer von 2,5 min bei 180 °C und anschließender Ausvulkanisation bei 140 °C zu erhalten war wie folgt:

1. Einlegen der Mischung in eine auf 180 °C vortemperierte Form mit 2 mm Höhe zwischen zwei ebenfalls auf 180 °C vortemperierte Metallplatten in die Heizpresse. Vulkanisation bei 180 °C über 2' 20".
2. Entnahme der Form mitsamt den Metallplatten aus der Heizpresse und Einlegen in die zweite, mit 140 °C vortemperierte Heizpresse.
3. Ausvulkanisation bis zum Vernetzungsmaximum entsprechend der Vorgabe aus der anisothermen Vulkameterkurve.

Diese anisotherm vulkanisierten Proben wurden anschließend in der Quellungsmessung auf ihre Netzbogendichte hin untersucht und mit isotherm bei 180 °C bzw. 140 °C ins Vernetzungsmaximum vulkanisierten Proben aus der gleichen Mischung verglichen. Aus den gleichen Vulkanisaten wurden DIN-S₂-Stäbe ausgestanzt, um eine zusätzliche Kontrolle der Ergebnisse über die Zug-/ Dehnungs-Prüfung zu erhalten. Verglichen wurden die Ergebnisse aus der Quellungsmessung mit der Spannung der Probekörper bei 100 % Dehnung. Dabei gilt, je höher die Spannung bei 100 % Dehnung, desto höher die Vernetzungsdichte.

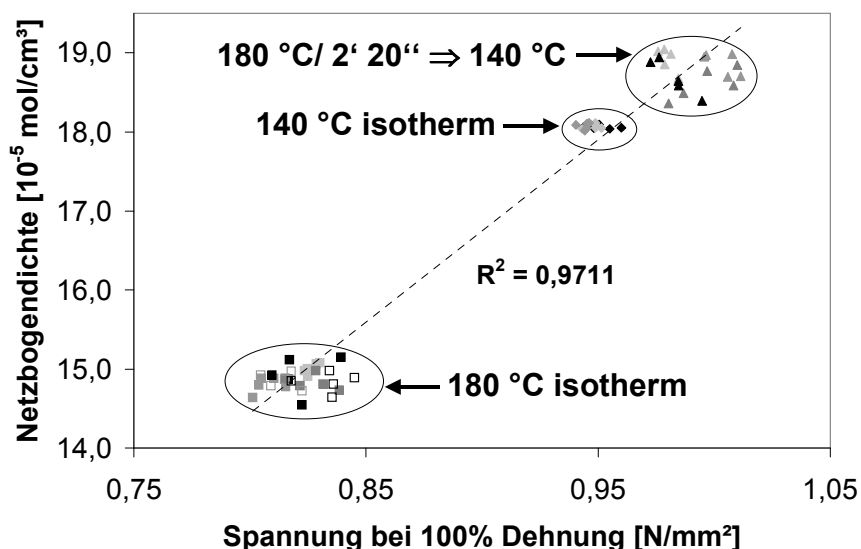


Abbildung 5-18: Korrelationsdiagramm von Ergebnissen aus Quellungsmessung und Zug-/ Dehnungs-Messung von anisotherm und isotherm vulkanisierten Proben; Rezeptur entsprechend Tabelle 3.2 auf S. 27, jedoch nur 1,0 phr Stearinsäure

Die grafische Darstellung der Ergebnisse aus mehreren nach dieser Methode vulkanisierten Proben in Abbildung 5-18 zeigt deutlich, dass mit der anisothermen Vulkanisation tatsächlich eine höhere Vernetzungsdichte gegenüber dem isothermen Verfahren realisiert werden kann. Sowohl die Ergebnisse aus der Quellungsmessung, als auch die Spannung bei 100 % Dehnung zeigen eine höhere Vernetzungsdichte aus anisothermer Vulkanisation an. Für beide Messmethoden wurden jeweils Probekörper direkt nebeneinander aus den Vulkanisaten entnommen. Die Messergebnisse direkt benachbarter Probekörper aus Quellung und Zug-/Dehnungsmessung ergeben jeweils einen Datenpunkt in Abbildung 5-18.

Tabelle 5-7: Zusammenstellung der Ergebnisse aus Quellungsmessung und Zug-/Dehnungsmessung der isotherm und anisotherm vulkanisierten Proben

Temp. [°C]	Probe	Vulk.-Zeit [min]	Netzbogendichte [10^{-5} mol/cm ³]	σ n = 5	Bruchspannung [N/mm ²]	σ n = 5	Bruchdehnung [%]	σ n = 5	Spannung bei 100% Dehnung [N/mm ²]	σ n = 5
180	1	7,97	14,8	0,10	1,3	0,11	236	22,5	0,81	0,006
	2	7,97	15,0	0,07	1,6	0,10	250	17,8	0,83	0,003
	3	7,98	14,9	0,24	1,4	0,33	219	52,7	0,82	0,011
	4	7,97	14,8	0,10	1,4	0,12	222	31,8	0,83	0,009
	5	7,98	14,9	0,10	1,3	0,12	225	26,6	0,81	0,007
	6	7,97	14,8	0,12	1,6	0,13	247	22,7	0,83	0,010
140	1	74,95	18,1	0,02	1,3	0,10	180	20,5	0,95	0,006
	2	74,95	18,1	0,03	1,3	0,13	184	27,7	0,95	0,003
	3	74,95	18,1	0,04	1,3	0,14	171	30,8	0,94	0,002
180 - 140	1	67,57	18,9	0,15	1,2	0,11	146	21,1	0,98	0,003
	2	67,75	18,6	0,20	1,3	0,10	143	18,1	1,00	0,013
	3	67,75	18,9	0,15	1,3	0,07	144	10,4	1,00	0,007
	4	67,75	18,7	0,23	1,2	0,15	148	24,1	0,98	0,009

Die Bezeichnung Probe in der Aufstellung der Ergebnisse in Tabelle 5-7 steht für ein unabhängig, d. h. in einem eigenständigen Heizzyklus, hergestelltes Vulkanisat, aus dem jeweils 5 Probekörper je Messmethode entnommen wurden. Bei Betrachten der Differenzen in den Ergebnissen zwischen anisothermer und isothermer Vulkanisation muss berücksichtigt werden, dass die Temperatureinstellung auf konstant 140 °C in der Heizpresse langsamer erfolgt als im *RPA 2000*. Trotz des sehr schnellen Wechsels der Probe von der mit 180 °C betriebenen Heizpresse in die Zweite, 140 °C heiße Heizpresse, sorgt die hohe Wärmekapazität der die Probe umgebenden, zunächst ebenfalls 180 °C heißen, Metallform zunächst für eine höhere Temperatur in der Probe. Erst nach einigen Minuten ist die Probentemperatur tatsächlich auf 140 °C gesunken. Es ist daher davon auszugehen, dass so nicht das maximale Potenzial des anisothermen Verfahrens ausgeschöpft werden kann. Da dennoch in den Probekörpern eine deutlich höhere Vernetzungsdichte als bei isothermer

Vulkanisation mit 140 °C erzielt wird, können die Unterschiede in den Maxima der anisothermen Vernetzungsverläufe als real existent betrachtet werden.

5.4.1 Effizienzsteigerungen bei anisothermer Vernetzung

Das Phänomen einer höheren Effizienz der Vernetzung bei anisothermer Vulkanisation mit 180 °C zu Beginn und Ausvulkanisation mit 140 °C tritt, wie sich im Verlauf weiterer Untersuchungen ergab, in den verschiedensten Mischungen auf. Maßgeblich dafür ist stets das Vorhandensein einer Inkubationsphase. Eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit wird an Mischungen auf Basis von VSL 2525-0 durchgeführt.

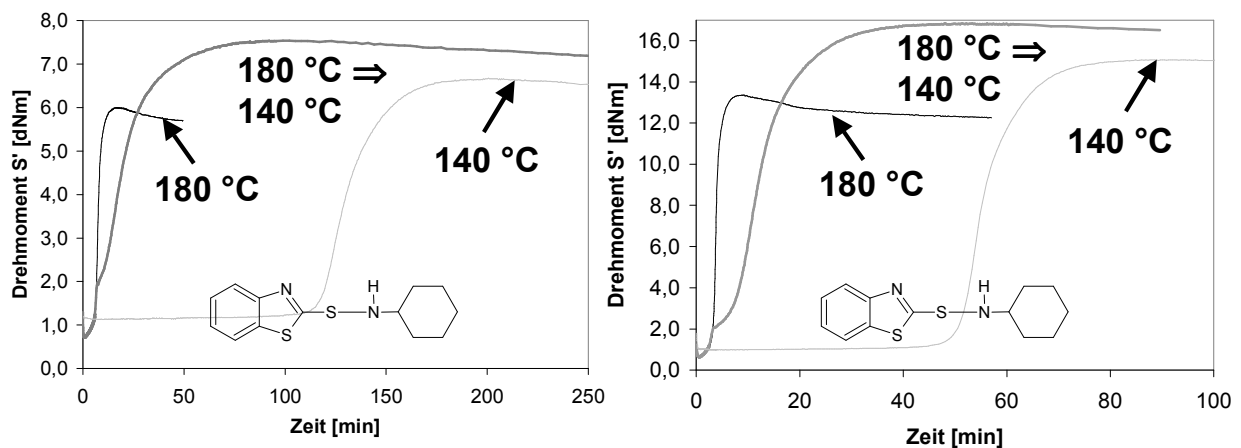


Abbildung 5-19: Isotherme und anisotherme Vulkanisation von VSL 2525-0 mit der niedrigsten (links) und der höchsten (rechts) Dosierung an Vernetzungssystem bei konstantem Schwefel/ CBS-Verhältnis; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-1 (S. 85)

Zunächst erfolgt die Überprüfung von der Abhängigkeit der Konzentration des Vernetzungssystems an den Mischungen aus Kapitel 5.1.1 (Tabelle 5-1, S. 85). Das qualitative Ergebnis dieser Messungen ist, dass eine Steigerung der Vernetzungseffizienz durch das anisotherme Verfahren unabhängig von der Konzentration des Vernetzungssystems erhalten wird. Quantitativ steigt die Differenz zwischen den Drehmomentmaxima aus isothermer Vernetzung bei 140 °C und anisothermer Vernetzung mit 180 °C / 140 °C zunächst mit der Konzentration des Vernetzungssystems an, um dann im Rahmen der Messgenauigkeit einen konstanten Wert zu erreichen.

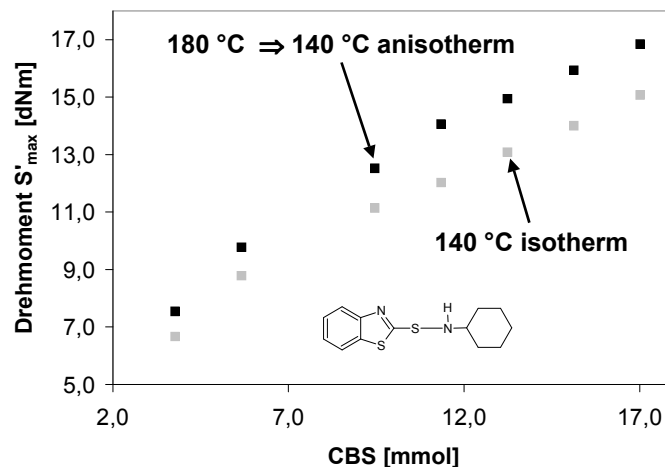


Abbildung 5-20: Vergleich der Drehmomentmaxima aus isothermer Vulkanisation mit 140 °C und anisothermer Vulkanisation mit 180 °C ⇒ 140 °C; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-1 auf S. 85

Dabei wird die Differenz zwischen den Drehmomentmaxima konstant, wenn alle physikalischen Verhakungen eingefangen sind (vgl. Kapitel 3.1.7, S. 47).

Die maximale Effizienz in Form des höchsten Drehmomentmaximums innerhalb einer Mischung erreichen stets die Vernetzungsverläufe, bei denen die Temperatur am Ende der Inkubationsphase von 180 °C auf 140 °C abgesenkt wird. Ohne auf die Ergebnisse aus der Variation des Gehaltes an den Aktivatoren ZnO und Stearinsäure in der Mischung näher eingehen zu wollen zeigt sich, dass auch hier die Effizienz der Vernetzung durch anisotherme Temperaturführung gesteigert werden kann. Die Variation des Beschleunigergehaltes bei konstantem Schwefelgehalt oder umgekehrt, die Veränderung des Schwefelgehaltes bei konstantem Beschleunigergehalt, ändert ebenfalls nichts an der Effizienzsteigerung durch Anwendung des anisothermen Heizverfahrens. Lediglich bei extrem hoher Dosierung des Beschleunigers und gleichzeitig niedrigem Schwefelgehalt ist über das anisotherme Heizverfahren keine weitere Steigerung der Effizienz möglich. Bei einer Dosierung von mehr als einem CBS-Molekül je Schwefelatom, bzw. mehr als 8 CBS-Molekülen je Cyclooctaschwefel-Molekül wie in Mischung 3 aus Tabelle 5-4 (S. 97), kann die Zunahme der Effizienz bei anisothermer Vulkanisation nicht mehr beobachtet werden.

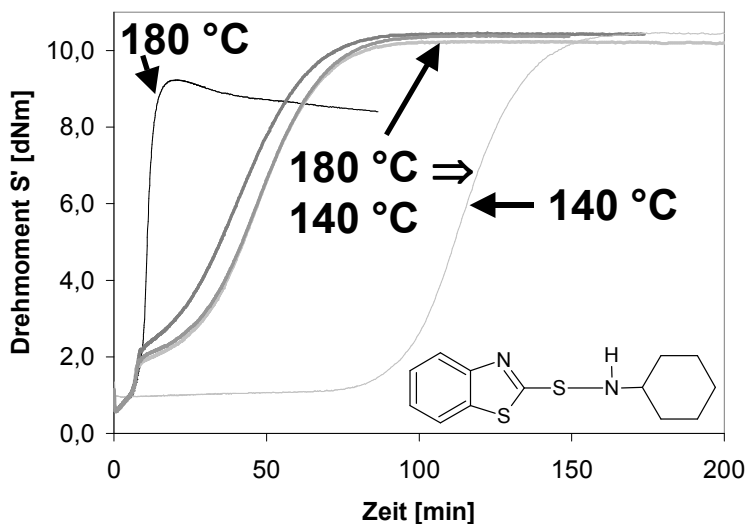


Abbildung 5-21: Iso- und anisotherme Vulkanisation von Mischung 3 aus Tabelle 5-4 auf S. 97

5.4.2 Interpretation der Ergebnisse

In Kapitel 5.2 und 5.3 ab S. 97 wurde die temperaturabhängige Stabilität von Netzknoten und Intermediaten mit polysulfidischer Schwefelbrücke bereits diskutiert, bzw. nachgewiesen. Das Ergebnis war, dass bei höherer Temperatur (poly-)sulfidische Strukturen gebildet werden, deren Schwefelgehalt im Durchschnitt geringer, bzw. deren Schwefelbrücke kürzer ist. Ein wesentlicher Grund dafür war, dass lange Schwefelbrücken bei hohen Temperaturen nicht stabil sind. In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Steigerung der Netzknotenausbeute über anisotherme Vulkanisation nur durch ein extrem hohes Beschleuniger/ Schwefelverhältnis unmöglich gemacht wird. Die logische Schlussfolgerung aus diesen Ergebnissen und den Grundlagen aus Kapitel 4.1 und 4.2 ab S. 65 ist, dass der mittlere Schwefelgehalt von Intermediaten und Netzknotenvorstufen bereits in der Inkubationsphase von der Temperatur abhängig ist. Der geringere Schwefelgehalt des gesamten auftretenden Intermediatespektrums bei 180 °C führt zu

- erhöhter Stabilität der Schwefelbrücken bei der anschließend niedrigeren Temperatur,
- geringerem Schwefelverbrauch durch die Intermediate in der Inkubationsphase.

Die Bezeichnung Intermediate bezieht sich dabei auf Beschleunigerverbindungen mit Schwefelbrücke, sowie die über Schwefelbrücken am Polymer gebundenen Pendent-Groups. Als Begründungen für die Effizienzsteigerung in der anisothermen Vulkanisation kommen demnach in Betracht

- die Bildung einer größeren Anzahl an Netzknoten, da in der Inkubationsperiode weniger Schwefel durch die Schwefelakzeptoren verbraucht, bzw. mehr Vorstufen gebildet werden konnten,
- die geringere Neigung zu Reversion gebildeter Netzknoten wegen kürzerer und damit stabilerer Schwefelbrücken.

Beide Erklärungsansätze veranschaulichen auch, warum eine Effizienzsteigerung durch anisotherme Vulkanisation in Abbildung 5-21 nicht möglich ist: In der dort verwendeten Mischung, in der je Schwefelatom ein Beschleunigermolekül vorhanden ist, kann die Effizienz der Schwefelnutzung kaum mehr gesteigert werden. In der Inkubationsphase werden zwar im Mittel etwas kürzere Intermediate entstehen, dieser Vorteil bei der folgenden Vulkanisation durch die vielen Austauschreaktionen mit Beschleunigermolekülen und deren Bruchstücken jedoch wieder verloren gehen. Der entscheidende Aspekt der Ergebnisse dieses Kapitels ist weniger die mögliche Steigerung der Vernetzungseffizienz durch ein anisothermes Verfahren, sondern vielmehr die Tatsache, dass von der ersten Sekunde des Vulkanisationsprozesses an die Temperatur einen Einfluss auf den mittleren Schwefelgehalt der gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen hat.

5.4.3 Einfluss der anisothermen Vulkanisation auf den Vernetzungsverlauf

Anhand der Mischungen aus Kapitel 5.2, Tabelle 5-4 (S. 97) sollen Veränderungen im Vernetzungsverlauf der Mischungen bei 140 °C durch die Verkürzung von Schwefelstrukturen während der Inkubationsphase bei 180 °C dargestellt werden. Zunächst eine knappe Darstellung der gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die anisotherme Vulkanisation: Der für die maximale Effizienzsteigerung optimale Zeitpunkt für das abrupte Absenken der Temperatur fällt stets mit dem Ende der Inkubationsphase bei 180 °C zusammen (vgl. auch Abbildung 5-16, S. 105). Der Verlauf der anschließenden Vulkanisation bei 140 °C ist dem des isothermen Experiments sehr ähnlich. Geringe Unterschiede treten lediglich in der Vernetzungsgeschwindigkeit auf. Oft ist die Vernetzungsgeschwindigkeit des anisothermen Experiments etwas geringer, als bei isothermer Vulkanisation mit 140 °C.

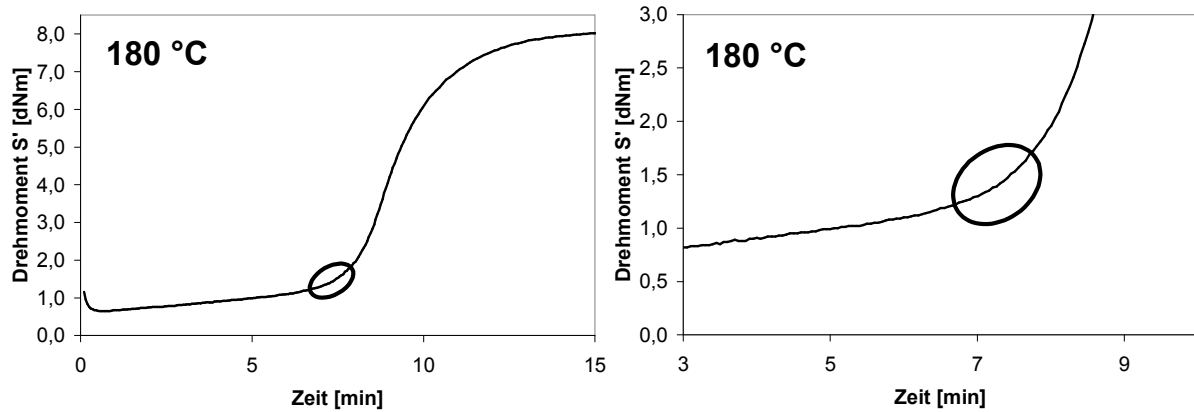


Abbildung 5-22: Eingrenzung des optimalen Zeitpunkts für das Absenken der Vulkanisationstemperatur im anisothermen Experiment am Beispiel von Mischung 2 aus Tabelle 5-4 auf S. 97, rechts eine Ausschnittsvergrößerung

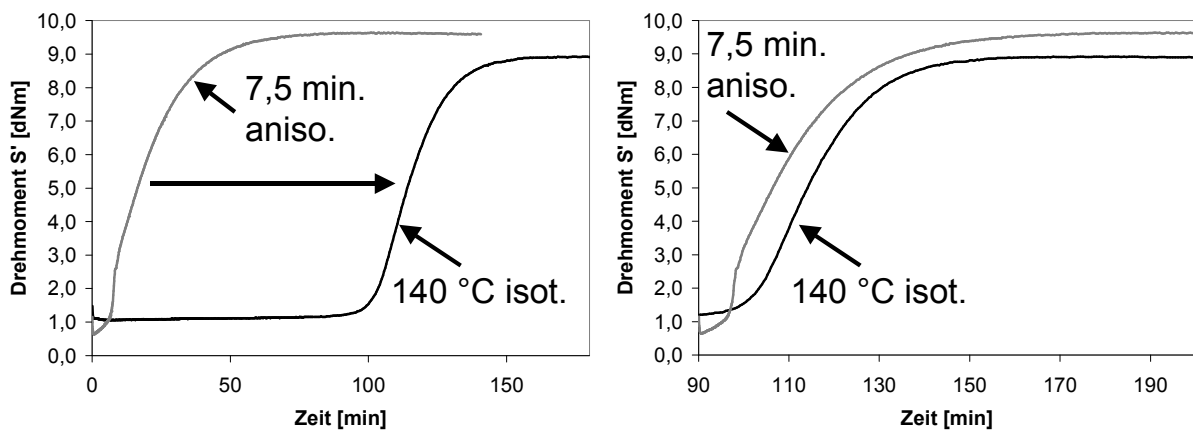


Abbildung 5-23: linke Seite: Vergleich des Vernetzungsverlaufs aus anisothermem Experiment (180 °C / 7,5 min) mit der isothermen Vernetzung bei 140 °C (Mischung 2 / Tabelle 5-4, S. 97); rechte Seite: Verschiebung des anisothermen Experiments um 90 min auf der Zeitachse

In Abbildung 5-24 ist die anisotherme Vernetzung von Mischung 2 und 3 einander direkt gegenübergestellt. Der Temperaturwechsel von 180 °C auf 140 °C erfolgte in beiden Vulkanisationsprozessen nach 7,50 min. Zusätzlich zu diesen beiden Verläufen ist als Vergleich die 180 °C - Isotherme von Mischung 2 aufgetragen. Bei identischem Zeitpunkt der Temperaturänderung treten zwischen beiden Mischungen erhebliche Unterschiede im weiteren Vulkanisationsverhalten auf. Während die Vernetzung von Mischung 2 bei 140 °C näherungsweise entsprechend einer Reaktion erster Ordnung weiter voranschreitet, sind bei Mischung 3 die ersten ca. 30

min zunächst durch einen langsamen Anstieg der Vernetzungsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Dieses Bild findet sich auch in der kinetischen Auswertung wieder.

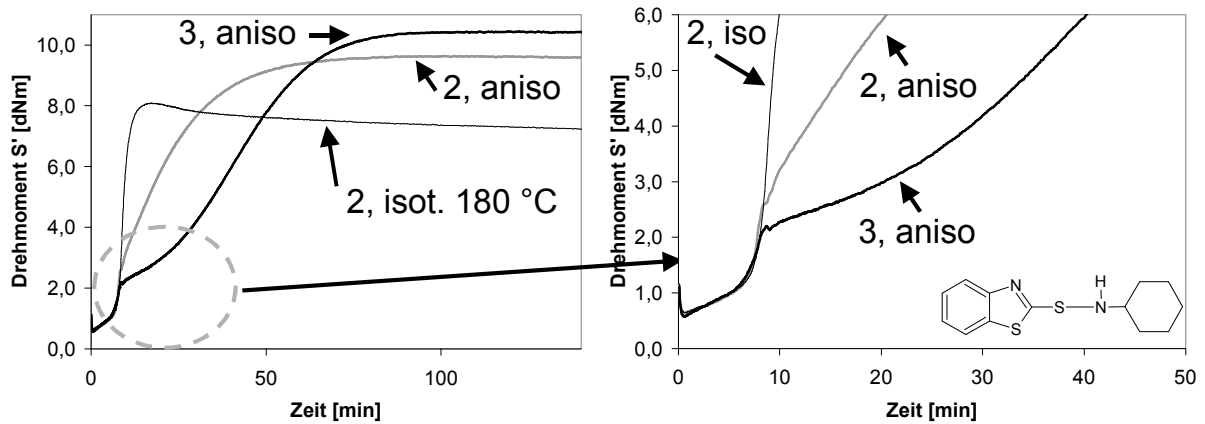


Abbildung 5-24: Vergleich der anisothermen Vernetzung (180 °C über 7,5 min) von Mischung 2 und Mischung 3 aus Tabelle 5-4 (S. 97), rechts ein Ausschnitt; als Anhaltspunkt dient die 180 °C Vernetzungs-isotherme von Mischung 2

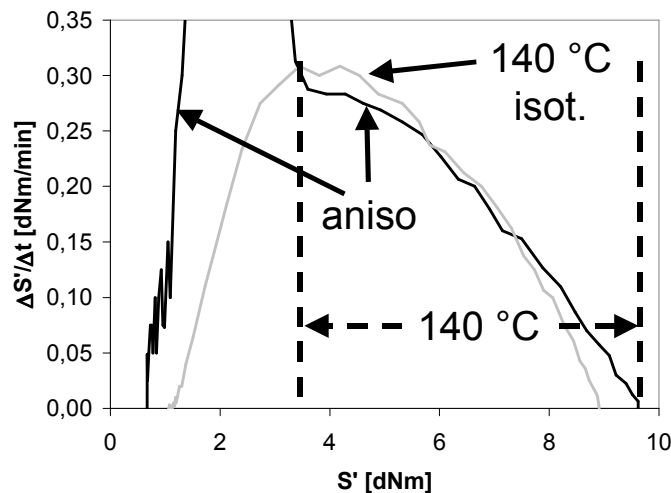


Abbildung 5-25: Kinetische Auswertung der Vernetzungsverläufe von Mischung 2 aus Abbildung 5-23 und Abbildung 5-24; anisotherme Vulkanisation mit 180 °C über 7,5 min sowie 140 °C Isotherme

Mischung 2 (Abbildung 5-25):

Die Probe aus der anisothermen Vernetzung hat in dem durch gestrichelte Linien gesondert gekennzeichneten Bereich den Abkühlvorgang auf 140 °C bereits vollzogen und die Temperaturverteilung in ihrem Inneren ist isotherm. Der Verlauf der Vernetzungsgeschwindigkeit über dem Drehmoment bei 140 °C des anisothermen Experiments beginnt im Maximum der ebenfalls eingezeichneten

140 °C Isothermen. Die Abweichungen zwischen den beiden Kurvenverläufen, die letztlich zum höheren maximalen Drehmomentwert der anisothermen Messung führen, beginnen bei ca. $S' = 7,5$ dNm auf der x-Achse. Der anisotherme Verlauf hat zwar zunächst nach Erreichen von 140 °C eine etwas geringere Vernetzungsgeschwindigkeit aufzuweisen, läuft jedoch wegen des geringeren Gefälles auf einen höheren Drehmomentendwert. Dieses Bild könnte als geringere Tendenz zum Abbau und/ oder Umbau von bereits entstandenen Netzknoten interpretiert werden. Erklärung hierfür wären im Mittel kürzere und somit stabilere Schwefelstrukturen aufgrund der hohen Temperatur in der Inkubationsphase.

Mischung 3 (Abbildung 5-26):

Der Verlauf der anisothermen Vernetzung nach Einstellung von 140 °C in der Probe ähnelt sehr stark dem des isothermen Experiments. Die Geschwindigkeit der isothermen Vernetzung ist im Mittel höher, es wird jedoch letztendlich der gleiche Drehmomentendwert erreicht. Die geringere mittlere Vernetzungsgeschwindigkeit im anisothermen Experiment lässt sich über die geringere Reaktivität der Netzknotenvorstufen aufgrund des im Mittel geringeren Schwefelgehaltes erklären. Auch hier ist also ein direkter Rückschluss auf die bei hoher Temperatur gebildeten kürzeren und weniger reaktiven Schwefelstrukturen möglich.

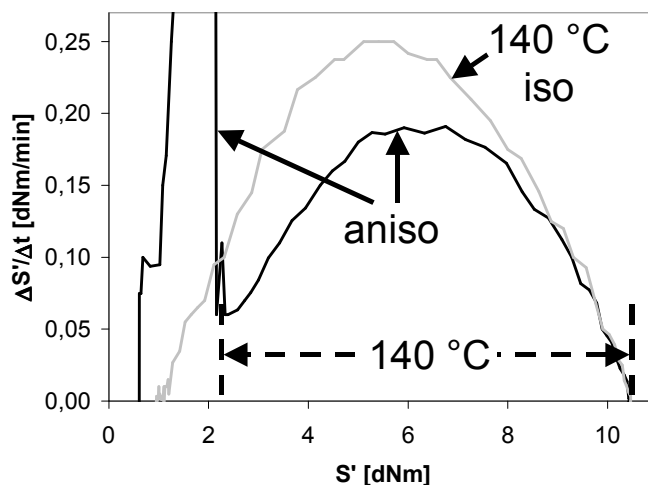


Abbildung 5-26: Kinetische Auswertung des anisothermen Vernetzungsverlaufs von Mischung 3 aus Abbildung 5-24, sowie der 140 °C Isothermen dieser Mischung

Daneben zeigt der Vergleich der beiden anisothermen Vernetzungsverläufe in Abbildung 5-24 nochmals eindeutig, dass sich bei 180 °C eine höhere CBS-Konzentration eher verzögernd auf den Vulkanisationsbeginn auswirkt. Während in

Mischung 2 mit der niedrigeren CBS-Konzentration nach Absenken der Temperatur die Vernetzung unvermindert mit hoher Geschwindigkeit fortgesetzt wird, benötigt Mischung 3 zunächst noch eine Phase von 30 min, bis die maximale Vernetzungsgeschwindigkeit erreicht wird. Bei der isothermen Vernetzung mit 140 °C (Abbildung 5-10, S. 98) war die Reihenfolge hingegen umgekehrt, Mischung 3 begann früher zu vernetzen und hatte etwas früher die maximale Vernetzungsgeschwindigkeit erreicht.

Für den verzögerten Anstieg der Vernetzung im anisothermen Experiment bei hoher CBS-Dosierung können zwei Erklärungen gefunden werden:

1. Die über Austauschreaktionen stattfindende Verteilung des Schwefels ist bei der sehr hohen CBS-Dosierung nicht abgeschlossen. Dies könnte durch die im Mittel bereits sehr kurzen und damit weniger reaktiven Schwefelbrücken bedingt sein.
2. Aufgrund der abgesenkten Temperatur wird das System ein neues thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. Der Temperatur entsprechend wird sich die Verteilung des Schwefels auf die Schwefelstrukturen neu organisieren. Stattfindende Austauschreaktionen sind bei sehr hoher CBS-Dosierung jedoch langsamer, da die gebildeten besonders stabilen, kurzen Schwefelbrücken zudem mit geringerer thermischer Energie ausgestattet sind.

5.4.4 Potenzial eines anisothermen Vulkanisationsverfahrens

Abschließend zu dem Komplex der anisothermen Vulkanisation noch ein Beispiel dafür, welche Vorteile in der Praxis über ein Verfahren erzielt werden könnten, dass die anisotherme Vulkanisation mit hoher Temperatur zu Beginn gezielt einsetzt. Die eingesetzte Mischungsrezeptur ist Tabelle 5-8 zu entnehmen.

Für diese Illustration ist eine Mischung auf der Basis von NR gewählt worden, da Reversionseffekte in diesem Polymer besonders ausgeprägt sind. Die gewählte Rezeptur ist ein extremes Beispiel, auch in Hinblick auf ihre hohe Schwefel und gleichzeitig verhältnismäßig geringe Beschleunigerdosierung. Die zu erzielenden Effekte treten dafür umso deutlicher hervor.

Tabelle 5-8: Mischungsrezeptur zur Darstellung der Vorteile einer anisothermen Vulkanisation

Mischung / Komponente	NR-Mischung
NR (Pale Crepe)	100,00
Russ N-330	24,00
Russ N-990	27,00
ZnO	5,00
Stearinsäure	1,00
TBBS	1,00
S ₈	2,50

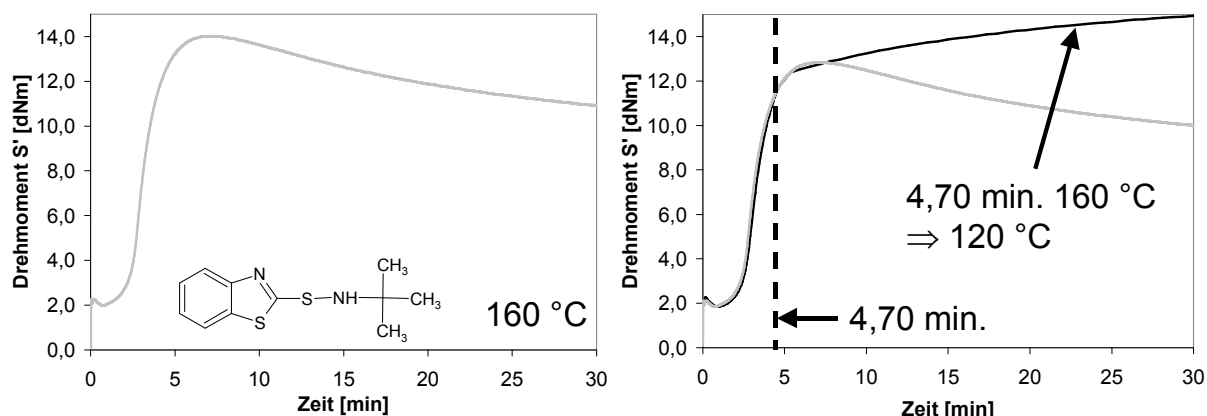


Abbildung 5-27: Vernetzungsisotherme der Mischung aus Tabelle 5-8 bei 160 °C (links) und im Vergleich dazu anisotherme Vulkanisation mit 160 °C über 4,70 min mit anschließendem Absenken der Temperatur auf 120 °C (rechts)

Auf die molaren Angaben zur Konzentration der einzelnen Komponenten in der Mischung wird in diesem Fall verzichtet, da die Dichte des Füllstoffs in der Mischung nur geschätzt werden kann (Inklusions- und Exklusionseffekte). Es ist in Abbildung 5-27 sehr deutlich zu sehen, dass hier über die anisotherme Vulkanisation enorme Effekte in Bezug auf die Netzknotenausbeute erzielt werden können. Noch interessanter ist jedoch der Vergleich dieser anisothermen Vulkanisation mit einer isothermen Vernetzung bei 120 °C:

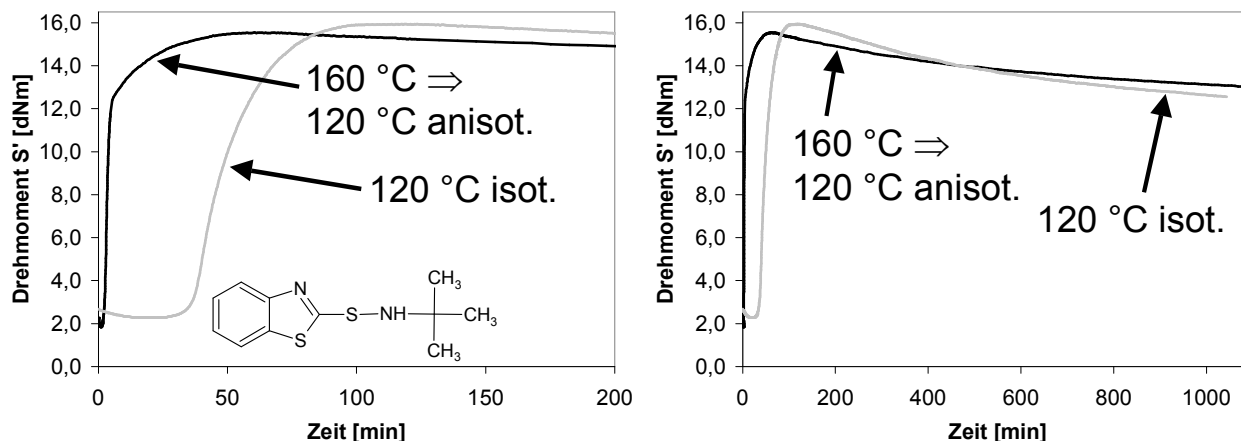


Abbildung 5-28: Vergleich der anisothermen Vernetzung aus Abbildung 5-27 mit einer isothermen Vernetzung bei 120 °C der gleichen Mischung

Das maximale Vernetzungsniveau der anisothermen Vulkanisation liegt zwar geringfügig tiefer, bei langer Vulkanisationsdauer ist die Reversionsanfälligkeit hingegen geringer. Dieser Effekt ist auf die geringere Reaktivität der bei 160 °C gebildeten kürzeren Schwefelbrücken zurückzuführen. Ein solches Heizverfahren kann also besonders dann Sinn machen, wenn sehr dickwandige Artikel wie Schiffskupplungen über viele Stunden vulkanisiert werden müssen. Die äußeren Lagen könnten durch einen verhältnismäßig kurzen „Temperaturschock“, d. h. das Anfahren der Vulkanisation mit hoher Temperatur, reversionsstabiler gemacht werden. Während der über lange Zeiträume laufenden Ausvulkanisation bei niedrigerer Temperatur in der das Innere eines solchen Formteils vernetzt wird, wären die Außenlagen anschließend einer geringeren Neigung zu Reversion unterworfen.

5.4.5 Betrachtung zur Temperaturabhängigkeit der Netzknotenausbeute

Die Begründung „kürzere Schwefelbrücken“ für die höhere Ausbeute an Netzknoten in der anisothermen Vulkanisation kollidiert mit dem bekannte Phänomen der sinkenden Netzknotenausbeute mit steigender Vulkanisationstemperatur in der isothermen Vulkanisation. Eine gängige Begründung für die sinkende Effektivität der Schwefelvulkanisation mit steigender Vulkanisationstemperatur ist stets ein höheres Potential des Systems zu unerwünschten Nebenreaktionen bei hohen Temperaturen, d. h. eine sehr starke Temperaturabhängigkeit oder Aktivierungsenergie von vernetzungsinaktiven Nebenreaktionen (z. B. kinetisches Schema in [107]). Wie bereits in mehreren Arbeiten unabhängig voneinander nachgewiesen werden konnte (Kapitel 4.4, S. 69), ist ein Hauptprodukt des Beschleunigerzerfalls freies MBT. Neben den aus der Literatur bekannten Mechanismen zur Reversion (Kapitel 4.6, S.

81), sollte auch ein entsprechend dem in Kapitel 4.3 ab S. 67 genannten Mechanismus der Thiol-Disulfid-Austauschreaktion ablaufender Abbau von Netzbrücken möglich sein. Freie Thiole wie MBT oder deren Thiolate reagieren mit einer Netzbrücke und bilden eine Pendent-Group.

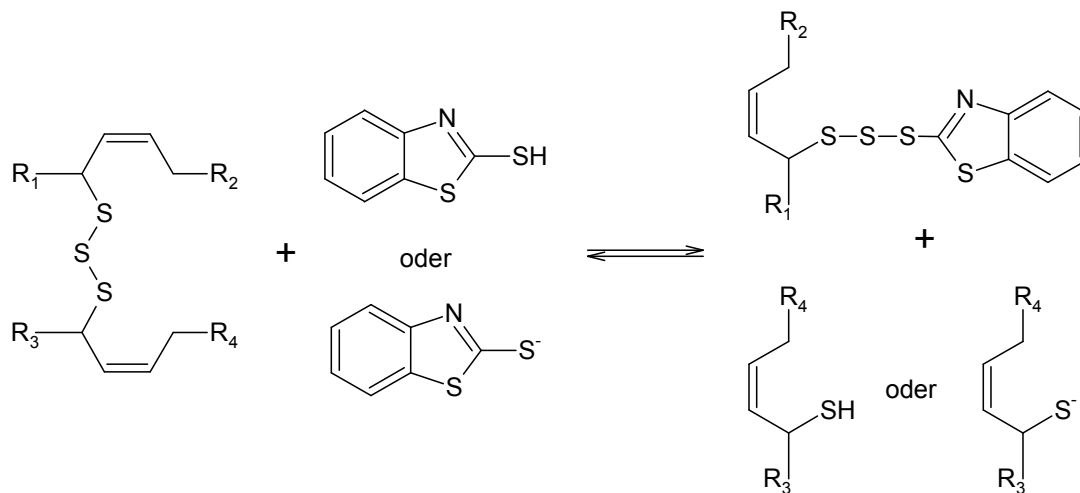


Abbildung 5-29: Abbau von Netzknuten durch Reaktion mit einem Thiol oder Thiolat am Beispiel des aromatischen Thiols MBT

Das Gleichgewicht der Reaktion in Abbildung 5-29 liegt auf der linken Seite, da MBT aufgrund seiner Acidität die bevorzugte Abgangsgruppe ist. Ist ein großer Überschuss an MBT vorhanden, sollte sich das Gleichgewicht entsprechend dem MWG nach rechts verschieben. Es entstehen auf diese Weise neue Pendent-Groups, die als Quelle neuer Netzbrücken dienen können. Ist die Schwefelbrücke der Pendent-Group wie im dargestellten Fall sehr kurz, ist die Reaktivität deutlich herabgesetzt und die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer neuen Netzbrücke mit einem anderen Polymermolekül in Allylposition oder einem polymergebundenen (Polythio-) Thiol mit oder ohne Einwirkung von freiem Amin vermindert. Ist zudem kein freier Schwefel mehr vorhanden der insertiert werden könnte, kann die Pendent-Group vernetzungsinaktiv werden. Für die Gleichgewichtslage in Abbildung 5-29 muss zudem berücksichtigt werden, dass die Beweglichkeit polymergebundener Spezies deutlich eingeschränkter als die eines frei vorliegenden Beschleuniger-moleküls ist. Für eine Thiol-Disulfid-Austauschreaktion die von einer Pendent-Group wie in Abbildung 5-29 oder Gruppen mit noch kürzerer Schwefelbrücke wieder zu einer Netzbrücke führt, muss zunächst eine polymergebundene Thiol- oder Thiolat-Funktion in die unmittelbare Nähe der betrachteten Mercaptobenzothiazolyl-Gruppe diffundieren. Neben der mangelnden Beweglichkeit der polymergebundenen vernetzungsaktiven Gruppen werden zusätzlich starke sterische Hinderungen in der Reaktion zweier polymergebundener Spezies miteinander die Bildung eines Übergangszustandes behindern. Die direkte Reaktion einer monosulfidischen Pendent-Group mit einem benachbarten Polymersegment in Allylposition (Abbildung

5-30) sollte wegen mangelnder Reaktivität bzw. zu großer Stabilität der Schwefelbrücke unwahrscheinlich sein.

Über die Bildung solcher monosulfidischer Pendent-Groups würde einer Mischung

- Schwefel entzogen werden, der für die Bildung weiterer Netzbrücken nicht mehr zur Verfügung steht,
- das Beschleunigerfragment entzogen, so dass es ebenfalls für die Bildung weiterer Netzknotten nicht mehr zur Verfügung steht.

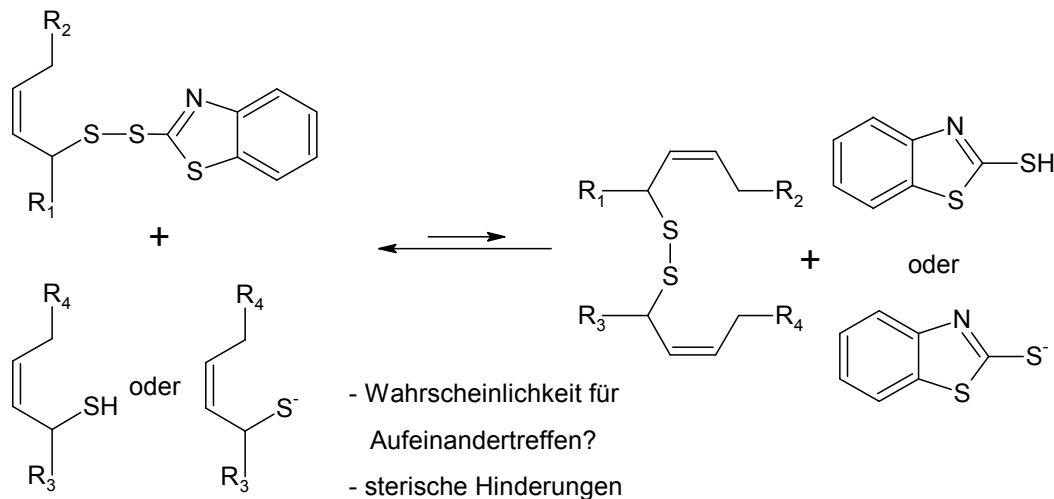


Abbildung 5-30: Einschränkungen für die Reaktion einer monosulfidisch gebundenen Pendent-Group mit einem polymergebundenen Thiol

Neben der Bildung von Pendent-Groups mit kurzen Schwefelbrücken aus der Reaktion von Netzknotten mit MBT (Abbildung 5-29), besteht grundsätzlich auch die Möglichkeit einer Desulfurierung von Pendent-Groups unter Erhalt des polymergebundenen Beschleunigerfragments. Beide Reaktionswege zur Bildung von monosulfidischen Pendent-Groups, sowohl Desulfurierung als auch Austauschreaktion, sollten

- mit der Temperatur, der Vulkanisationszeit und der Konzentration an MBT zunehmend beschränkt werden,
- sich daher besonders in Mischungen bemerkbar machen, die viel Beschleuniger (\equiv Schwefelakzeptor) und wenig freien Schwefel enthalten, so dass bereits die intermediär gebildeten Beschleunigerpolysulfide und Pendent-Groups nur über kurze Schwefelbrücken verfügen,
- das Vernetzungsmaximum bei isotherm 180 °C gegenüber isotherm 140 °C deutlich senken, da bei der hohen Temperatur bevorzugt kurze Schwefelbrücken gebildet werden.

Als Beispiel für die Auswirkungen in Mischungen mit unterschiedlichem Beschleuniger- aber gleichem Schwefelgehalt, können die Ergebnisse der

isothermen Vulkanisation aus Kapitel 5.2 herangezogen werden. Der Vergleich der Vernetzungsmaxima bei 140 °C und 180 °C dieser Mischungen deckt sich mit den Erwartungen aus der oben formulierten These. Die Mischung mit dem höchsten Beschleunigergehalt zeigt den größten Rückgang im Vernetzungsmaximum bei 180 °C im Vergleich zu dem bei 140 °C erreichten Wert. Die hier nicht explizit dargestellte Abhängigkeit zwischen Differenz der Vernetzungsmaxima in Abhängigkeit von der CBS-Konzentration der Mischungen ist linear.

Tabelle 5-9: Einfluss der CBS-Einwaage auf die Temperaturabhängigkeit des Vernetzungsmaximums

Mischung / Komponente	1	2	3
VSL 2525-0	100,00	100,00	100,00
ZnO	2,50	2,50	2,50
Stearinsäure	1,00	1,00	1,00
S ₈	0,68	0,68	0,68
CBS	1,00	2,50	6,00
S'max(140 °C)	6,67	8,92	10,46
S'max(180 °C)	6,00	8,09	9,23
S'max Differenz	0,67	0,83	1,23

Dieses Ergebnis wäre über die einfache Annahme von zu Reversion führenden Nebenreaktion nicht plausibel zu erklären, da diese durch die besonders kurzen Schwefelbrücken bei hohem Beschleunigergehalt eigentlich verhindert werden sollten.

Als zusätzlicher Aspekt der sich auf die Messergebnisse der Vernetzungsdichte auswirken kann, ist die Veränderung der Polymerstruktur durch die Pendent-Groups zu beachten. Eine große Anzahl von an das Polymer addierten, voluminösen Mercaptobenzothiazolyl-Gruppen würde die Flexibilität der Polymerketten verändern. Dieser Einfluss wäre ähnlich dem der Styrol-Segmente in SBR gegenüber dem reinen BR. Der Beitrag der einfangbaren physikalischen Verhakungen zur Gesamtvernetzung und damit auch die maximal erreichbare Netzbogendichte würden herabgesetzt. Signifikante Einflüsse auf das Messergebnis sind jedoch erst bei hohen Beschleunigerkonzentrationen zu erwarten (z. B. Mischung 3). Bei der Diskussion eines solchen Effektes muss zudem berücksichtigt werden, dass bei

niedrigeren Vernetzungstemperaturen die in geringerer Konzentration entstehenden polysulfidisch gebundenen Mercaptobenzothiazolyl-Gruppen das Messergebnis tendenziell ebenso beeinflussen sollten, so dass die Temperaturabhängigkeit des Effektes nicht geklärt werden kann.

Als Fazit dieser Untersuchung kann unabhängig von dieser Überlegung jedoch konstatiert werden, dass für die starke Abnahme der maximalen Netzbogendichte mit steigender Temperatur (isotherme Vulkanisation) neben den klassischen Abbaumechanismen für Schwefelbrücken auch die Bildung von inaktiven Pendent-Groups mit kurzer Schwefelbrücke eine Rolle spielen sollte.

5.5. Versuch einer Interpretation des Einflusses der Benzothiazolsulfenamide auf die Inkubationsphase

Wie im einführenden Kapitel 4.4 ab S. 69 beschrieben, ist die Reaktivität von Benzothiazolsulfenamiden in Bezug auf die Dauer der Inkubationsphase und der Vernetzungsgeschwindigkeit unterschiedlich und von bestimmten Faktoren abhängig:

- Polarität der S-N - Bindung,
- sterischer Anspruch der Amingruppe,
- Basizität der Amingruppe.

Als Beispiel für die daraus resultierenden Unterschiede in der Vernetzungsgeschwindigkeit ist in Abbildung 5-31 der Vernetzungsverlauf mit den Benzothiazolsulfenamiden CBS, TBBS und DCBS im Vergleich mit MBTS in äquimolarer Dosierung in VSL 2525-0 wiedergegeben. Diese vier Beschleuniger wurden im Rahmen dieser Arbeit auch in anderen Polymeren getestet. Dabei unterscheiden sich beim Vergleich verschiedener Polymerer rein quantitativ die Zahlenwerte für Inkubationsphase und Vernetzungsgeschwindigkeit zum Teil deutlich. Qualitativ bleibt die Reihung der Beschleuniger bezüglich Inkubationsphase, Effizienz und Vernetzungsgeschwindigkeit jedoch über alle verwendeten Standardpolymere erhalten. Aus Untersuchungen des Zerfalls der Beschleuniger in Lösung bzw. in Mischungen (vgl. Kapitel 4.4 ab S. 69) ist bekannt, dass die Dauer der Inkubationsphase mit der Geschwindigkeit des Beschleunigerzerfalls in Zusammenhang steht. Im Falle von DCBS hingegen, dem langsamsten Beschleuniger dieser Reihe, kann der Beschleuniger noch während der bereits stattfindenden Vernetzung detektiert werden [101].

Tabelle 5-10: Vergleichsrezepturen auf Basis von Benzothiazolsulfenamiden

Mischung / Komponente	CBS [phr]	TBBS [phr]	MBTS [phr]	DCBS [phr]	Konzentration [mmol/ 100 cm ³]
VSL 2525-0	100,00	100,00	100,00	100,00	
ZnO	2,50	2,50	2,50	2,50	28,6
Stearinsäure	1,00	1,00	1,00	1,00	3,3
S ₈	1,70	1,70	1,70	1,70	6,2
CBS	2,50	-	-	-	8,8
TBBS	-	2,25	-	-	8,8
MBTS	-	-	1,57	-	4,4
DCBS	-	-	-	3,28	8,8

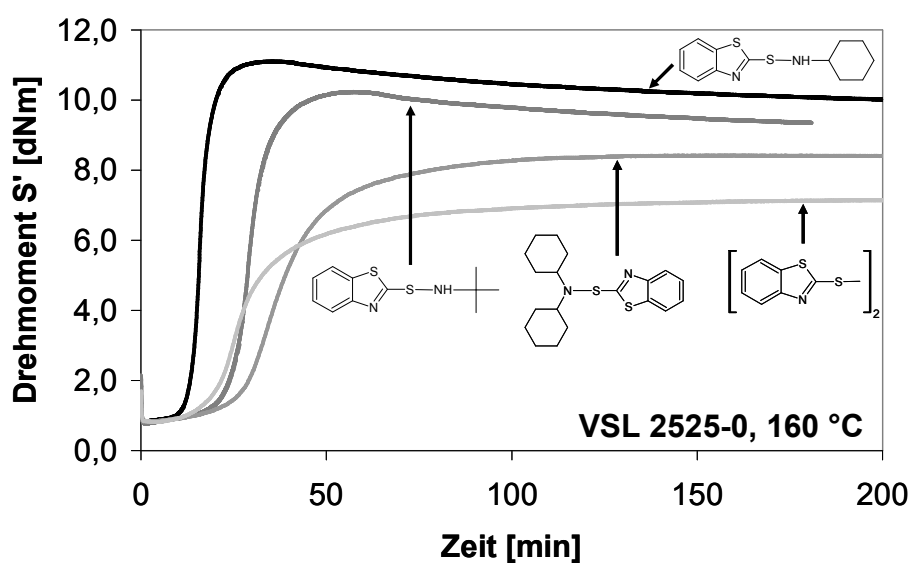


Abbildung 5-31: Vergleich der Vernetzung von VSL 2525-0 mit äquimolaren Dosierungen verschiedener Benzothiazolsulfenamide (MBTS in äquimolarer Dosierung bezogen auf die Konzentration an Mercaptobenzothiazolyl-Gruppen); Rezepturen entsprechend Tabelle 5-10

Warum hat der Beschleunigerzerfall so maßgeblichen Einfluss auf die Inkubationsphase? Zur Beantwortung dieser Frage zwei grundlegende Überlegungen auf Basis der bis hierher entwickelten Modellvorstellung.

1. Wenn der Beschleunigerzerfall aufgrund sterischer Behinderungen beim nucleophilen Angriff auf das Beschleunigermolekül langsamer abläuft, steht länger unersetzter Beschleuniger für die Rückreaktion von Netzbrücken zu Pendent-Groups zur Verfügung. Auch eine einmal gebildete Netzbrücke wird langsamer mit noch vorhandenem DCBS reagieren. Die Folge sollte eine weniger ausgeprägte Inkubationsphase sein. Wie das Beispiel in Abbildung 5-31 zeigt, ist der Anstieg der Vernetzungsisothermen in der Inkubationsphase jedoch für alle Beschleuniger gleich. Zudem muss berücksichtigt werden, dass in geringerem Umfang zerfallener Beschleuniger gleichbedeutend ist mit einer geringeren Menge an Schwefelakzeptoren in der Mischung. Der Schwefel verteilt sich auf eine geringere Anzahl Moleküle, bzw. Molekülbruchstücke, die im Gegenzug höher sulfuriert und damit reaktiver sind. Die Rückreaktion von gebildeten Netzbrücken mit freiem Beschleuniger zu einer Pendent-Group kann daher das Ergebnis alleine nicht erklären.
2. Es ist davon auszugehen, dass die Verteilung des Schwefels auf die vorhandenen Schwefelakzeptoren eine Gleichgewichtsreaktion ist. Sie ist daher abhängig von der Konzentration der Moleküle. Die mittlere Länge der Schwefelbrücken ist zudem abhängig von der Temperatur. Wenn der Beschleunigerzerfall langsamer abläuft, treten über einen längeren Zeitraum hinweg stetig neue Schwefelakzeptoren in das sich durch Austauschreaktionen ausbildende thermodynamische Gleichgewicht der Schwefelverteilung ein. Das Gleichgewicht muss sich daher ständig neu bilden. Die ablaufenden Reaktionen sind, wie das Vorhandensein einer Inkubationsphase belegt, zunächst schneller als die Netzbrückenbildung. Erst wenn die weitere Neubildung von Schwefelakzeptoren eine bestimmte Geschwindigkeit unterschreitet, wird die Vernetzung starten. Da der Zerfall des DCBS deutlich langsamer verläuft als der von sterisch weniger behinderten Sulfenamiden, ist die Neigung zur Netzbrückenbildung bereits gebildeter vernetzungsaktiver Intermediate schließlich zu groß. Die Vernetzung beginnt, obwohl noch freier Beschleuniger in der Mischung vorhanden ist. Die Folge ist eine geringere Vulkanisationsgeschwindigkeit mit DCBS, da zum einen weniger Intermediate gebildet werden konnten und zum anderen weiterhin Schwefelakzeptoren durch den Zerfall von DCBS in das Reaktionsgleichgewicht eintreten.

Diese theoretischen Annahmen werden durch die geringere Effizienz der Vernetzung mit DCBS im Vergleich zu CBS untermauert. Der Schwefel verteilt sich auf weniger

thiophile Strukturen, die dafür höher sulfuriert sind. Es bilden sich weniger Netzknoten mit einer im Mittel längeren Schwefelbrücke. Dies wird durch experimentelle Untersuchungen mit Hilfe des Thiol-Amin-Abbaus an entsprechenden Vulkanisaten bestätigt [101,104].

5.6. Einfluss der Polymerstruktur von BR- und SBR-Typen auf die Vernetzung

Unter diesem Titel sind Versuche mit Polymeren zusammengefasst, deren Rückgrat sich aus unterschiedlichen Massenanteilen an 1,4- und 1,2-Butadieneinheiten, sowie Styroleinheiten zusammensetzt. Die Styroleinheiten sind nicht vernetzungsaktiv und behindern aus sterischen Gründen die Vernetzung in ihrer unmittelbaren Umgebung [43,150,159]. Sowohl Styrol- als auch 1,2-Butadieneinheiten in den Makromolekülen erhöhen den Kettenquerschnitt und die Kettensteifigkeit. Die Beweglichkeit einzelner Segmente bzw. das freie Volumen im Polymer wird bei konstanter Referenztemperatur mit steigendem Gehalt an Styrol- oder 1,2-Butadieneinheiten geringer, was sich entsprechend auch in einem Anstieg der Glas temperatur bemerkbar macht. Daneben wird durch eine höhere Konzentration dieser Segmente der Plateaumodul G_N^0 gesenkt, der ein Maß für die Konzentration der physikalischen Verhakungen des Polymers ist [160]. Damit einhergehend sinkt die Anzahl der durch die chemische Vernetzung einfangbaren physikalischen Verschlaufungen der Polymerschmelze (vgl. Kapitel 3.2, S. 62). Beim Betrachten der Ergebnisse im folgenden Abschnitt sollte daher stets in Erinnerung bleiben, dass eine geringere maximale Netzbogendichte bei gleichzeitig höherer Konzentration an 1,2-Butadien- oder Styroleinheiten im Polymer nicht zwingend auf eine geringere Vernetzungseffizienz zurückzuführen ist.

5.6.1 Einfluss der Polymerstruktur auf die Vernetzung mit MBT und MBTS

Die für diesen Vergleich verwandten Rezepturen basieren auf der Zusammensetzung der CBS-Rezeptur aus Tabelle 3-1 (S. 24). Die Dosierung an MBT und MBTS entspricht in ihrer Konzentration an Mercaptobenzothiazolyl-Gruppen daher exakt dieser Mischung. Im direkten Vergleich zwischen MBT und MBTS macht sich eine starke Abhängigkeit der Vernetzungsgeschwindigkeit von der Kombination Polymer/ Beschleuniger bemerkbar.

Tabelle 5-11: Vergleichsrezepturen für die Untersuchung des Einflusses der Polymerstruktur auf die Vernetzung mit MBT und MBTS

Mischung / Komponente	MBT [phr]	MBTS [phr]	Konzentration [mmol/ 100 cm ³]
Polymer	100,00	100,00	
ZnO	2,50	2,50	28,6
Stearinsäure	1,00	1,00	3,3
S ₈	1,70	1,70	6,2
MBT	1,58	-	8,8
MBTS	-	1,57	4,4

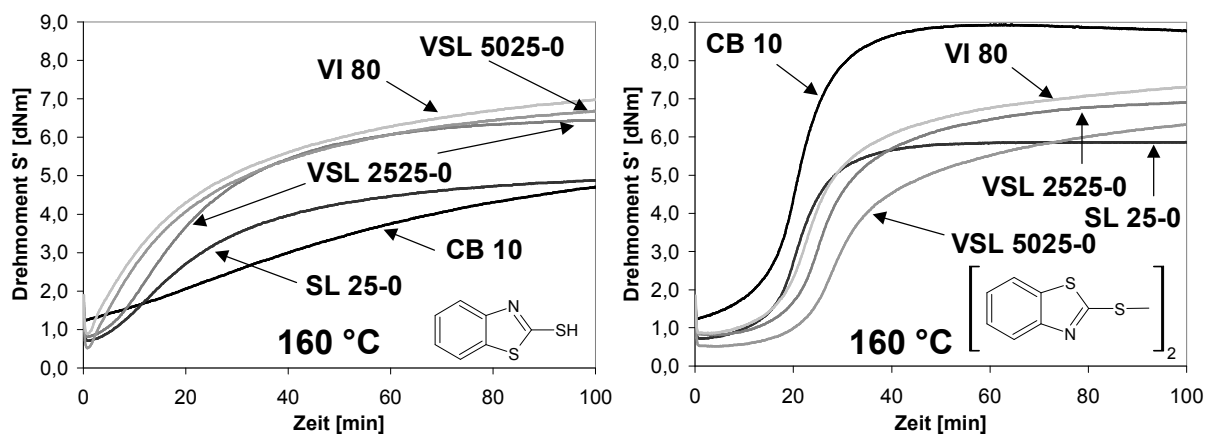


Abbildung 5-32: Vergleich der Vernetzung der Polymeren mit MBT (links) und MBTS (rechts) bei 160 °C; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-11

Während mit MBT die Vernetzung von cis-1,4-BR (CB 10) am langsamsten und sehr ineffizient abläuft, drehen sich die Verhältnisse bei Verwendung von MBTS um. Die wesentlichen, auch für andere Vernetzungstemperaturen gültigen, Punkte sind:

- Je höher der Anteil der 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten im Polymer, desto schneller und effizienter die Vernetzung mit MBT,
- je höher der Anteil der 1,4-verknüpften Butadien-Einheiten im Polymer, desto kürzer die Inkubationsphase und höher die Vernetzungsgeschwindigkeit bei Verwendung von MBTS.

Um die deutlichen Unterschiede zwischen den beiden Extremfällen cis-1,4-BR (CB 10) und 1,2-BR (VI 80) zu verdeutlichen, sind die entsprechenden Vernetzungsisothermen in den folgenden Abbildungen nochmals gemeinsam aufgetragen.

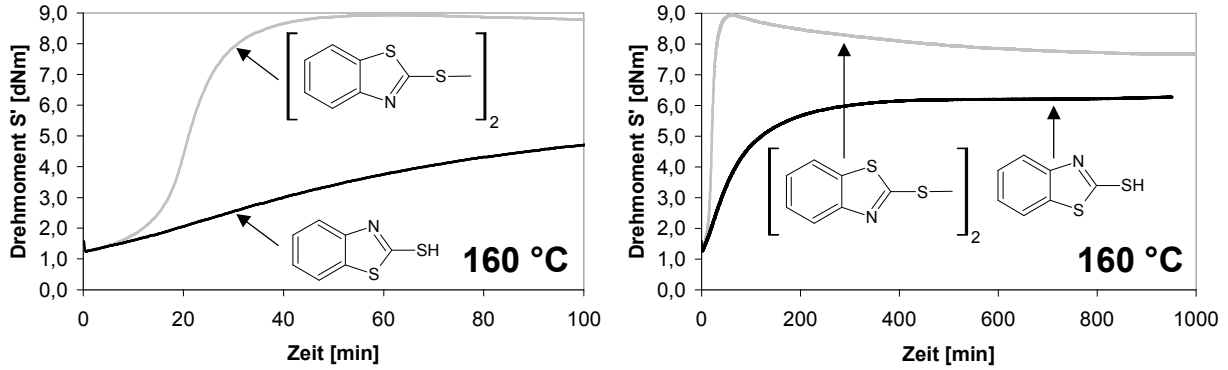


Abbildung 5-33: Vernetzung von cis-1,4-BR (CB 10) mit MBT und MBTS bei 160 °C ; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-11

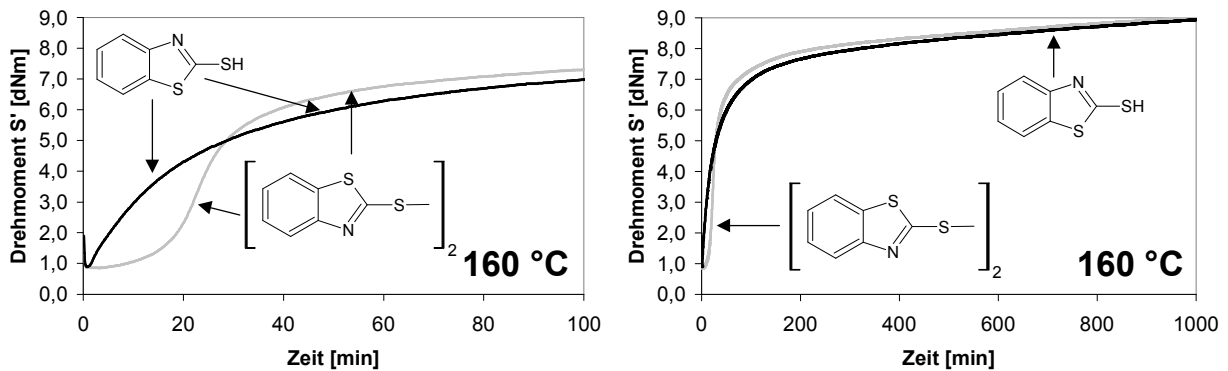


Abbildung 5-34: Vernetzung von 1,2-BR (VI 80) mit MBT und MBTS bei 160 °C ; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-11

Dabei wird folgendes deutlich: Während sich im Falle von cis-1,4-BR die Vernetzungsisothermen der beiden Beschleuniger erheblich in den drei wichtigen Parametern Inkubation, Geschwindigkeit und Ausbeute unterscheiden, ist dies bei 1,2-BR nicht der Fall. Hier unterscheiden sich die Verläufe lediglich in der Inkubationsphase und der darauf folgenden schnellen Vernetzung innerhalb der ersten ca. 40 min. Im weiteren Verlauf mit ‚Marching Modulus‘ sind Ausbeute und Vernetzungsgeschwindigkeit in Anwesenheit beider Beschleuniger gleich. In der kinetischen Auswertung der Vernetzungsisothermen sind die Unterschiede ebenso offensichtlich:

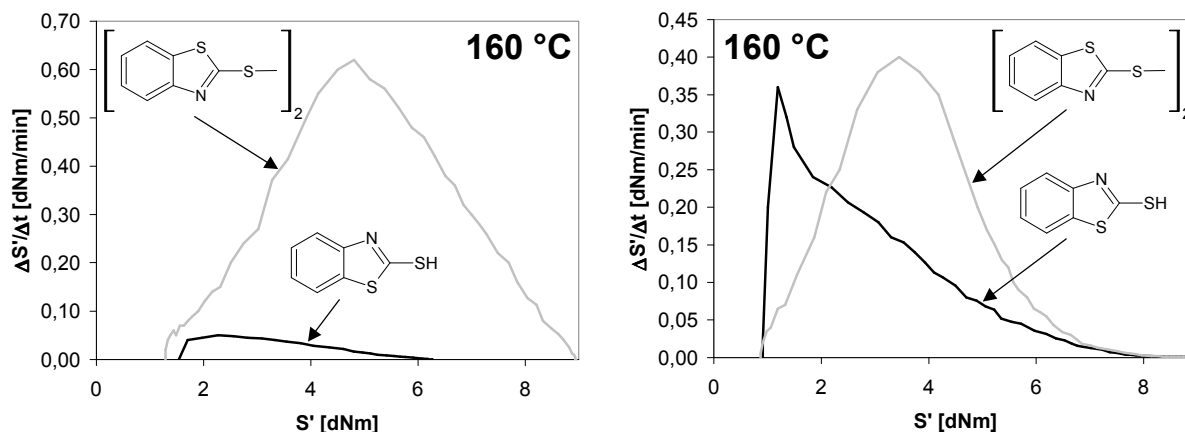


Abbildung 5-35: Kinetische Auswertung der Vernetzung mit MBT bzw. MBTS von cis-1,4-BR (links) und 1,2-BR (rechts) bei 160 °C; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-11

Bei Verwendung von 1,2-BR erreicht die maximale Vernetzungsgeschwindigkeit mit beiden Beschleunigern ungefähr den gleichen Wert. Ab einem Drehmomentwert von ca. 6,8 dNm ist der Verlauf der Vernetzungsgeschwindigkeit beider Isothermen gleich. Derselbe Vergleich in cis-1,4-BR zeigt keinerlei Gemeinsamkeiten zwischen den Vernetzungsisothermen von MBT und MBTS. Die Vernetzung scheint trotz äquimolarer Dosierung der Mercaptobenzothiazolyl-Gruppen in beiden Rezepturen völlig anderen Gesetzmäßigkeiten zu unterliegen.

5.6.1.1 Interpretation der Polymerstrukturabhängigkeit in der Vernetzung mit MBT und MBTS

Gemäß umfangreichen Untersuchungen mit Modellsubstanzen [114,117,118,161, 162] ist der wesentliche Unterschied in der Vernetzung mit Schwefel und MBT bzw. MBTS die Bildung der vernetzungsaktiven Vorstufen. Während in Anwesenheit von MBTS während der Inkubationsphase stets Pendent-Groups nachgewiesen werden können, ist dies bei Verwendung von MBT nicht der Fall. Es wird davon ausgegangen, dass MBT mit Schwefel Polysulfanylbenzothiazole (Abbildung 5-36) bildet, die bisher jedoch nicht nachgewiesen werden konnten. Die geringe Stabilität solcher Verbindungen scheint einen Nachweis über HPLC unmöglich zu machen. Eine Erklärung dafür wäre, dass während der Extraktion der Mischungen bei Raum- oder höherer Temperatur der S_8 -Ring die stabilste Schwefelmodifikation ist (vgl. Kapitel 4.1, S. 65), so dass dieser aus den reaktiven, offenkettigen Strukturen zurückgebildet wird. Über die Polysulfanylbenzothiazole wird gemäß dieser Theorie die Polymerkette sulfuriert.

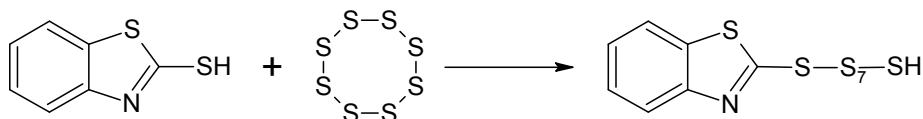


Abbildung 5-36: Bildung von Polysulfanylbenzothiazolen aus Schwefel und MBT [152]

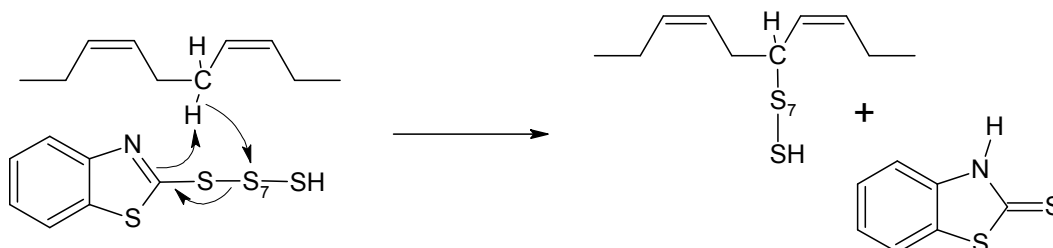


Abbildung 5-37: Bildung von Hydropolysulfid-Gruppen am Polymer aus Polysulfanylbenzothiazol [161]

Daneben wird auch die Bildung des als in Anwesenheit von freiem Schwefel als sulfurierendes Agens (Kapitel 4.5, S. 78) bekannten ZMBT aus ZnO und MBT während des Mischvorgangs [162,163] zur Entstehung von Hydro(poly)sulfiden an den Polymerketten beitragen. Hydropolysulfide, wie sie in Abbildung 5-37 dargestellt sind, dürften keine lange Lebensdauer haben. In anschließenden Sulfurierungs- und Desulfurierungsreaktionen über ZMBT und/ oder den Thiothionyl-Zustand kann es, wie in Kapitel 4.5 ab S. 78 beschrieben, stets zu einer 1,2-Verschiebung der Doppelbindung kommen. Sollte der Fünfring aus Abbildung 4-14 (S. 83) das Hauptprodukt der Reversion von Netzbrücken in BR sein, ergäbe sich daraus zwangsläufig die geringere Tendenz zur Reversion von Polymeren mit einer großen Anzahl von 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten.

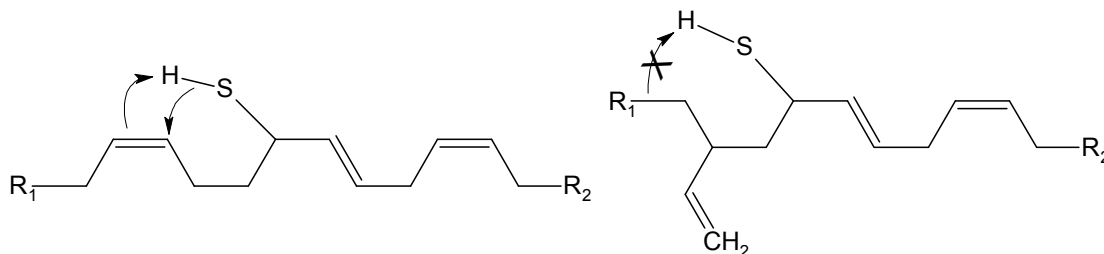


Abbildung 5-38: Möglichkeit der Reaktion eines Hydrosulfids mit der Doppelbindung einer benachbarten cis-1,4-Einheit (links), bzw. Verhinderung dieser Reaktion durch eine 1,2-verknüpfte Butadien-Einheit

Ausgangspunkt dieser Überlegung ist eine Thiyl-Gruppe in Allylposition einer 1,4-Einheit nach bereits erfolgter 1,2-Verschiebung der Doppelbindung. Ist die

Thiothionylform stark behindern sollten. Bei der späteren Bildung einer Netzbrücke über die Reaktion der Pendent-Group mit einem polymergebundenen Thiol würde schließlich MBT freigesetzt. Dieses wird auch in den Folgereaktionen nicht verbraucht. Die Zusammensetzung des MBTS-Systems gleiche sich so mit der Umsetzung von MBTS zu MBT dem reinen MBT-System immer stärker an. Die Vernetzung sollte nach vollständiger Umsetzung von MBTS zu MBT mit der gleichen Geschwindigkeit in beiden Systemen voran schreiten. Dies ist in Abwesenheit der in Abbildung 5-38 beschriebenen Nebenreaktion auch tatsächlich der Fall. Die Rheometerisothermen in 1,2-BR verlaufen nahezu deckungsgleich (Abbildung 5-34). In cis-1,4-BR hingegen fehlt bei Verwendung von MBT der postulierte schützende Effekt durch die Beschleunigergruppierung. Es kommt zu einer Reihe von Nebenreaktionen wie in Abbildung 5-38 dargestellt, die Effizienz der Vernetzung mit MBT ist in cis-1,4-BR daher geringer (Abbildung 5-33).

Zusammenfassend können aus den experimentellen Beobachtung und den angestellten Überlegungen folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Die These, dass die Vernetzung mit MBT und MBTS über unterschiedliche Intermediate verläuft wird durch die Ergebnisse gestützt.
2. Die über eine Schwefelbrücke an das Polymer gebundene Mercaptobenzothiazolyl-Gruppe ist nicht nur eine Netzknotenvorstufe, sondern hat zusätzlich eine Schutzgruppenfunktion gegenüber der intramolekularen Nebenreaktion aus Abbildung 5-38.
3. Die hohe Vernetzungsgeschwindigkeit bei Verwendung von MBTS nach der Inkubationsphase ist ein Indiz dafür, dass Netzbrücken bevorzugt über die Reaktion von polymergebundenen Polysulfiden mit einer polymergebundenen Mercaptobenzothiazolyl-Gruppe gebildet werden. Die Acidität von MBT als freiwerdendem Thiol führt dazu, dass diese Thiol-Disulfid-Austauschreaktion bevorzugt abläuft. Die Bildung einer Netzbrücke über die Reaktion zweier polymergebundener Polysulfane ist langsamer.
4. Die gleiche Vernetzungsdichte trotz unterschiedlichen Vernetzungsverlaufs bei Verwendung von MBT und MBTS in 1,2-BR (Abbildung 5-34) lässt darauf schließen, dass der Schwefelgehalt oder die Länge der bereits gebildeten Netzbrücken in beiden Systemen gleich ist. Dies deutet auf ein thermodynamisch kontrolliertes Gleichgewicht von Länge und Stabilität der Schwefelbrücken hin.

5.6.2 Einfluss von Polymerstruktur und Beschleunigerkonzentration auf die Vernetzung mit CBS

Auch hier können die Einflüsse der 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten im Polymer am besten im direkten Vergleich von cis-1,4-BR (CB 10) und 1,2-BR (VI 80) dargestellt werden. Die in diesen beiden Polymeren vorgefundenen Verhältnisse lassen sich auf die ebenfalls getesteten SBR-Typen in Abhängigkeit von deren Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten übertragen. Die Rezepturen der für diese Untersuchung verwendeten Mischungen entsprechen Tabelle 5-3 (S. 89). Lediglich das Polymer wird ausgetauscht. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 120 °C bis 180 °C.

Bereits auf den ersten Blick lassen sich deutliche Unterschiede zwischen der Vernetzung von cis-1,4-BR und 1,2-BR bei Verwendung des gleichen Vernetzungssystems ausmachen.

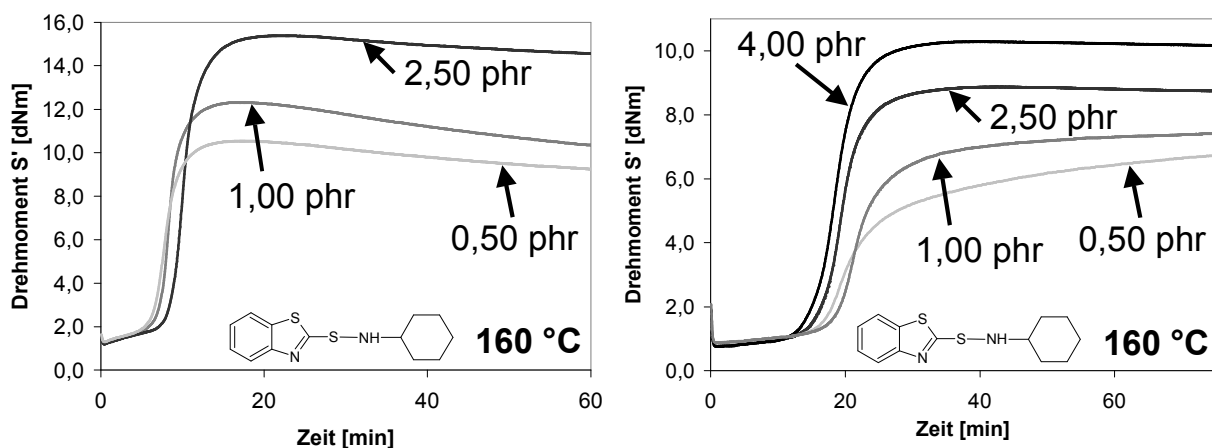


Abbildung 5-41: Vernetzung von cis-1,4-BR (links) und 1,2-BR (rechts) mit den jeweils angegebenen CBS-Dosierungen bei 160 °C; Rezepturen entsprechend Tabelle 5-3, S. 89

1. Die Inkubationsphase bei Verwendung von cis-1,4-BR ist wesentlich kürzer und die Vernetzungsausbeute bei gleicher CBS-Dosierung im Maximum höher. Die scheinbar höhere Vernetzungsausbeute korreliert mit der wesentlich höheren Konzentration an physikalischen Verhakungen im cis-1,4-BR (vgl. Kapitel 3.1.8 ab S. 50).
2. Bei geringer CBS-Dosierung tritt in cis-1,4-BR verstärkt Reversion nach Durchschreiten des Vernetzungsmaximums auf. Die entsprechenden Mischungen auf Basis von 1,2-BR zeigen keinerlei Reversion, sondern eine zweite Vernetzungsphase mit geringerer Geschwindigkeit.

3. Bei hohen CBS-Dosierungen ist der Vernetzungsverlauf ähnlich und Reversion der Vernetzungsdichte tritt unabhängig vom Polymer auf.

Diese systematischen Unterschiede im Vernetzungsverlauf treten im gesamten untersuchten Temperaturbereich zu Tage. Ein interessantes Phänomen ist zudem die Beobachtung, dass die Reversionsanfälligkeit der Mischungen mit der höchsten CBS-Dosierung in 1,2-BR mit sinkender Temperatur zunimmt (Abbildung 5-42, rechts unten). Daneben zeigen sich hier erneut die in Kapitel 5.1.3 (S. 89) bereits andiskutierten Effekte:

1. Eine hohe Beschleunigerdosierung bei hoher Temperatur führt zu einer Verlängerung der Inkubationsphase.
2. Eine hohe Beschleunigerdosierung bei niedriger Temperatur führt zu einer Verkürzung der Inkubationsphase.

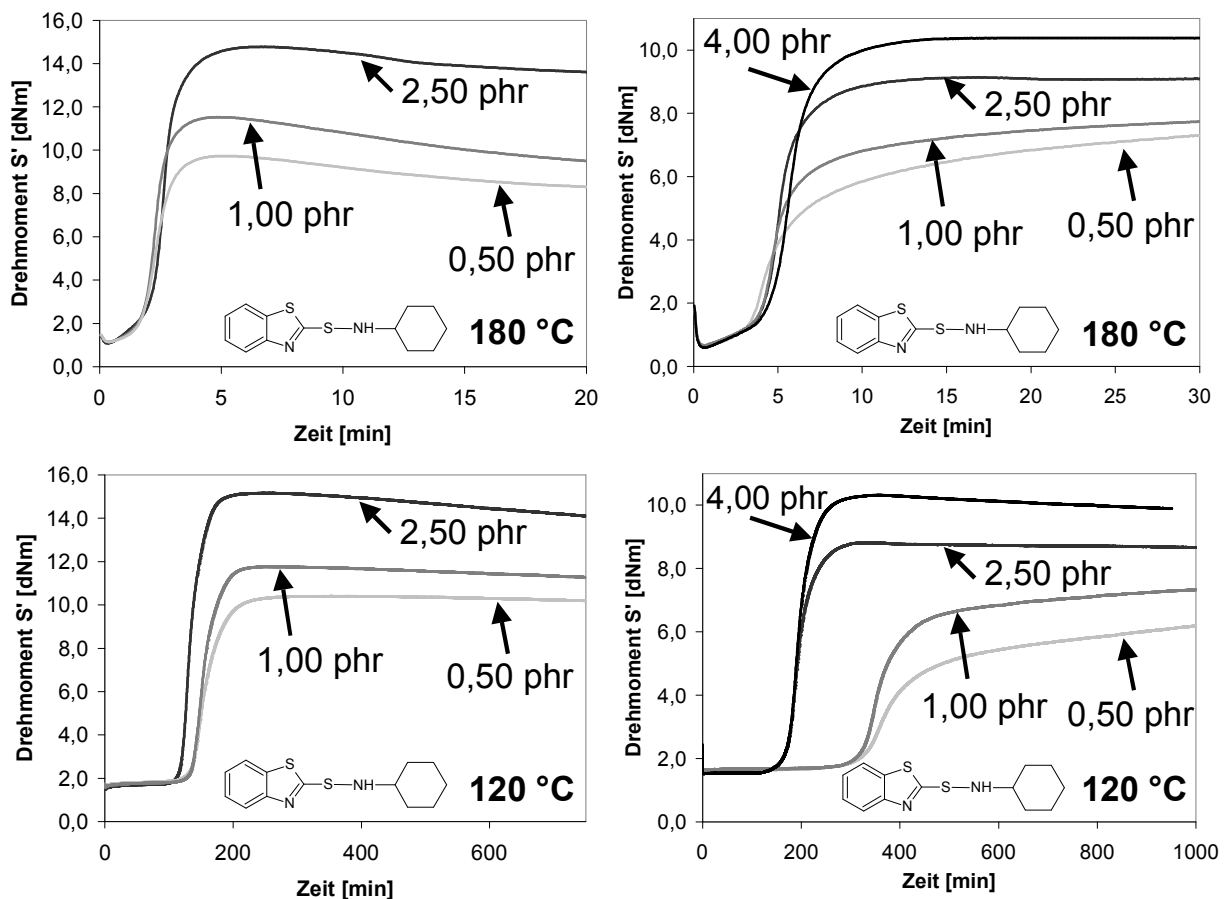


Abbildung 5-42: Vernetzung von cis-1,4-BR (links) und 1,2-BR (rechts) mit verschiedenen CBS - Dosierungen bei jeweils 180 °C (oben) und 120 °C (unten); Rezepturen entsprechend Tabelle 5-3, S. 89

Bezüglich der Dauer der Inkubationsphase ist die Beschleunigerdosierung offenbar in Gruppen einzuteilen. In beiden Polymeren ist die Dauer der Inkubationsphase bei

120 °C mit 0,50 und 1,00 phr CBS zum gleichen Zeitpunkt beendet, während Mischungen mit höherer Beschleunigerdosierung bereits deutlich früher zu vernetzen beginnen. Dabei hat die Dosierung des Beschleunigers auch hier nur geringen Einfluss auf die Steigung im steilen Anstieg der Vernetzungsdichte. Die Unterschiede in der sekundären Vernetzungsphase sind hingegen erheblich. Eine plausible Erklärung dafür kann die strukturabhängige Reversionsanfälligkeit der Polymere liefern. Im vorangehenden Kapitel konnte bereits die starke Abhängigkeit der Vernetzungsausbeute, sowie der Vernetzungsgeschwindigkeit von der Polymerstruktur im Zusammenspiel mit den Beschleunigern MBT bzw. MBTS herausgearbeitet werden. Gleichzeitig ist aus der chemischen Extraktanalytik von Vulkanisaten [101] bekannt, dass ein Hauptprodukt des Zerfalls der Benzothiazolsulfenamide im Vulkanisationsprozess stets MBT ist (vgl. Kapitel 4.4, S. 69). Auf der Basis dieser Ergebnisse kann folgendes Szenario herausgearbeitet werden:

1. Bei sehr geringen Beschleunigerdosierungen wird nur ein Teil des vorhandenen Schwefels durch polysulfidische Intermediate, Pendent-Groups und erste Netzbrücken gebunden.
2. Mit dem Entstehen der Netzknoten aus Pendent-Groups wird MBT freigesetzt. Dieses kann mit dem noch freien Schwefel interagieren und so zu weiterer Vernetzung führen.

Die Ergebnisse aus dem vorangegangenen Kapitel werden hier bestätigt, die Ausbeute der sekundären Vernetzung ist in 1,2-BR (VI 80) hoch. Grund dafür ist die durch die Polymerstruktur unterdrückte Tendenz der als Netzknotenvorstufen zu betrachtenden polymergebundenen Sultane zu vernetzungsinaktiven Nebenreaktionen mit benachbarten Allylprotonen.

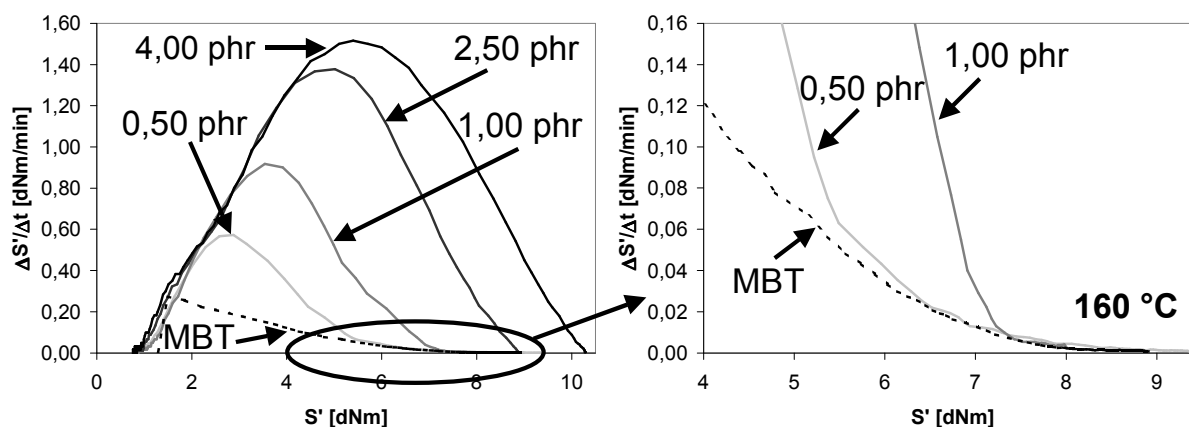


Abbildung 5-43: Kinetische Auswertung der Vernetzung von auf 1,2-BR (VI 80) basierenden Mischungen bei 160 °C unterschiedlichen CBS-Gehalts, sowie einer MBT-Mischung; rechts eine

Ausschnittsvergrößerung; CBS-Rezepturen entsprechend Tabelle 5-3 auf S. 89, MBT-Rezeptur entsprechend Tabelle 5-11, S. 126

Die nach dem steilen Anstieg der Isotherme auftretende langsamere Vernetzungsreaktion bei geringer CBS-Dosierung in Abbildung 5-42 sollte daher auf die MBT-beschleunigten Vernetzungsreaktionen des freien Schwefels zurückzuführen sein. Ein einfacher Vergleich in der kinetischen Analyse mit dem Vernetzungsverhalten der MBT-Mischung aus dem vorigen Kapitel liefert weiteren Aufschluss über die Abläufe. Die Ausschnittsvergrößerung im rechten Teil von Abbildung 5-43 enthüllt, dass sich die Vernetzungsgeschwindigkeit der CBS-Mischungen mit 0,50 bzw. 1,00 phr CBS nach erfolgter schneller, primärer Vernetzung, exakt der einer entsprechenden MBT-Mischung anpasst. Dabei erfolgt die Anpassung an die Vernetzungsgeschwindigkeit der MBT-Mischung in Abhängigkeit von der CBS-Dosierung auf unterschiedlichen Vernetzungsniveaus. In Abhängigkeit vom in der primären Vernetzung verbrauchten Schwefel gleicht sich die Vernetzungsgeschwindigkeit mit CBS damit der Vernetzungsgeschwindigkeit einer identischen Mischung mit MBT als Beschleuniger an. Dieses Bild zieht sich durch alle untersuchten Temperaturen. Es ist ein sehr deutlicher Hinweis darauf, dass sich nach erfolgter CBS-Vernetzung unmittelbar eine MBT-Vernetzung anschließen kann wenn

- noch genügend freier Schwefel vorhanden ist,
- Nebenreaktionen des Schwefels am Polymerrückgrat weitestgehend vermieden werden können.

Wie die bisherigen Ergebnisse gezeigt haben, beeinflusst die Konzentration des freien Schwefels die Vernetzungsgeschwindigkeit nachhaltig. Bei Übereinstimmung von Vernetzungsniveau und Vernetzungsgeschwindigkeit unterschiedlicher Mischungen wie in Abbildung 5-43 rechts, müssen daher sowohl die Konzentration des freien Schwefels als auch die Anzahl der Netzbrücken im System gleich sein. Daraus folgt zunächst, dass auch die in den Netzbrücken gebundene Schwefelmenge in den drei Systemen zu diesem Zeitpunkt gleich sein sollte. Dies wiederum kann nur der Fall sein, wenn die mittlere Schwefelbrückenlänge in den drei Systemen gleich ist. Diese wichtige Erkenntnis bedeutet nichts anderes, als dass auch bei Verwendung von CBS die Netzbrückenlänge in 1,2-BR, aufgrund der durch die Polymerstruktur verhinderten Nebenreaktionen, thermodynamisch kontrolliert ist. Es stellt sich nach entsprechender Reaktionszeit eine stabile Verteilung ein. Dieses Ergebnis erklärt auch den z.B. in Abbildung 5-6 auf S. 90 auftretenden ‚*Marching Modulus*‘ von VSL 2525-0 bei geringer CBS-Konzentration. In diesem Polymer besteht das Rückgrat zu je 25 Gew. % aus Styrol-, sowie den besagten 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten und lediglich zu 50 Gew. % aus 1,4-verknüpften Butadien-Einheiten. Daraus folgt eine geringere Tendenz zu vernetzungsinaktiven

Neben- oder Abbaureaktionen, was wiederum eine zweite Vernetzungsphase über freien Schwefel in Kombination mit MBT ermöglicht. Gleichzeitig macht diese Zuordnung des ‚*Marching Modulus*‘ deutlich, dass die speziell bei niedrigen Vernetzungstemperaturen und hohen Beschleunigerkonzentrationen in 1,2-BR (VI 80) zu beobachtende Reversion wohl nur zu einem geringen Teil auf Abbaureaktionen am Polymerrückgrat zurückzuführen ist (Abbildung 5-42, S. 133). Wesentlich plausibler sind folgende Annahmen:

1. Freier Schwefel ist in den Systemen mit hoher Beschleunigerkonzentration in dieser Phase der Vernetzung keiner mehr vorhanden. Zu diesem Ergebnis kommen auch die in Kapitel 4.4 ab S. 69 zitierten Extraktuntersuchungen.
2. Aufgrund der hohen Beschleunigerkonzentration entsteht im Laufe der Vernetzung viel freies MBT. Gleichzeitig sind bei niedrigen Vernetzungstemperaturen wie 120 °C die Netzbrücken im Wesentlichen polysulfidischer Natur.
3. Durch die schließlich vorhandene, hohe Konzentration an MBT entsteht ein Ungleichgewicht zwischen den als Polysulfiden zu betrachtenden Netzbrücken und dem freien Thiol MBT. Dieses Ungleichgewicht zwischen freiem Thiol und Polysulfid wird zu stärkerer Betonung der Reaktion von freiem Thiol (MBT) mit Polysulfiden (Netzbrücken) zu einem gemischten Polysulfid (Pendent-Group), sowie einem polymergebundenen Sulfan führen. Eine damit zwangsläufig einhergehende Abnahme der Netzknotendichte wird als Reversion in den Vernetzungsisothermen detektiert werden.

So kann die zunächst nicht einsichtige Beobachtung erklärt werden, dass bei Verwendung von 1,2-BR in der ineffizienten Vulkanisation mit niedriger Beschleunigerkonzentration ‚*Marching Modulus*‘ auftritt, während die effiziente Vernetzung mit hoher Beschleunigerdosierung zu Reversion führt.

5.7. Zusammenfassung der Ergebnisse zur beschleunigten Schwefelvernetzung

Die Untersuchung der Konzentrationseinflüsse von Beschleuniger und Schwefel auf die Vernetzung zeigte, dass der Haupteinflussfaktor auf die Messgrößen

- Dauer der Inkubationsphase,
- Vernetzungsgeschwindigkeit,
- Vernetzungsmaximum,

die der Mischung zudosierte Schwefelmenge ist. Zugleich wurde in der Gesamtbetrachtung der Ergebnisse deutlich, dass die dominante Vernetzungsreaktion weder die direkte Reaktion einer Pendent-group mit einem benachbarten Polymermolekül, noch die Disproportionierung zweier Pendent-groups ist. Es scheint

sich vielmehr um die Reaktion zweier polymergebundener Schwefelstrukturen zu handeln, wobei eine Pendent-group beteiligt sein kann, aber nicht sein muss. Dem Gedankengang folgend konnte gezeigt werden, dass die Pendent-group zunächst eher die Funktion einer Schutzgruppe hat. Sie verhindert

- einerseits die vorzeitige Bildung von Netzbrücken,
- andererseits die unerwünschte und vernetzungsinaktive Nebenreaktion von polymergebundenem Schwefel mit einem direkt benachbarten Segment des gleichen Makromoleküls.

Darauf aufbauend ließ sich auch die Steigerung der Vernetzungseffizienz durch die Zugabe von Benzothiazolsulfenamiden, sowie die damit verbundene ausgeprägte Inkubationsphase erklären: Solange freier Beschleuniger vorhanden ist, der ausreichend schnell mit polymergebundenen Polysulfiden reagiert und dabei eine Pendent-group bildet, wird es nur in geringem Umfang zu Vernetzung kommen. Erst wenn der freie Beschleuniger abreagiert ist, kann die Vernetzung einsetzen.

Neben der Betrachtung dieser ganz grundsätzlichen Aspekte des Ablaufs einer Vulkanisation mit Benzothiazolsulfenamiden konnte zudem gezeigt werden, dass

- die Stabilität von Schwefelbrücken stark temperaturabhängig ist,
- die Temperatur bereits in der Inkubationsphase einen Einfluss auf die mittlere Länge der gebildeten Schwefelstrukturen hat.

Zudem scheinen sich für lange Versuchszeiten ein thermodynamisches Gleichgewicht nicht nur der mittleren Anzahl der Schwefelatome in den Netzbrücken, sondern auch der Anzahl der gebildeten Schwefelnetzbrücken insgesamt auszubilden. Voraussetzung dafür ist zum einen ein Polymer, das aufgrund seiner Struktur nicht zu den oben genannten vernetzungsinaktiven Nebenreaktionen neigt, sowie zum anderen eine geringe bis mittlere Menge an eingesetztem Benzothiazolsulfenamid. Wird eine große Menge des genannten Beschleunigers verwendet, wird der Schwefel sehr effizient verteilt und die mittlere Schwefelbrücke so kurz bzw. stabil, dass die thermodynamisch kontrollierte Einstellung einer mittleren Schwefelbrückenlänge nicht mehr möglich ist.

Mit den Unterschieden im Verlauf der Vernetzung bei Verwendung von MBT und MBTS wurde ein weiterer Teilaspekt der Benzothiazol beschleunigten Schwefelvernetzung untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die These, dass bei Verwendung von MBTS Pendent-groups gebildet werden, während dies bei MBT nicht der Fall zu sein scheint. Beweis dafür war, zunächst die fehlende Inkubationsphase bei Verwendung von MBT. Daneben ist die Vernetzung von Elastomeren mit einer hohen Konzentration an Doppelbindungen in der Hauptkette durch MBT außerordentlich ineffektiv. Hier treten wegen des Fehlens der Pendent-groups die oben beschriebenen intramolekularen Cyclisierungs- bzw. Nebenreaktionen auf.

Betrachtet wurden zudem die Einflüsse unterschiedlicher Amidgruppen am Mercaptobenzothiazol, sowie der Einfluss von freiem MBT als Funktion der Temperatur. Dabei zeigen Vulkanisate, die eine große Menge an freiem MBT aus dem Zerfall von CBS enthalten, eine deutliche Neigung zu Reversion. Grund für diese Tendenz scheint die Reaktion zwischen MBT und polysulfidischen Schwefelnetzbrücken über eine Thiol-Disulfid-Austauschreaktion zu sein. Bei hohen Temperaturen bilden sich zudem offenbar große Mengen an monosulfidisch an das Polymer gebundenen Pendent-groups. Diese sind vernetzungsaktiv, wodurch die Vernetzungseffizienz bei Verwendung großer Beschleunigermengen in Kombination mit hohen Temperaturen drastisch sinkt.

6 Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit war der Untersuchung der Vernetzung, ihrer Effizienz und Geschwindigkeit gewidmet. In Kapitel 2 wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung der Vernetzungsgeschwindigkeit aus Rheometerisothermen vorgestellt. Der entscheidende Vorteil des Verfahrens ist, dass Vernetzungsisothermen nach unterschiedlichen Zeitgesetzen ausgewertet werden können, ohne den Endpunkt der Vernetzung zu kennen. Im weiteren Verlauf wurde deutlich, dass mehrere Faktoren die Ergebnisse aus Rheometer- und Quellungsmessung beeinflussen. Insbesondere der Einfluss von mittlerer Molmasse M_w und Plateaumodul G_N^0 eines Polymers auf die Netznotenstrukturanalyse wurde ausführlich untersucht. Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist, dass die makroskopisch am Rheometer erfasste Kinetik der Netzwerkbildung und die nasschemisch ermittelte Netznotenstruktur nur unter Berücksichtigung dieser polymerspezifischen Parameter interpretiert werden können. Eine Methode zur Trennung in physikalische und chemische Beiträge zur Netznotenstruktur wurde eingeführt. Hier zeigte sich, dass bei gleich bleibendem Vernetzungssystem die Unterschiede in der chemischen Netznotenstruktur unterschiedlicher Polymere nur gering sind.

Der zweite Teil der Arbeit war der Untersuchung der Schwefelvulkanisation mit Benzothiazolderivaten, im Wesentlichen CBS, gewidmet. Durch die Verwendung von Polymeren, die bei Vulkanisationstemperaturen nicht zu Kettenbruch und Radikalbildung neigen, konnten die Einflüsse der verschiedenen Bestandteile des Vernetzungssystems auf die Vulkanisation bestimmt werden. Ergebnisse mit variierenden Mengen an Beschleuniger und Schwefel machten zunächst deutlich, dass die Haupteinflussgröße auf den Vernetzungsverlauf die eingesetzte Schwefelmenge ist. Der Einfluss der Beschleunigerdosierung hingegen stellte sich als temperaturabhängig heraus.

In weiteren Versuchen wurde die Doppelbindungskonzentration in der Hauptkette als Einflussfaktor auf die beschleunigte Schwefelvernetzung untersucht. Ein Vergleich in entsprechenden Polymeren mit den Beschleunigern MBT und MBTS zeigte grundsätzliche Unterschiede im Mechanismus auf. Während im Falle von MBTS Pendent-groups gebildet werden, ist dies bei Verwendung von MBT nicht der Fall. Dies ruft in Polymeren mit hohem Doppelbindungsgehalt in der Hauptkette starke Abweichungen in der Vernetzungseffizienz zwischen den Beschleunigern hervor. Eine wichtige Erkenntnis daraus ist die Funktion der Pendent-group als Schutzgruppe gegen vernetzungsinaktive Nebenreaktionen von polymergebundenen Polysulfiden mit einem direkt benachbarten Segment des gleichen Makromoleküls.

Dies und die Ergebnisse aus der Variation der Beschleunigerkonzentration bildeten die Grundlage für eine Interpretation des Vernetzungsmechanismus. Demnach verläuft die Netzknotenbildung in der beschleunigten Vulkanisation im Wesentlichen über die Reaktion zweier polymergebundener Schwefelstrukturen miteinander. Eine Pendant-group kann, muss aber nicht zwingend, an dieser Reaktion beteiligt sein.

Darauf aufbauend konnte die Inkubationsphase erklärt werden. Das Benzothiazol-sulfenamid reagiert mit polymergebundenen Polysulfiden und bildet Pendant-groups. In einer Folgereaktion mit weiterem Beschleuniger kann MBTS entstehen. Dieses kann seinerseits mit weiteren polymergebundenen Polysulfiden unter der Bildung von Pendant-groups und MBT reagieren. So wird zunächst die unerwünschte Cyclisierungsreaktion am Makromolekül verhindert. Zudem wird dadurch die frühzeitige Bildung von Netzknoten über die Reaktion des polymergebundenen Polysulfids mit einem benachbarten Makromolekül gehemmt. Implizit folgt aus diesem Modell, dass eine Pendant-group nicht, oder nur in sehr beschränktem Umfang, mit einem benachbarten Makromolekül unter Bildung eines Netzknotens reagieren kann.

Eine genauere Betrachtung der Vorgänge zeigte zudem, dass die Temperatur bereits in der Inkubationsphase einen Einfluss auf die mittlere Länge der Schwefelstrukturen hat. Daraus folgt, dass nach Ablauf der Inkubationsphase die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches eine Funktion der Temperatur ist. Die Beschreibung der Vernetzungsreaktion über ein Modell, das unabhängig von der Temperatur von immer gleichen Reaktanden ausgeht, ist daher eine starke Vereinfachung. Hier müssen für eine exakte Beschreibung des Gesamtvorganges neue Ansätze gefunden werden.

Die Untersuchung sehr langer Vulkanisationszeiträume zeigte unter bestimmten Grundvoraussetzungen, dass sich unabhängig von der Beschleunigerkonzentration ein gleichmäßiges Vernetzungsniveau einstellt. Das Phänomen tritt nur dann auf, wenn durch das Vernetzungssystem nicht zu viele kurze, thermodynamisch stabile Netzknoten gebildet werden. Eine Erklärung hierfür könnte die Einstellung eines thermodynamisch kontrollierten Gleichgewichtszustandes für Menge und Struktur der Schwefelnetznoten bieten. Dieses experimentelle Ergebnis muss jedoch noch durch entsprechende Untersuchungen und Modelle verifiziert und verstanden werden.

Als Gesamtfazit der Arbeit bleibt die Erkenntnis, dass schwefelvernetzte Vulkanisate Systeme sind, die stets bestrebt sind eine thermodynamische Gleichgewichtslage zu erreichen. Variiert die Temperatur durch äußere oder innere Einflüsse, verändert sich mit ihr auch die Struktur des Vulkanisats. Diese Vorgänge scheinen zumindest solange reversibel zu sein, wie freier Schwefel vorhanden ist.

7 Experimenteller Teil

7.1. Verwendete Materialien

7.1.1 Chemikalien

CBS	Bayer AG, Vulkacit CZ
Cyclohexan	Fluka, p.a.
Cyclohexylamin	Aldrich, 99 %ig
DCBS	Bayer AG, Vulkacit DZ
Dicyclohexylamin	Aldrich, 99 %ig
Diphenylguanidin	Bayer AG, Vulkacit D
n-Heptan	Fluka, reinst
1-Hexanthiol	Aldrich, 95 %ig
MBT	Bayer AG, Vulkacit Merkapto
MBTS	Bayer AG, Vulkacit DM
Petrolether	Fluka
Piperidin	Aldrich, 99 %ig
2-Propanthiol	Aldrich, 99 %ig
Schwefel	Solvay, Mahlschwefel, 99,95 %ig
Stearinsäure	Henkel, Edenor ST 4 A
TBBS	Bayer AG, Vulkacit NZ
Toluol	Fluka, reinst
Zinkoxid RS	Grillo Zinkoxid GmbH, 99,6 %ig
ZMBT	Bayer AG, Vulkacit ZM

7.1.2 Molekülverzeichnis

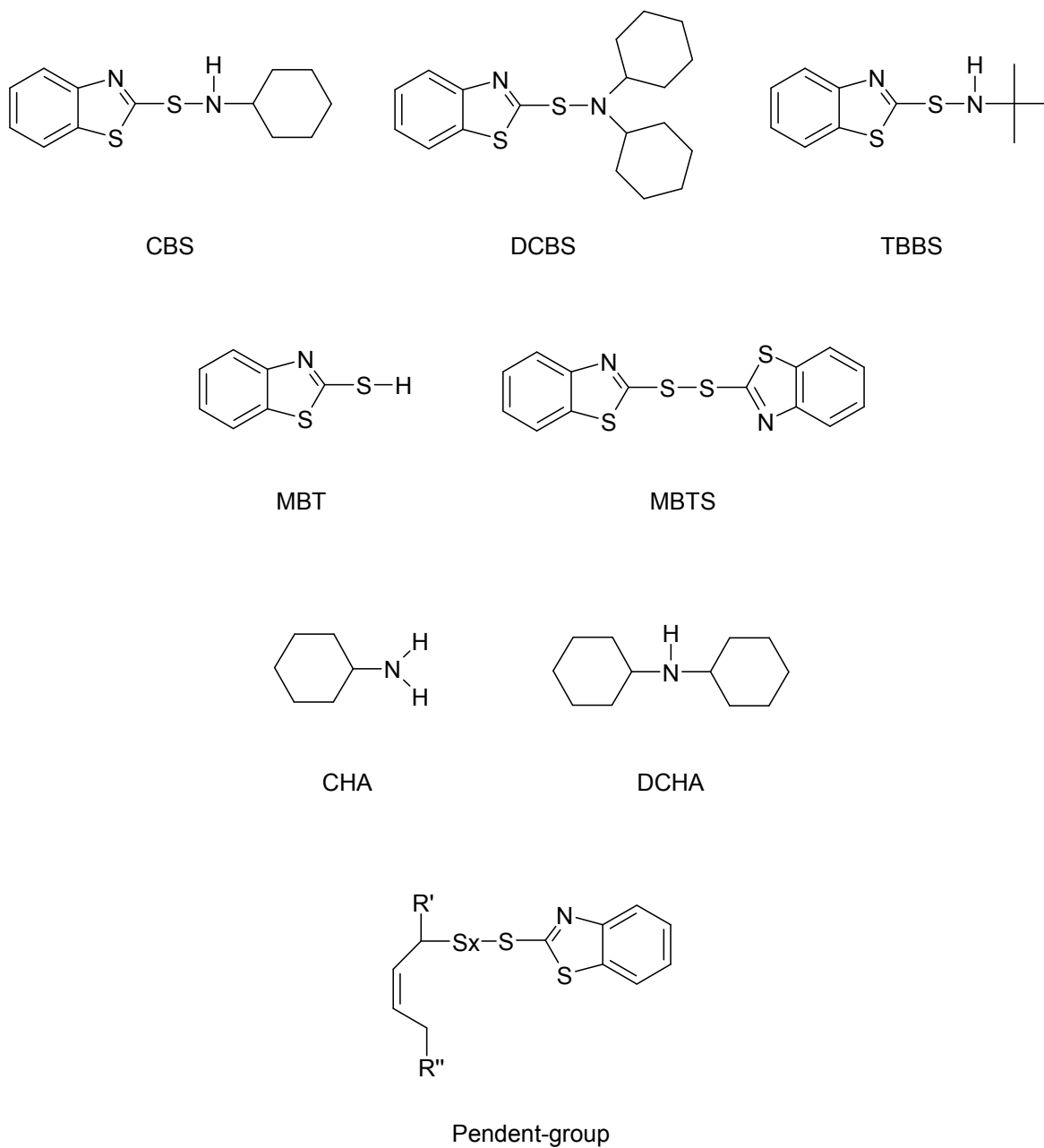


Abbildung 7-1: Verzeichnis der am häufigsten genannten Moleküle

7.1.3 Kautschuktypen

Tabelle 7-1: Struktur der verwendeten Polymere (Herstellerangaben)

Polymerbezeichnung	1,4-Einheiten [Gew. %]	1,2-Einheiten [Gew. %]	Styrol [Gew. %]	Dichte [g/cm ³]
CB 10 (cis-1,4-BR) Bayer AG	96 - 97	3 – 4	-	0,91
CB 24 (cis-1,4-BR) Bayer AG	98 – 99	1 – 2	-	0,91
VI 80 (1,2-BR) Bayer AG	20	80	-	0,90
SL 25-0 (L-SBR) Bayer AG	68	~ 7	25	0,93
VSL 2525-0 (L-SBR) Bayer AG	50	25	25	0,93
VSL 4515-0 (L-SBR) Bayer AG	40	45	15	0,93
VSL 5025-0 (L-SBR) Bayer AG	25	50	25	0,93
Intol 1502 (E-SBR) Eni-Chem	62	15	23	0,94
Natsyn 2200 (IR) Goodyear Chemical	~ 98	~ 2	-	0,92
Pale Crepe (NR) Imp. Weber & Schaer	> 99	-	-	0,91

7.2. Molmassenbestimmung der Polymere

Die Molmassenbestimmung erfolgt auf dem GPC-System SP 8100 der Firma Spectra-Physics. Als Eichsubstanzen werden eng verteilte Polyisoprenstandards der Fa. Macherey & Nagel verwendet. Als Eluent dient Cyclohexan. Die Polymerlösungen werden in einer Konzentration von 0,1 Gew.% eingespritzt, als Detektor dient ein UV-Spektrometer.

7.3. Mischungsherstellung

Die Kautschukmischungen werden, sofern nicht anders angegeben, zweistufig gemischt. Die erste Mischstufe erfolgt in einem Meßknetter (Innenmischer, Kammervolumen 300 cm³) der Fa. Haake vom Typ Rheocord System 40 mit Walzenrotoren. Die Kammertemperatur beträgt 60°C, die Rotordrehzahl 50 U/min. Zunächst wird das Polymer innerhalb einer Minute in die Kammer eingefüllt und eine weitere Minute plastiziert. Anschließend werden ZnO und Stearinsäure zugegeben und 4 min lang eingemischt. In der zweiten Mischstufe werden Beschleuniger, (auch flüssige Beschleuniger wie z. B. Amine) und Schwefel auf einem Walzwerk der Fa. Troester, Typ WNU 1, eingemischt. Der Walzendurchmesser beträgt 100 mm, die Walzenlänge 250 mm. Die Walzentemperatur ist für die NR-Mischungen auf 60°C, für die SBR- und BR-Mischungen auf 40°C eingestellt. Die Drehzahl der Walzen beträgt 16 bzw. 20 U/min, entsprechend einer Friktion von 1:1,25. Die Spaltbreite zwischen den Walzen wird je nach Polymer und Kautschukmenge zwischen 0,5 mm und 3,0 mm variiert. Der ZnO und Stearinsäure enthaltende Kautschuk wird zunächst 0,5 - 1 min zur Bildung eines homogenen Fells allein auf die Walze gegeben. Anschließend erfolgt innerhalb von 4 min die Zugabe des Beschleunigersystems. Den Abschluss bildet das zweiminütige Homogenisieren oder ‚Stürzen‘ der Mischung (6 x).

7.4. Vulkanisation der Mischungen

Die Mischungen werden in einer 1 mm oder 2 mm starken Form in einer elektrischen Heizpresse der Fa. Wickert & Söhne vulkanisiert. Der Pressenschließdruck beträgt 50 bar. Um nach Abschluss der Vulkanisation eine weitere Vernetzung zu verhindern, werden die Vulkanisate direkt nach der Entnahme aus der Presse in Eiswasser gekühlt, anschließend getrocknet und in klimatisierten Räumen unter Lichtabschluss für die weiteren Untersuchungen gelagert.

7.5. Rheometermessungen

Die Aufnahme der Rheometerisothermen erfolgt auf einem Rheometer vom Typ *MDR 2000 E* (MDR = Moving Die Rheometer), bzw. *RPA 2000* (RPA = Rubber Process Analyzer) der Firma *Alpha Technologies*. Beide Geräte haben exakt die gleiche Geometrie der Messkammer. Die Messungen dienen einerseits zur Bestimmung der Vulkanisationszeiten von Proben für die Quellungsmessung,

andererseits werden sie für kinetische Auswertungen herangezogen. Die Geräteeinstellungen sind, soweit nicht explizit für eine Messung anders angegeben, auf beiden Rheometern identisch: Die Auslenkung der unteren Prüfkammerhälfte beträgt $\pm 0,5$ Grad bei einer Frequenz von 1,66 Hz. Je Messung werden entsprechend der Gerätespezifikation zwischen 4,5 g und 5,0 g Mischung in die Messkammer gegeben. Während am *MDR 2000 E* die genannten Prüfparameter fest vorgegeben sind, können am *RPA 2000* Temperatur, Amplitude und Frequenz auch innerhalb einer Messung variiert werden. Die gewünschten Parameter und Versuchszeiten werden vor Beginn der Messung in einer Datei abgespeichert. Für den in dieser Arbeit häufig verwendeten Abkühl- bzw. Aufheizvorgang um 40 °C werden apparativ von der Mess-/ Reaktionskammer des *RPA 2000* ca. 35 bis 40 Sekunden benötigt. Die Simulation des Temperaturverlaufs mit der Finite-Differenzen-Methode [164] in der an ihrer dicksten Stelle 3 mm starken Probe zeigt, dass bis zur Einstellung der um $40\text{ °C} \pm 0,3\text{ °C}$ höheren oder tieferen Temperatur in der Probe aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von ungefüllten Elastomeren ein Zeitraum von insgesamt ca. 1,5 min vergeht.

7.6. Kinetische Auswertung von Rheometermessungen

Die kinetische Auswertung von Vulkameterisothermen ist bereits ausführlich in Kapitel 2.3 beschrieben worden.

7.7. Quellungsmessungen

1 mm starke, kreisförmige, vernetzte Probekörper mit einem Durchmesser von 16 mm werden in 50 ml Schraubdeckelgläsern, die mit 30 mL Toluol gefüllt sind, gegeben und ständig bewegt. Nach 24 h Quellung wird das Toluol ausgewechselt. Nach 48 h werden die Probekörper entnommen und nach vorsichtigem Abtupfen des Lösungsmittels gewogen. Über die Menge des vom Probekörper aufgenommenen Lösungsmittels wird der Polymervolumenbruch ermittelt.

Die Bestimmung der Netzknottedichte erfolgt über die Flory-Rehner-Gleichung [42]:

$$v_e = - \frac{\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{1,2} \phi_2^2}{\bar{V}_1 \left(\phi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{2}{f} \phi_2 \right)} \quad (7-1)$$

ϕ_2 Polymervolumenbruch

$\chi_{1,2}$	Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter
\bar{V}_1	Molvolumen des Lösungsmittels
f	Funktionalität des Netzknotens (im Allgemeinen f = 4)

Die gemessene Gewichtszunahme des Probekörpers durch Quellung geht über den Polymervolumenbruch des gequollenen Probekörpers in die Flory-Rehner-Gleichung ein:

$$\phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{m_2}{\frac{\rho_2}{\rho_1} m_1 + m_2} \quad (7-2)$$

V_1	Lösungsmittelvolumen im gequollenen Probekörper
V_2	Polymervolumen im gequollenen Probekörper
ρ_1	Dichte des Lösungsmittels
ρ_2	Dichte des Polymers
m_1	Masse des Lösungsmittels im gequollenen Probekörper
m_2	Masse des Polymers im gequollenen Probekörper

Über die Quellungsmessung werden zum einen über chemische Reaktionen gebildete Netzknoten erfasst, zum anderen aber auch physikalische Verhakungen der Polymermoleküle, die durch die entstandenen kovalenten Bindungen zwischen den Makromolekülen fixiert werden.

7.8. Thiol-Amin-Methode

Aus der Quellungsmessung wird die Gesamtnetzbogendichte bestimmt. Diese setzt sich aus Anteilen mono-, di- und polysulfidischer Netzbögen zusammen. Die Quantifizierung der di- und monosulfidischen Netzknoten erfolgt über chemischen Abbau der polysulfidischen Netzknoten, bzw. der poly- und disulfidischen Netzknoten.

Der Abbau der polysulfidischen Netzknoten erfolgt mit einer je 0,4 molaren Lösung aus 2-Propanthiol und Piperidin in n-Heptan [165]. Die Probekörper verbleiben für 2 h unter Stickstoffatmosphäre in dieser Lösung, wobei die polysulfidischen Netzknoten abgebaut werden. Es folgt mehrstufiges waschen der Probekörper in Petrolether, sowie die anschließende Trocknung im Vakuum.

Der Abbau von di- und polysulfidischen Netzknoten wird in einer 1 molaren Lösung von 1-Hexanthiol in Piperidin durchgeführt [166]. Die Probekörper werden für 48 h

unter Wasserstrahlvakuum in dieser Lösung (50 mL Reaktionslösung / g Kautschuk) aufbewahrt. Es folgt der gleiche Wasch- und Trocknungsvorgang wie oben.

Abschließend wird jeweils die resultierende Netzknotendichte der so behandelten Probekörper über die oben beschriebene Quellungsmessung bestimmt. Die Anteile der Netzbogendichten ergeben sich dann subtraktiv aus den Werten der Quellungsmessungen. Eine Möglichkeit die Ergebnisse dieser Methode für den Verlust an Vernetzungsdichte in den Abbau von kovalenten Bindungen und gelöste physikalische Verhakungen zu trennen, ist in Kapitel 3 beschrieben.

7.9. Zug-Dehnungsmessungen

Die Zugfestigkeit wird mit S2-Normstab-Proben bei Raumtemperatur an einer Zugmaschine vom Typ Zwick 1445 gemessen. Alle Zug-/ Dehnungsmessungen sind mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt, um dynamische Messeffekte wie die beschränkte Relaxation von Behinderungen und Relaxationsspannungsbeiträge von Solketten und Kettenenden weitestgehend auszuschließen. Diese Vorschubgeschwindigkeit liegt zumindest nahe bei der für gefüllte und ungefüllte SBR1500-Vulkanisate ermittelten maximal erlaubten Geschwindigkeit für quasistatische Messungen von 5 mm/min [167]. Die angegebenen Messwerte und dargestellten Zug-/ Dehnungskurven werden durch Mittelwertbildung aus je fünf Einzelmessungen am gleichen Vulkanisat gebildet.

8 Literaturverzeichnis

- [1] G. Oenslager, *Ind. Eng. Chem.* **25**, (1933) 232
- [2] A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **68**, (1995) 351
- [3] G. Bruni und E. Romani, *India Rubber J.* **62**, (1921) 63
- [4] M. W. Harman, U.S. Patent 2.100.692 (1937); *Ind. Eng. Chem.* **29**, (1937) 205; U.S. Patent 2.191.656 (1940)
- [5] R. H. Campbell, R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **37** (1964) 635
- [6] R. H. Campbell, R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **37** (1964) 650
- [7] G. Gee und S. H. Morrell, *Trans. Inst. Rubber Ind.* **28**, 102 (1952)
- [8] M. S. Feldshtein, I. I. Eittington und B. A. Dogadkin, *Rubber Chem. Technol.* **33**, (1960) 357
- [9] A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **38**, (1965) 1
- [10] O. Lorenz und E. Echte, *Kautschuk Gummi* **10**, (1957) WT23
- [11] O. Lorenz und E. Echte, *Kautschuk Gummi* **10**, (1957) WT81
- [12] O. Lorenz und E. Echte, *Kautschuk Gummi* **10**, (1957) WT273
- [13] W. Scheele, *Rubber Chem. Technol.* **34**, 1306 (1961)
- [14] W. Scheele und G. Kerrutt, *Rubber Chem. Technol.* **38**, 176 (1965)
- [15] F. K. Lautenschlaeger, *Rubber Chem. Technol.* **52**, 213 (1979)
- [16] F. K. Lautenschlaeger und P. Zeeman, *Rubber Chem. Technol.* **52**, 1030 (1979)
- [17] F. K. Lautenschlaeger und K. Edwards, *Rubber Chem. Technol.* **53**, 27 (1980)
- [18] A. D. Roberts (Ed.), *'Natural Rubber Science and Technology'*, Kapitel 12, Oxford Science Publications, Oxford (1988), 511
- [19] P. J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. van Duin und W. J. McGill, *Rubber Chem. Technol.* **70**, 368 (1997)
- [20] DIN 53 529, Blatt 2 (1983)
- [21] W. Scheele, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **18** (1965) 138
- [22] V. Härtel, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **31**, (1978) 415
- [23] R. Russell, D. A. Smith und G. N. Welding, *Rubber Chem. Technol.* **36**, (1963) 835
- [24] V. Ducháček, *Rubber Chem. Technol.* **45**, (1972) 945
- [25] W. Eckelmann, D. Reichenbach und H. Sempf, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **20** (1967) 347
- [26] G. Wedler, *'Lehrbuch der Physikalischen Chemie'*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1982), 745
- [27] W. Eckelmann, D. Reichenbach und H. Sempf, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **22** (1969) 5
- [28] B. Jurkowska und B. Jurkowski, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **51**, 534 (1998)
- [29] I.-S. Han, C.-B. Chung und J.-W. Lee, *Rubber Chem. Technol.* **73**, (2000) 101
- [30] L. D. Loan, *Rubber Chem. Technol.* **40**, (1967) 149
- [31] J. L. Bolland, *Trans. Faraday Soc.* **46**, (1950) 358
- [32] J. L. Bolland, *Quart. Rev. (London)* **8**, (1954) 147
- [33] D. K. Thomas, *J. Appl. Polymer Sci.* **6**, (1962) 613
- [34] K. Hummel, *Kautschuk Gummi* **15** (1962) WT1

- [35] K. Hummel und G. Kaiser, *Kautschuk Gummi* **16** (1963) WT426; *Rubber Chem. Technol.* **38**, (1965) 581
- [36] K. Hummel, W. Scheele und K.-H. Hillmer, *Kautschuk Gummi* **14** (1961) WT171
- [37] E. Marco, S. Cuartielles, J. A. Peña und J. Santamaria, *Termochimica Acta* **362** (2000) 49
- [38] J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke (Eds.), aus 'Polymer Handbook' 4 Aufl., John Wiley & Sons Inc., New York (1999)
- [39] D. F. Doehner und O. L. Mageli, *Modern Plastics* **36** (1959) 142
- [40] H.-G. Elias, aus 'Makromoleküle, Struktur – Eigenschaften - Synthesen – Stoffe – Technologie' 4. Aufl., Hüthig & Wepf Verlag, Basel (1981)
- [41] G. Beyer, *Gummi Fasern Kunststoffe* **38** (1985) 529
- [42] P. J. Flory und J. Rehner Jr., *J. Chem. Soc.* **11** (1943) 521
- [43] J. Bühring, *Dissertation Univ. Hannover* (1996)
- [44] L. R. G. Treloar, aus 'The Physics of Rubber Elasticity' 3. Aufl., Clarendon Press, Oxford (1975), 57
- [45] J. E. Mark, B. Erman und F. R. Eirich (Eds.), aus 'Science and Technology of Rubber' 2. Aufl., Academic Press Inc., San Diego (1994), 195
- [46] L. R. G. Treloar, aus 'The Physics of Rubber Elasticity' 3. Aufl., Clarendon Press, Oxford (1975), Kapitel 4.2
- [47] P. J. Flory und J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **12** (1944) 412
- [48] W. Kuhn, E. Peterli und H. Majer, *Rubber Chem. Technol.* **33** (1960) 245
- [49] P. Zander, *Dissertation Univ. Merseburg* (1985)
- [50] F. W. H. Kruger und W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) 2643
- [51] S. Lee, H. Pawlowski und A.Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **67**, (1994) 854
- [52] H.-G. Elias, aus 'Makromoleküle' Band 2, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2001), Kapitel 17.5.5
- [53] J. M. G. Cowie, aus 'Chemie und Physik der synthetischen Polymeren', Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig/ Wiesbaden (1997) 244
- [54] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten und A. Zirkel, *Macromolecules* **27** (1994) 4639
- [55] J. T. Gotro und W. W. Graessley, *Macromolecules* **17** (1984) 2767
- [56] J. M. Carella, W. W. Graessley und L. J. Fetters, *Macromolecules* **17** (1984) 2775
- [57] L. Gargani, P. De Ponti und M. Buzzone, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **40** (1987) 935
- [58] J. Roovers und P. M. Toporowski, *Rubber Chem. Technol.* **63**, (1990) 734
- [59] S. Onogi, T. Masuda und K. Kitagawa, *Macromolecules* **3** (1970) 109
- [60] J. Meier, *Dissertation Univ. Clausthal* (2002)
- [61] M. Klüppel, H. Menge, H. Schmidt, H. Schneider und R. H. Schuster, *Macromolecules* **34** (2001) 8107
- [62] M. Doi 'Viscoelastic and Rheological Properties', in 'Materials Science and Technology' Vol. 12 (Ed. E. L. Thomas), Wiley-VCH, Weinheim (1997), Kapitel 9, 403

- [63] M. Doi und S. F. Edwards, aus 'The Theory of Polymer Dynamics', Oxford University Press, Oxford (1987)
- [64] M. Porter, 'The Chemistry of the Sulfur Vulcanization of Natural Rubber', in 'The chemistry of sulfides' (Ed. A. V. Tobolsky), Interscience Publishers, New York (1968), 165
- [65] B. Dogadkin, M. Fel'dshstein und D. Pevzner, *Zhur Priklad. Khim.* **28**, (1955) 533; *Rubber Chem. Technol.* **29**, (1956) 933
- [66] B. A. Dogadkin, O. N. Beliatskaya, A. B. Dobromyslova und M. S. Feldshstein, *Rubber Chem. Technol.* **33**, (1960) 361
- [67] M. Tsurugi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **64**, (1961) 479
- [68] E. M. Bevilacqua, *Rubber Chem. Technol.* **32**, (1959) 721
- [69] A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **37**, (1964) 679
- [70] L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter und B. Saville 'Chemistry of Vulcanization', in 'The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances' (Ed. L. Bateman), MacLaren & Sons Ltd., London (1963), Kapitel 15
- [71] J. R. Wolfe, *Rubber Chem. Technol.* **41**, (1968) 1339
- [72] R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.* **66**, (1993) 510
- [73] P. J. Nieuwenhuizen, S. Timal, J. M. van Veen, J. G. Haasnoot und J. Reedijk, *Rubber Chem. Technol.* **71**, (1998) 750
- [74] V. Ducháček, *J. Appl. Polym. Sci.* **18**, (1974) 125
- [75] J. R. Shelton und E. T. McDonel, *Rubber Chem. Technol.* **33**, (1960) 342
- [76] B. Dogadkin, M. Fel'dshstein und D. Pevzner, *Zhur Prilad. Khim.* **28**, (1955) 533; *Rubber Chem. Technol.* **29**, (1956) 933
- [77] B. A. Dogadkin, O. N. Beliatskaya, A. B. Dombromyslova und M. S. Feldshstein, *Rubber Chem. Technol.* **33**, (1960) 361
- [78] M. Tsurugi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **64**, (1961) 479
- [79] E. Morita und E. J. Young, *Rubber Chem. Technol.* **36**, (1963) 844
- [80] R. Damen, P. J. Nieuwenhuizen, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, S. M. Couchman, J. Jeffery und J. A. McCleverty, *Rubber Chem. Technol.* **76**, (2003) 82
- [81] A. F. Holleman und E. Wiberg, aus 'Lehrbuch der Anorganischen Chemie' 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin (1995), 549 ff
- [82] M. G. Voronkov, N. S. Vyazankin, E. N. Deryagina, A. S. Nakhmanovich und V. A. Usov, aus 'Reactions of Sulfur with Organic Compounds', Consultants Bureau, New York (1987), 18 ff
- [83] A. V. Tobolsky und A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 780; **82** (1960) 289
- [84] D. M. Gardner und G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 3279
- [85] J. K. Kochi (Ed.), aus 'Free Radicals Vol. II', John Wiley & Sons Inc., New York (1973), 712
- [86] I. Kende, T. L. Pickering und A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5582
- [87] J. K. Kochi (Ed.), aus 'Free Radicals Vol. II', John Wiley & Sons Inc., New York (1973), 714
- [88] T. Sugimara, Y. Ogata und Y. Minouka, *J. Polym. Sci. (A-1)* **4** (1966) 2747
- [89] P. D. Bartlett und H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 1051; **74** (1952) 3969
- [90] J. L. Kice, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 6274; *J. Polym. Sci.* **19** (1956) 132

- [91] P. D. Bartlett und D. S. Trifan, *J. Polym. Sci.* **20** (1956) 457
- [92] W. A. Pryor und T. L. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2705
- [93] P. C. Jocelyn, *'Biochemistry of the SH Group'*, Academic Press, London (1972)
- [94] G. M. Whitesides, J. E. Lilburn und R. P. Szajewski, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 332
- [95] R. Freter, E. R. Pohl, J. M. Wilson und D. J. Hupe, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1771
- [96] A. Fava, A. Illiceto und E. Camera, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 833
- [97] G. Dalman, J. McDermed und G. Gorin, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 1480
- [98] L. I. Belen'kii (Ed.), aus *'Chemistry of Organosulfur Compounds'*, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1990), 230
- [99] A. B. Sullivan, C. J. Hann und G. H. Kuhls, *Rubber Chem. Technol.* **65**, 488 (1992)
- [100] C. J. Hann, A. B. Sullivan, B. C. Host und G. H. Kuhls, *Rubber Chem. Technol.* **67**, 76 (1994)
- [101] A. Mosch, *Dissertation Universität Hannover* (2002)
- [102] J. Helberg, *Dissertation Universität Hannover* (1962)
- [103] W. Scheele, H.-E. Toussaint und Y.-K. Chai, *Kautschuk Gummi* **12** (1959) WT122
- [104] H. Schmidt, R. H. Schuster, *Abschlussbericht zu AIF-Projekt 10231* (1998)
- [105] W. Scheele und M. Cherubim, *Kautsch. u. Gummi.* **13**, (1960) WT 49
- [106] W. Scheele, *Kautsch. u. Gummi.* **15**, (1962) WT 482
- [107] A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **37**, (1964) 689
- [108] R. Ding, A. I. Leonov und A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **69**, (1996) 81
- [109] J. H. Jeong, C. W. Moon, A. I. Leonov und R. P. Quirk, *Rubber Chem. Technol.* **75**, (2002) 93
- [110] R. L. Fan, Y. Zhang, C. Huang, P. Gong und Y. X. Zhang, *Rubber Chem. Technol.* **75**, (2002) 287
- [111] M. R. Kresja, J. L. Koenig und A. B. Sullivan, *Rubber Chem. Technol.* **67**, (1994) 348
- [112] D. S. Campbell, *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, (1970) 1409
- [113] N. J. Morrison, *Rubber Chem. Technol.* **57**, (1984) 97
- [114] B. Morgan und W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 1395
- [115] C. D. Trivette und A. Y. Coran, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 100
- [116] S. Oae (Ed.), aus *'Organic Chemistry of Sulfur'*, Plenum Press, New York (1977), Kapitel 3
- [117] B. Morgan und W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 1405
- [118] B. Morgan und W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 1413
- [119] T. D. Skinner, *Rubber Chem. Technol.* **45**, (1972) 182
- [120] L. Bateman, C. G. Moore und M. Porter, *J. Chem. Soc.* (1958) 2866
- [121] A. Y. Coran, *Chemtech* **2**, (1983) 113
- [122] J. P. Chesick und J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **B 27** (1971) 1441
- [123] E. L. Carr, G. E. P. Smith und G. Alliger, *J. Org. Chem.* **14** (1949) 921
- [124] M. H. S. Gradwell und W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **51** (1994) 169
- [125] G. Kyselá, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **49** (1996) 678
- [126] D. J. Banks und P. Wiseman, *Tetrahedron* **24** (1968) 6791
- [127] C. D. Trivette, E. Morita und O. W. Maender, *Rubber Chem. Technol.* **50** (1977) 570
- [128] M. H. S. Gradwell und W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **51** (1994) 177

- [129] M. H. S. Gradwell und W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **51** (1996) 1515
- [130] G. D. Kratz, H. H. Young Jr. und I. Katz, *Ind. Eng. Chem.* **41** (1949) 399; *Rubber Chem. Technol.* **22** (1949) 756
- [131] G. Petry und W. Scheele, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **20** (1967) 518
- [132] J. Tsurugi und G. Shobayashi, *Nippon Gomu Kyokaishi* **25** (1952) 216
- [133] M. S. Feldshtein, I. G. Chernomorskaya, E. N. Guryanova und I. I. Eitington, *Zhur. Prikl. Khim.* **34** (1961) 2073; *Rubber Chem. Technol.* **35** (1962) 652
- [134] E. Morita, J. J. D'Amico und E. J. Young, *Rubber Chem. Technol.* **41** (1968) 721
- [135] E. Morita, K. Boustany, J. J. D'Amico und A. B. Sullivan, *Rubber Chem. Technol.* **46** (1973) 67
- [136] E. Morita, *Rubber Chem. Technol.* **57** (1984) 744
- [137] A. B. Sullivan, L. H. Davis und O. W. Maender, *Rubber Chem. Technol.* **56** (1983) 1061
- [138] F. Ignatz-Hoover, A. R. Katritzky, V. S. Lobanov und M. Karelson, *Rubber Chem. Technol.* **72** (1999) 318
- [139] J. Hahn, E. Walter, N. Etzenbach und K. Altenbach, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* eingereicht zur Publikation
- [140] P. J. Nieuwenhuizen, J. M. van Veen, J. G. Haasnoot und J. Reedijk, *Rubber Chem. Technol.* **72** (1999) 43
- [141] P. J. Nieuwenhuizen, A. W. Ehlers, J. W. Hofstraat, S. R. Janse, M. W. F. Nielen, J. Reedijk und E. J. Baerends, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 1816
- [142] B. C. Barton und E. J. Hart, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 2444
- [143] G. P. McSweeney und N. J. Morrison, *Rubber Chem. Technol.* **56** (1983) 337
- [144] N. J. Morrison und M. Porter, *Rubber Chem. Technol.* **57** (1984) 63
- [145] N. J. Morrison, *Rubber Chem. Technol.* **57**, (1984) 86
- [146] A. D. Roberts (Ed.), aus 'Natural Rubber Science and Technology', Oxford University Press, Oxford (1988), 579
- [147] P. J. Nieuwenhuizen, J. M. van Veen, J. G. Haasnoot und J. Reedijk, *Rubber Chem. Technol.* **72** (1999) 27
- [148] E. H. Farmer und F. W. Shipley, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1519
- [149] K. H. Nordsiek, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **41** (1988) 327
- [150] J. Hahn, M. Runk, M. Schollmeyer, U. Theimer und E. Walter, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **51** (1998) 206
- [151] R. Hulst, R. M. Seyger, J. P. M. van Duynhoven, L. van der Does, J. W. Nordermeer und A. Bantjes, *Macromolecules* **32** (1999) 7521
- [152] H. Fries und R. R. Pandit, *Rubber Chem. Technol.* **55**, (1982) 309
- [153] G. Scholz, *Dissertation Universität Hannover* (1987)
- [154] U. Sgodzaj, *Dissertation Universität Karlsruhe* (2001)
- [155] A. A. Frost und R. G. Pearson, 'Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen', Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1964), 18
- [156] C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman und W. L. Cox, *Rubber Chem. Technol.* **43**, (1970) 572

-
- [157] C. R. Parks, D. K. Parker und D. A. Chapman, *Rubber Chem. Technol.* **45**, (1972) 467
- [158] D. S. Campbell, *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, (1970) 1409
- [159] N. Schmidt, *Dissertation Universität Köln* (1995)
- [160] J. E. Mark, B. Erman und F. R. Eirich (Eds.), aus ' *Science and Technology of Rubber* ' 2. Aufl., Academic Press, San Diego (1994), 7
- [161] B. Morgan und W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, (2000) 1377
- [162] B. Morgan und W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, (2000) 1386
- [163] R. S. Kapur, J. L. Koenig und J. R. Shelton, *Rubber Chem. Technol.* **47**, (1974) 911
- [164] M. Säwe, *Diplomarbeit FH Reutlingen* (1996) 54
- [165] B. Saville und A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol.* **40**, (1967) 100
- [166] D. S. Campbell, *Rubber Chem. Technol.* **43**, (1970) 210
- [167] D. Matzen, *Dissertation Uni Merseburg* (1989) 21

Lebenslauf

Name: Martin Säwe
Anschrift: Am Grohberg 15
69488 Birkenau
Geburtsdatum: 08.01.1967
Geburtsort: Celle
Nationalität: Deutsch
Familienstand: verheiratet, 3 Kinder

Schulbildung:
1973 - `77 Grundschule in Konstanz
1977 - `86 Gymnasium in Reutlingen; Abschluss: Abitur 1986

Zivildienst:
1986 - `88 20 Monate; Sozialer Möbeldienst der Caritas in Reutlingen

Berufsausbildung:
1989 - `92 Ausbildung zum Chemielaboranten an der Westdeutschen
Gerberschule in Reutlingen; Abschluss: Chemielaborant 1992

Hochschulstudium:
1988 - `89 Koreanistik, Altorientalistik Universität Tübingen
1992 - `96 Kunststoffchemie, FH Reutlingen
Abschluss: Dipl. Ing. (FH) Kunststoffchemie 1997
1996 Diplomarbeit, ContiTech Holding, Hannover
Thema: FDM-Berechnung des Vulkanisationsprozesses
1997 - `98 Chemie, Universität Hannover,
Prüfungsfächer: Makromolekulare -, Physikalische - und
Theoretische Chemie; Abschluss: Promotionsfähigkeit

Promotion:
1999 - `02 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie Prof. Schuster

Beruf:
seit 07/ `02 Anwendungstechnik Gummi, Rhein Chemie Rheinau GmbH