

**Untersuchungen zur De-Vulkanisation
schwefelvernetzter Elastomere
unter Anwendung ungesättigter
kautschukanaloger Modellmoleküle**

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover**

**zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften,
Dr. rer. nat.**

**genehmigte Dissertation
von
Dipl.-Chem. Mareike Bradtmöller (geb. Hess)
geboren am 24.03.1981 in Hannover**

2014

Referent: Prof. Dr. Ulrich Giese
Korreferentin: Prof. Dr. Carla Vogt
Tag der Promotion: 03.06.2014

Danksagung

Ellerbrock Runderneuerung mit J. Loh, Gummiwerk Kraiburg mit Dr. W. Loreth, Oerlikon Accotex Texparts mit W. Lauhus, Struktol - Schill & Seilacher mit Dr. K. H. Menting und im weiteren Verlauf der Arbeit ebenso der Continental AG – Division Reifen mit Dr. L. Müller, Dr. C. Recker und Dr. T. Becherer danke ich für anregende Diskussionen während der Projektmeetings und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. U. Giese danke ich für die vielen Diskussionen, analytischen Anregungen bzw. Fragestellungen und die allgemein große Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. C. Vogt danke ich für die Möglichkeit, Teilergebnisse in ihrem Seminar präsentiert und diskutiert zu haben, die damit verbundenen analytischen Anregungen und selbstverständlich auch für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. J.-U. Grabow danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und die bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit gewonnenen Erkenntnisse in der Herangehensweise an wissenschaftliche Fragestellungen.

Herrn Dr. H. Geisler danke ich für die praxisnahe Gestaltung des Themas, die vielen Ideen und hilfreichen Diskussionen zur Vereinbarkeit von Theorie und Praxis.

Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und seinen fortwährenden Glauben an die Fertigstellung dieser Arbeit.

Allen ehemaligen Kollegen, besonders Achim, Bärbel, Bianca, Burkhardt, Frank, Gundula, Jürgen, Monika, Ramona und Viktor danke ich für die Unterstützung bei so manch einem Versuch im Technikum und Labor.

Allen ehemaligen Kollegen, besonders Frank, Gitta, H. Schüler, Karin, Ludwig, Marion, Sabine und Trina danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und Erledigung organisatorischer Details während und nach meiner Zeit am DIK.

Allen ehemaligen Kollegen, speziell den Mensa-Fahrern und insbesondere Ania, Denisa, Eszti, Pedder, Sabine und Torsten danke ich für die kurzweilige Zeit im DIK und die gemeinsam verbrachte Freizeit.

Allen Freunden, Verwandten und den TuSsis danke ich für Freundschaft, Ablenkung und sportlichen Ausgleich.

Meinen Eltern danke ich für den Grundstein, die Möglichkeit überhaupt studieren und promovieren zu können.

Besonderer Dank gilt meinem Ehemann, Jan.

Die vorliegende Arbeit wurde am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK), Hannover, unter der Betreuung von Prof. Dr. Ulrich Giese, Institut für Polymerchemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover (LUH), angefertigt.

Poster, Präsentationen und Publikationen

Im Folgenden sind die mit der Arbeit im Zusammenhang stehenden Poster, Präsentationen und Publikationen aufgelistet.

Poster

M. Hess, H. Geisler, R. H. Schuster, „An approach to recycle rubber using the mechanico-chemical method of devulcanisation”,
International Seminar on Elastomers, ISE 2007, Freiburg, 23.-27.09.2007

M. Hess, H. Geisler, R. H. Schuster, „A rubber recycling approach“,
3. Kautschuk-Symposium der Donauländer; 1. Forum der Visegrad-Länder, Szeged, Ungarn, 15.-17.10.2008

M. Hess, U. Giese, H. Geisler, „Recycling - The Mechanism Of De-Vulcanisation“,
9. Kautschuk Herbst Kolloquium, KHK 2010, Hannover, 3.-5.11.2010

Präsentationen

M. Hess, H. Geisler, R. H. Schuster, „An Approach To Recycle Rubber Using The Mechanic-Chemical Method Of Devulcanisation”,
8. Kautschuk Herbst Kolloquium, KHK 2008, Hannover, 26.-28.11.2008

M. Hess, H. Geisler, R. H. Schuster, „Devulcanisation as an opportunity to recycle rubber”,
20th Slovak Rubber Conference, PMA 2009, Bratislava, Slowakei, 20.-23.04.2009

U. Giese, M. Hess, „Systematic investigations on devulcanisation of used rubber materials by means of model vulcanisation”,
ACS 184th Technical Meeting, Cleveland, USA, 08.-10.10.2013

U. Giese, M. Hess, „Model vulcanisation as a tool for the development of devulcanisation for waste rubber materials”,
Elastomers 2013, Warschau, Polen, 10`2013

Publikation

U. Giese, M. Hess, „Systematic investigations on devulcanisation of used rubber materials by means of model vulcanisation”,
Rubber Chem. Technology, eingereicht 2014

Abstract

- sulphur curing - devulcanisation – diene rubber -

How to reduce rubber waste? It is common to produce energy by burning rubber waste in cement kilns at very high temperatures. But how can the waste be recycled? Vulcanised rubber consists of several different components. During its vulcanisation an irreversible and three-dimensional network occurs. Therefore, rubber recycling is not comparable with recycling of meltable plastics; it is impossible to remould rubber waste. The recycling methods described in literature show unsatisfactory results. Consequently, recycled rubber is typically used as an inactive filler for simple, undemanding products.

The aim of research should be the production of recycled rubber that can be revulcanised without any losses of its characteristic properties. In this paper, devulcanisation - the opposite of vulcanisation - is to be realized by a very promising mechanic-chemical method. For that purpose different polymers are devulcanised using an internal mixer and adding so-called devulcanising agents. By modifying different processing factors such as temperature, mixing time, rotation speed, concentration of the devulcanising agent, particle size of the rubber and filling degree, the rubber is devulcanised. The quality of the revulcanisates is evaluated by means of physical tests. For mechanistic chemical education of vulcanisation and in order to optimize parameters such as agents, temperature and time, it is necessary to use model molecules. Regarding cross linking and polymer reactivity, unvulcanised and vulcanised elastomers can only be analysed to a very limited extent.

In parallel, networking and depolymerisation are to be simulated by means of model molecules. Suitable molecules, e.g. dimethylbutene or squalene, have lower molar masses, are liquid and much easier to handle and analyse, i.e. it is possible to analyse the networking and re-networking of model molecules by chromatographic and spectroscopic research.

Zusammenfassung

- Schwefelvernetzung - De-Vulkanisation - Dienkautschuk -

Wie ist es möglich, anfallenden Elastomerabfall zu reduzieren? Sehr verbreitet ist es, Elastomerabfälle zur Energiegewinnung in Zementöfen bei hohen Temperaturen zu verbrennen. Aber wie können solche Abfälle recycelt werden? Aufgrund seines bei der Vulkanisation irreversibel aufgebauten dreidimensionalen Netzwerkes und der verschiedenen Komponenten ist das Recyceln von Gummi nicht mit dem von Kunststoffen vergleichbar, welche in der Regel schmelzbar sind und anschließend neu geformt werden können. Das in der Literatur beschriebene angewandte Recycling führt zu unbefriedigenden Ergebnissen; recyceltes Gummi wird daher typischerweise als inaktiver Füllstoff für einfache wenig anspruchsvolle Produkte verwendet.

Aus Sicht der Ressourcenschonung und Nachhaltigkeit sollte es ein Ziel sein, so hochwertig zu recyceln, dass das Recyclat wie eine „Frischkautschukmischung“ ohne Verringerung des Eigenschaftsniveaus des resultierenden Elastomeren re-vulkanisiert werden kann. Die De-Vulkanisation, d.h. die Umkehrung der Vulkanisation, soll in dieser Arbeit mit der vielversprechenden mechanisch-chemischen Methode realisiert werden. Dazu werden verschiedene Polymere im Innenmischer durch Zugabe so genannter De-Vulkanisationsreagenzien de-vulkanisiert. Unter Variation der Prozessparameter wie Temperatur, Mischzeit, Rotationsgeschwindigkeit, Konzentration des De-Vulkanisationsagens, Partikelgröße und Füllgrad, werden Elastomere de-vulkanisiert und deren Re-Vulkanisate durch physikalische Tests bewertet. Zur chemisch-mechanistischen Aufklärung der Vulkanisationsvorgänge und zur Optimierung der Parameter wie Agenzien, Temperatur und Zeit ist es notwendig analytisch zugängliche Modelle einzusetzen. Kautschuke und Elastomere sind mittels hochselektiver Analyseverfahren bezüglich Reaktionen im Netzwerk und an der Polymerkette nur sehr beschränkt analysierbar.

Parallel dazu werden Vernetzung und De-Vulkanisation mit Hilfe von Modellnetzwerken nachgebildet. Geeignete Moleküle wie z.B. Dimethylbuten oder Squalen haben niedrigere Molmassen, sind flüssig und daher analytisch besser zugänglich. So ist es möglich, die Vernetzung und De-Sulfurierung von Modellmolekülen mit Hilfe von chromatographischen und spektroskopischen Untersuchungen zu charakterisieren.

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einführung</i>	1
2	<i>Ziel</i>	7
3	<i>Lösungsweg</i>	11
4	<i>Theoretische Grundlagen</i>	13
4.1	Polymere, Polymerisation	13
4.2	Vulkanisation	15
4.3	Netzwerke	21
4.4	Gummi-Recycling-Methoden	24
4.5	Modellversuche zur De-Vulkanisation	36
4.5.1	Übersicht.....	36
4.5.2	Vulkanisation von DMB	36
4.5.3	Vulkanisation von Squalen	41
4.5.4	De-Vulkanisation.....	43
4.6	Verfahren zur Analyse von Modellsubstanzen	44
4.6.1	Übersicht.....	44
4.6.2	Dünnschichtchromatographie.....	45
4.6.3	Präparative Säulenchromatographie	46
4.6.4	Hochdruckflüssigchromatographie	47
4.6.5	Gaschromatographie	48
4.6.6	Gel-Permeations-Chromatographie.....	48
4.7	Methoden zur Analyse der Praxissubstanzen	49
4.7.1	Übersicht.....	49
4.7.2	Mooney-Viskosität	49
4.7.3	Sol-Gel-Gehalt.....	50
4.7.4	Extraktanalyse mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)	50
4.7.5	Rheometrie, Vulkametrie	51
4.7.6	Vernetzungsdichte	51
4.7.7	Netzwerkstrukturanalyse	51
4.7.8	Shore-Härte	52
4.7.9	Zug-Dehnungseigenschaften	53
5	<i>Untersuchungen der Schwefelvernetzung an Modellolefinen im Autoklaven</i>	57
5.1	Übersicht	57
5.2	DMB-Netzwerke	58
5.2.1	Bildung des DMB-Netzwerks.....	58
5.2.2	Variation der Vernetzungsbedingungen	64
5.3	Squalennetzwerke	68
5.3.1	Bildung des Squalennetzwerks	68
5.3.2	Variation der Vernetzungsbedingungen	74

5.4	Zusammenfassung.....	77
6	Untersuchung der Netzknotenspaltung an Modellnetzwerken im Autoklaven	79
6.1	Übersicht	79
6.2	DMB-Netzwerkabbau.....	80
6.2.1	Einleitung	80
6.2.2	Abbau mit CBS	80
6.2.3	Abbau mit SDT	82
6.2.4	Abbau mit MBT	85
6.2.5	Abbau mit TEPTS	87
6.2.6	Abbau mit DOPS	88
6.2.7	Abbau mit TEPDS.....	91
6.2.8	Abbau mit verschiedenen Abbauhilfsmitteln im Vergleich.....	92
6.2.9	Abbau eines ev-Netzwerks im Vergleich zum Abbau des cv-Netzwerks	93
6.2.10	Vergleich der Effektivitäten der besten Abbauhilfsmittel	95
6.3	Squalennetzwerkabbau.....	96
6.3.1	Screening über alle Abbauchemikalien	96
6.3.2	Reaktionszeit	100
6.4	Ergebnisse, Zusammenfassung.....	104
7	Untersuchung der Netzknotenspaltung an Praxisvulkanisaten im Laborkneter und deren Re-Vulkanisationsergebnisse	107
7.1	Übersicht	107
7.2	Eigenschaften der Frischmischungen, Vulkameterdaten und physikalischen Eigenschaften.....	108
7.3	Ergebnisse der Parameterstudie der De-Vulkanisation im Messkneter	109
7.3.1	Partikelgröße des Vulkanisats	109
7.3.2	Füllgrad des Innenmischers	109
7.3.3	Abbauzeit.....	110
7.3.4	Scherkraft	112
7.3.5	Abbauzeit und Scherkraft im Vergleich	113
7.3.6	Regeneration im Anschluss an die Abbaureaktion bei 150 °C.....	113
7.3.7	Regeneration im Anschluss an die Abbaureaktion bei RT	114
7.3.8	Versuche zum Molmasse schonenden Abbau	115
7.3.9	Konzentration der De-Vulkanisationschemikalien	117
7.3.10	Prozesstemperatur	118
7.3.11	Zusammenfassung der Parameterstudie	118
7.4	Ergebnisse der polymerabhängigen De-Vulkanisationsversuche im Messkneter	119
7.4.1	Einleitung	119
7.4.2	IR	119
7.4.3	E-SBR	121
7.4.4	NBR und X-NBR	124
7.4.5	De-Vulkanisationsversuche an mit Füllstoff verstärkten Blends	126
7.4.5.1	IR/E-SBR	126
7.4.5.2	IR/NBR.....	127

7.4.6	1,2-BR und cis-1,4-BR.....	128
7.5	Re-Vulkanisationsergebnisse nach De-Vulkanisationsversuchen im Messknetter	128
7.5.1	Einleitung.....	128
7.5.2	Re-Vulkanisationsergebnisse, IR	128
7.5.3	Re-Vulkanisationsergebnisse, E-SBR.....	134
7.5.4	Re-Vulkanisationsergebnisse NBR	137
7.5.5	Zusammenfassung der De- und Re-Vulkanisationsergebnisse	137
8	Untersuchung der Netzknotenspaltung an Praxisvulkanisaten im ZSE und deren Re-Vulkanisationsergebnisse	141
8.1	Eigenschaften der Frischmischungen, Vulkameterdaten und physikalische Eigenschaften.....	141
8.2	Ergebnisse der De-Vulkanisationsversuche im ZSE	141
8.3	Zusammenfassung und Diskussion	144
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	147
10	Experimentelles.....	153
10.1	Materialien / Chemikalien	153
10.1.1	Verwendete kautschukanaloge Modellsubstanzen	153
10.1.2	Verwendete Polymere	153
10.1.3	Verwendete Mischungsadditive.....	153
10.1.4	Verwendete Lösungsmittel	153
10.1.5	Verwendete Abbauchemikalien	153
10.2	Tabellenanhang	156
10.2.1	Rezepturen der DMB-Netzwerke.....	156
10.2.2	Rezepturen der Squalennetzwerke	157
10.2.3	Rezepturen der DMB-Abbauversuche.....	158
10.2.4	Übersicht der Squalennetzwerk-Abbauversuche	161
10.2.5	Rezepturen der Praxismischungen	162
10.3	Versuchsdurchführungen und Analysen.....	166
10.3.1	Praxisversuche im Messknetter.....	166
10.3.2	De-Vulkanisationsversuche im Zweischneckenextruder	168
10.3.3	Modellnetzwerkstudie im Autoklaven	171
10.3.4	Anwendungsmethoden der chromatographischen Trennverfahren	172
10.3.4.1	Dünnschichtchromatographie.....	172
10.3.4.2	Präparative Säulenchromatographie	173
10.3.4.3	HPLC-UV-MS	173
10.3.4.4	GC-MS.....	174
10.3.4.5	GPC	175
10.3.5	Extraktion.....	176
10.3.6	Mooney-Viskosität nach DIN 53523	177
10.3.7	Bestimmung des Sol-Gel-Anteils.....	177
10.3.8	FT-IR-Analyse.....	178
10.3.9	Vukametrie nach DIN 53529	178
10.3.10	Bestimmung der Vernetzungsdichte.....	178
10.3.11	Shore Härte nach DIN 53505	178

10.3.12 Zugversuch nach DIN 53504.....	178
11 Quellen- und Literaturverzeichnis	181
12 Abbildungsverzeichnis.....	189
13 Tabellenverzeichnis	195
14 Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen	199
15 Lebenslauf.....	203
16 Selbstständigkeitserklärung	205

1 Einführung

Kautschuk ist als Naturprodukt in Form des Naturkautschuks (NR) und als Synthesematerial mit einer Vielzahl an Polymerisaten mit optimierten Eigenschaften verfügbar. Naturkautschuke sind elastische Polymere, die auf nachwachsendem Rohstoff, dem Milchsaft, basieren. Beim Anritzen der Rinde eines Kautschukbaums (*Hevea brasiliensis*) [1], fließt eine weiße Milch heraus, die auch als Latex bezeichnet wird. Latex ist eine wässrige Emulsion des Polymers. Der Latex wird für Transport und Weiterverarbeitung vor Ort eingedickt und mit Ammoniak stabilisiert. Wird Naturkautschuk als Latex vorvulkanisiert, bleibt er dennoch flüssig und kann anschließend koaguliert werden, um ein festes transportfähiges Material zu erhalten. Ein Kautschukbaum wird bis zu 20 Meter hoch und wächst ausschließlich in einem Streifen von 1500 Kilometern beiderseits des Äquators in den Tropengebieten Afrikas, Südamerikas und Asiens. Verschiedene Schwierigkeiten bei der anfänglich vorwiegenden in Brasilien vollzogenen Produktion, wie beispielsweise starker Befall durch den Pilz *Microcyclusulei* [2], aber auch die nachlassende Fruchtbarkeit des Bodens, führten dazu, dass heute der überwiegende Anteil des Naturkautschuks in Südostasien in Plantagen in Thailand, Indonesien und Malaysia gewonnen wird. Die Weltproduktion belief sich noch im Jahr 2005 auf 9 Mio. Tonnen [161] wovon 80 % exportiert wurden. Der europäische Dachverband der Reifen- und Gummihersteller (ETRMA) gab für das Jahr 2010 bereits einen weltweiten Verbrauch von 10,6 Mio. Tonnen Naturkautschuk an [17]. Hauptabnehmer seien die USA, Japan, China, Deutschland und Frankreich. Naturkautschuk wird zu unterschiedlichsten Produkten verarbeitet, wobei der Hauptanwendungsbereich mit 70 % in der Produktion von LKW- und Nutzfahrzeugreifen liegt.

Um den weiter wachsenden Bedarf an Kautschuk zu decken, werden verschiedene Qualitäten von Naturkautschuk-Typen verwendet. Speziell der rasant wachsende Rohstoffbedarf in China und Indien, und parallel dazu stattfindende Rodungen von Kautschukbauplantagen zur Platzschaffung für lukrativere Palmölplantagen, führen zu einer absehbaren Knappheit an Naturkautschuk. Obwohl der erste Synthesekautschuk bereits vor über 100 Jahren entwickelt wurde, werden nur 56 % des weltweiten Kautschukbedarfs, also 13,6 Mio. Tonnen durch petrochemisch hergestellte synthetische Kautschuke abgedeckt [17]. Synthese-Kautschuke wie Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) werden vor allem zur Herstellung von Pkw-Reifen eingesetzt. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich sind Dichtungsprofile, die hauptsächlich aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) hergestellt werden. Dieser ebenfalls synthetisch hergestellte Kautschuk weist deutlich bessere Witterungsbeständigkeiten als NR auf. Durch Polymerisation von Chloropren (2-Chlor-1,3-butadien) wird Chloroprenkautschuk synthetisiert. Daraus hergestellte Stopfen und Schläuche für chemische Laboratorien und den Motorraum sind temperatur- und öl- bzw. lösungsmittelbeständiger als aus Naturkautschuk. Die geschäumte Form davon wird für Surf- und Taucheranzüge verwendet und ist auch unter dem Namen Neopren® bekannt. Nach Verwendung können synthetische ebenso wie Naturkautschuk-Vulkanisate dem Produktionsprozess nicht wieder zugeführt werden. Dieser große Nachteil vernetzter Elastomere gegenüber üblicherweise nicht vernetzten thermoplastischen Kunststoffen, die nach sortenreiner Trennung wieder aufbereitet, geschmolzen und verarbeitet werden können, erzwingt eine grundsätzliche Vermeidung oder aber eine anschließende Verwertung von Gummiabfällen.

Weltweit fallen jährlich rund 13,5 Mio. Tonnen Altreifen an. Davon ca. 3 Mio. Tonnen in Europa [144] und allein in Deutschland sind es jährlich ca. 650.000 Tonnen Altreifen [142][17]. In einen Mittelklasse-Pkw werden ca. 60 kg Gummi eingebaut [2]. Der größte Teil davon entfällt auf die Reifen. Der Rest mit ca. 18 kg sind Fensterdichtungen, Lagerelemente, Schläuche, Kabeldurchführungen, Faltenbälge, Dichtungen und Formteile aller Art [143]. Hinzu kommen technische Elastomererzeugnisse (TEE) aus sonstigen Bereichen wie z.B. aus dem Maschinenbau, Haushaltsgeräten und anderen industriellen Anwendungen. Oft sind diese Funktionsteile fest mit anderen Werkstoffen verbunden oder so stark mit Betriebsmedien kontaminiert, dass Ausbau- und Verwertungskonzepte bisher nur in Ansätzen und nur für bestimmte Baugruppen existieren. Für besonders großvolumige TEE-Produkte wie beispielsweise Transportbänder oder Gummi-Fußböden liegen in der Regel herstellereigenspezifische Rücknahme- und Verwertungssysteme vor.

Recycling, also „Wiederverwertung“ oder „Wiederaufbereitung“, ist nach der Richtlinie 2008/98/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 „über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien“ [105] einer von fünf Unterpunkten, in denen es neben der betreffenden stofflichen Verwertung um die Abfallvermeidung, die Wieder- und Weiterverwendung, die energetische Rückgewinnung und die Deponierung der Abfälle geht. Der Begriff Recycling als stoffliches Verwertungsverfahren definiert und bedeutet die Gewinnung von Rohstoffen aus Abfällen, ihre Rückführung in den Wirtschaftskreislauf und die Verarbeitung zu neuen Produkten [110]. Damit sollen Recyclingmaßnahmen nicht nur wirtschaftlich, sondern auch umweltfreundlich und ressourceneffizient sein.

Bereits seit dem Jahr 2000 bildet die Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18.09.2000 die rechtliche Grundlage über Altfahrzeuge [174]. Darin ist vorgesehen, dass seit dem Jahr 2006 mindestens 85 % eines Altautos (bezogen auf das jeweilige Leergewicht) durch Wiederverwendung und Verwertung bzw. mindestens 80 % durch Recycling wiederaufzuarbeiten sind und bedeutet, dass nur bis zu 15 % energetisch verwertet und höchstens 5 % auf Deponien gelagert werden dürfen. Diese Quoten sind bis 2015 noch einmal deutlich auf 85 % durch Wiederverwendung und Recycling zu steigern. Für die Genehmigung neuer Fahrzeugtypen sind die letztgenannten Werte bereits ab 2005 verbindlich. Der Hersteller muss demnach belegen, dass das betreffende Fahrzeug zu mindestens 85 % stofflich recycelbar ist und zu höchstens 15 % energetisch verwertet bzw. als Abfall beseitigt werden muss. Sofern diese Quoten für ein Modell nicht erreichbar sind, wird die Typ-Zulassung verweigert [142][174].

In Deutschland gab es mit der Ersten Verordnung zur Änderung der Altfahrzeug-Verordnung vom 9. Februar 2006 eine Anpassung an europarechtliche Erfordernisse. In 2007 und 2008 belegten die ermittelten Quoten in Deutschland das Übertreffen der Zielvorgabe nach der Altfahrzeug-Richtlinie und zeigten darüber hinaus eine positive Tendenz. Die zweite Verordnung zur Änderung der Altfahrzeug-Verordnung vom 3. April 2009 ist rückwirkend am 07. März 2009 in Kraft getreten (BGBl. I S. 738) und steht in engem Zusammenhang mit der viel diskutierten Umwelt- bzw. Abwrackprämie [162]. Nach dem innerdeutschen Ansatz steht es Industrie und Entsorgern ungeachtet von Umweltschutz und Ressourcenknappheit bislang frei, ob Abfälle wiederverwendet, recycelt oder verbrannt werden, wenn sie einen ähnlich hohen Heizwert wie Braunkohle (11000 kJ/kg) besitzen [111]. „Innerbetriebliches

Recycling zur Rückgewinnung von Einsatzstoffen“ ist dank einer Ausnahmeregelung von den Pflichten nach REACH befreit [17] und sollte daher dazu anregen, nicht erst beim ausgedienten Reifen nach Recyclingmöglichkeiten zu fragen, sondern direkt in der Produktion anzusetzen. Ökologisch sinnvoll sind Recyclingmaßnahmen in jedem Fall. Auch wenn der Brennwert eines Reifens mit 9,0 kWh/kg tatsächlich annähernd dem Heizwert von Braunkohle entspricht, so ist für die Herstellung von Synthetikgummi ein beinahe fünffacher Wert nötig. Sofern es also wirtschaftliche Möglichkeiten gäbe, Gummiafälle stofflich zu recyceln, wäre das ein Schlüssel, zur Reduzierung des globalen CO₂-Ausstoßes beizutragen und so dem Klimawandel und der Ressourcenknappheit entgegenzuwirken.

Viele Elastomerprodukte sind heute hochentwickelte „High-Tech-Produkte. Nahezu alle wichtigen Sicherheitsteile im Auto sind aus Gummi oder hängen sehr stark vom Gummi ab, wie zum Beispiel Bremsen, bei denen entscheidende Elemente wie Dichtungen oder die Bremsschläuche aus Gummi sind. Aufgrund dieser hohen Qualitätsanforderungen scheiterte bisher zumeist eine Wiederverwertung von Gummi aus Altteilen in technischen Elastomeranwendungen. Einer Zugabe von Gummigranulat/-mehl in hochwertige Mischungen widerspricht, dass bereits ein Einsatz geringer Mengen zu drastischen Veränderungen in den Anwendungseigenschaften führt. Die seit langem praktizierte werkstoffliche Verwertung von Altgummi in Form von Gummigranulat oder Gummimehl führt zu Produkten wie Dämmplatten, elastischen Matten, Isolierungsteilen oder dem sogenannten „Flüster-Asphalt“. In diesen Fällen spricht man auch von „downcycling“, da ein Wiedereinsatz nicht in den originären Anwendungen erfolgt. Diese Artikel stellen ein Produktspektrum mit nur begrenzter Wachstumsfähigkeit auf dem Markt dar. Unabdingbare Voraussetzung für den werkstofflichen Wiedereinsatz von Gummi in technischen Elastomerprodukten ist die absolute Reinheit und „Unversehrtheit“ des Materials. Dies trifft im Wesentlichen nur für Produktionsabfälle zu, die gleich nach der Vulkanisation sortenrein gesammelt und aufbereitet werden können. Zahlen des Wirtschaftsverbands der deutschen Kautschukindustrie (Wdk) belegen, dass bundesweit allerdings nur etwa 10 % der produzierten Mengen für technische Gummiwaren diesen Anforderungen genügen, d.h. der Großteil gebrauchter und teilweise stark kontaminierter Gummiteile muss nach einer Rücknahme auf andere Weise entsorgt werden. Bei der Herstellung von Reifen ist der Anteil an Produktionsreststoffen verschwindend gering. Anhand dieser Kriterien schied eine vorwiegend werkstoffliche Verwertung von Altgummi in Form von Granulat oder Feinkorn aus technischer Sichtweise bisher in den meisten Fällen aus.

Selbst wenn zuvor beschriebene Hindernisse vernachlässigt werden, ergeben sich beim Gummirecycling Probleme, die chemischer Natur sind: Gummi wird durch irreversible Vernetzung von Rohkautschuk (Natur- oder Synthetikgummi) hergestellt. Polymerketten (Makromoleküle) werden mittels Vernetzungsreagenzien in diesem als Vulkanisation bezeichneten Arbeitsschritt fixiert. Nur durch diese Fixierung ist es möglich, die elastischen Eigenschaften dauerhaft in einem breiten Temperaturbereich zu gewährleisten, die Gummi als Werkstoff für viele Anwendungen unentbehrlich machen. Bedingt durch die Irreversibilität des Vulkanisationsprozesses führt die Zuführung von Wärme bei Gummi nicht wie bei thermoplastischen Kunststoffen zu einer plastischen Masse, die erneut verformt werden kann, sondern zu einer Zersetzung der Makromoleküle. So resultieren Werkstoffe mit stark verminderter Qualität. Einfaches Recycling wie bei Metall, Glas oder thermoplastischen Kunststoffen ist daher bei Gummi bislang nicht möglich. Einzig die selektive Spaltung der bei

der Vulkanisation ausgebildeten sulfidischen Vernetzungsstellen lieferte wieder verwertbares Polymer, das auch in technisch anspruchsvollen Bauteilen zum Einsatz käme.

2 Ziel

Die Vielseitigkeit der Schwefel-Netzwerke, sowie die Abhängigkeit von Faktoren wie Sauberkeit und Sortenreinheit ist Hintergrund vieler Gummirecycling-Studien, die bislang unzureichend effektiv sind, um sie großtechnisch anzuwenden, oder aus denen als Recyclat nur ein mehlartiger Füllstoff hervorgeht, der in geringem Anteil in einer Frischmischung verarbeitet werden kann oder aber zur Produktion wenig anspruchsvoller Bauteile verwendet werden muss (downcycling). Diese Situation verlangt nach Möglichkeiten, die bei der Vulkanisation geknüpften Schwefelnetzknotten selektiv zu spalten, ohne dabei die Polymerkette anzugreifen. Idealerweise verlaufen die De-Vulkanisationsmechanismen über dieselben Zwischenstufen wie die Vulkanisation. Eine solche angestrebte De-Vulkanisation ist genau genommen die Umkehrreaktion der Vulkanisation, die bislang als irreversibel gilt [153]. Unabhängig von möglichen Zwischenprodukten und Übergangszuständen werden dem Vulkanisat verschiedene de-vulkanisationsaktive Substanzen zugesetzt, die mit Hilfe thermischer und mechanischer Energie die Spaltung sulfidischer Vernetzungsstellen bewirken sollen.

Um den chemischen Effekt des Gummirecyclings besser herausstellen zu können und weitere wenig aussagekräftige Praxisversuche zu vermeiden, soll anhand von Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Schwefelvernetzung und De-Vulkanisation ermittelt werden, ob eine selektive Spaltung sulfidischer Bindungen überhaupt möglich ist und gegebenenfalls optimiert werden. Dafür werden einfach herstellbare niedrigmolekulare Olefine [16] anstelle der reaktiven Polymereinheiten eingesetzt [43][17]. Da diese kautschukanalogen Modellverbindungen, die gebildeten Netzwerke und Abbauprodukte aufgrund der geringeren Molmasse flüssig sind, sind diese analytisch leichter zu charakterisieren. Eine Übertragung der aus diesen Modellversuchen ermittelten Daten auf Praxisversuche soll später zeigen, ob Schwefelbindungen in plastischen Körpern ebenso aufgetrennt werden können wie in Flüssigkeiten. Da sulfidische Bindungen energetisch schwächer sind als Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen soll gezeigt werden, ob die chemische Spaltung sulfidischer Netzknotten bei zusätzlicher mechanischer Scherung eher möglich ist. Der Zugang könnte durch die Scherung erleichtert und die Chemikalienwirkung begünstigt werden. Ebenso ist möglich, dass die Chemikalieneinwirkung in dem dreidimensionalen Polymernetzwerk des Vulkanisats so abgeschwächt wird, dass die Spaltung von Bindungen willkürlich also lediglich statistisch erfolgt. Sofern Ergebnisse aus Modellversuchen auf die Praxis übertragbar sind, kann im Vorfeld analytisch präzise vorgegangen werden und gleichzeitig eine Kostenersparnis durch Reduzierung der Praxisversuche erzielt werden.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, mit Hilfe von Modellversuchen zur Schwefelvernetzung und De-Vulkanisation beide Reaktionen besser nachvollziehen zu können. Darüber hinaus sollen geeignete Chemikalien ermittelt werden, die die selektive Spaltung sulfidischer Netzknotten unter milden Bedingungen ermöglichen und gleichzeitig physiologisch unbedenklich sind. Dabei finden Chemikalien ihren Einsatz, die zum einen bereits in der Literatur als gute Abbauhilfsmittel belegt sind [7][14], die einen ähnlichen strukturellen Aufbau haben oder ursprünglich als Vulkanisationsbeschleuniger dienen, von denen also

bekannt ist, dass sie während der Vulkanisation die Beschleunigung der Vernetzung durch Spaltung von Schwefelbindungen im zugesetzten elementaren Schwefel bewirken können. Es wurde davon ausgegangen, dass Substanzen, die Schwefelbindungen in elementarem Schwefel spalten können, ebenso sulfidische Bindungen in Polymernetzwerken spalten können.

3 Lösungsweg

Als Ausgangssubstanzen für analytisch gut zugängliche Modellsysteme werden sulfidisch vernetzte Modellvulkanisate zum einen auf Basis von 2,3-Dimethyl-2-buten (DMB) bzw. Tetramethylethylen (TME) und zum anderen auf Basis von 2,6,10,15,19,23-Hexamethyl-2,6,10,14,18,22-tetracosahexaen (Squalen) hergestellt. Das DMB ist hochsymmetrisch und ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der Molmassen der Vernetzungsprodukte zur Struktur der Moleküle und damit auch zur Länge der gebildeten sulfidischen Vernetzungsstellen. Mit dem Ziel, Vernetzungsprodukte mit praxisnaher Vernetzungsstruktur (XLS) herzustellen, die im anschließenden De-Vulkanisationsprozess eingesetzt werden, wird bei der Vernetzungsreaktion gezielt das Schwefel-Beschleunigerverhältnisses, die Vernetzungstemperatur und die Vernetzungszeit variiert. Weiterhin können maßgebliche Eigenschaften, die auf Praxisvulkanisate zutreffen, überprüft und so die Methode der Herstellung der Netzwerke, der chemischen Analytik und der Auswertung der Messergebnisse bestätigt werden.

Die Modellvulkanisate werden dem rein chemischen Prozess der De-Vulkanisation unterworfen, wobei die Effizienz der De-Vulkanisationschemikalien im Vordergrund steht. Im Unterschied zu realen Vulkanisaten auf Basis von Kautschuken kann hier nicht der Einfluss von Energie in Form von zugeführter mechanischer Scherung untersucht werden. Für die Beurteilung der Effizienz der einzusetzenden De-Vulkanisationschemikalien, zur Optimierung der Abbaureaktion und für den Gewinn von Erkenntnissen zu den Reaktionsmechanismen werden die Verfahrensparameter Temperatur und Zeit, sowie die Konzentration der De-Vulkanisationschemikalien systematisch ebenso variiert wie der Typ der De-Vulkanisationschemikalien. Vor und nach dem De-Vulkanisationsprozess werden die "niedermolekularen" Vulkanisate analytisch unter mechanistischen Aspekten und hinsichtlich des Erfolges der Abbaureaktionen chromatographisch und spektroskopisch untersucht.

Die Erkenntnisse aus Untersuchungen zu den effektiv verlaufenden Abbaureaktionen aus den Modellversuchen werden an Praxisvulkanisaten zum einen im diskontinuierlich arbeitenden Innenmischer und zum anderen im kontinuierlichen Verfahren im ZSE getestet. Zusätzlich zu Viskositätsuntersuchungen, die erste Hinweise auf die Effektivität des De-Vulkanisationsprozesses geben können, werden die Recyclate re-vulkanisiert, um anschließend physikalische Materialdaten der Re-Vulkanisate mit denen des Originalvulkanisats vergleichen zu können.

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Polymere, Polymerisation

Die Herstellung synthetischer Kautschuke begann im Jahr 1879. Gustave Bouchardat erhitzte damals Isopren, das zuvor aus Kautschuk destilliert werden konnte, mit Salzsäure und erhielt daraus eine gummiartige Substanz. Erst 1929 wurde durch gezieltes Forschen der erste wirtschaftlich nutzbare synthetische Kautschuk durch Walter Bock hergestellt. Das Emulsionspolymerisat Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) entstand aus den Verbindungen 1,3-Butadien und Styrol. 1930 entwickelten Erich Konrad und Eduard Tschunkur Butadien-Acrylnitril-Kautschuk (NBR) und in den USA entstand bei DuPont Chloropren-Kautschuk (CR), der heute als Neopren verkauft wird. In den USA wurden 1942 Silikonkautschuk und 1948 Fluorkautschuk hergestellt. In den folgenden Jahren wurden immer mehr auf spezielle Bedürfnisse abgestimmte synthetische Kautschuke entwickelt.

Die Herstellung der Polymere erfolgt über Polymerisationsreaktionen bei denen wie in Abbildung 1 gezeigt Monomere, meist ungesättigte organische Verbindungen, unter Einfluss von Katalysatoren zu Polymeren reagieren:



Abbildung 1: Polymerisation (schematisch)

Bei den Polymerisationen werden zwei Klassen chemischer Reaktionen unterschieden: **Stufenwachstumsreaktionen** und **Kettenwachstumsreaktionen**. Während im ersten Fall auch bereits vorhandene Kettensegmente stufenweise zu einer größeren Kette zusammen wachsen können (z. B. bei der Polyaddition und Polykondensation), lagert sich im zweiten Fall immer ein Molekül nach dem anderen an das so genannte reaktive Kettenende an. Zu den Kettenwachstumsreaktionen gehören die Koordinationspolymerisation sowie die radikalische und ionische Polymerisation.

Die **radikalische Polymerisation** umfasst nach der Initiierung, bei der die Startradikale entstehen, im Wesentlichen drei Teilschritte, die in Abbildung 2 schematisch dargestellt sind. Zum Kettenstart bricht ein Radikal die Mehrfachbindung - beispielsweise eine C=C-Doppelbindung einer Vinylgruppe - auf und erzeugt ein aktives Zentrum (Primärradikal), an das sich in einer Wachstumsreaktion mit geringer Aktivierungsenergie ständig Monomere anlagern [21][22]. Durch Kombination zweier Radikale oder durch Disproportionierung wird eine Abbruchreaktion (Termination) hervorgerufen. Um die Reaktion gezielt zu stoppen, können spezielle Reagenzien, sogenannte Radikalfänger, zugegeben werden. Daneben kann das Molekulargewicht des Polymers durch Zugabe sogenannter Kettenüberträger, die den Wachstumsprozess von einem Polymerradikal auf ein anderes Polymerradikal übertragen, reguliert werden [21].

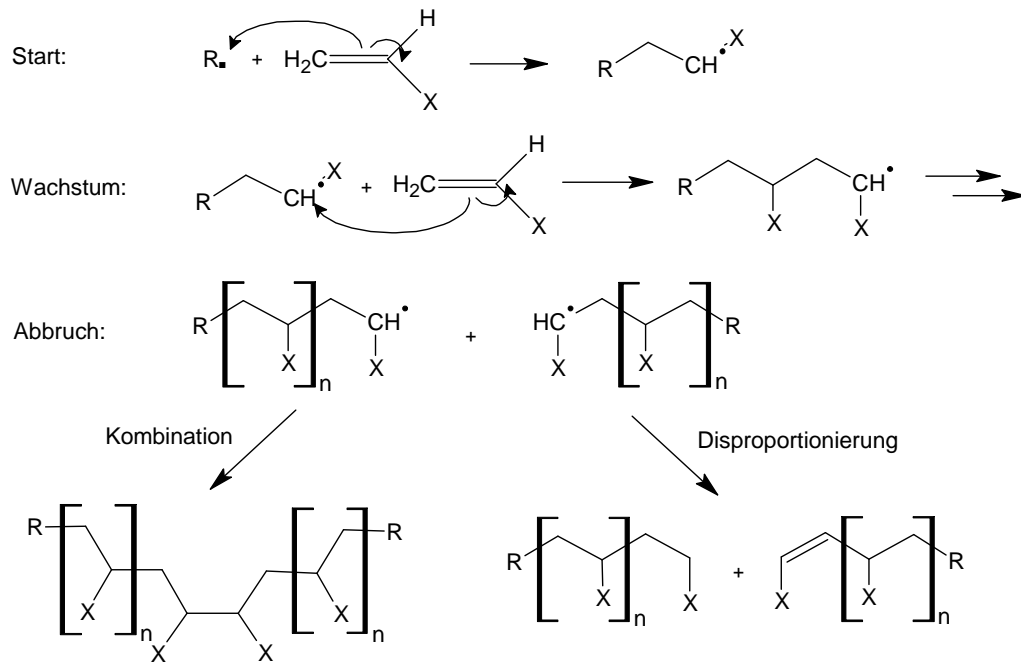


Abbildung 2: Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation

Bei der **ionischen Polymerisation** wird zwischen der kationischen und anionischen Polymerisationsreaktion unterschieden. Als Starter der **kationischen Polymerisation** fungiert ein Protonendonator, beispielsweise Brönsted- oder Lewis-Säuren, der die Monomereinheit an der Doppelbindung protoniert. Mittels kationischer Polymerisation lassen sich drei Gruppen Monomere polymerisieren: Elektronenreiche Olefin-Derivate mit elektronenreichen Substituenten, heteronukleare Mehrfachbindungen mit Heteroatomen oder Heterogruppierungen und Ringe mit Hetero-atomen. Das entstehende Kation addiert, wie in Abbildung 3 gezeigt, an ein weiteres Monomer unter Beibehaltung der Ladung. Eine Abbruchreaktion wie bei der radikalischen Polymerisation erfolgt nicht, allerdings kann auch hier die Kettenlänge reguliert werden indem bei einer Eliminierungsreaktion die Ladung von einem bestehenden Kation auf eine neue Monomereinheit übertragen wird.

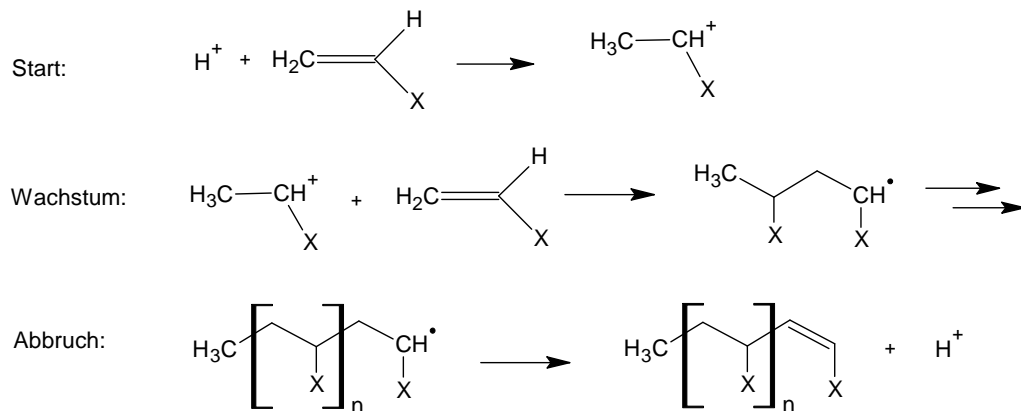


Abbildung 3: Reaktionsschema der kationischen Polymerisation

Bei der **anionischen Polymerisation** stellt die wachsende Kette ein Anion dar. Gestartet wird eine solche Reaktion meist durch organometallische Verbindungen, wie Lithiumorganyle oder Grignard-Verbindungen. Häufig findet keine Übertragungs- oder Abbruchreaktion statt, weshalb auch von einer lebenden Polymerisation gesprochen wird. Die Polymerisation endet erst, wenn alle Monomere verbraucht sind.

Tabelle 1 zeigt einige Beispiele für ionisch polymerisierbare Monomere.

Tabelle 1: Beispiele für ionisch polymerisierbare Monomere

anionisch	anionisch & kationisch	kationisch
Isopren	Styrol	Isobutylen
Butadien	alpha-Methylstyrol	3-Methylbuten-1
Methylenmalonester	Formaldehyd	4-Methylpenten-1
Alpha-Cyancrylester	Trioxan	Tetrahydrofuran
Alpha-Cyansorbinsäureester	Ethylenoxid	3,3-Dichlormethyloxetan
Nitroethylen	Epoxidverbindungen	
Methacrylsäureester	Ethylensulfid	

Nachteile ionischer Polymerisationsreaktionen sind im Allgemeinen die hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen, Wasser und Sauerstoff. So sind diese Reaktionen aufwendiger und kostenintensiver als die radikalische Polymerisation [23].

Neben der radikalischen und ionischen Polymerisation liefert ebenso die **Koordinationspolymerisation** Polymerisate [23][24]. Dazu werden die Monomere über Wechselwirkungen zu einer Übergangsmetallverbindung aktiviert. Die Doppelbindung im Monomer wird hierdurch geschwächt und die Anlagerung eines zweiten Monomers initiiert. Zur Stabilisierung der entstehenden Komplexverbindung schiebt sich das Monomer in die bereits vorhandene Polymerkette ein und ein weiteres Monomer wird angelagert usw. Das Verfahren wird auch Insertionspolymerisation genannt. Die wichtigste dieser Reaktionen ist die nach ihren Entdeckern benannte Ziegler-Natta-Polymerisation, die es erlaubt, bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Drücken zum Beispiel Ethen zu linearem Polyethylen hoher Dichte umzusetzen. Von großer Bedeutung ist zudem die Polymerisation mit Metallocen-Katalysatoren, bei der Eigenschaften wie Temperaturbeständigkeit, Härte, Schlagzähigkeit oder Transparenz gezielt beeinflusst werden können [25].

4.2 Vulkanisation

Unvulkanisierter Kautschuk ist viskoelastisch. Unter längerer Einwirkung einer anliegenden Kraft verformt er sich dauerhaft und relaxiert nach Ende der Krafteinwirkung nicht vollständig in seine ursprüngliche Form. Daher wird Kautschuk in aufwendigen Mischverfahren ergänzt durch Zusatzstoffe wie Ruße, Weichmacher, Alterungsschutzmittel, Vernetzungsschemikalien, Flammschutzmittel, Farbstoffe oder Pigmente, etc. und anschließend vulkanisiert. Bei der Vulkanisation wird viskoelastischer Kautschuk in elastisches Material durch eine chemische Reaktion umgesetzt. Dabei handelt es sich um ein im Jahr 1839 durch Charles Goodyear entwickeltes chemisch-technisches Verfahren [3] bei dem Kautschuk unter Einfluss von Zeit,

Temperatur und Druck gegen atmosphärische und chemische Einflüsse sowie gegen mechanische Beanspruchung widerstandsfähig gemacht wird.

Bei tiefen Temperaturen ist das Gummi elastisch; es geht also im Idealfall nach einer Krafteinwirkung vollständig in seine ursprüngliche Form zurück. Bei sehr hohen Temperaturen dagegen ist der Werkstoff nach wie vor viskoelastisch. Unterhalb der Glasübergangstemperatur werden sowohl Kautschuk als auch Gummi hart und spröde.

Die einzelnen verknäuelte vorliegenden Polymerketten werden entweder durch Zugabe von Schwefel und Beschleuniger, durch Zugabe eines Peroxids oder durch Strahlen über kovalente Bindungen vernetzt. Bei der Schwefelvulkanisation bilden sich sulfidische Netzknoten wohingegen aus der peroxidischen Vernetzung sowie aus der Strahlenvulkanisation Kohlenstoff-Kohlenstoff-Vernetzungsstellen resultieren. Die folgende Darstellung zeigt den schematischen Reaktionsverlauf der peroxidischen Vernetzung von beispielsweise EPDM [172]. Daraus resultieren Vulkanisate mit Alterungs-, sowie Hoch- und Tieftemperaturbeständigkeit.



Abbildung 4 zeigt den mechanistischen Verlauf der peroxidischen Vernetzung von Polyolefinen mit Dicumylperoxid als Radikalstarter.

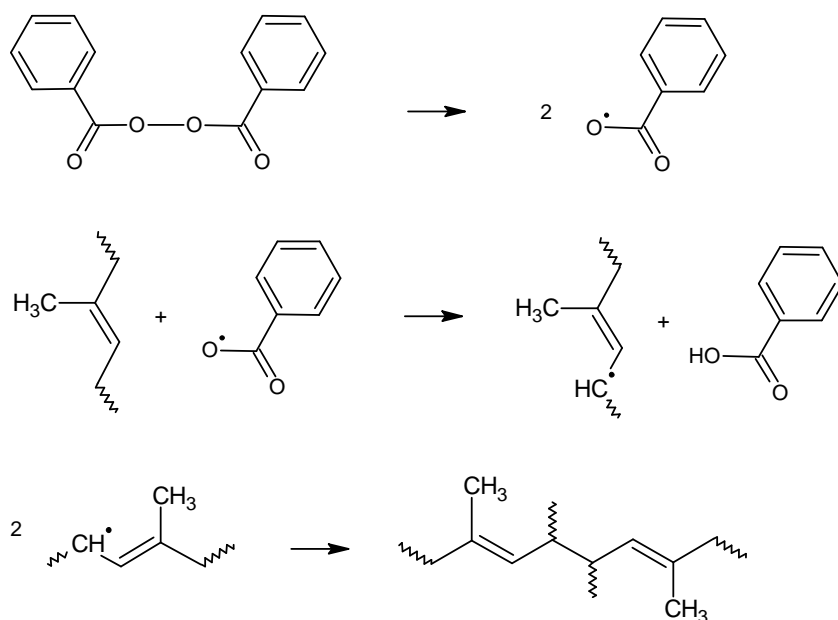


Abbildung 4: Mechanismus der peroxidischen Vernetzung von Polyolefinen mit Dicumylperoxid

Die in der Vulkanisation erzeugten kovalenten Bindungen (Vernetzungsstellen) zwischen den Polymerketten verhindern auch bei langandauernder mechanischer Belastung ein Abgleiten der Ketten. In Verbindung mit der Entropieelastizität des Kautschuks resultiert ein Material, das im Idealfall unabhängig von der Verformungsdauer eine Rückstellung von 100 % erreicht. Das Vulkanisat hat im Allgemeinen eine höhere Reißfestigkeit, Dehnung und Beständigkeit gegenüber Alterung und Witterungseinflüssen.

Speziell bei der Schwefelvulkanisation von Polydienen werden langkettige Kautschukmoleküle weitmaschig durch mono-, di- und polysulfidische Schwefelbrücken vernetzt, wobei dem Kautschuk neben Schwefel, Schwefel spendern auch Aktivatorn wie ZnO und Stearinsäure sowie Beschleuniger zugesetzt werden. Letztere greifen direkt in den Mechanismus der Schwefelvernetzung ein und sind für die Sulfurierung der Polymerkette verantwortlich. Bei der Vulkanisation mit MBT-Derivaten wird der Beschleuniger in Anwesenheit von ZnO unter Bildung sogenannter Beschleuniger-Zink-Komplexe aktiviert. Nach Einbau von elementarem Schwefel greift der gebildete Beschleuniger-Schwefel-Komplex die olefinische Polymerkette in alpha-Position zur Doppelbindung an. Die polysulfidische Vernetzung erfolgt in Anwesenheit weiterer Zn-Beschleunigerkomplexe, die im weiteren Reaktionsverlauf eine Verkürzung der gebildeten Netzknotten bewirken. Das Beschleuniger-Molekül kann als Seitenkette (Pendant Group) bestehen bleiben. In Nebenreaktionen werden MBT-Moleküle ebenso in BT und MBTS umgewandelt. Abbildung 5 zeigt ein Schema des in Kapitel 4.5.2 und 4.5.3 für die verwendeten Modellmoleküle näher beschriebenen Vulkanisationsmechanismus.

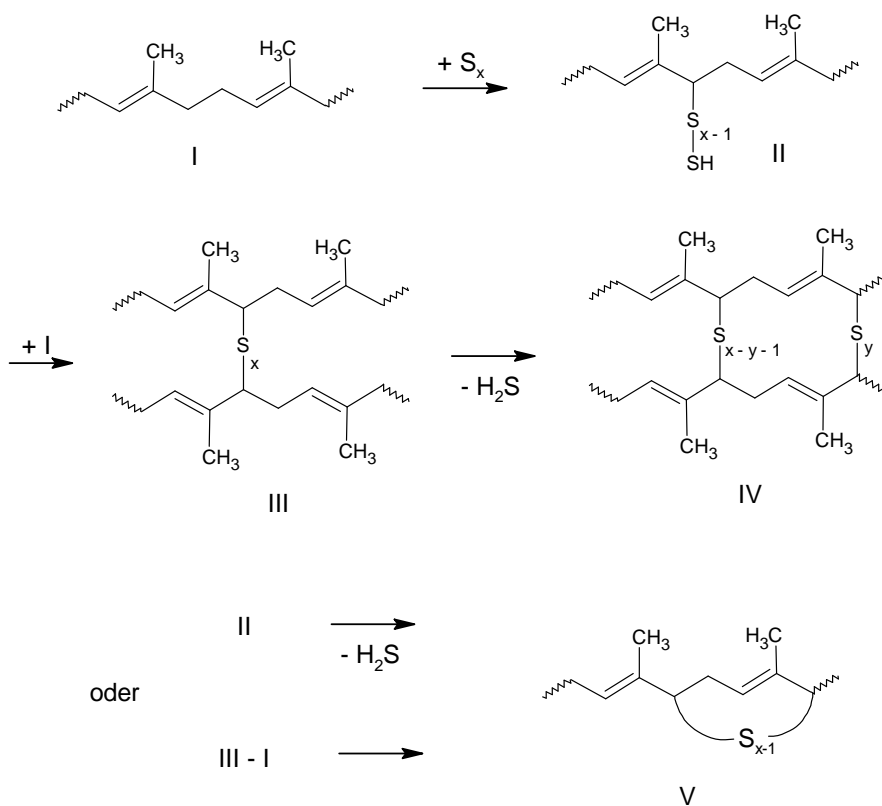


Abbildung 5: Schema des Vulkanisationsmechanismus

Die Anzahl der Schwefelbrücken je Volumeneinheit Polymer bzw. je Kettenlänge bestimmt maßgeblich zahlreiche physikalische Eigenschaften sowie insbesondere die Elastizität des Elastomerwerkstoffs. Je mehr Schwefelbrücken vorhanden sind, desto höher ist die sogenannte Netzknotendichte, desto härter ist z.B. das Elastomer. Nicht nur die Härte ändert sich, siehe Abbildung 8 in Kapitel 4.3; Festigkeit, Bruchdehnung, Druckverformungsrest etc. ändern sich ebenfalls.

Neben der Anzahl der Schwefelbrücken hat ebenso die Länge der sulfidischen Bindungen Einfluss auf die Eigenschaften des Vulkanisats. Die Anzahl und Länge der Schwefelbrücken ist abhängig von der zugesetzten Schwefelmenge, dem Beschleunigeranteil, der Vulkanisationstemperatur und -zeit, sowie der Mikrostruktur also der Reaktivität des Polymers. Bei konstanten Prozessbedingungen lässt sich die Verteilung der Art der sulfidischen Bindungen über das Verhältnis Schwefel zu Beschleuniger steuern. Tabelle 2 zeigt die Mischungsrezepturen für die drei gängigen Schwefelvernetzungssysteme cv, ev und semi-ev bzw. sev.

Tabelle 2: Mischungsrezepturen für Schwefelvernetzungssysteme cv, ev und sev [178]

Mischungsbestandteile [phr]	Vernetzungssystem		
	konventionell (cv)	effizient (ev)	halb-effizient (sev)
Polyolefin	100	100	100
Zinkoxid, ZnO	5	5	5
Stearinsäure	2	2	2
Sulfenamidbeschleuniger, CBS	0,6	6	1,2
Schwefel, S ₈	3	0,5	1,5
Verhältnis Schwefel/Beschleuniger	5	0,08	1,25

Das Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis steuert wie beschrieben die Anteile der verschiedenen sulfidischen Bindungen und damit auch die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate [177]. Tabelle 3 zeigt die erhaltene Vulkanisatstruktur und die sich daraus ergebenden Vulkanisateigenschaften.

Tabelle 3: Mittels Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis gesteuerte Vulkanisatstruktur und die sich daraus ergebenden physikalischen Eigenschaften [178]

Eigenschaften	Vernetzungssystem		
	konventionell (cv)	effizient (ev)	halb-effizient (sev)
Polysulfid. u. disulfid. Bindungen [%]	95	20	50
Monosulfidische Bindungen [%]	5	80	50
Konzentration sulfidischer Loops [%]	hoch	niedrig	Mittel
Reversionsresistenz	niedrig	hoch	Mittel
Hitzebeständigkeit	niedrig	hoch	Mittel
Reißfestigkeit	hoch	niedrig	Mittel
DVR [%]	hoch	niedrig	Mittel

Der Verlauf der Vulkanisation kann mit einem Prüf- bzw. Messgerät, dem Rheometer, gemessen und graphisch als Abhängigkeit des Drehmoments von der Zeit und der Temperatur dokumentiert werden. Mit steigendem Gehalt an vernetzungsaktiven Substanzen verringert sich die Inkubationszeit und erhöht sich die Netzknotendichte. Außerdem wird das Vernetzungsmaximum schneller erreicht [176]. Die Vulkanisationskurven verhalten sich ebenso abhängig von der Art des Beschleunigers und des Anteils des Aktivators ZnO. Bei Verwendung verschiedener Vernetzungssysteme ergeben sich die in Abbildung 6 dargestellten Vulkanisationsisothermen bei 150 °C. Sofern Schwefel (S8) und Beschleuniger (CBS oder TMTD) eingesetzt wurden, sind diese im Verhältnis 1,2:1 (sev) zugesetzt:

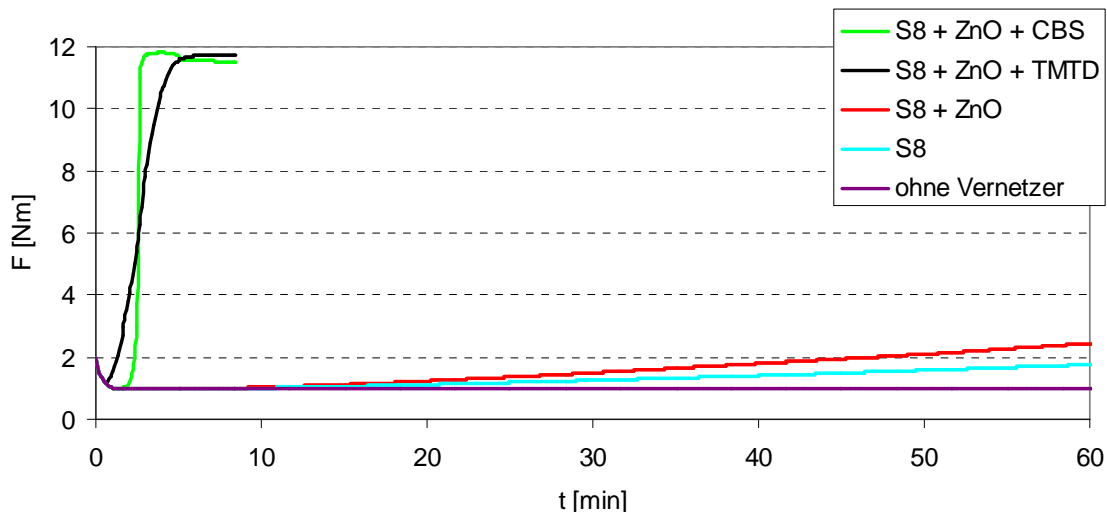


Abbildung 6: Vulkanisationsisothermen bei 150 °C in Abhängigkeit vom Vernetzersystem

Zu Beginn der Vulkanisation wird die Kautschukmischung von Raumtemperatur auf die Temperatur der Reaktionskammer erwärmt und erweicht dabei. Nach Ablauf dieser zu Beginn verlaufenden Inkubationsphase kommt es bei in der Mischung vorhandenem Schwefel und Beschleuniger zu einem plötzlichen und starken Drehmomentanstieg. Dieser ist bedingt durch den einsetzenden Aufbau von Vernetzungsstellen also den Anstieg der Vernetzungsstellen pro Volumeneinheit und damit der Erhöhung der Vernetzungsdichte [164].

Bei der Schwefelvernetzung verlaufen die Vulkanisationsisothermen bis zu einer 90-%igen und 100-%igen Vernetzung meist ähnlich. Erst danach stellen sich Polymerbedingte Abweichungen ein. Standardmäßig wird bis zu einer 90-%igen Vernetzung, die wegen der zurückgehenden Vulkanisationsgeschwindigkeit leicht rekonstruierbar ist, erhitzt. Abbildung 7 zeigt eine solche Vulkanisationsisotherme bei 150 °C.

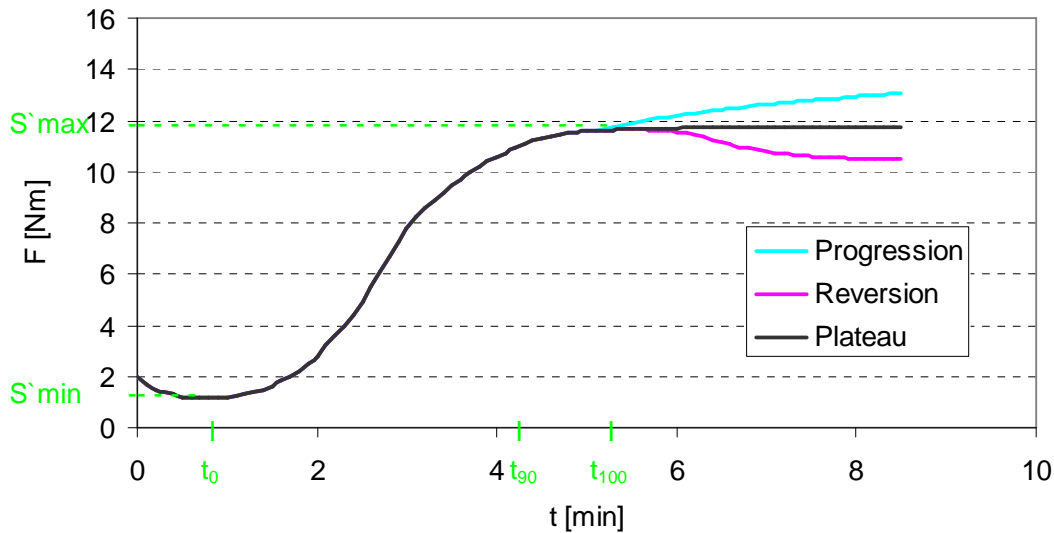


Abbildung 7: Vulkanisationsisotherme bei 150 °C

Die Vernetzungsdichte wird als Differenz aus S'_{max} und S'_{min} mit ΔS bezeichnet. Allein im Fall der Progression ist es oft schwer die Vulkanisationszeit t_{90} oder beispielsweise S'_{max} exakt anzugeben. Dabei dominiert der Vernetzungsstellenaufbau den Vernetzungsstellenabbau; dieser Vorgang wird auch mit „marching modulus“ bezeichnet – es kommt zu keinem Gleichgewicht. Sofern der Vernetzungsstellenaufbau und -Abbau im Gleichgewicht stehen, bildet sich ein Plateau aus. Vorteilhaft ist diese Eigenschaft bei der gleichzeitigen Vulkanisation mehrerer Kautschukmischungen, da auch eine Übervulkanisation keine Veränderungen der Vernetzungsdichte herbeiführt. Sofern die gebildeten Netzknoten instabil sind und der Netzknotenabbau den Vernetzungsstellenaufbau überwiegt, kommt es zur sogenannten Reversion. Dabei wird der Vernetzungsprozess durch einen simultan verlaufenden Abbau des makromolekularen Netzwerks überlagert. Wie bei der Progression wird kein konstanter Endwert der Vulkameteranzeige erreicht. Das Vulkameter zeigt den „Nettovernetzungsgrad“ an wobei Reversion vorzugsweise bei schwefelvernetztem Naturkautschuk auftritt und sich dabei die Vernetzungsisotherme durch ein mehr oder weniger breites Maximum auszeichnet [164].

Von Alterung des Gummis spricht man hingegen wenn die Schwefelbrücken durch Sauerstoffbrücken ersetzt werden; der Gummi wird brüchig und porös.

Neben der klassischen Schwefelvulkanisation aus der weniger energiereiche Netzknoten aus mono-, di-, oder polysulfidischen Schwefelketten resultieren, erfolgt die Vernetzung von Kautschuken wie oben aufgeführt auch mittels Peroxiden, Metalloxiden oder energiereicher Strahlung wobei jeweils Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gebildet werden. Da die Vulkanisation mit Schwefel die Anwesenheit von Doppelbindungen erfordert, kommen besonders bei Kautschuken, die keine Doppelbindungen enthalten (z. B. EPM, EVA), diese Verfahren zum Einsatz. Metalloxide werden u. a. für die Vernetzung von Chloropren-Kautschuk verwendet. In Tabelle 4 sind die Bindungslängen und Bindungsenergien [157] der verschiedenen Bindungen aufgeführt:

Tabelle 4: Bindungsenergien und Bindungslängen in Elastomeren [157]

Bindung	Bindungslänge [pm]	Bindungsenthalpie [kJ/mol]
C-C	154	349
C-S	182	302
S-S	205	273
polysulfidisch	-	253

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind gefolgt von monosulfidischen Bindungen mit der höheren Bindungsenergie stabiler und thermisch beständiger.

4.3 Netzwerke

Dreidimensional miteinander verknüpfte Polymerketten bilden Polymernetzwerke, die sich je nach chemischer Bindung in drei verschiedene Grundtypen unterscheiden lassen:

- a) Temporäre physikalische Netzwerke weisen über Verschlaufungen miteinander verbundene Ketten auf, aus denen eine eingeschränkte Beweglichkeit resultiert. Die Verschlaufungen werden oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_G) abwechselnd gebildet und wieder geöffnet. Unterhalb von T_G kann das Verschlaufungsnetzwerk als permanent angesehen werden, da molekulare Beweglichkeit sehr gering ist.
- b) In temporär chemischen Netzwerken sind die Ketten über schwache nicht permanente chemische Bindungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, Dispersionskräfte und Interaktionen zwischen Kationen und polaren organischen Gruppen miteinander verbunden.
- c) Permanente Netzwerke hingegen bestehen aus Ketten, die nach Vernetzungsreaktionen kovalent verbunden sind. Ein Lösen und anschließendes Wiedervernetzen ist in der Regel nicht möglich. Der Begriff Polymernetzwerk bezeichnet streng genommen nur diesen Typ und wird auch im Folgenden nur darauf bezogen.

Die Höhe des Vernetzungsgrades bestimmt die Art des vernetzten Polymers. So haben Duroplaste oder Duromere eine sehr hohe Dichte an Vernetzungsstellen, die zu einer hohen Steifigkeit führt. Damit finden duroplastische Kunstharze Anwendung als mechanisch feste Strukturbauteile oder Klebstoffe mit hoher maximaler Einsatztemperatur. Nachteilig zeigt sich hier die langsame Verarbeitung und schlechte Recyclierbarkeit. Weitmaschig vernetzte Polymere sind weniger steif und werden meist weit oberhalb der Glasübergangstemperatur eingesetzt. Diese Gruppe der Elastomere ist umgangssprachlich als Gummi bekannt und beinhaltet z.B. NR, EPDM, BR aber auch etliche Fluor- und Chlor-Kautschuke sowie Silikone.

Elastomere werden durch den Vernetzungsgrad bzw. die Netzbogenlänge charakterisiert. Mit steigendem Vernetzungsgrad nimmt die Härte der Polymere zu, ihre Elastizität und Quellbarkeit jedoch ab. Neben der Quellbarkeit, Härte und Elastizität der Vulkanisate ist für die Charakterisierung der vernetzten Polymere ebenso die Weiterreiß- und Zugfestigkeit entscheidend [164]. Abbildung 8 zeigt wie die Vulkanisateigenschaften von der Vernetzungsdichte abhängen.

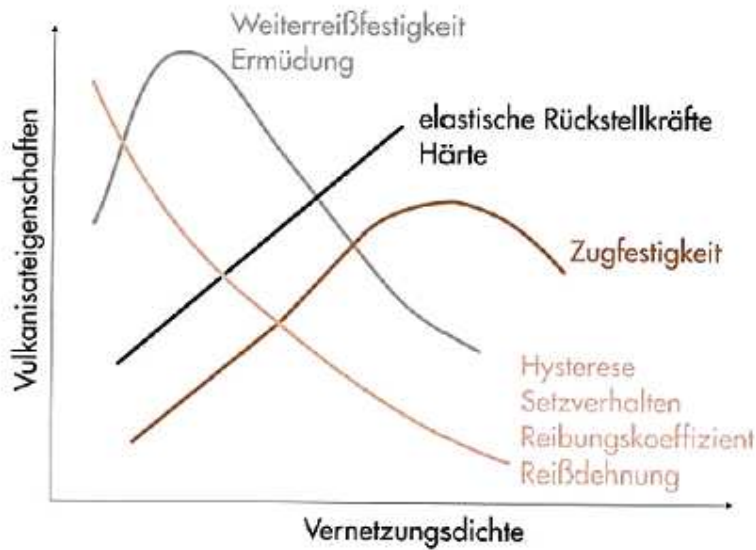


Abbildung 8: Abhängigkeit der Vulkanisateigenschaften von der Vernetzungsdichte [164]

Der **Vernetzungsgrad** ρ_c , ist der Stoffmengenanteil der Monomerbausteine mit Vernetzungsstellen bezogen auf die insgesamt vorhandenen Monomerbausteine:

$$\rho_c = \frac{n \text{ (Monomerbausteine mit Vernetzungsstellen)}}{n \text{ (alle Monomerbausteine)}}$$

Diese Betrachtung gilt unter Annahme idealer Netzwerke, die keine freien Kettenenden, Schlingen, Knoten oder Verschlaufungen aufweisen und bei denen alle "Maschen" gleich groß sind. Reale Polymer-Netzwerke erfüllen diese Forderungen praktisch niemals.

Die **Netzbogenlänge** ist der mittlere Abstand zwischen zwei Netzknoten innerhalb des vernetzten Polymers und entspricht damit der mittleren Molmasse des Polymersegments zwischen den Netzknoten [165].

Die **Netzbogendichte** γ_e gibt die Anzahl der Netzbögen zwischen zwei Netzknoten im ungequollenen Netzwerkvolumen an:

$$\lambda_e = \frac{\text{Anzahl der Netzbögen}}{\text{Volumen des ungequollenen Netzwerks}}, \quad [\lambda_e] = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}.$$

Nicht zu verwechseln mit der **Netzknotendichte** XLD, die direkt proportional zur Netzbogendichte ist [166]:

$$XLD = \frac{2}{f} \cdot \gamma_e$$

Dabei ist f die Funktionalität des Netzknotens. Diese beträgt im Mittel 4, weshalb im Allgemeinen gilt:

$$XLD = \frac{2}{4} \cdot \gamma_e \Leftrightarrow 2 \cdot XLD = \gamma_e \Leftrightarrow XLD = \frac{\gamma_e}{2}.$$

Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades oder der Vernetzungsdichte kann der **Quellgrad**, der abhängig von den Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und polymerem Netzwerk ist, bestimmt werden. Wird ein polymeres Netzwerk mit einem flüssigen Medium in Kontakt gebracht, so löst es sich nicht, sondern quillt bis zu einem charakteristischen Wert. Die Quellung erfolgt gleichmäßig, da die Polymerketten zwischen den Vernetzungsstellen in alle Raumrichtungen gedehnt werden. Sobald sich Rückstellkraft des Netzwerks und treibende Kraft der Quellung aufheben, kommt der Quellprozess zum Stillstand und das Quellungs-gleichgewicht ist erreicht; das chemische Potential des Lösemittels im Netzwerk entspricht dem chemischen Potential des freien Lösemittels. In der Praxis wird der massenbezogene Quellgrad durch Vergleich der Masse des gequollenen Netzwerks a und der des ungequollenen Netzwerks b ermittelt [165]:

$$\text{Quellgrad} = \frac{\text{Masse des gequollenen Netzwerks} - \text{Trockenmasse}}{\text{Trockenmasse}} = \frac{m_a - m_b}{m_b} = QG$$

Die Lösungsmittelaufnahme führt nach Flory [168] und Huggins [169] zu einem Anstieg der Entropie, da sich die einzelnen Polymerketten verdünnen wollen und beweglicher sind. Gleichzeitig sinkt nach dem Elastizitätsmodell (rubber elasticity theory, RET) die Entropie bei Lösungsmittelaufnahme, da die Polymerketten deformiert und in ihrer Beweglichkeit behindert werden.

Die FLORY-REHNER-Gleichung weist die Änderung der Freien Energie bzw. die Differenz der chemischen Potentiale des Quellmittels im Netzwerk zum reinen Lösungsmittel auf und kombiniert damit FLORY-HUGGINS und RET.

$$v_2 \cong \left[\frac{2\rho V_1}{\overline{M}_c(1-\chi)} \right]^{\frac{3}{5}} \Leftrightarrow \ln v_2 = -\frac{3}{5} \ln \overline{M}_c + \frac{3}{5} \ln \left(\frac{2\rho V_1}{1-\chi} \right) \Leftrightarrow \overline{M}_c \cong \frac{2\rho V_1}{v_2^{\frac{5}{3}}(1-\chi)}$$

mit

\overline{M}_c Zahlenmittel der Molmasse zwischen zwei Netzknoten in g/mol

ρ spezifische Dichte des Polymers in g/cm³

V_1 Molares Volumen des Quellungsmediums in cm³/mol

v_2 Volumenanteil des Polymers im Gel

χ Flory – Huggins – Wechselwirkungsparameter

Da Quellungsmessungen am einfachsten gravimetrisch bestimmt werden, wird der Volumenanteil des Polymers im Gel wie folgt aufgelöst:

$$v = \frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{\frac{m_{Gel} - m_p}{\rho_L} + \frac{m_p}{\rho_p}}$$

mit

m_p = Trockenmasse des Polymers in g

ρ_p = Dichte des trockenen Polymers bei 298 K in $\frac{g}{cm^3}$

m_{Gel} = Masse des gequollenen Gels in g

ρ_L = Dichte des Quellungsmittels bei 298 K in $\frac{g}{cm^3}$

v = Volumenanteil des Polymers

Damit lassen sich die Netzbogenlängen für unpolare Kautschuk-Netzwerke mit Netzbogenlängen von mehreren 10000 g/mol nach der FLORY-REHNER-Theorie sehr präzise bestimmen [167]. Für Netzwerke kürzerer Netzbogenlängen sowie stark polare Netzwerke weichen die Ergebnisse von der Realität ab. Löslichkeits- und Wechselwirkungsparameter, die beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst werden, lassen sich nur näherungsweise bestimmen.

4.4 Gummi-Recycling-Methoden

Schon zu Beginn der industriellen Nutzung von Kautschuk wurde der entstehende Abfall wiederverwertet [118]. Mitte des 20. Jahrhunderts wurden bis zu 50 % des ausgedienten Gummis gemahlen und wieder in Frischmischungen eingearbeitet. 1945 wurde erstmals durch F. D. Menadue ein De-Vulkanisationsprozess durchgeführt [28]. In einem Walzwerk wurden dazu Reifengummiteile mit Schwefel, Diphenylguanidin und ZnO gemischt, anschließend erneut vulkanisiert und auf Reißfestigkeit geprüft. Ein Jahr später ließen sich D. F. Twiss et. al von Dunlop Limited eine ähnliche Vorgehensweise patentieren [119]. Die Produkte wiesen allerdings noch keine mit den Frischmischungen vergleichbare Qualität auf. Die großzügige Produktion von Kautschuk und die anhaltenden Qualitätsunterschiede des Kautschuks führten dazu, dass immer weniger des anfallenden Gummiabfalls wiederverwertet wurde.

Bei dem einleitend beschriebenen hohen Kautschukverbrauch, reduzierten Rohstoffkapazitäten und steigenden Rohstoffpreisen [160], wäre die Lösung ein unter technischen und ökonomischen Gesichtspunkten durchführbarer De-Vulkanisationsprozess, um das Ausschussmaterial wieder in den Zustand einer Kautschukmischung zu überführen. Durch die Etablierung eines Gummi-Recyclingverfahrens ergäbe sich Einsparpotential beim Rohstoffverbrauch; auch Entsorgungskosten für Ausschuss- und Abfallmaterial ließen sich reduzieren. Allein in Deutschland fallen jährlich 650.000 Tonnen Altreifen an, die

weiterverwendet, stofflich oder energetisch verwertet und deponiert bzw. exportiert werden [158]. Abbildung 9 zeigt ein Organigramm der aktuellen Verwertungs- und Entsorgungswege für Altgummi.

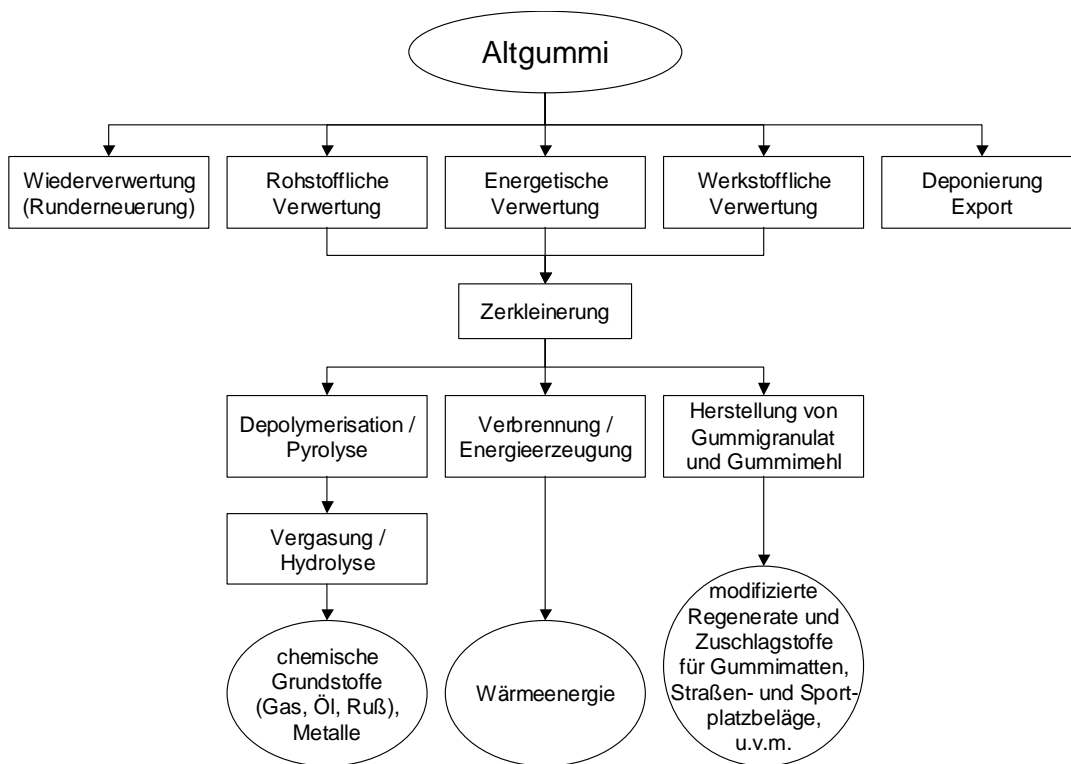


Abbildung 9: Verwertungs- und Entsorgungswege für Altgummi [84]

Ein Altreifen kann kalt oder heiß runderneuert werden sofern er bis auf einen abgefahrenen Laufstreifen noch voll funktionsfähig ist. Für die **Heiß-Runderneuerung** wird die alte Lauffläche abgeschält und die verbleibende Karkasse nach eingehenden Sicht- und Funktionsprüfungen mit einer umhüllenden neuen Lauffläche neu vulkanisiert. Dabei werden auch die Seitenwände erneuert. Bei der Kalt-Runderneuerung wird hingegen eine vorvulkanisierte Lauffläche mittels einer unvulkanisierten Bindeplatte aufgebracht und im Autoklaven unter Druck abgeheizt. Aufgrund der eingehenden Kontrollen eines jeden Reifens, sind diese Verfahren sehr aufwendig und vergleichsweise kostenintensiv. Dadurch rechnet es sich bei Pkw-Reifen kaum - gängige Praxis ist es jedoch bei LKW- und Nutzfahrzeug-Reifen, bei denen sich ein seit Jahren stabiles Verhältnis zwischen verkauften neuen und runderneuertem Lkw-Reifen von 2:1 einstellt [159].

Bei **rohstofflicher Verwertung** wie der Pyrolyse wird unter Sauerstoffausschluss bei Temperaturen von 400 bis 600 °C eine thermische Zerlegung des Gummianteils erzwungen [112]. Je nach Altgummityp, Pyrolysetemperatur und Verweilzeit variiert die Zusammensetzung der einzelnen bei der Pyrolyse gewonnenen Fraktionen. Neben der ungewollten Freisetzung von Schadstoffen [113] entstehen Pyrolysegas [114], das zum Betrieb der Anlagen verwendet werden kann, Pyrolyseöl, das Absatzmöglichkeiten in der chemischen Industrie findet, sowie Pyrolysekoks (Ruß), der meist nur eingeschränkte Weiterverwendungsmöglichkeiten bietet. Bei der Pyrolyse von Altreifen treten ebenso Stahlfasern

hervor. Die US-amerikanische Rubber Manufacturers Association (RMA) berichtete vor einigen Jahren über derzeit 75 bekannte Pyrolyseanlagen von denen keine einzige wirtschaftlich sinnvoll in Betrieb war [17]. Lediglich anhaltend hohe Rohölpreise könnten die Bedeutung dieses Verfahrens steigern.

Speziell für die rein **energetische Verwertung**, vorwiegend bei der Zementherstellung angewandt [84], wurden Kraftwerke ausgelegt oder umgerüstet [115][116][117]. Bei dieser ressourcenschonenden Verwertungsart, bei der Gummiabfall reduziert und Wärmeenergie gewonnen wird [84], kann die politische Zielsetzung, den Kohlendioxidausstoß zu verringern, nicht verfolgt werden [158]. Die künftige Bedeutung dieser Verwertungsart von Altgummi wird entscheidend bestimmt durch den Stand der Entwicklungsarbeiten im Hinblick auf die werkstoffliche Wiederverwertung von Altgummi [117]. Allein auf den deutschen Jahreswert von 650.000 Tonnen Altreifen bezogen, könnte so ein jährlicher CO₂-Ausstoß von 1.690.000 Tonnen vermieden werden [158].

Alle **stofflichen Recyclingverfahren** erfordern ein mechanisches Zerkleinerungsverfahren, bei dem in Deutschland jährlich etwa 90000 Tonnen Altreifen zu Gummistücken (< 50 mm), Gummigranulat (< 5 mm) sowie Gummimehl (< 0,5 mm) verarbeitet werden [4]. Diese Vermahlung kann kalt, warm oder nass erfolgen, wobei es erhebliche Unterschiede im Aufwand und Energieeinsatz gibt. Auch unterscheiden sich die gewonnenen Granulate oder Gummimehle in Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Form der Partikel.

Untersuchungen zur Vermahlung von Elastomeren sind zahlreich und behandeln die Einflüsse von Vermahlungsart, Korngröße und Korngrößenverteilung auf technologischen Eigenschaften. Recycling in diesem Sinne wird durch die Verwendung eines kleinen Anteils des gemahlten Materials in Frischkautschukmischungen praktiziert. Das Recyclat fungiert dabei als Füllstoff. Es findet dabei Wiederverwendung und senkt zugleich den Preis der Frischmischung. Werden die Untersuchungen hinsichtlich des technischen Erfolges bewertet, so muss bei dieser Art des Recycling von „downcycling“ gesprochen werden, da schon bei geringem Anteil an Gummimehl im Re-Vulkanisat die technologischen Werte der gummimehlfreien Vulkanisate nicht erreicht werden. Partikelgröße, Oberflächenstruktur und -modifikation des Granulats können bislang nur soweit optimiert werden, dass in dynamisch hoch beanspruchten Produkten wie zum Beispiel Reifen die obere Grenze für den Gummimehlgehalt bei 1-3 % liegt [4]. Eine Steigerung des Gummimehlgehalts kann nur durch eine deutliche Verbesserung der Einbindung des Gummimehls in Kautschukmatrizes erfolgen. Eine solche Verbesserung soll nach erfolgreich durchgeführter De-Vulkanisation [5] gelingen, bei der die Vermahlung meist als Mittel zum Zweck betrachtet wird, um aus Elastomeren ein handhabbares Material herzustellen.

Eine sich nach Gebrauch anschließende **werkstoffliche Verwertung** zeigt also als einziges Möglichkeiten des Recyclings auf. Abfallprodukte sollen dabei so modifiziert werden, dass eine erneute Verarbeitung und der Einsatz in ähnlicher Weise erfolgen kann. Unter **De-Vulkanisation** [28] oder Entvulkanisation [107] ist die Umkehrung der Vernetzungsreaktion zu verstehen. Da die Möglichkeiten zum Vernetzungsstellenabbau bei Verwendung von Peroxiden oder Spezialvernetzungssystemen recht eingeschränkt sind, soll im Folgenden der Begriff De-Vulkanisation nur im Zusammenhang mit der Vernetzung durch Schwefel/Beschleuniger-Systeme betrachtet werden. Bei der Vernetzung mit Schwefel

werden mono-, di- und poly-sulfidische Bindungen aufgebaut, die bei der De-Vulkanisation gespalten werden sollen. De-Vulkanisationsprozesse lassen sich in die Kategorien: Biodegradation [12], Thermischer Abbau [29], Mechanische Verfahren [31], chemische Prozesse [12], Mikrowellen De-Vulkanisation [7][8][35][11], Ultraschall- [9][10][11][38][39] sowie mechanisch-chemische Verfahren [43] unterteilen.

Bei **biologischen Prozessen**, werden nach Zugabe von Bakterien [108] oder Enzymen [109] cis- und trans-1,4-Polyisopren, sowie vulkanisierter Naturkautschuk degradiert. Unabhängig von der Konformation, sogar unabhängig von der Vernetzungsstruktur, werden dabei niedrigmolekulare Substrate von Enzymen so aktiviert, dass sie allylische C-C-Bindungen in vernetzten oder unvernetzten Polymeren radikalisch angreifen, oxidieren und damit spalten. Diese Bindungsspaltung in der C-C-Hauptkette bewirkt eine niedrigere Molmasse des Polymers [109], die durch GPC-Analysen bestimmt wurden. Diese Art von Recycling bewirkt lediglich einen Molmassenrückgang, nicht aber die selektive Spaltung sulfidischer Bindungen – ohne Scherung wird das Resultat einer Mastikation erzielt. Sofern ausreichend Doppelbindungen vorhanden sind, kann zwar eine erneute Vernetzung stattfinden; die Eigenschaften des ursprünglichen Vulkanisats werden allerdings nicht erreicht.

Der **thermische Abbau** von Schwefelnetzknotten kann als Reversion bei der Vulkanisation eintreten. Häufiger wird der Abbau jedoch während des Gebrauchs - als sogenannte anaerobe Alterung - beobachtet. Dabei werden di- und polysulfidische Bindungen in energiereichere monosulfidische Bindungen umgewandelt. Hohe Temperaturen beschleunigen diese Umwandlung und fördern gleichermaßen den Abbau monosulfidischer Bindungen [29][30]. Makroskopisch betrachtet führt der Abbau meist einhergehend mit einem Molmassenabbau des Polymers zu schlechteren mechanischen Eigenschaften des Re-Vulkanisats.

Die **Mikrowellentechnik** verwendet eine kontrollierte Einleitung hoher Mikrowellenenergien (bestimmter Frequenz) um selektiv Bindungen im Elastomer zu brechen [36][11]. Die Mikrowellentechnik kann in Lösung, aber auch kontinuierlich in Zweischnckenextrudern angewandt werden. Nachteil dieser Extrusionslösung ist das spezielle Equipment, insbesondere der Extrusionskopf mit integriertem Mikrowellensender, das Verwendung finden muss.

Es werden kontinuierliche Prozesse diskutiert, die bei Verwendung eines Zweischnckenextruders mit **Ultraschall**-Extrusionskopf zu einer De-Vulkanisation von Elastomeren führen [38][39]. Durch Variieren der Ultraschallenergien kann das Verhältnis von Hauptkettenabbau zu Vernetzungsstellenabbau optimiert werden. Als Nachteil dieser Methode ist die spezielle Ausführung des „Zweischncken-Ultraschall-Reaktors“ zu sehen.

Bei rein **mechanisch arbeitenden Verfahren** werden die zu de-vulkanisierenden Materialien extrem hohen Scherbelastungen ausgesetzt [103]. Es finden vor allem Refiner-Walzwerke und Zweischnckenextruder Verwendung [31][32] um die hohen Scherbelastungen im Batch- oder kontinuierlichen Prozess aufzubringen. Das Material wird durch die eingeleitete Energie thermisch stark belastet, so dass neben dem gewünschten Effekt der De-Vulkanisation durch das Aufbrechen der Vernetzungsstellen auch Hauptkettenabbau

sowie Oxidationsprozesse zu beobachten sind. Der Molekulargewichtsabbau sowie die auftretenden Polaritätsänderungen führen dazu, dass die so gewonnenen Materialien nicht mehr mit den Edukten vergleichbar sind.

Rein **chemisch arbeitende Prozesse** ermöglichen den fast selektiven Abbau der Schwefel-Vernetzungsstellen in Elastomeren. Es finden sowohl organische (Amine, Thiole, Disulfide etc.) [33][14] zur Spaltung von di- und polysulfidischen Netzknoten wie auch anorganische Li- und Na-Verbindungen [34] Verwendung. Organische Prozesse werden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, um die De-Vulkanisationsstärke der Chemikalien angewandt auf Modell-Vulkanisate zu testen. Anorganische Prozesse werden in Lösungsmitteln oder Ölen unter z. T. hohen Temperaturen und Drücken durchgeführt. Nachteilig ist, dass diese Prozesse zeitintensiv und mehrstufig sind und mit einem großen Verbrauch Lösungsmitteln einhergehen [12].

Als Kombination aus chemischen und mechanischen Prozessen setzen die **mechanisch-chemischen Verfahren** auf gleichzeitige Wirkung einer tribologischen Belastung und eines chemischen Prozesses, in dem die mechanisch „geschwächten“ Kohlenstoff-Schwefel- und Schwefel-Schwefel-Bindungen angegriffen werden. Als geeignete Substanzen werden in der Literatur [40][41][42][43][44] Thiole, Amine [40], Alkohole und Disulfide [14][41] diskutiert. Sofern der Nachweis der selektiven Spaltung sulfidischer Netzknoten durch organische Chemikalien gelingt, kann eine Kombination aus Scherbelastung und selektiv wirkender Chemikalie eine optimale Verteilung der Chemikalie im optimal vorgewärmten und mechanisch vorbelasteten Werkstoff bedeuten.

In dem großtechnisch als Reclaiming oder Reclaim-Prozess bezeichneten Verfahren werden meist gleichermaßen intermolekulare Schwefel-Vernetzungsstellen und intramolekulare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gespalten und verkürzt [147], wobei die Spaltung sulfidischer Netzknoten bevorzugt ist - so bleibt das Rückgrat des Polymers intakt. Reclaim ist der entstehende Rohstoff, der aufgrund kürzerer Mischzeiten und geringerer Leistungsaufnahme die Produktionskosten neuer Gummiartikel senkt. Die Verarbeitungstemperatur ist niedriger, und das Material hat wegen eines noch teilweise bestehenden dreidimensionalen Netzwerks während des Kalandrierens und Extrudierens eine höhere Dimensionsstabilität. Der wichtigste Vorteil vernetzter Proben, die Reclaim enthalten, ist jedoch eine Verbesserung der Alterungsbeständigkeit.

Ergebnisse der De-Vulkanisationsvorgänge und die Re-Vulkanisation der in Frischmischungen eingemischten De-Vulkanisate werden in der Literatur diskutiert [14][18][20] und sind im Folgenden ausführlich dargestellt.

Sekhar Research Innovations (SRI) ist eine durch B. C. Sekhar gegründete und durch seinen Sohn G. Sekhar weitergeführte Firma [140][141], die sich mit umweltschonenden Lösungen für die Wiederverwertung der Gummireifen und des überschüssigen Gummis befasst [120]. Nach Zusatz des Abbauhilfsmittels **DeLinkR** wird Gummi bei Temperaturen unter 80 °C im Walzwerk oder im Innenmischer de-vulkanisiert [121]. Sekhar et al. ließen sich diese Vorgehensweise patentieren und arbeiten seitdem mit weiteren Firmen zusammen daran, in Großserien energiesparend und kosteneffektiv De-Vulkanisat herzustellen, das nach Zugabe der gängigen Vernetzungschemikalien weiterverarbeitet werden kann [76][122][123][124].

Das Verfahren sieht vor, 100 phr Kautschukpulver (40 mesh) mit 2 phr des De-Vulkanisationsmittels zu mischen und zu de-vulkanisieren. Anschließend wird das De-Vulkanisat zu 30 Gewichtsprozent in eine Kautschukroh Mischung (NR bzw. SBR) eingemischt und re-vulkanisiert. Der dazugehörige patentierte Mechanismus [74] zeigt die Spaltung der S-S-Bindungen und die danach frei zugänglichen S-Atome; eine neue Vernetzung ist möglich. Die Spaltung monosulfidischer Bindungen ist wie auch in weiterführender Literatur über die Verwendung von DeLinkR als De-Vulkanisationschemikalie beschrieben wenig effizient [125]. Damit steht eine Differenzierung der gespaltenen sulfidischen Bindungen in poly-, di- und monosulfidische Bindungen aus. Weiterhin wird nicht deutlich, ob die energiereichen C-C-Bindungen der Hauptkette aus der De-Vulkanisation unberührt hervorgehen. Nur eine Molekulargewichtsbetrachtung des löslichen Anteils der De-Vulkanisate könnte einen Erhalt der C-C-Bindungen, also des Molekulargewichts des Polymers, bestätigen. Über die genaue Zusammensetzung des eingesetzten De-Vulkanisationsmittels liegen bis jetzt keine Informationen vor.

Die Firma **LevGum** hat sich auf dem Gebiet des Gummirecyclings spezialisiert und bereitet Gummiabfälle weltweit führender Unternehmen klimaschonend und kostengünstig auf. Das Verfahren ist patentgeschützt und verfügt über ca. 20 % der Rechte des bis 2014 anfallenden De-Vulkanisations-Marktes. LevGum verspricht dabei die selektive Spaltung sulfidischer Netzknoten zwischen den Polymerketten, den Erhalt des Backbones des Polymers und damit auch den Erhalt sämtlicher Eigenschaften des Rohkautschuks, der anschließend re-vulkanisiert werden kann. Das aus dem De-Vulkanisationsprozess resultierende Reclaim verspricht den Rohkautschukersatz in der Produktion und damit bedeutende Kosteneinsparungen und eine deutlich lukrativere Zukunft in der Gummiindustrie. Neben den Kostensenkungen in der Produktion wird bei diesem Recyclingprozess im Vergleich zu dem ebenso wirtschaftlich lukrativen Energiegewinn durch Verbrennung eine Minderung des CO₂-Ausstoßes erzielt. Sofern jedes produzierende Gewerbe eine Möglichkeit zum Recycling von nach Gebrauch anfallendem Gummiabfall und bei der Produktion anfallenden Schnittresten durchführte, könne die Menge des weltweit anfallenden Gummimülls verringert werden [154]. Der patentierte Mechanismus ist wenig präzise; exakte Informationen über das Verfahren und die damit verbundenen Reaktionen liegen nicht vor.

Ein weiteres Aufsehen erweckendes Recyclingverfahren ist die Beimischung eines pflanzlichen Abfallmaterials **RRM** („renewable resource material“) [126] in das zu de-vulkanisierende Vulkanisat. Nach durchgeführter De-Vulkanisation und Gleichgewichtsquellung wurde der Umsatz an Regenerat mittels Sol-Gel-Analyse bestimmt. Es folgt die Bestimmung des Molekulargewichts des Sol-Anteils und der Mooney-Viskosität des Regenerats. Im Vergleich zur De-Vulkanisation mit beispielsweise Dialkyldisulfid (DADS) ist der Sol-Anteil des De-Vulkanisats höher, d. h. es wurde ein größerer Anteil des Vulkanisats de-vulkanisiert. Das Molekulargewicht des Sol-Anteils ist ebenso höher, was bedeutet, dass durch diese Art der De-Vulkanisation die Polymerhauptketten weniger stark beansprucht werden. Außerdem konnte eine höhere Mooney-Viskosität bestimmt werden, die wiederum den Erhalt des Backbones des Polymers, also der Polymerkette, bestätigt. Weiterhin wurden 50/50-Mischungen aus De-Vulkanisat und Rohmaterial hergestellt, vulkanisiert und anschließend auf diverse physikalische und dynamische Eigenschaften getestet. Je nach

Anteil an Füllstoff, Beschleuniger, Schwefel und Metalloxid in der Vulkanisatmischung ergaben sich dabei vielversprechende Ergebnisse.

Eine weitere Möglichkeit der De-Vulkanisation wurde auf kontinuierlichem Weg in einem Zweischneckenextruder durchgeführt. Zunächst wurde eine Mischung aus 100 phr SBR und 2 phr Diphenyldisulfid (DPDS) (in Aceton für beste Ergebnisse beim kontinuierlichen Mischen) mit 30 rpm bei 100, 120, 130, 140 °C hergestellt und anschließend unter variierenden Bedingungen de-vulkanisiert [14]:

- 1) bei versch. Temperaturen, 80 % Füllgrad, 20 rpm, 6 Minuten im Brabender
- 2) bei 130 °C und 140 °C + NR auf der Walze

Das Resultat dieser Versuche ist, dass Temperatur und Rotationsgeschwindigkeit die Effizienz der De-Vulkanisation beeinflussen. Dabei wurden die Bedingungen auf 30 rpm und 170 °C optimiert. Die De-Vulkanisationseffektivität des DPDS wird in einem Vergleich mit der Chemikalie Hexadecylamin (HDA) deutlich [43]. DPDS agiert als S-Donor und liefert mono- und disulfidische Produkte. HDA liefert ebenfalls monosulfidische Produkte aber verkürzt nicht nebenbei die Polymerhauptketten. Diese Aussage ist in verschiedenen Mechanismen begründet. Um genauere Informationen zu erhalten, werden die De-Vulkanisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Während der Reaktionsführung bei 200 °C erfolgt die De-Vulkanisation über eine Zwischenstufe; es entstehen zunächst Trisulfide. Bei der De-Vulkanisation bei 210 °C reagieren die Vulkanisate direkt zu mono- oder disulfidischen Produkten. Diese Prozesse verlaufen mit der De-Vulkanisationschemikalie DPDS schneller als mit HDA. DPDS reagiert demnach über einen radikalischen Mechanismus und HDA nach einem nukleophilen. Der Mechanismus, die Bindungsöffnungen und weitere Details sind an so genannten Modellvulkanisaten wie es Squalen und DMB sind [104], leichter nachzuvollziehen. Die Chemikalien DPDS und HDA können poly- und trisulfidische Bindungen leicht bei 200 oder 210 °C öffnen, wobei der Umsatz mit der Konzentration des De-Vulkanisationsmittels und der Temperatur steigt. Bei höherer Konzentration von HDA sinkt im Gegensatz zu der von DPDS die Bildung von mono- und disulfidischen Bindungen, wobei von beiden Chemikalien ähnliche Reaktivitäten gegenüber polysulfidischen Bindungen) ermittelt wurden [126]. Der vorgeschlagene Mechanismus erfolgt über drei Stufen:

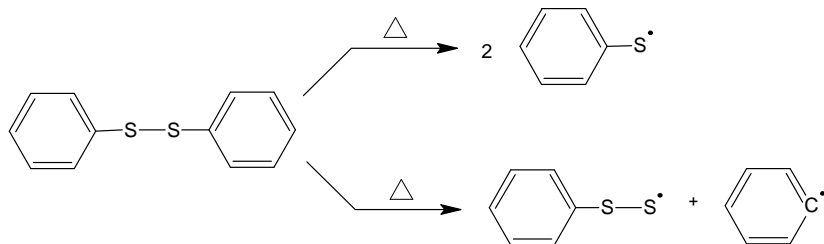
- a) Disproportionierung (radikalischer oder ionischer Mechanismus)
- b) Dekomposition (Eliminierung von elementarem Schwefel und Modifizierung des olefinischen Fragments)
- c) De-Sulfurierung

Bei diesem Verfahren ist DPDS zwar das effizientere De-Vulkanisationsmittel, allerdings können auch mit DPDS einmal gebildete monosulfidische Bindungen aufgrund der hohen Bindungsenergie nicht weiter de-vulkanisiert werden [43]. Weiterhin stehen Molekulargewichtsuntersuchungen aus. Damit könnte untersucht werden, ob die C-C-Polymerhauptketten bei der Verwendung einer oder beider Chemikalien, DPDS oder HDA, verkürzt wurden. In Gegenwart eines Zn-Komplexes kann der eliminierte Schwefel dann erneut reagieren und Bindungen eingehen. Da monosulfidische Bindungen erhalten bleiben, ergibt sich eine Verschiebung der Anteile sulfidischer Bindungen in Richtung kürzerer Bindungen [127].

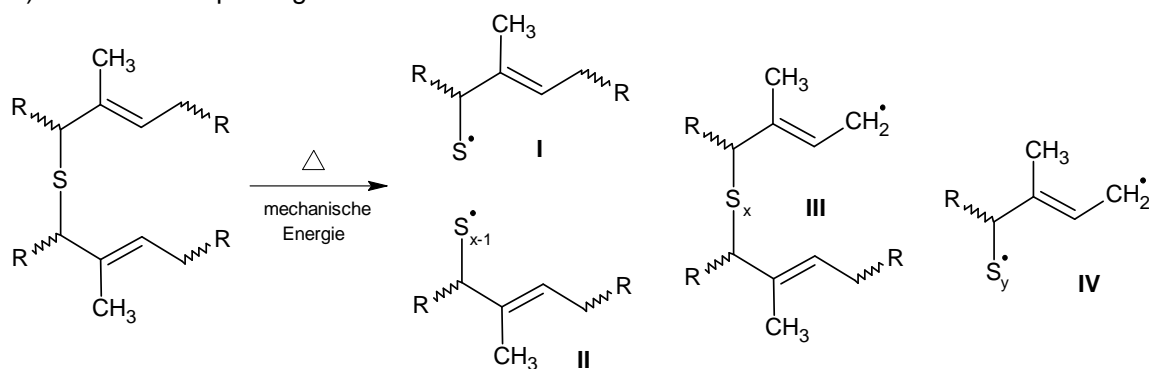
De und Adhikari et. al [18][129][130] führten De-Vulkanisationsversuche an NR, SBR, NR/BR mit Diallyldisulfid DADS als Hauptbestandteil und verschiedenen Mono-, Di- oder

Polysulfiden und Thiolkomponenten als Nebenbestandteile [131] durch. Der in Abbildung 10 gezeigte Mechanismus der De-Vulkanisation gliedert sich ebenfalls in drei aufeinanderfolgende Schritte:

a) Thermische Spaltung der De-Vulkanisationschemikalie



b) Thermische Spaltung der Schwefelbrücken



c) Radikalkopplungsreaktion

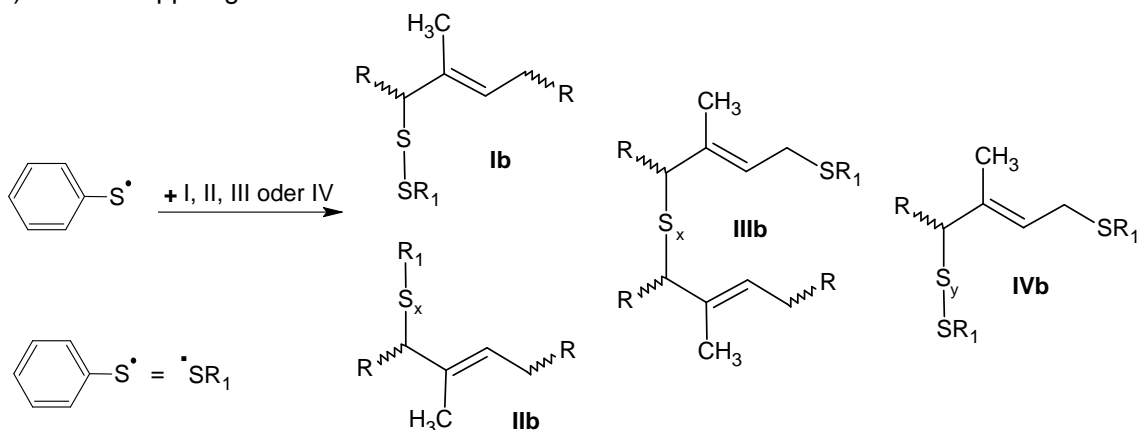


Abbildung 10: Mechanismus der De-Vulkanisation nach De und Adhikari et. al [129]

H. Okamoto et. al zeigen in Literatur [132], dass De-Vulkanisationschemikalien mit den zuvor unter mechanischer Belastung gebildeten Radikalen reagieren bevor sie selbst untereinander rekombinieren; zeitgleich sinkt die Viskosität und die Hauptketten werden gebrochen.

In dem US Patent US 6387966 [132] werden die Ziele der De-Vulkanisation neu definiert. Es sollen weniger Kosten als bei bisher bekannten Methoden entstehen, das De-Vulkanisat soll eine hohe Qualität und Alterungsbeständigkeit haben, es sollen keine giftigen De-

Vulkanisationschemikalien eingesetzt werden und nach der De-Vulkanisation keine weiteren Chemikalien für eine erneute Vulkanisation benötigt werden. Bisherige US-Patente lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse; zu hohe Kosten, geringe Produktqualitäten, eine nachlassende Schwefelaktivität und damit verbundene verkürzte Lagerstabilität der De-Vulkanisate verhinderten den großtechnischen Einsatz und Ersatz von Frischmischungen [132].

In einem vorliegenden US-Patent 6387966 [155] wird Gummimehl im ZSE kontinuierlich de-vulkanisiert. Zugewetzt werden ein Donor, der die S-Bindungen bricht und den Schwefel passiviert, ein Metalloxid der allgemeinen Formel Me_xO_y (z.B. ZnO, MgO, CaO oder FeO), eine organische Säure mit 16 bis 24 C-Atomen pro Molekül, die die Makromoleküle für die spätere Re-Vulkanisation aktiviert, z.B. Stearinsäure, Palmitinsäure = Hexadecansäure, ein Inhibitor, der verhindert, dass S-Radikale mit sich selbst reagieren, bevor das Donorproton antrifft und ein Weichmacheröl. Als Ergebnis liefert dieser Prozess die Öffnung 70 % aller Schwefelbrücken und lediglich den Abbau von 10-15 % der vorhandenen C-C-Bindungen.

Fukumori et. al [135] zeigen ein Beispiel für die kontinuierliche De-Vulkanisation von EPDM mit Hilfe von Thiol-/Amin-Reagenzien im Einschneckenextruder. Dabei wird z.B. Propan-2-thiol und Piperidin in Heptan zur Spaltung polysulfidischer Bindungen genutzt. Hexan-1-thiol in Piperidin wird zur Spaltung von poly- und disulfidischen Bindungen verwendet. Anschließend wird über Quellungsmessungen der Vernetzungsgrad ermittelt und verglichen. Für die Sol-Komponente des De-Vulkanisats stellt sich hierbei ein Vernetzungsgrad von einem Zwanzigstel verglichen mit der des Vulkanisats heraus. Bei dem Recyclingprozess bei 300 °C ergibt sich zwischen De-Vulkanisat und Neukautschuk eine fast identische Molekularmassenverteilung. Auch die Viskosität stimmt bei diesen Bedingungen nahezu mit den Referenzmustern überein. Der Erhalt monosulfidischer Bindungen führt hier ebenso zu einem höheren Anteil dieser Spezies im Re-Vulkanisat. Problematisch scheint die großtechnische Umsetzung des Verfahrens unter den hohen Temperaturen; eine Übertragung auf Dienkautschuke ist ausgeschlossen.

Die Verwendung von Propanthiols Piperidin beschreibt die ebenfalls vorwiegende Spaltung polysulfidischer Bindungen [137][138] mit daraus resultierenden mono- und disulfidischen Bindungen. Die C-C-Bindungen der Polymere werden dabei nicht angegriffen [74][72]. Saville und Watson [72] publizierten den in Abbildung 11 dargestellten Mechanismus zur Spaltung polysulfidischer Bindungen durch Propanthiols Piperidin. Die Spaltung disulfidischer Bindungen erfolgt nur langsam wohingegen monosulfidische Bindungen erhalten bleiben.

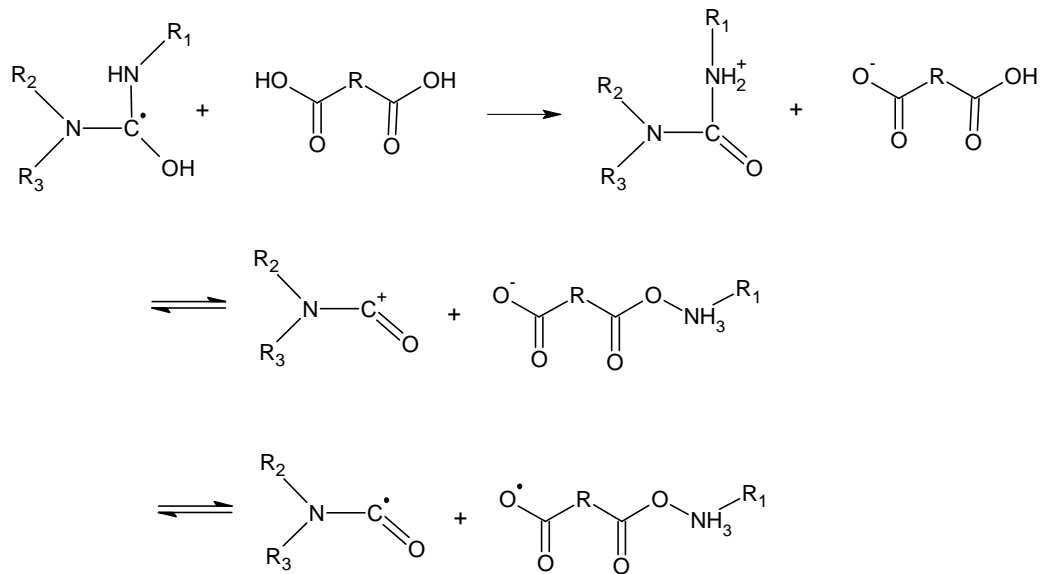


Abbildung 11: Mechanismus der De-Vulkanisation nach Saville und Watson [72]

Die De-Vulkanisation mittels Harnstoff oder Harnstoffderivaten wird in der Literatur diskutiert [136]. Dabei dient Harnstoff oder deren mono-, di- oder trisubstituiertes Derivat in Verbindung mit einer Dicarbonsäure (mit 2-8 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette) im Verhältnis 1:2 bis 2,5:1 als De-Vulkanisationschemikalie. Der Mechanismus erfolgt wie in Abbildung 12 dargestellt. Dabei ist fraglich wie aus einem Radikal in den Übergangszuständen zwei Ionen werden. Auch dieser Mechanismus weist damit Fragen auf und ist nicht vollständig präzise ausgeführt.

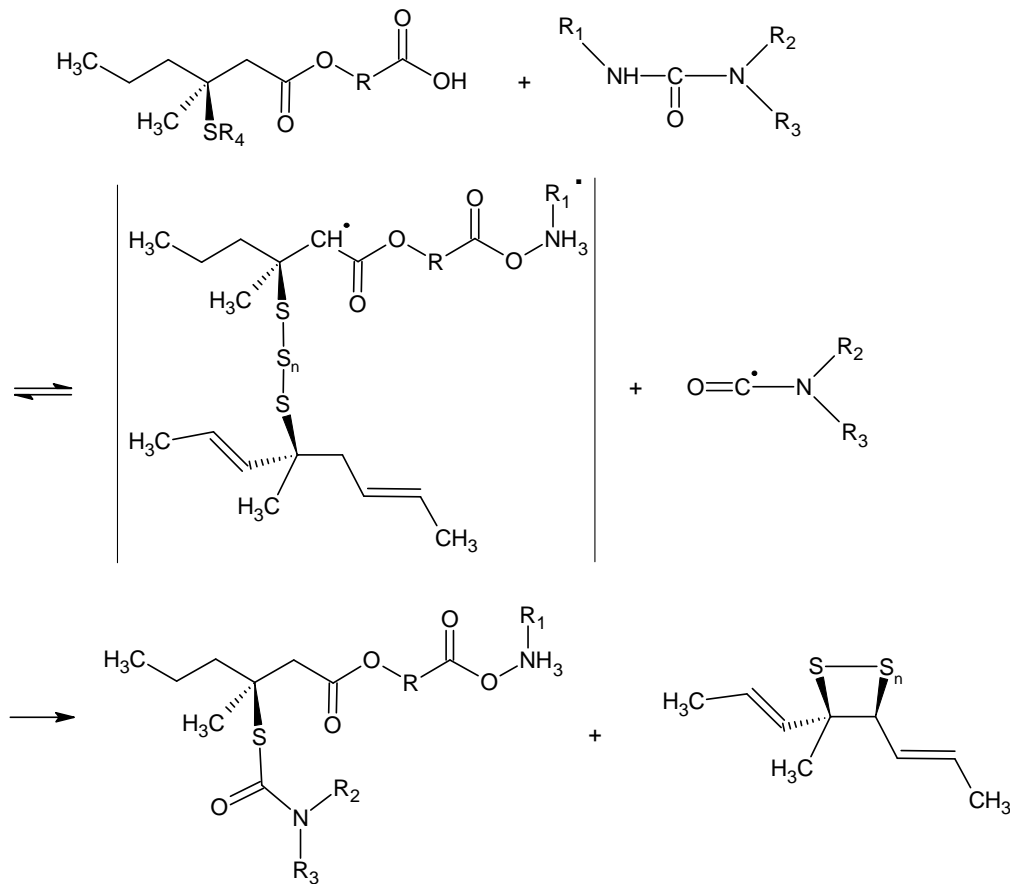


Abbildung 12: De-Vulkanisation mittels Harnstoff oder Harnstoffderivaten

Cook and Coworkers [156] versuchten, SBR mit Hilfe von Alkylphenolsulfiden zu de-vulkanisieren und konnten deren erfolgversprechende Resultate mit De-Vulkanisierungsergebnissen unter Verwendung aromatischer Thiole vergleichen. Alkylphenolsulfide wurden ebenfalls verwendet, um Neopren und Nitrilkautschuke zu de-vulkanisieren. All diese Versuche wurden bei 188 °C über 4 h mit einem Vulkanisat der Korngröße von 5 mesh durchgeführt.

N,N-Dialkylarylaminsulfide stellen sich als weitere hochaktive Recyclingreagenzien für SBR in neutraler und alkalischer Umgebung heraus [180]. Knorr et al. zeigte die Wirkung von Diaryldisulfid auf natürlichen und synthetischen Gummiabfall. Für den Abbau wurden Elastomerplatten einer Quellsreaktion bei 150-180 °C in Öl und Diaryldisulfid unterzogen, bevor der eigentliche Abbau in einem Autoklaven unter hohem Druck bei 190 °C stattfand [37].

Dialkylpolysulfide fanden auch in weiteren Versuchen Anwendung. So patentierte Rhein-Chemie 2009 sämtliche Regenerierungsverfahren von Kautschuken unter dessen Anwendung [35]. Hervorzuheben war dabei die Verwendung von Dioctylpentasulfid (DOPS), das auch in dieser Arbeit speziell bei den Abbaureaktionen sulfidischer Netzknoten von Modellnetzwerken positiv hervorzuheben ist.

Saville und Watson [72] zeigen Ergebnisse von Versuchen, die mit so genannten füllstofffreien Modellvulkanisaten mit niedrigem Molekulargewicht durchgeführt wurden. Hier dienten die Chemikalien Triphenylphosphin [70], Natrium-di-n-butyl-Phosphit [71], Thiolamin, Lithiumaluminiumhydrid, Phenyllithium und Methyllithium als De-Vulkanisationsmittel. Anhand von Quellungsmessungen wurde der Vernetzungsgrad ermittelt, und ob nach der De-Vulkanisation noch poly-, di- oder monosulfidische Bindungen vorliegen oder ob vollständig de-vulkanisiert wurde [137]. Hier wurden erfolgversprechende Ergebnisse erhalten, die jedoch in der Praxis kaum anwendbar sind. Die eingesetzten Chemikalien sind zum Teil hochgiftig oder können aufgrund starker Geruchsbelästigung großtechnisch nicht verwendet werden.

Die Möglichkeiten der mechanisch-chemischen De-Vulkanisation scheinen unbegrenzt. Ob die Effektivität der De-Vulkanisation hingegen durch unzureichende Selektivität begrenzt ist, bleibt noch herauszufinden. Auffällig bei den diskutierten Literaturdaten ist, dass großtechnische und vor allem kontinuierliche Verfahren wenig erprobt sind (vorwiegend EPDM) [13][14], die Recyclingversuche also oft nicht über die Labor- und Forschungszwecke hinausreichen. Ausstehend sind systematische Untersuchungen zur Wirkung der De-Vulkanisations-Additive in Bezug auf die Polymerbasis, den Füllstoffeinfluss, die vorliegende Vernetzungsstruktur, die De-Vulkanisationseffektivität und die Reproduzierbarkeit der Verfahren. Zum einen beschäftigen sich die meisten Untersuchungen mit der De-Vulkanisation von Reifenabfällen, die in der Regel nicht sortenrein sind und unterschiedliche Anteile an verschiedenen Polymeren beinhalten. Nachteilig dabei ist, dass die Ergebnisse nicht übertragbar sind und „lediglich“ zeigen, dass mechanisch-chemische De-Vulkanisationsprozesse einsetzbar sind und in ihren Zeitabläufen und Temperaturen eine betriebliche Verwendung möglich erscheinen lassen. Zum anderen liegen detaillierte Untersuchungsergebnisse über den Abbau des Polyisoprenvertreter Naturkautschuk vor, dessen Effektivität über die Darstellung der Mooney-Viskosität aufgezeigt wird. Ohne Verlust an physikalischen Eigenschaften können De-Vulkanisate allerdings auch hier nur in kleinen Anteilen mit Frischmischungen vermischt und anschließend re-vulkanisiert werden. Sehr wahrscheinlich ist hier ein rein statistischer Abbau von Bindungen im Polymer, die jeweils in einer abnehmenden Molmasse des Polymers und damit schlechteren physikalischen Eigenschaften resultieren. Versuche, andere sortenreine Vulkanisate (E-SBR, NBR) abzubauen, verliefen wenig effektiv. Möglicherweise wird hier der Abbau durch starke bound-rubber-Wechselwirkungen sowie stabilere Polymerketten blockiert.

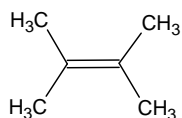
Im Idealfall wird für den Abbau sulfidischer Bindungen eine Energie auf ein zu recycelndes Vulkanisat aufgebracht, die niedriger als die C-C-Bindungsenergie aber höher als die C-S-Bindungsenergie ist (siehe Tabelle 4 unter 4.2). Der Idealfall beschreibt einen Zustand in dem alle Bindungen parallel verlaufen und dazu synaxial Kräfte wirken, die die Ketten ziehen, um die Schwefelnetzknotten zu spalten. Dieser Idealfall wird teilweise zu Unrecht als real angenommen. So soll es demnach möglich sein unter Erhalt der C-C-Bindungen Schwefelnetzknotten zu spalten [154]. In der Realität sind diese Bindungen jedoch nicht parallel, die Makromoleküle sind verknäuel und daher auch die Schwefelnetzknotten uniaxial. Bislang scheint die selektive Spaltung sulfidischer Netzknotten in Vulkanisaten unmöglich. Besonderes Interesse bereitet also die Antwort auf die Frage, ob bisherige De-Vulkanisationserfolge tatsächlich auf die selektive Spaltung von Schwefelbindungen zurückzuführen sind.

4.5 Modellversuche zur De-Vulkanisation

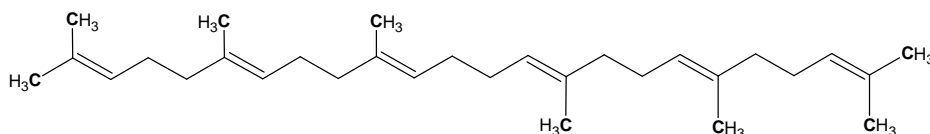
4.5.1 Übersicht

In Modellversuchen zur De-Vulkanisation werden einfach herstellbare niedrigmolekulare Polymerverbindungen anstelle der reaktiven Polymereinheiten eingesetzt [47][48], die nach Zugabe der Vernetzungskemikalien unter Einfluss von Temperatur und Zeit schwefelvernetzte Netzwerke bilden. Gebildete Netzwerke werden nach Zugabe verschiedenster Chemikalien, die einen Abbau sulfidischer Netzknotten prognostizieren, wiederum unter Einfluss von Temperatur und Zeit abgebaut. Da Netzwerke und Abbauprodukte flüssig sind und analytisch charakterisiert werden können, ist es möglich, eine zielgerichtete Auswahl nach Selektivität und Effektivität der möglichen Abbaureagenzien vorzunehmen. Die Analyse der entstehenden Verbindungen ermöglicht es zu beurteilen, ob die Abbauchemikalien ganz oder in Bruchstücken an das Polymer addiert werden und ob nach dem Abbau „alte“ aktive Zentren (in der Regel Doppelbindungen) rekonstruiert oder deaktiviert werden. Solche Modellnetzwerkversuche dienen dazu, in äußerst kleinem Maßstab, Chemikalien ob ihrer Abbauprodukte zu testen und so eine Vorauswahl für mögliche großtechnische mechanisch-chemisch arbeitende De-Vulkanisationsversuche treffen zu können. Weiterhin bietet sich die Möglichkeit, präzisere Vorstellungen über den Mechanismus der Schwefelvernetzung und De-Vulkanisation von Schwefelnetzwerken zu erlangen, weil sie analytisch zugänglich sind.

Für die Modellanalytische Untersuchung der (De-)Vulkanisation wurden zwei Moleküle ausgewählt: zum einen das Alken, 2,3-Dimethyl-2-buten (DMB), auch als Tetramethylethylen (TME) bekannt,



und zum anderen das dem Isoprenkautschuk ähnelnde aber ebenfalls viel kürzere Triterpen 2,6,10,15,19,23-Hexamethyl-2,6,10,14,18,22-tetracosahexaen (Squalen).

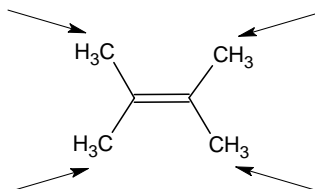


Wichtig für die Auswahl eines Modellmoleküls ist die geringe Molmasse, so dass neben dem Modellmolekül und den Abbauprodukten auch die Vernetzungsprodukte flüssig sind und damit analytisch gut untersucht werden können. Geradezu essentiell für die Schwefelvernetzung ist das Vorhandensein eines allylischen Wasserstoffatoms.

4.5.2 Vulkanisation von DMB

Das Molekül DMB mit der Summenformel C_6H_{12} hat eine Molmasse von 84,16 g/mol, ist hochsymmetrisch und weist dabei vier allylische CH_3 -Gruppen - also 12 allylische Protonen

auf. Die Vernetzung erfolgt in alpha-Position zur Doppelbindung und kann demnach an vier verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfinden,



wobei bereits im Vorfeld dieser Arbeit analytisch nachgewiesen wurde, dass bei der Vernetzung jeweils nur ein allylisches Proton substituiert wird [148]. Unabhängig davon, welches Proton substituiert wird, ist die Struktur der Vernetzungsprodukte aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Moleküls identisch. Analytisch betrachtet bietet diese Tatsache den Vorteil, dass bei dimeren Vernetzungsprodukten von der Masse des Vernetzungsproduktes direkt auf den Grad der sulfidischen Bindung geschlossen werden kann. So sind weitere strukturauflösende Untersuchungen mit den von Hahn et. al. gelieferten Ergebnissen des Netzwerkaufbaus nicht nötig [148]. Der Siedepunkt liegt unter Normaldruck bei 73 °C. Die Verbindung kann vor Anbruch in handelsüblichen Glasflaschen im Kühlschrank gelagert werden. Während der Versuche bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C muss allerdings unter hohem Druck gearbeitet werden, so dass die Verbindung nicht bereits vor einer möglichen Vernetzung in den Gaszustand übergeht.

In Abbildung 13 ist der mechanistische Verlauf der Schwefelvulkanisation mit CBS als Beschleuniger dargestellt. Die Bindung zur aminischen Gruppe ist die schwächste im Beschleunigermolekül und wird bei Energieeinwirkung, die bei der Vulkanisation in Form von Wärme übertragen wird, als erstes gespalten. So bildet sich zunächst das Teilprodukt MBT, das zu MBTS dimerisiert. ZnO, Stearinsäure und Schwefel sind ebenfalls gebräuchliche Zusätze der Vernetzung und werden hier eingesetzt. Die disulfidische Bindung im MBTS wird zu einer polysulfidischen Bindung und ist damit weniger stabil.

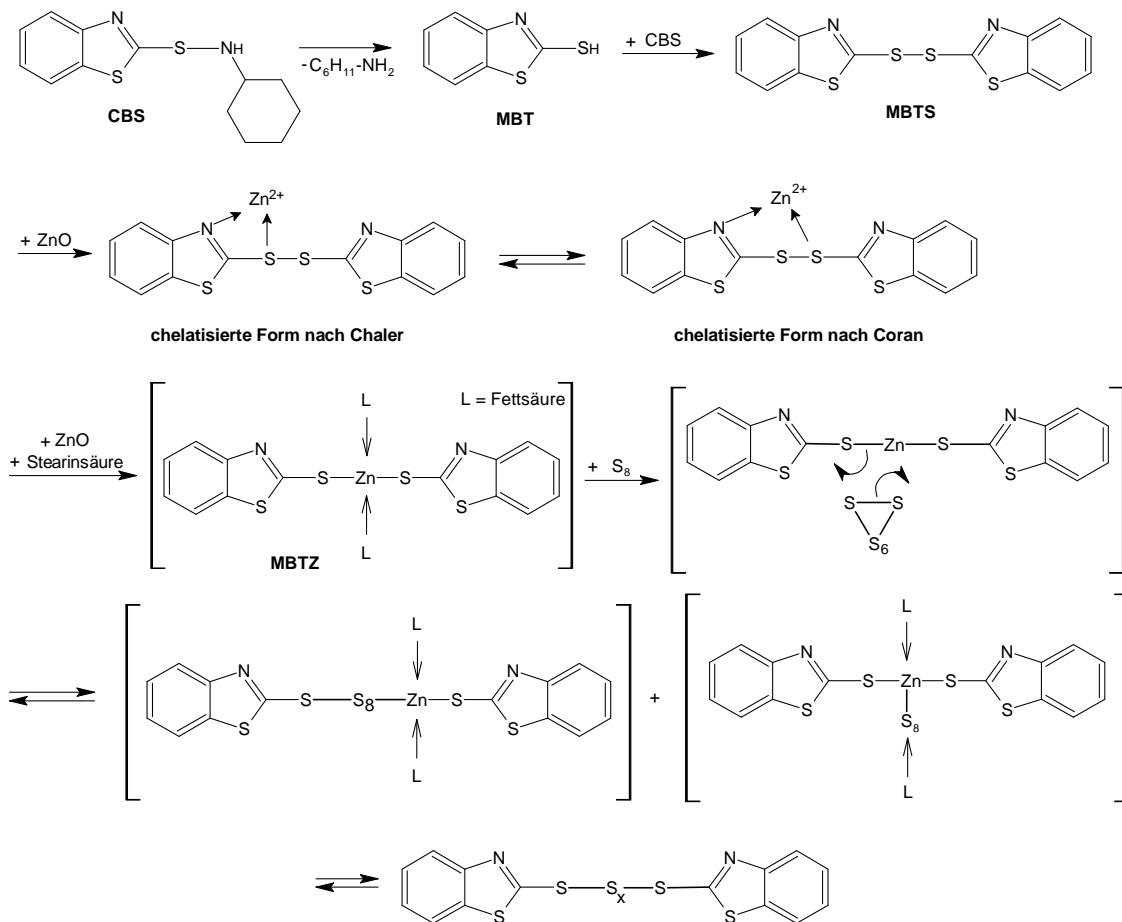


Abbildung 13: Mechanismus der Bildung eines polysulfidischen Beschleunigerintermediats während der Schwefelvulkanisation mit CBS [150]

Aus dem polysulfidischen Beschleunigerintermediat geht unter Spaltung der sulfidischen Bindung als ein Spaltprodukt MBT hervor, das erneut eingesetzt werden kann. In einer Substitutionsreaktion greift das hochsulfidische Thiol am DMB ein C-Atom in alpha-Position zur Doppelbindung an und spaltet dabei unter Erhalt der Doppelbindung die schwache Bindung zu einem Wasserstoffatom. Aus diesem Übergangszustand gehen nach Umlagerung oder in einer Nebenreaktion nach Addition von Wasserstoff das ungesättigte und gesättigte Produkt hervor. Die Addition von Wasserstoff erfolgt an die terminale disubstituierte Doppelbindung im Übergangszustand sterisch begünstigt schneller und damit leichter und mit höherer Ausbeute als an die im Produkt vorliegende tetrasubstituierte Doppelbindung. Die neben dem MBT in Abbildung 14 gezeigten Netzknottenvorstufen sind die so genannten Pendant Groups.

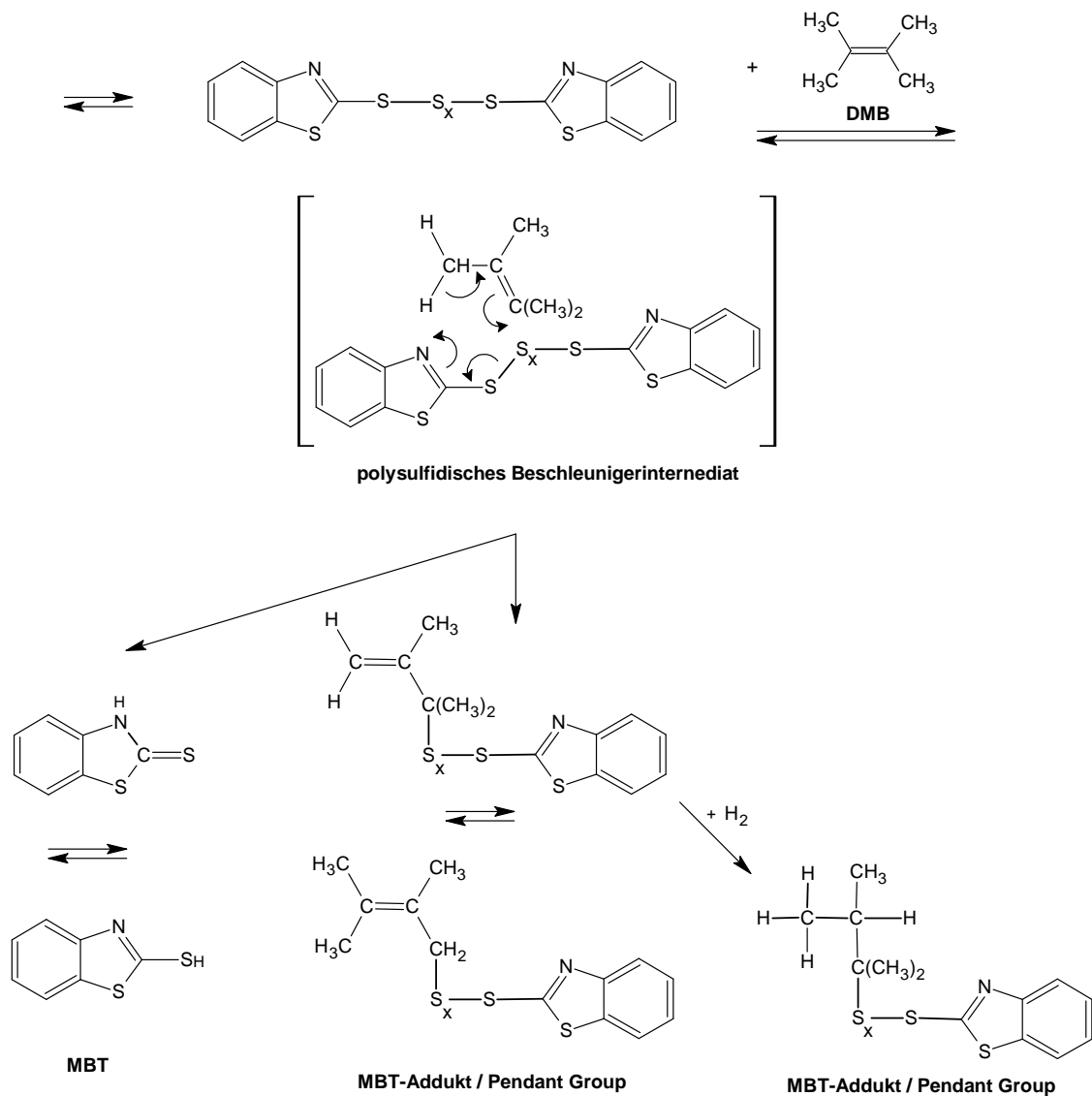


Abbildung 14: Mechanismus der Bildung von Pendant Groups während der Schwefelvulkanisation mit CBS

Ungeklärt bleibt, wie der nächste Schritt, der eigentliche Vernetzungsschritt aussieht. Entweder reagieren zwei gesättigte, zwei ungesättigte oder zwei unterschiedliche Pendant Groups miteinander. Als weitere Möglichkeit kann eine Pendant Group mit noch vorhandenem Edukt DMB reagieren. Bei diesen Varianten sind bislang keine Übergangszustände geklärt. Abbildung 15 zeigt die verschiedenen Reaktionskombinationen der ersten Möglichkeit unter Annahme, dass kein überschüssiges Edukt mehr vorhanden ist.

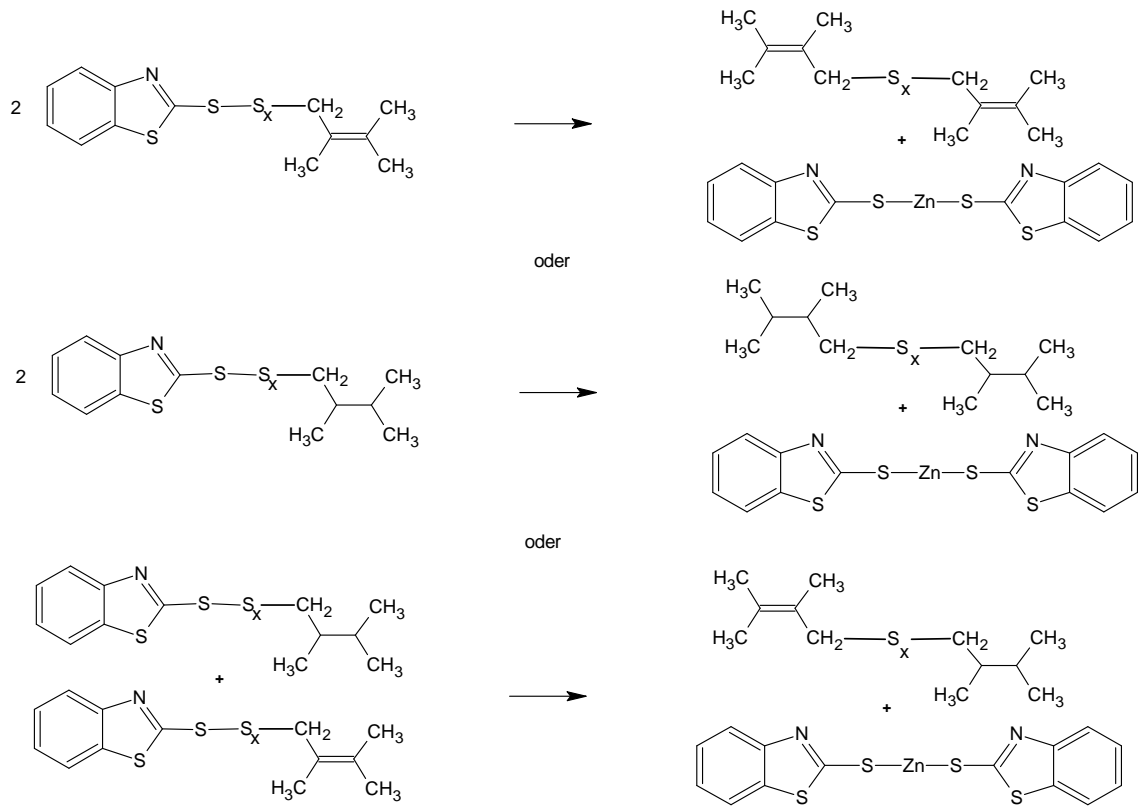


Abbildung 15: Mögliche Reaktionen gebildeter Pendant Groups während der Schwefelvulkanisation mit CBS

Sofern noch überschüssiges Edukt vorhanden ist, können die Pendant Groups ebenso mit dem DMB reagieren. Abbildung 16 zeigt die Produktvarianten aus der Umsetzung der gesättigten und ungesättigten Pendant Group mit dem DMB. Hervor gehen über eine sulfidische Bindung gebundene Dimere (eigentliches Vernetzungsprodukt). Der Grad der sulfidischen Bindung ist bei diesen Reaktionen nicht eingegrenzt.

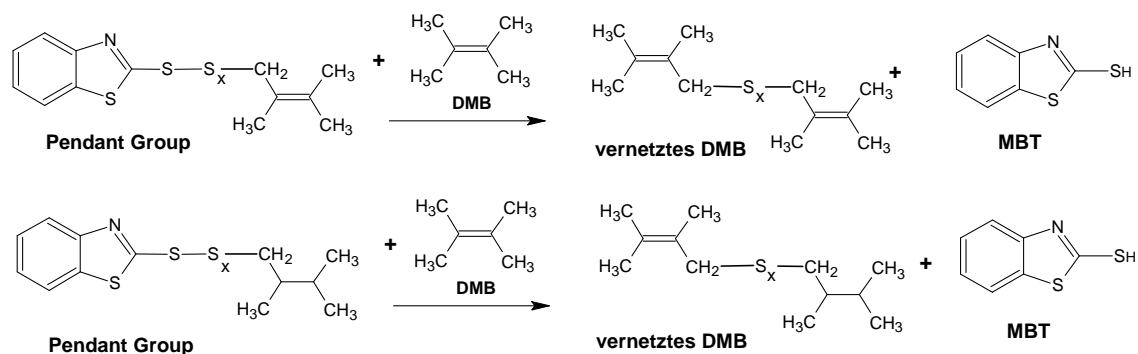


Abbildung 16: Weitere mögliche Stufen während der Schwefelvulkanisation mit CBS

Bei hohen Temperaturen, wie bei der Vernetzungsreaktion oder der GC-MS-Analyse, kann nach der vollständigen Vernetzung Reversion erfolgen. Dabei spalten die gebildeten sulfidischen Bindungen unter thermischem Einfluss und es entstehen Thiole (Abbildung 17). Die Bindungsspaltung und Bildung von Thiolen kann als Vorstufe der Vernetzung oder aber

nach Erreichen des Vernetzungsplateaus infolge von Reversion erfolgen. Diese ist mittels genauer Auswertung und Anwendung der Vulkanisationsdaten zu vermeiden.

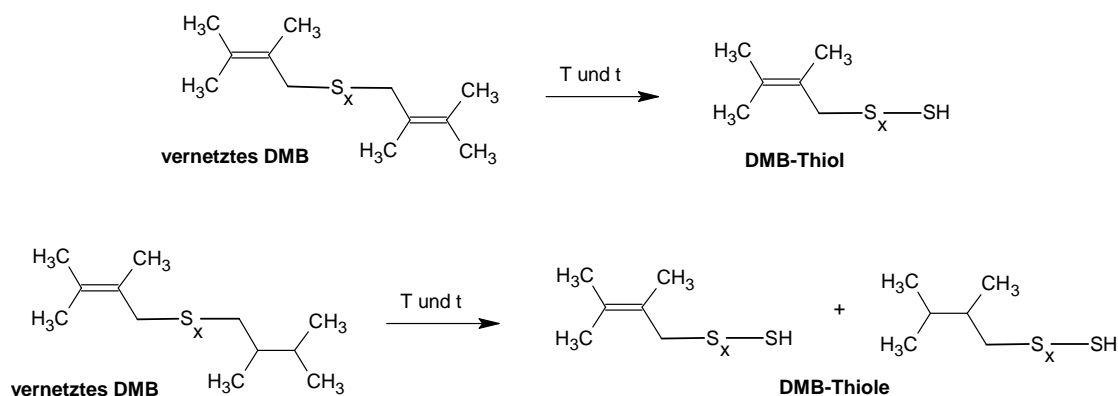
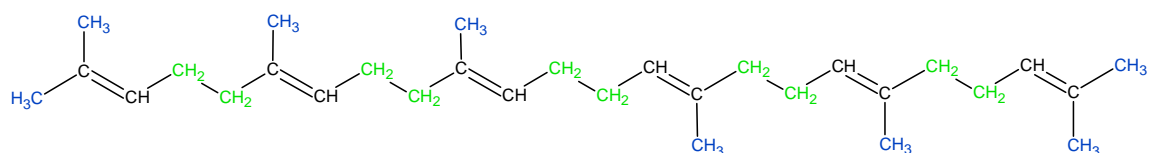


Abbildung 17: Umwandlung der Vernetzungsprodukte in Thiole

4.5.3 Vulkanisation von Squalen

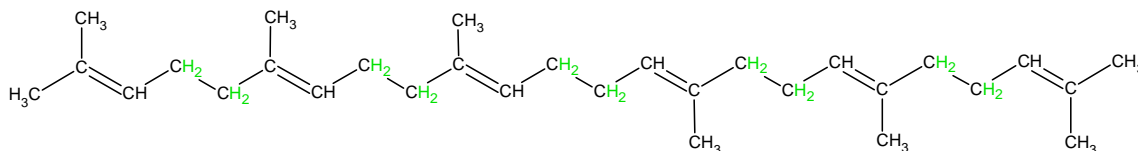
Die dem Naturkautschuk (cis-Polyisopren) ähnliche Verbindung Squalen (hexa-trans-Isopren) mit der Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ hat eine viel geringere Molmasse (410,73 g/mol) und ist damit flüssig, leichter zu handhaben und zu analysieren und wurde daher als zweites kautschukanaloges Modellmolekül ausgewählt. Praktische Vorteile bietet der Siedepunkt, der unter Normaldruck bei 275 °C liegt. Die Verbindung kann in handelsüblichen Glasflaschen gelagert werden. Außerdem tritt während der Versuche bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C keine Umwandlung des Aggregatzustands auf, was für beständige Reaktionsbedingungen und eine beständige Reaktionsführung spricht.

Squalen ist punktsymmetrisch und weist dabei acht allylische CH_3 -Gruppen (blau) und 10 allylische CH_2 -Gruppen (grün) - also 44 allylische Protonen auf. Die Vernetzung mit Schwefel kann demnach unter Bildung sulfidischer Netzknoten zwischen zwei Monomereinheiten jeweils in alpha-Position zur Doppelbindung an 18 verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfinden.

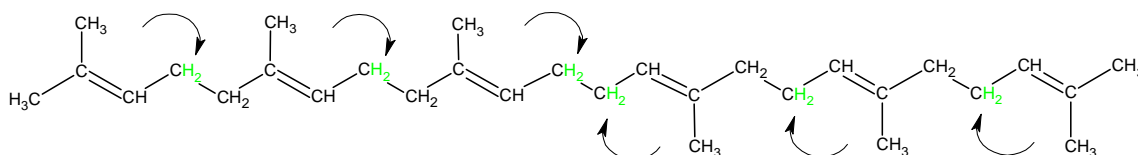


Aus einer steigenden Reaktivität der einzelnen Protonen von prim. < sek. < tert. ergibt sich eine abnehmende C-H-Bindungsstärke von primären H-Atomen bis hin zu tertiären H-Atomen. Gleichzeitig stellt sich ausgehend von einem radikalischen Vernetzungsmechanismus eine zunehmende Stabilität der bei der Substitutionsreaktion entstehenden Radikale prim.< sek.< tert. ein [152]. Ebenso beim polaren Vernetzungsmechanismus, also im Fall der bimolaren nucleophilen Substitutionsreaktion (S_N^2), ergibt sich aufgrund des +M-Effekts dieselbe Stabilität der dabei im Übergangszustand entstehenden Carbeniumionen. Aus der statistischen Wahrscheinlichkeit der vorrangigen Substitution der am häufigsten vorkommenden H-Atome müssten die primären H-Atome als erstes und damit am häufigsten

substituiert werden; die Reaktivität der jeweiligen C-H-Bindung gibt jedoch die Tendenz zur schnelleren Substitution der sekundären H-Atome (grün) an:



Die elektronenschiebende Wirkung der Methylgruppen bewirkt einen +I-Effekt, der auch auf angrenzende C-Atome übertragen wird. Dieser nimmt jedoch von C-Atom zu C-Atom ab und steigert damit die Tendenz zur Substitution eines H-Atoms mit wachsendem Abstand zur Methylgruppe. Im Folgenden sind die sechs wahrscheinlichsten Positionen (grün) zur Substitution von H-Atomen im Squalenmolekül zur Schwefelvernetzung dargestellt:

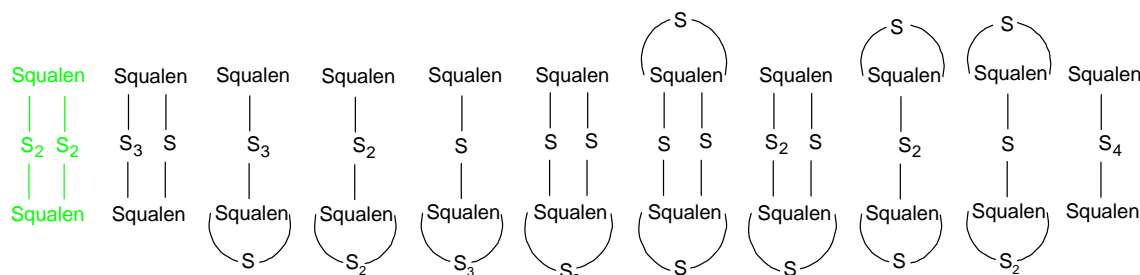


18 potentielle Vernetzungsstellen konnten auf die sechs wahrscheinlichsten Vernetzungsstellen reduziert werden. Trotzdem ergeben sich bei der Vernetzung eine Vielzahl an Kombinationen und möglicher Vernetzungsprodukte, so dass allein die Molmasse des Vernetzungsproduktes nicht, wie es bei der Vernetzung des DMB möglich ist, Aussagen über den Grad der Vernetzungsstelle oder den Vernetzungsgrad bzw. die Netzboigenlänge macht.

Eine Molmasse von 949 g/mol bedeutet beispielsweise, dass zwei Squalenmoleküle und vier Schwefelatome miteinander vernetzt vorliegen:

$$(2 \cdot 410,7) + (4 \cdot 32,1) = 948,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Da die Vernetzung nicht nur an einer Stelle stattfinden muss, kann diese Molmasse bedeuten, dass die Squalenmoleküle jeweils über zwei gleichlange oder unterschiedlich lange sulfidische Bindungen miteinander vernetzt sind. Gleichermaßen ist eine Vernetzung durch nur eine sulfidische Bindung und restliche Schwefelatome, die in Form einer Schlaufe an einem der Squalenmoleküle vernetzt sein können möglich:



Eine Antwort auf diese Frage und ebenso auf die, an welcher Position sich die jeweilige sulfidische Bindung befindet, kann lediglich über eine hochauflösende Strukturanalyse mittels NMR erfolgen, die für diese Arbeit nicht zur Verfügung stand. Bereits vorliegende Arbeiten mit NMR zeigen hier nur begrenzten Erfolg [173]. So wurde einfachheitshalber davon ausgegangen, dass es keine intramolekulare Vernetzung (Schlaufen) und ohne die genaue Position der Bindung(en) zu kennen, es immer eine mittlere Länge der sulfidischen Netzknoten gibt (in diesem Fall zwei).

Abbildung 18 zeigt eine Übersicht der bei der Schwefel-Vulkanisation mit CBS als Beschleuniger entstehenden (Zwischen-)Produkte. Wie bei der Vernetzung des DMB werden hier ebenso als Nebenprodukte entsprechende gesättigte Wasserstoff-Additionsprodukte gebildet, die nicht explizit dargestellt sind.

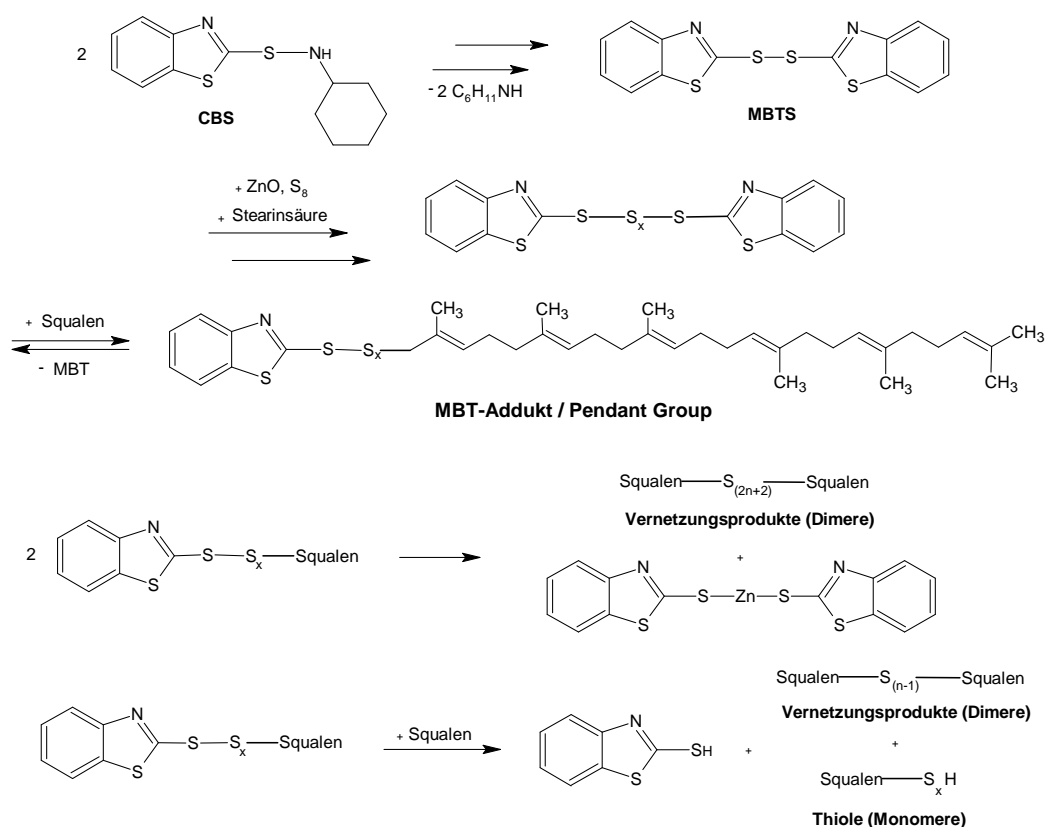


Abbildung 18: Übersicht der Schwefelvernetzung von Squalen mit CBS

Alle bei der Schwefelvernetzung des DMB und des Squalens aufgezeigten Pendant Groups, Vernetzungsprodukte und Thiole werden mittels GC-MS, LC-MS bzw. GPC nachgewiesen. Besonderes Augenmerk wird den Vernetzungsprodukten gewidmet, da deren Konzentrationsabnahme bei der im Folgenden beschriebenen De-Vulkanisation das entscheidende Merkmal für die Effektivität des getesteten Verfahrens ist.

4.5.4 De-Vulkanisation

In der Literatur gibt es zwei diskutierte, allerdings nirgends durch genaue analytische Nachweise hinterlegte und damit auch nicht mit Formeln exakt angegebene Mechanismen, die im Rahmen der Arbeit nach den jeweils entstehenden Produkten abgewägt werden.

- a) In Verbindung mit dem Abbaureagens Hexadecylamin (HDA) wird ein nukleophiler Mechanismus diskutiert [38][39][40]. Auch alle weiteren Abbauhilfsmittel, die über eine freie Thiolgruppe verfügen, also nukleophilen Charakter zeigen, reagieren nach Wasserstoffabspaltung nach einem ionischen Mechanismus. Dieser Mechanismus ist wenig temperaturabhängig, geht aber mit der Bildung von vermehrt mono- und disulfidischen Bindungen einher. Disulfidische Bindungen werden teilweise im späteren Verlauf der Reaktion abgebaut. Hier ist die Fähigkeit des Schwefels delokalisierte Elektronen e^- in p_π - und d_π - Bindungen unterzubringen eine entscheidende Eigenschaft [166].
- b) Der zweite Mechanismus verläuft radikalisch in Verbindung mit einem Abbauhilfsmittel, das über eine sulfidische Bindung unterschiedlicher Länge, wie beispielsweise das bekannte Abbaureagens Diphenyldisulfid (DPDS) [41], verfügt. Nach energetischer Spaltung der sulfidischen Bindung im Abbauhilfsmittel bilden sich Thiolradikale, die anschließend in einem radikalischen Mechanismus die sulfidischen Bindungen im abzubauenen Netzwerk spalten sollen. Dabei werden polysulfidische Bindungen abgebaut und ebenfalls vermehrt mono- und disulfidische gebildet [46].

Ist die selektive Spaltung der Schwefelnetzknotten im Modellnetzwerk nicht möglich, so kann die für Praxisvulkanisate zusätzliche mechanische Scherung dazu dienen, die energetisch schwächeren sulfidischen Bindungen schon vor der Einwirkung der Abbauchemie weiter zu schwächen und so als Kombination der mechanischen und chemischen Wirkung die Spaltung sulfidischer Bindungen zu fokussieren. Ist die selektive Spaltung der Schwefelnetzknotten im Modellnetzwerk möglich, nicht aber in den Praxisvulkanisaten, kann eine grundsätzliche Aussage über die Übertragung und Anwendung auf Praxisvulkanisate getroffen werden. Im Idealfall ist es jedoch in beiden Systemen möglich. Damit würde neben dem Zeit- und Kostenfaktor auch die analytische Bestimmung des Abbauverhaltens unter Verwendung von Abbaubeschleunigern und unter Einfluss anderer Mischungsbestandteile möglich.

4.6 Verfahren zur Analyse von Modellschubstanzen

4.6.1 Übersicht

Die im Folgenden beschriebenen Analyseverfahren werden zur Charakteristik der Modellnetzwerke und Abbauprodukte eingesetzt. Stoffgemische können chromatographisch in ihre einzelnen Bestandteile aufgetrennt, qualitativ nachgewiesen, sowie quantitativ analysiert werden. Als Basis dient dabei jeweils eine unterschiedliche Verteilung der Stoffe in der mobilen Phase (Flüssigkeit oder Gas) und der stationären Phase (Feststoff oder Flüssigkeit). Die mobile Phase strömt an die stationäre Phase heran und je nach Wechselwirkung unterschiedlich schnell wieder heraus. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Einzelschubstanzen einer Probe ist abhängig von den Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen, die auf den Vorgängen Adsorption, Verteilung, Ionenaustausch, Ausschluss oder Affinität beruhen.

4.6.2 Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie (DC) ist ein zweidimensionales physikalisch-chemisches Trennverfahren, das zur Untersuchung der Zusammensetzung von Proben genutzt wird. Besonders vorteilhaft sind dabei der geringe apparative Aufwand, die Schnelligkeit und der geringe Substanzbedarf. Eingesetzt wird sie zum Beispiel zum raschen Nachweis der Reinheit einer Substanz oder der Überprüfung der Identität mit einer Referenzsubstanz. Auch die Verfolgung des Reaktionsverlaufes von chemischen Umsetzungen im Labor ist mit wenig Aufwand möglich. Grundlage der Dünnschichtchromatographie sind Transportprozesse in einer Flüssigkeit, der „mobilen Phase“, die durch eine Pulverschicht, die "stationäre Phase" strömt. Dabei zeigen unterschiedliche Moleküle meist unterschiedliches Wanderungsverhalten. Als stationäre Phase werden Kieselgelplatten verwendet, dessen Kieselgel aufgrund der freien endständigen Hydroxylgruppen als polares Adsorbens für die Probenmoleküle dient. Der mittlere Porendurchmesser der Kieselgele beträgt zwischen 4 und 100 nm. Als Laufmittel werden in der Normalphasen-DC unpolare organische Lösungsmittel als Gemisch mit mäßig polaren Lösungsmitteln genutzt (z. B. Petrolether und Essigsäureethylester). Über das Mischungsverhältnis kann die Polarität des Fließmittels gesteuert werden.

Die zu untersuchende Substanz wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit Hilfe einer Kapillare punkt- oder strichförmig aufgetragen. Dies geschieht bei der durchgeführten eindimensionalen DC auf der Startlinie der Folie oder Platte. Die zu trennende Substanzmenge beträgt ca. 5–20 Mikrogramm. Die stationäre Phase, das Kieselgel, ist sehr gleichmäßig auf eine Trägerfolie oder Trägerplatte aus Aluminiumblech verteilt. Daneben werden auf der Startlinie in vielen Fällen auch Lösungen von reinen Vergleichssubstanzen oder Vergleichsmischungen aufgetragen. Es ist entscheidend, die Auftragzonen möglichst eng zu halten, um eine möglichst hohe Trennung zu erzielen. Nach dem Auftragen muss die Platte getrocknet werden, da restliches Lösungsmittel das Ergebnis verändern kann. Die Platte wird anschließend senkrecht in eine Chromatographiekammer mit einem geeigneten Fließmittel eingestellt. Um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch das Verdampfen des Fließmittels zu verhindern, führt man die Trennung in einer mit dem Fließmittel gesättigten Atmosphäre in einem geschlossenen Gefäß durch. Die Sättigung verhindert Verdampfen des Laufmittels von der Platte und damit eine Änderung der Zusammensetzung auf der Platte. Das Fließmittel saugt sich über Kapillarkräfte in die stationäre Phase nach oben. Sobald die Flüssigkeit die Startlinie erreicht hat, lösen sich die Substanzen in ihr. Die Moleküle sind den Anziehungskräften der stationären Phase einerseits und den Anziehungskräften der mobilen Phase andererseits ausgesetzt. Je nach Kräfteverhältnis bleibt ein Teilchen eher am Startpunkt oder es wandert mit der mobilen Phase nach oben. Im Allgemeinen gilt: Je unpolarer das Fließmittel ist, desto weniger wandern polare Substanzen und umgekehrt. Kurz bevor die Laufmittelfront das obere Ende der Platte erreicht, wird die Platte aus der Chromatographiekammer entnommen, die obere Kante des Lösungsmittels markiert und die Platte getrocknet. UV-aktive Substanzen sind beim Betrachten der Platte unter UV-Licht als Punkte sichtbar.

Um verschiedene DC vergleichen zu können, wird der sogenannte Retentionsfaktor, R_F , berechnet. Es handelt sich dabei um das Verhältnis Wanderungsstrecke des Substanzfleckes zur Wanderungsstrecke des Lösungsmittels, das in Abbildung 19 dargestellt ist:

$$RF = \frac{\text{Wanderungsstrecke der Substanz}}{\text{Wanderungsstrecke des Lösungsmittels}} = \frac{b}{a}$$

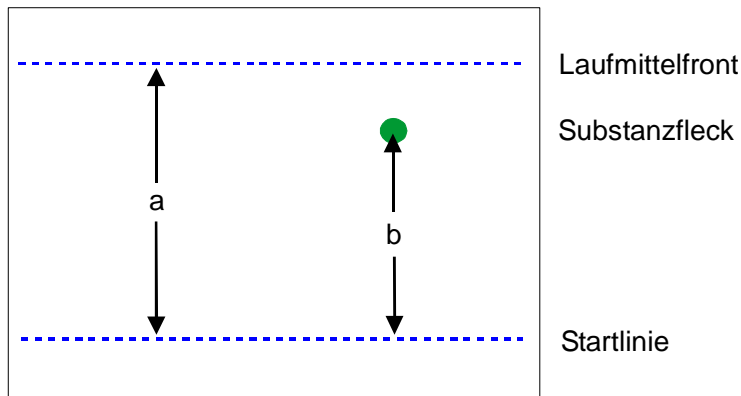


Abbildung 19: Grafische Darstellung zur Berechnung des Retentionsfaktors

Die RF-Werte sind bei gleichem Plattenmaterial und gleicher Laufmittelzusammensetzung Stoffkonstanten.

Neben dem Nachweis bestimmter Stoffkomponenten kann die Auftrennung mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelverhältnissen optimiert und so eine anschließende säulenchromatographische Trennung größerer Stoffmengen vorbereitet werden.

4.6.3 Präparative Säulenchromatographie

Die präparative Säulenchromatographie (PC) ist ein chromatographisches Trennverfahren, bei dem die mobile Phase mit der stationären Phase Wechselwirkungen nach dem Prinzip der Verteilung (stationäre Phase = Flüssigfilm) oder der Adsorption (stationäre Phase = Feststoff) eingeht. Neben den separat beschriebenen Verfahren der HPLC und GC eignet sich die präparative Säulenchromatographie sehr gut zur Reinigung von organischen Stoffgemischen oder zur Auftrennung in seine Einzelkomponenten. Bei dem in der Laborpraxis durchgeführten flüssigkeitschromatographischen Verfahren ist die zylindrische Trennsäule mit der stationären Phase „gepackt“. Zunächst wird Kieselgel mit einem Lösungsmittel aufschlämmt und dann in ein senkrecht stehendes Glasrohr füllt. Das untere Ende des Glasrohres ist konisch verengt und am unteren Ende befindet sich ein regelbares Drehventil zum Ablass der Flüssigkeit. Im konisch verengten Teil wird ein Wattebausch oder eine Glasfritte eingesetzt, damit der Feststoff nicht durch das Rohr ablaufen kann. Das Säulenmaterial muss so beschaffen sein, dass es die zu trennenden Substanzen – je nach Polarität der funktionellen Gruppen – unterschiedlich lange festhält. Das Lösungsmittel lässt man bis zum oberen Rand der Feststofffüllung ablaufen und gibt dann die zu trennende Substanz in Reinform oder wenig verdünnt mit Lösungsmittel auf den oberen Teil der Feststoffschicht der Säule auf, lässt dann die Substanz in die Feststoffschicht durch Betätigen des Ablassventils leicht einsickern, füllt mit Lösungsmittel auf und lässt kontinuierlich Lösungsmittel nachlaufen. Durch Wechselwirkung mit dem festen Adsorptionsmaterial wandern die Komponenten als Zonen durch die Säule. Am unteren Auslass können die einzelnen Komponenten aufgefangen werden. Schneller sind derartige Trennungen durch Einsatz von Druckluft durchführbar (Flash-Chromatographie). Die

Druckluft drückt auf die überstehende Lösungsmittelschicht über dem Kieselgel, beschleunigt den Durchlauf und verkürzt die Trennzeit. Idealerweise liegen die Bestandteile am Ende der Säule zonenweise vor, wo sie als Eluat in kleinen Portionen in mehreren Becher- oder Reagenzgläsern aufgefangen und ähnliche Fraktionen nach Identifizierung (DC) vereinigt werden. Meist ist es nötig, einen "Lösungsmittelgradienten" zu verwenden, also die Polarität der mobilen Phase während der Trennung langsam zu steigern, damit die Verbindungen, die stärker vom Säulenmaterial festgehalten werden, von der Säule herunterlaufen und ebenso nachgewiesen werden können.

4.6.4 Hochdruckflüssigchromatographie

Die Hochdruckflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) ist ein chromatographisches Trennverfahren, bei dem die zu untersuchende Substanz zusammen mit dem Eluenten durch eine Trennsäule, gefüllt mit der stationären Phase, mit einer Geschwindigkeit von meist 0,9 oder 1 mL/min gepumpt wird. Das Trennvermögen einer HPLC-Chromatographie ist etwa 100-fach größer als bei der präparativen Säulenchromatographie. Eine Trennsäule für analytische Verfahren in einem HPLC-Gerät ist zwischen 18 und 300 mm lang und hat einen Innendurchmesser von 2 bis 4,6 mm.

Bei der HPLC muss zwischen der Normalphasen- (normal phase, NP) und der Umkehrphasen- (reverse phase, RP) Chromatographie unterschieden werden. Bei der NP-HPLC wird eine polare stationäre Phase verwendet und die zu trennenden Substanzen mit unpolaren Lösungsmitteln eluiert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die Adsorption in die stationäre Phase. Bei der RP-HPLC hingegen wird eine unpolare stationäre Phase verwendet und meist mit einer Mischung aus Wasser und Acetonitril oder Methanol eluiert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier die Desorption der Substanzbestandteile aus der stationären Phase zurück in die mobile Phase. Wechselwirkt ein Bestandteil der zu untersuchenden Substanz stark mit der stationären Phase, verbleibt er länger in der Säule als ein schwach wechselwirkender Bestandteil. Je nach Stärke dieser Wechselwirkungen erscheinen die Bestandteile der Substanz zu verschiedenen Zeiten (den Retentionszeiten) am Ende der Trennsäule, wo sie mit einem geeigneten Detektor (Ultraviolett-, UV- oder Brechungsindex-, RI-Detektor) nachgewiesen werden.

Eine chemische Verbindung kann mittels HPLC nur identifiziert werden, indem die Retentionszeit der unbekannt Substanz mit der eines Standards verglichen wird oder in Kombination mit der Massenspektrometrie (MS), beschrieben durch das LC-MS-Verfahren, ermittelt wird. Dabei dienen die vorausgehende Chromatographie zur Auftrennung und die Massenspektrometrie zur Identifizierung der Substanzen. In der Regel werden noch weitere Detektoren zwischengeschaltet wie z. B. UV-, Verdampfungslichtstreu- (Evaporative Light Scattering, ELS) oder Leitfähigkeitsdetektoren. Durch die Kopplung der Methoden steht als Ergebnis für jeden Punkt des Chromatogramms ein Massenspektrum zur Verfügung.

Da die bei der GC-MS durchgeführte Verdampfung temperaturlabiler Substanzen zu deren Zersetzung führte und der eingespritzte Analyt nicht mehr in seiner Ursprungsform detektiert würde, werden bei der HPLC Ionen detektiert, die sich mittels dafür entwickelter Sprühtechniken in der Gasphase im Hochvakuum des Massenanalysators bilden. Dieses Sprühverfahren ist eines der Vorteile der LC-MS gegenüber der GC-MS. Für gewöhnlich sind

allerdings Molmassen $M < 200$ g/mol mit der HPLC nur bedingt detektierbar. Deren Auftrennung gelingt hingegen mittels GC.

Zum Erreichen einer vollständigen und reproduzierbaren Trennung muss für jedes komplexere Stoffgemisch eine eigene Methode entwickelt werden. Schon geringe Abweichungen von einer Methode können eine Änderung der Selektivität bedeuten. Ziel einer Methodenentwicklung ist ein Chromatogramm mit möglichst hoher Auflösung und einer gleichzeitig kurzen Dauer eines Trennvorgangs. Soll die Konzentration einer chemischen Substanz in Lösung bestimmt werden, so wird ein Standard dieser Verbindung mit bekannten Konzentrationen hergestellt und die Peak-Flächen des Standards mit der Peak-Fläche der Substanz in Lösung verglichen.

4.6.5 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist eine Analysenmethode zur Auftrennung von Stoffgemischen, die gasförmig oder unzersetzt mit einem Siedebereich bis zu 400 °C verdampfbar sind. Als mobile Phase dient ein Inertgas (H_2 , He, N_2 , Ar, CO_2), das als Trägergas den Stofftransport übernimmt und durch eine 20 bis 100 m lange, kapillarartige gewickelte Röhre aus Metall, Glas oder Kunststoff strömt. Diese sogenannte Säule befindet sich in einem temperierbaren Ofen und ist mit einer stationären Phase mit meist adsorptiv wirksamer Oberfläche (z.B. Kieselgel, Aktivkohle, Polyorganosilane) ausgekleidet.

Die Probesubstanz wird verdampft und anschließend vom Trägergas durch die Säule transportiert. Einzelne Komponenten verweilen in Abhängigkeit von Polarität und jeweiligem Dampfdruck unterschiedlich lange an der stationären Phase der Säule. Die aufgetrennten Bestandteile werden am Ende der Säule von einem Detektor registriert und der Austrittszeitpunkt gemessen. Zur Zuordnung der einzelnen Komponenten ist eine Kalibrierung mit einem passenden Standard oder eine Kopplung der GC mit einem Massenspektrometer als GC-MS nötig.

4.6.6 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ist eine spezielle Variante der Flüssigchromatographie bei der anders als bei der HPLC nach der effektiven Größe der Moleküle also unterschiedlichen Diffusionsvolumina für verschieden große Moleküle getrennt wird. Ausschlaggebend dabei ist das hydrodynamische Volumen der Makromoleküle im laufmittelgequollenen Zustand. Die porösen Polymere der stationären Phase erlauben kleineren Molekülen einzudringen, wodurch sich das ihnen zur Verfügung stehende Diffusionsvolumen vergrößert und sich somit die Retentionszeit verlängert. Kleine Moleküle werden demnach stärker zurückgehalten als große, denen nur Zwischenräume zwischen dem Polymergranulat zugänglich sind und daher schneller durch die Säule fließen. Daher sind große Moleküle in den früheren Fraktionen des Eluats, während kleinere Moleküle später eluieren. Generell wird zwischen zwei Typen von Säulen unterschieden für deren stationäre Phase in der Regel poröse Polymere in granulärer Form verwendet werden. Die Porengrößenverteilung der sogenannten Single-Porosity-Säulen ist sehr gering. Sie trennen sehr gut in einem kleinen Größenbereich. Um eine Trennung über einen größeren Molmassenbereich zu erzielen, werden hier häufig 3–4 Trennsäulen mit verschiedenen Porengrößen hintereinander geschaltet. In den Mixed-Bed-Säulen ist das Säulenmaterial bereits vom Hersteller so veranschlagt, dass diese über einen großen Molmassenbereich

trennen. Die Trennleistung einer Mixed-Bed-Säule ist daher begrenzt, weshalb auch hier für eine gute Auftrennung 2–3 Trennsäulen kombiniert werden.

Als Detektoren zur Quantifizierung der Anteile einzelner Molmassen M_i , die nach Retentionszeit getrennt werden, dienen RI- und UV-Detektoren, welche die Proportionalität zwischen Messsignal und Konzentration nutzen. Zur Ermittlung der mittleren Molmassen (M_n , M_w , M_z) wird mit einem Standard kalibriert, der der Probe in Funktionalität und Molekülstruktur ähnlich ist. Aus den angegebenen Molmassen der Standards und der bei der Analyse erhaltenen Retentionszeit wird eine Kalibrierkurve erstellt, mit der die Molmassen unbekannter Proben ermittelt werden können. Das Ergebnis ist immer die Angabe relativer Molmasse bezogen auf den verwendeten Polymerstandard.

Ist für die zu untersuchende Probe kein engverteilter Standard verfügbar, kann die Molmassenberechnung durch Verwendung eines anderen Standards stark von der realen Molmassenverteilung abweichen. Eine wesentlich sicherere Methode wäre hier der Einsatz einer absoluten Methode ohne Kalibrierung wie z. B. der Lichtstreuung, bei der die Konzentrationsdetektoren durch Lichtstreuungsdetektoren ergänzt werden. Die Rayleigh-Gleichung ist dabei die zentrale Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der gestreuten Lichtintensität, die durch das so genannte Rayleigh-Verhältnis $R(\theta)$ ausgedrückt wird, der Polymerkonzentration c und der gewichtsgemittelten Molmasse M_w herstellt [179]. Dabei ist K eine optische Konstante und A_2 der zweite Virialkoeffizient:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c$$

Das Eluat wird nach der Messung in einem Abfallgefäß aufgefangen, kann aber bei Bedarf einer sich anschließenden Analyse auch in einzelne Gefäße fraktioniert werden. Der gesamte Ablauf einer Messung dauert ca. 40 Minuten.

4.7 Methoden zur Analyse der Praxissubstanzen

4.7.1 Übersicht

Zur Charakterisierung der Praxismischungen wurde die Angabe der Mooney-Viskosität herangezogen. Des Weiteren wurden die Homogenität und teilweise die Sol-Gel-Anteile bestimmt. Die Frischmischungen und De-Vulkanisate wurden vulkanisiert bzw. re-vulkanisiert. Zur weiteren Charakterisierung und Bestimmung der Vulkanisationszeit wurden mittels Rheometrie die Vulkameterdaten ermittelt und von den (Re-)Vulkanisaten die Netzwerkdicke, Netzwerkstruktur, Härte Shore A und Zug-Dehnungseigenschaften bestimmt. Die physikalischen Daten dienen der Bewertung der Qualität der Re-Vulkanisate.

4.7.2 Mooney-Viskosität

Die Bestimmung der Mooney-Viskosität ist eine einfache in der Kautschuk verarbeitenden Industrie oft als Rohstoffeingangskontrolle und Mischungsprüfung angewandte Analyse, die einen gerätespezifischen Viskositätswert liefert. Die Mooney-Viskosität eines Materials entspricht dem Drehmoment, das nach 4 Minuten einer Scherung von 2 U/min ($1,6 \text{ s}^{-1}$

Scherrate) in einer speziellen Geometrie [43] besteht. Die Angabe des Drehmoments erfolgt in Mooney-Einheiten (Mooney Units, MU) und beträgt bei Verwendung des großen Rotors 0,083 Nm pro Mooney-Einheit. Nach DIN 53523 wird bei 100 °C von den zu untersuchenden Proben das zeitabhängige Fließverhalten mit Hilfe eines Mooney-Viskosimeters (2000 E) [47] bestimmt und abhängig von der verwendeten Rotorgröße (S = small, L = large) die Messergebnisse als "ML (1+4) 100 °C [MU]" oder "MS (1+4) 100 °C [MU]" angegeben. Die folgende Grafik zeigt die Prüfkammer und den typischen Verlauf einer Mooney-Messkurve (Abbildung 20).

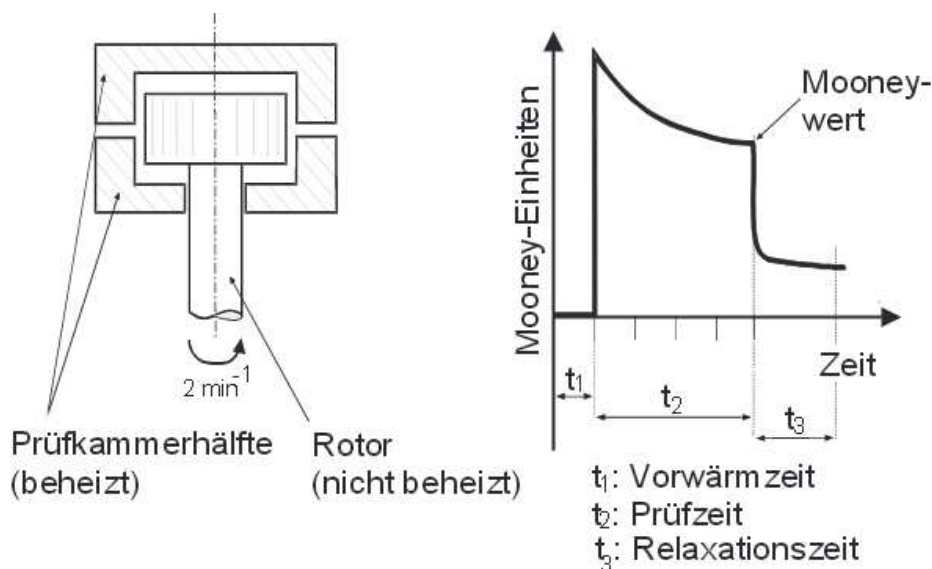


Abbildung 20: Prüfkammer und Mooney-Messkurve [149]

4.7.3 Sol-Gel-Gehalt

Der Sol-Anteil der Probe entspricht dem unvernetzten löslichen Teil. Der Gel-Anteil hingegen ist der vernetzte Teil, der bei einer Lösungsmittel-Extraktion quillt, also nicht in Lösung geht. Nach Rücktrocknung des Gel-Körpers können durch gravimetrische Bestimmung der Gewichts-differenz zwischen Gel- und Ausgangskörper der Sol- und Gel-Anteil berechnet werden. Je niedriger der Gel-Anteil ist, desto weniger vernetzt ist die Probe und umgekehrt. Eine Frischmischung und ein zu 100 % wiederverwendbares De-Vulkanisat haben einen sehr niedrigen, aber ein De-Vulkanisat mit noch nicht abgebautem Netzwerk einen vergleichsweise höheren Gel-Anteil.

4.7.4 Extraktanalyse mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Bestimmung der Summe der extrahierbaren Bestandteile erfolgt nach Extraktion mit geeignetem Lösungsmittel. Zerkleinertes Material wird zuvor genau eingewogen, extrahiert und das extrahierte Material nach vollständigem Verdampfen des Extraktionsmittels zurückgewogen. Aus der Gewichts-differenz ergibt sich die Summe der extrahierbaren Stoffe. Für die qualitative Extraktanalyse mittels FTIR wird der getrocknete Extrakt anschließend auf einen BaF_2 -Kristall aufgestrichen und dem Infrarotstrahl in Transmission ausgesetzt. Vom durchgetretenen IR-Strahl lässt sich, entsprechend der von Molekülen und Atomgruppierungen aufgenommenen Energie, ein Absorptionsspektrum registrieren. Das erhaltene Spektrum ist durch Banden gekennzeichnet, die in Lage und Intensität für bestimmte Atomgruppierungen

charakteristisch sind. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit Hilfe von Vergleichsspektren aus angelegten Datenbanken.

4.7.5 Rheometrie, Vulkametrie

Ein Rheometer, auch Vulkameter genannt, ist ein Messgerät mit dem das Verhalten einer vernetzbaren Mischung aus Polymer und Mischungsbestandteilen untersucht werden kann. Sieben bis acht Gramm einer Mischung werden in eine vorgeheizte Kammer gelegt, in der das Material nach Schließen der Kammer unter Druck einer oszillierenden Deformierung unterliegt. Der untere Teil der Kammer bewegt sich einige Winkelgrade hin- und her, der obere Kammerteil enthält einen Kraftaufnehmer, der die Auslenkung misst und an einen PC überträgt. Als Resultat wird eine Vulkameterkurve erhalten, bei der das Drehmoment gegen die Zeit aufgetragen ist. Wie auch unter 4.2 näher beschrieben unterscheiden sich die Kurvenverläufe in Abhängigkeit von Polymer, Vernetzungssystem und Füllstoffgehalt. Die Vulkanisation ist zudem temperaturabhängig. Sobald der Kurvenverlauf ein Plateau zeigt, kann die Messung abgebrochen werden - hier sind 100 % Vernetzung erreicht, die die Bestimmung relevanter Kenndaten möglich macht. Mischungen mit marching modulus erreichen in technisch sinnvoller Zeit nicht das Plateau der Vulkameterkurve. Die Prüfzeit wird dann auf eine sinnvolle Länge begrenzt.

Bei der Vulkametrie können die charakteristischen Zeiten der Vernetzung nach 5 %, 10 %, 50 % oder 90 %, also z.B. die t_5 - und die t_{90} -Zeit, ermittelt werden. Industriell bevorzugt sind lange Scorch- (t_5 -) und kurze Vulkanisationszeiten (t_{90} -Zeiten). So kann die Mischung - ohne Scorching-Verhalten zu zeigen - einige Zeit hoher Hitze standhalten aber ebenso schnell verarbeitet werden.

4.7.6 Vernetzungsdichte

Wie unter 4.3 beschrieben lässt sich aus der Gewichts-differenz der in einem geeigneten Lösungsmittel über eine angegebene Zeit gequollenen Vulkanisat-Probekörper dessen Gleichgewichtsquellgrad ermitteln. Je höher der Quellgrad, desto geringer die Vernetzungsdichte. Mehr Lösungsmoleküle können sich in dem weitmaschigeren Netzwerk anordnen und erhöhen dadurch das Gewicht des gequollenen Gel-Körpers. Auf diese Weise wird auch die Beständigkeit verschiedener Vulkanisate gegenüber bestimmten Chemikalien und Ölen ermittelt und verglichen.

4.7.7 Netzwerkstrukturanalyse

Bei einer Netzwerkstrukturanalyse kann der Anteil an mono-, di- und polysulfidischen Bindungen durch gezielten Bindungsabbau und anschließende Quellungsmessungen der Vulkanisate bestimmt werden. Neben dem Triphenylphosphin-Abbau [170] [71] werden für den ebenso bekannten Thiol-Amin-Abbau [166] aus einer (Re-)Vulkanisat-Platte neun runde 1 mm dicke Probekörper ausgestanzt und nach dem folgenden Schema behandelt:

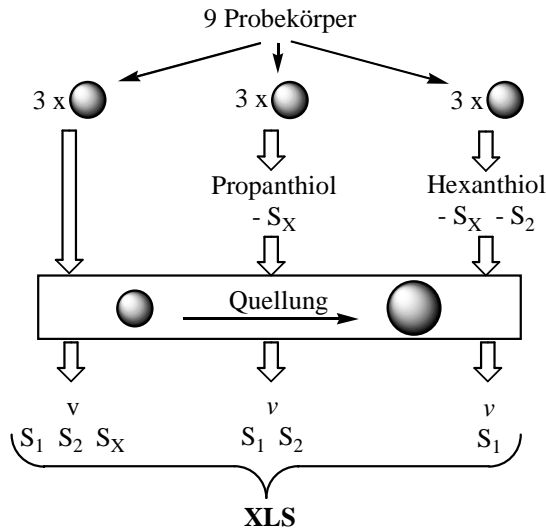


Abbildung 21: Schema der Netzwerkstrukturanalyse [171]

- Drei der Probekörper werden bis zum Gleichgewicht in einem Lösungsmittel gequollen.
- Drei weitere Probekörper werden über Nacht in n-Heptan bei RT unter N_2 Schutzgasatmosphäre gequollen. Das Lösungsmittel wird während der Quellung einmal gewechselt und anschließend abgegossen. Die Reaktionslösung aus 3,8 mL 2-Propanthiol, 4,0 mL Piperidin und 92,2 mL n-Heptan wird den aufgequollenen Probekörpern zugefügt und dann kontinuierlich 2 h bei RT unter Schutzgasatmosphäre geschüttelt. Dabei werden polysulfidischen Bindungen gelöst. Zur Aufarbeitung muss die Reaktionslösung entfernt werden. Die Probekörper werden viermal (jeweils über 30, 30, 60 und 60 min) mit Petrolether unter Stickstoffatmosphäre extrahiert und anschließend im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um danach bis zur Gewichtskonstanz in dem auch unter a) angewandten Lösungsmittel zu quellen.
- Drei weitere Probekörper werden 48 h bei RT unter Wasserstrahlvakuum in einer 1 molaren Lösung von n-Hexanthiol in Piperidin (50 mL/g Vulkanisat) unter kontinuierlichem Schütteln zur Reaktion gebracht. Dabei werden di- und polysulfidischen Bindungen gelöst. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung entfernt und die Probekörper wie unter b) viermal (jeweils über 30, 30, 60 und 60 min) mit Petrolether unter Stickstoffatmosphäre extrahiert und anschließend im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Danach findet wie unter a) und b) die Gleichgewichtsquellung statt.

Alle Proben werden nach der gravimetrischen Bestimmung des Gleichgewichtsquellkörpers bis zum Gleichgewicht getrocknet und erneut gewogen. Die Differenz gibt das Gewicht des Netzwerkes a) aus allen sulfidischen Bindungen zur Ermittlung der Gesamtnetzwerkdichte, b) aus allen mono- und disulfidischen und c) aus allen monosulfidischen Bindungen an. Durch Differenzbildung kann der Anteil an di- und polysulfidischen Bindungen bestimmt werden.

4.7.8 Shore-Härte

Die Shore-Härte ist ein Werkstoffkennwert für Elastomere und Kunststoffe. Ein Shore-Härte-Prüfer besteht aus einem federbelasteten Stahlstift, dessen Eindringtiefe in das zu prüfende

Material ein Maß für die Shore-Härte ist. Diese wird auf einer Skala von 0 Shore (2,5 mm Eindringtiefe) bis 100 Shore (0 mm Eindringtiefe) gemessen. Eine hohe Zahl bedeutet dabei eine große Härte. Bei einem Shore-Härte-Prüfgerät ist eine Zusatzeinrichtung einsetzbar, die die zu messende Probe bei Shore-A mit einer Kraft von 12,5 Newton, bei Shore-D mit 50 Newton auf den Messtisch andrückt. Die zerstörungsfreien Messungen der mindestens 6 mm dicken Probekörper werden bei 23 °C (± 2 K) mit einer Haltezeit von 3 s durchgeführt.

4.7.9 Zug-Dehnungseigenschaften

Der Zugversuch ist ein genormtes Standardverfahren der Werkstoffprüfung zum Messen der Zug-Dehnungseigenschaften. Es zählt zu den quasistatischen, zerstörenden Prüfverfahren. Für den Zugversuch werden aus 2-mm-Platten entsprechende Probekörper ausgestanzt, deren - wie in Abbildung 22 dargestellt - kleine Querschnittsfläche (8 mm²) bis zum Bruch gedehnt wird, wobei die Dehnung gleichmäßig, stoßfrei und mit einer geringen Geschwindigkeit aufgebracht wird:

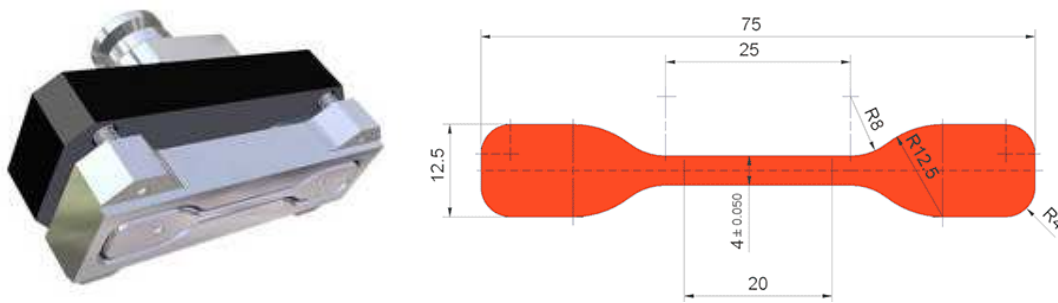


Abbildung 22: Stanzmesser, Maße und Form des S2-Zugstabs (Angaben in mm) [162]

Während des Versuchs werden die Kraft F an der Probe und die Längenänderung ΔL in der Messstrecke der Probe kontinuierlich gemessen. Aus der Kraft wird mit der Querschnittsfläche der undeformierten Probe S_0 die Nennspannung σ_n berechnet:

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} .$$

Aus der Längenänderung ΔL wird die Totaldehnung ε_t mit Bezug auf die Ausgangslänge der Messstrecke L_0 bestimmt:

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L}{L_0} .$$

Die berechnete Spannung σ_n wird gegen die Dehnung ε_t aufgetragen. Aus einer solchen Grafik, dargestellt in Abbildung 23, können die technischen Werkstoffkenngrößen abgelesen werden:

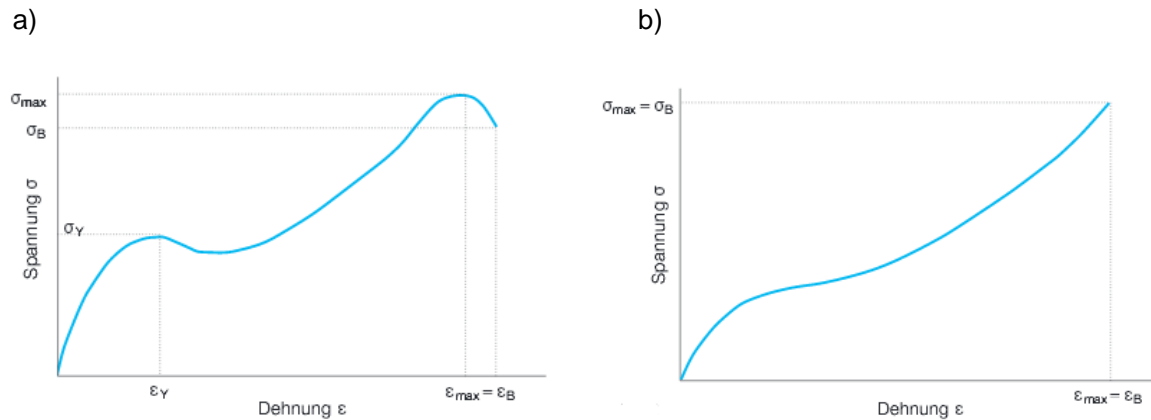


Abbildung 23: Grafik zur Ermittlung von Zug-Dehnungs-Eigenschaften a) mit allgemeinen Festigkeits- und Verformungskennwerten und b) als charakteristische Kurve einer unverstärkten Probe [175]

Dabei gelten die folgenden Festigkeits- und Verformungskennwerte:

σ = Spannung

ε = Dehnung

σ_B = Reißfestigkeit, Zugspannung im Augenblick des Reißens der Probe

ε_B = Reißdehnung, Bruchdehnung

σ_y = Streckspannung, Zugspannung bei der die Steigung der Kurve den Wert Null annimmt

ε_y = Streckdehnung

σ_{\max} = Zugfestigkeit, Zugspannung bei Höchstkraft (Maximum der Zugfestigkeitskurve)

ε_{\max} = Höchstkraftdehnung

Die Steigung der sogenannten Hooke'schen Geraden beschreibt den Elastizitätsmodul

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Der Modul beschreibt das linear-elastische Verhalten vieler Werkstoffe zu Beginn einer Beanspruchung. Die dabei entstehende Verformung des Probekörpers verschwindet bei Entlastung wieder vollständig. Erst nach Erreichen der Streckgrenze setzt die werkstoffabhängige plastische Deformation ein. In metallischen Werkstoffen treten mikrostrukturelle Prozesse auf, wohingegen es sich bei der bleibenden Verformung von Kunststoffen um die Auflösung und Neubildung sekundärer Bindungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte) handelt. Bei allen Werkstoffen bleiben diese plastischen Verformungen bestehen; lediglich elastische Verformung ist reversibel.

Der Schubmodul hingegen ist eine Materialkonstante, die Auskunft über die lineare elastische werkstoffabhängige Verformung infolge einer Scherkraft oder Schubspannung

gibt. Er beschreibt das Verhältnis zwischen der Schubspannung τ und dem Tangens des Schubwinkels γ :

$$\tau = G \cdot \tan \gamma$$

Für kleine Winkel wird vereinfacht angenommen:

$$\tan \gamma = \gamma$$

So ergibt sich für den Spannungszustand:

$$\tau = G \cdot \gamma.$$

Diese Formel dient der Berechnung der Torsionssteifigkeit unter Torsionsbelastung. Sie ist damit analog dem Hooke'schen Gesetz

$$\sigma = E \cdot \varepsilon,$$

das zur Ermittlung der Federsteifigkeit beim 1-achsigen Spannungszustand dient. Bei linearem Verhalten, also für Elastomere bei geringer Dehnung, ist E als das sogenannte Young Modul definiert. Zwischen dem Young-Modul E und dem Schubmodul G besteht die folgende Beziehung:

$$E = 2G \cdot (1 + \nu).$$

Dabei ist die Querkontraktionszahl ν folgendermaßen definiert:

$$\nu = \frac{\text{Normaldehnung}}{\text{Querdehnung}}$$

Für ungefüllte hochelastische Elastomere geht die Querkontraktionszahl gegen 0,5. Für gefüllte weniger elastische Elastomere werden Zahlen um eins angegeben. Unter Annahme eines hochelastischen ungefüllten Elastomers gilt demnach:

$$E = 3G.$$

Zug-Dehnungseigenschaften werden meist als Reißfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerte bei bestimmten Dehnungen (in Form des 100 %- , 200 %- oder 300 %- Moduls) angegeben.

5 Untersuchungen der Schwefelvernetzung an Modellolefinen im Autoklaven

5.1 Übersicht

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Schwefelvernetzung des DMB und des Squalens diskutiert. Die in Abbildung 24 dargestellten Schemata zeigen die Versuchsübersichten des a) DMB- und b) Squalennetzwerkaufbaus.

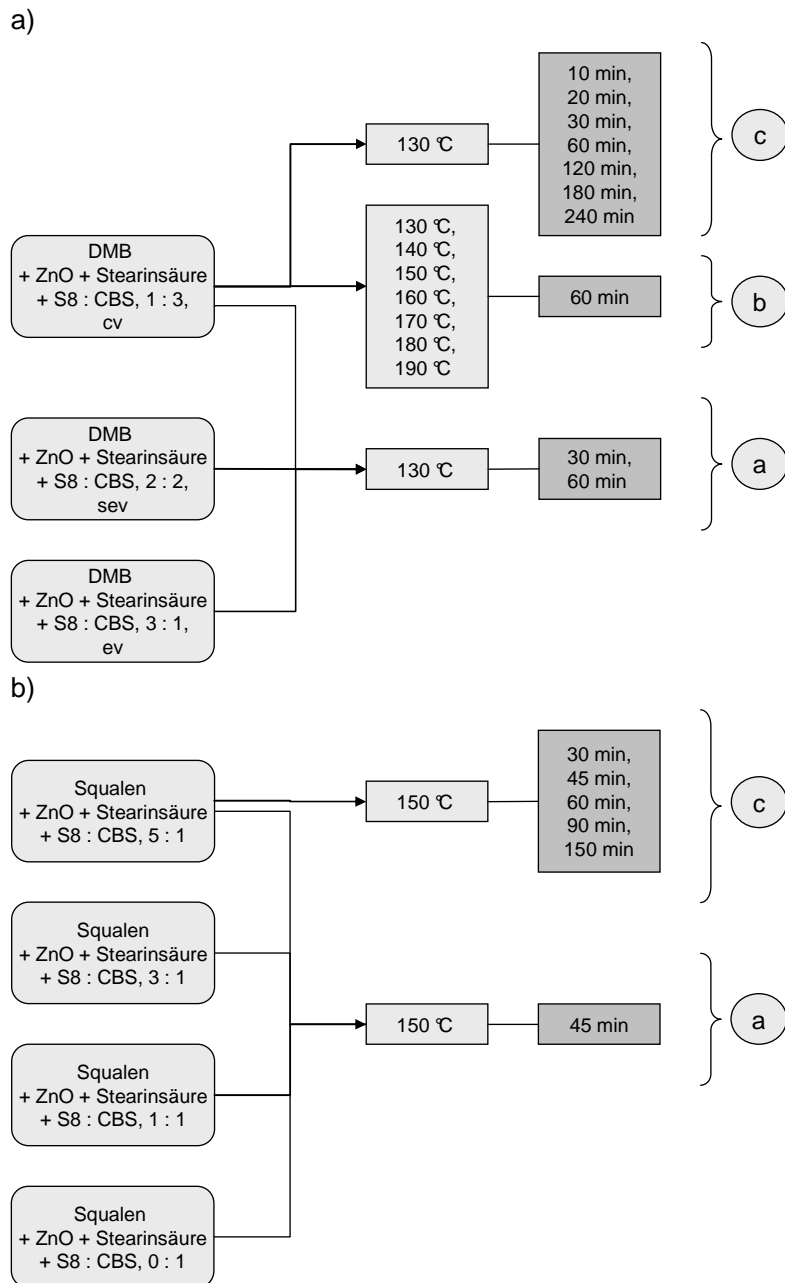


Abbildung 24: Versuchsübersichtsschema des a) DMB- und b) Squalennetzwerkaufbaus

5.2 DMB-Netzwerke

5.2.1 Bildung des DMB-Netzwerks

Mittels HPLC wird eine Auftrennung der bei der Vernetzung gebildeten Netzwerkbestandteile bewirkt, die in der daran gekoppelten UV-Analyse identifiziert werden können. Da gesättigte Kohlenwasserstoffe nicht UV-aktiv sind, werden lediglich die Vernetzungsverbindungen mit Doppelbindungsanteil, die via Substitutionsreaktion entstehen, nachgewiesen. Abbildung 25 zeigt das Chromatogramm des DMB-Netzwerks c17 (60ev150) (Rezeptur in Tabelle 26 im Tabellenanhang). Die Parameter der HPLC Analysen sind im Experimentellen Teil unter 10.3.4 beschrieben.

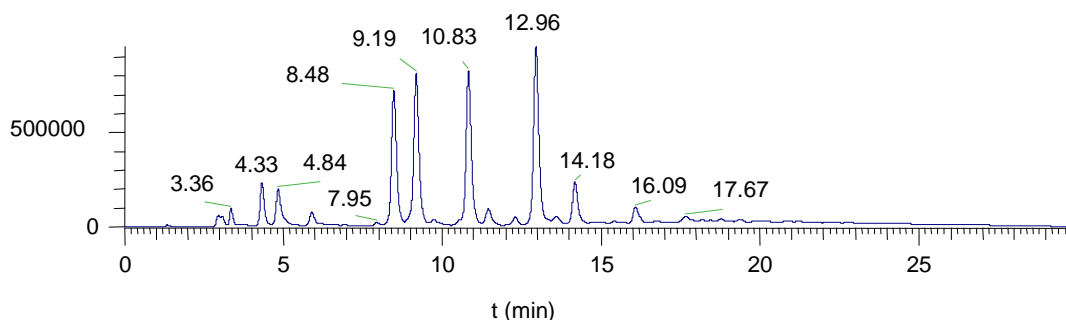


Abbildung 25: HPLC-UV des DMB-Netzwerks c17 (60ev150)

Da es zu den erwarteten Verbindungen keine Standards gibt, können die Peaks, die nach der HPLC im UV detektiert wurden, nur zeigen, dass es sich um UV aktive Verbindungen handelt. Damit ist der Erhalt der Doppelbindungen bei den Vernetzungsreaktionen nachgewiesen. Eine direkte Zuordnung der UV-aktiven Substanzen kann durch Kopplung an ein Massenspektrometer erfolgen. Mittels geeigneter Methodenentwicklung gelang der Nachweis der Vernetzung im SIM-Modus der LC-MS-Analysen, in dem gezielt bestimmte Massen gesucht werden. Neben den MBT-Addukten (Nebenprodukte) sind Monomere (Thiole) und schwefelvernetzte Dimere (Vernetzungsprodukte) entstanden. So bietet Abbildung 26 im SIM-Modus, der zunächst speziell auf die Massen der entstehenden Thiole ausgelegt wurde ("Mono"), den Nachweis für die Thiole DMB-S₁₋₉H. Abbildung 27 hingegen, weist im SIM-Modus, ausgerichtet auf die Massen der entstehenden Dimere ("Di"), die Vernetzungsprodukte DMB-S_{2,4,6}-DMB auf. Damit konnte gezeigt werden, dass die eigentliche Vernetzungsreaktion zwischen zwei Pendant Groups stattfindet und jeweils eine gerade Anzahl von Schwefelatomen die sulfidische Bindung ausmacht. Offensichtlich reagiert das Edukt demnach vollständig mit dem Beschleuniger CBS zu Pendant Groups ehe diese weiterreagieren.

TME_C17_MeOH_SIM_Mono2 RT: 0.01-29.50 c APCI corona SIM ms

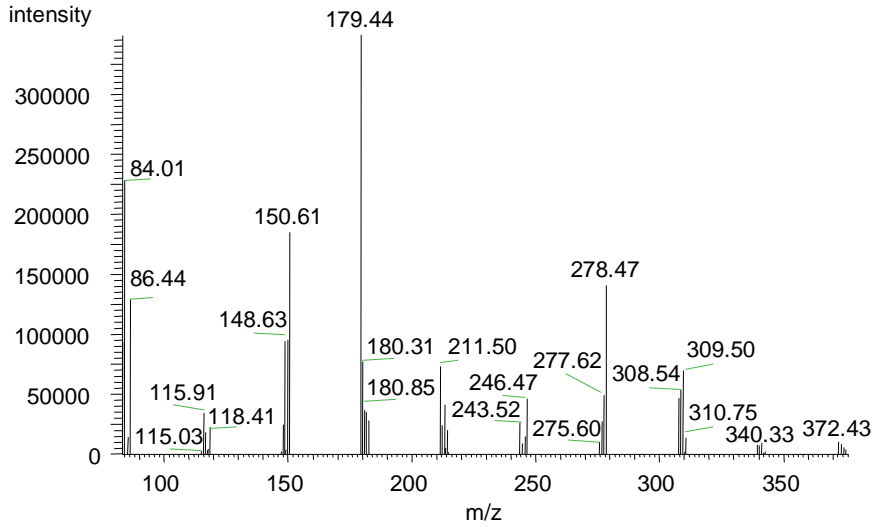


Abbildung 26: MS im SIM-Modus gezielt auf die Thiol-Molmassen des mittels LC aufgetrennten DMB-Netzwerks c17 (150cv60)

TME_C17_MeOH_SIM_Di2 RT: 0.01-29.50 c APCI corona SIM ms

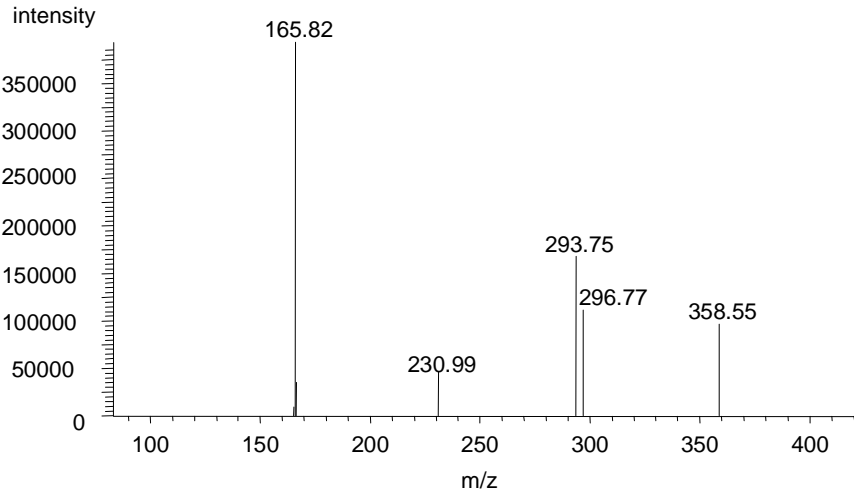


Abbildung 27: MS im SIM-Modus gezielt auf die Dimermolmassen des mittels LC aufgetrennten DMB-Netzwerks c17 (60cv150)

Neben den nachgewiesenen Thiolen und dimeren Vernetzungsprodukten entstehen ebenso trimere Vernetzungsprodukte, die im SIM-Modus, ausgelegt auf Molmassen entstehender Trimere ("Tri"), nachgewiesen werden konnten. Das zugehörige Massenspektrum ist in Abbildung 28 dargestellt.

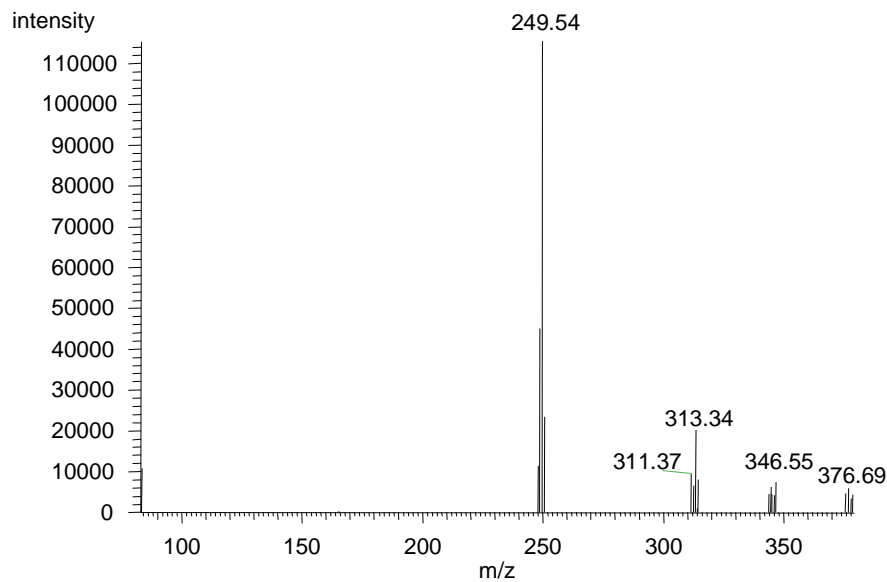


Abbildung 28: MS im SIM-Modus gezielt auf die Trimermolmassen des mittels LC aufgetrennten DMB-Netzwerks c17 (60cv150)

Die Konzentration der Trimere, die unter Erhalt mindestens einer Doppelbindung im DMB mittels HPLC-UV-MS nachgewiesen werden konnten, ist ca. 5-fach geringer als die der monomeren Thiole und dimeren Vernetzungsprodukte. So handelt es sich bei der Bildung höher molekularer Vernetzungsprodukte um einen langsameren Schritt oder aber es entstehen vermehrt Trimere via Additionsreaktionen. Diese verfügen im Vernetzungsprodukt über keine Doppelbindungen und können nach chromatographischer Auftrennung der HPLC nicht vom UV-Detektor erfasst und nicht im Massenspektrum nachgewiesen werden.

Tabelle 5 zeigt die bei der Vernetzung entstehenden Monomere und Dimere mit angegebener Molmasse. Dabei sind die tatsächlich nachgewiesenen Massen fettgedruckt hervorgehoben.

Tabelle 5: Monomere, dimere und trimere Vernetzungsprodukte des DMB

	Thiole		Vernetzungsprodukte		Vernetzungsprodukte	
	Monomere	M [g/mol]	Dimere	M [g/mol]	Trimere	M [g/mol]
S ₀	C ₆ H ₁₂	84,2	C ₆ H ₁₁ -C ₆ H ₁₁	166,3	C ₆ H ₁₁ -C ₆ H ₁₁	248,5
S ₁	C ₆ H ₁₁ -SH	116,2	C ₆ H ₁₁ -S-C ₆ H ₁₁	198,4	C ₆ H ₁₁ -S-C ₆ H ₁₀ -C ₆ H ₁₁	280,5
S ₂	C ₆ H ₁₁ -S ₂ H	148,3	C ₆ H ₁₁ -S ₂ -C ₆ H ₁₁	230,4	C ₆ H ₁₁ -S-C ₆ H ₁₀ -S-C ₆ H ₁₁	312,6
S ₃	C ₆ H ₁₁ -S ₃ H	180,4	C ₆ H ₁₁ -S ₃ -C ₆ H ₁₁	262,5	C ₆ H ₁₁ -S ₂ -C ₆ H ₁₀ -S-C ₆ H ₁₁	344,7
S ₄	C ₆ H ₁₁ -S ₄ H	212,4	C ₆ H ₁₁ -S ₄ -C ₆ H ₁₁	294,6	C ₆ H ₁₁ -S ₂ -C ₆ H ₁₀ -S ₂ -C ₆ H ₁₁	376,7
S ₅	C ₆ H ₁₁ -S ₅ H	244,5	C ₆ H ₁₁ -S ₅ -C ₆ H ₁₁	326,6	C ₆ H ₁₁ -S ₃ -C ₆ H ₁₀ -S ₂ -C ₆ H ₁₁	408,8
S ₆	C ₆ H ₁₁ -S ₆ H	276,6	C ₆ H ₁₁ -S ₆ -C ₆ H ₁₁	358,7	C ₆ H ₁₁ -S ₃ -C ₆ H ₁₀ -S ₃ -C ₆ H ₁₁	440,8
S ₇	C ₆ H ₁₁ -S ₇ H	308,6	C ₆ H ₁₁ -S ₇ -C ₆ H ₁₁	390,8	C ₆ H ₁₁ -S ₄ -C ₆ H ₁₀ -S ₃ -C ₆ H ₁₁	505,0
S ₈	C ₆ H ₁₁ -S ₈ H	340,7	C ₆ H ₁₁ -S ₈ -C ₆ H ₁₁	422,8	C ₆ H ₁₁ -S ₄ -C ₆ H ₁₀ -S ₄ -C ₆ H ₁₁	537,0
S ₉	C ₆ H ₁₁ -S ₉ H	372,8	C ₆ H ₁₁ -S ₉ -C ₆ H ₁₁	454,9	C ₆ H ₁₁ -S ₅ -C ₆ H ₁₀ -S ₄ -C ₆ H ₁₁	569,1

In den Arbeiten von Hahn et al. [148] mittels NMR-Spektroskopie ausgeschlossen, dass bei der Vernetzung von DMB trimere Vernetzungsprodukte entstehen. Tatsächlich konnte mittels präparativer Säulenchromatographie - und sich anschließender DC als präparativer Nachweis UV-aktiver Substanzen - der Dimeranteil und der Monomeranteil aus einer Netzwerkprobe separiert werden. Für den Monomeranteil konnten mittels IR-Spektroskopie Thiole als funktionelle Gruppe als SH-Valenzschwingung bei 2570 cm⁻¹ nachgewiesen werden. Für den Dimeranteil wurde bei 2550-2600 cm⁻¹ keine Valenzschwingung detektiert. Bei höherer Konzentration doppelter sulfidischer Vernetzung eines DMB-Moleküls müsste ein IR-Nachweis schwefelvernetzter Dimere mit Thiolfunktion gelingen. Allerdings kann die wenig sensible IR-Analyse nicht für einen qualitativen Ausschluss herangezogen werden. Wie bereits in Abbildung 28 gezeigt und in Tabelle 5 zusammengefasst dargestellt, konnten mittels HPLC-UV-MS ebensolche trimere Vernetzungsprodukte in sehr geringer Konzentration nachgewiesen werden. Sulfidisch vernetzte Trimere sind demnach nicht ausgeschlossen, werden aber im Folgenden bei quantitativer Betrachtung der Vernetzungsprodukte aufgrund ihrer geringen Konzentration vernachlässigt. Daher wird die Anzahl der Schwefelatome in Vernetzungsprodukten näherungsweise als Länge der sulfidischen Bindung zwischen zwei DMB-Molekülen angesehen werden. Die beschriebenen Nachweise sind in Abbildung 29 schematisch dargestellt.

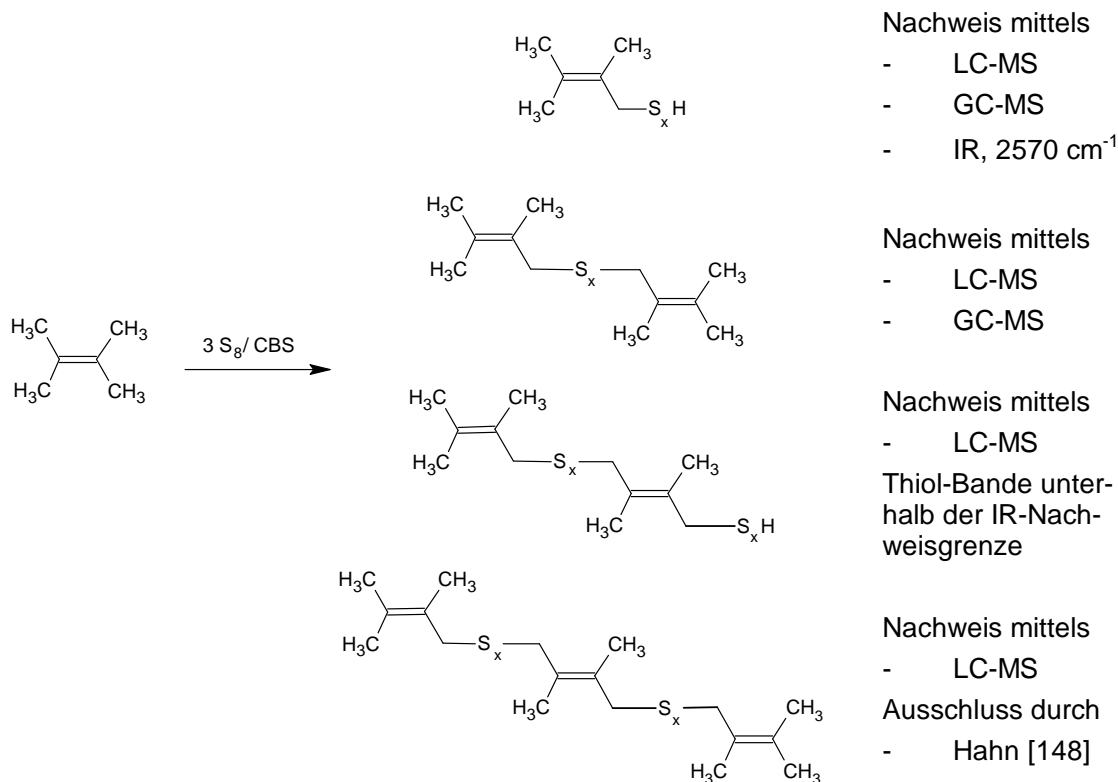


Abbildung 29: Schema nachgewiesener und ausgeschlossener Vernetzungsprodukte

In Abbildung 30 ist die Vernetzungsreaktion des DMB mit den quantitativ einzubeziehenden Reaktionsprodukten dargestellt.

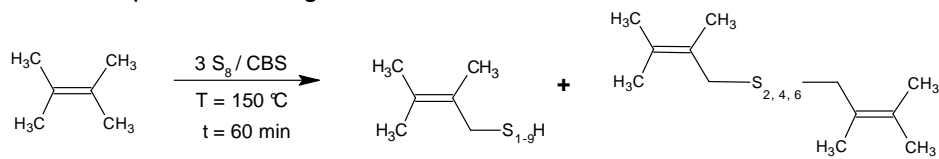


Abbildung 30: Vernetzungsreaktion DMB

Alle weiteren Netzwerkuntersuchungen wurden mittels GC-MS durchgeführt. Die Identifizierung der Fragmente erfolgte nach der Elektronenstoßionisation im MS. Eine Semi-Quantifizierung mittels GC-MS wurde mangels geeigneter, käuflicher Standards jeweils als Dodecanäquivalent wiedergegeben und ist im experimentellen Teil kritisch diskutiert. Abbildung 31 zeigt das Gaschromatogramm des Netzwerks c23 (120cv150), das bei 150 °C über 120 Minuten mit einem cv-Vernetzungssystem vernetzt wurde.

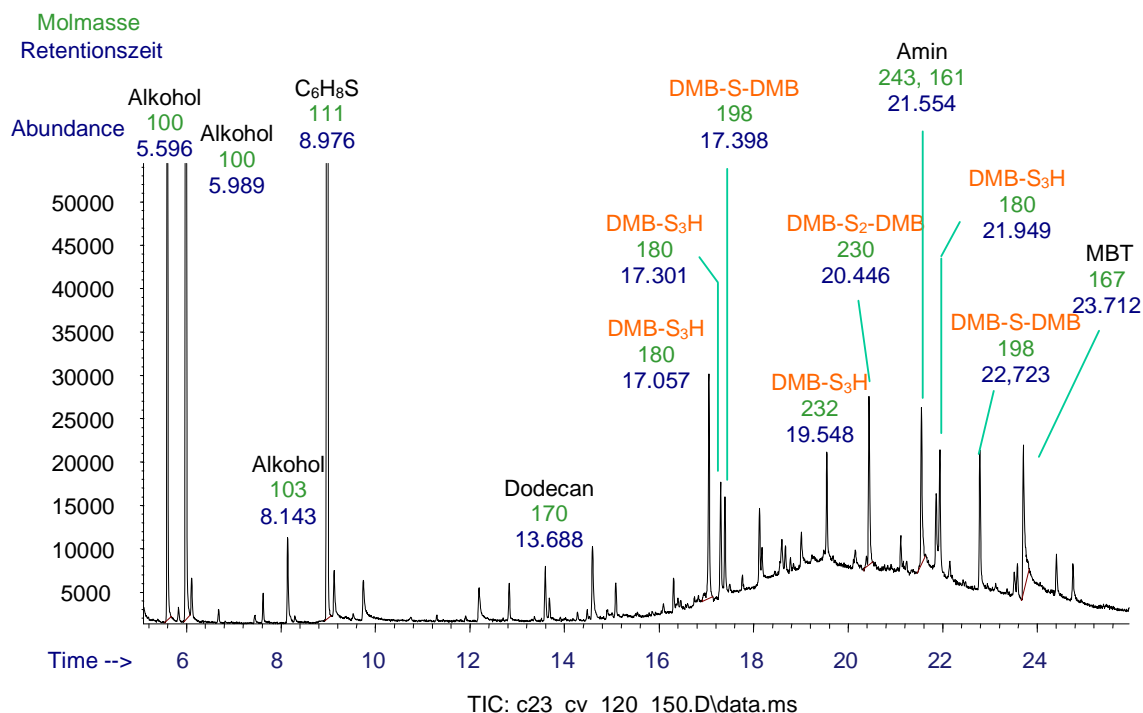


Abbildung 31: GC des Netzwerks c23 (120cv150)

Durch Kopplung der gaschromatographischen Auftrennung an die MS existiert für jeden Punkt im Chromatogramm ein Massenspektrum. Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigen zwei Beispiele für die Zuordnung der Peaks aus dem Chromatogramm. Abbildung 32 zeigt das Massenspektrum, das nach einer Retentionszeit von 13,7 Minuten aufgenommen wurde. Es zeigt einen Kohlenwasserstoff, der im Abstand von 14 g/mol (CH₂-Gruppe) Massepeaks aufweist. Die Molmasse von 170 g/mol der Verbindung Dodecan, die hier als interner Standard eingesetzt wurde, wurde durch die Kernladungszahl 170 m/z bestätigt.

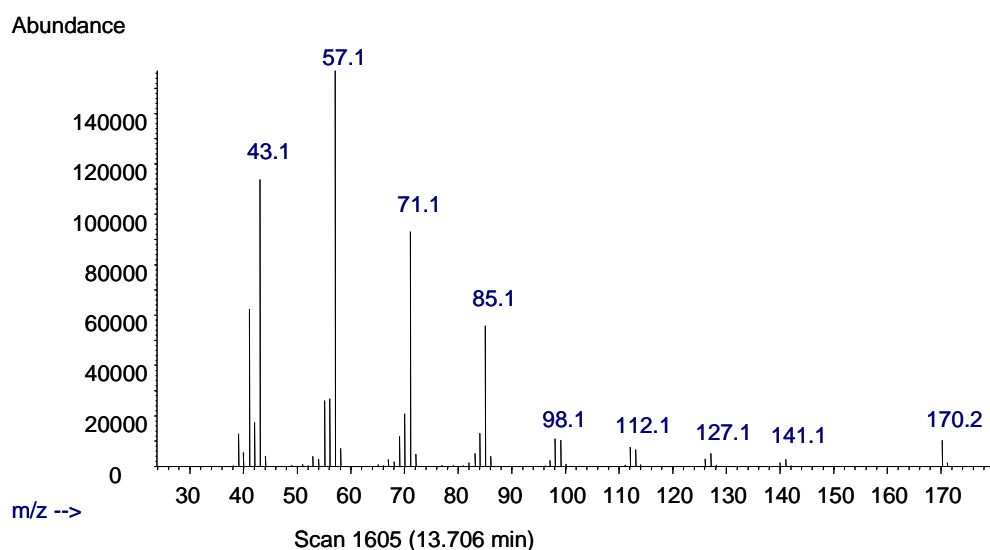


Abbildung 32: MS des internen Standards Dodecan bei einer Retentionszeit von 13,7 min nach vorangegangener GC

Abbildung 33 hingegen zeigt das Massenspektrum eines Vernetzungsproduktes bei einer Retentionszeit von 17.41 Minuten. Die drei farblich hervorgehobenen Massepeaks mit den Kernladungszahlen 83, 115 und 198 m/z zeigen die Massen des deprotonierten Monomer DMB, DMB-S und DMB-S-DMB.

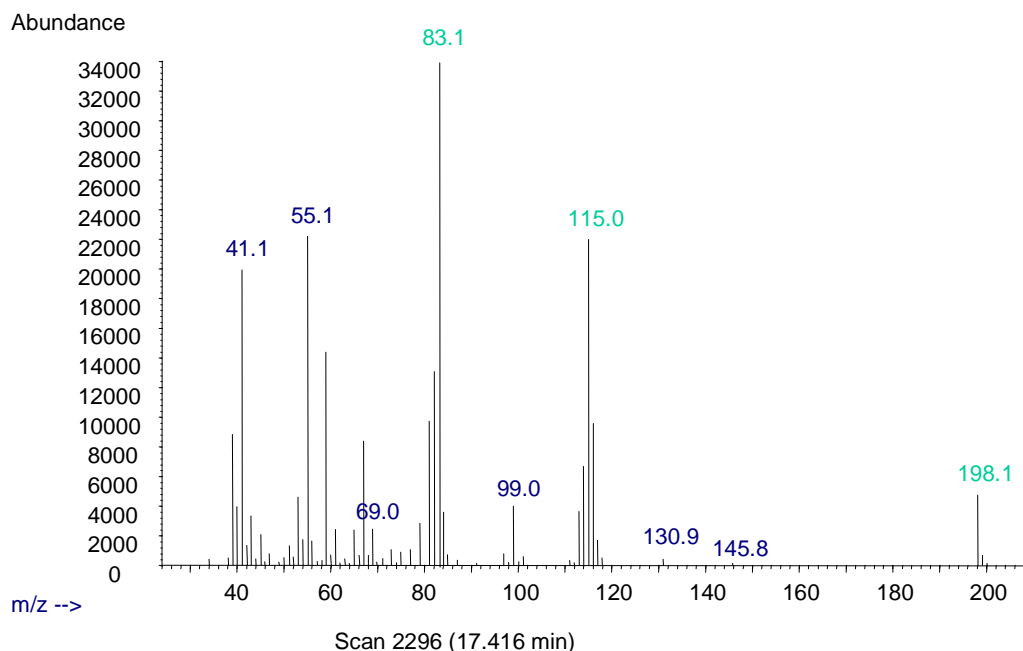


Abbildung 33: MS bei einer Retentionszeit von 17,4 min nach vorangegangener GC

5.2.2 Variation der Vernetzungsbedingungen

Im Vernetzungsprodukt ist der Grad der sulfidischen Bindungen zwischen zwei Monomeren abhängig vom Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis, der Vernetzungszeit und der Temperatur. In der Praxis gibt es drei zu unterscheidende Schwefel-Beschleuniger-Verhältnisse. Zum einen das konventionelle System (cv), bei dem der Anteil des Schwefels höher ist als der des Beschleunigers und so eine langsamere aber langkettige Vernetzung bewirkt (S_8 :CBS ~ 3). Als Gegensatz dazu wird als effizientes System (ev) ein solches bezeichnet, bei dem der Anteil des Schwefels geringer ist als der des Beschleunigers und so eine schnelle kurzkettige Vernetzung stattfindet (S_8 :CBS ~ 0,2). Als drittes System wird bei einem semi-effizienten Vernetzungssystem (sev) ein gleich großer Anteil an Schwefel und Beschleuniger zugefügt. So wird eine mittlere Geschwindigkeit bei mittlerer Länge der sulfidischen Bindungen erzielt.

Die Vernetzungszeit hingegen wird durch die Art des Beschleunigers, den eben beschriebenen Anteil des Beschleunigers und die Temperatur beeinflusst. In der Praxis wird oft bis zu einer Vernetzung von 90 % vulkanisiert. Dieser Bereich ist relativ stabil, so dass geringe Verfahrensabweichungen nur minimale Auswirkungen auf die Eigenschaften haben.

Die Vernetzungstemperatur wurde so gewählt, dass der Beschleuniger zerfällt und so der aktive Anteil des Moleküls reagieren kann ($T \geq 140 \text{ }^\circ\text{C}$). Eine höhere Temperatur bewirkt eine schnellere Vernetzung. In der Praxis ist fraglich, ob höhere Vulkanisationsgeschwindigkeiten und damit verbundene kürzere Produktionszeiten die erhöhten Energiekosten, die bei einer

höheren Temperatur anfallen, ausgleichen. Weiterhin wäre eine höhere Vulkanisations-temperatur und kürzere Vernetzungszeit mit einer ebenso verringerten Zeit bis zur einsetzenden Vernetzung (Scorchzeit) und weniger Spielraum zur Verarbeitung unter Vulkanisationsbedingungen verbunden.

Unter Variation des Schwefel-Beschleuniger-Verhältnisses, der Vernetzungszeit und der Vernetzungstemperatur wurden verschiedene Netzwerke hergestellt. Zunächst wurde das **Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis** (a) bei einer Vernetzungszeit von 30 bzw. 60 Minuten variiert. Tabelle 19 (Tabellenanhang) zeigt die Rezepturen der hergestellten Netzwerke. In Abbildung 34 sind die Auswirkungen auf die Konzentration der gebildeten Anteile der MBT-Addukte (MBT-Add.), Monomere (M) und Dimere (D) dargestellt. Die sulfidisch vernetzten Dimeranteile unterscheiden sich in der Länge der sulfidischen Bindung und werden in Abbildung 35 gesondert aufgezeigt. Auch hier sind die quantitativen Angaben der GC-MS-Ergebnisse kritisch zu betrachten, da die Berechnungen auf den internen Dodecan-Standard bezogen wurden und ohne Responsefaktoren nur semi-quantitativ zu bewerten sind.

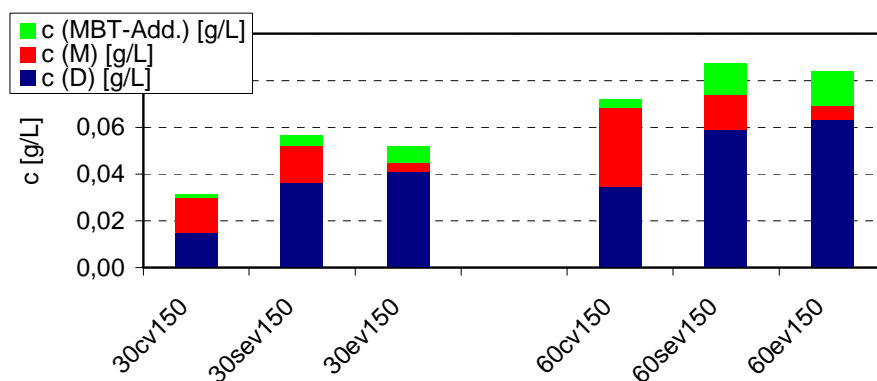


Abbildung 34: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter MBT-Addukte, DMB-Monomere und DMB-Dimere in Abhängigkeit vom Vernetzungssystem und der Vernetzungszeit

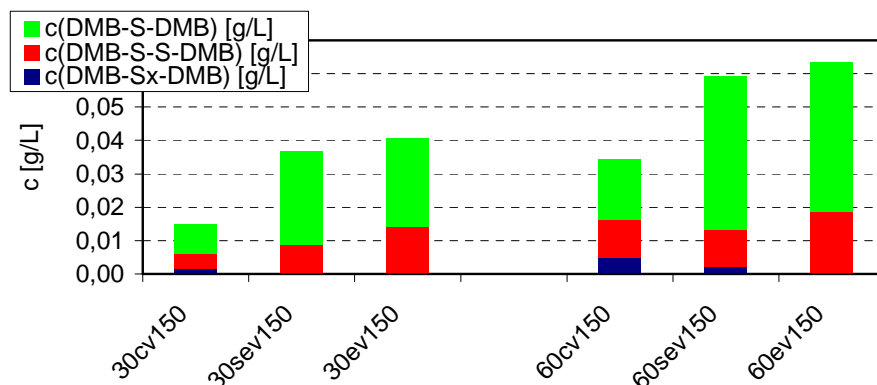


Abbildung 35: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter mono-, di- und polysulfidisch vernetzter DMB-Dimere in Abhängigkeit vom Vernetzungssystem und der Vernetzungszeit

Die Grafiken zeigen, dass unabhängig von der Vernetzungszeit ein zunehmender Beschleunigeranteil mit einem insgesamt sinkenden Monomeranteil und einem steigenden

MBT- und Dimeranteil einhergeht. Wie erwartet sinkt bei den Dimeren von cv zu ev der Anteil poly-sulfidischer Bindungen (blau) mit einer Tendenz zur kurzkettingen Vernetzung (grün, rot). Wird die Vernetzungszeit von 60 auf 30 Minuten verkürzt, tritt zwar ein Rückgang der Konzentration vernetzungsrelevanter Moleküle ein, es gibt jedoch im Gegensatz zur Praxis kaum Änderungen in der Verteilung der Länge der Vernetzungsstellen.

Anschließend wurde die **Vernetzungstemperatur** (b) bei konstantem Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis (cv) und konstanter Vernetzungszeit (60 min) zwischen 130 °C und 190 °C in 10 °C-Schritten variiert. Die Rezepturen der Netzwerke sind in Tabelle 20 (Tabellenanhang) dargestellt. Abbildung 36 zeigt die GC-MS-Analyse-Ergebnisse nach semi-quantitativer Auswertung mit Konzentrationsunterschieden der gebildeten Produkte (MBT-Addukte, Monomere, Dimere). Auch hier wird der Anteil der Vernetzungsprodukte (blau), nach der Länge der sulfidischen Bindung aufgeschlüsselt, separat in Abbildung 37 betrachtet.

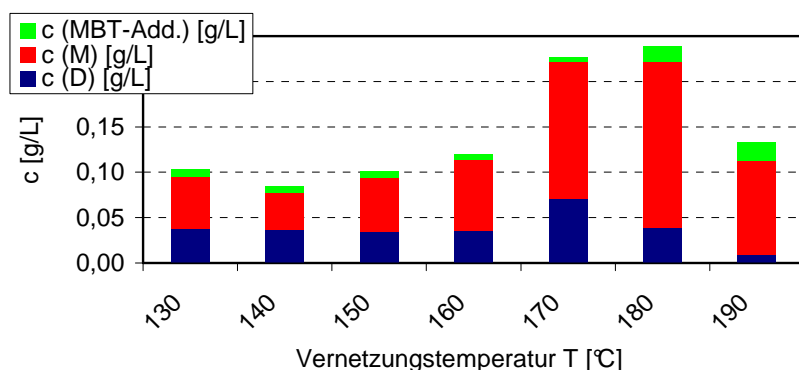


Abbildung 36: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter MBT-Addukte, DMB-Monomere und DMB-Dimere in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur

Abbildung 37 verdeutlicht, dass die Vernetzungsproduktivität bei 170 °C ein Maximum durchläuft.

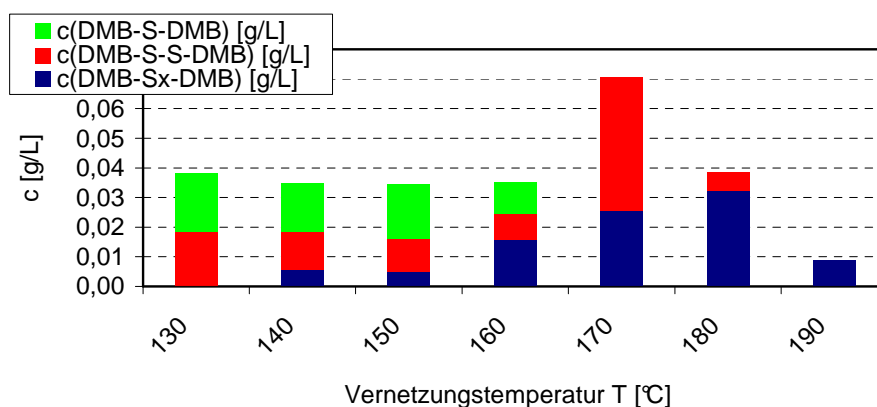


Abbildung 37: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter mono-, di- und polysulfidisch vernetzter DMB-Dimere in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur

Als drittes wurde die **Vernetzungszeit** (c) variiert. So wurden Vernetzungsreaktionen bei gleichem Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis (cv) und einer Vernetzungstemperatur von

150 °C unter Variation der Vernetzungszeit zwischen 10 und 240 Minuten durchgeführt. Die jeweiligen Rezepturen sind in Tabelle 21 (Tabellenanhang) aufgeführt. Hier ist nicht wie in gängigen Vulkanisationsdiagrammen das Drehmoment, hier ist die Konzentration der gebildeten Produkte (MBT-Addukte, Monomere, Dimere) über die Zeit aufgetragen (Abbildung 38, Abbildung 39).

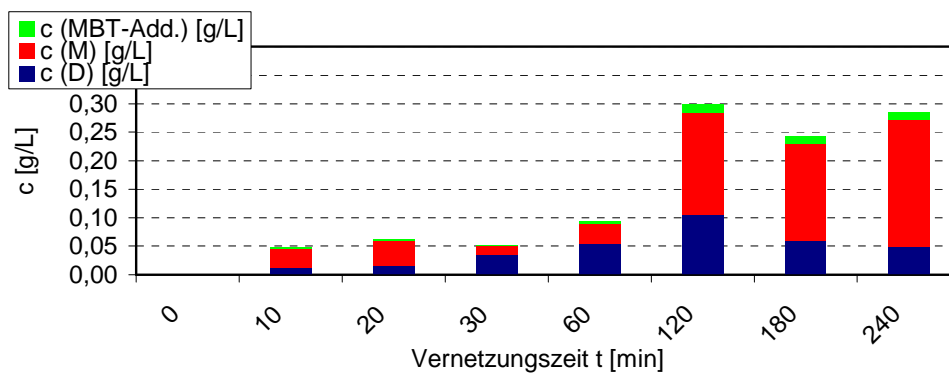


Abbildung 38: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter MBT-Addukte, DMB-Monomere und DMB-Dimere in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit

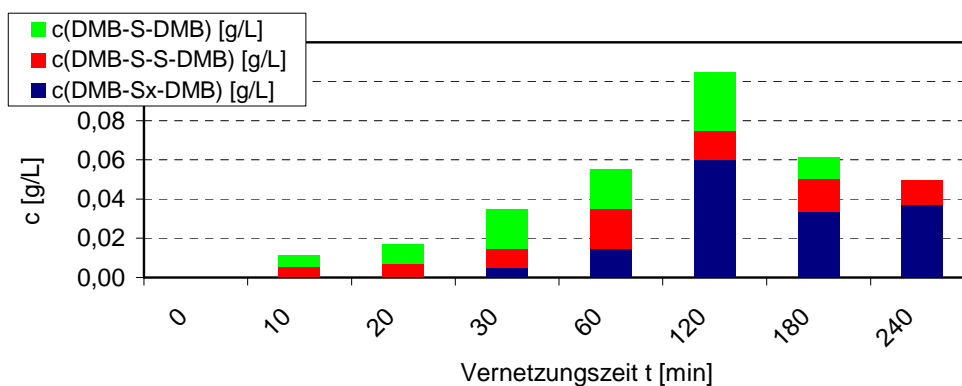


Abbildung 39: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter mono-, di- und polysulfidisch vernetzter DMB-Dimere in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit

Bereits nach wenigen Minuten setzt die Vernetzung der DMB-Moleküle ein. Nach 120 Minuten ist die Konzentration der Dimere am höchsten. Die Abbildungen zeigen, dass die cv-Vernetzung des DMB bei 150 °C erst nach 60 Minuten deutlich höhere Dimerkonzentrationen liefert und analog zu den Ergebnissen bei Variation der Temperatur, ein Maximum durchläuft, ehe die Konzentration der Vernetzungsprodukte wieder sinkt. Wird die Gewichtung der Balken aus dieser Grafik mit einer Vulkameterkurve verglichen, so tritt hier nach einer Vernetzungszeit von 120 Minuten (+/- 60 min) die für Isoprenkautschuk typische Reversion ein.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der Vernetzungsreaktionen kautschukähnliches Verhalten. Die Vernetzung von DMB ist mit Schwefel und einem gängigen Sulfenamid-Beschleuniger, wie CBS, möglich. Bei Temperaturen oberhalb von 160 °C sind der Autoklave und die Reaktion schlecht zu handhaben. Daher wurden alle folgenden

Vernetzungsreaktionen bei 150 °C über eine Dauer von 60 bis 120 Minuten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

5.3 Squalennetzwerke

5.3.1 Bildung des Squalennetzwerks

Squalen hat ein Molekulargewicht von 410,7 g/mol und konnte mittels GPC unter den im experimentellen Teil unter 10.3.4 angegebenen Parametern nach 27,99 Minuten detektiert werden. Nach Kalibrierung und Umrechnung der Elutionszeiten in Molekulargewichte wird Squalen mit 416 g/mol nachgewiesen (Abbildung 40, Abbildung 41).

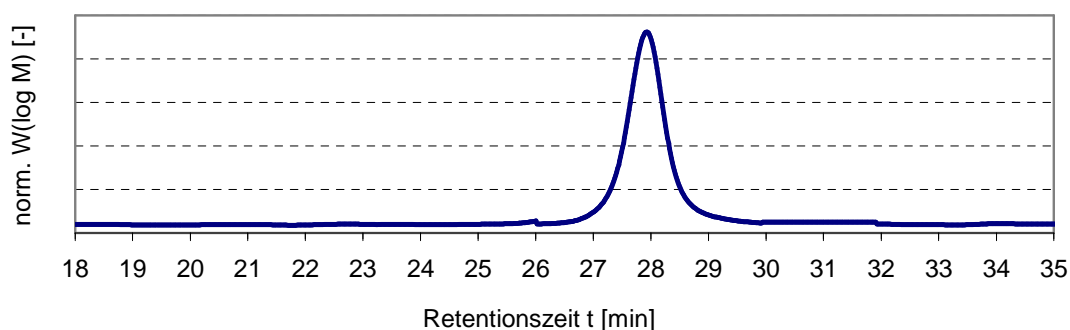


Abbildung 40: GPC-Spektrum des Squalen

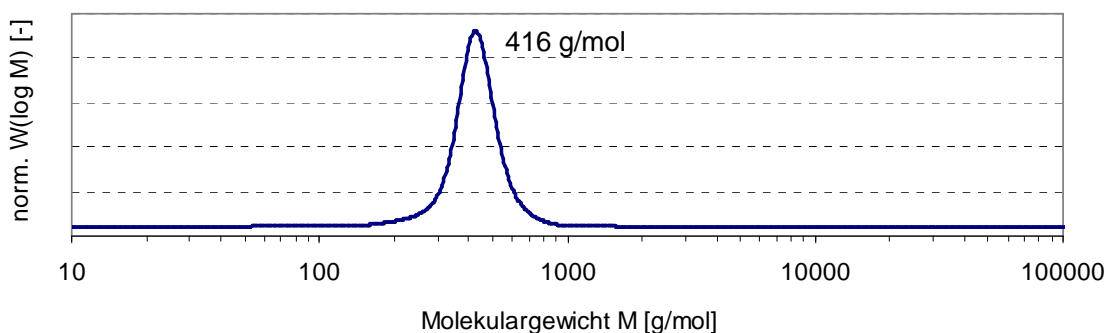


Abbildung 41: Molekulargewichtsverteilung des GPC-Spektrums des reinen Squalens

Die Verschiebung des Molpeaks ist bedingt durch die Kalibrierung mit einem nicht optimal passenden Polystyrol-Standard, der das hydrodynamische Volumen der zu messenden Substanz zu niedrig einordnet und damit die zu hohen umgerechneten Molekulargewichte angibt. Für die folgenden mittels GPC ermittelten Ergebnisse muss diese Abweichung jeweils berücksichtigt werden. Die Bestimmung des Molekulargewichts des Edukts dient dabei jeweils als Vergleich.

HPLC-UV-Spektren zeigen starke Abhängigkeiten von Chromatographie- und UV-Bedingungen; globale Spektrenbibliotheken sind daher nicht vorhanden. Die jeweiligen Vergleichsspektren müssen unter den entsprechenden Bedingungen jeweils neu erstellt werden. Aus der Literatur konnten hilfreiche Erfahrungswerte entnommen werden. So

maßen Rajan, Dierkes, Noordermeer, und Joseph bereits im Jahr 2005 mit dem Laufmittelgemisch Acetonitril / Wasser (97 % / 3 %) und einer (Nukleosil 100-5) C-18-Säule Squalen und Ergebnisse der Modellnetzwerkstudie [43]. Für die im DIK durchgeführten Messungen diente eine (Kromasil 100-4, 5 μm) C-18-Säule und die Laufmittel Methanol / Wasser (90 % / 10 %). Jeweils 20 μL einer Probe wurden injiziert und der Lösungsmittelfluss auf 0,9 mL/min eingestellt. Nach der HPLC konnte mit dem UV-Detektor das in Abbildung 42 dargestellte Chromatogramm aufgenommen werden.

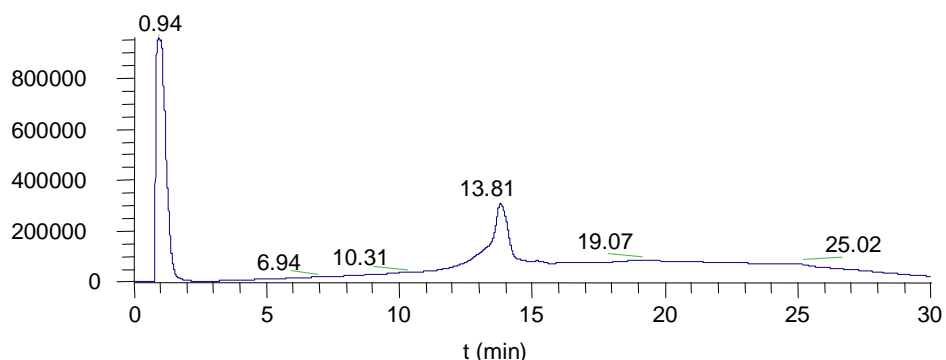


Abbildung 42: HPLC-UV von Squalen

Da hier ohne passende Standards keine Zuordnung erfolgen kann, werden alle weiteren HPLC-UV-Spektren mittels MS weiter analysiert. Durch Kopplung mit dem Massenspektrometer konnte Squalen im Chromatogramm nach einer Detektorlaufzeit von 13,81 Minuten mit einem gemessenen Molekulargewicht von 410,67 g/mol nachgewiesen werden. Abbildung 43 zeigt die erhaltenen Spektren im Fullmodus über den gesamten Zeitraum und nach einer Detektionszeit von 13,81 Minuten:

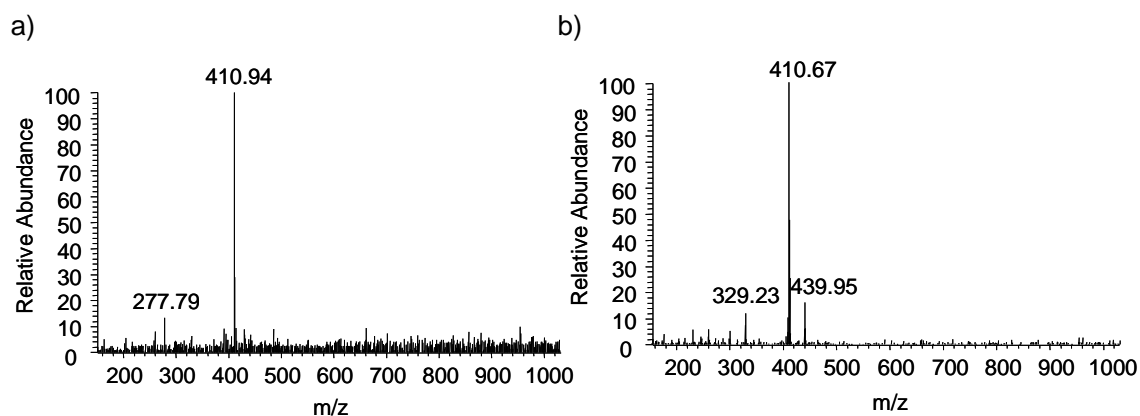


Abbildung 43: LC-MS-Spektren von Squalen im Fullmodus a) über den gesamten Zeitraum b) nach einer Detektionszeit von 13,81 Minuten

Für die Schwefel-Vernetzung des Squalenmoleküls sollte für jede Vernetzungsstelle dieselbe Anzahl an Schwefelatomen zur Verfügung stehen, wie es bei der Vernetzung des DMB der Fall war. Bei der DMB-Vernetzung konnte eine doppelte Vernetzung ausgeschlossen werden. Im Squalen stehen in alpha-Position zur Doppelbindung 18 mögliche Vernetzungsstellen zur Verfügung, von denen sechs am wahrscheinlichsten vernetzt werden. Da hier eine Mehrfachvernetzung - selbst eine Vernetzung an allen 18 Positionen

nicht ausgeschlossen werden kann, wurde die Anzahl an Doppelbindungen als Maß für die Konzentration des Schwefels bei der Vernetzung herangezogen. Die Mischungsrezeptur wurde so modifiziert, dass für jede Doppelbindung dieselbe Konzentration an Vernetzungschemikalie, wie bei der Vernetzung des DMB bereit stand. In Tabelle 22 (Tabellenanhang) ist die entsprechende Rezeptur aufgeführt.

Sämtliche Squalennetzwerke wurden zunächst mittels GPC und anschließend ebenso wie die DMB-Netzwerke via HPLC-UV-MS analysiert. Unter Anwendung der Parameter aus der DMB-Netzwerkstudie ist in Abbildung 44 das Ergebnis der GPC gezeigt. Hier ist die Retentionszeit nach einer Vernetzungszeit von 60 Minuten bei 150 °C unter Stickstoffatmosphäre nach der in Tabelle 22 (Tabellenanhang) angegebenen Rezeptur für das Squalennetzwerk 60cv150 dargestellt:

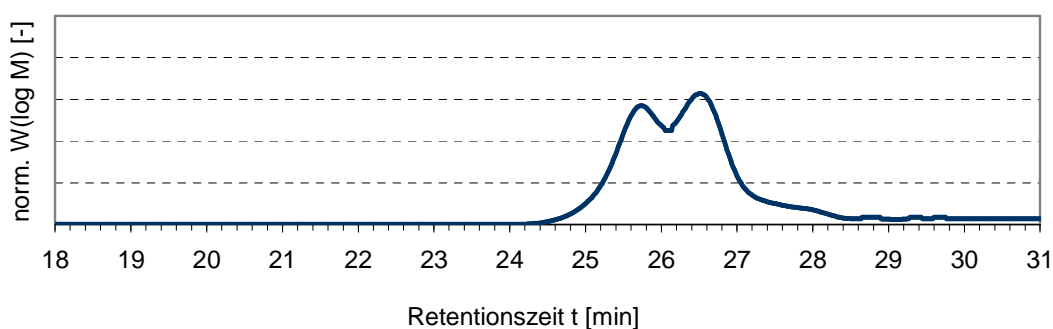


Abbildung 44: GPC-Spektrum des Squalennetzwerks 60cv150

Nach Umrechnung der Elutionszeiten in Molekulargewichte ist in dem in

Abbildung 45 aufgezeigten Spektrum erkennbar, dass es sich bei der Probe nicht mehr um Squalen, sondern um ein höher molekulares Netzwerk bei 416 (Squalenreste) und weiteren Peaks bei 930 und 1410 g/mol handelt:

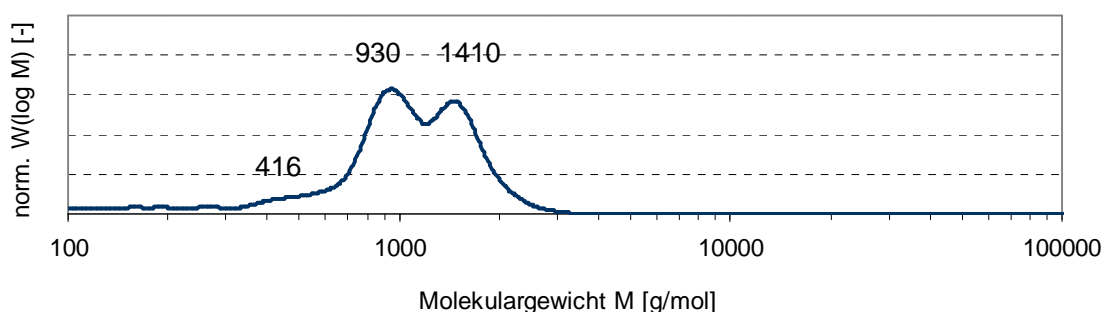


Abbildung 45: Molekulargewichtsverteilung des GPC-Spektrums des Squalennetzwerks 45cv150

Die mittels GPC bestimmten Molekulargewichtsverteilungen der Netzwerkverbindungen konnten durch MS nach vorhergehender Auftrennung in der HPLC genauer bestimmt

werden. Abbildung 46 zeigt die Massenspektren des Squalennetzwerks im Fullmodus über den gesamten RT-Bereich und nach der Detektionszeit des Squalens bei 13,81 Minuten:

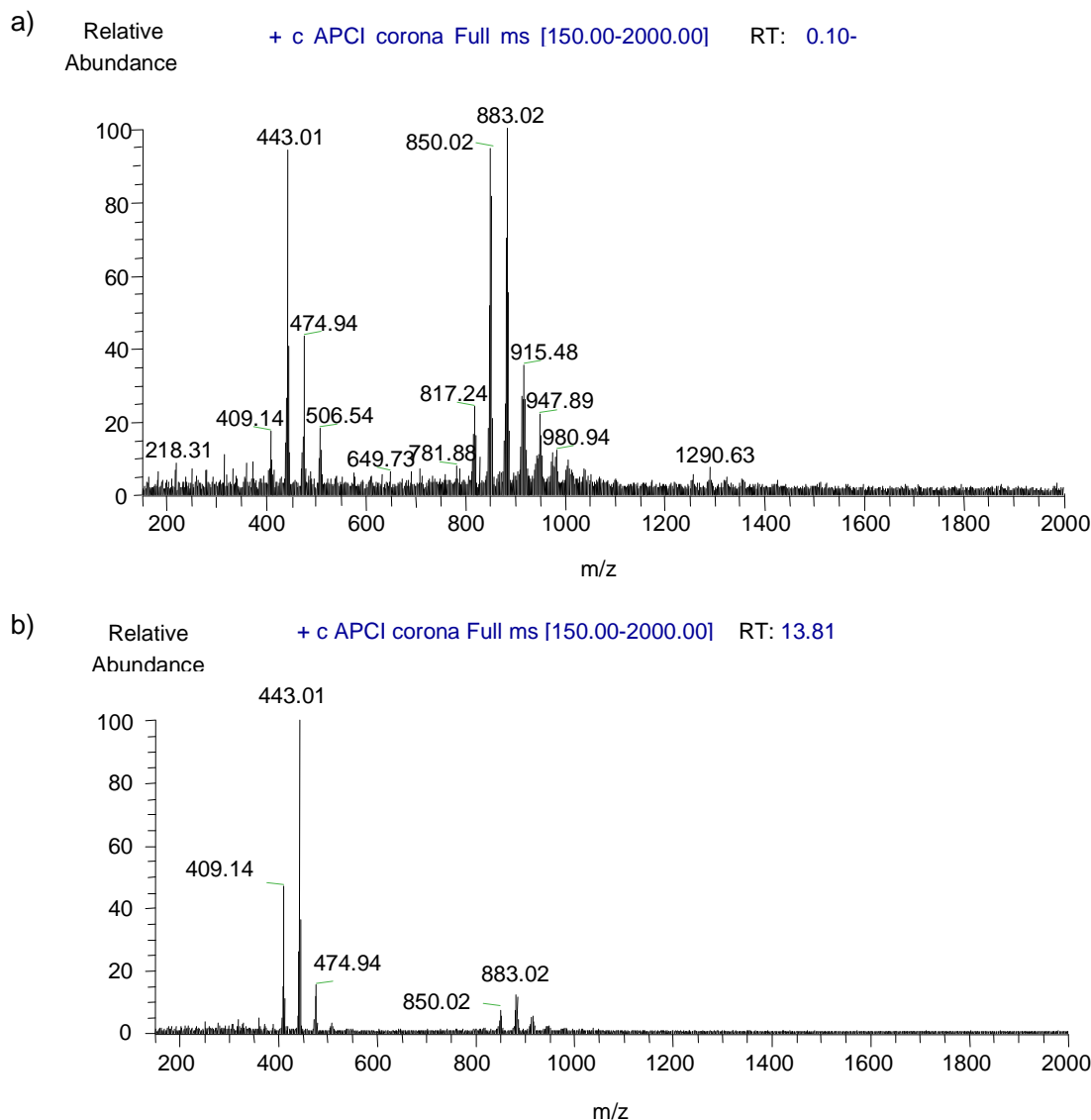
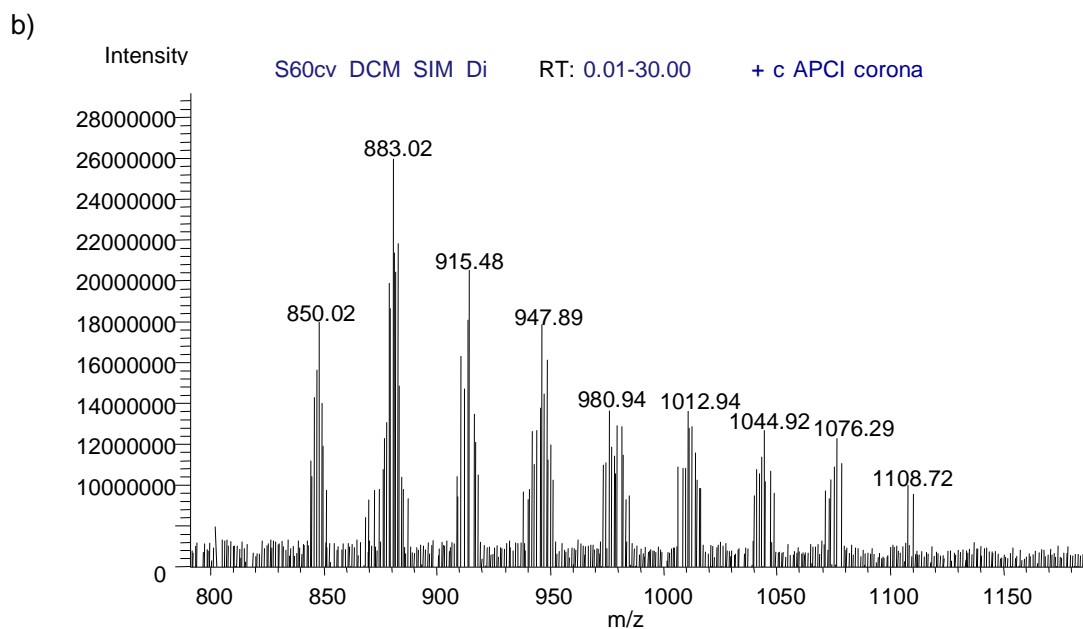
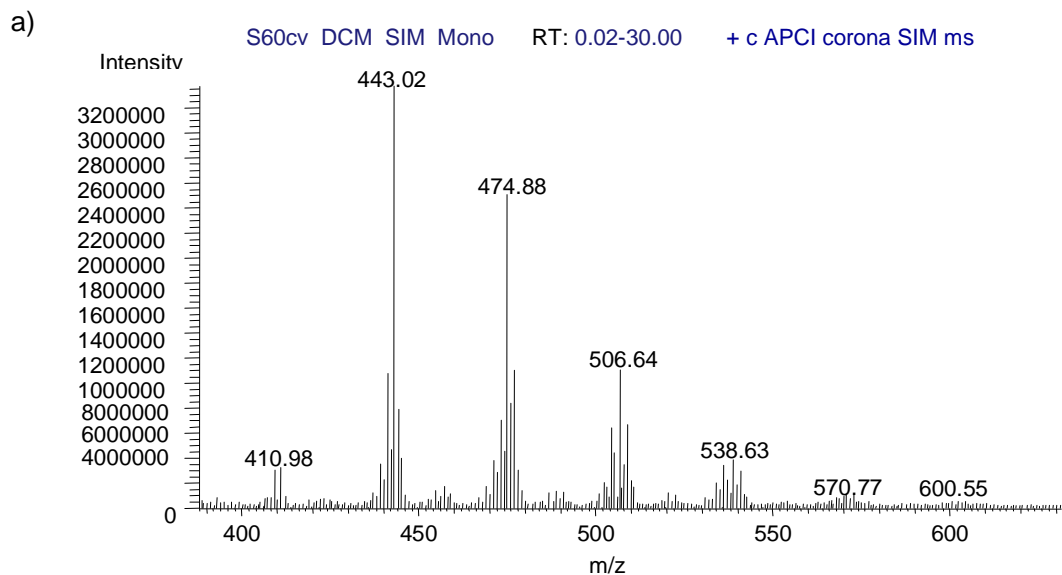


Abbildung 46: LC-MS-Spektren des Squalennetzwerks 60cv150 im Fullmodus a) über den gesamten Retentions-Bereich b) nach der Detektionszeit des zuvor gemessenen Squalens bei 13,81 Minuten

Die Zuordnung über die Massenspektroskopie bestätigt das Ergebnis der GPC. Auch hier sind die Molmassen entstehender Thiole sowie die zwei- bis dreifache Molmasse des Squalens im sulfidisch verknüpften Netzwerk nachgewiesen. Aus dem Massenspektrum, das nach der Retentionszeit des Squalens nach 13,81 Minuten aufgenommen wurde, wird deutlich, dass die Zuordnung der Peaks durch Auftrennung mittels HPLC nur durch die daran gekoppelte Massenspektroskopie erfolgen kann. Neben der Anzahl vernetzter Squalenmoleküle kann hier ebenso auf die Anzahl der Schwefelatome geschlossen werden. So zeigen die Spektren Signale im Abstand von 32 g/mol, der Molmassen einzelner Schwefelatome. Der Hauptpeak liegt bei 883 und der nächst größere bei 443 g/mol. Sofern

explizit nach den nachzuweisenden Massen im jeweiligen SIM-Modus, a) SIM_Mono für Thiole, b) SIM_Di für dimere Vernetzungsprodukte und c) SIM-Tri für trimere Vernetzungsprodukte gescannt wird, zeigen sich die in Abbildung 47 dargestellten Massenspektren. Die einzelnen Spektren sind auf die entsprechend relevanten Massenbereiche a) 400-600 g/mol, b) 800-1150 g/mol, c) 1250-1450 g/mol vergrößert.



c)

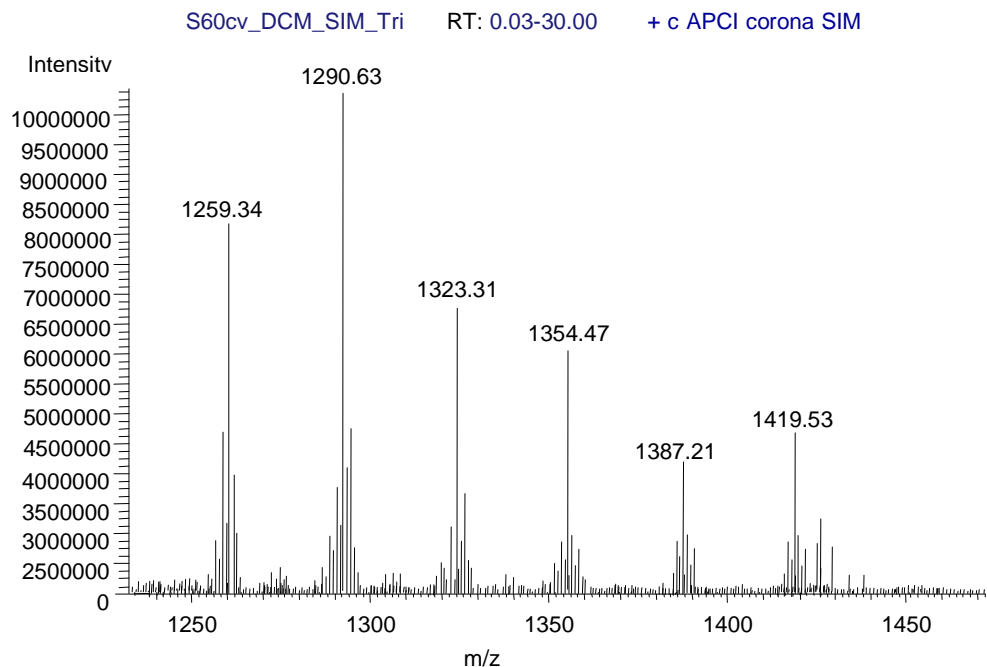


Abbildung 47: LC-MS-Spektren des Squalennetzwerks 60cv150, a) SIM_Mono für Thiole (Massenbereich 400-600 g/mol), b) SIM_Di für dimere Vernetzungsprodukte (Massenbereich 800-1150 g/mol) und c) SIM-Tri für trimere Vernetzungsprodukte (1250-1450 g/mol)

Tabelle 6 liefert die errechneten Massen der angegebenen Summenformeln, wobei die Molmassen der tatsächlich nachgewiesenen Thiole und Vernetzungsprodukte fettgedruckt hervorgehoben sind.

Tabelle 6: Monomere, dimere und trimere Vernetzungsprodukte des Squalen

	Monomere = Thiole		Dimere = Vernetzungsprodukte		Trimere = Vernetzungsprodukte	
	Summenformel	M [g/mol]	Summenformel	M [g/mol]	Summenformel	M [g/mol]
S ₀	C ₃₀ H ₅₀	410,7	C ₃₀ H ₄₉ -C ₃₀ H ₄₉	819,4	C ₃₀ H ₄₉ -C ₃₀ H ₄₉ -C ₃₀ H ₄₉	1229,2
S ₁	C ₃₀ H ₄₉ -SH	442,8	C ₃₀ H ₄₉ -S-C ₃₀ H ₄₉	851,5	C ₃₀ H ₄₉ -S-C ₃₀ H ₄₉ -C ₃₀ H ₄₉	1261,2
S ₂	C ₃₀ H ₄₉ -S ₂ H	474,9	C ₃₀ H ₄₉ -S ₂ -C ₃₀ H ₄₉	883,6	C ₃₀ H ₄₉ -S-C ₃₀ H ₄₉ -S-C ₃₀ H ₄₉	1293,3
S ₃	C ₃₀ H ₄₉ -S ₃ H	506,9	C ₃₀ H ₄₉ -S ₃ -C ₃₀ H ₄₉	915,6	C ₃₀ H ₄₉ -S-C ₃₀ H ₄₉ -S ₂ -C ₃₀ H ₄₉	1325,3
S ₄	C ₃₀ H ₄₉ -S ₄ H	539,0	C ₃₀ H ₄₉ -S ₄ -C ₃₀ H ₄₉	947,7	C ₃₀ H ₄₉ -S ₂ -C ₃₀ H ₄₉ -S ₂ -C ₃₀ H ₄₉	1357,4
S ₅	C ₃₀ H ₄₉ -S ₅ H	571,1	C ₃₀ H ₄₉ -S ₅ -C ₃₀ H ₄₉	979,8	C ₃₀ H ₄₉ -S ₂ -C ₃₀ H ₄₉ -S ₃ -C ₃₀ H ₄₉	1389,5
S ₆	C ₃₀ H ₄₉ -S ₆ H	603,1	C ₃₀ H ₄₉ -S ₆ -C ₃₀ H ₄₉	1011,8	C ₃₀ H ₄₉ -S ₃ -C ₃₀ H ₄₉ -S ₃ -C ₃₀ H ₄₉	1421,5
S ₇	C ₃₀ H ₄₉ -S ₇ H	635,2	C ₃₀ H ₄₉ -S ₇ -C ₃₀ H ₄₉	1043,9	C ₃₀ H ₄₉ -S ₃ -C ₃₀ H ₄₉ -S ₄ -C ₃₀ H ₄₉	1453,6
S ₈	C ₃₀ H ₄₉ -S ₈ H	667,3	C ₃₀ H ₄₉ -S ₈ -C ₃₀ H ₄₉	1076,0	C ₃₀ H ₄₉ -S ₄ -C ₃₀ H ₄₉ -S ₄ -C ₃₀ H ₄₉	1485,7
S ₉	C ₃₀ H ₄₉ -S ₉ H	699,3	C ₃₀ H ₄₉ -S ₉ -C ₃₀ H ₄₉	1108,0	C ₃₀ H ₄₉ -S ₄ -C ₃₀ H ₄₉ -S ₅ -C ₃₀ H ₄₉	1517,7

Wie bei der Vernetzung des DMB entstehen bei der Vernetzung des Squalenmoleküls monomere Thiole, Dimere und Trimere. Nach der präparativen chromatographischen

Separierung der entstehenden Monomere, der Dimere und der Trimere konnten mittels IR-Spektroskopie für alle drei Gruppen Thiole als funktionelle Gruppen bei ca. 2570 cm^{-1} nachgewiesen werden. Damit ist auch die Möglichkeit einer größeren Anzahl als drei vernetzten Squalenmolekülen gegeben. Der qualitative Nachweis im IR bedeutet im Gegensatz zu den Analysen der Vernetzungsprodukte des DMB eine höhere Konzentration der Vernetzungsprodukte mit mehr als zwei Monomeren. Mittels GPC- oder LC-MS-Analyse der Squalennetzwerke können so weder Angaben über die Position der im Molekül befindlichen Schwefelatome noch bei einer Mehrfachvernetzung Aussagen über die Länge der sulfidischen Bindungen gemacht werden. Präzisere strukturaufklärende Ergebnisse wären unter Anwendung hochauflösender NMR Spektroskopie oder LC-MS/MS-Analysen möglich. Dennoch vorteilhaft an der Auswahl des Modellmoleküls Squalen bleibt, dass die Größe des Moleküls und das Vorkommen mehrerer Doppelbindungen die Mehrfachvernetzung, wie sie auch in der Praxis bei der Vernetzung der Dienkautschuke vorkommt, ermöglicht. Damit können die DMB-Netzwerke speziell für die Untersuchung der Länge der sulfidischen Bindungen in dimeren Vernetzungsprodukten und die Squalennetzwerke für praxisnähere Aussagen der Netzwerkstudie herangezogen werden.

5.3.2 Variation der Vernetzungsbedingungen

Wie auch bei den DMB-Netzwerken ist der Grad der sulfidischen Bindungen zwischen zwei Squalenmonomeren im Vernetzungsprodukt über das Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis, die Vernetzungszeit und -Temperatur beeinflussbar. Da der Grad der sulfidischen Bindungen in den Squalennetzwerken mit den vorhandenen spektroskopischen Möglichkeiten nicht ermittelt werden kann, wurden die Untersuchungen nur in Einzelfällen mittels LC-MS durchgeführt. Unter Variation des Schwefel-Beschleuniger-Verhältnisses und der Vernetzungszeit bei jeweils konstanter Temperatur, wurden verschiedene Netzwerke hergestellt und mittels GPC analysiert. Zunächst wurde das **Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis** (a) bei einer Vernetzungszeit von 45 Minuten und einer Vernetzungstemperatur von 150 °C variiert. Abbildung 48 zeigt die via GPC nach Übertragung der Retentionszeiten in Molmassen ermittelte Molekulargewichtsverteilung der in Tabelle 23 im Tabellenanhang aufgelisteten Squalennetzwerke mit variierenden Vernetzungsrezepturen und als Vergleich die des Squalens. Mehr als drei vernetzte Squalenmoleküle konnten mittels GPC allerdings nicht nachgewiesen werden.

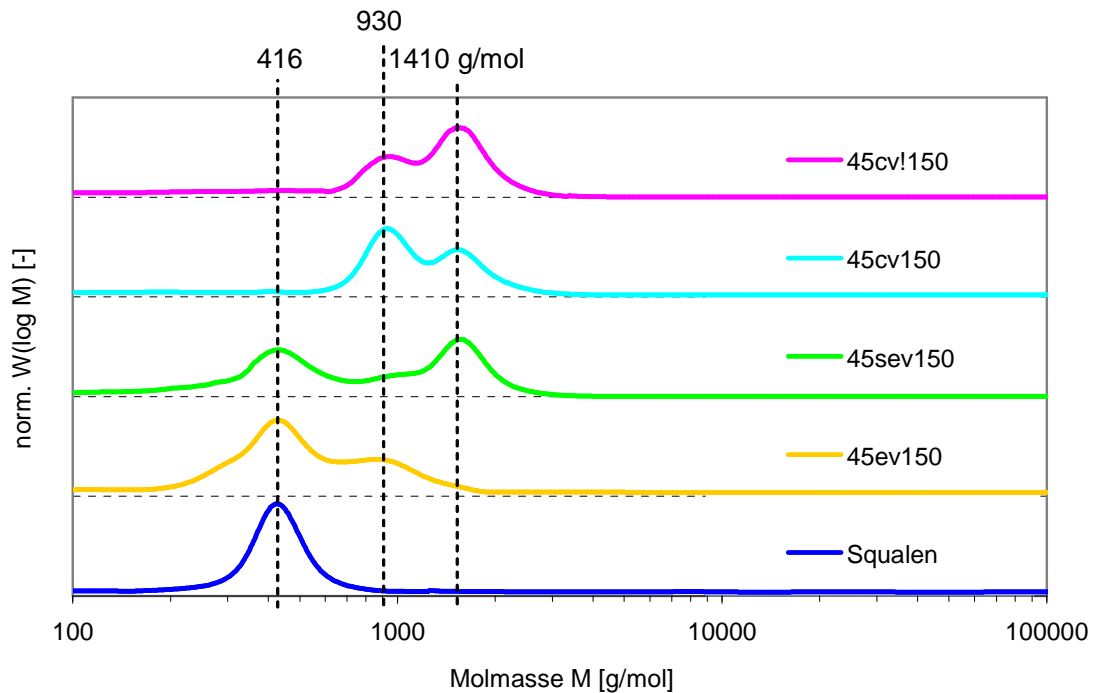


Abbildung 48: Molekulargewichtsverteilung der Squalennetzwerke 45cv!150, 45cv150, 45sev150, 45ev150 nach Variation des Vernetzungssystems

Bei weiterhin gleich bleibender Vernetzungstemperatur und einem Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis von 3:1 (cv), wurde die **Vernetzungszeit** (c) zwischen 30 und 90 Minuten bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 150 °C variiert. Tabelle 6 zeigt die Rezepturen und Vernetzungsbedingungen der in Abbildung 49 dargestellten Molekulargewichtsverteilungen der einzelnen Netzwerke. Als Vergleich für die Molekulargewichtsverteilung der Squalennetzwerke 150cv150, 90cv150, 60cv150, 45cv150, 30cv150 ist auch hier die des Modellmoleküls Squalen aufgeführt.

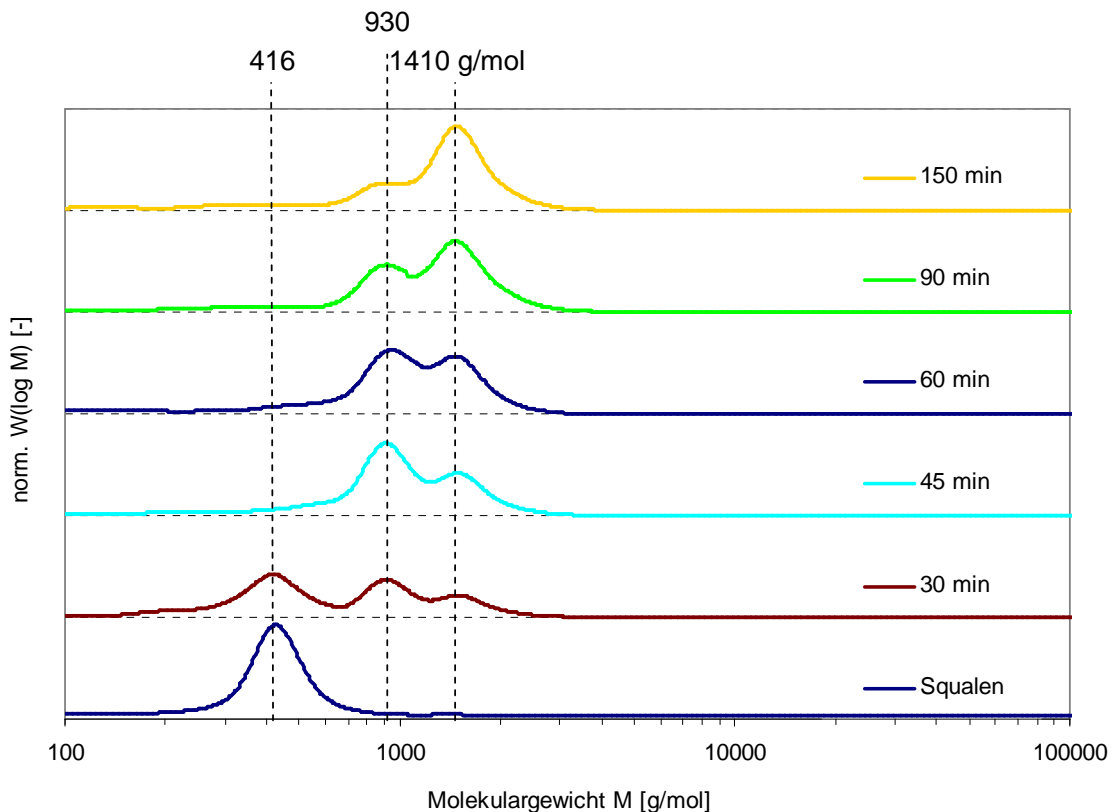


Abbildung 49: Molmassenverteilung der Squalennetzwerke 150cv150, 90cv150, 60cv150, 45cv150, 30cv150 nach Variation der angegebenen Vernetzungszeit

Die Abbildung zeigt Molekulargewichtsverteilungen, die nach der Vernetzung eine zwei- und dreifache Masse des Modellmoleküls zuzüglich der Schwefelatome aus der sulfidischen Bindung aufweisen. Eine Vernetzungszeit von 30 Minuten ist ausreichend, um die Modellmoleküle miteinander zu vernetzen. Nach einer Vernetzungszeit von 60 Minuten stellt sich nahezu eine Gleichverteilung von Di- zu Trimeren ein. Nach der Optimierung der Netzwerkherstellung und dem analytischen Vergleich wurden im Folgenden alle Squalennetzwerke bei einer Temperatur von 150 °C, einer Vernetzungszeit von 60 Minuten und einem Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis von 3:1 (cv) hergestellt.

Auch diese Versuche zeigen kautschukähnliches Verhalten. Die Vernetzung von Squalen ist mit einem gängigen Sulfenamid-Beschleuniger bei 150 °C möglich und kann auch hier mittels GPC- und LC-MS-Analysen gezeigt werden. Die Variation der Vernetzungsbedingungen zeigt ähnliches Verhalten wie bei der Vernetzung des DMB. Daher wurden die optimierten Bedingungen zur Herstellung der weiteren Netzwerke, die als Ausgangsmaterial für die Netzwerkkabbaueversuche dienen, ähnlich festgelegt.

5.4 Zusammenfassung

Die Vernetzung von kautschukanalogen Modellverbindungen ist möglich und zeigte ähnliches Verhalten wie es von gängigen Praxisvulkanisaten bekannt ist. So wurde bei der Vernetzung kurzkettiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe ebenso eine zunehmende Vernetzungsdichte mit steigender Temperatur und Zeit beobachtet. Zusätzlich kann über Variation des Vernetzungssystems die Länge der gebildeten sulfidischen Netzknoten beeinflusst werden. Die Vernetzung des DMB führte näherungsweise betrachtet zu dimeren Vernetzungsprodukten, die eine präzise Bestimmung des Grades der sulfidischen Bindung mittels GC-MS ermöglichen. Die Vernetzung des Squalens hingegen führte neben den auch bei der Vernetzung des DMB nachgewiesenen Thiolen und dimeren Vernetzungsprodukten ebenso zu trimeren und höher molekularen Vernetzungsprodukten in nachweisbarer Konzentration. Die Vernetzung des DMB lässt damit die exakte Analyse der sulfidischen Bindung zu, wohingegen die Vernetzung des Squalens polymerähnlicheres Verhalten darstellt.

6 Untersuchung der Netzknotenspaltung an Modellnetzwerken im Autoklaven

6.1 Übersicht

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Schwefelvernetzung der DMB- und Squalen-netzwerke dargestellt und diskutiert. In Abbildung 50 ist eine Übersicht der durchgeführten Netzwerkabbaueversuche der a) DMB- und b) Squalennetzwerke aufgezeigt:

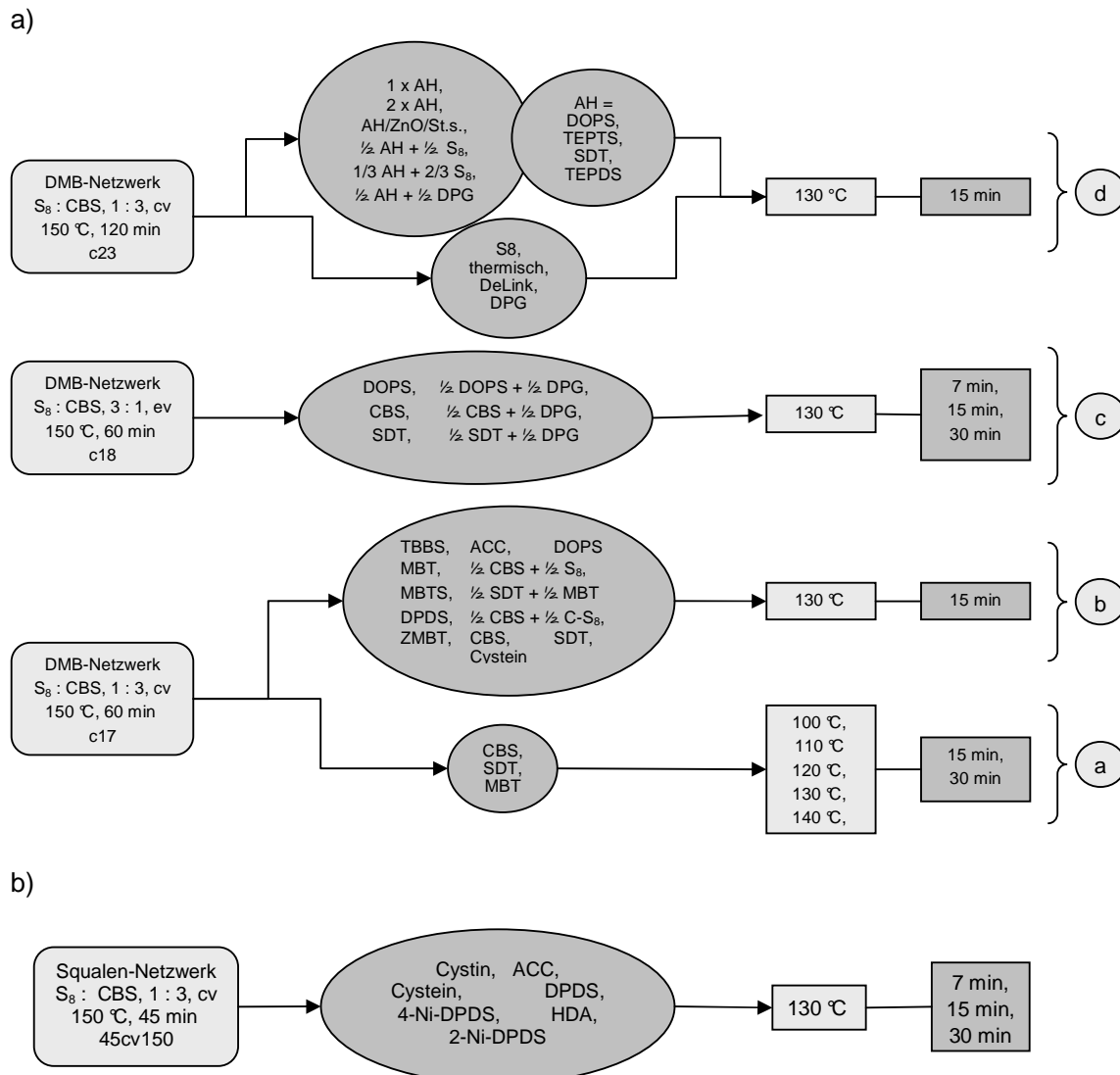


Abbildung 50: Übersicht der Netzwerkabbaueversuche durchgeführt an a) DMB- und b) Squalennetzwerken

6.2 DMB-Netzwerkabbau

6.2.1 Einleitung

Die De-Vulkanisation wurde mit Hilfe der Sulfenamid-Beschleuniger CBS, TBBS, MBT, MBTS sowie SDT, TEPTS, TEPDS und DOPS durchgeführt. Dabei sollten die sulfidischen Bindungen im Modellnetzwerk gespalten und so die Vernetzungsstellen abgebaut werden. Neben Beschleunigerresten und -Bausteinen wurden mögliche dimere und trimere Netzwerkrestbestände, das Modellmolekül als Monomer, als Thiol und in Form von Pendant Groups erwartet. Wie auch bei der Netzwerkherstellung wurden die Abbauprodukte der DMB-Netzwerke via GC-MS und LC-MS analysiert und mit den Netzwerk- und Monomerspektrendaten verglichen.

6.2.2 Abbau mit CBS

Abbildung 51 zeigt die dem Vergleich dienliche gaschromatographische Auftrennung des Sulfenamidbeschleunigers CBS:

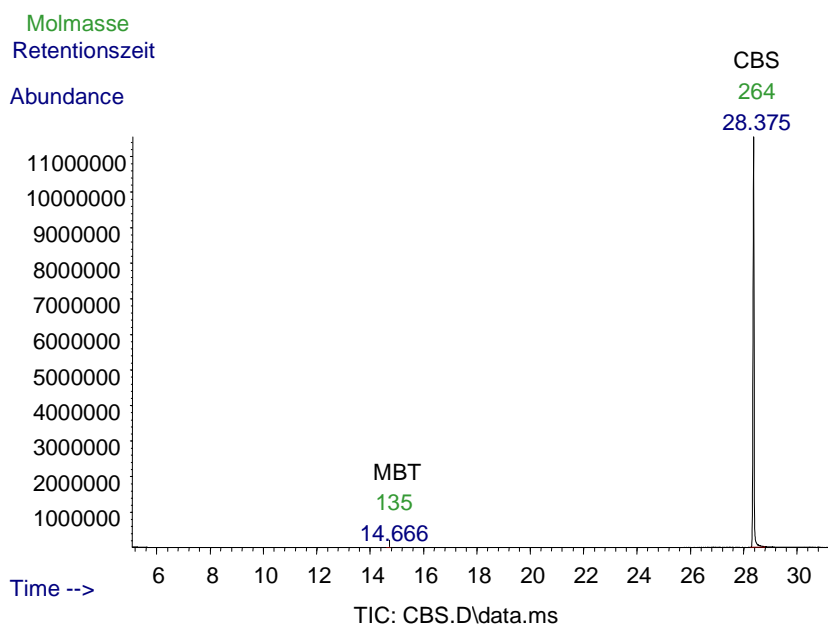
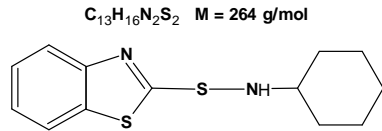


Abbildung 51: GC von CBS in DCM

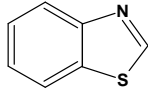
Bei steigender Temperatur und in Anwesenheit des kautschukanalogen Modellmoleküls DMB zerfällt CBS in die folgenden Bestandteile bzw. bildet mit dem DMB die folgenden Pendant Groups:

CBS

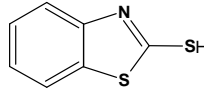


Zerfallsprodukte

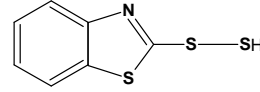
C_7H_5NS M = 135 g/mol



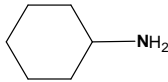
$C_7H_5NS_2$ M = 167 g/mol



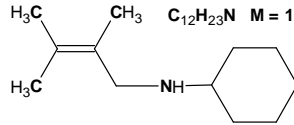
$C_7H_5NS_3$ M = 199 g/mol



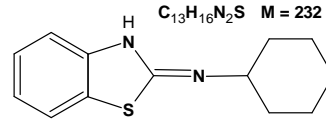
$C_6H_{13}N$ M = 99 g/mol



$C_{12}H_{23}N$ M = 181 g/mol

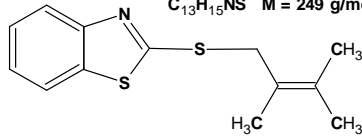


$C_{13}H_{16}N_2S$ M = 232 g/mol



Pendant Groups

$C_{13}H_{15}NS$ M = 249 g/mol



$C_{13}H_{15}NS_2$ M = 281 g/mol

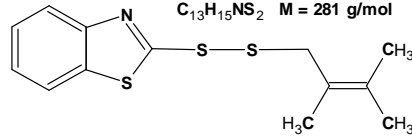


Abbildung 52: Zerfallschema des CBS und mögliche Pendant Groups mit DMB

Nach dem Abbau von 1 mmol des DMB-Netzwerks 60cv150 mit 0,2 mmol CBS bei 130 °C über 15 Minuten zeigt sich die in Abbildung 53 dargestellte gaschromatographische Auftrennung. Das CBS liegt hier nicht mehr als ganzes Molekül vor; es wurden CBS-Zerfallsprodukte, Pendant Groups und Restbestände des Netzwerks nachgewiesen. Im Vergleich zu Abbildung 31 in Kapitel 5.2.1 wird deutlich, dass sich der Netzwerkanteil (rote Beschriftung) verringert; ein vollständiger Abbau der sulfidischen Bindungen im Netzwerk erfolgte jedoch nicht.

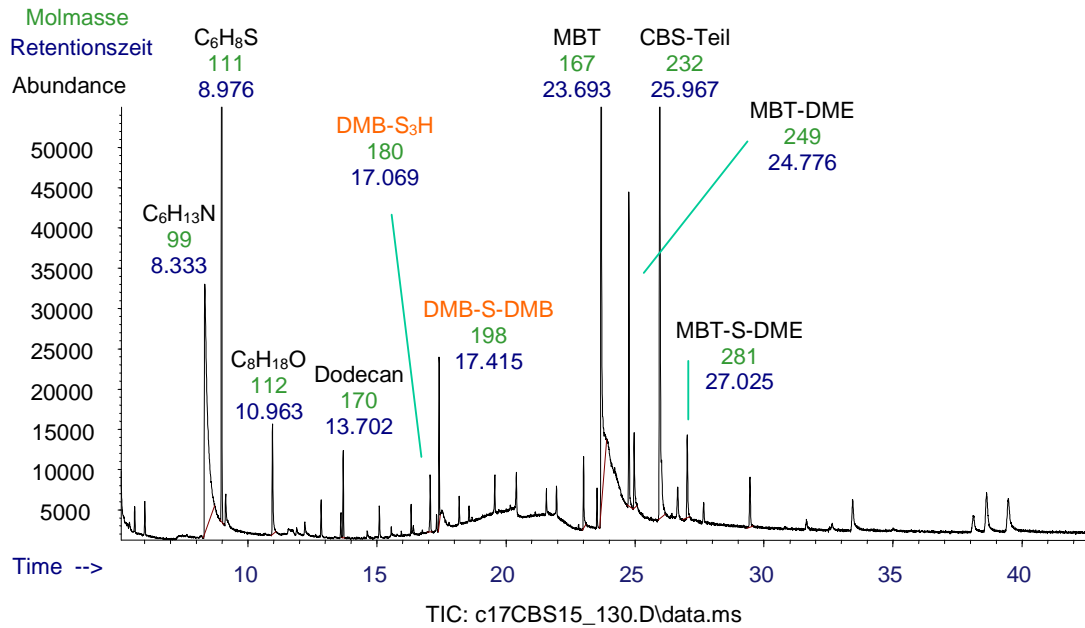


Abbildung 53: GC des mit CBS abgebauten DMB-Netzwerks c17 (60cv150)

Die einzelnen Ergebnisse der in Tabelle 26 (Tabellenanhang) aufgelisteten, mittels GC-MS analysierten Abbaubersuche wurden ausgewertet und sind in Abbildung 54 zusammenfassend dargestellt (Beschriftung: CBS, 15 bzw. 30 min, 100-150 °C). Die semi-quantitative Analyse zeigt die Konzentration der dimeren Netzwerkbestandteile als Dodecan-äquivalent. Der Abbau des cv-Netzwerks ist mit CBS wenig effektiv. Der Gesamtanteil an dimeren Vernetzungsprodukten verringerte sich nur geringfügig und ist weder zeit- noch temperaturabhängig.

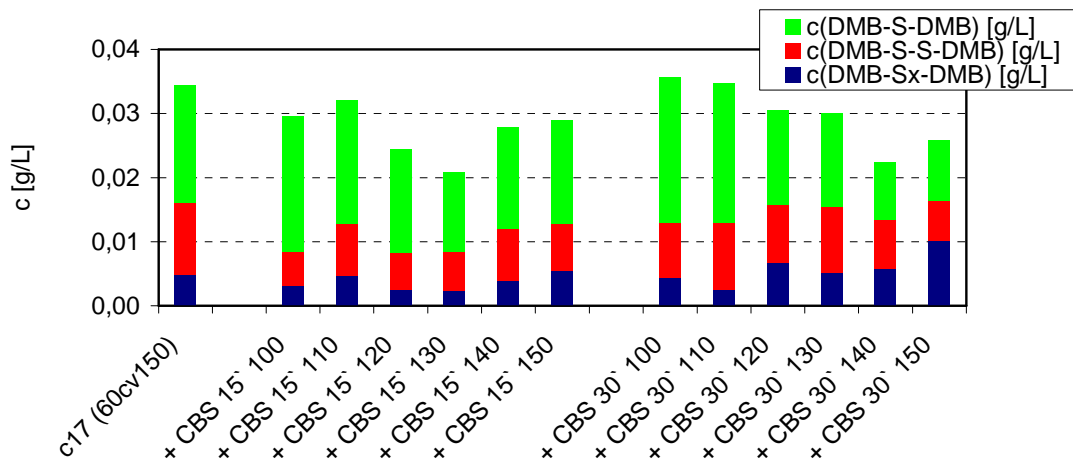


Abbildung 54: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau mit CBS in Abhängigkeit von der Abbaupzeit und -temperatur

6.2.3 Abbau mit SDT

In Abbildung 55 ist die dem Vergleich dienliche gaschromatographische Analyse des SDT als Rohstoff dargestellt:

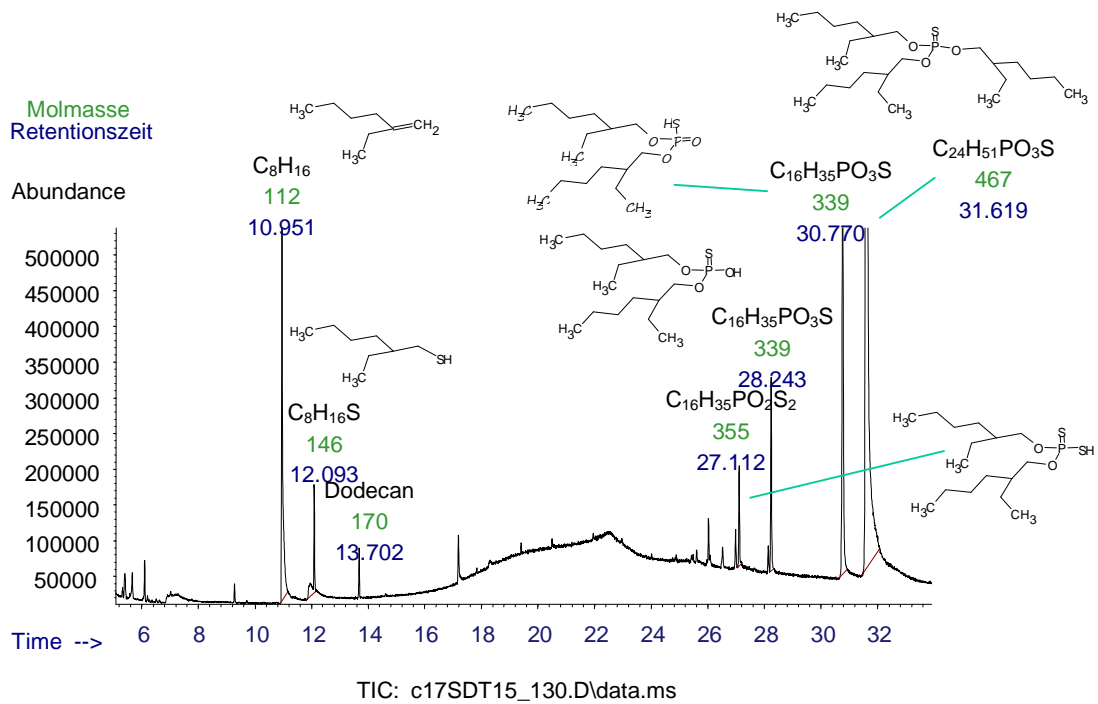


Abbildung 55: GC von SDT in DCM

Bei steigender Temperatur ergibt sich für das SDT das in Abbildung 56 dargestellte Zerfallschema. Die einzelnen Bestandteile können separat vorliegen oder mit dem DMB Pendant Groups bilden.

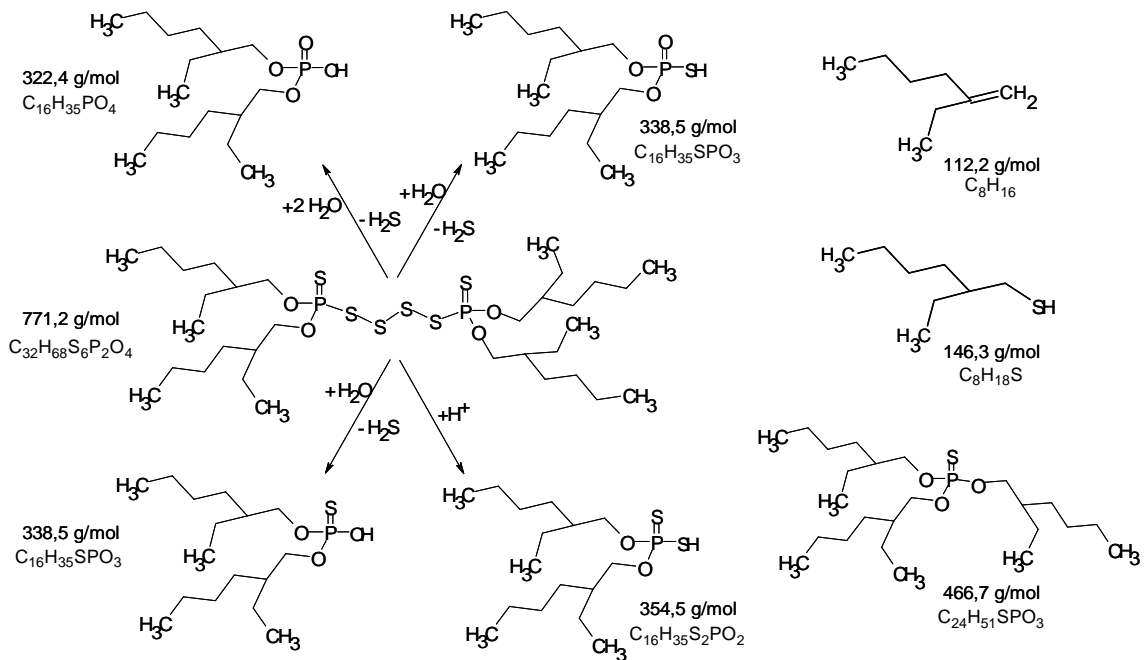


Abbildung 56: Zerfallschema SDT

Nach dem Abbau von 1 mmol des DMB-Netzwerks c23 (120cv150) mit 0,2 mmol SDT bei 130 °C über 15 Minuten zeigte sich die in Abbildung 57 dargestellte gaschromatographische Auftrennung. Das SDT liegt hier, wie gemäß dem in Abbildung 56 gezeigten Zerfallschema zu erwarten ist, nicht mehr als ganzes Molekül vor; es wurden SDT-Zerfallsprodukte und Restbestände des Netzwerks aber keine Pendant Groups aufgetrennt und nachgewiesen. Um auszuschließen, dass der Zerfall des SDT wie in Abbildung 55 bereits dargestellt, nur durch die GC-MS-Analyse bedingt war, wurde ein HPLC-Vergleich von SDT im Originalzustand und nach dem Erhitzen über 15 Minuten bei 130 °C und über 60 Minuten bei 150 °C durchgeführt. Analog zu dem Chromatogramm aus der HPLC-Analyse des SDT im Originalzustand, zeigen die Chromatogramme, die nach thermischer Behandlung des SDT angefertigt wurden, SDT-Zerfallsprodukte und bestätigten damit das Ergebnis aus Abbildung 57. Der SDT-Zerfall ist also bereits während der De-Vulkanisation und nicht erst während der GC-MS-Analyse aufgetreten.

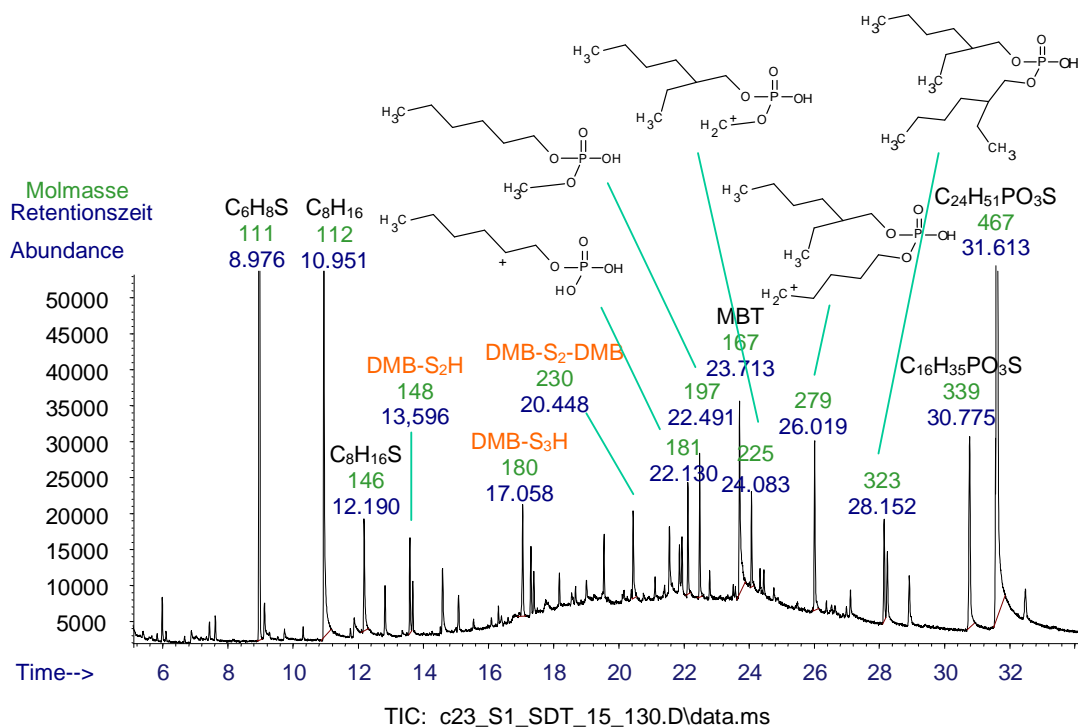


Abbildung 57: GC des mit SDT abgebauten DMB-Netzwerks c23 (120cv150)

Die einzelnen GC-MS-Ergebnisse der in Tabelle 26 (Tabellenanhang) aufgelisteten Abbauprobe bei Temperaturen von 100 bis 150 °C über 15 und 30 Minuten wurden semi-quantitativ als Dodecanäquivalente ausgewertet und sind in Abbildung 58 dargestellt.

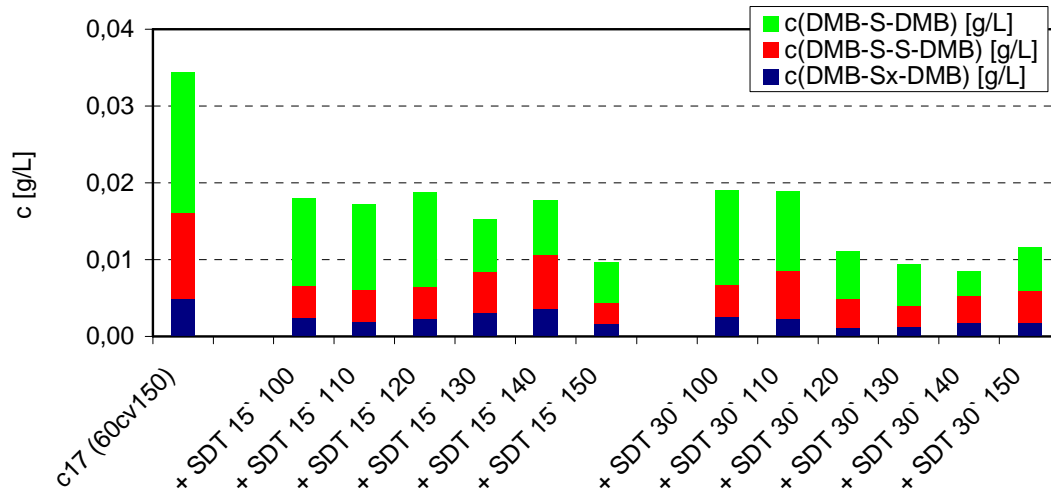


Abbildung 58: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau mit SDT in Abhängigkeit von der Abbauzeit und -temperatur

Der Abbau des cv-Netzwerks ist mit SDT effektiver als mit CBS. Der Gesamtanteil an dimeren Vernetzungsprodukten verringerte sich, ist allerdings wenig zeit- oder temperaturabhängig. Weitere Abbauversuche mit SDT sind in den Tabellen 27-30 (Tabellenanhang) dargestellt und werden im Vergleich zu den Abbauhilfsmitteln DOPS, TEPTS und TEPDS in den Abbildungen 72-74 aufgezeigt. Ein anteiliger Ersatz des Abbauhilfsmittels durch Mahlschwefel ist ohne Einbußen der Effektivität möglich. Abzubauen sulfidische Bindungen im Netzwerk werden aufgewertet und sind anschließend leichter spaltbar. In Kombination mit DPG zur pH-Wert-Steigerung oder Stearinsäure und ZnO (à la DeLink) zeigt SDT eine verminderte Effektivität.

6.2.4 Abbau mit MBT

Die gaschromatographische Analyse des Rohstoffs MBT ist in Abbildung 59 aufgezeigt.

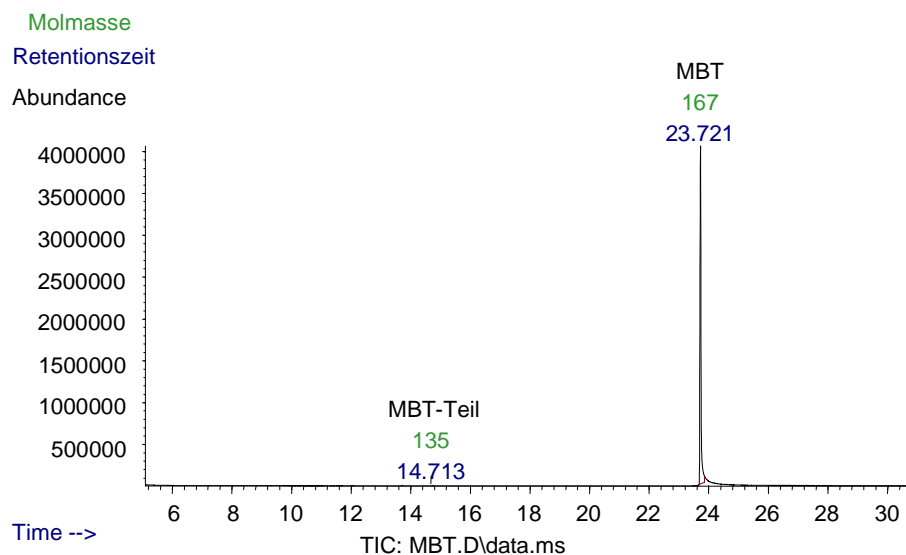


Abbildung 59: GC, MBT in DCM

Bei steigender Temperatur zerfällt MBT in die folgenden Bestandteile bzw. bildet mit dem freien Schwefel oder / und dem DMB Pendant Groups:

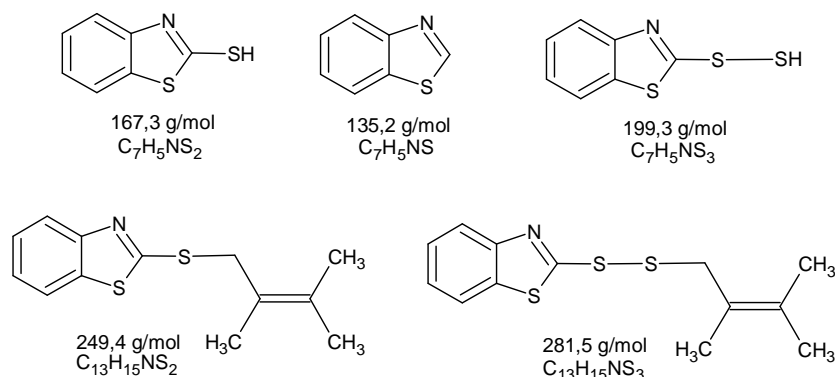


Abbildung 60: Zerfallschema des MBT und mögliche Pendant Groups mit DMB

Die Ergebnisse der in Tabelle 26 (Tabellenanhang) aufgelisteten Abbauprobungen, die bei verschiedenen Temperaturen über 15 und 30 Minuten durchgeführt wurden, sind in Abbildung 61 dargestellt (Beschriftung: MBT, 15 bzw. 30 min, 100-150 °C). Die semi-quantitative Auswertung der GC-MS-Daten - angegeben als Dodecanäquivalente - zeigt den wenig effektiven Abbau von einem mmol des DMB-Netzwerks c17 (60cv150) nach Zugabe von 0,2 mmol MBT. Der Gesamtanteil an dimeren Vernetzungsprodukten verringerte sich allerdings nach Erhöhen der Abbautemperatur. Neben dem Temperatureinfluss sind auch Zeiteffekte sichtbar. Je länger der Abbau bei hohen Temperaturen andauert, desto effektiver die Wirkung des MBT:

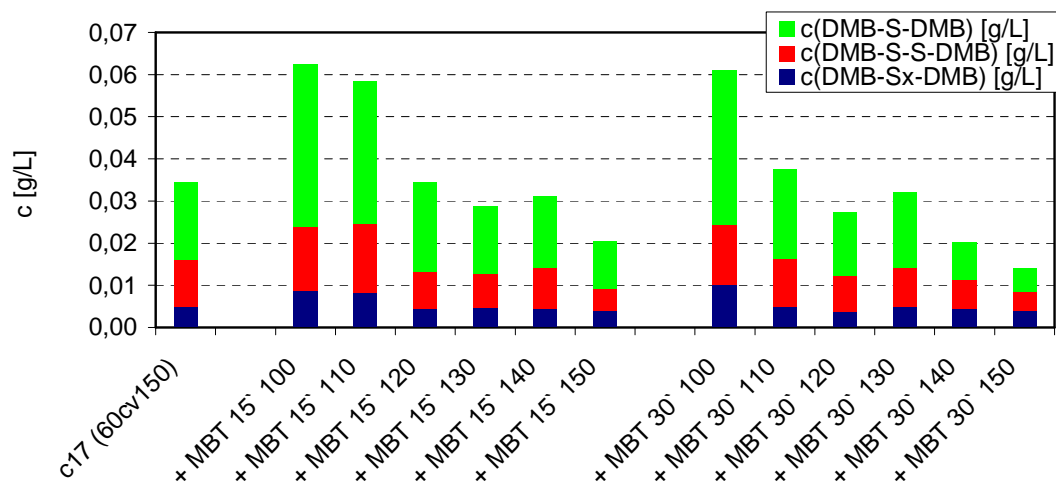


Abbildung 61: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau mit MBT in Abhängigkeit von der Abbauzeit und -temperatur

Die Abbauprobungen mit CBS, SDT und MBT zeigen eine geringe Zeit- aber eine erhöhte Temperaturabhängigkeit. Mit steigender Temperatur war auch immer ein verstärkter Rückgang der dimeren Vernetzungsprodukte sichtbar. Für alle folgenden Abbauprobungen

wurden soweit nicht abweichend erwähnt eine Abbautemperatur von 130 °C und eine Abbauzzeit von 15 Minuten gewählt.

6.2.5 Abbau mit TEPTS

In Abbildung 62 ist die gaschromatographische Auftrennung des Rohstoffs TEPTS dargestellt. Das Chromatogramm soll als Vergleich für das Chromatogramm, das nach dem Abbau des DMB-Netzwerks erhalten wird, dienen.

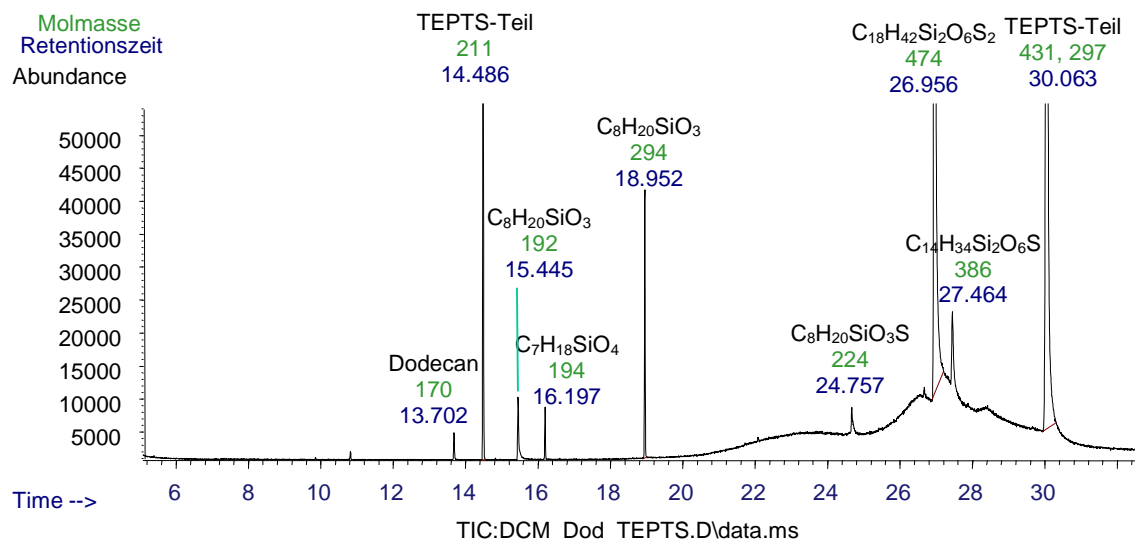


Abbildung 62: GC von TEPTS in DCM

Bei steigender Temperatur ergeben sich die in Abbildung 63 dargestellten TEPTS-Zerfallsprodukte, die mit dem DMB Pendant Groups bilden können.

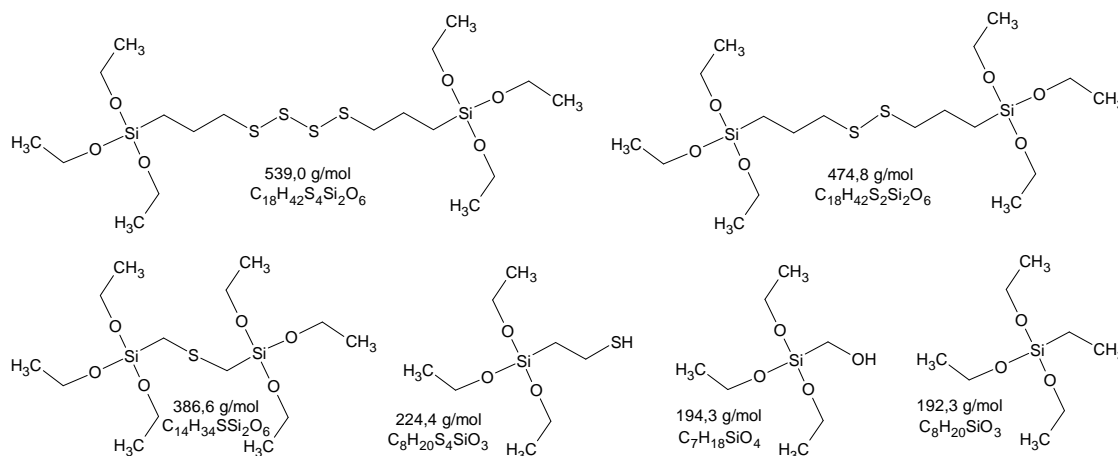


Abbildung 63: Zerfallschema des TEPTS

Die Gaschromatische Auftrennung der Reaktionsprodukte aus der Reaktion von 0,94 mmol des DMB-Netzwerks c23 (120cv150) mit 0,19 mmol TEPTS bei 130 °C über 15 Minuten zeigt die in Abbildung 64 beschrifteten TEPTS-Zerfallsprodukte und Restbestände des Netzwerks.

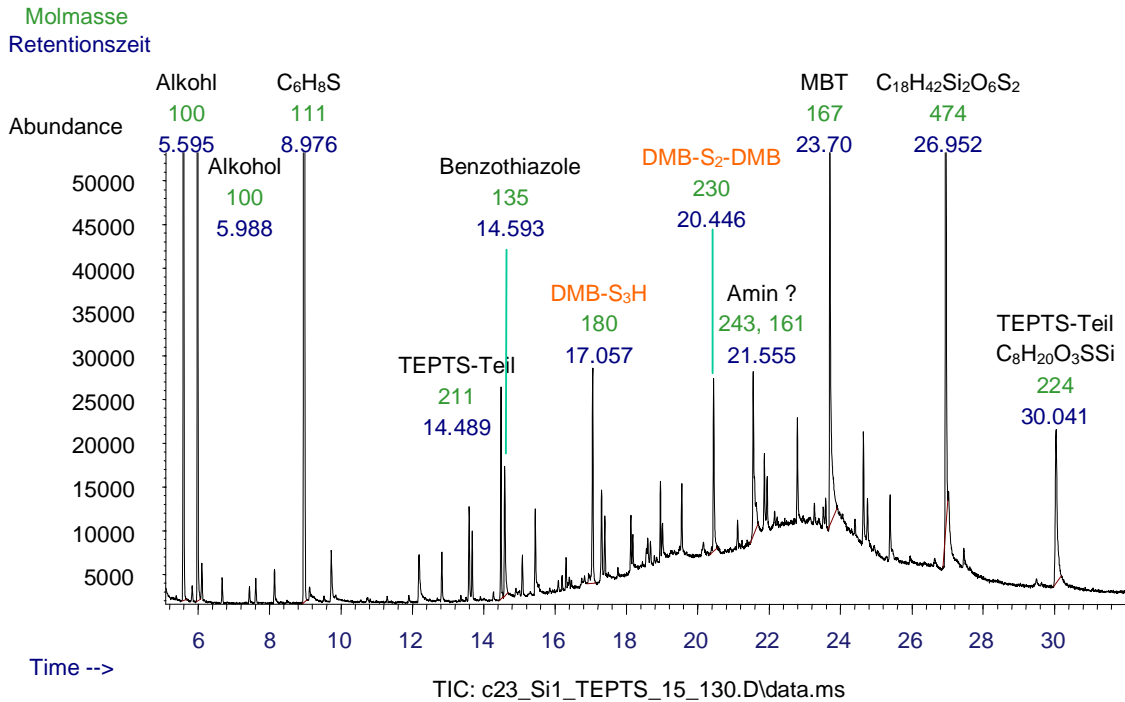


Abbildung 64: GC des mit TEPTS abgebauten DMB-Netzwerks c23 (120cv150)

Wie durch quantitative Auswertung späterer Versuche gezeigt werden konnte, ist der Abbau mit TEPTS sehr effektiv. In Tabelle 30 (Tabellenanhang) sind die einzelnen Rezepturen der Abbauprobe dargestellt, die in Abbildung 74 im Vergleich zu den Abbauhilfsmitteln SDT, DOPS und TEPDS aufgezeigt sind. Es ist bekannt, dass TEPTS bzw. TEPDS Schwefel "verbrauchen". Bei anteiligem Ersatz durch Schwefel zeigten sich daher ebenso gute Resultate. Sulfidische Bindungen werden angereichert und die Spaltung der dann höher sulfidischen Bindungen wird erleichtert. In Anwesenheit von freiem Schwefel ist daher auch eine geringere Konzentration des TEPTS ausreichend. Die Kombination mit DPG zeigte hingegen eine Schwächung der Effektivität des TEPTS. DPG wirkt bei herkömmlichen Vernetzungsreaktionen als Zweitbeschleuniger zügig mit gleichem Vernetzungsgrad und gleicher Vernetzungsgeschwindigkeit. Analog zur Vernetzung wird bei der De-Vulkanisation unter Zusatz von DPG die Reaktion zwar beschleunigend, aber nicht effizienter. Sofern ein Abbauhilfsmittel durch DPG ersetzt und nicht durch DPG angereichert wird, sinkt gleichermaßen die Abbaueffektivität des jeweiligen Abbauhilfsmittels. Ein Zusatz von Stearinsäure und ZnO (à la DeLink) entspricht wie in den anderen diskutierten Beispielen nicht den Erwartungen des bekannten DeLink.

6.2.6 Abbau mit DOPS

In Abbildung 65 ist die gaschromatographische Auftrennung des Rohstoffs DOPS gezeigt und soll als Vergleich zu dem Chromatogramm nach der Reaktion des DOPS mit dem DMB-Netzwerk dienen.

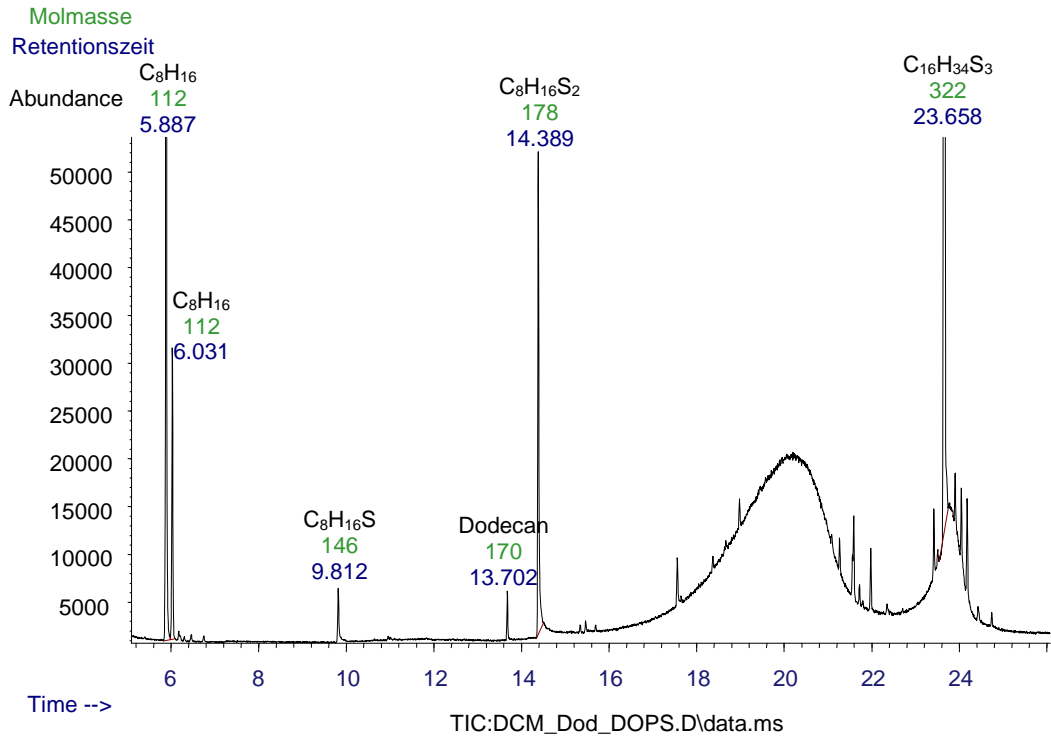


Abbildung 65: GC von DOPS in DCM

Bei steigender Temperatur zerfällt DOPS in die in Abbildung 66 aufgezeigten Bestandteile. Diese können mit DMB Pendant Groups bilden.

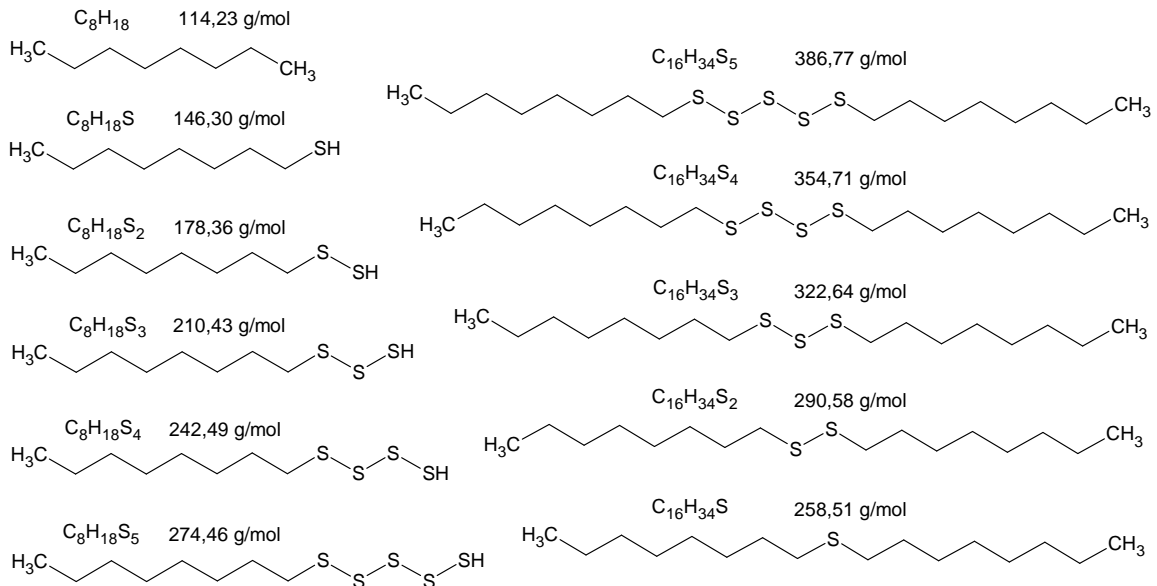


Abbildung 66: Zerfallschema des DOPS

Die gaschromatographische Auftrennung der Abbauprodukte aus der Reaktion von 0,94 mmol des DMB-Netzwerks c23 (120cv150) mit 0,19 mmol DOPS bei 130 °C über 15 Minuten

zeigt einen Rückgang dimerer Vernetzungsprodukte (Abbildung 67). DOPS liegt nicht mehr als ganzes Molekül vor. Es wurden DOPS-Zerfallsprodukte und Restbestände des Netzwerks (rote Beschriftung) nachgewiesen. Auch hier wurde wie im Fall des SDT ein HPLC Vergleich durchgeführt, bei dem das unzerfallene DOPS im Originalzustand und die Zerfallsprodukte nach dem Erhitzen über 15 Minuten bei 130 °C analysiert wurden. Der Vergleich bestätigt auch hier die Ergebnisse der GC-MS-Analysen und den schon während der De-Vulkanisation stattfindenden Zerfall der Abbauchemikalie. Ein erst während der GC-MS-Analyse stattfindender Zerfall konnte so ausgeschlossen werden.

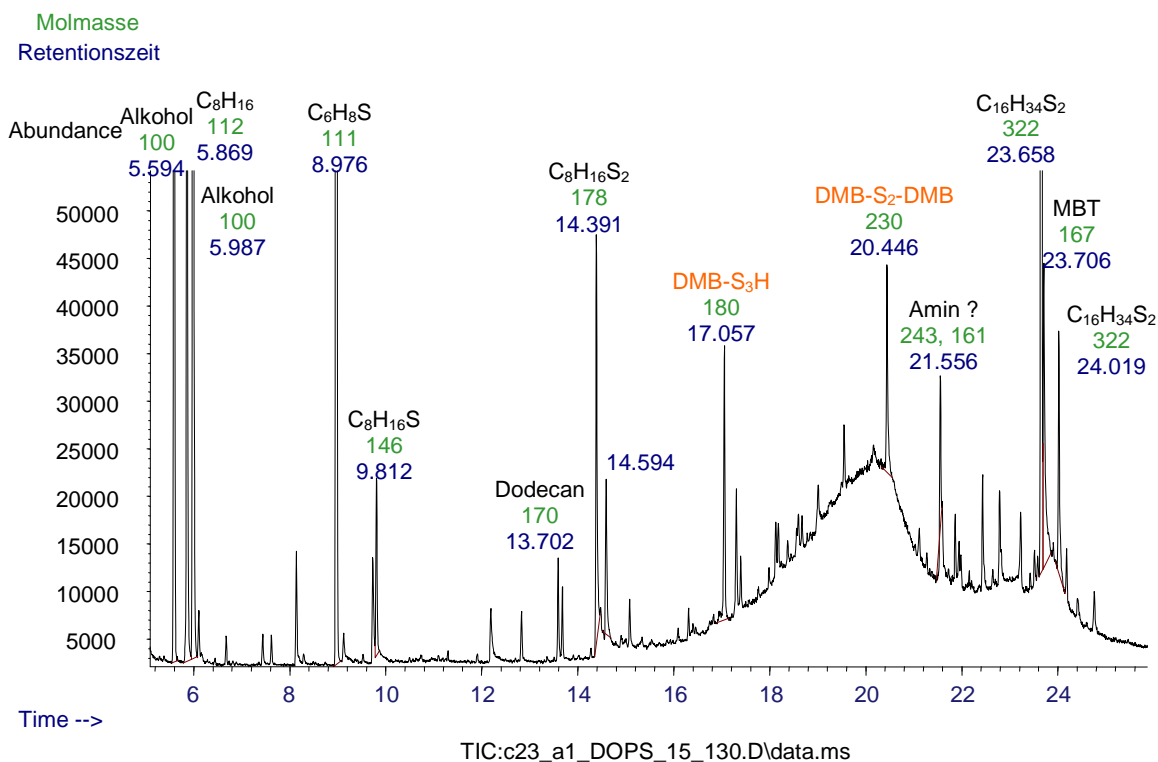


Abbildung 67: GC des mit DOPS abgebauten DMB-Netzwerks c23 (120cv150)

Mittels quantitativer Auswertung der Abbauprobe wurde die Effektivität des Abbaus mit DOPS bestätigt. In den Tabellen 27-30 (Tabellenanhang) sind die einzelnen Rezepturen der Abbauprobe dargestellt, die in den Abbildungen 72-74 im Vergleich zu anderen Abbauhilfsmitteln aufgezeigt sind. Ein anteiliger Ersatz des DOPS durch Schwefel zeigte keine Verminderung der Effektivität und damit eine Möglichkeit der Kostenersparnis. Der Zusatz von DPG als pH-Wert-Steigerung verbessert den Abbau, wohingegen eine Zugabe von Stearinsäure und ZnO eine verminderte Effektivität bewirkt. Mit DPG konnte eine Abbaubeschleunigung trotz gleichzeitig verringerter Konzentration des DOPS erzielt werden. DOPS verfügt über die längste intramolekulare sulfidische Bindung im Vergleich zu den anderen gewählten Abbauchemikalien und kann ohne zusätzlich zugefügten Schwefel den Grad der sulfidischen Bindungen im Netzwerk erhöhen, ehe diese gespalten werden. Dieser zweistufige Prozess kann mittels pH-Wert-Steigerung durch Zusatz von DPG beschleunigt werden. Obwohl der Zusatz von DPG jeweils mit einer Verringerung der Konzentration des eigentlichen Abbauhilfsmittels einherging, reichte diese in dem Fall von DOPS aus.

6.2.7 Abbau mit TEPDS

In Abbildung 68 ist die gaschromatographische Auftrennung des für den Abbau des DMB-Netzwerks eingesetzten Rohstoffs TEPDS dargestellt.

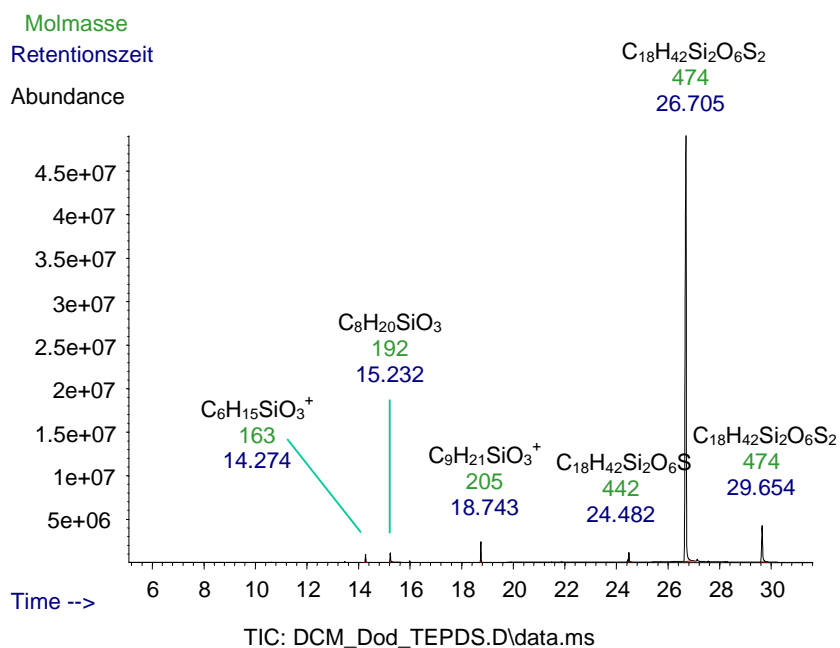


Abbildung 68: GC von TEPDS in DCM

Bei steigender Temperatur kann TEPDS in die folgenden Bestandteile zerfallen, die zum Teil nachgewiesen werden konnten (s.o.):

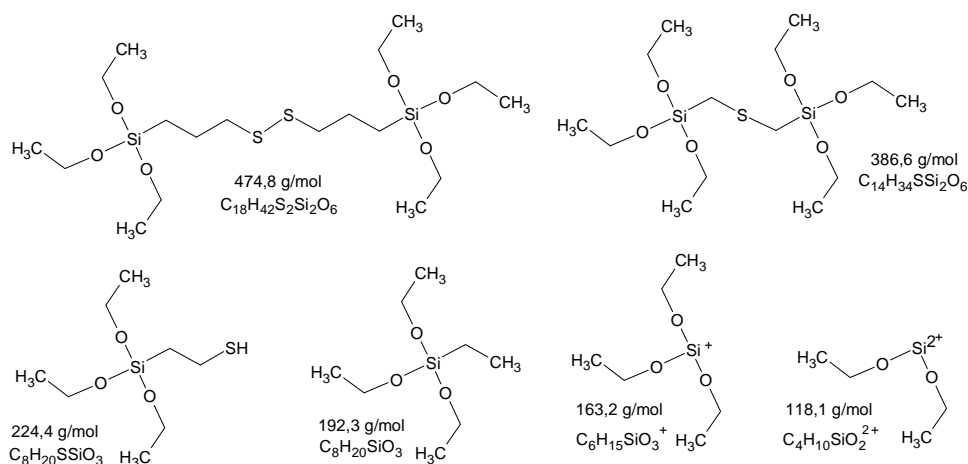


Abbildung 69: Zerfallschema des TEPDS

Die gaschromatographische Auftrennung der Reaktionsprodukte aus der Reaktion von 0,94 mmol des DMB-Netzwerks c23 (120cv150) mit 0,19 mmol TEPDS bei 130 °C über 15 Minuten ist in Abbildung 70 dargestellt. Das TEPDS liegt hier nicht als ganzes Molekül vor; es wurden TEPDS-Zerfallsprodukte und Restbestände des Netzwerks nachgewiesen.

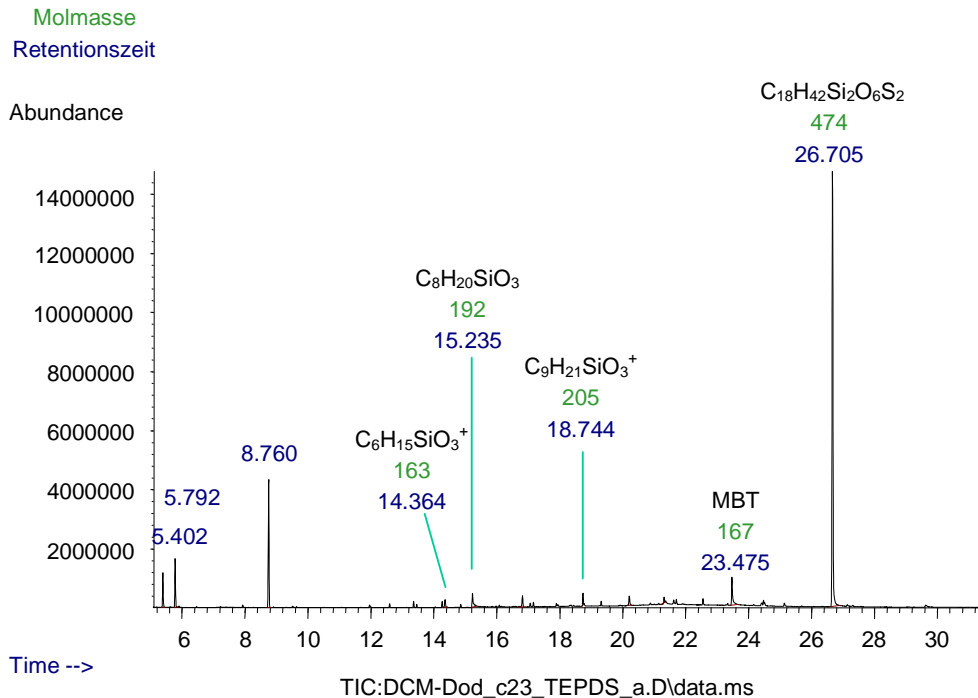


Abbildung 70: GC des mit TEPDS abgebauten DMB-Netzwerks c23 (120cv150)

Die quantitative Auswertung einiger Abbauprobversuche zeigt eine hohe Effektivität des TEPDS. In Tabelle 30 (Tabellenanhang) sind die einzelnen Rezepturen der Abbauprobversuche dargestellt, die in Abbildung 74 im Vergleich zu den Abbauhilfsmitteln SDT, TEPTS und DOPS aufgezeigt sind. TEPDS ist damit eine gute Alternative zum DOPS und SDT und kann ohne Einbußen der Effektivität anteilig durch Schwefel ersetzt werden. Der anteilige Ersatz durch DPG wurde nicht getestet. Es ist davon auszugehen, dass wie im Fall des SDT oder des TEPTS die geringere Konzentration des Abbauhilfsmittels die Abbaueffektivität mehr schwächt als DPG die Reaktion beschleunigen könnte und damit eine geringere Effektivität auftreten würde. Der Zusatz von ZnO und Stearinsäure (à la DeLink) wurde ebenfalls nicht getestet. Eine Effektivitätssteigerung der Abbaureaktionen konnte bislang nur bei dem Einsatz von CBS ermittelt werden und wird beim Einsatz von TEPTS nicht erwartet.

6.2.8 Abbau mit verschiedenen Abbauhilfsmitteln im Vergleich

In Tabelle 27 (Tabellenanhang) sind die Rezepturen der in Abbildung 71 dargestellten Abbauprobversuche aufgelistet. Die Darstellung zeigt eine Variation von Abbauhilfsmitteln, wobei die letzten zwei Balken die Daten aus der Anwendung einer Kombination aus CBS und Schwefel bzw. CBS und Crystex-Schwefel wiedergeben. Es wurde jeweils 1 mmol des DMB-Netzwerks c17 (60cv150) mit 0,2 mmol eines Abbauhilfsmittels abgebaut. Die Konzentrationen dimerer Vernetzungsprodukte wurden anschließend als Dodecan-äquivalent mittels GC-MS semi-quantitativ ausgewertet.

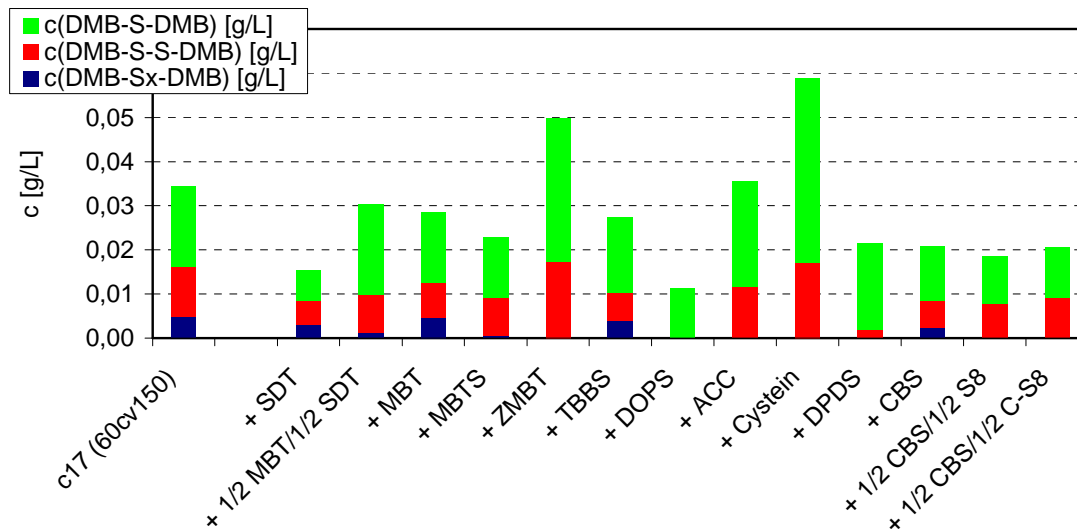


Abbildung 71: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau über 15 Minuten bei 130 °C in Abhängigkeit vom Abbauforschungsmittel

Abbildung 71 zeigt unterschiedliche Effektivitäten der einzelnen Abbauforschungsmittel bei konstant gewählten Abbaubedingungen. Sehr deutlich wird, dass SDT und DOPS die in dieser Reihe effektivsten Abbauforschungsmittel sind, wobei der Abbau mit SDT in Kombination mit DOPS sogar noch optimierbar wäre. Aus dem Abbau mit DOPS gehen lediglich energiereiche monosulfidische Bindungen hervor. Der Erhalt monosulfidischer Bindungen lässt speziell im Zusammenhang mit dem Abbauforschungsmittel DOPS vermuten, dass eine Aufschwefelung sulfidischer Bindungen, ohnehin leichter spaltbarer di- oder polysulfidischer Bindungen, vorrangig geschieht und diese anschließend noch leichter spaltbar sind. Monosulfidische Bindungen lassen sich demnach nicht nur schwerer spalten, also auch schwerer aufschwefeln.

6.2.9 Abbau eines ev-Netzwerks im Vergleich zum Abbau des cv-Netzwerks

Die Effektivitäten des DOPS und des SDT werden im Vergleich zu dem bereits getesteten CBS in Abhängigkeit von der Abbautemperatur und in Kombination mit DPG zur pH-Wert-Erhöpfung bestimmt. Die Versuche wurden gleichermaßen auf das cv-Netzwerk sowie auf das ev-Netzwerk angewandt. Tabelle 28 und Tabelle 29 (beide im Tabellenanhang) zeigen die Rezepturen der einzelnen Versuche, wobei jeweils im Verhältnis 5:1 abgebaut wurde. Explizit hieß das 0,94 mmol des Netzwerks c17 (60cv150) wurden mit 0,19 mmol bzw. 1,03 mmol des Netzwerks c18 (60ev150) wurden mit 0,21 mmol eines Abbauforschungsmittels abgebaut. Die semi-quantitativen Auswertungen der GC-MS-Analysen sind in Abbildung 72 und Abbildung 73 dargestellt.

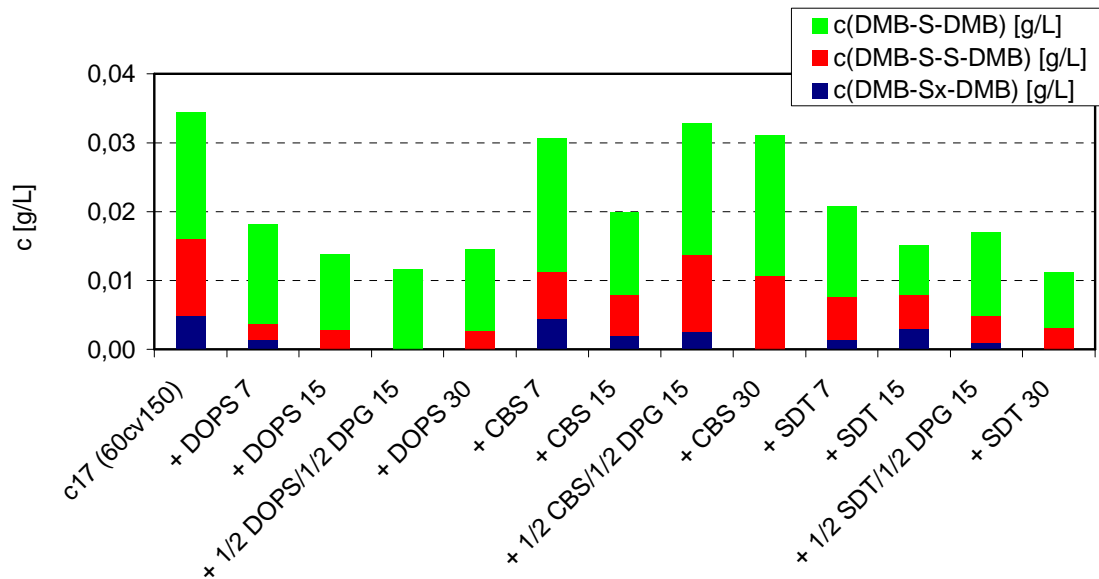


Abbildung 72: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau des cv-Netzwerks bei 130 °C

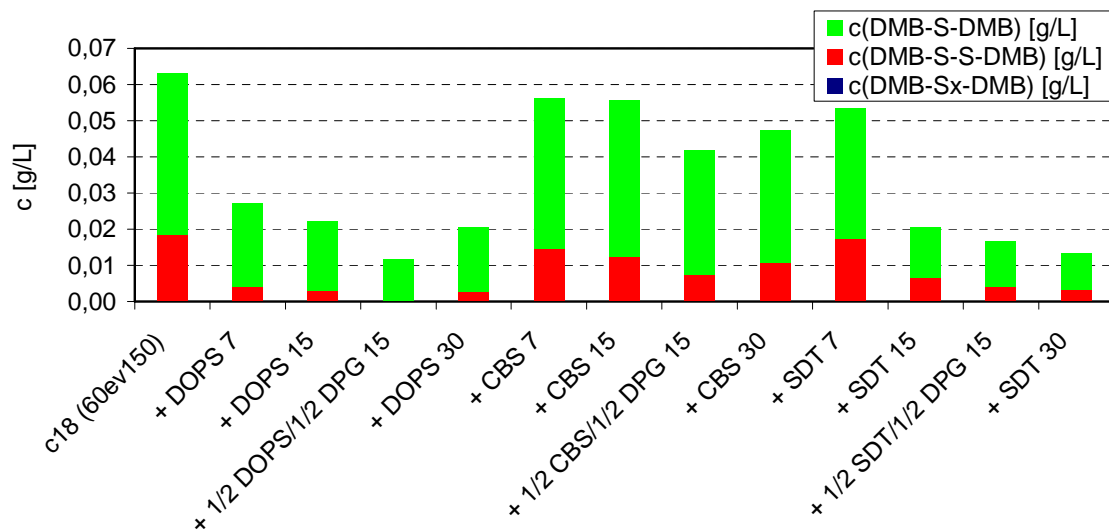


Abbildung 73: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau des ev-Netzwerks bei 130 °C

Die semi-quantitative Analyse aller bei der GC-MS erhaltenen Peaks wurde auf den internen Standard Dodecan bezogen. Speziell bei der Betrachtung dieser Ergebnisse, bei der es stärker als bei allen anderen Ergebnissen um die Verteilung mono-, di- und polysulfidischer Bindungen geht, müssten unterschiedlich große Responsefaktoren berücksichtigt werden. Bei der Betrachtung dodecanäquivalenter Konzentrationen ist der Fehler höher sulfidischer Anteile größer als der der monosulfidischen Anteile. Die Gewichtung ist damit kritisch zu betrachten. Deutlich kann allerdings die Möglichkeit des vollständigen Abbaus polysulfidischer Bindungen (blaue Anteile) im Vergleich zu monosulfidischen Bindungen (grüne Anteile) gezeigt werden. Die Abbaueffektivitäten sind unabhängig von der Vernetzungsstruktur des abzubauenen Netzwerks am besten bei Verwendung des DOPS gefolgt von dem Einsatz des SDT. Die Kombination mit DPG zeigte beim Abbau des ev-

Systems eine Steigerung der Effektivitäten. Der Abbau mit CBS zeigt kaum Veränderung zum Netzwerk. Beschleunigungseigenschaften und Abbaueffektivität gleichen sich hier nahezu aus. Die Abbaueffektivität lässt sich nach 15 Minuten im Vergleich zu sieben Minuten noch steigern – eine weitere Verlängerung auf 30 Minuten bewirkt hingegen keine Verbesserung.

6.2.10 Vergleich der Effektivitäten der besten Abbaufhilfsmittel

Die Effektivitäten der besten Abbaufhilfsmittel DOPS, TEPTS, TEPDS und SDT wurden unter Variation ihrer Konzentration, bei anteiligem Ersatz durch Schwefel, durch Zugabe von DPG oder als Kombination mit Stearinsäure und ZnO getestet. Die Abbaureaktion wurde jeweils über 15 Minuten bei 130 °C durchgeführt. In Tabelle 30 (Tabellenanhang) sind die Rezepturen der einzelnen Versuche aufgelistet. Die durch semi-quantitative Auswertung ermittelten Konzentrationen der dimeren Netzwerkbestandteile sind als Dodecanäquivalente in Abbildung 74 dargestellt.

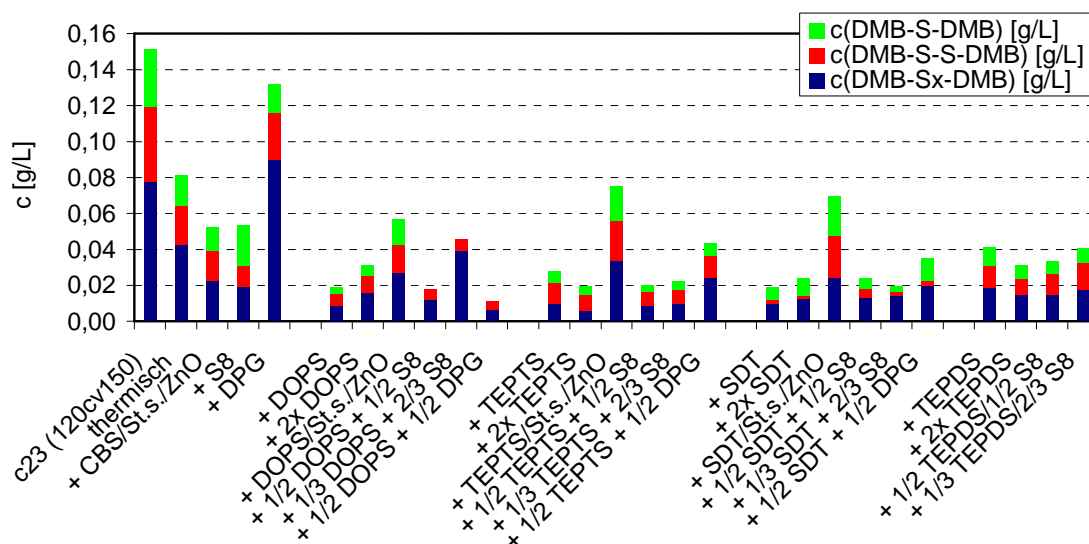


Abbildung 74: Konzentration bestehender mono-, di- u. polysulfidischer DMB-Dimere nach Abbau des cv-Netzwerks über 15 Minuten bei 130 °C mit den effektivsten Abbaufhilfsmitteln

Die Abbau-Effektivität war bei den Chemikalien DOPS, TEPTS, TEPDS und SDT am höchsten. Das in der Praxis als erfolgreich beschriebene DeLink war zwar effektiver als CBS allein, zeigte aber Nachteile im Vergleich zur Verwendung von DOPS, TEPTS, TEPDS oder SDT. Eine pH-Wert-Anhebung durch Zugabe von DPG konnte die Effektivitäten der Abbaufhilfsmittel TEPTS, TEPDS und SDT nicht, die des DOPS jedoch erheblich verbessern. Von den angewandten Abbauchemikalien verfügt das DOPS im Mittel mit 5 Schwefelatomen über die längste intramolekulare sulfidische Bindung und fungiert als Schwefelspender. Die pH-Wert-Steigerung durch DPG kann die Abbau-Effektivität durch Beschleunigung der Reaktion nur erhöhen; DPG kann selbst nicht als Abbaufhilfsmittel reagieren. Dieser Zusammenhang bedeutet, dass das DOPS bei entsprechend hohem pH-Wert das effektivste Abbaufhilfsmittel ist. Die Abbaueffektivität nach Anwendung der Chemikalien TEPTS, TEPDS und SDT kann weder mittels anteiligem Ersatz durch Schwefel noch durch DPG gesteigert werden. Mit dem Ersatz durch Schwefel können allerdings Kosteneinsparungen bei Verwendung aller vier Abbaufhilfsmittel unter Erhalt der Abbaueffektivitäten erzielt werden.

6.3 Squalennetzwerkabbau

6.3.1 Screening über verschiedene Abbauchemikalien

Das Squalennetzwerk S60cv (60cv150) wurde im Autoklaven unter Stickstoffatmosphäre bei 150 °C unter kontinuierlichem Rühren nach Zugabe von 5 mmol einer der in Tabelle 31 (Tabellenanhang) aufgeführten De-Vulkanisationschemikalien abgebaut. Von den Abbauprodukten wurde nach verschiedenen Zeiten eine Probe entnommen, aufgearbeitet und mittels GPC- und LC-MS-Analysen der Fortschritt und die Effektivität des Abbaus ermittelt. Abbildung 75 zeigt die Molmassenverteilung der jeweils 30 Minuten abgebauten Proben im Vergleich zum Edukt Squalen und dem zuvor aufgebauten Squalennetzwerk jeweils als Polystyroläquivalente.

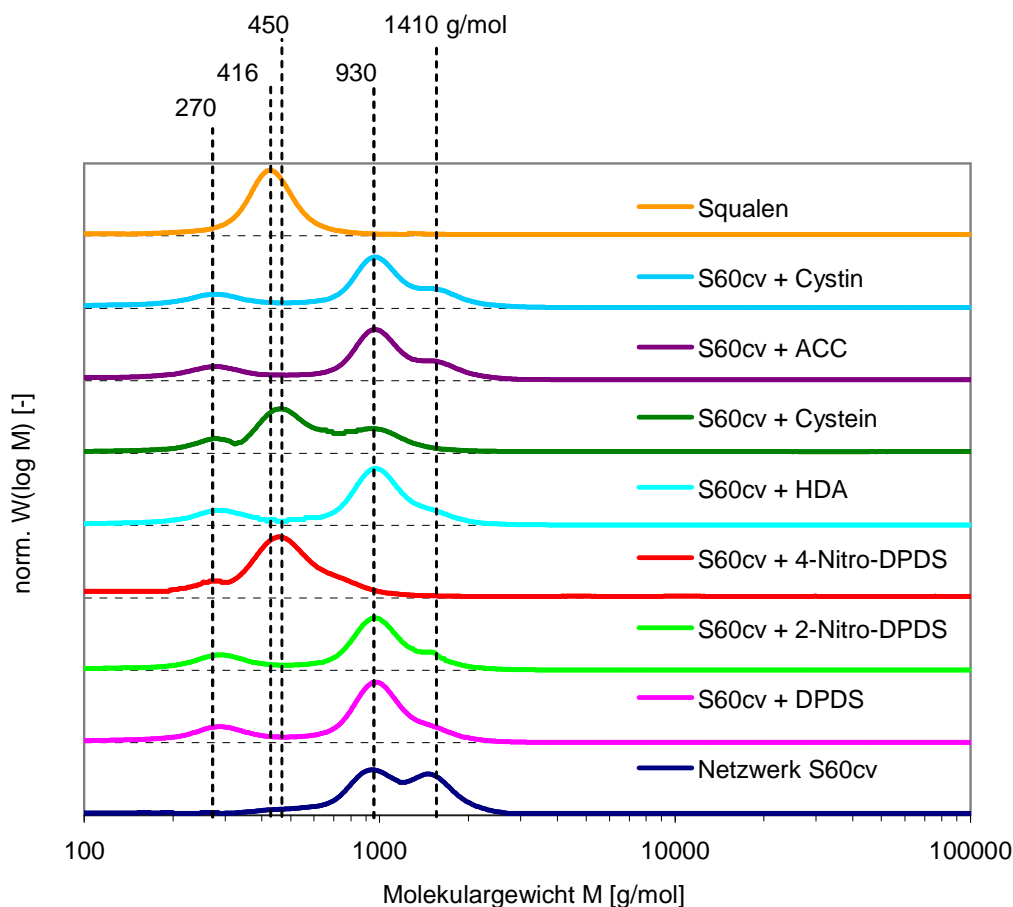


Abbildung 75: Übersicht der Effektivitäten von Abbauchemikalien dargestellt als Molekulargewichtsverteilungen der De-Vulkanisate

Beim Cystin liegen mehrere funktionelle Gruppen vor, die für den Netzwerkabbau hilfreich sind. Eine Aminfunktion, eine Carbonsäure und ein Disulfid sind in einem Molekül vereint. Damit ein Disulfid homolytisch gespalten und als Radikal andere Schwefelbindungen angreifen und spalten kann, muss es selbst erst aktiviert werden. Dazu braucht es einen aktivierenden Substituenten am Molekül oder extreme Prozessbedingungen. Offensichtlich war das Cystin bzw. die disulfidische Bindung nicht aktiviert genug, um selbst gespalten zu werden und radikalisch den Netzwerkabbau zu fördern. Ebenso möglich wäre, dass der durch die Aminfunktion ausgelöste nukleophile Mechanismus und der beschriebene

radikalische Abbau konkurrieren und sich dadurch abschwächen. Lediglich die höher molekulare Gewichtsfraction des Squalennetzwerks konnte anteilig abgebaut werden. Aus dem cv-Netzwerk gehen tendenziell höher sulfidische Bindungen hervor, die leichter spaltbar sind als monosulfidische Bindungen. Die HPLC-Analyse aus Abbildung 47c zeigt im SIM Modus speziell auf die Molmassen der Trimer ausgerichtet den intensivsten Peak bei 1290,63 g/mol als Molmasse von drei Squalenmolekülen, die über zwei Schwefelatome miteinander vernetzt sind. Der nächst kleinere Peak weist eine Molmasse von 1259,34 g/mol auf und deutet damit auf drei Squalenmoleküle, die lediglich über ein Schwefelatom vernetzt sind hin ($410 + 32 + 409 + 410 = 1261$). Daraus lässt sich eine C-C-Vernetzung zweier Squalenmoleküle ableiten. Die hier mittels GPC nachgewiesene vorrangige Abspaltung eines Squalenmoleküls von vernetzten Trimeren unter Erhalt vernetzter Dimere mag ebenso dadurch erklärbar sein, dass lediglich zwei Squalenmoleküle über eine sulfidische Bindung und zwei Squalenmoleküle über eine C-C-Bindung vernetzt sind. Einzig die sulfidische Bindung lässt sich spalten. Offen bleibt dennoch, warum sich mittels Cystein und unter Einsatz von 4-Nitro-DPDS alle drei Moleküle voneinander separieren ließen.

ACC, das als Wirkstoff in schleimlösenden Medikamenten bekannt ist, ist ein Thiol. Wenn der Mechanismus der Sulfidbindungsspaltung radikalisch verlaufen sollte, müsste hier eine radikalische Spaltung der S-H-Bindung erfolgen. Unter den vorliegenden "milden" Reaktionsbedingungen kann eine radikalische Spaltung des Thiols nicht erfolgen. Damit findet ein möglicher Abbau der sulfidischen Vernetzungsstellen mit Hilfe von ACC als Nukleophil ionisch statt. Verglichen mit dem Abbauergebnis durch Cystin, zeigte ACC fast dieselbe Fähigkeit, die höher molekulare Squalennetzwerkfraktion zu verkleinern. Wenn der vom ACC ausgelöste Mechanismus tatsächlich ionisch erfolgt, kann die Acetylgruppe eine sterische Hinderung bei Abbaureaktionen ausmachen. Um den Einfluss von Substituenten zu bestimmen, wurde das Experiment mit nicht acetyliertem ACC, also dem Cystein, wiederholt. Ohne die sterische Hinderung der Acetylgruppe zeigt Cystein eine weit aus höhere Effektivität als ACC. Das Ergebnis bedeutet gleichzeitig, dass der Abbau sulfidischer Vernetzungsstellen ebenso ionisch erfolgen kann, was der theoretischen Ausführung in Kapitel 4.4 entspricht.

In der Literatur wird HDA oft als nukleophil reagierendes Abbauhilfsmittel für sulfidische Bindungen diskutiert [40]. Nach dem Versuch, mit HDA das Netzwerk abzubauen, wurde deutlich, dass ein Amin ohne Thiolfunktion lediglich höher molekulare Squalennetzwerkfraktionen abbauen kann. Im Vergleich zu den anderen De-Vulkanisationsreagenzien, die eine Thiolfunktion aufweisen oder nach einem radikalischen Mechanismus reagieren zeigte sich nur ein geringer Effekt.

Das zweite oft in der Literatur [62] diskutierte Abbauhilfsmittel DPDS [7] zeigte eine ähnlich ineffiziente Wirkung wie das HDA. Im Gegensatz zum ionischen Mechanismus des HDA, muss der Abbau radikalisch - nach homolytischer Spaltung der Disulfidbindung im DPDS selbst - erfolgen [48]. Um den Einfluss von Substituenten auch bei diesem Mechanismus zu testen, wird mit einem anderen Abbauhilfsmittel, Nitro-DPDS, gearbeitet. Das DPDS-Molekül kann je nach Position der Nitro-Gruppe am Phenylring des DPDS aktiviert oder deaktiviert werden. Eine Stabilisierung der Benzolringe und damit eine Schwächung der disulfidischen Bindung, die eine leichtere homolytische Spaltung zur Folge hätte, kann durch Aktivierung in ortho-(2-Nitro-DPDS) oder para-(4-Nitro-DPDS) aber nicht in meta-Position erfolgen. Da sich

die Effektivitäten des Abbaus zwischen dem Einsatz von ortho- und para-Nitro-DPDS unterscheiden, muss der Unterschied als sterische nicht aber als elektronische Hinderung erklärt werden.

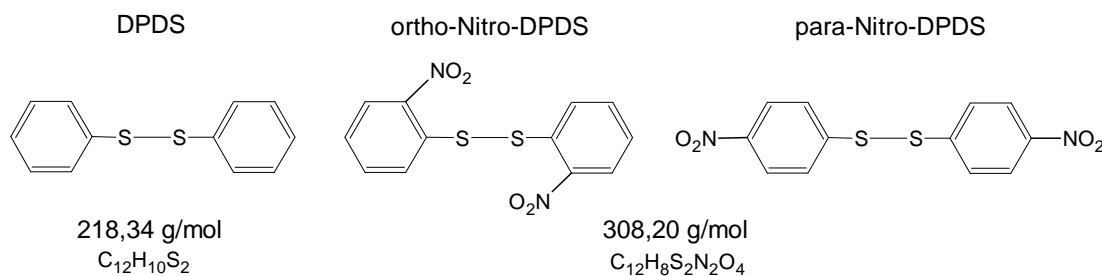


Abbildung 76: Lewis-Formeln der Abbauhilfsmittel DPDS, 2-Nitro-DPDS und 4-Nitro-DPDS

4-Nitro-DPDS (para) ist das effektivste getestete Abbauhilfsmittel. Die zusätzliche Aktivierung der Sulfidbindung zeigt seine Wirkung. Beim 2-Nitro-DPDS (ortho) ist die zusätzliche Aktivierung scheinbar durch die sterische Hinderung der zwei Nitrogruppen nahe der Disulfidbindung abgeschwächt.

Die Abbauwirkung der getesteten Chemikalien kann in folgender Reihe mit sich steigender Effektivität wiedergegeben werden:

Cystin = ACC << HDA = DPDS = 2-Nitro-DPDS <<< Cystein << 4-Nitro-DPDS

Zur Überprüfung der mittels GPC aufgezeigten Abbauresultate diente die LC-MS. Erwartungsgemäß sollten die mittels LC-MS gemessenen Proben der Abbaubersuche wieder den Molpeak des Squalens und mögliche Reste der Abbauhilfsmittel oder des Vernetzungssystems zeigen. Tatsächlich zeigte das Massenspektrum im Fullmodus über den gesamten RT-Bereich in Abbildung 77a die Summe aus dem Squalenmolpeak und dem Molekulargewicht eines Schwefelatoms als intensivsten Peak an. Zu der Detektionszeit, bei der auch das reine Squalen gemessen wurde (siehe Abbildung 77b), ist dieses auch nach dem Abbau am stärksten ausgeprägt. Das Abbauprodukt aus Squalen und dem zusätzlichen Schwefelatom, das noch an dem Squalenmolekül gebunden ist, stellt jedoch im Spektrum über den gesamten RT-Bereich und ebenso nach 13,81 Minuten das Intensitätsmaximum (Abbildung 77b). Nach längerer Detektionszeit werden die Netzwerkreste detektiert. Abbildung 77 zeigt die Analysenergebnisse.

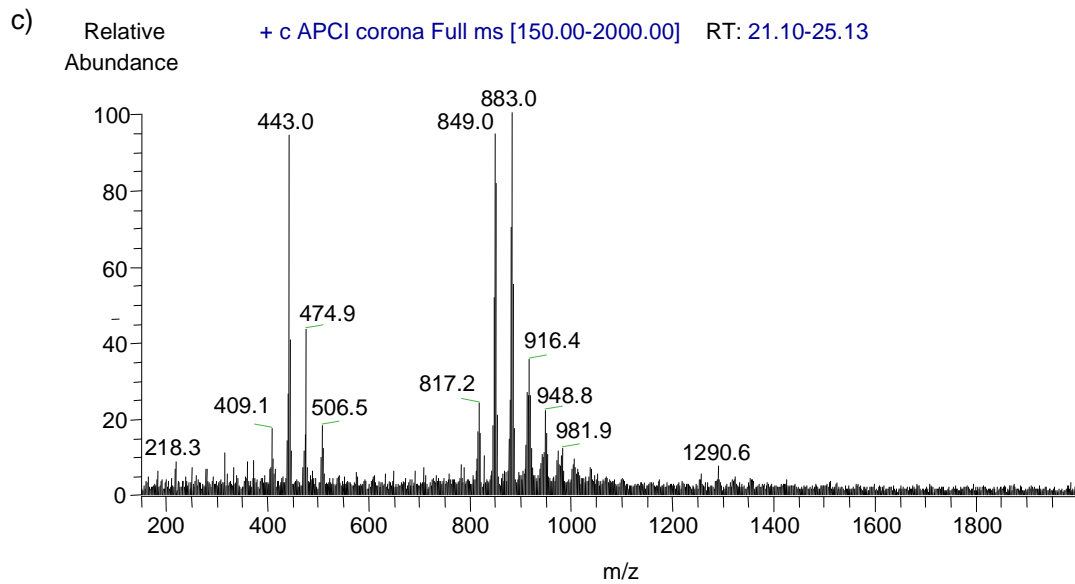
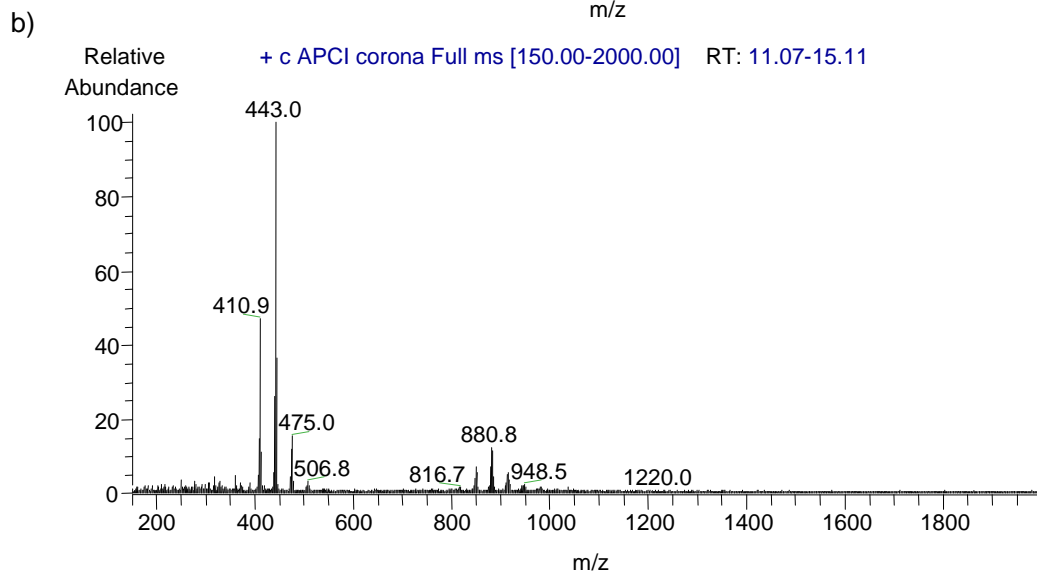
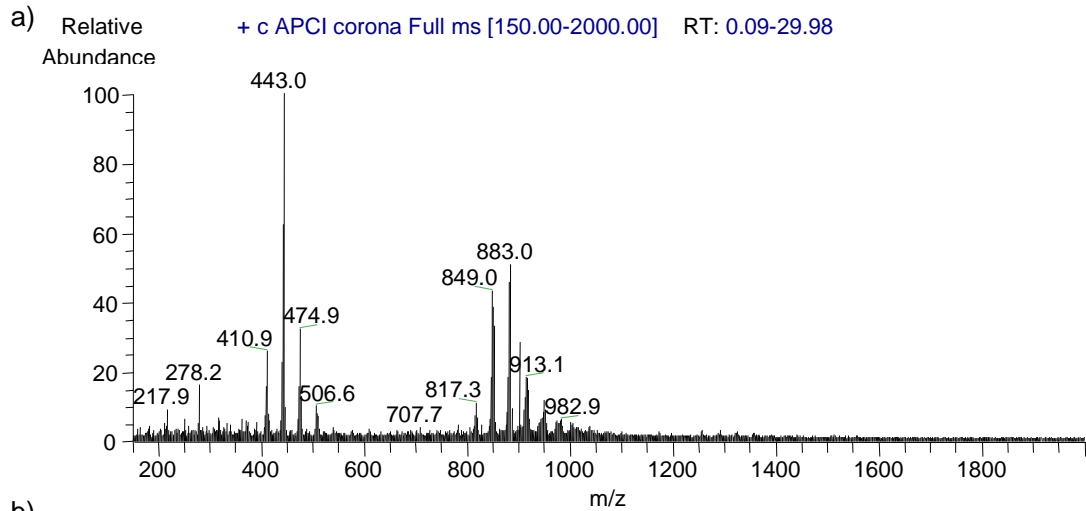


Abbildung 77: LC-MS-Spektren der de-sulfurierten Squalennetzwerkprodukte im Fullmodus a) über den gesamten RT-Bereich, b) nach einer Detektionszeit von 11-15 Minuten, c) nach einer Detektionszeit von 21-25 Minuten

6.3.2 Reaktionszeit

Die Ergebnisse nach Anwendung von Diphenyldisulfid (DPDS) als Abbauhilfsmittel sind bei einer Abbautemperatur von 150 °C in Abhängigkeit der Reaktionszeit in Abbildung 78 dargestellt.

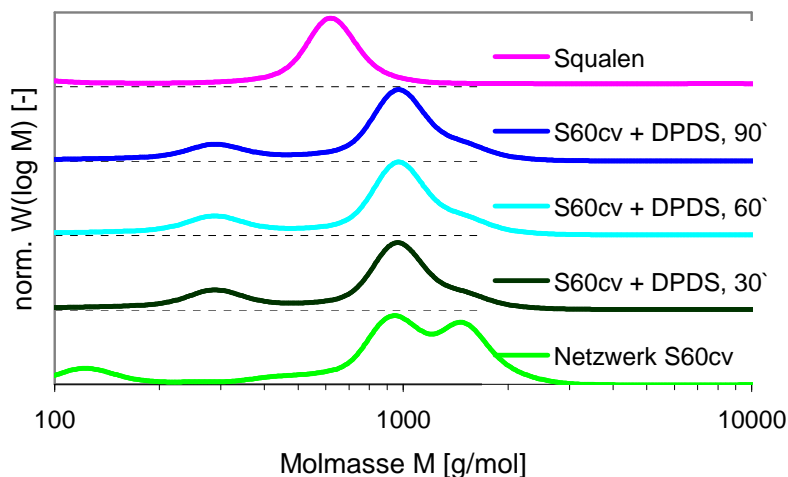


Abbildung 78: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von DPDS

Als Vergleich ist das Chromatogramm des reinen Squalens sowie des Netzwerks dargestellt. Nach 30 Minuten scheint die Reaktion beendet. Im weiteren Verlauf der Reaktion gab es kaum messbare Unterschiede.

Nach Anwendung von Hexadecylamin (HDA) zeigte die GPC die in Abbildung 79 aufgezeigte Molekulargewichtsverteilung.

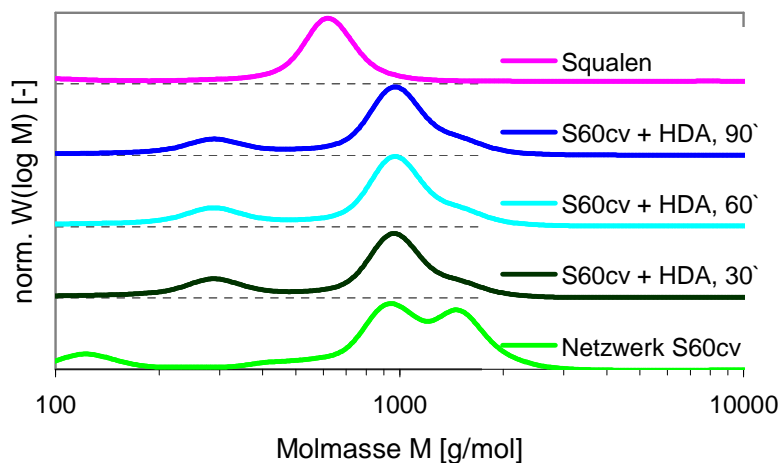


Abbildung 79: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von HDA

Auch hier ist die Reaktion schon nach 30 Minuten beendet. Im weiteren Verlauf ergaben sich keine sichtbaren Unterschiede.

Die Ergebnisse nach Anwendung von Ammoniumthioglykolat (ATG) sind in Abbildung 80 dargestellt.

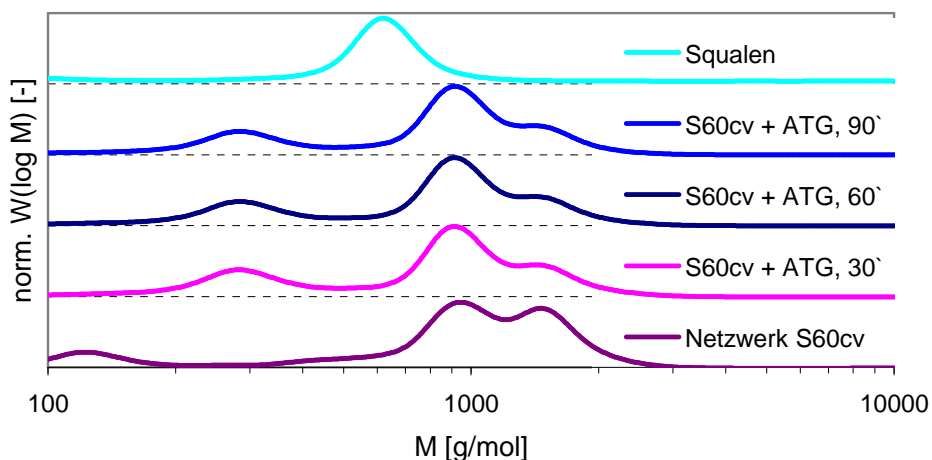


Abbildung 80: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von ATG

Bereits nach 30 Minuten ist die Konzentration des Peaks von 1400 g/mol stark verringert. Danach sind kaum Veränderungen der Molekulargewichtsverteilung detektierbar.

Nach der Anwendung von Cystin wurde das in Abbildung 81 aufgezeigte Schema erhalten.

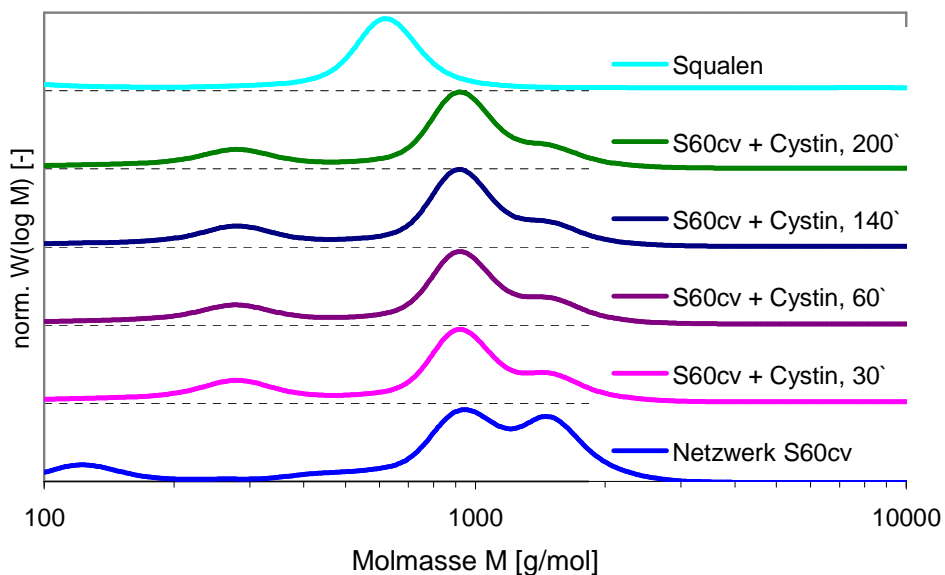


Abbildung 81: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von Cystin

Wie bei den vorhergehenden Versuchen ist die Reaktion bereits nach 30 Minuten nahezu abgeschlossen. Im weiteren Verlauf der Reaktion fanden nur noch geringe Veränderungen der Molekulargewichtsverteilung statt.

Die Ergebnisse nach Anwendung von Acetylcystein (ACC) sind in Abbildung 82 dargestellt.

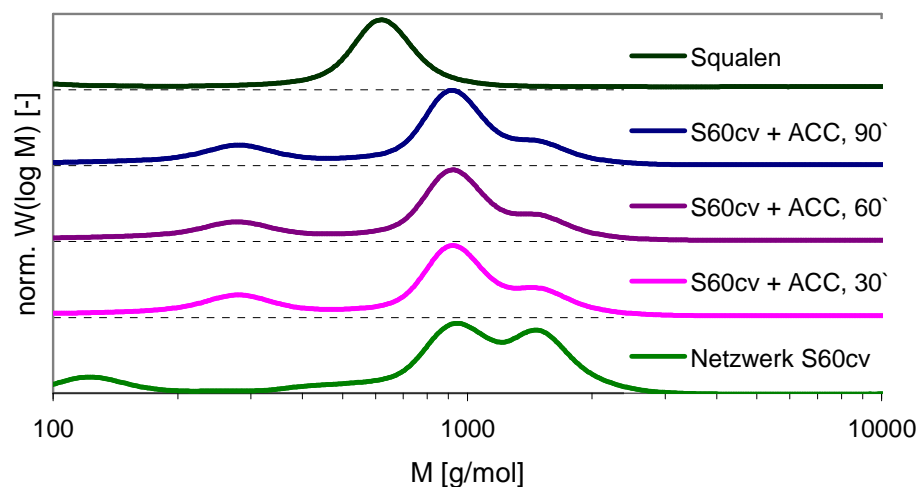


Abbildung 82: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von ACC

30 Minuten Reaktionszeit reichten aus, um die Reaktionswirkung des ACCs zu betrachten. Anschließend konnten nur noch geringe Veränderungen der Molekulargewichtsverteilung gemessen werden.

Nach Anwendung von Cystein zeigte die GPC folgende die in Abbildung 83 dargestellte Molekulargewichtsverteilung.

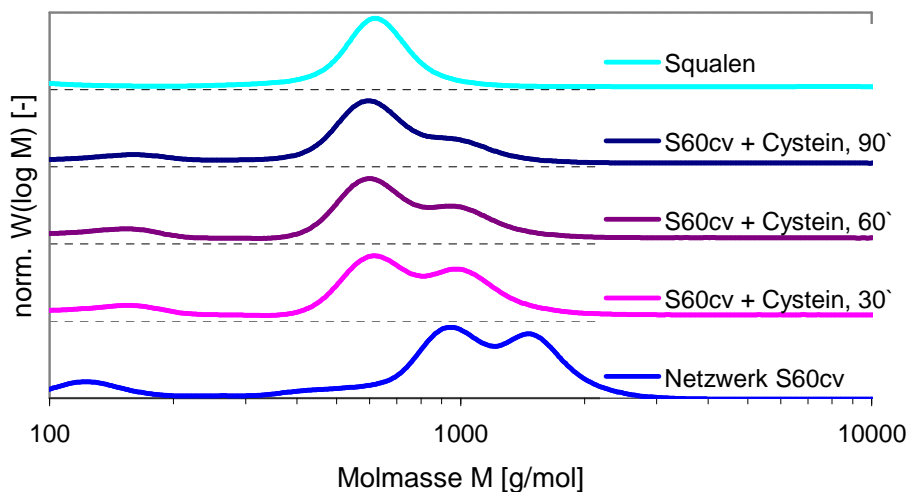


Abbildung 83: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von Cystein

Bei der Verwendung von Cystein ist die Wirkung der Chemikalie stärker als bei den bisher diskutierten Abbauhilfsmitteln. Die Reaktion war hier nach 30 Minuten noch nicht beendet. Nach 90 Minuten Reaktionszeit war das Netzwerk nahezu vollständig abgebaut. Die Molekulargewichtsverteilung nach 90 Minuten Abbau mit Cystein ähnelt der Verteilung des reinen Squalens.

Nach Einsatz von 2-Nitro-DPDS wurden die in Abbildung 84 dargestellten Ergebnisse erhalten.

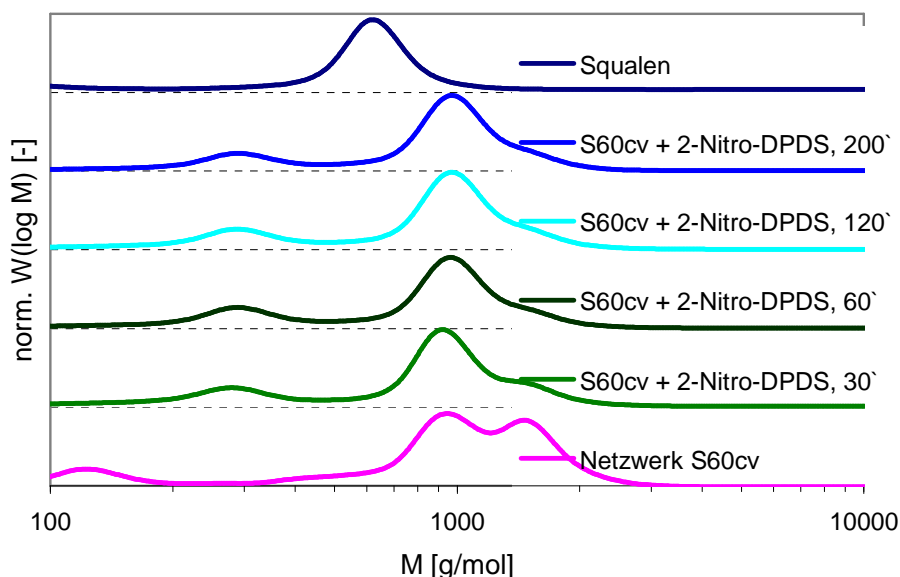


Abbildung 84: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von 2-Nitro-DPDS

Bereits nach 30 Minuten stellte sich eine konstante Molekulargewichtsverteilung ein. Über Schwefelbindungen verknüpfte Dimere lassen sich mit 2-Nitro-DPDS nicht weiter auftrennen.

Anders dagegen zeigten sich nach Anwendung von 4-Nitro-DPDS die in Abbildung 85 dargestellten Molekulargewichtsverteilungen.

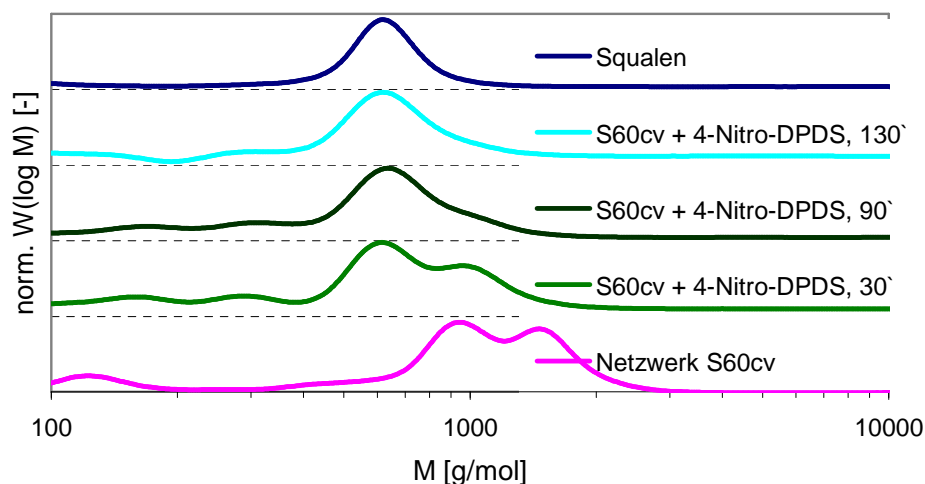


Abbildung 85: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von 4-Nitro-DPDS

Nach 30 Minuten ist die Reaktion hier noch nicht abgeschlossen. Nach 90 Minuten ergeben sich keine weiteren Veränderungen mehr. Die Molekulargewichtsverteilung ist nach 90 Minuten mit der des eingesetzten Squalens vergleichbar. Die Reaktionszeit ist damit ähnlich

wie beim Einsatz von Cystein. Der Abbau mit diesen beiden Chemikalien verläuft effektiv aber dauert mindestens 60 Minuten.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass nach Reaktionszeiten von 30 bis 90 Minuten die Wirkung der Chemikalien und damit der Reaktionsfortschritt abgeschlossen sind. Die effektivsten Chemikalien sind Cystein und 4-Nitro-DPDS. Für diese beiden Reaktionen wurde eine noch genauere Zeitabhängigkeitsbestimmung durchgeführt und ist in Abbildung 86 dargestellt.

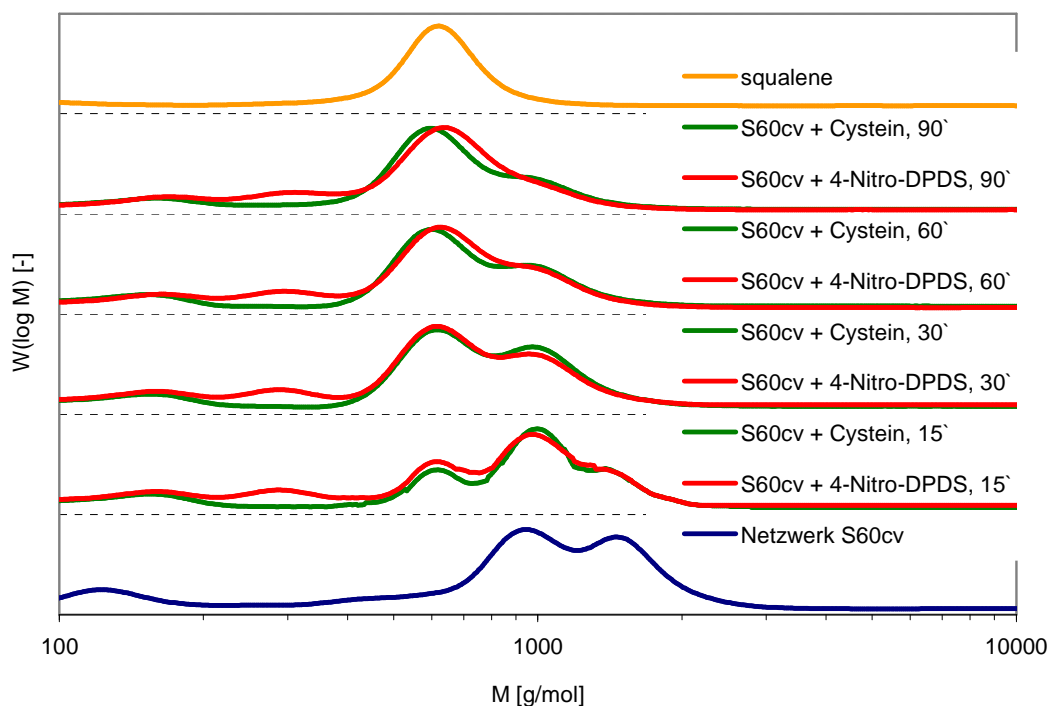


Abbildung 86: Molekulargewichtsverteilung von Squalen, seinem Netzwerk und den zeitabhängigen De-Sulfurierungsprodukten nach Abbau mit 4-Nitro-DPDS und Cystein

Schon nach 15 Minuten war ein deutlicher Abbaueffekt erkennbar. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten fand keine sichtbare Veränderung mehr statt. Des Weiteren konnten mittels Anwendung der HPLC mit UV-Detektion sowie der MS-Kopplung mono-, di- und polysulfidische Bindungen im gebildeten Netzwerk nachgewiesen werden. Beim Abbau der Netzwerke trat eine vorrangige Spaltung poly- und disulfidischer Bindungen hervor. Dies entspricht den Erwartungen wonach die Stabilität monosulfidischer Bindungen - als Bindungsenthalpie in kJ pro mol in Tabelle 4 (Kapitel 4.2) angegeben - am höchsten ist, gefolgt von di- und polysulfidischen Bindungen.

6.4 Ergebnisse, Zusammenfassung

Die Modellversuche zeigen eine gute Methode, die chemische Wirkung der Abbauchemikalien einschätzen zu können. Hervorzuheben sind die Chemikalien DOPS und SDT beim Abbau der Vernetzungsstellen im DMB-Netzwerk sowie Cystein und 4-Nitro-

DPDS zum Abbau des Squalennetzwerks. Die Netzwerke lassen sich auch ohne mechanische Unterstützung abbauen. Die Molmassen der De-Vulkanisationsprodukte zeigen, dass der Netzknotenabbau hier nicht mit einem Molmassenabbau einhergeht und dass Thiole verbleiben, also an den Molekülen noch einzelne Schwefelatome gebunden sind. Die Abbauchemikalien sind weder ganz oder in Bruchstücken an das Polymer addiert. Diese Erkenntnis ist auch für die Anwendung der De-Vulkanisation in der Praxis wichtig, da bereits beim Netzknotenabbau die Basis für die Wiedervernetzungsmöglichkeiten des De-Vulkanisats gelegt wird.

7 Untersuchung der Netzknospaltung an Praxisvulkanisaten im Laborkneter und deren Re-Vulkanisationsergebnisse

7.1 Übersicht

In diesem Kapitel werden bisherige Erkenntnisse aus der Studie der Modellnetzwerke auf Praxisvulkanisate übertragen. Es wurden verschiedene Polymere – darunter auch Blends - mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt vulkanisiert. Die Vulkanisate wurden wie unter 10.3 genauer beschrieben zerkleinert, fraktioniert und mechanisch-thermisch aber ebenso unter Zusatz verschiedener Abbauhilfsmittel im Laborkneter oder im Extruder abgebaut. Abhängig von der Kautschuktype, dem Füllstoff und Füllstoffanteil kam es jeweils zu verschieden stark ausgeprägten "De-Vulkanisationsgraden".

Zur Charakterisierung der De-Vulkanisatproben wurden Viskositätsdaten bestimmt und verglichen. Die De-Vulkanisate wurden erneut mit dem ursprünglichen Vernetzersystem compoundingiert und anschließend im Rheometer die Re-Vulkanisationsdaten ermittelt. Die Mischungen wurden in Anlehnung an die ermittelten Vulkanisationszeiten zu Prüfplatten re-vulkanisiert und physikalisch bezüglich Härte und Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften charakterisiert. Abbildung 87 zeigt das Schema der im Laborkneter hergestellten Mischungen (Rezepturen im Tabellenanhang) und Vulkanisate, sowie der anschließenden De-Vulkanisationsversuche mit Re-Vulkanisatherstellung. Als Vernetzersystem der Mischungen dienten Schwefel und der Sulfenamidbeschleuniger CBS, sowie in einigen Versuchen Dicumylperoxid, um beim Abbau einen Vergleich der Abbaufähigkeit schwefel- und peroxidisch vernetzter Vulkanisate ermitteln zu können. Sofern selektiv Schwefelnetzknoten abgebaut würden, hätte der Abbau eines peroxidisch vernetzten Vulkanisats keinen Erfolg.

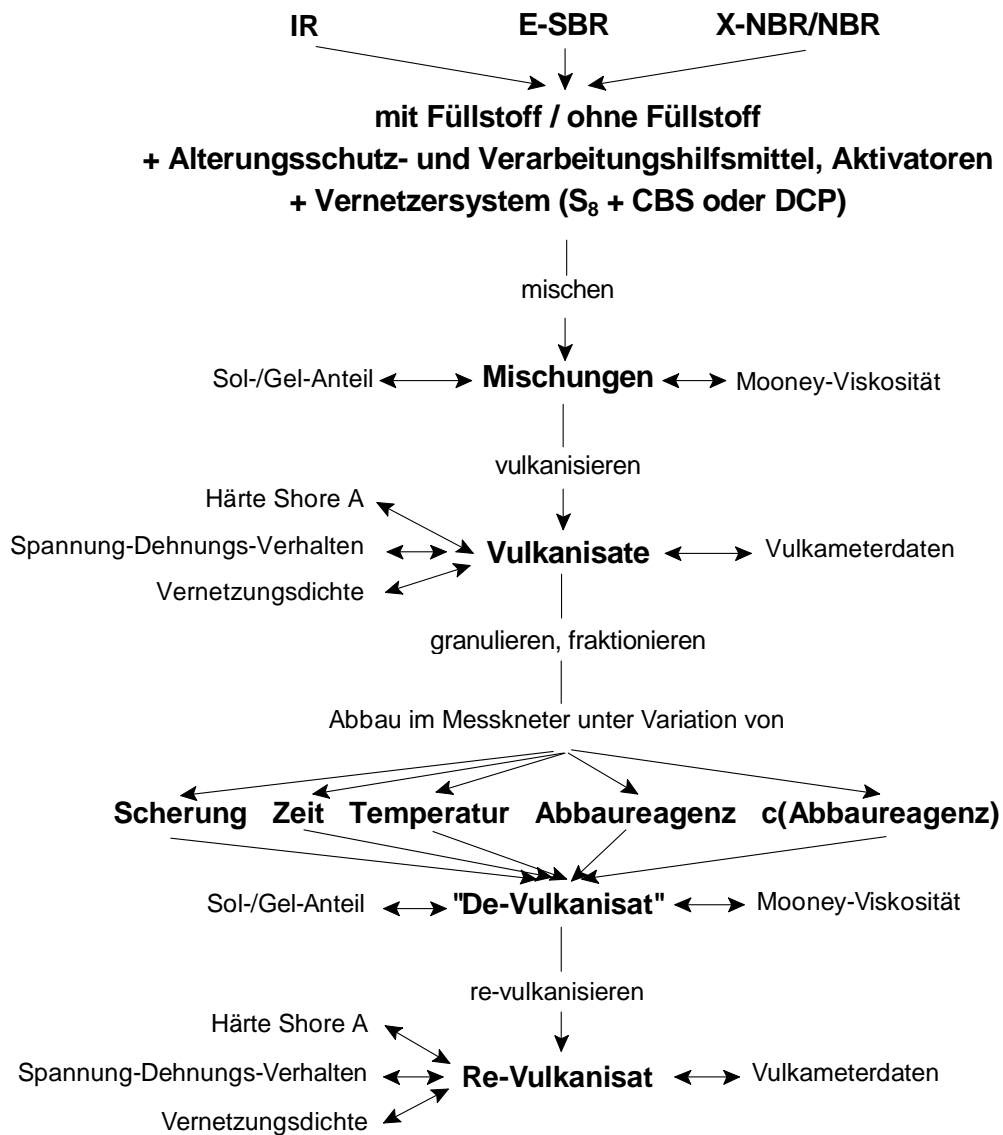


Abbildung 87: Ablaufschema der im Laborkneteter durchgeführten De-Vulkanisationsversuche

7.2 Eigenschaften der Frischmischungen, Vulkameterdaten und physikalischen Eigenschaften

Die in den Tabellen 32-39 (Tabellenanhang) aufgeführten Mischungen wurden anhand der Homogenität, der Mooney-Viskosität und für ausgewählte Systeme des Sol-Gel-Anteils charakterisiert. Die angegebenen Tabellen beinhalten sowohl die Rezepturen als auch die Ergebnisse dieser Materialuntersuchungen. Die darin aufgeführten Daten zur Charakterisierung der Ausgangsmischungen dienen jeweils als Benchmark für die Abbauprodukte. Um Abbautendenzen besser ausmachen zu können, sind die im Folgenden diskutierten

Ergebnisse teilweise ohne Angabe von Zahlenwerten aber mit dem Zielwert der Frischmischung dargestellt.

7.3 Ergebnisse der Parameterstudie der De-Vulkanisation im Messknetner

Für die Parameterstudie der De-Vulkanisation im Messknetner dienten Polyisoprenvulkanisate als Ausgangsmaterial. Es wurden einzelne Parameter wie Temperatur oder Messknetnerfüllgrad variiert und entsprechend optimiert. Die folgenden Unterpunkte zeigen die Ergebnisse dieser Parameterstudie. Für nachstehende Versuche wurden die Parameter als Richtwerte angesehen und in Abhängigkeit von den Vulkanisateigenschaften unterschiedlicher Polymere teilweise nachreguliert.

7.3.1 Partikelgröße des Vulkanisats

Cryogemahltes Polyisoprenvulkanisat wurde mittels einer Siebvorrichtung in drei Fraktionen unterschiedlicher Korngröße aufgeteilt. Die Fraktionen wurden unter Variation der Temperatur (140 – 170 °C) mit einem Mischerfüllgrad von 80 % und einer Drehzahl von 100 U/min im Messknetner über eine Dauer von 30 Minuten abgebaut. Abbildung 88 zeigt den von der Abbautemperatur abhängigen Einfluss der Partikelgröße des Gummigranulats auf die Mooney-Viskosität:

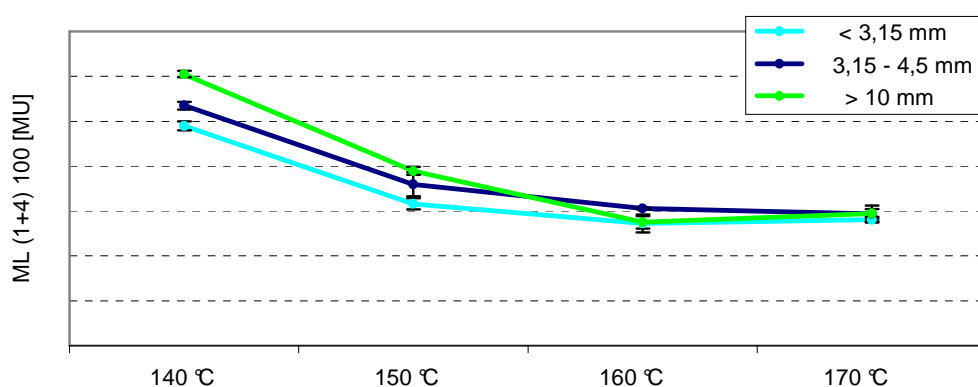


Abbildung 88: Einfluss der Partikelgröße des IR-Vulkanisats und der Temperatur auf den De-Vulkanisationserfolg; Darstellung der Mooney-Viskositäten nach dem Abbau

Je kleiner das Granulat und je höher die Temperatur, desto niedriger die gemessene Mooney-Viskosität. Bei Temperaturen oberhalb 150 °C verringerte sich der Einfluss der Partikelgröße, so dass die Fraktionierung ab 160 °C keinen Effektivitätsunterschied mehr bewirkte. Der Temperatureinfluss überwiegt hier den Korngrößeneinfluss. Aus rein praktischen Gründen wurde für alle folgenden Abbauversuche Granulat kleiner als 10 mm verwendet.

7.3.2 Füllgrad des Innenmischers

Polyisoprenvulkanisatgranulat einer Korngröße ≤ 10 mm wurde unter Variation des Messknetnerfüllgrads (62 – 90 %) und der Abbautemperatur (140 - 200 °C) mit einer Drehzahl

von 100 U/min im Messkneteter über eine Dauer von 30 Minuten abgebaut. Abbildung 89 zeigt die gemessenen Mooney-Viskositäten im Vergleich:

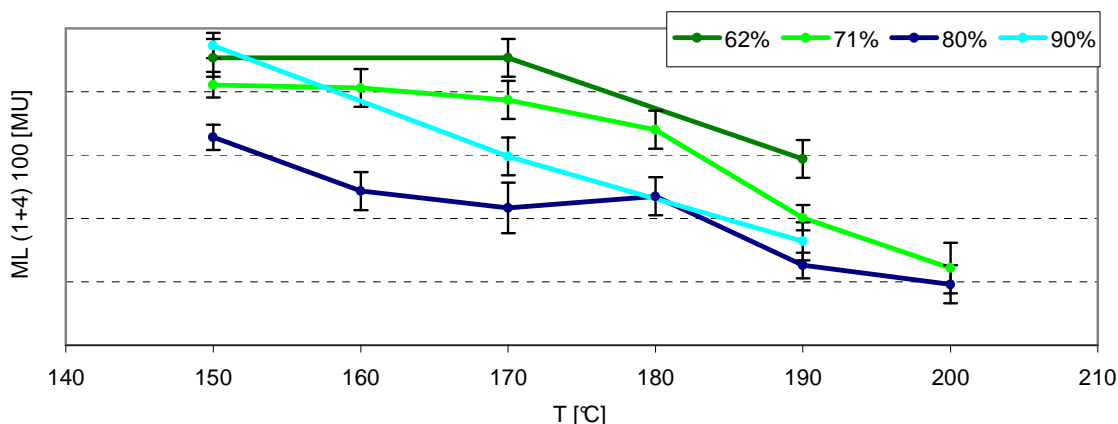


Abbildung 89: Darstellung der Mooney-Viskositäten nach dem Abbau eines IR-Vulkanisats bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Füllgraden des Messkneteters

Bei einem Füllgrad < 80 % ist die Durchmischung und die Wandberührung des Vulkanisats im Mischer nicht ausreichend genug; Scherung und Wärmeübertragung finden nicht optimal statt. Bei einem Füllgrad > 80 % wird das Befüllen schwierig, außerdem werden überfüllte Bereiche des Mixers, z.B. der Stempelschacht, wenig oder gar nicht durchmischt, so dass die De-Vulkanisationschemikalien nicht in alle Bereiche vordringen könnten. Die beste Homogenität und eine im Zielbereich der Ausgangsmischung liegende Mooney-Viskosität auch bei Temperaturen um 150 °C zeigten sich bei einem Mischerfüllgrad von 80 %. Für alle folgenden Abbauersuche wurde entsprechend ein 80 %-iger Füllgrad gewählt.

7.3.3 Abbauzzeit

Polyisoprenvulkanisatgranulat einer Korngröße ≤ 10 mm wurde unter Variation der Temperatur (150 – 170 °C) bei einem Mischer-Füllgrad von 80 % mit einer Drehzahl von 100 U/min im Messkneteter über eine Dauer von 30 Minuten abgebaut. Abbildung 90 zeigt den Einfluss der Abbauzzeit auf die Mooney-Viskosität der De-Vulkanisate, die nach unterschiedlichen Zeiten entnommen wurden:

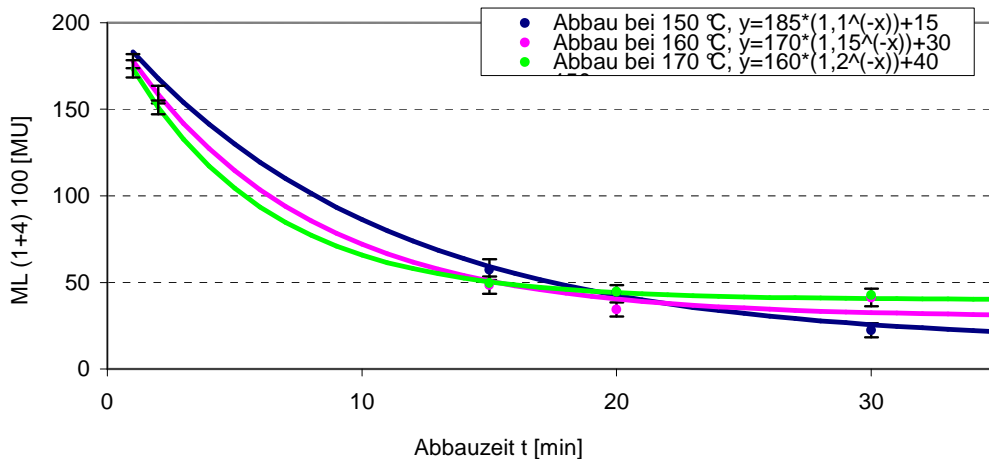


Abbildung 90: Einfluss der Abbauzeit bei drei verschiedenen Temperaturen auf den De-Vulkanisationserfolg; dargestellt als Mooney-Viskositäten nach dem Abbau

Die Mooney-Viskosität sinkt wie durch die Kurvenverläufe angedeutet exponentiell mit längerer Abbauzeit. Der Effekt ist bei niedrigeren Temperaturen stärker zu sehen als bei höheren. Der Temperatureinfluss überwiegt dann gegenüber dem Einfluss der Zeit. Als Vergleich zeigt die folgende Grafik (Abbildung 91) das aufgenommene Drehmoment während eines Versuchs bei 150 °C im Haake Kneiter.

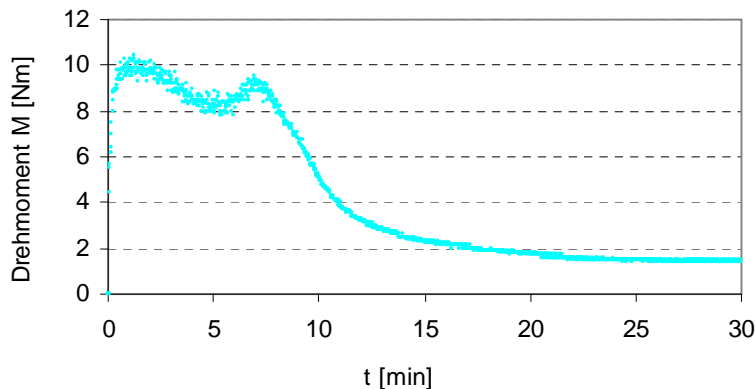


Abbildung 91: Darstellung des Drehmomentverlaufs während des Abbaus über 30 Minuten

Gleich zu Beginn steigt das Drehmoment stark an. Ein weniger diffuser Kurvenverlauf beginnt nach ca. 7 Minuten. Die Mischung wird homogener und das Drehmoment sinkt exponentiell. Nach 15 oder 20 Minuten ergeben sich kaum noch Veränderungen bei Messung der Mooney-Viskosität und in der Darstellung des Drehmomentverlaufs. Es sind allerdings noch Inhomogenitäten im De-Vulkanisat sichtbar, die sich bei der Viskositätsmessung in einem „wackelnden“ Verlauf zeigen; in der De-Vulkanisatmatrix liegen demnach nicht abgebaute Vulkanisatpartikel vor. Solche nicht abgebauten Vulkanisatstückchen ließen sich sofern ohne Füllstoff gearbeitet wurde, durch verschieden farbige Musterungen nach der Re-Vulkanisation im dünnen Auslauf der hergestellten Platten nachweisen. Auf den Fotos in Abbildung 92 wird deutlich, dass zwischen zwei Phasen unterschieden werden konnte. Bei den verteilten Flecken handelt es sich um einen Anteil nicht abgebauter Vulkanisatpartikel, die nach der Re-Vulkanisation quasi doppelt vulkanisiert waren.

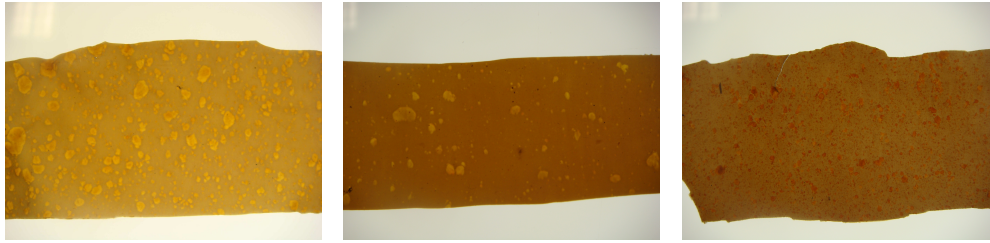


Abbildung 92: Phasenunterschiede im dünnen Auslauf einiger Re-Vulkanisate

Um diese nicht abgebauten Bereiche und damit verbundene Sollbruchstellen im Re-Vulkanisat zu vermeiden, wurden die De-Vulkanisationsversuche, über einen längeren Zeitraum als durch die Datenanalyse ermittelt, durchgeführt. Wie in der Darstellung des Drehmomentverlaufs während des Abbaus und bei der nach verschiedenen Zeiten durchgeführten Viskositätsmessung zu erkennen war, stellt sich nach ca. 25 Minuten ein Gleichgewicht ein. Geringe Zeitunterschiede haben dann nur noch wenig Einfluss – Ergebnisse sind leicht reproduzierbar. Weitere Versuche werden daher über eine Dauer von 30 Minuten durchgeführt.

7.3.4 Scherkraft

Polyisoprenvulkanisatgranulat einer Korngröße ≤ 10 mm wurde unter Variation der Scherrate (33 – 150 U/min) bei zwei verschiedenen Temperaturen bei einem Messkneterfüllgrad von 80 % im Messkneter über eine Dauer von 30 Minuten abgebaut. Abbildung 93 zeigt den Einfluss der Abbauzeit auf die Mooney-Viskosität der De-Vulkanisate.

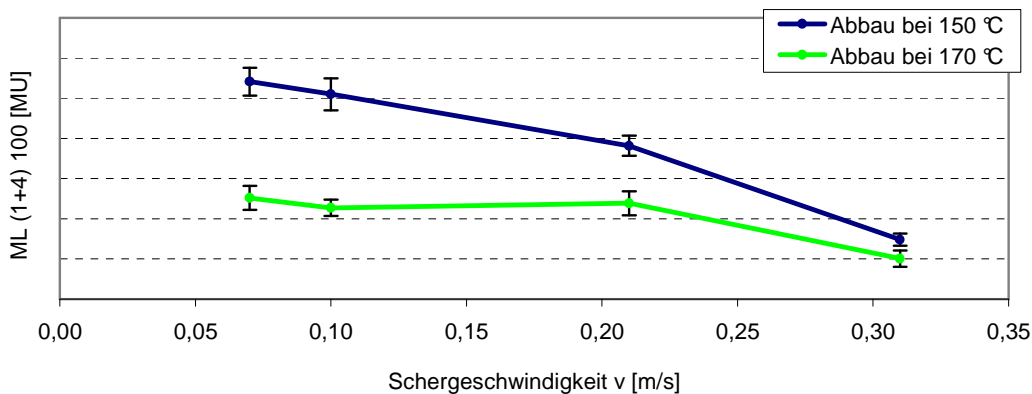


Abbildung 93: Einfluss der Scherrate auf den De-Vulkanisationserfolg; Darstellung der Mooney-Viskositäten nach dem Abbau

Mit höherer Scherrate sinkt die Mooney-Viskosität, wobei die Effektivitätssteigerung mit Erhöhung der Abbautemperatur sinkt. Auch hier ist der Effekt wieder größer bei niedrigerer Abbautemperatur. Bei 170 °C überwiegt der Temperatur einfluss den Scherrateneinfluss. Der Zielbereich der Mooney-Viskosität wird mit einer Schergeschwindigkeit von 0,21 m/s also einer Scherrate von 100 U/min erreicht.

7.3.5 Abbauezeit und Scherkraft im Vergleich

Um den Einfluss der Scherkräfte differenziert auf die Abbauezeit oder Scherrate zurückführen zu können, wurde Polyisoprenvulkanisatgranulat einer Korngröße ≤ 10 mm unter Variation der Scherrate bei zwei verschiedenen Temperaturen und einem Messkneterefüllgrad von 80 % abgebaut. Zusätzlich wurde die Abbauezeit angepasst, so dass sich die Gesamtanzahl der Umdrehungen nicht änderte. Abbildung 94 zeigt die Auswirkungen aus Erhöhung der Scherrate und Verringerung der Abbauezeit auf die Mooney-Viskosität:

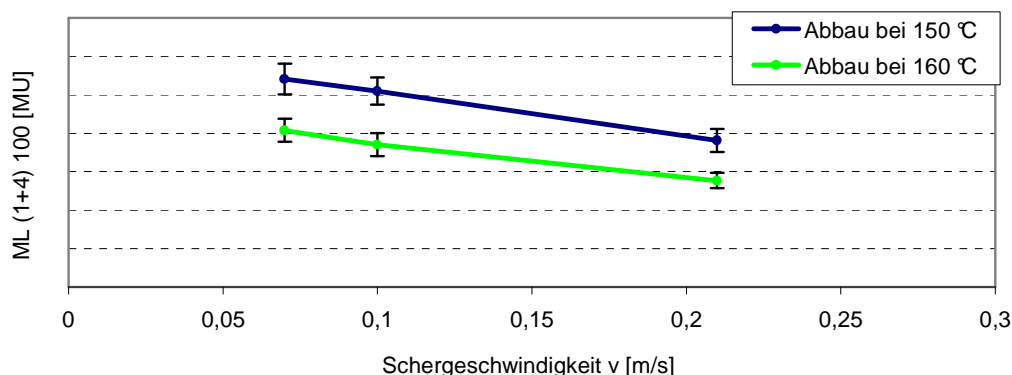


Abbildung 94: Einfluss der Abbauezeit und Scherrate auf den De-Vulkanisationserfolg; Darstellung der Mooney-Viskositäten nach dem Abbau

Eine Erhöhung der Scherrate hat, wie in Abbildung 94 bereits gezeigt, einen verstärkten Abbau des Vulkanisats zur Folge; die Mooney-Viskosität sinkt. Eine Verringerung der Abbauezeit hat zwar eine geringere Abbaueffektivität zur Folge, kann aber wie aus diesem Experiment ableitbar und in Abbildung 94 dargestellt, eine Erhöhung der Scherrate nicht aufwiegen. Bei gleicher Gesamtumdrehungszahl der Rotoren bei allen drei Messpunkten (3000 U) ist ein Absinken der Mooney-Viskosität die Folge erhöhter Schergeschwindigkeit. Als optimal bestätigte sich hier die Kombination aus 30 Minuten Abbauezeit bei einer Scherrate von 100 U/min (0,21 m/s). Alle folgenden Abbaueversuche wurden unter Beibehaltung dieser Parameter durchgeführt.

7.3.6 Regeneration im Anschluss an die Abbaureaktion bei 150 °C

Polyisoprenvulkanisatgranulat einer Korngröße ≤ 10 mm wurde bei 150 °C mit einer Drehzahl von 100 U/min bei einem Messkneterefüllgrad von 80 % im Messkneteter über eine Dauer von 30 Minuten abgebaut und anschließend unterschiedlich lange im Kneteter belassen. Abbildung 95 zeigt den Einfluss der Verweilzeit im Anschluss an die De-Vulkanisation auf die Mooney-Viskosität der De-Vulkanisate:

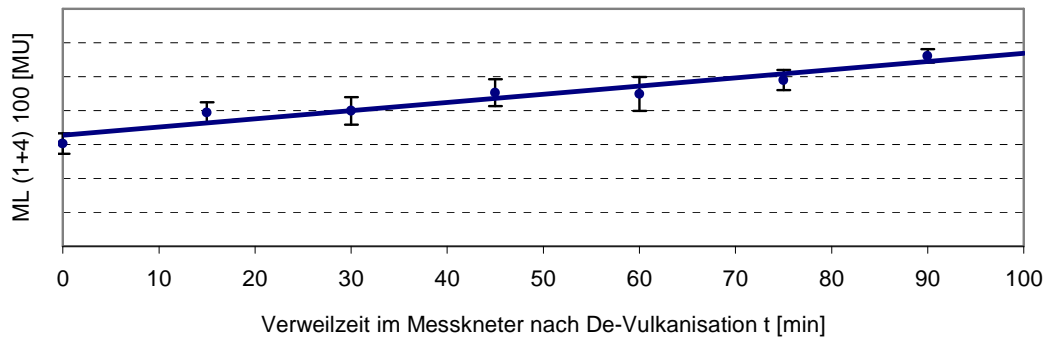


Abbildung 95: Einfluss der im Anschluss an die Abbaureaktion gewählten Verweilzeit des De-Vulkanisats bei 150 °C auf deren Mooney-Viskosität

Das De-Vulkanisat regeneriert im Anschluss an die Abbaureaktionen bei gleich bleibend hoher Temperatur im Messknetner. Gespaltene Ketten verbinden sich erneut; die Mooney-Viskosität steigt. In allen Folgeversuchen wurde nach den De-Vulkanisationsversuchen das De-Vulkanisat ohne zusätzliche Verweilzeit dem Mischer entnommen und zur Sicherstellung einer durchweg niedrigeren Temperatur zu einem Fell gewalzt.

7.3.7 Regeneration im Anschluss an die Abbaureaktion bei RT

Verschiedene Vulkanisate wurden direkt nach der De-Vulkanisation auf deren Mooney-Viskosität getestet. 2 h später sowie 72 h später wurde die Viskosität erneut geprüft. So konnte festgestellt werden, ob auch bei RT eine Regeneration der gespaltener Ketten wie bei 150 °C im Messknetner stattfindet. Da mit einem Anstieg der Viskositäten durch die Lagerung und eine mögliche Rekombination zuvor gespaltener Ketten gerechnet wurde, wurde als Vergleich unter gleichen Bedingungen der Radikalfänger Tetrakis-methylene-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxycinnamate)-methane (R1) zum Ende der Abbaureaktionen zugesetzt. Abbildung 96 zeigt Messergebnisse dieser Versuchsreihe.

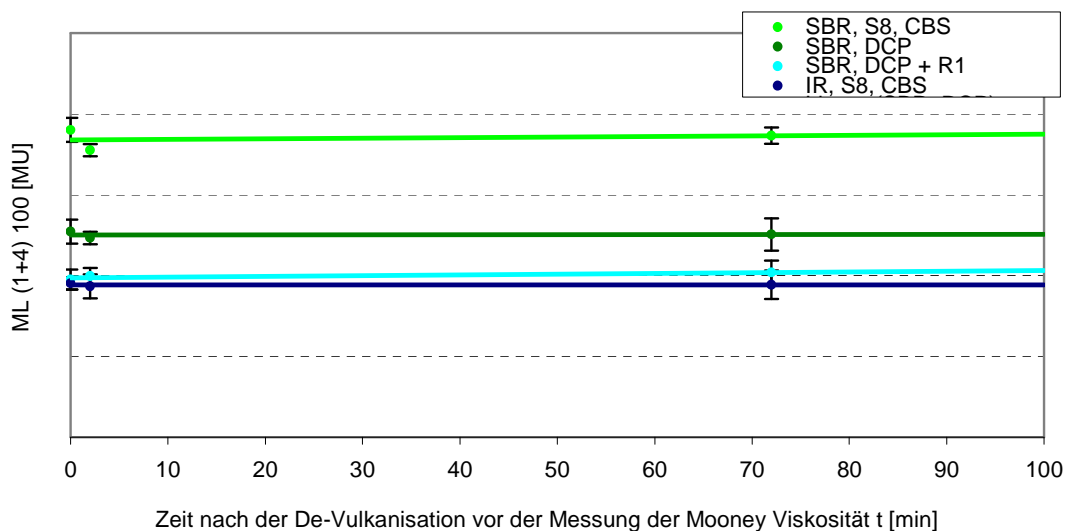


Abbildung 96: Einfluss der im Anschluss an die Abbaureaktion gewählten Verweilzeit des De-Vulkanisats bei RT auf deren Mooney-Viskosität

Die in der Grafik dargestellten Ausgleichsgeraden zeigen, dass es nach Abschluss der De-Vulkanisation und Verweilzeit bei RT unabhängig vom Polymer, der Vernetzung und dem Einsatz von Radikalfängern (R1) kaum Veränderungen des Materials innerhalb der nächsten 72 h gab. Eine Weiterverarbeitung kann demnach auch problemlos ohne Einsatz von Radikalfängern erst drei Tagen nach der Abbaureaktion erfolgen, sofern die De-Vulkanisate bei RT gelagert werden.

7.3.8 Versuche zum Molmasse schonenden Abbau

Um neben der gemessenen Mooney-Viskosität nach der De-Vulkanisation eine Vorstellung zu bekommen, wie stark ein Vulkanisat abgebaut wurde, wurde der in THF lösliche Anteil bestimmt. Dieser sogenannte Sol-Anteil sollte bei einer Frischmischung bei annähernd 100 % liegen. Der Sol-Anteil der De-Vulkanisate lag nur bei ca. 10 %. Mittels GPC-Analyse konnte die Molekulargewichtsverteilung des Sol-Anteils eines De-Vulkanisats mit dem seiner Frischmischung verglichen werden. Abbildung 97 zeigt das bei der Analyse erhaltene GPC-Spektrum.

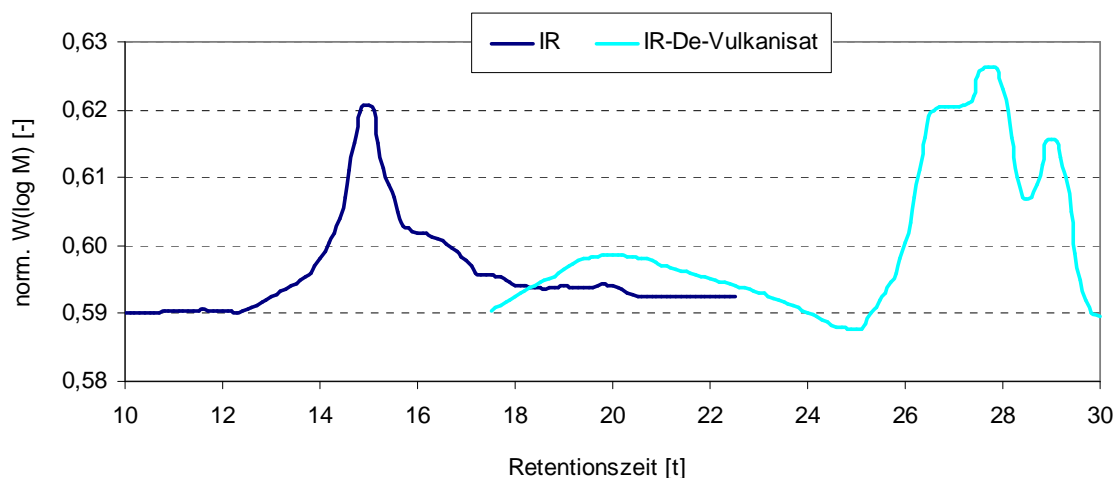


Abbildung 97: GPC-Spektren der Sol-Anteile des eingesetzten Polyisopren und des IR-De-Vulkanisats

Nach der im experimentellen Teil beschriebenen Kalibrierung mit einem Polystyrol-Standard kann das aufgenommene GPC-Spektrum in eine Molekulargewichtsverteilung der beiden Proben umgerechnet werden und ist in Abbildung 98 dargestellt. Die Molekulargewichtsverteilung des Isoprenkautschuks zeigt die typische hochmolekulare Verteilung ähnlich einer glockenförmigen Normalverteilung. Im Gegensatz dazu liegen nach der De-Vulkanisation verschieden große Anteile vor, die keiner Normalverteilung gleichen. Insgesamt werden niedrigere Molekulargewichte verzeichnet; das Rückgrat des Polymers ist in Spaltprodukte zerteilt.

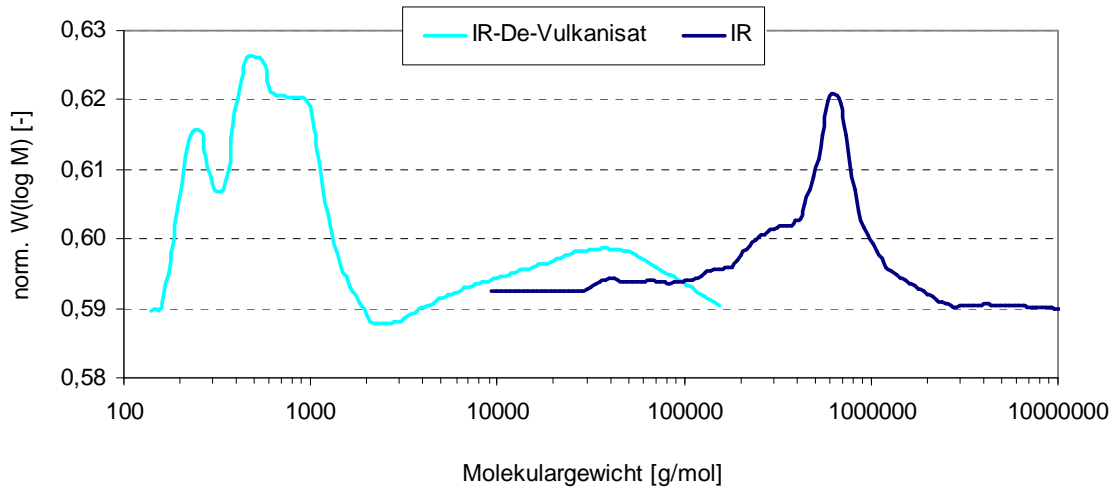


Abbildung 98: Molekulargewichtsverteilung der Sol-Anteile des eingesetzten Polyisopren und des IR-De-Vulkanisats

Um einen schonenderen Abbau im Messkneteter zu erproben, wurden intermittierende Versuche, d.h. mit kleinen Pausen zur Relaxation des Kohlenstoffnetzwerks und progressive Versuche, also mit sich stufenweise steigernder Rotationsgeschwindigkeit durchgeführt. Nach dem Drehmomentverlauf zu urteilen, gab es bei dem intermittierenden Verlauf tatsächlich Phasen, in denen sich das Abbauzwischenprodukt erholte und Rekombinationen stattfanden. Kurz nach erneutem Starten der Rotoren wurde wieder das sich vor der Pause eingestellte Drehmoment erreicht. Als Produkte wurden ähnlich inhomogene De-Vulkanisate erhalten wie nach dem gleichmäßigen Abbau im Messkneteter. Abbildung 99 und Abbildung 100 zeigen den von der Scherung abhängigen Drehmomentverlauf während des Abbaus im Messkneteter.

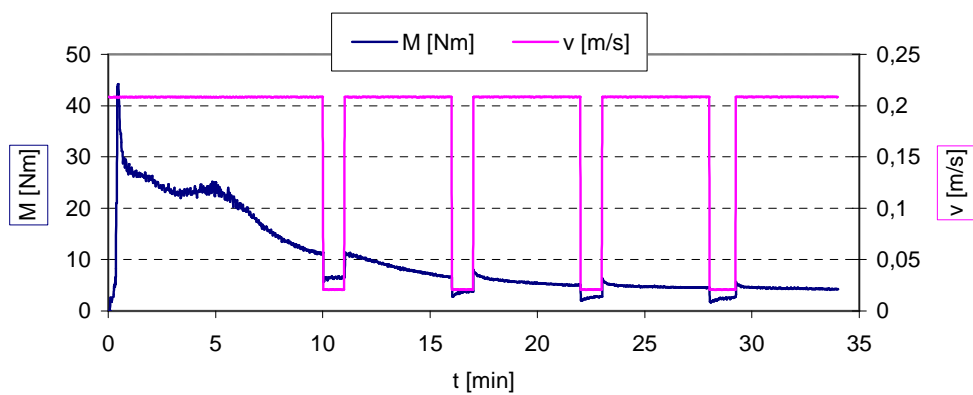


Abbildung 99: Drehmomentverlauf in Abhängigkeit von der Scherung beim intermittierenden Verlauf

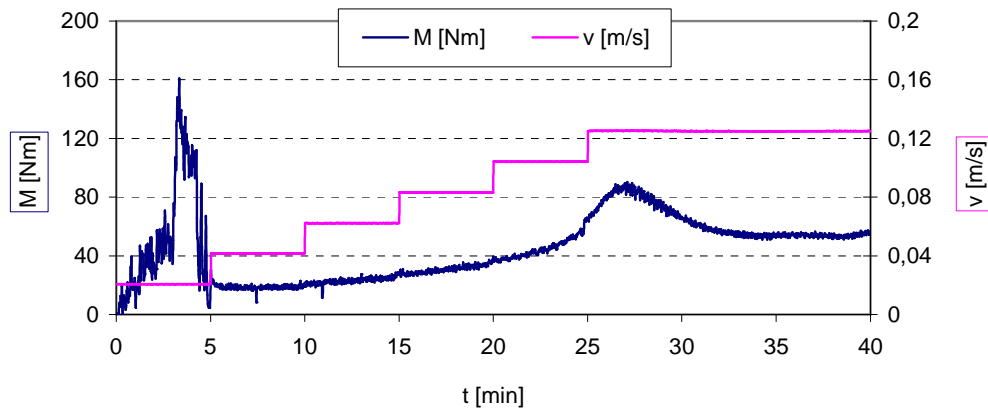


Abbildung 100: Drehmomentverlauf in Abhängigkeit von der Scherung beim progressiven Verlauf

Die mittels GPC ermittelte Molekulargewichtsverteilung des löslichen, also abgebauten Anteils, zeigte ebenso nach diesen schonenden Versuchen keine Normalverteilung, die der des eingesetzten Polymers glich. Es wurden wie bei dem Abbau mit kontinuierlich gleich hohem Drehmoment verschieden große Anteile an Polymerspaltprodukten vergleichsweise geringer Molmassen nachgewiesen. Das gewünschte Ergebnis eines schonenderen Abbaus wurde damit nicht erreicht.

Als weiterer Versuch wurden einzelne Vulkanisatplatten mit dem Abbauhilfsmittel DPDS bestreut und im Wärmeschrank oberhalb der Schmelztemperatur des DPDS bei 80 °C eine Stunde gelagert, so dass die Abbauchemikalie geschmolzen war und in das Vulkanisat vor dem eigentlichen Abbauersuch eindiffundieren konnte. Die Abbauprodukte wiesen bei gleichen Abbaubedingungen homogenere Strukturen und einen verstärkten Abbau, messbar durch niedrigere Mooney-Viskositäten auf. Der Abbau der vorbehandelten Platten erfolge schneller, allerdings mit einem ähnlichen einhergehenden Molmassenabbau wie beim längeren Abbau von unbehandelten Platten. Qualitativ ist kein Vorteil erzielbar allerdings kann die gleiche Abbauintensität von im Wärmeschrank vorbehandelter Vulkanisate im Innenmischer schneller erreicht werden.

Es bleibt festzustellen, dass bei dem durchgeführten thermischen und unter mechanischem Einfluss hervorgerufenen Vulkanisatabbau davon auszugehen ist, dass dieser nicht selektiv auf die Vernetzungsstellen wirkt, sondern auch mit erheblicher Schädigung des Polymers einhergeht.

7.3.9 Konzentration der De-Vulkanisationschemikalien

Polyisoprenvulkanisatgranulat einer Korngröße ≤ 10 mm wurde mit einer Scherrate von 100 U/min bei verschiedenen Temperaturen (140 – 170 °C) und einem Messkneterfüllgrad von 80 % im Messkneter über eine Dauer von 30 Minuten mit verschiedenen hohen Konzentrationen des Abbauhilfsmittels DPDS abgebaut. Abbildung 101 zeigt den Einfluss der Konzentration des Abbauhilfsmittels DPDS auf die Mooney-Viskosität der De-Vulkanisate und den Vergleich zu dem rötlich gekennzeichneten Zielbereich der Frischmischung.

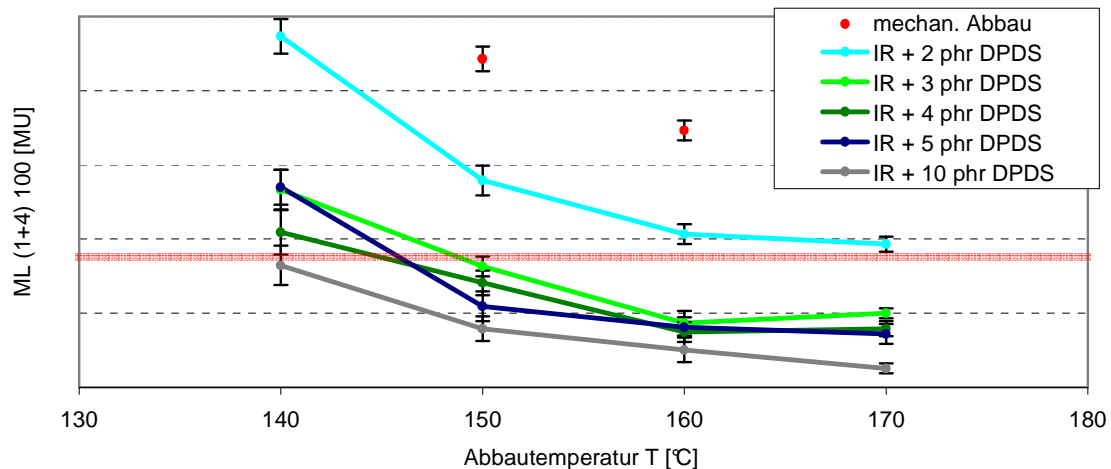


Abbildung 101: Darstellung der Mooney-Viskositäten der De-Vulkanisate nach dem Abbau mit DPDS in unterschiedlichen Konzentrationen

Eine Erhöhung der Temperatur hatte wie auch die Erhöhung der Konzentration des Abbauhilfsmittels DPDS eine Verringerung der gemessenen Mooney-Viskositäten und damit eine Steigerung des De-Vulkanisationserfolgs zur Folge. Offensichtlich zeigt sich hier der Unterschied zwischen dem rein mechanischen Abbau (rot) und dem mechanisch-chemischen Abbau unabhängig vom Zahlenwert der Mooney-Viskosität. Allein die Zugabe von 2 phr DPDS erhöhte den Abbauerfolg um 30 %. Dies bestätigt auch die Ergebnisse der Untersuchungen an niedermolekularen Modellnetzwerken.

7.3.10 Prozesstemperatur

Abbauteemperaturen von 150 oder 160 °C stellten sich als optimal dar und wurden so übernommen.

7.3.11 Zusammenfassung der Parameterstudie

Durch Variation einzelner Parameter bei den De-Vulkanisationsversuchen im Messknetler wurden diese optimiert. Im Folgenden sind die Ergebnisse zusammengefasst dargestellt:

- Partikelgröße: $s < 10$ mm
- Mischerfüllgrad: MFG = 80 %
- Abbauzeit: $t = 30$ min
- Scherrate: SR = 100 U/min, Rotationsgeschwindigkeit: $v_{\text{Rot}} = 0,21$ m/s
- Regeneration bei 150 °C: $t_{\text{R}} = 0$ min
- Lagerungszeit bei RT bis zu 72 h
- kontinuierlich gleichbleibend hohe Scherung während der Abbaureaktion
- Konzentration des Abbaureagens: $c(150\text{ °C}) = 5$ phr , $c(160\text{ °C}) = 3$ phr
- Prozesstemperatur: $T = 150\text{-}160$ °C

Diese angegebenen Daten wurden bei sämtlichen nachfolgenden Abbauversuchen als Ausgangsparameter gewählt. Je nach Polymer, Füllstoff und Vernetzungsgrad wurden die Einstellungen nachreguliert und angegeben.

7.4 Ergebnisse der polymerabhängigen De-Vulkanisationsversuche im Messknetter

7.4.1 Einleitung

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Abbauprobungen im Messknetter nach Polymeren geordnet dargestellt. Alle Abbauprobungen wurden - wenn nicht gesondert darauf hingewiesen wird - unter den zuvor optimierten Bedingungen durchgeführt. Die einzelnen Mischungen wurden mit den Rezepturen wie in den Tabellen 32-39 (Tabellenanhang) dargestellt - schwefel- und peroxidisch vernetzt - gefüllt und ungefüllt - hergestellt. Von großem Interesse war die Antwort auf die Frage, welche Auswirkungen der Füllstoff auf den Netzwerkabbau haben würde. Möglicherweise gibt es ab einem bestimmten Anteil an Ruß starke Bound Rubber Wechselwirkungen, die den Abbau behindern. Weiterhin sollte der Vergleich mit peroxidisch vernetzten Vulkanisaten zeigen, ob das Absinken der Mooney-Viskosität beim Abbau sulfidisch vernetzter Polymere tatsächlich auf die Spaltung von Schwefelbindungen im Netzwerk zurückzuführen ist oder ob rein statistisch Bindungen gespalten wurden.

7.4.2 IR

Die verschiedenen De-Vulkanisationschemikalien wurden auf deren Wirkungseffektivität getestet. Dazu wurde zerkleinertes, schwefelvernetztes, ungefülltes IR-Vulkanisat (V1a) im Messknetter vorgelegt und die jeweilige Abbauchemie zugesetzt. Abbildung 102 zeigt die Mooney-Viskositäten der De-Vulkanisate. Als Vergleich für die Effektivität der Chemikalien dient die Mooney-Viskosität der IR-Mischung M1a (Zielbereich = 53 MU) und als roter Balken die Viskosität des De-Vulkanisats nach dem rein mechanischen Abbau:

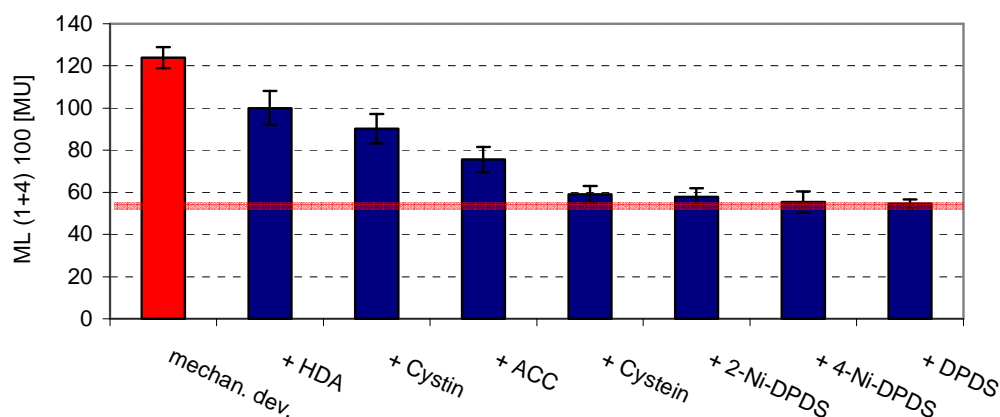


Abbildung 102: In MU angegebene Wirkungseffektivitäten einiger Abbauhilfsmittel nach De-Vulkanisation des schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisats V1a

Nach dem rein mechanischen Abbau des V1a wurde eine Mooney-Viskosität von 123 MU gemessen. Das De-Vulkanisat enthielt noch nicht abgebaute Vulkanisatstücke und wies keine plastische Masse auf. Der Zusatz von Cystein und HDA zeigte kaum Unterschied und damit auch keine De-Vulkanisationswirkung. Beim Einsatz von ACC, Cystein und DPDS lag die Mooney-Viskosität im Zielbereich des Abbaus. Die Wirkung von Cystein war noch stärker als die des ACC. Damit bewirkt die Acetylierung wie auch bei den Modellversuchen im Autoklaven eher eine sterische Hinderung als eine elektronische Aktivierung. 2- und 4-Nitro-DPDS zeigten eine vergleichbar hohe Effizienz wie Cystein und DPDS. Hierbei ist die

sulfidische Bindung im Abbaureagenz durch die Nitro-Substituenten an den Phenol-Ringen aktiviert. Eine homolytische Spaltung des Disulfids kann schneller erfolgen und die De-Vulkanisation damit optimieren. Die großen Nitro-Gruppen bewirken aber sogleich eine sterische Hinderung. So heben sich elektronische und sterische Aspekte auf.

Mit den Chemikalien Cystein, 2-Ni-DPDS, 4-Ni-DPDS und DPDS war es möglich die Mischungsviskosität zu erreichen. So wurde ein mittels Mooney-Viskosität bewerteter Abbauerfolg erzielt.

Ergänzend zeigt Abbildung 103 die Ergebnisse der GPC-Analysen der De-Vulkanisate. Die Molmassenverteilung wurde von dem in THF löslichen Anteil ermittelt.

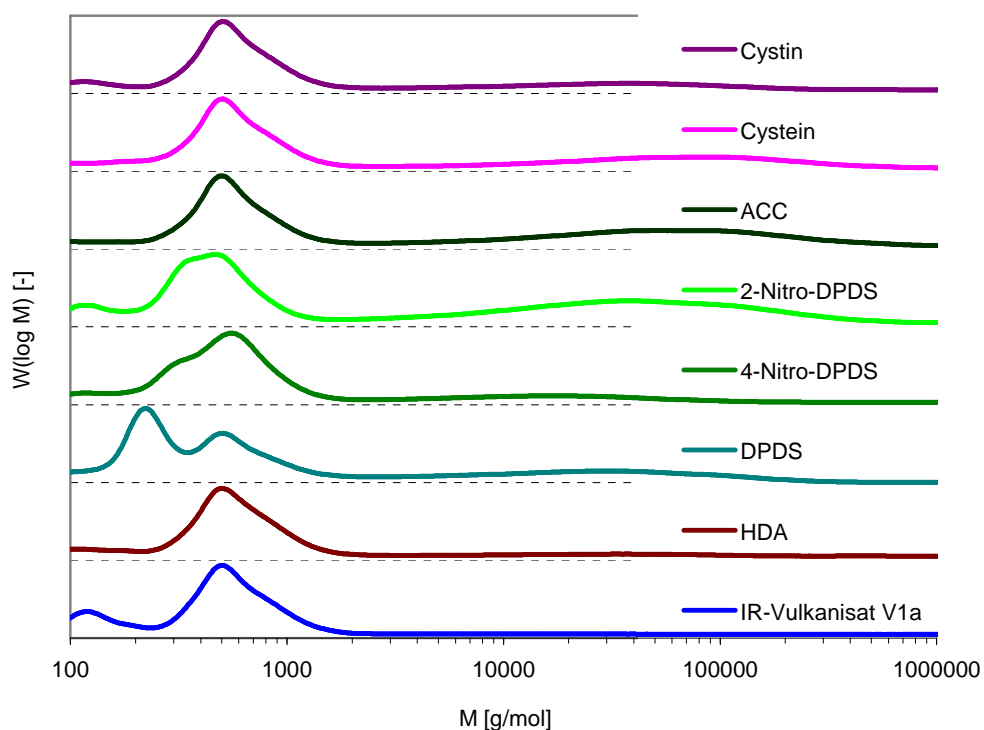


Abbildung 103: Molmassenverteilung des löslichen Anteils der De-Vulkanisate im Vergleich zum löslichen Anteil des schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisats V1a

Die Kurvenverläufe zeigen eine asymmetrische bimodale Verteilung. Gleichzeitig wurde eine im Vergleich zum Polymer (Abbildung 98) aufgezeigte Verschiebung zu niedrigeren Molmassen detektiert. Nach den Abbaureaktionen ließen sich jeweils nur ca. 10 % lösen. Im Kurvenverlauf erscheinen ein höher konzentrierter Anteil bei ca. 500 g/mol und ein Anteil geringerer Konzentration in einer flachen, langgezogenen Erhöhung bei etwa 30000 bis 90000 g/mol. Nach dem Abbau mit 2-Nitro-DPDS ist dieser Anteil am größten; das Maximum des Peaks liegt bei etwa 50000 g/mol. Die Molmasse des Polymers wurde nicht erreicht. Der höher molekulare Anteil konnte jedoch die Mooney-Daten und Effektivität des 2-Nitro-DPDS bestätigen.

Eine Verstärkung des Vulkanisats durch 40 phr Ruß N 330 bewirkt eine höhere Ausgangsviskosität und damit auch ein höheres Anfangsdrehmoment. Die Abbaueffektivität ist nach der Mooney-Viskosität zu urteilen größer.

Wird peroxidisch vernetzt, weichen die Viskositäten der Frischmischungen kaum von denen mit Schwefel und Beschleuniger versetzten Mischungen ab. Nach Abbau der gebildeten Netzwerke bei der nur Schwefelbindungen, die während der peroxidischen Vulkanisation nicht geknüpft wurden, gespalten werden sollen, gab es von den Erwartungen stark abweichende Ergebnisse. Es wurden weitaus niedrigere Viskositäten gemessen. Ein starker Molmassenabbau und der Abbau der kürzeren durch das Peroxid geknüpften Bindungen können Gründe sein. Die Verstärkung durch Ruß bewirkte anders als beim Abbau der schwefelvernetzten Vulkanisate keinen stärkeren Abbau. Der Unterschied der Viskosität der Frischmischungen zeigt sich auch bei den De-Vulkanisaten. Abbildung 104 zeigt die Ergebnisse der Mooney-Viskositäten.

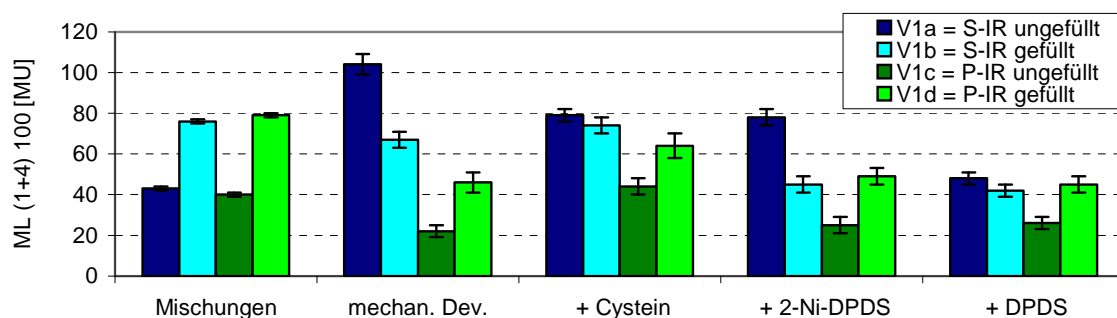


Abbildung 104: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefel- (V1a, V1b) und peroxidisch (V1c, V1d) vernetzten, ungefüllten und gefüllten IR-Vulkanisate im Vergleich zu den Mischungsviskositäten

Beim Vergleich der Ergebnisse mit den Abbaureaktionen am Squalennetzwerk sind Übereinstimmungen aber ebenso Abweichungen festzustellen. Allein die Molmasse aber auch eine abweichende cis-trans-Verteilung können unterschiedliche Wirkungseffizienzen bewirken. Im Allgemeinen wurden hier die Mischungsviskositäten erreicht und sogar unterboten. Lediglich der Abbau des schwefelvernetzten ungefüllten Vulkanisats unabhängig vom Abbaureagenz lieferte nicht die Ausgangsdaten. Das bedeutet, dass der Abbau durch die Anwesenheit von Ruß als Füllstoff und an peroxidisch vernetzten Vulkanisaten verstärkt wurde. Die Abbautemperatur sowie die Anwesenheit von Sauerstoff führen unter konkurrierenden Oxidationsreaktionen zu Kettenspaltungen. Dabei baut sich IR mit dem nach der Vernetzung erhaltenen Restgehalt an Peroxid unter hohen Temperaturen selbst ab. Gleichzeitig sollte bei peroxidisch vernetztem Vulkanisat ein höheres Anfangsdrehmoment sowie kürzere Vernetzungsstellen den Abbau unterstützen. Um diese Vermutungen zu belegen, wurden weitere Versuche mit anderen Polymeren durchgeführt.

7.4.3 E-SBR

Die in der Parameterstudie optimierten Bedingungen wurde ausgewählt, um schwefelvernetztes ungefülltes E-SBR-Vulkanisat V2a im Messknetter zu de-vulkanisieren. Am besten gelang der Abbau mit DPDS. Da jedoch auch von diesem Abbauhilfsmittel 5 phr

bei 150 °C nicht ausreichen, um die Mooney-Viskosität der Frischmischung M2a (rötlich eingezeichneter Zielbereich bei 42 MU) zu erreichen, wurden die Temperatur und die Konzentration des Abbauhilfsmittels erhöht. Abbildung 105 zeigt die Ergebnisse der Viskositätsmessungen.

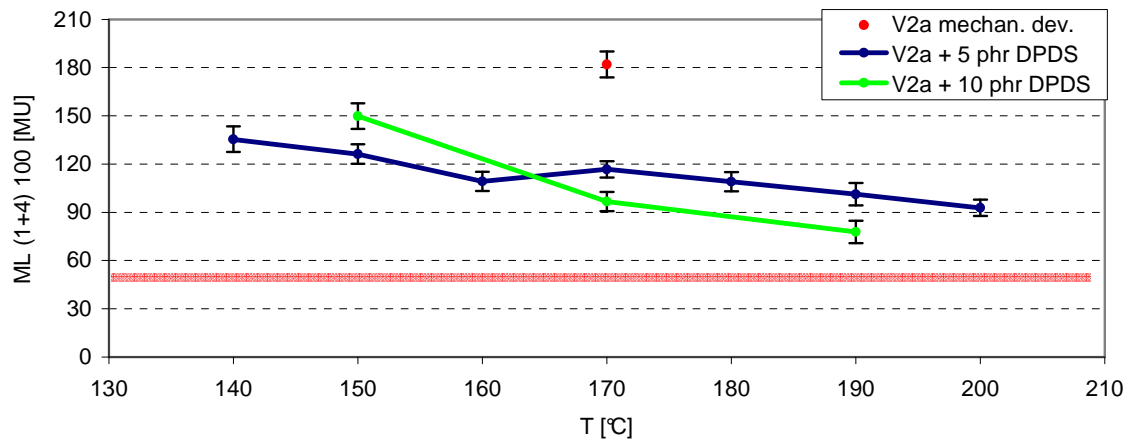


Abbildung 105: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation des schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisats V2a im Vergleich zur Mischungsviskosität

Die höhere Konzentration des Abbauhilfsmittels sowie die Erhöhung der Temperatur bewirkten zwar niedrigere Viskositäten im De-Vulkanisat, der Wert der Frischmischung konnte allerdings nicht erreicht werden. Beim E-SBR spielen Stabilisatoren eine große Rolle und könnten beim Abbau hinderlich sein. So wurde das E-SBR-Granulat vor der De-Vulkanisation über 20 Stunden in Aceton extrahiert. Die Daten der sich an die De-Vulkanisation anschließenden Mooney-Messungen sind in Abbildung 106 als Vergleich zu denen ohne vorangehende Extraktion dargestellt:

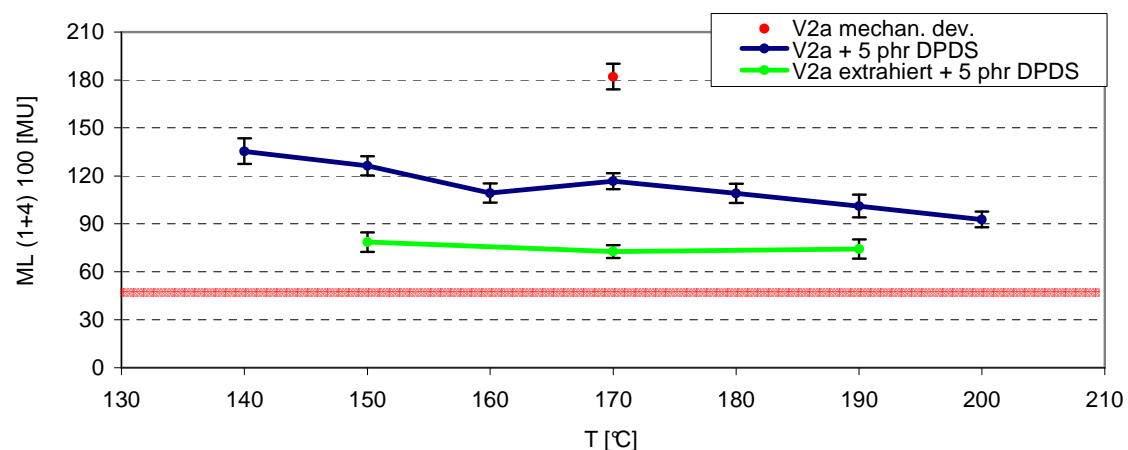


Abbildung 106: Vergleich der Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation des schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisats V2a mit und ohne vorausgehender Extraktion

Mit der der De-Vulkanisation vorausgehenden Extraktion in Aceton zeigten sich deutlich niedrigere Mooney-Viskositäten im De-Vulkanisat. Die Entfernung diverser Stabilisatoren begünstigt demnach den Abbau. Dennoch wird die Viskosität der Frischmischung nicht erreicht. Die über die Mooney-Viskosität ermittelte Abbaueffektivität ist hier nicht so hoch wie beim IR.

Ebenso wie beim IR wurde auch beim E-SBR der Einfluss der Füllstoffverstärkung auf den De-Vulkanisationserfolg getestet. Da der De-Vulkanisationserfolg ausblieb, wurden neben den 40 phr Ruß auch 20 und 10 phr Ruß als Mischungszusatz (unterhalb der Perkolationsschwelle) getestet. Darüber hinaus wurden Versuche an mit graphitisiertem Füllstoff verstärkten E-SBR-Vulkanisaten gefahren. Abbildung 107 zeigt die Ergebnisse dieser Messreihen:

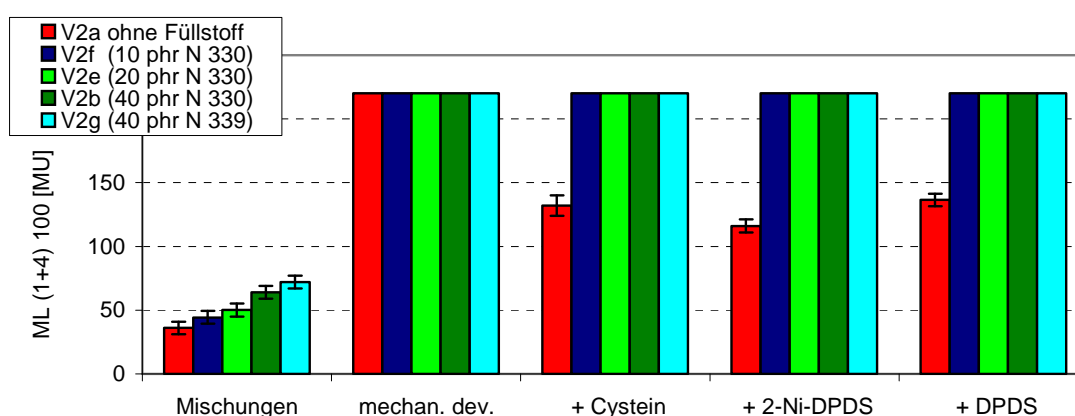


Abbildung 107: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefelvernetzten ungefüllten und gefüllten E-SBR-Vulkanisate (V2a, V2f, V2e, V2b, V2g) im Vergleich zu den Mischungsviskositäten

Der Abbau des verstärkten E-SBR war unabhängig von der Menge an Ruß und auch unabhängig von der Art des Rußes unmöglich. Die Mooney-Viskosität der De-Vulkanisate ließ sich nicht bestimmen - sie wurde jeweils mit "≥ 220 MU" angegeben. Da auch Wiederholungsmessungen denselben unbestimmten hohen Wert anzeigten, sind hier keine Fehlerbalken eingezeichnet.

Von den Proben wurden die Sol-Gel-Anteile und der Quellgrad des Gel-Anteils bestimmt. Der Gel-Anteil des Vulkanisats betrug 93 %, der der Ausgangsmischung ging gegen null. Die Gel-Anteile der De-Vulkanisate lagen bei etwa 80-90 %, sind also jeweils nur etwas kleiner als der des Vulkanisats. Das bedeutet, dass der Abbau der Vernetzungsstellen wie schon durch die Viskositätsdaten gezeigt, nur sehr gering war. Zur Analyse des Gel-Anteils wurde dieser rückgetrocknet und anschließend über die Gewichtsdiﬀerenz zwischen dem Gelkörper und der rückgetrockneten Probe der Quellgrad bestimmt. Dieser lag bei 3,5-5,5 wohingegen der des Vulkanisats 2,4 betrug. Ein Anstieg des Quellgrads bedeutet eine Verringerung des Vernetzungsgrades. Neben den bis zu 10 % mehr Sol-Anteil und damit bis zu 10 % abgebautem Anteil, war also auch in dem nicht angebauten Gel-Anteil eine Verringerung der Vernetzungsdichte nachweisbar. Dennoch zeigen diese beiden Werte, dass der Anteil des wirklich abgebauten Materials sehr gering war.

Die Viskosität der mit DCP versetzten ungefüllten E-SBR-Mischung M2c war ähnlich wie die der mit Schwefel und Beschleuniger versetzten Mischung M2a und zeigte auch ähnliche Werte nach dem Abbau des Vulkanisats. Ein Füllstoffzusatz bewirkte die Unmöglichkeit der Plastifizierung während des Abbaus im Messkneten. Abbildung 108 zeigt die Ergebnisse der Abbauprobungen der verschiedenen vernetzten, gefüllten und unverstärkten E-SBR-Vulkanisate im Vergleich:

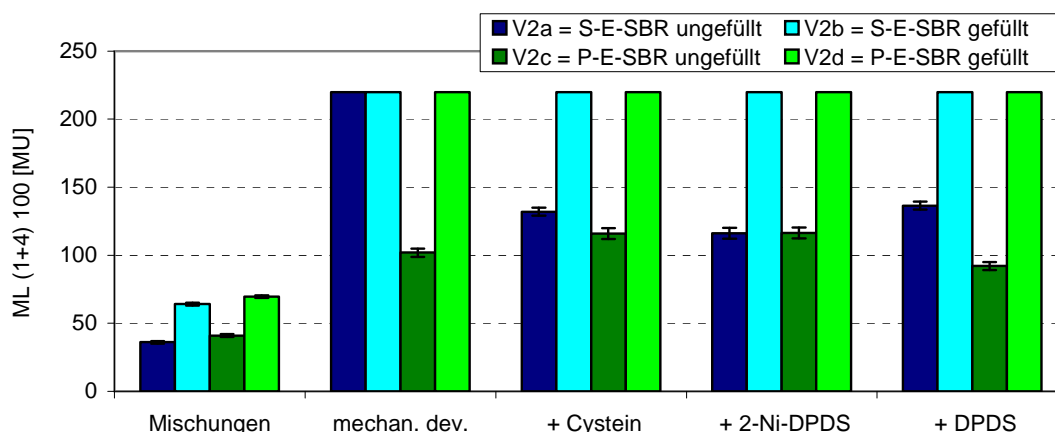


Abbildung 108: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefel- (V2a, V2b) und peroxidisch (V2c, V2d) vernetzten, gefüllten und ungefüllten E-SBR-Vulkanisate im Vergleich zu den Mischungsviskositäten

Die Abbauprobungen des V2c und des V2d zeigten zwar ähnliche Ergebnisse wie nach dem Abbau der schwefelvernetzten Vulkanisate; die gemessenen Mooney-Viskositäten haben aber andere Ursachen. Das Polymer spaltet durch peroxidisch initiierte Alterung. Das bedeutet, hier findet nicht wie bei Schwefelvernetzten Netzwerken ein Netzknottenabbau statt. Ein verstärkter Polymerrückgratabbau wird ebenso durch niedrigere Mooney-Viskositäten angezeigt. Die Ergebnisse trugen leider nicht zur Klärung bei, warum sich mit Ruß verstärkte E-SBR-Vulkanisate nicht abbauen ließen.

7.4.4 NBR und X-NBR

Unterschiedlich stark gefüllte schwefel- oder peroxidisch vernetzte X-NBR-Vulkanisate wurden mit verschiedenen Abbauhilfsmitteln im Messkneten unter den optimierten Bedingungen abgebaut. Abgesehen von der Mooney-Viskosität der Frischmischungen ließ sich auch bei höheren Temperaturen unter Zusatz größerer Mengen Abbauhilfsmittel keine Viskosität messen. Durch den Abbau wurde sehr feines Mehl mit Viskositäten über 220 MU erhalten, das für weitere Versuche nicht verwendbar war. Fraglich ist, ob das Material nicht plastifiziert werden konnte, weil der Füllstoff auch hier den Abbau verhindert, ob das Polymer keinen Abbau zulässt, oder ob die Carboxylgruppen hinderlich sind. Im Folgenden sind zur Klärung dieser Fragen Ergebnisse des Abbaus von schwefel- und peroxidisch vernetztem, gefülltem und ungefülltem NBR-Vulkanisat V5a-g gezeigt. Das schwefelvernetzte ungefüllte NBR-Vulkanisat V5a (rötlich eingezeichneter Zielbereich bei 38 MU) wurde mechanisch-chemisch unter Zugabe der Abbauhilfsmittel DPDS und HDA im Messkneten abgebaut. Abbildung 109 zeigt die Ergebnisse der De-Vulkanisationsversuche:

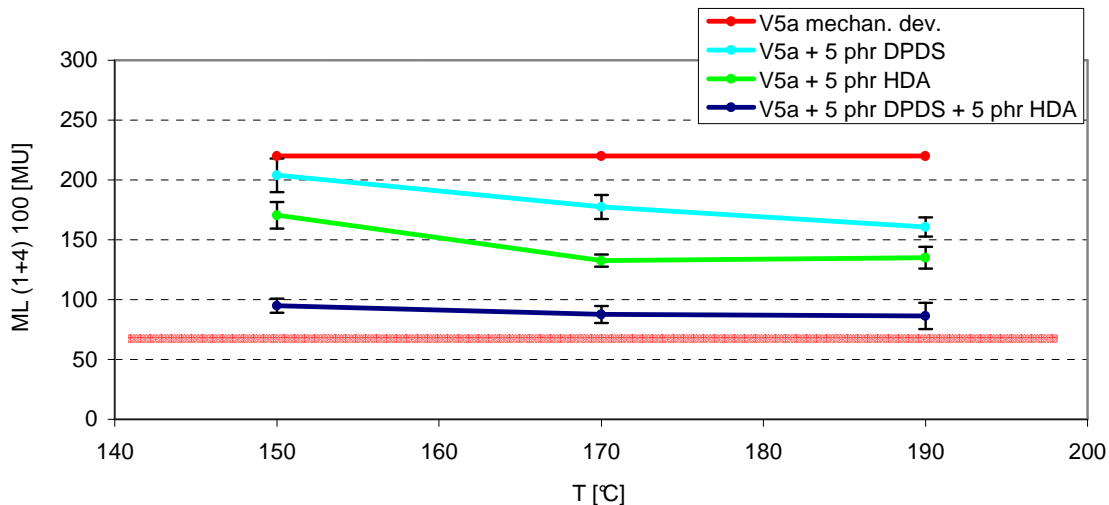


Abbildung 109: Mooney-Viskositäten der Abbauprodukte nach De-Vulkanisation des schwefelvernetzten ungefüllten NBR-Vulkanisats V5a bei verschiedenen Temperaturen

Die Grafik zeigt, dass nach keinem Abbauversuch unabhängig von der Abbautemperatur und dem Abbauhilfsmittel die Mooney-Viskosität der Frischmischung erreicht wurde. Der mechanische Abbau lieferte feines Gummimehl, wohingegen die mechanisch-chemischen Versuche plastisches Material lieferten. Die Kombination zweier Abbauchemikalien zeigte den deutlichsten Abbauerfolg (dunkelblau).

Unter den optimierten De-Vulkanisationsbedingungen wurden im Messkneten Versuche zum Abbau des schwefelvernetzten gefüllten NBR-Vulkanisats V5b (Zielbereich = 61 MU) durchgeführt. Der Füllstoff bewirkte hier nach Zugabe der Abbauhilfsmittel DPDS, Cystein und 4-Nitro-DPDS, wie auch beim E-SBR, dass eine Plastifizierung also ein Abbau unmöglich wurde. Selbst bei einem Rußanteil von nur 10 phr in V5f wurden nach dem Abbau Mooney-Viskositäten von über 220 MU festgestellt. Teilweise wurde ein extrem heißes Gummimehl mit einer im Vergleich zur Gummimischung riesigen Oberfläche erhalten, das an der Luft oxidierend verbrannte. Tabelle 7 zeigt die Daten der nicht sofort oxidierten Proben:

Tabelle 7: Abbauprobe der schwefelvernetzten gefüllten NBR-Vulkanisate V5b im Messkneten

Bez.	T [°C]	Abbauart	M _{End} [Nm]	T _{End} [°C]	ML (1+4) 100 [MU]
V5b NBR-Vulkanisat mit 40 phr N 550					60,6
1 NBR	130	+ 5 phr DPDS	10,2	148,7	> 220
2 NBR	150	+ 5 phr DPDS	12,0	172,8	> 220
3 NBR	150	+ 7 phr DPDS	14,5	177,7	> 220
4 NBR	150	+ 7 phr DPDS + 7 phr HDA	4,7	159,4	> 220
5 NBR	170	+ 5 phr 4-Nitro-DPDS	6,7	184,5	> 220
6 NBR	170	+ 5 phr DPDS	9,3	187,4	> 220

Aus den Abbauprodukten konnte gezeigt werden, dass der Abbau zu nicht plastifizierbarem Material führte, dessen Mooney-Viskosität nicht gemessen werden konnte.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der sich anschließenden Versuche zur Bestimmung des Sol-Gel-Anteils und des Quellgrads dargestellt:

Tabelle 8: Sol-Gel-Anteile und zugehörige Quellgrade der schwefelvernetzten gefüllten NBR-Vulkanisate V5b

Bez.	T [°C]	Abbauart	Gel-Anteil [%]	Sol-Anteil [%]	"Quellgrad"
V5b NBR-Vulkanisat mit 40 phr N 550			~ 0	~ 100	-
V5b NBR-Vulkanisat mit 40 phr N 550			102	-	1,1
1 NBR	130	+ 5 phr DPDS	94	6	1,5
2 NBR	150	+ 5 phr DPDS	96	4	1,2
3 NBR	150	+ 7 phr DPDS	89	11	1,8
4 NBR	150	+ 7 phr DPDS + 7 phr HDA	91	9	1,8
5 NBR	170	+ 5 phr 4-Nitro-DPDS	95	5	1,0
6 NBR	170	+ 5 phr DPDS	91	9	1,6

Aus dem in Quellung befindlichen Vulkanisat löste sich nichts; der Sol-Anteil ging damit gegen Null. Die Anteile der De-Vulkanisate lagen zwischen 88 und 96 %. Das heißt, der Gel-Anteil war jeweils nur etwas niedriger als beim Vulkanisat. Das bedeutet, dass der Rückgang der Vernetzungsstellen wie schon anhand der Viskositätsdaten gezeigt, nur gering ist. Der Gel-Anteil wurde rückgetrocknet und anschließend über die Gewichts Differenz zwischen dem Gelkörper und der rückgetrockneten Probe der Quellgrad bestimmt. Dieser lag beim Vulkanisat wie auch den De-Vulkanisaten zwischen 1 und 2. Eine geringere Vernetzungsdichte konnte bei gleichem Quellgrad nicht festgestellt werden.

Der Abbau des peroxidisch vernetzten ungefüllten NBR-Vulkanisats V5c zeigte bei einer Abbauphosphatur von 170 °C ähnliche Mooney-Viskositäten wie nach dem Abbau des schwefelvernetzten ungefüllten NBR-Vulkanisats V5a. Die Viskositäten waren messbar aber lagen weit höher als die der Frischmischung. Auch hier verliefen die Abbauphosphate des gefüllten Vulkanisats V5d mit dem Ergebnis der nicht messbaren - über 220 MU hohen - Mooney-Viskositäten.

7.4.5 De-Vulkanisationsversuche an mit Füllstoff verstärkten Blends

Die De-Vulkanisation der mit Füllstoff verstärkten Elastomere zeigte nur beim Abbau des IR messbare Erfolge in der Viskosität der De-Vulkanisate. Der Abbau der gefüllten E-SBR- und NBR-Vulkanisate führte zu Gummimehlen mit nicht messbar hoher Viskosität. Daraus entstand die Idee des Abbaus von E-SBR- und NBR-Blends mit anteiligem IR und die Frage wieviel IR benötigt wird, um die nicht de-vulkanisierbaren Vulkanisate abzubauen und zu plastifizieren? Diese Art von Abbau wäre im Erfolgsfall sicher kein Abbau im Sinn der De-Vulkanisation, sondern der reinen Plastifizierung. Abgebaute IR fungiert beim Abbau von Blends als Weichmacher und bietet eine Matrix zur optimalen Verteilung und Anbindung des E-SBR bzw. NBR.

7.4.5.1 IR/E-SBR

Die in Tabelle 7 (Tabellenanhang) aufgelisteten IR/E-SBR-Blends V6a-e wurden unter den optimierten Bedingungen bei 150 °C im Messknetter de-vulkanisiert. Abbildung 110 zeigt die

Ergebnisse der Mischungsviskositäten und der Mooney-Viskositäten nach dem rein mechanischen Abbau sowie nach Zugabe von DPDS.

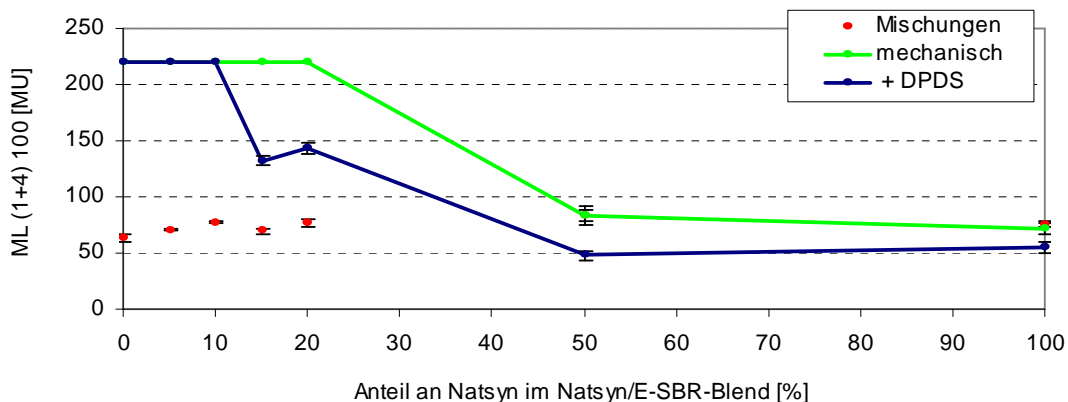


Abbildung 110: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefelvernetzten, gefüllten IR/E-SBR-Blends (V2b, V6-10b, V1b) im Vergleich zu den Mischungsviskositäten

Die Mooney-Viskositäten der Frischmischungen (rot) nehmen vom E-SBR zum IR leicht zu. Als Vergleich für die Abbau-Daten der Blends sind die Viskositäten der reinen E-SBR- und IR-Mischung und der De-Vulkanisate ebenfalls aufgeführt. Ab einem IR-Anteil von 15 phr im Blend war ein mechanisch-chemischer Abbau (blau) messbar. Der rein mechanische Abbau (grün) wurde erst bei höherem Anteil an IR im Blend möglich. Hier wird sehr deutlich, dass die Anwesenheit des IR im Blend keine Auswirkungen auf den Abbau des E-SBR hat. Jedes Elastomer wird unabhängig voneinander so abgebaut, als lägen sie separat vor. Daher ist erst bei einem verhältnismäßig hohen Anteil an IR eine Viskosität des De-Vulkanisats messbar. Das E-SBR wurde demnach vom degradierten IR, der als Weichmacher fungiert, umgeben und lag selbst als Füllstoff vor.

7.4.5.2 IR/NBR

Die in Tabelle 7 (Tabellenanhang) aufgelisteten IR/NBR-Blends V7a-e wurden unter den optimierten Bedingungen bei 150 °C im Messknetzer de-vulkanisiert. Abbildung 110 zeigt die Ergebnisse der Mooney-Viskositäten der Frischmischungen, der mechanischen und mechanisch-chemisch hergestellten Abbauprodukte.

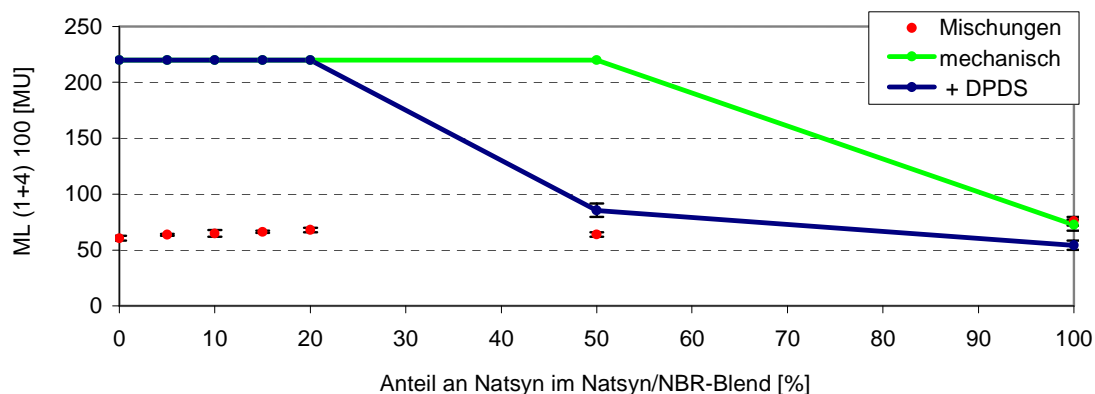


Abbildung 111: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefelvernetzten, gefüllten IR/NBR-Blends (V5b, V11-15b, V1b) im Vergleich zu den Mischungsviskositäten

Die Viskositäten der Blend-De-Vulkanisate und der De-Vulkanisate der reinen Vulkanisate werden mit denen der Frischmischungen verglichen. Im Vergleich zu den IR-E-SBR-Vulkanisaten war ein Abbau erst mit einem höheren Anteil an IR möglich. So war der rein mechanische Abbau (grün) erst bei über 50 phr IR im Blend möglich. Auch hier bewirkte die reine Anwesenheit des IRs im Blend keinen Abbau des NBR. Jedes Elastomer wird unabhängig voneinander abgebaut, als lägen sie separat vor. Da sich das NBR-Vulkanisat nicht mastifizieren lässt, kann erst bei einem Anteil von 50 phr IR im Blend nach der De-Vulkanisation eine Viskosität gemessen werden. IR bildet auch hier die Matrix und fungiert als Weichmacher.

7.4.6 Vinyl-BR und cis-1,4-BR

Die Wirkungseffektivität der De-Vulkanisationschemikalien beim Abbau von BR-Vulkanisaten konnte nicht bewertet werden. Unabhängig vom Vernetzungssystem und Füllstoffanteil misslang jeglicher Versuch, vinyl- oder cis-1,4-BR im Messkneten abzubauen. Es konnte keine Mooney-Viskosität bestimmt werden - sie lagen alle bei über 220 MU.

7.5 Re-Vulkanisationsergebnisse nach De-Vulkanisationsversuchen im Messkneten

7.5.1 Einleitung

Einige ausgewählte De-Vulkanisate wurden zu 100 % oder anteilig mit dem jeweiligen Frischpolymer gemischt, mit Mischungsbestandteilen versetzt und re-vulkanisiert. Wenn nicht gesondert darauf hingewiesen wird, wurde das De-Vulkanisat jeweils als Kautschuk ohne Rest-Mischungsbestandteile angesehen und mit den entsprechenden Mischungsbestandteilen gemischt. Die Mischungen wurden bei 150, 160 oder 170 °C auf t_{90} vulkanisiert; wobei die Temperatur jeweils angegeben ist. Als Benchmark für die Qualität der Re-Vulkanisate dienen die Vulkameterdaten und Eigenschaften der "Start-Vulkanisate".

7.5.2 Re-Vulkanisationsergebnisse, IR

Nachdem schwefelvernetztes ungefülltes IR-Vulkanisat unter Variation der Abbaubedingungen de-vulkanisiert werden konnte, wurden jeweils 30 % des De-Vulkanisats mit 70 % IR-Frischkautschuk nach Beimischung weiterer Mischungsbestandteile inklusive des Vernetzungssystems re-vulkanisiert. Tabelle 7 zeigt deren Re-Vulkanisationsdaten.

Tabelle 9: IR-Re-Vulkanisationsmischungen mit Vulkanisationsdaten

30 % De-Vulkanisat			(Re-)Vulkanisationsdaten bei 150 °C				
De-Vulkanisat	T [°C]	ML [MU]	Bez.	delta S [dNm]	S`min [dNm]	t5 [min]	t90 [min]
mechanisch	160	104	IRRe1	5,9	1,5	2,9	7,0
3,5 phr DPDS	140	103	IRRe4	5,2	1,4	2,7	6,9
3,5 phr DPDS	160	56	IRRe2	5,5	1,0	3,4	6,5
3,5 phr DPDS	180	50	IRRe3	5,3	1,0	3,0	6,0
5 phr DPDS	140	98	IRRe8	5,4	1,3	2,3	6,5
5 phr DPDS	160	49	IRRe6	5,0	1,0	3,4	6,7
5 phr DPDS	180	39	IRRe7	5,1	0,9	3,4	6,7
5 phr DPDS	150	48	IRRe5	4,4	0,9	3,2	6,5
5 phr DPDS, int.	150	92	IRRe9	4,5	1,3	3,0	7,8
5 phr 2-Ni-DPDS	160	28	IRRe10	5,6	1,4	3,4	7,5
5 phr 4-Ni-DPDS	160	73	IRRe11	5,4	0,9	1,8	4,3
5 phr Cystine	160	111	IRRe12	6,1	1,6	2,9	6,5
5 phr Cystein	160	70	IRRe13	5,8	1,2	4,6	8,7
5 phr ACC	160	64	IRRe14	5,9	1,2	4,3	8,4
5 phr HDA	160	120	IRRe15	6,1	1,6	1,4	4,0
100 % IR			IRV150	6,2	1,5	11,0	18,5

Unabhängig von der Art des Abbaus, selbst beim rein mechanischen Abbau, verringerten sich Scorch- und Heizzeiten der Re-Vulkanisate. Diese Abnahmen sind nicht ausschließlich durch Restbestände der Abbauchemikalien bedingt, was zumindest für den Einsatz aminischer Abbauhilfsmittel vermutet wurde. Gründe können ebenso eine durch die Scherkräfte im Messkneter ausgeübte Molmassenverringering oder die nicht angepasste und damit zu hohe Schwefel- und Beschleunigerkonzentration in der Mischung sein. In dem De-Vulkanisat sind Schwefel und Beschleuniger noch vorhanden. Falls ein Schwefelnetzwerkabbau stattgefunden hat, ist es sogar wahrscheinlich, dass überschüssiger Schwefel vorliegt. Für die in der folgenden Tabelle gezeigten Versuche wurde eine Anpassung des Vernetzungssystems vollzogen. Dazu wurden Schwefel und Beschleuniger nur anteilig auf das Frischpolymer bezogen eingesetzt. Alle weiteren Mischungsbestandteile wurden jeweils auf 100 phr Polymer bezogen eingesetzt und die Mischungen bis t₉₀ vulkanisiert. Tabelle 10 zeigt die einzelnen Mischungen und die sich ergebenden Re-Vulkanisationsdaten:

Tabelle 10: IR-Re-Vulkanisationsmischungen mit Vulkanisationsdaten

30 % De-Vulkanisat			(Re-)Vulkanisationsdaten bei 150 °C				
De-Vulkanisat	T [°C]	ML [MU]	Bez.	delta S [dNm]	S`min [dNm]	t5 [min]	t90 [min]
mechanisch	160	104	IRRe16	4,9	1,5	2,5	7,4
3,5 phr DPDS	160	56	IRRe17	4,2	1,0	2,5	6,2
5 phr DPDS	160	49	IRRe18	3,3	0,9	2,9	7,7
100 % IR			IRV150	6,2	1,5	11,0	18,5

Die Anpassung brachte nicht den gewünschten Erfolg. Auch hier verringerten sich Inkubations- und Vulkanisationszeit bei der Re-Vulkanisation. Des Weiteren ist DPDS nicht

als Vulkanisationsbeschleuniger bekannt; ein Restgehalt hat daher auch keine Auswirkungen auf die Geschwindigkeit der Vulkanisation. Unklar ist, ob hierfür Radikale aus DPDS oder gebildete Thiole in Kombination mit dem frisch zugesetzten Vulkanisationssystem verantwortlich sind.

Zugversuche, Abbau mit 5 phr DPDS

In Abbildung 112 sind die Spannungs-Dehnungskurven einiger Zugversuche dargestellt. Die zu charakterisierenden Re-Vulkanisate enthalten 30 phr De-Vulkanisat, das bei verschiedenen Temperaturen mechanisch und unter Zusatz von 5 phr DPDS abgebaut wurde. Als Benchmark ist die Kurve des IR-Vulkanisats (rote Kurve) dargestellt:

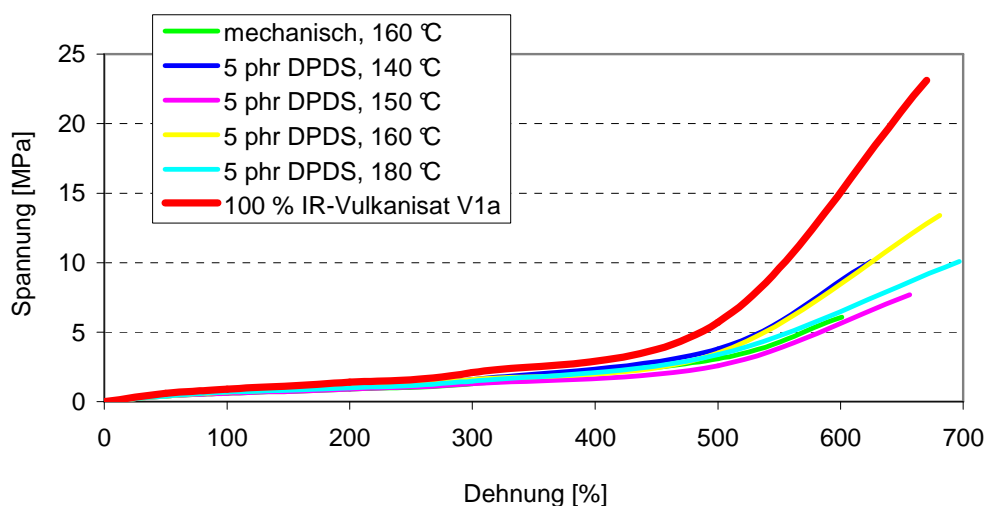


Abbildung 112: Spannungs-Dehnungskurven einiger IR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a

Die Reißdehnungen der Re-Vulkanisate mit anteilig zugesetztem mechanisch-chemisch abgebauten De-Vulkanisat sind höher als die des mit anteilig zugesetzter rein mechanisch abgebauter Probe. Die Reißfestigkeiten sind, abgesehen von einer Ausnahme, auch höher. Alle Daten liegen allerdings unter denen des IR. Die Eigenschaften des Referenzvulkanisats konnten nicht erreicht werden.

Zugversuche, Intermittierender Verlauf der De-Vulkanisation

Die in der folgenden Grafik dargestellten Spannungs-Dehnungskurven zeigen die Eigenschaften der Re-Vulkanisate mit 30 phr De-Vulkanisat, das bei 150 °C mit DPDS abgebaut wurde (Abbildung 113). Variiert wurden die Scherkräfte. Einerseits wurde kontinuierlich mit 100 U/min abgebaut und andererseits intermittierend (int.) mit Pausen zum Relaxieren. Als Vergleich dienen die Kurven des IR (rote Kurve) und die des Re-Vulkanisats mit zugemischtem kontinuierlich mechanisch abgebauten De-Vulkanisat (grüne Kurve):

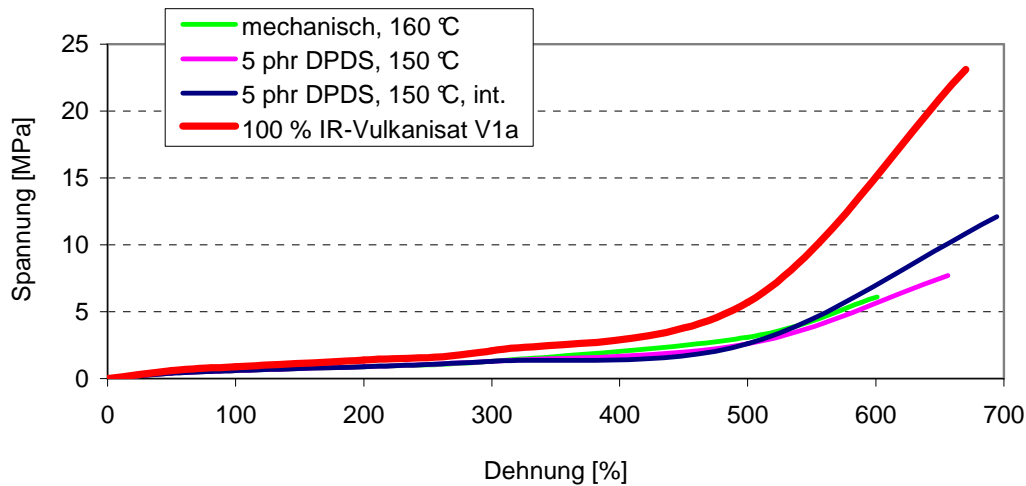


Abbildung 113: Spannungs-Dehnungskurven einiger IR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a

Die Reißdehnungen der Re-Vulkanisate mit anteilig zugesetztem mechanisch-chemisch abgebauten De-Vulkanisat sind höher als die des Re-Vulkanisats mit anteilig enthaltenem rein mechanisch abgebauten De-Vulkanisat. Die Reißfestigkeiten sind ebenfalls höher. Die Reißdehnung und -festigkeit des Re-Vulkanisats mit dem anteiligen De-Vulkanisat aus dem intermittierenden Abbau sind höher als nach dem kontinuierlichen Abbau. Alle Daten liegen allerdings unter denen des IR. Die Eigenschaften des IR-Referenzvulkanisats V1a konnten hier ebenfalls nicht reproduziert werden.

Zugversuche, Abbau mit 3,5 phr DPDS

Im Folgenden sind die aus dem Zugversuch ermittelten Eigenschaften der Re-Vulkanisate mit 30 phr De-Vulkanisat nach Abbau mit 3,5 phr DPDS dargestellt (Abbildung 114). Als Benchmark sind ebenso die Kurve des IR (rote Kurve) und die des Re-Vulkanisats mit anteilig zugemischtem rein mechanisch abgebauten De-Vulkanisat (grüne Kurve) dargestellt:

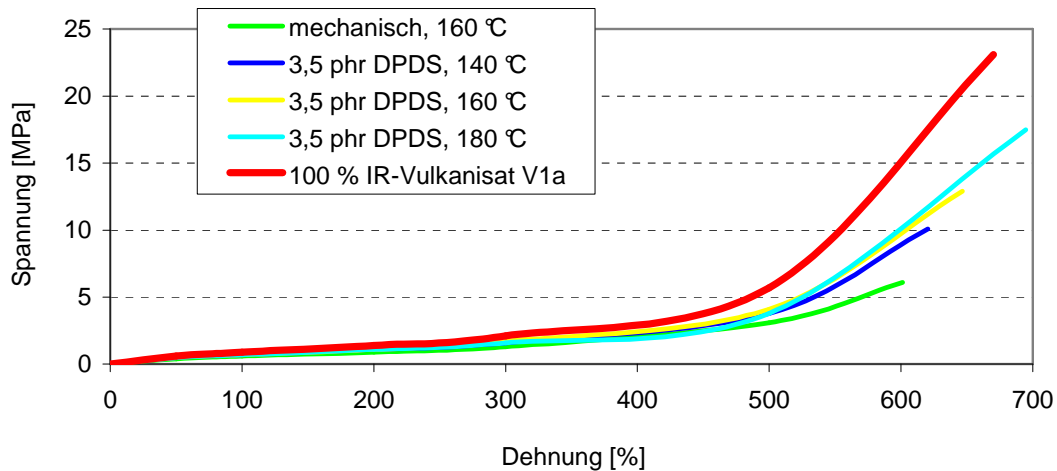


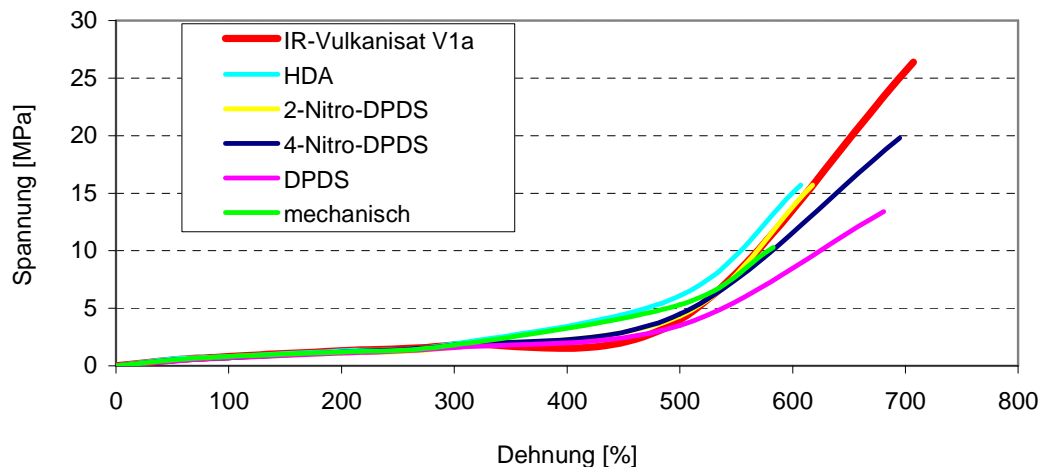
Abbildung 114: Spannungs-Dehnungskurven einiger IR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a

Die Reißdehnungen und Reißfestigkeiten der Re-Vulkanisate mit anteilig enthaltenem mechanisch-chemisch abgebauten De-Vulkanisat sind höher als die Ergebnisse des De-Vulkanisats mit anteilig zugesetztem rein mechanisch abgebauten De-Vulkanisat. Gleichzeitig steigen die Werte mit der Abbautemperatur und liegen nur leicht unter denen des schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisats V1a. Eine Reproduktion der Eigenschaften konnte annähernd erfolgen.

Zugversuche, Abbau mit 5 phr verschiedener Chemikalien

Abbildung 115 a und b zeigen die Spannungs-Dehnungskurven einiger zu charakterisierenden Re-Vulkanisate. Diese enthalten 30 phr De-Vulkanisat, das bei 150 °C mit 5 phr der verschiedenen angegebenen Abbauchemikalien abgebaut wurde. Als Vergleich dienen jeweils die Kurve des schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisats V1a (rote Kurve) und die des Re-Vulkanisats mit anteilig zugemischtem rein mechanisch abgebauten De-Vulkanisat (grüne Kurve):

a)



b)

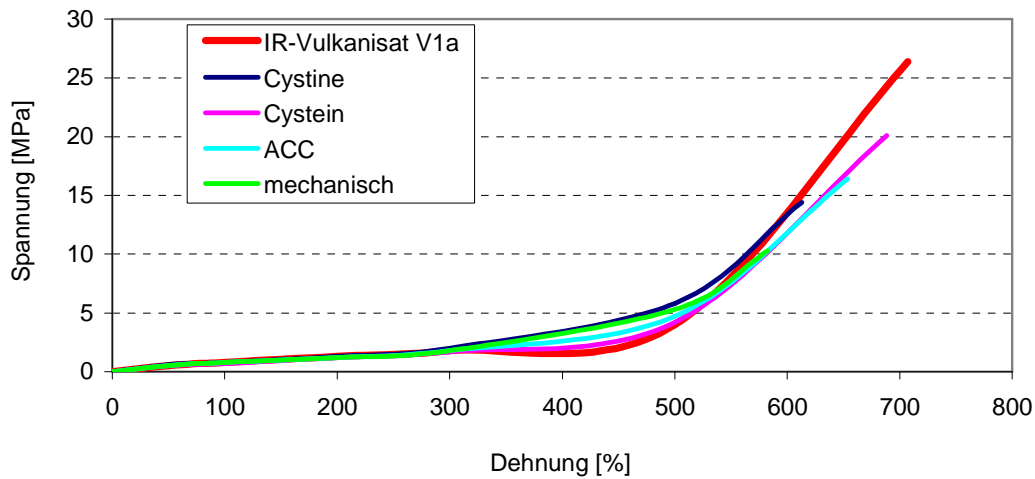


Abbildung 115: Spannungs-Dehnungskurven einiger IR-Re-Vulkanisate, a) Abbau mit HDA, 2-Nitro-DPDS, 4-Nitro-DPDS und DPDS, b) Abbau mit Cystine, Cysteine und ACC

Die Reißdehnungen und -festigkeiten der Re-Vulkanisate, die anteilig mechanisch-chemisch hergestelltes De-Vulkanisat enthalten, sind höher als die Daten des Re-Vulkanisats, das rein mechanisch abgebautes De-Vulkanisat enthält. Viel versprechend sind hier die Kurven nach dem Abbau mit 2- und 4-Nitro-DPDS sowie nach dem Abbau mit Cystein. Alle Daten liegen leicht unter denen des IR. Eine Reproduktion der Eigenschaften konnte annähernd erfolgen.

Härte Shore A und Quellgrad, Abbau mit 5 phr verschiedener Chemikalien

In Abbildung 116 ist die Härte Shore A einiger Re-Vulkanisate dargestellt. Die zu vergleichenden Re-Vulkanisate enthalten 30 phr De-Vulkanisat, das bei 150 °C mit 5 phr der jeweils angegebenen Abbauchemikalie abgebaut wurde. Als Vergleich dienen jeweils die Daten des schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisats V1a (rot) und die des Re-Vulkanisats mit anteilig eingemischtem rein mechanisch abgebauten De-Vulkanisat (grün):

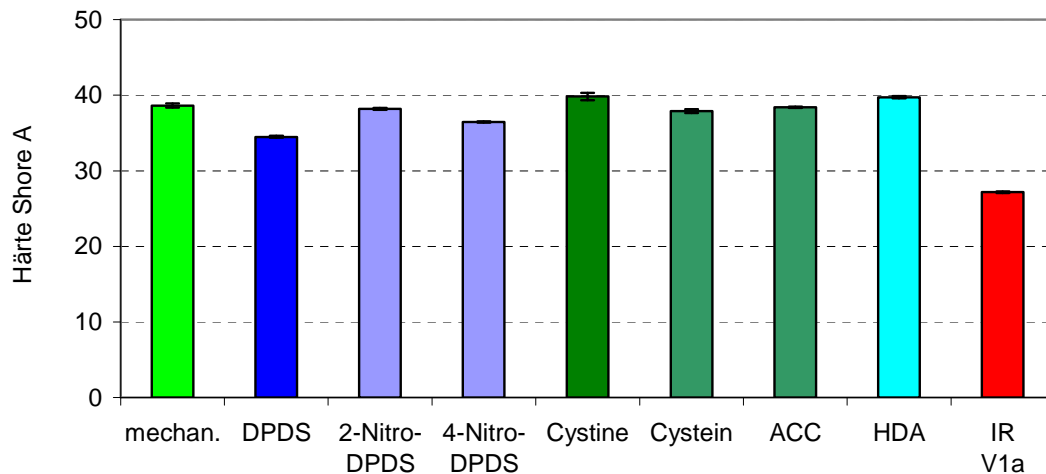


Abbildung 116: Härte Shore A einiger IR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a

Die Härte Shore A der Re-Vulkanisate mit anteilig enthaltenem mechanisch-chemisch abgebauten De-Vulkanisat ist höher als die des IR. Im Vergleich zum rein mechanischen Abbau gibt es keinen signifikanten Unterschied. Eine Reproduktion der Eigenschaften konnte nur annähernd erfolgen. Ob in der De-Vulkanisatmatrix verbliebene Vulkanisatstückchen bei der Re-Vulkanisation doppelt vulkanisiert wurden, sich sulfidische Vernetzungsstellen verkürzt haben, oder ob eine höhere Vernetzungsdichte der Grund für höhere Härten sind, sollte über die Ermittlung des Gleichgewichtsquellgrads ermittelt werden.

Die folgende Aufstellung (Abbildung 117) zeigt den Gleichgewichtsquellgrad der Re-Vulkanisate in Toluol im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a (rot):

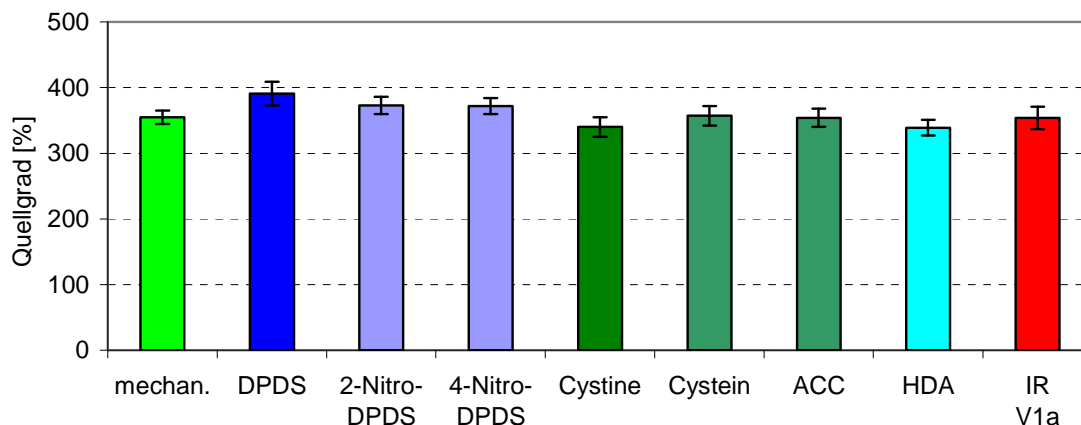


Abbildung 117: Quellgrad einiger IR-Re-Vulkanisate in Toluol im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a

Die Gleichgewichtsquellgrade der Re-Vulkanisate mit anteilig zugesetztem De-Vulkanisat in Toluol sind dem des Referenzvulkanisats sehr ähnlich. Der Quellgrad des DPDS-Re-Vulkanisats ist jedoch am höchsten und bestätigt die im Vergleich zu den anderen Re-Vulkanisaten geringere Härte. Die im Allgemeinen höhere Härte der Re-Vulkanisate kann über den sehr ähnlichen Quellgrad nur so erklärt werden, dass in den De-Vulkanisaten nicht abgebaute vor allem monosulfidische Vernetzungsstellen vorhanden waren, die die Härte der Re-Vulkanisate bei nahezu konstantem Vernetzungsgrad steigen lassen.

7.5.3 Re-Vulkanisationsergebnisse, E-SBR

Tabelle 11 zeigt die einzelnen Mischungen und die bei der Vulkanisation ermittelten Rheometerdaten:

Tabelle 11: E-SBR-Re-Vulkanisationsmischungen mit Re-Vulkanisationsdaten

De-Vulkanisat		(Re-)Vulkanisationsdaten bei 150 °C				
De-Vulkanisat	ML [MU]	Bez.	delta S [dNm]	S' min [dNm]	t5 [min]	t90 [min]
50 % E-SBR 5 DPDS	82,8	E1	5,8	1,01	2,3	8,2
50 % E-SBR 10 DPDS	52,4	E2	3,6	0,71	4,3	15,1
50 % E-SBR 5 DPDS vorher	80,5	E3	4,4	1,02	1,9	11,1
10 % E-SBR 5 DPDS	82,8	E4	6,1	0,76	7,8	17,5
10 % E-SBR 10 DPDS	52,4	E5	6,0	0,7	9,1	20,4
10 % E-SBR 5 DPDS vorher	80,5	E6	6,4	0,79	9,1	19,1
100 % E-SBR		V2a	8,5	0,71	9,6	19,5
100 % E-SBR 5 DPDS	82,8	E8	2,6	1,04	0,2	4,3

Die folgende Grafik zeigt Vulkanisationskurven einiger Re-Vulkanisate, die 50 % De-Vulkanisat enthalten, das bei 150 °C mit 5 oder 10 phr DPDS abgebaut wurde (Abbildung 118). Als Vergleich dienen die Daten des schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisats V2a (rot):

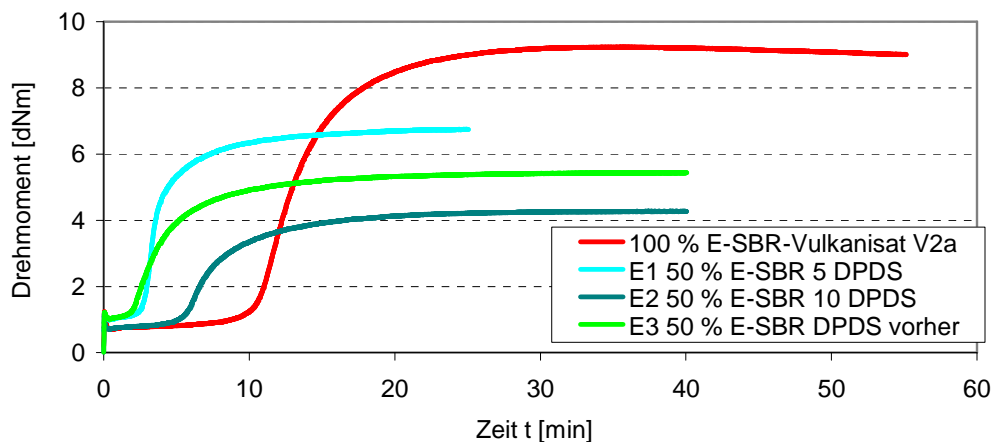


Abbildung 118: Vulkanisationskurven einiger E-SBR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisat V2a

Analog zu den in Tabelle 11 aufgeführten Daten ist auch der Grafik entnehmbar, dass sich die Inkubations- und Vulkanisationszeiten bei der Re-Vulkanisation stark verkürzt haben.

Abbildung 119 zeigt weitere Vulkanisationskurven anderer Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisats V2a (rot). Die zu charakterisierenden Re-Vulkanisate enthalten 10 oder 100 % De-Vulkanisat, das bei 150 °C mit 5 oder 10 phr DPDS abgebaut wurde.

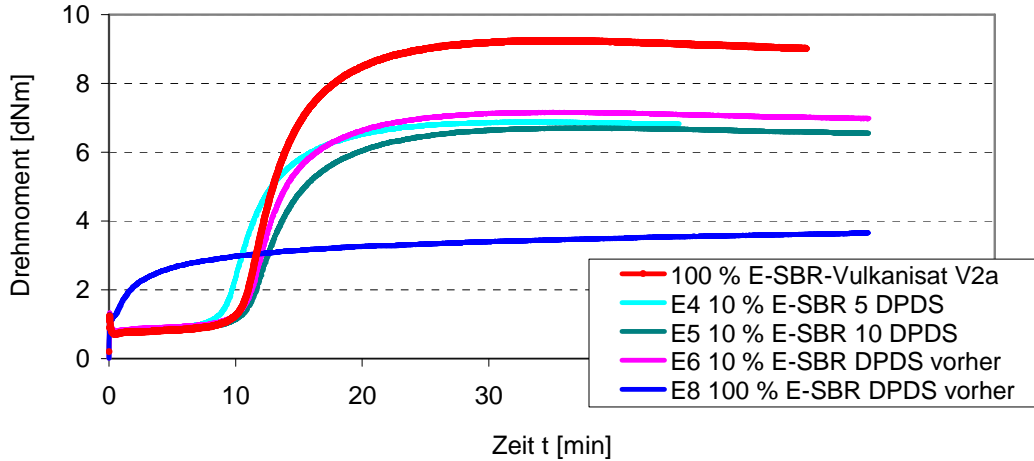


Abbildung 119: Vulkanisationskurven einiger E-SBR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisat V2a

Das Einmischen von 10 % De-Vulkanisat bewirkt offensichtlich kaum Veränderungen der Inkubations- und Vulkanisationszeiten, die Drehmomentdifferenz (ΔS) wird jedoch weiterhin negativ beeinflusst. Bei dem Re-Vulkanisat aus 100 % De-Vulkanisat sinken alle Werte, so dass es keine sichtbare Inkubationsphase mehr gibt. Möglicherweise ist hier noch so viel Abbaureagenz vorhanden, das den Netzwerkaufbau während der Vulkanisation praktisch verhindert, oder der Molmassenabbau während der De-Vulkanisation zu stark war.

Härte Shore A und Quellgrad, Abbau mit DPDS

Abbildung 120 zeigt die Härte Shore A einiger Re-Vulkanisate, die anteilig De-Vulkanisat enthalten, das bei 150 °C mit 5 oder 10 phr DPDS abgebaut wurde. Als Vergleich dienen jeweils die Daten des E-SBR-Vulkanisats V2a (rot).

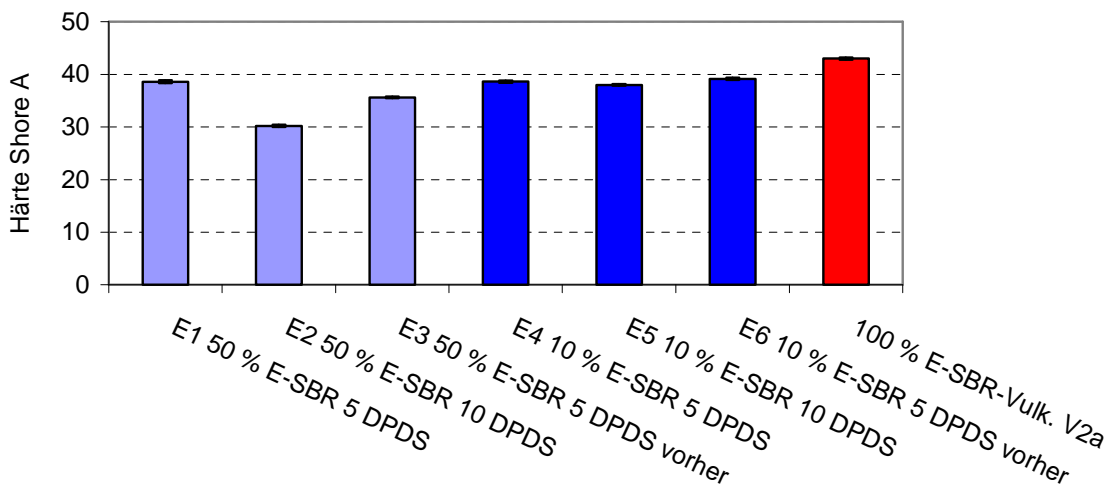


Abbildung 120: Härte Shore A einiger E-SBR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisat V2a

Die Härte Shore A der Re-Vulkanisate mit anteilig enthaltenem mechanisch-chemisch abgebauten De-Vulkanisat ist niedriger als die des Referenzvulkanisats. Wie aus den Vulkanisationsdaten entnommen werden konnte, ist die Vernetzungseffizienz bei den Re-Vulkanisaten deutlich schlechter, was Auswirkungen auf die Härte haben kann. Als zweites von links sind 50 % De-Vulkanisat im Re-Vulkanisat enthalten, das mit 10 phr DPDS abgebaut wurde. Das Niveau ist hier am niedrigsten und lässt vermuten, dass ein möglicher Restbestand des Abbauhilfsmittels der Vernetzung bei der Re-Vulkanisation entgegenwirkt.

Abbildung 121 zeigt den Quellungsverlauf einiger Re-Vulkanisate, die De-Vulkanisat enthalten, das bei 150 °C mit 5 - 10 phr DPDS abgebaut wurde. Als Vergleich dienen jeweils die Daten des schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisats V2a (rot):

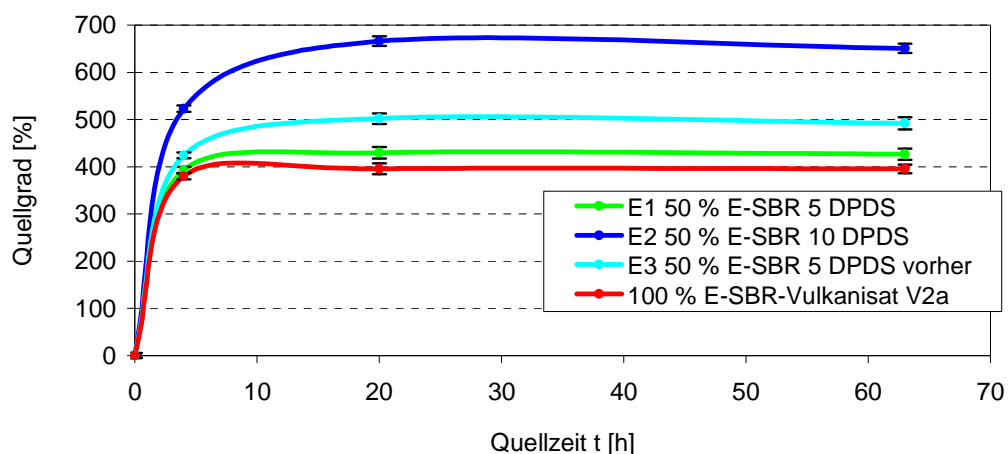


Abbildung 121: Quellgrad einiger E-SBR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisat V2a

Der Quellgrad der Re-Vulkanisate ist höher als der des schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisats V2a. Dies bestätigt die geringere Vernetzungseffizienz der Vulkanisation und weist damit auch einen Zusammenhang mit den geringeren Härten auf. Wieder wird deutlich, dass je höher die Konzentration des De-Vulkanisationsreagenz, desto abweichender die Eigenschaften des Re-Vulkanisats vom Referenzvulkanisat.

7.5.4 Re-Vulkanisationsergebnisse NBR

Die Wirkungseffektivität der De-Vulkanisationschemikalien beim Abbau von NBR war so gering, dass eine mögliche Re-Vulkanisation der wenig abgebauten NBR-De-Vulkanisate nicht betrachtet wurde. Das NBR-De-Vulkanisat hätte in der Frischmischung nur als inaktiver Füllstoff ohne Anbindung fungiert.

7.5.5 Zusammenfassung der De- und Re-Vulkanisationsergebnisse

Der Erfolg der De-Vulkanisationsversuche wurde über Mooney-Viskositätsmessungen bewertet. Dazu wurden die Viskositäten der De-Vulkanisate mit denen der Frischmischungen verglichen.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Polyisoprenvulkanisate unter vergleichsweise milden Bedingungen nach Zusatz von 3-5 phr einer Abbauchemie im Messknetter

abbauen lassen. Re-Vulkanisationsversuche folgten. Der Abbau von NBR zeigte bei Verwendung einer Kombination aus HDA und DPDS verarbeitbares De-Vulkanisat mit verdoppelter Mooney-Viskosität im Vergleich zur Frischmischung. Um den Abbau des E-SBR zu verbessern und Stabilisatoren zu lösen, wurde das Vulkanisat vor der De-Vulkanisation in Aceton extrahiert. Die Mooney-Viskositäten der De-Vulkanisate lagen etwas über dem Zielbereich. Die De-Vulkanisate konnten jedoch mit Frischkautschuk zu homogenen Massen gemischt und re-vulkanisiert werden.

Der als Nebeneffekt der De-Vulkanisationsvorgänge beobachtete Molmassenabbau geht mit einer Verkürzung von Scorch- und Re-Vulkanisationszeit einher. Wird mit Abbauhilfsmitteln de-vulkanisiert, die üblicherweise als Beschleuniger eingesetzt werden, findet eine zusätzliche Beschleunigung der Re-Vulkanisation durch Überreste im De-Vulkanisat statt. Sofern zu viel eines jeden Abbauhilfsmittels verwendet wird, kann das Abbauhilfsmittel bei der Wiedervernetzung hemmend wirken. Dies bestätigt die neben dem Molmassenabbau stattfindende Abbaueffektivität der De-Vulkanisationshilfsmittel, zeigt aber auch, dass diese nicht zu hoch dosiert werden dürfen.

Aus den De-Vulkanisaten der Polymere IR und E-SBR wurden Re-Vulkanisate hergestellt. Die Re-Vulkanisationsergebnisse zeigten bei den Vulkanisationsdaten verkürzte Scorch- wie auch Vulkanisationszeiten und geringere Drehmomentdifferenzen. Diese geringen Differenzen treten auch bei den Re-Vulkanisaten auf, die rein mechanisch abgebaute De-Vulkanisate enthalten und sind demnach nicht auf mögliche Restaktivitäten der Abbauhilfsmittel sondern auf geringere Molmassen des Polymers zurückzuführen und zeigen eine geringere Vernetzungsdichte an. Re-Vulkanisate, die aus rein mechanisch abgebauten De-Vulkanisaten hergestellt wurden, zeigen bei den physikalischen Prüfungen wie beispielsweise Zugversuchen schlechtere Ergebnisse. Das De-Vulkanisat hat eine höhere Viskosität und zeigt daher nach dem Mischen mit Frischkautschuk deutliche Phasenunterschiede und eine schlechte Anbindung. Bei der Re-Vulkanisation entstehen Sollbruchstellen, die unter Belastung wie bei den Zugversuchen hervortreten. Die Re-Vulkanisate, die mechanisch-chemisch abgebaute De-Vulkanisate enthalten, zeigen bei bis zu 30 % enthaltenem De-Vulkanisat im Re-Vulkanisat nur wenig abweichende Reißfestigkeiten und -dehnungen. Die Homogenisierung, Vulkanisation und Anbindung erfolgt hier bei Re-Vulkanisation deutlich besser als nach dem rein mechanischen Abbau. Je geringer der Zusatz an Abbauchemikalie, desto vielversprechender die Ergebnisse der De- und Re-Vulkanisate.

8 Untersuchung der Netzknotenspaltung an Praxisvulkanisaten im ZSE und deren Re-Vulkanisationsergebnisse

8.1 Eigenschaften der Frischmischungen, Vulkameterdaten und physikalische Eigenschaften

Für die kontinuierlichen Abbauprobversuche im ZSE wurden ein Lkw- und ein Pkw-Reifenraumehl ausgewählt und vor den Abbauprobversuchen charakterisiert. Die Raumehle sind Verschnitte aus Isopren- und Butadienkautschuk bzw. aus Styrol-Butadien- und Butadienkautschuk. Aus den Messkneterabbauprobversuchen ist bekannt, dass sich Polyisopren bereits unter milden Bedingungen abbauen lässt. Interessant wird sein, ob tatsächlich das Isoprenkautschuk enthaltene Lkw-Reifenraumehl leichter als das Pkw-Reifenraumehl abbaubar ist. Die Daten der Mischungen und der Blends dienen jeweils als Benchmark für die Abbauprobversuche. So können die Daten der De-Vulkanisate mit denen der Frischmischungen und die der Re-Vulkanisate mit denen der eingesetzten Blends verglichen werden. Tabelle 12 zeigt die Mischungseigenschaften, sowie die Vulkameterdaten und Vulkanisateigenschaften beider Verschnitte (Lkw-IR/BR und Pkw-SBR/BR).

Tabelle 12: Mischungseigenschaften, sowie Vulkameterdaten und Vulkanisateigenschaften der Verschnitte IR/BR und SBR/BR

Polymere	IR/BR	SBR/BR
schwefelvernetzt und rußverstärkt		
Mischungsnummer	M8a	M8b
ML (1+4) 100 °C [MU]	64-72	58-66
t ₉₀ [min] (160 °C)	10	10
Vulkanisatnummer	V8a	V8b
Härte [Shore A]	64-68	62-66
Zugfestigkeit [MPa]	20	18
Reißdehnung [%]	480	480
Festigk. 300 % Dehnung [MPa]	10-12	8-10

8.2 Ergebnisse der De-Vulkanisationsversuche im ZSE

Bei zwei verschiedenen Temperaturen (150 und 170 °C) wurde zunächst das IR/BR-Gummimehl mit automatisch gesteuerter Dosierung unter Variation der Drehzahlen mit einem Durchsatz von 1,8 kg/h abgebaut. Tabelle 13 und Tabelle 14 zeigen die Ergebnisse der De-Vulkanisation und die physikalischen Eigenschaften der Re-Vulkanisate im Vergleich zu den Ausgangsdaten.

Tabelle 13: Ergebnisse nach mechanischer De-Vulkanisation von IR/BR-Gummimehl im ZSE bei variierender Drehzahl mit anschließender Re-Vulkanisation

Ausgangsvulkanisat	IR/BR schwefelvernetzt und rußverstärkt				
Abbauart	-	Mech.	mech.	mech.	mech.
U/min	-	50	150	200	250
T [°C]	-	170	170	170	170
Mischung / De-Vulkanisat	M8a	D8a1	D8a2	D8a4	D8a3
Produkt		Mehl	Mehl	Krumen	Mehl
Schneeballeffekt		-	-	x	-
ML (1+4) 100 °C [MU]	64-72	> 220	> 220	44	> 220
t ₉₀ [min], 160 °C	10			2,17	
(Re-)Vulkanisat	V8a	-	-	R8a4	-
Härte [Shore A]	64-68			54	
Reißfestigkeit [MPa]	20			8	
Reißdehnung [%]	480			276	
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]	10 - 12			-	

Tabelle 14: Ergebnisse nach mechanisch-chemischer De-Vulkanisation von IR/BR-Gummimehl im ZSE bei 150 und 170 °C mit anschließender Re-Vulkanisation

Ausgangsvulkanisat	IR/BR schwefelvernetzt und rußverstärkt							
Abbauart	-	mech.	+DPDS	+Cystein	mech.	+DPDS	+Cystein	+DPDS
U/min	-	200	200	200	200	200	200	200
T [°C]	-	170	170	170	150	150	150	150
Mischung / De-Vulkanisat	M8a	D8a4	D8a5	D8a6	D8a7	D8a8	D8a9	D8a10
Produkt		Krumen	Krumen	Krumen	Krumen	Krumen	Krumen	Krumen
Schneeballeffekt		x	xxx	xxx	-	xx	xx	-
ML(1+4) 100 °C [MU]	64-72	44	25	36	62	30	73	> 220
t ₉₀ [min], 160 °C	10	2,17	1,73	1,51	2,25	1,82	2,04	
(Re-)Vulkanisat	V8a	R8a4	R8a5	R8a6	R8a7	R8a8	R8a9	-
Härte [Shore A]	64-68	54	33	30	54	32	48	
Reißfestigkeit [MPa]	20	8	2,5	2	8,9	2,6	7,6	
Reißdehnung [%]	480	276	293	301	290	290	361	
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]	10 - 12	-	2,5	2	-	2,6	0,3	

Die Daten zeigen trotz mehrmaligem Messen sehr schwankende Ergebnisse und sind schwer interpretierbar. Nach Optimierung der Einzugsgeschwindigkeit und damit auch des Durchsatzes auf 4,5 kg/h wurden beide Gummimehle mit einer Drehzahl von 200 U/min abgebaut. Das Drehmoment wurde dabei konstant auf 80 % gehalten. Ein zweiter Durchgang durch den Extruder bewirkte kaum Veränderungen im De- oder Re-Vulkanisat. Tabelle 15 und Tabelle 16 zeigen die Ergebnisse der De-Vulkanisation nach beschriebener Optimierung des Verfahrens und die Daten der Re-Vulkanisate des IR/BR-Gummimehls im Vergleich zu den Referenzdaten.

Tabelle 15: Optimierte Ergebnisse nach mechanisch-chemischer De-Vulkanisation von IR/BR-Gummimehl im ZSE bei 150 °C und sich anschließender Re-Vulkanisation

Ausgangsvulkanisat	IR/BR schwefelvernetzt und rußverstärkt				
Abbauart	-	mech.	mech.	+DPDS	+Cystein
U/min	-	200	200	200	200
Durchgänge		1	2	1	1
T [°C]	-	150	150	150	150
Mischung / De-Vulkanisat	M8a	D8a11	D8a12	D8a13	D8a14
Produkt		Mehl	Mehl	Mehl	Krumen
Schneeballeffekt		-	-	-	x
ML (1+4) 100 °C [MU]	64-72				44
t ₉₀ [min], 160 °C	10				2,17
(Re-)Vulkanisat	V8a				R8a14
Härte [Shore A]	64-68				54
Reißfestigkeit [MPa]	20				8
Reißdehnung [%]	480				276
Festigk. bei 300% Dehnung [Mpa]	10 - 12				-

Tabelle 16: Optimierte Ergebnisse nach mechanisch-chemischer De-Vulkanisation von IR/BR-Gummimehl im ZSE bei 170 °C und sich anschließender Re-Vulkanisation

Ausgangsvulkanisat	IR/BR schwefelvernetzt und rußverstärkt				
Abbauart	-	mech.	mech.	+DPDS	+Cystein
U/min	-	200	200	200	200
Durchgänge		1	2	1	1
T [°C]	-	170	170	170	170
Mischung / De-Vulkanisat	M8a	D8a15	D8a16	D8a17	D8a18
Produkt		Krumen	Krumen	Krumen	Krumen
Schneeballeffekt		xxx	xxx	-	xx
ML (1+4) 100 °C [MU]	64-72	25	36	62	30
t ₉₀ [min], 160 °C	10	1,73	1,51	2,25	1,82
(Re-)Vulkanisat	V8a	R8a15	R8a16	R8a17	R8a18
Härte [Shore A]	64-68	33	30	54	32
Reißfestigkeit [MPa]	20	2,5	2	8,9	2,6
Reißdehnung [%]	480	293	301	290	290
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]	10 - 12	2,5	2	-	2,6

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der De-Vulkanisation und die Daten der Re-Vulkanisate des SBR/BR-Gummimehls im Vergleich zu den Ausgangsdaten dargestellt. Ein Schneeballeffekt wurde hier nicht erreicht – das entstehende sehr feine Gummimehl neigte zur Eigenzündung bei Austritt aus dem Extruder an die sauerstoffreiche Luft.

Tabelle 17: Optimierte Ergebnisse nach mechanisch-chemischer De-Vulkanisation von SBR/BR-Gummimehl im ZSE bei 150 und 170 °C und sich anschließender Re-Vulkanisation

Ausgangsvulkanisat	SBR/BR schwefelvernetzt und rußverstärkt						
Abbauart	-	mech.	+DPDS	+Cystein	mech.	+DPDS	+Cystein
U/min	-	200	200	200	200	200	200
T [°C]	-	150	150	150	170	170	170
Mischung / De-Vulkanisat	M8b	D8b1	D8b2	D8b3	D8b4	D8b5	D8b6
Produkt		Mehl	Mehl	Mehl	Mehl	Mehl	Mehl
brandfördernd		-	xx	xxx	x	xx	Xxx
ML(1+4) 100 °C [MU]	64-72	> 220					
t90 [min], 160 °C	10	3,9					
(Re-)Vulkanisat	V8a	R8b1					
Härte [Shore A]	64-68	69					
Reißfestigkeit [MPa]	20	12					
Reißdehnung [%]	480	154					
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]	10 - 12	-					

8.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die aus den Versuchen des kontinuierlichen Gummi-Recyclings hervorgehenden De-Vulkanisate hatten verschiedene Konsistenzen. Die Gummimehlverschnitte mit anteiligem IR treten nach dem Abbau als Gummigranulat, das sich wie beim Formen eines Schneeballs zusammenpressen lässt, aus dem Extruderkopf hervor. Dahingegen führte der Abbau des SBR/BR-Verschnitts wie bei den Messkneterversuchen zu keinen walzbaren De-Vulkanisaten. Austretendes extrem heißes Gummimehl entflammte bei Zufuhr von Sauerstoff. Aus den Versuchen mit einem Durchsatz von 4,5 kg/h bei denen die Verweilzeit im Extruder ca. 3,5 Minuten betrug, sind aus dem Lkw-Reifenraummehl die Re-Vulkanisate R8a14-18 und R8b1 hervorgegangen. Die Re-Vulkanisate bestehen zu 100 % aus De-Vulkanisat und zeigen ähnliche Härten, ca. 50 % der Reißfestigkeit und ca. 60 % der Reißdehnung des IR/BR-Ausgangsmaterials. Auf einfachste Weise wurden hier Re-Vulkanisate mit praxisorientierten Eigenschaften hergestellt. Um die Ausgangsdaten zu erreichen, müsste für die Re-Vulkanisation De-Vulkanisat anteilig in die Frischmischung, die hier nicht zur Verfügung stand, eingemischt werden.

Als problematisch erwies sich allein die Fütterung des Extruders mit dem abzubauenen Gummimehl. Das Material war leicht und locker in seiner Struktur, so dass der Durchsatz nach gesteuerter Dosierung bei nur 1,8 kg/h lag. Auch Veränderungen der Einzugszone brachten keinen Fortschritt, so dass das Mehl für einen höheren Durchsatz händisch eingefüllt werden musste. Für eine industrielle Anwendung müsste die Dosierung optimiert werden. Vorstellbar wären mit Lösungsmittel oder Polymer angebackte Mischungen höherer Dichten.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde untersucht, ob bisherige De-Vulkanisationserfolge tatsächlich auf die Spaltung sulfidischer Bindungen zurückzuführen sind. Vor dem Hintergrund dieser Analysen wurde das praktische Ziel der Entwicklung eines anwendbaren "in-house-recycling"-Verfahrens verfolgt. Da chemische Analysen von Flüssigkeiten genauere Ergebnisse liefern als vergleichbare Untersuchungen der Proben aus der Anwendung der Kautschuktechnologie, wurde zunächst untersucht, ob es in Modellversuchen möglich ist, sulfidische Bindungen zu spalten, um diese Ergebnisse anschließend auf Praxisvulkanisate zu übertragen.

In speziell für diese Versuche ausgelegten Autoklaven wurden die kautschukanalogen Modellmoleküle DMB und Squalen unter Ausschluss von Sauerstoff und Einfluss von Temperatur, Zeit und Vernetzungschemikalien schwefelvernetzt. Es wurden Thiole, dimere und auch die bisher als nicht herstellbar geltenden trimeren DMB-Vernetzungsprodukte nachgewiesen. Die Analyse dimerer DMB-Vernetzungsprodukte ermöglichte nach der Vernetzung und auch nach der De-Sulfurierung eine genaue Betrachtung der Länge der sulfidischen Bindung, die sich in Abhängigkeit vom Vernetzungssystem kautschukähnlich verhielt. Die Vernetzung von Squalen zeigte aufgrund der vielen Vernetzungsmöglichkeiten höher molekulare Einheiten und ließ sich mittels GPC ohne viel Aufwand analysieren.

Die hergestellten Modellnetzwerke wurden in dem Autoklaven unter Ausschluss von Sauerstoff und Zusatz einiger in der Literatur bereits diskutierter Abbauhilfsmittel und von als Beschleuniger bekannte Substanzen de-sulfuriert. Unter Variation von Temperatur, Zeit und Konzentration der Abbauchemikalien konnten Schwefelnetzknotten wieder gespalten werden. Mittels geeigneter Analysemethoden gelang es nicht nur die vernetzten kautschukanalogen Modellmoleküle als Netzwerke nachzuweisen, es gelang ebenso die Spaltung der gebildeten Schwefelvernetzung zu bestätigen. Nach dem Abbau wurden die Ausgangsverbindungen als separat vorliegende Thiole, also mit einer Molmasse die ein x-faches von 32 g/mol erhöht war, nachgewiesen. Hervorzuhebende Abbauhilfsmittel für den Abbau der DMB-Netzwerke sind die Chemikalien DOPS und SDT und bei dem Abbau des aufgrund seiner höheren Molmasse und Anzahl an Doppelbindungen praxisnäheren Squalennetzwerks zeigten die Hilfsmittel Cystein und 4-Nitro-DPDS die höchste Effektivität.

Temperaturen und Konzentrationsbedingungen wurden für Recycling-Versuche im Messknetter übernommen, auf ungefüllte und verstärkte schwefelvernetzte Elastomere angewandt und dabei weiter optimiert. Der Erfolg der De-Vulkanisationsversuche wurde über Mooney-Viskositätsmessungen bewertet. Dazu wurden die Viskositäten der De-Vulkanisate mit denen der Frischmischungen verglichen. Es zeigte sich, dass nicht alle Dien-Kautschuke mit mechanisch-chemischen Methoden gleich gut zu de-vulkanisieren sind. Abhängig von der Kautschuktype, dem Füllstoff und Füllstoffgehalt kann es zu verschiedenen stark ausgeprägten "De-Vulkanisationsgraden" kommen.

Es wurde deutlich, dass sich Isoprenkautschuk unter vergleichsweise milden Bedingungen nach Zusatz von 3-5 phr einer Abbauchemikalie im Messknetter abbauen lässt. Der Abbau von NBR zeigte bei Verwendung einer Kombination aus HDA und DPDS verarbeitbares De-

Vulkanisat mit etwa doppelter Mooney-Viskosität im Vergleich zum "Start-Vulkanisat". Es konnte kein Verfahren und keine Chemikalie ermittelt werden, um X-NBR oder BR abzubauen. Um den Abbau von E-SBR zu verbessern und Stabilisatoren zu lösen, wurde das Vulkanisat vor der De-Vulkanisation extrahiert. Die Mooney-Viskositäten der De-Vulkanisate lagen dennoch über dem Zielbereich. Die De-Vulkanisate konnten jedoch mit Frischkautschuk zu homogenen Massen gemischt und weiter verarbeitet werden.

Allgemein zeigte sich eine höhere Effektivität der Abbauprobversuche unter Verwendung von Abbauhilfsmitteln als beim rein mechanischen Abbau. Hervorzuheben bei den Praxisversuchen sind die Chemikalien Cystein, DPDS, 2-Nitro-DPDS und 4-Nitro-DPDS. Die Versuchsparameter wurden ebenso auf mit Füllstoff verstärkte Vulkanisate angewandt und stellten bei den Nicht-Isoprenkautschuken die De-Vulkanisationsdefizite noch deutlicher heraus als bei den ungefüllten Vulkanisaten.

Fraglich war, warum die Spaltung sulfidischer Bindungen bei Isoprenkautschuk scheinbar ohne Probleme, bei einem nicht-Isoprenkautschuk nur bedingt möglich ist. Vermutet wurde ein starker Molmassenabbau, der den höher molekularen Isoprenkautschuk stärker abbaut als NBR und SBR. Daher wurden sämtliche Polymere peroxidisch vernetzt. Anschließend wurde getestet ob der Abbauefolg tatsächlich auf die Spaltung sulfidischer Bindungen zurückzuführen war oder nicht. Beim Abbau zeigten sich ähnliche Ergebnisse wie bei dem Abbau schwefelvernetzter Vulkanisate. So wurde für den Abbau peroxidisch vernetzter IR-Vulkanisate eine Mooney-Viskosität im Zielbereich der Frischmischung erreicht. Die Plastifizierung peroxidisch vernetzter Vulkanisate gelang ebenso ausschließlich beim Abbau von Polyisopren.

Bei den angewandten Praxis-De-Vulkanisationsversuchen findet immer auch ein Kettenabbau der Kautschukmoleküle statt. Dieser Kettenabbau ist bei isoprenhaltigem Vulkanisat begünstigt und wird durch radikalische Stabilisierung und elektronische Effekte der Methylgruppen und der C-C-Doppelbindungen hervorgerufen. So wurden Blends mit anteiligem isoprenhaltigem Kautschuk hergestellt und auf gleiche Weise de-vulkanisiert. Der Abbau fand hier erst ab einem Anteil von 50 % Isoprenkautschuk statt. Die Elastomere werden demnach auch in den Blends unabhängig voneinander abgebaut. Sobald der Isoprenkautschuk überwiegt, bildet dieser eine weiche Matrix und es können Mooney-Viskositäten im Zielbereich der Startmischung gemessen werden.

Aus IR- und E-SBR-De-Vulkanisaten wurden Re-Vulkanisate hergestellt. Die Re-Vulkanisationsdaten zeigten, unabhängig ob zuvor mechanisch-chemisch oder rein mechanisch abgebaut wurde, verkürzte Inkubations- wie auch Vulkanisationszeiten und geringere Drehmomentdifferenzen. Bei den physikalischen Prüfungen konnten zwar die Materialeigenschaften der Referenzvulkanisate nicht reproduziert werden, dennoch wurden die Vorteile der mechanisch-chemischen Verfahren gegenüber dem rein mechanischen Abbau herausgestellt. Die Homogenisierung von mechanisch-chemisch abgebauten De-Vulkanisat und Frischmischung war aufgrund der ähnlicheren Mooney-Viskositäten vereinfacht. Auch bei der sich anschließenden Re-Vulkanisation führte die Vernetzung zu annähernd homogenen Vulkanisaten ohne Phasenunterschiede.

Im ZSE konnten die Ergebnisse bestätigt werden. Zwei verschiedene Reifenraumehle wurden unter Zusatz von Abbauchemikalien kontinuierlich abgebaut. Das IR enthaltende Lkw-Reifenraumehl konnte plastifiziert werden, das Pkw-Reifenraumehl nicht. Die Re-Vulkanisation der De-Vulkanisate mit Mooney-Viskositäten im Zielbereich der Frischmischung, ermöglichte auf einfachstem Weg die Herstellung von 100%-Re-Vulkanisaten mit praxisorientierten Eigenschaften. Für Re-Vulkanisate mit nur anteilig enthaltenem De-Vulkanisat wurden reproduzierbare Eigenschaften prognostiziert.

Die Ergebnisse zeigen, dass die im Autoklaven rein chemisch durchgeführte Spaltung sulfidischer Netzknoten auf mechanisch-chemischem Weg eingeschränkt nur auf Isoprenkautschuke übertragbar ist. Der beim Abbau von Praxisvulkanisaten im Messknetter oder ZSE zusätzlich nötige mechanische Einfluss fördert einen Kettenabbau, der bei isoprenhaltigen Elastomeren begünstigt ist. Dieser beim IR verstärkte Molmassenabbau täuscht De-Vulkanisationserfolge vor. Die Spaltung sulfidischer Vernetzungsstellen geschieht rein statistisch.

Um die bei einer De-Vulkanisation schwefelvernetzter Elastomere geknüpften Schwefelnetzknoten zu spalten, sollte im Idealfall eine Energie aufgebracht werden, die niedriger als die C-C-Bindungsenergie aber höher als die C-S-Bindungsenergie ist. Der Idealfall beschreibt einen Zustand in dem alle Bindungen parallel verlaufen und dazu synaxiale Kräfte wirken, die die Ketten ziehen und die weniger energiereichen Schwefelnetzknoten spalten. In der Realität sind diese Bindungen jedoch nicht parallel, die Makromoleküle sind verknäuel und daher auch die Schwefelnetzknoten uniaxial. Diese Arbeit zeigt, dass es zwar möglich ist, auf chemischem Weg flüssige Modellnetzwerke zu de-sulfurieren, dass es jedoch unmöglich ist, auf mechanisch-chemischem Weg in realen Elastomer-Netzwerken selektiv nur Schwefelnetzknoten abzubauen. Die Eigenschaften der Vulkanisate können nach der De-Vulkanisation - mit zuvor auf chemischem Weg erfolgreich getesteten Abbauhilfsmitteln und sich anschließender Re-Vulkanisation - nicht wieder erreicht werden. Vermutet wurde ein willkürlicher, rein statistischer Abbau von S-S-, C-S-, aber ebenso von C-C-Bindungen. Daher wurde als Vergleich ebenso mit peroxidisch vernetzten Vulkanisaten verfahren, wobei die Anwendung der Abbauhilfsmittel weiterhin auf die Spaltung sulfidischer Bindungen ausgelegt war. Die mittels Mooney-Viskosität gemessene Abbauintensität musste als eine mechanisch bedingte niedrigere Molmasse bestätigt werden. Der C-C-Kettenabbau ließ die Übertragung der positiven Ergebnisse aus den Modellversuchen auf die Praxisvulkanisate scheitern. Positiv hervorzuheben bleibt einzig die bessere Anbindung und Homogenisierung des mechanisch-chemisch abgebauten De-Vulkanisats im Vergleich zum rein mechanisch abgebauten Material.

In der Kautschukindustrie wäre in den gängig vorfindbaren Mischern, Extrudern oder auf der Walze die Umsetzung von Abbaureaktionen in Lösungsmitteln nicht realisierbar. In einem noch ausstehenden Laborversuch könnte allerdings die Übertragbarkeit auf Gummimehl oder Granulat gezeigt werden. Bei allen Modellversuchen konnten die Abbauhilfsmittel in die flüssigen Netzwerke ohne Hinderung "eindringen" und je nach Wirkungseffektivität selektiv Schwefelnetzknoten spalten. Einzig in dem in Kapitel 4.7.7 beschriebenen Thiol-Amin-Abbau können Abbauchemikalien unter Quellung von Vulkanisatproben leichter in deren Matrix eindringen und selektiv sulfidische Bindungen spalten. Sehr wahrscheinlich blieben beim Einsatz der hier getesteten Abbauchemikalien wie beim klassischen Thiol-Amin-Abbau die

monosulfidischen Bindungen erhalten. Bei einer Re-Vulkanisation könnten die Vernetzungskemikalien entsprechend variiert werden, so dass vermehrt poly- und disulfidische Netzknoten gebildet werden und sich der Erhalt monosulfidischer Bindungen nicht negativ bei physikalisch-dynamischen Tests bemerkbar macht. Da die Versuche im Gegensatz zu den im Messkneteter oder Extruder durchgeführten Arbeiten bei RT stattfänden, wäre ebenso der zeitliche Rahmen eine große Unbekannte.

10 Experimentelles

Im Folgenden sind verwendete Materialien, Versuchsaufbauten, experimentelle Abfolgen, Methoden zur Aufarbeitung, sowie einzelne Analyseverfahren beschrieben.

10.1 Materialien / Chemikalien

10.1.1 Verwendete kautschukanaloge Modellsubstanzen

DMB	2,3-Dimethyl-2-buten, einfach Dimethylbuten
Squalen	2,6,10,15,19,23-Hexamethyl- 2,6,10,14,18,22-tetracosahexaen

10.1.2 Verwendete Polymere

IR	Polyisopren, Isoprenkautschuk
NBR	Nitril-Butadienkautschuk
X-NBR	Carboxylierter Nitril-Butadienkautschuk
SBR	Styrol-Butadienkautschuk
E-SBR	Emulsions-Styrol-Butadienkautschuk
BR	Butadienkautschuk

10.1.3 Verwendete Mischungsadditive

DCP	Bis(1-methyl-1-phenylethyl)peroxid (Dicumylperoxid)
S ₈	Schwefel
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide (Vulkacit CZ/C)
ZnO	Zinkoxid
St.s.	<i>n</i> -Octadecansäure (Stearinsäure)
R1	Tetrakis-methylene-(3,5-di-tert-butyl-4-hydrocinnamat)-methane (Irganox 1010)
IPPD	N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (Vulkanox 4010 NA/LG)
TMQ	2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, polymerised (Vulkanox HS)

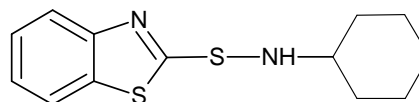
10.1.4 Verwendete Lösungsmittel

DCM	≥ 99,9 % (Sigma-Aldrich), GC und HPLC
MeOH	≥ 99,9 % (Sigma-Aldrich), HPLC
MeOH	99,8 % (Sigma-Aldrich), präp. SC, DC
H ₂ O	(Fluka), HPLC
Pentan	98 % (Sigma-Aldrich), präp. SC
Ethylacetat	≥ 99,5 (Sigma-Aldrich), präp. SC

10.1.5 Verwendete Abbauchemikalien

N-Cyclohexyl Benzothiazol-2-sulfenamid (CBS)

Molmasse:	264,4 g/mol, fest
Summenformel:	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ S ₂
Smp.:	93 – 100 °C



Crystex-Schwefel (C-S₈)

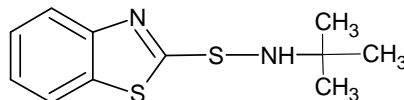
Molmasse:	256,5 g/mol, fest
-----------	-------------------

Schwefel (S₈)

Technische Bez.: Mahlschwefel
Molmasse: 256,5 g/mol, fest

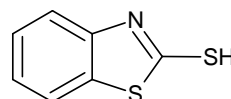
N-Tert.-butyl-2-benzothiazole sulfenamide (TBBS)

Technische Bez.: Vulkacit NZ/EG-C
Molmasse: 238,4 g/mol, fest
Summenformel: C₁₁H₁₄N₂S₂
Smp.: 105 °C



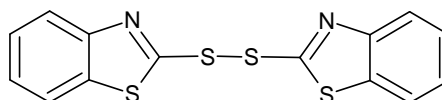
Mercapto-2-benzothiazole (MBT)

Molmasse: 167,2 g/mol, fest
Summenformel: C₇H₅NS₂



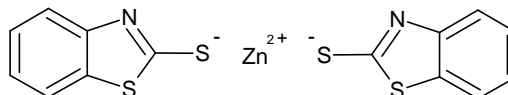
Di-Mercapto-2-benzothiazole (MBTS)

Molmasse: 332 g/mol, fest
Summenformel: C₁₄H₈N₂S₄



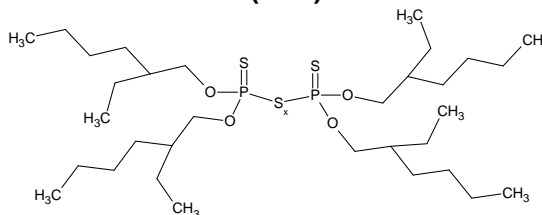
Zinc-Di-Mercapto-2-benzothiazole (ZMBT)

Molmasse: 264,4 g/mol, fest
Summenformel: C₁₃H₁₆N₂S₂



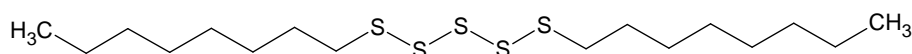
Bis-(0,0-2-Ethylhexyl-Thiophenyl)-Polysulfide bzw. -Tetrasulfid (SDT)

Molmasse: 770 g/mol, flüssig
Summenformel: C₃₂H₆₈P₂O₄S₆



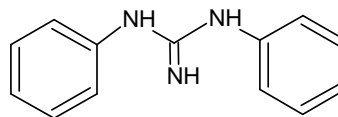
Diocypentasulfid (DOPS)

Technische Bez.: Aktiplast GE 1979
Molmasse: 386,6 g/mol, flüssig
Summenformel: C₁₆H₃₄S₅
Sdp.: 77 – 81 °C



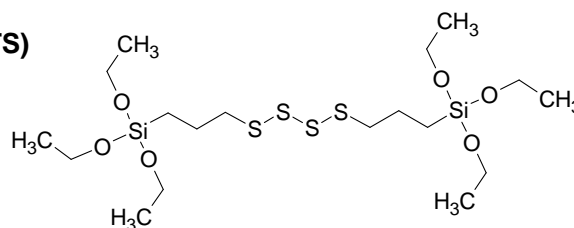
Diphenylguanidine (DPG)

Molmasse: 211 g/mol, fest
Summenformel: C₁₃H₁₃N₃
Smp.: 170 °C



Bis(triethoxysilylpropyl)tetra-sulfid (TEPTS)

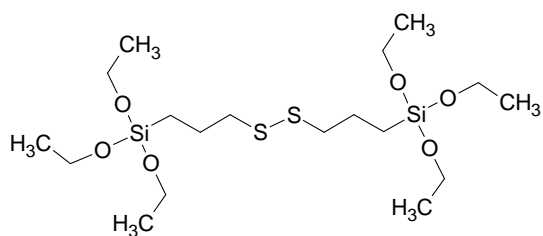
Technische Bez.: Si69
Molmasse: 539,0 g/mol, flüssig
Summenformel: C₁₈H₄₂Si₂O₆S₄



Bis(triethoxysilylpropyl)di-sulfid (TEPDS)

Technische Bez.: Si75

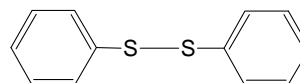
Molmasse: 486,0 g/mol, flüssig

Summenformel: $C_{18}H_{42}Si_2O_6S_{2,3}$ **Diphenyldisulfide (DPDS)**

Molmasse: 218,3 g/mol, fest

Summenformel: $C_{12}H_{10}S_2$

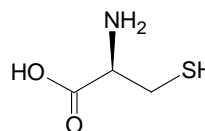
Smp.: 191 – 192 °C

**Cystein (Cys)**

Molmasse: 121,2 g/mol, fest

Summenformel: $C_3H_7O_2SN$

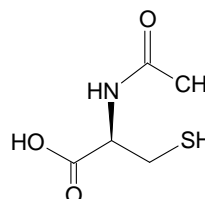
Smp.: 230 °C

**N-Acetylcysteine (ACC)**

Molmasse: 163,2 g/mol, fest

Summenformel: $C_5H_9O_2SN$

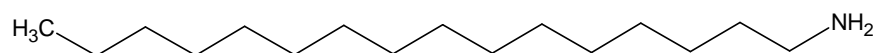
Smp.: 106 - 108 °C

**Hexadecylamin (HDA)**

Molmasse: 241,46 g/mol, fest

Summenformel: $C_{16}H_{35}N$

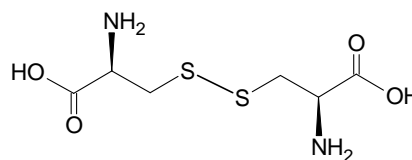
Smp.: 43 – 45 °C

**Cystin**

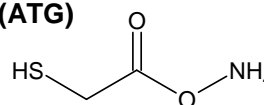
Molmasse: 240,30 g/mol, fest

Summenformel: $C_6H_{10}N_2S_2$

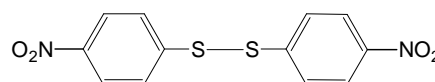
Smp.: 260 – 261 °C

**Ammoniummercaptoacetat, Ammoniumthioglykolat (ATG)**

Molmasse: 109,15 g/mol, flüssig

Summenformel: C_2H_7NS **Bis(4-nitrophenyl)disulfid (4-Ni-DPDS)**

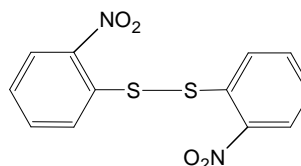
Molmasse: 308,33 g/mol, fest

Summenformel: $C_{12}H_8N_2O_4S_2$ **Bis(2-nitrophenyl)disulfid (2-Ni-DPDS)**

Molmasse: 308,33 g/mol, fest

Summenformel: $C_{12}H_8N_2O_4S_2$

Smp.: 194 – 197 °C



10.2 Tabellenanhang

10.2.1 Rezepturen der DMB-Netzwerke

Tabelle 18: Rezeptur des cv-DMB-Netzwerks

D	M [g/mol]	m [mg]	m [g]	phr	n [mmol]
DMB	84,00	8400	8,40	100	100
CBS	264,42	264,42	0,26	3,1	1
S₈	256,53	769,58	0,77	9,2	3
ZnO	81,39	406,95	0,41	4,8	5
Stearinsäure	284,50	142,25	0,14	1,7	0,5

Tabelle 19: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-Netzwerkstudie bei Variation des Vernetzungssystems

D	n [mmol]					
DMB	100	100	100	100	100	100
CBS	1	2	3	1	2	3
S₈	3	2	1	3	2	1
ZnO	5	5	5	5	5	5
St.säure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
T [°C]	150	150	150	150	150	150
t [min]	30	30	30	60	60	60
Netzwerke	30cv150	30sev150	30ev150	c17 = 60cv150	60sev150	c18 = 60ev150

Tabelle 20: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-Netzwerkstudie bei Variation der Vernetzungstemperatur

D	n [mmol]						
DMB	100	100	100	100	100	100	100
CBS	1	1	1	1	1	1	1
S₈	3	3	3	3	3	3	3
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
St.säure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
T [°C]	130	140	150	160	170	180	190
t [min]	60	60	60	60	60	60	60
Netzwerke	60cv130	60cv140	c17 = 60cv150	60cv160	60cv170	60cv180	60cv190

Tabelle 21: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-Netzwerkstudie bei Variation der Vernetzungsdauer

D	n [mmol]						
DMB	100	100	100	100	100	100	100
CBS	1	1	1	1	1	1	1
S₈	3	3	3	3	3	3	3
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
St.säure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
T [°C]	150	150	150	150	150	150	150
t [min]	10	20	30	60	120	180	240
Netzwerke	10cv150	20cv150	30cv150	c17 = 60cv150	c23 = 120cv150	180cv150	240cv150

10.2.2 Rezepturen der Squalennetzwerke

Tabelle 22: Rezeptur des cv-Squalennetzwerks

S	M [g/mol]	m [mg]	m [g]	phr	n [mmol]
Squalen	410,67	6858,19	6,86	100	16,7
CBS	264,42	264,42	0,26	3,9	1
S₈	256,53	769,58	0,77	11,2	3
ZnO	81,39	406,95	0,41	5,9	5
Stearinsäure	284,50	142,25	0,14	2,1	0,5

Tabelle 23: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der Squalennetzwerkstudie bei Variation des Vernetzungssystems

S	n [mmol]				
Squalen	16,7	16,7	16,7	16,7	100
CBS	1	1	1	1	-
S₈	5	3	1	0	-
ZnO	5	5	5	5	-
Stearinsäure	0,5	0,5	0,5	0,5	-
T [°C]	150	150	150	150	-
t [min]	45	45	45	45	-
Netzwerke	45cv!150	45cv150	45sev150	45ev150	Squalen

Tabelle 24: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der Squalennetzwerkstudie bei Variation der Vernetzungsdauer

S	n [mmol]					
Squalen	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	100
CBS	1	1	1	1	1	-
S₈	3	3	3	3	3	-
ZnO	5	5	5	5	5	-
Stearinsäure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-
T [°C]	150	150	150	150	150	-
t [min]	30	45	60	90	150	-
Netzwerke	30cv150	45cv150	60cv150	90cv150	150cv150	Squalen

10.2.3 Rezepturen der DMB-Abbauversuche

Tabelle 25: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche zur Validierung

Probe	T [°C]	t [min]	Bestandteil	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]
c23 = 120cv150			120cv150	212,58	0,94	0,20
+ S₈	130	15	S ₈	256,53	0,19	0,05
+ DOPS	130	15	DOPS	386,77	0,19	0,07

Tabelle 26: Rezepturen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche mit CBS, SDT und MBT unter Variation der Abbaubedingungen Temperatur und Zeit

Probe	T [°C]	t [min]	Bestandteil	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]
c17 = 60cv150			60cv150	201,00	1,00	0,20
+ CBS	100 – 150	15 und 30	CBS	264,41	0,20	0,05
+ SDT	100 – 150	15 und 30	SDT	771,23	0,20	0,15
+ MBT	100 – 150	15 und 30	MBT	167,24	0,20	0,03

Tabelle 27: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche unter Variation des Abbauhilfsmittels

Probe	T [°C]	t [min]	Bestandteil	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]
c17 = 60cv150			60cv150	201,00	1,00	0,20
+ SDT	130	15	SDT	771,23	0,20	0,15
+ 1/2 MBT/1/2 SDT	130	15	MBT	167,24	0,10	0,02
			SDT	771,23	0,10	0,08
+ MBT	130	15	MBT	167,24	0,20	0,03
+ MBTS	130	15	MBTS	332,46	0,20	0,07
+ ZMBT	130	15	ZMBT	397,85	0,20	0,08
+ TBBS	130	15	TBBS	238,38	0,20	0,05
+ DOPS	130	15	DOPS	386,77	0,20	0,08
+ ACC	130	15	ACC	163,20	0,20	0,03
+ Cystein	130	15	Cys	121,16	0,20	0,02
+ DPDS	130	15	DPDS	218,34	0,20	0,04
+ CBS	130	15	CBS	264,41	0,20	0,05
+ 1/2 CBS/1/2 S₈	130	15	CBS	264,41	0,10	0,03
			S ₈	256,53	0,10	0,03
+ 1/2 CBS/1/2 C-S₈	130	15	CBS	264,41	0,10	0,03
			C-S ₈	256,53	0,10	0,03

Tabelle 28: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-ev-Netzwerk-Abbauversuche mit pH-Wert-Variationen

Probe	T [°C]	t [min]	Bestandteil	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]
c18 = 60ev150			60ev150	194,20	1,03	0,20
+ DOPS	130	15	DOPS	386,77	0,21	0,08
+ 1/2 DOPS/1/2 DPG	130	15	DOPS	386,77	0,10	0,04
			DPG	211,27	0,10	0,02
+ CBS	130	15	CBS	264,41	0,21	0,05
+ 1/2 CBS/1/2 DPG	130	15	CBS	264,41	0,10	0,03
			DPG	211,27	0,10	0,02
+ SDT	130	15	SDT	771,23	0,21	0,16
+ 1/2 SDT/1/2 DPG	130	15	SDT	771,23	0,10	0,08
			DPG	211,27	0,10	0,02

Tabelle 29: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche mit pH-Wert-Variationen

Probe	T [°C]	t [min]	Bestandteil	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]
c17 = 60cv150			60cv150	212,58	0,94	0,20
+ DOPS	130	15	DOPS	386,77	0,19	0,07
+ ½ DOPS/1/2 DPG	130	15	DOPS	386,77	0,09	0,04
			DPG	211,27	0,09	0,02
+ CBS	130	15	CBS	264,41	0,19	0,05
+ 1/2 CBS/1/2 DPG	130	15	CBS	264,41	0,09	0,02
			DPG	211,27	0,09	0,02
+ SDT	130	15	SDT	771,23	0,19	0,15
+ 1/2 SDT/1/2 DPG	130	15	SDT	771,23	0,09	0,07
			DPG	211,27	0,09	0,02

Tabelle 30: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche unter Verwendung der effektivsten Abbauhilfsmittel

Probe	T [°C]	t [min]	Bestandteil	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]
c23 = 120cv150			120cv150	212,58	0,94	0,20
thermisch	130	15	-			
+ CBS/St.s./ZnO	130	15	CBS	264,41	0,14	0,04
			St.säure	284,50	0,03	0,009
			ZnO	81,40	0,02	0,001
+ S₈	130	15	S ₈	256,53	0,19	0,05
+ DPG	130	15	DPG	211,27	0,19	0,04
+ DOPS	130	15	DOPS	386,77	0,19	0,07
+ 2x DOPS	130	15	DOPS	386,77	0,38	0,15
+ DOPS/St/ZnO	130	15	DOPS	386,77	0,14	0,05
			St.säure	284,50	0,03	0,009
			ZnO	81,40	0,02	0,001
+ 1/2 DOPS + 1/2 S₈	130	15	DOPS	386,77	0,09	0,04
			S ₈	256,53	0,09	0,02
+ 1/3 DOPS + 2/3 S₈	130	15	DOPS	386,77	0,06	0,02
			S ₈	256,53	0,13	0,03
+ 1/2 DOPS + 1/2 DPG	130	15	DOPS	386,77	0,09	0,04
			DPG	211,27	0,09	0,02
+ TEPTS	130	15	TEPTS	532,00	0,19	0,10
+ 2x TEPTS	130	15	TEPTS	532,00	0,38	0,20
+ TEPTS/St.s./ZnO	130	15	TEPTS	532,00	0,14	0,08
			St.säure	284,50	0,03	0,009
			ZnO	81,40	0,02	0,001
+ ½ TEPTS + 1/2 S₈	130	15	TEPTS	532,00	0,09	0,05
			S ₈	256,53	0,09	0,02
+ 1/3 TEPTS + 2/3 S₈	130	15	TEPTS	532,00	0,06	0,03

			S ₈	256,53	0,13	0,03
+ 1/2 TEPTS + 1/2 DPG	130	15	TEPTS	532,00	0,09	0,05
			DPG	211,27	0,09	0,02
+ SDT	130	15	SDT	771,23	0,19	0,15
+ 2x SDT	130	15	SDT	771,23	0,38	0,29
+ SDT/St.s./ZnO	130	15	SDT	771,23	0,14	0,11
			St.säure	284,50	0,03	0,009
			ZnO	81,40	0,02	0,001
+ 1/2 SDT + 1/2 S₈	130	15	SDT	771,23	0,09	0,07
			S ₈	256,53	0,09	0,02
+ 1/3 SDT + 2/3 S₈	130	15	SDT	771,23	0,06	0,05
			S ₈	256,53	0,13	0,03
+ 1/2 SDT + 1/2 DPG	130	15	SDT	771,23	0,09	0,07
			DPG	211,27	0,09	0,02
+ TEPDS	130	15	TEPDS	486,00	0,19	0,09
+ 2x TEPDS	130	15	TEPDS	486,00	0,38	0,18
+ 1/2 TEPDS/1/2 S₈	130	15	TEPDS	486,00	0,09	0,05
			S ₈	256,53	0,09	0,02
+ 1/3 TEPDS/2/3 S₈	130	15	TEPDS	486,00	0,06	0,03
			S ₈	256,53	0,13	0,03

10.2.4 Übersicht der Squalennetzwerk-Abbauversuche

Tabelle 31: Übersicht der Squalen-cv-Netzwerk-Abbauversuche unter Variation der Reaktionszeit und des Abbauhilfsmittels bei 150 °C

S	Squalennetzwerk S150cv45					
T [°C]	150 °C					
t [min]	30	60	90	120	140	200
DPDS	DPDS30	DPDS60	DPDS90			
HDA	HDA30	HDA60	HDA90			
2-Ni-DPDS	2-Ni-DPDS30	2-Ni-DPDS60		2-Ni-DPDS120		2-Ni-DPDS200
4-Ni-DPDS	4-Ni-DPDS30	4-Ni-DPDS60	4-Ni-DPDS90			
Cystin	Cystin30	Cystin60			Cystin120	Cystin200
Cystein	Cys30	Cys60	Cys90			
ACC	ACC30	ACC60	ACC90			
ATG	ATG30	ATG60	ATG90			

10.2.5 Rezepturen der Praxismischungen

Tabelle 32: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten Dienkautschuke IR, SBR, BR und NBR ohne Füllstoff

Kennzeichen:		Schwefel, CBS				
Kautschuk:		IR	E-SBR	BR	v-BR	NBR
Anteil [phr]	Mischung:	M1a	M2a	M3a	M4a	M5a
100	Natsyn 2200	x				
100	Krylene 1500		x			
100	Buna CB 24 (cis)			x		
100	Buna SB 60 (vinyl)				x	
100	Perbunan NT 3445					x
Polymer + 3 phr ZnO + 1 phr Stearinsäure + 1,5 phr IPPD + 1,5 phr TMQ						
1,5	Schwefel	x	x	x	x	x
1,5	CBS	x	x	x	x	x
ML (1+4) 100 °C [MU]		53	40	39	52	35
t ₉₀ [min], 160 °C, 170 °C		3,4	9,9	9,8	7,4	3,8
Vulkanisatnummer		V1a	V2a	V3a	V4a	V5a
Härte [Shore A]		40	42	51	38	49
Reißfestigkeit [MPa]		9	3	1	4	5
Reißdehnung [%]		562	350	110	221	489
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]		2	2	-	-	3

Tabelle 33: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten Dienkautschuke IR, SBR, BR und NBR mit Füllstoff

Kennzeichen:		Schwefel, CBS, Füllstoff				
Kautschuk:		IR	E-SBR	BR	v-BR	NBR
Anteil [phr]	Mischung:	M1b	M2b	M3b	M4b	M5b
100	Natsyn 2200	x				
100	Krylene 1500		x			
100	Buna CB 24 (cis)			x		
100	Buna SB 60 (vinyl)				x	
100	Perbunan NT 3445					x
Polymer + 3 phr ZnO + 1 phr Stearinsäure + 1,5 phr IPPD + 1,5 phr TMQ						
1,5	Schwefel	x	x	x	x	x
1,5	CBS	x	x	x	x	x
40	N 330	x	x	x	x	
40	N 550					x
ML (1+4) 100 °C [MU]		76	64	86	80	61
t ₉₀ [min], 160 °C, 170 °C		3,4	10,3	4,6	3,5	3,7
Vulkanisatnummer		V1b	V2b	V3b	V4b	V5b
Härte [Shore A]		59	62	67	59	66
Reißfestigkeit [MPa]		30	25	12	15	33
Reißdehnung [%]		615	562	302	440	627
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]		9	9	12	9	9

Tabelle 34: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Peroxidisch vernetzten Dienkautschuke IR, SBR, BR und NBR ohne Füllstoff

Kennzeichen:		DCP				
Kautschuk:		IR	E-SBR	BR	v-BR	NBR
Anteil [phr]	Mischung:	M1c	M2c	M3c	M4c	M5c
100	Natsyn 2200	x				
100	Krylene 1500		x			
100	Buna CB 24 (cis)			x		
100	Buna SB 60 (vinyl)				x	
100	Perbunan NT 3445					x
Polymer + 3 phr ZnO + 1 phr Stearinsäure + 1,5 phr IPPD + 1,5 phr TMQ						
1,5	DCP	x	X	x	x	x
ML (1+4) 100 °C [MU]		53	41	37	52,5	36
t ₉₀ [min], 170 °C		6	13,7	9,4	16,4	8,9
Vulkanisatnummer		V1c	V2c	V3c	V4c	V5c
Härte [Shore A]		7	29	38	37	38
Reißfestigkeit [MPa]		0	3	3	1	5
Reißdehnung [%]		349	587	742	332	687
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]		0	2	1	1	1

Tabelle 35: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Peroxidisch vernetzten Dienkautschuke IR, SBR, BR und NBR mit Füllstoff

Kennzeichen:		DCP, Füllstoff				
Kautschuk:		IR	E-SBR	BR	v-BR	NBR
Anteil [phr]	Mischung:	M1d	M2d	M3d	M4d	M5d
100	Natsyn 2200	x				
100	Krylene 1500		x			
100	Buna CB 24 (cis)			x		
100	Buna SB 60 (vinyl)				x	
100	Perbunan NT 3445					x
Polymer + 3 phr ZnO + 1 phr Stearinsäure + 1,5 phr IPPD + 1,5 phr TMQ						
1,5	DCP	x	x	x	x	x
40	N 330	x	x	x	x	
40	N 550					x
ML (1+4) 100 °C [MU]		79	70	87	80	65
t ₉₀ [min], 170 °C		5,5	11,7	7,7	12,5	8,3
Vulkanisatnummer		V1d	V2d	V3d	V4d	V5d
Härte [Shore A]		28	57	61	59	62
Reißfestigkeit [MPa]		6	16	12	12	19
Reißdehnung [%]		455	624	392	375	626
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]		3	7	8	8	8

Tabelle 36: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten IR/E-SBR-Blends mit Füllstoff

Kennzeichen:		Schwefel, CBS, Füllstoff						
Kautschuk:		E-SBR	IR/E-SBR				IR	
Mischung:		M2b	M6b	M7b	M8b	M9b	M10b	M1b
Natsyn 2200 [phr]			5	10	15	20	50	100
Krylene 1500 [phr]		100	95	90	85	80	50	
Polymer + 3 phr ZnO + 1 phr Stearinsäure + 1,5 phr IPPD + 1,5 phr TMQ								
1,5 phr Schwefel		x	x	x	x	x	x	x
1,5 phr CBS		x	x	x	x	x	x	x
40 phr N 330		x	x	x	x	x	x	x
ML (1+4) 100 °C [MU]		64	70	77	69	76	83	76
t ₉₀ [min], 160 °C		10,3	8,6	8,8	8,6	7,7	6,6	3,4
Vulkanisatnummer		V2b	V6b	V7b	V8b	V9b	V10b	V1b
Härte [Shore A]		62	62,9	63,3	63,1	62,7	62,7	59
Reißfestigkeit [MPa]		25	23	25	25	24	27	30
Reißdehnung [%]		562	511	529	486	478	557	615
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]		9	11	12	14	13	11	9

Tabelle 37: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten IR/NBR-Blends mit Füllstoff

Kennzeichen:	Schwefel, CBS, Füllstoff						
Kautschuk:	NBR	IR/NBR					IR
Mischung:	M5b	M11b	M12b	M13b	M14b	M15b	M1b
Natsyn 2200 [phr]		5	10	15	20	50	100
Perbunan NT 3445 [phr]	100	95	90	85	80	50	
Polymer + 3 phr ZnO + 1 phr Stearinsäure + 1,5 phr IPPD + 1,5 phr TMQ							
1,5 phr Schwefel	x	X	x	x	x	x	x
1,5 phr CBS	x	X	x	x	x	x	x
40 phr N 330							x
40 phr N 550	x	X	x	x	x	x	
ML (1+4) 100 °C [MU]	61	64	65	66	68	64	76
t ₉₀ [min], 160 °C	3,7	3	2,8	2,8	2,6	2,6	3,4
Vulkanisatnummer	V5b	V11b	V12b	V13b	V14b	V15b	V1b
Härte [Shore A]	66	68,8	69,1	70,4	70,3	67,5	59
Reißfestigkeit [MPa]	33	21	23	21	20	23	30
Reißdehnung [%]	627	439	479	442	440	476	615
Festigk. bei 300 % Dehnung [Mpa]	9	14	15	14	14	13	9

Tabelle 38: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten E-SBR-Vulkanisate unter Variation des Füllstoffs und des Füllstoffanteils

Kennzeichen:	E-SBR mit Füllstoffvariationen				
Kautschuk:	E-SBR				
Mischung:	M2b	M2e	M2f	M2a	M2g
100 phr Krylene 1500	x	x	x	x	x
+ 3 phr ZnO + 1 phr Stearinsäure + 1,5 phr IPPD + 1,5 phr TMQ					
1,5 phr Schwefel	x	x	x	x	x
1,5 phr CBS	x	x	x	x	x
N 330 [phr]	40	20	10		
N 339 (gaph.) [phr]					40
ML (1+4) 100 °C [MU]	64	50	44	40	70
t ₉₀ [min], 160 °C	10,3	8,9	9,6	9,9	9,9
Vulkanisatnummer	V2b	V2e	V2f	V2a	V2g
Härte [Shore A]	62	54	49	42	59
Reißfestigkeit [MPa]	25	14	8	3	23
Reißdehnung [%]	562	476	439	350	603
Festigkeit bei 300 % Dehnung [Mpa]	9	6	4	2	-

Tabelle 39: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten NBR-Vulkanisate unter Variation des Füllstoffs und des Füllstoffanteils

Kennzeichen:	NBR mit Füllstoffvariationen				
Kautschuk:	NBR				
Mischung:	M5b	M5e	M5f	M5a	M5g
100 phr Perbunan NT 3445	x	x	x	x	x
+ 3 phr ZnO + 1 phr Stearinsäure + 1,5 phr IPPD + 1,5 phr TMQ					
1,5 phr Schwefel	x	x	x	x	x
1,5 phr CBS	x	x	x	x	x
N 550 [phr]	40	20	10		
N 339 (gaph.) [phr]					40
ML (1+4) 100 °C [MU]	61	47	41	35	87
t ₉₀ [min], 160 °C	3,7	3,3	3,6	3,8	4
Vulkanisatnummer	V5b	V5e	V5f	V5a	V5g
Härte [Shore A]	66	59	55	49	64
Reißfestigkeit [MPa]	33	22	14	5	19
Reißdehnung [%]	627	566	541	489	564
Festigkeit bei 300 % Dehnung [Mpa]	9	7	5	3	-

10.3 Versuchsdurchführungen und Analysen

10.3.1 Praxisversuche im Messknetzer

Die in den Tabellen 32-39 unter 10.2.5 aufgezeigten Kautschukmischungen wurden hergestellt und in Abhängigkeit von deren Rheometerdaten in einer Heizpresse zu 10 mm dicken Platten vulkanisiert. Als Heizzeit wurde jeweils die nach 24 h durch Vulkametrie ermittelte t₉₀-Zeit - erweitert um die Zeit in Minuten, die der Dicke der Vulkanisatplatte entspricht - angewandt. Neben den für die Abbauversuche verwendeten 10-mm-Platten wurde jeweils eine 2-mm-Platte hergestellt, die zur Analyse der physikalischen Eigenschaften verwendet wurde. Die 10 mm dicken Vulkanisatplatten wurden cryogemahlen, also mit flüssigem Stickstoff auf ca. -100 °C eingefroren, und im festen Zustand in einer Retsch-Mühle zerkleinert. Für die Betrachtung des De-Vulkanisationserfolges in Abhängigkeit von der Partikelgröße des abzubauenen Vulkanisats, wurden in der Retsch-Mühle Siebe mit unterschiedlichen Maschenweiten verwendet, um Korngrößen von 0,4 mm bis 5 mm herzustellen. Anschließend wurde das erhaltene Granulat wieder vereinigt und in einer Apparatur aufeinander gestapelter Siebe mit nach unten kleiner werdenden Maschenweiten gesiebt und dabei fraktioniert.

Erfahrungsgemäß lindern speziell bei E-SBR-Vulkanisaten enthaltene Stabilisatoren den Abbau des E-SBR. Um diesen zu verbessern wurde granuliertes E-SBR-Vulkanisat jeweils 20 Stunden in Aceton extrahiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei konnten Stabilisatoren erfolgreich entfernt werden.

Die Mischungsherstellung und die De-Vulkanisationsversuche wurden mit einem batchbetriebenen Mischer vollzogen. Verwendet wurde ein Poly Lab System bestehend aus

dem Haake Antrieb Rheocord300p und dem Haake Messknetter Rheomix600p. Mit dem Antrieb war es möglich, den für die Versuche wichtigen Drehzahlbereich zwischen 2 und 200 U/min zu variieren.

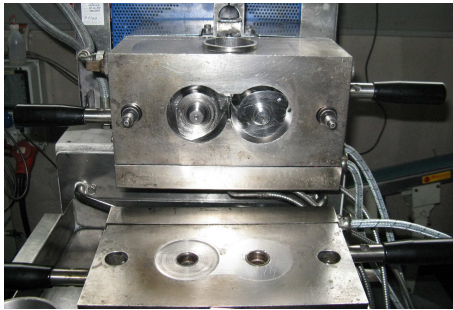


Abbildung 122: Knetter Rheomix600p mit Antrieb Rheocord300p

Die Rotorgeschwindigkeit, die sich auch auf andere Messknetter übertragen lässt wird dabei wie folgt bestimmt:

$$v_R = \frac{s}{t} = \omega r = \frac{2\pi r}{T}$$

r ist der Radius der Rotoren (0,02 m) und T die Umdrehungszeit. Bei einer Drehzahl von 100 U/min beträgt die Umdrehungszeit:

$$T = \frac{1}{100} \text{ min} = 0,6 \text{ s},$$

Woraus sich die Rotorgeschwindigkeit:

$$v_{R,100} = \frac{2\pi \cdot 0,02 \text{ m}}{0,6 \text{ s}} = 0,21 \frac{\text{m}}{\text{s}} \text{ ergibt.}$$

Das maximal erreichbare Drehmoment liegt bei 160 Nm. Die Temperierung wird elektrisch durch Luftgegenkühlung gesteuert, wobei die maximale Rotor- und Kammer-Temperatur 450 °C beträgt. Der Messknetter bietet ein Kammervolumen von 120 ccm. Mit den verwendeten Banburry-Rotoren (je 21 ccm) beträgt das Kammernettovolumen 78 ccm. Befüllt wird der Messknetter mit Hilfe eines Einfülltrichters durch einen vertikalen Zylinder. Die Einwaage wird berechnet, indem die Rohdichte der Mischungsbestandteile mit dem Kammernettovolumen und dem erwünschten Füllgrad (bei erwünschten 80 % mit 0,8) multipliziert wird:

$$m_{80} = \rho \cdot V_n \cdot 0,8$$

Der diskontinuierlich arbeitende Messknetter wurde für die Abbauversuche mit Vulkanisatgranulat und einer unter 10.1.5 aufgeführten Abbau-Chemikalie befüllt. Zum Vergleich diente jeweils der rein mechanische Abbau ohne Zusatz von Chemikalien. Das Vulkanisat wurde

unter mechanisch-thermischer Belastung abgebaut. Neben einer umfangreichen Parameterstudie, unter Variation:

- der Partikelgröße des Vulkanisats
- des Füllgrads des Innenmischers
- der Abbauzeit
- der Scherkraft
- der Konzentration der De-Vulkanisationschemikalien
- der Prozesstemperatur

sollte die Realisierbarkeit der De-Vulkanisation von Isopren-, Styrol-Butadien-, Nitril-Butadien- und Butadien-Kautschuken getestet und ein geeignetes Abbau-Reagenz ermittelt werden. Als direkte Methode zur Charakterisierung der abgebauten Proben wurde jeweils die Mooney-Viskosität bestimmt. Im weiteren Verlauf wurden nach Einmischen des De-Vulkanisats in unterschiedlichen Anteilen zur jeweiligen Frischmischung in Abhängigkeit von den zuvor mittels Rheometrie ermittelten Re-Vulkanisationsdaten 2-mm-Platten vulkanisiert. Diese Re-Vulkanisatplatten wurden zur Bestimmung der Werkstoffdaten verwendet und konnten mit den physikalischen Daten der Ausgangsvulkanisate verglichen werden.

10.3.2 De-Vulkanisationsversuche im Zweischneckenextruder

Mit zwei verschiedenen Reifengummiraumehlen wurden De-Vulkanisationsversuche unter Verwendung eines Zweischneckenextruders (ZSE) durchgeführt. Als Abbaureagenzien wurden DPDS und Cystein verwendet, die sich bei Vorversuchen im Messknetzer als aussichtsreich dargestellt haben und deren Wirkungsweisen sich unterscheiden. Die Vorgehensweise im ZSE ermöglicht neben der Tatsache, dass die Verwendung eines ZSE im Gegensatz zum Innenmischer einen kontinuierlichen Abbauprozess ermöglicht, eine deutlich bessere Einflussnahme auf die Scherhistorie des Materials. Mittels verschiedener Schneckenkonfigurationen konnte der Einfluss der Scherung auf den Abbauprozess untersucht werden, um einerseits die notwendige mechanische Energie aufzubringen und andererseits exzessiven Abbau (meist Molmassenabbau) der Polymere zu vermeiden.

Alle kontinuierlich verlaufenden De-Vulkanisationsversuche wurden in einem gleichsinnig drehenden 54D-Extruder der Länge 1350 mm mit einem Durchmesser von 25 mm durchgeführt. Die Schnecken des verwendeten Berstorff Extruders der Länge 1352,5 mm waren nach vielen Änderungen zur Optimierung eines ausreichend hohen Durchsatzes mit den im Folgenden in Verfahrensrichtung aufgelisteten 49 Schneckenelementen aufgebaut.

1. Element:	AS-2,5	Distanzscheibe 2,5 mm
2. Element:	AS-2,5	Distanzscheibe 2,5 mm
3. Element:	37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
4. Element:	37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
5. Element:	37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
6. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
7. Element:	E-KB25/5/45L	kurzer Knetblock 5 Scheiben links
8. Element:	E-KB25/5/45L	kurzer Knetblock 5 Scheiben links
9. Element:	E-KB37,5/5/45L	Knetblock 5 Scheiben links

10. Element:	E-KB37,5/5/45L	Knetblock 5 Scheiben links
11. Element:	E-37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
12. Element:	E-37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
13. Element:	E-37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
14. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
15. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
16. Element:	E-KB25/5/45L	kurzer Knetblock 5 Scheiben links
17. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
18. Element:	E-KB25/5/45L	kurzer Knetblock 5 Scheiben links
19. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
20. Element:	E-KB25/5/45L	kurzer Knetblock 5 Scheiben links
21. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
22. Element:	E-KB25/5/45L	kurzer Knetblock 5 Scheiben links
23. Element:	E-KB25/5/45L	kurzer Knetblock 5 Scheiben links
24. Element:	E-KB25/5/45R	kurzer Knetblock 5 Scheiben rechts
25. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
26. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
27. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
28. Element:	E-KB37,5/5/45L	Knetblock 5 Scheiben links
29. Element:	E-KB37,5/5/45R	Knetblock 5 Scheiben rechts
30. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
31. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
32. Element:	E-37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
33. Element:	E-37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
34. Element:	E-KB25/5/45L	kurzer Knetblock 5 Scheiben links
35. Element:	E-KB25/5/45L	kurzer Knetblock 5 Scheiben links
36. Element:	SO-E-KB25/5/90	SO kurzer Knetblock 5 Scheiben 90°
37. Element:	E-KB25/5/45R	kurzer Knetblock 5 Scheiben rechts
38. Element:	E-37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
39. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
40. Element:	ZB22,5/3/10L-R	kurzer Zahnblock 3 Scheiben 10L-R
41. Element:	E-37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
42. Element:	E-37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
43. Element:	E-37,5/1/2	Förderelement 2-gängig
44. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
45. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
46. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
47. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
48. Element:	E-25/1/2	kurzes Förderelement 2-gängig
49. Element:	ZE25-120GRD	Spitze

Es wurden fördernde, neutrale und rückfördernde Knetblöcke verwendet, dessen distributive sowie dispersive Mischwirkung sich durch zunehmenden Versatzwinkel der 5 Knetscheiben entgegen der Hauptförderrichtung erhöhen; die Förderung wird behindert und damit der Füllgrad im Knetblock erhöht. Sind die Knetscheiben schmaler, also anstatt 7,5 nur 5 mm breit, wirkt sich dies durch eine höhere Anzahl an Stromteilungen auf gleiche Schneckenlänge mit einem zusätzlichen Anstieg der distributiven Mischwirkung aus. Alle

verwendeten Fördererelemente waren zwei-gängig aber verschieden breit. So gibt es Fördererelemente der Länge 25 und 37,5 mm.

Die Extruderschnecken führen durch die folgenden in Verfahrensrichtung aufgelisteten 10 Zylinder:

1. Zylinder: offener Zylinder 4*D
2. Zylinder: Vollzylinder 6*D
3. Zylinder: Dosierzylinder 4*D
4. Zylinder: offener Zylinder 6*D
5. Zylinder: offener Zylinder 6*D
6. Zylinder: offener Zylinder 6*D
7. Zylinder: offener Zylinder 6*D gedreht
8. Zylinder: Dosierzylinder 4*D
9. Zylinder: offener Zylinder 6*D gedreht
10. Zylinder: offener Zylinder 6*D gedreht

Daraus ergab sich die in Abbildung 123 dargestellte Schneckenkonfiguration:

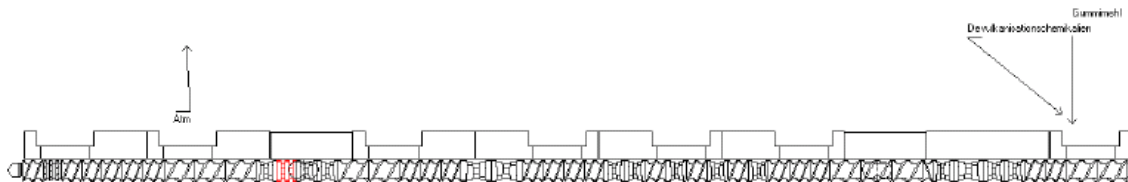


Abbildung 123: Schneckenkonfiguration im Profil

Im Betrieb wurde die Drehzahl der Schnecken variiert und die umschließenden Zylinder geheizt. Die folgenden Extrusionszonen wurden genutzt:

- Einzugszone: Hier wurde das SBR/BR- bzw. NR/BR-Gummimehl zusammen mit Cystein oder DPDS in die Einzugszone dosiert, eingezogen und gefördert. Im Verlauf wurde mit einem Durchsatz von 4,5 kg/h mit 200 U/min bei 150 und 170 °C extrudiert.
- Aufschmelzzone: Hier wurde das Material aufgeschmolzen und mit dem verwendeten Abbauhilfsmittel vordispersiert.
- Kompressionszonen: Das Material wurde mittels kleiner werdender Steigung verdichtet, wodurch der Füllgrad im Schneckenengang zunahm und nach Erreichen der Vollenfüllung der Druck anstieg.
- Mischzonen: Durch speziell in die Schnecke integrierte Knetelemente wurde die Mischleistung erhöht. Dies ist normalerweise für eine homogene Einmischung von Zuschlagsstoffen wie Ruß, Färbemittel, etc. von Bedeutung und diente hier der Homogenisierung.
- Entgasungszonen: Um flüchtige Bestandteile aus der Schmelze zu ziehen, muss der Füllgrad im Schneckenzyllinder unter 100 % liegen, da ansonsten Schmelze in den Entgasungsstutzen gedrückt würde. Bei den durchgeführten Versuchen mit Gummiraumehl geringer Dichte betrug der Extruderfüllgrad ca. 80 %; so bestand nie die Gefahr der Überfüllung.
- Austragszone: Die Austragszone mit der Spitze sorgt für den notwendigen Druckaufbau um den Fließwiderstand des Werkzeugs zu überwinden.

Von den hergestellten De-Vulkanisaten wurde die Mooney-Viskosität bestimmt. Gleichzeitig diente die Konsistenz „mehlig“ als Ausschlussrate und „klebrig mit Schneeballeffekt“ als Erfolgsindiz. De-Vulkanisate wurden im Haake Knetzer bei 40-50 °C mit 60 U/min 2 Minuten mit den entsprechenden Mischungsbestandteilen gemischt. Das De-Vulkanisat wurde immer als Frischpolymer angesehen, weshalb alle Mischungsbestandteile entsprechend des Ausgangsrezeptes erneut zugefügt wurden. Die Mischungen wurden bei 150 °C in der Vulkanisationspresse zu 2-mm-Platten auf t_{90} re-vulkanisiert. Anschließend konnte die Qualität der Re-Vulkanisate anhand der Vulkameterdaten sowie durch Vergleichen der anschließend ermittelten Werkstoffdaten mit den Benchmarks bewertet werden.

10.3.3 Modellnetzwerkstudie im Autoklaven

Speziell für diese Modellnetzwerkstudie wurde ein Autoklavendeckel entwickelt. Zwei Ventile ermöglichten das Spülen mit einem Inertgas und damit sauerstoffreies Arbeiten innerhalb der gesamten Apparatur. Über eins der Ventile konnte während der Reaktionen auch unter Druck flüssiges Reaktionsprodukt entnommen werden. Ein Tropftrichter, der unter Druck arbeiten kann, schaffte die Voraussetzung auch während der Versuchsführung Reaktionslösung nachzutropfen oder erst beim Erreichen einer bestimmten Temperatur die Reaktionslösung in das Reaktionsgefäß zu tropfen, um so einen exakten Startzeitpunkt einer Reaktion ausmachen zu können. Ein weiterer Vorzug war, dass durch den in Rotation versetzbaren Trichter Suspensionen tropfen konnten, ohne oberhalb der Öffnung Klümpchen zu bilden. So konnten vollständiges Durchtropfen und reproduzierbare Konzentrationen des Reaktionsgemisches gewährleistet werden.

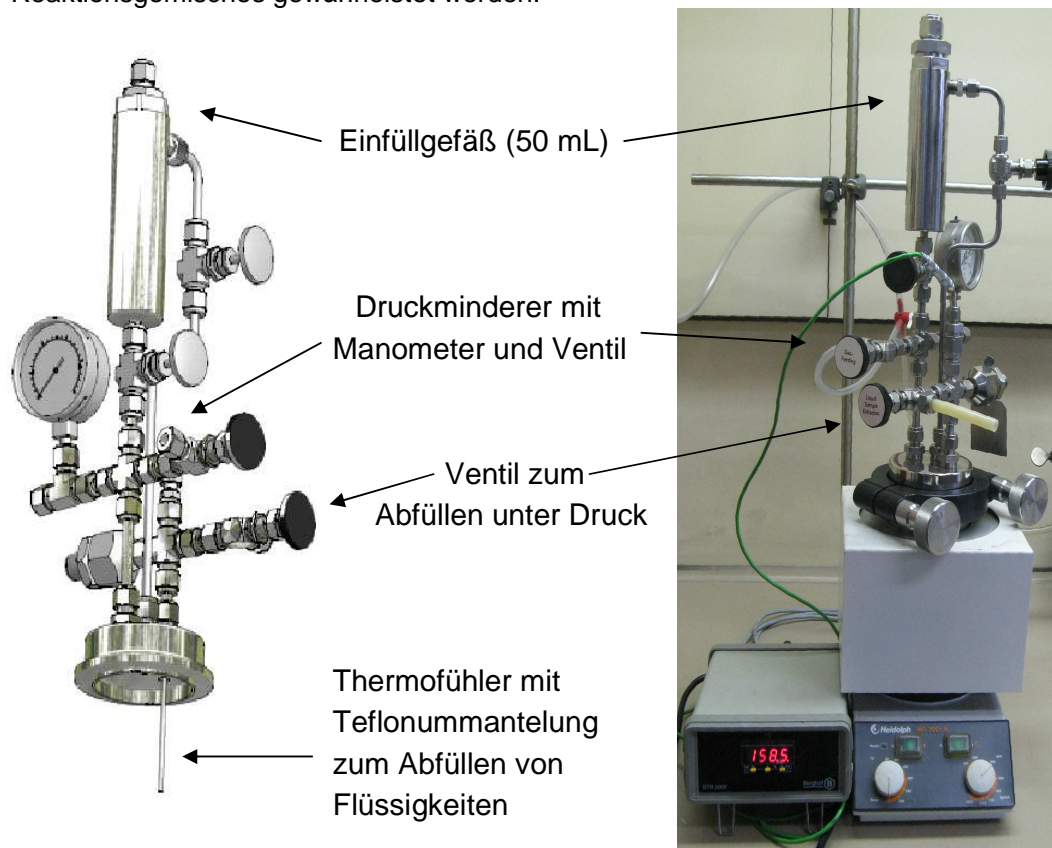


Abbildung 124: Speziell für die Modellversuche entwickelter Autoklavendeckel

Mittels Schraubvorrichtung konnte ein Glasröhrchen in dem Autoklaven befestigt werden, das in ein im Autoklaven befindliches mit Rührfisch versehenes Ölbad eintauchte. Der metallische Autoklavenbehälter wird von unten durch eine Heizplatte mit Magnetrührer gleichmäßig erwärmt. Ein im Glasröhrchen befindlicher Temperaturfühler konnte die Heizplatte so regeln, dass die eingestellte Temperatur erreicht und konstant gehalten wurde. Die komplette Apparatur wurde mit Stickstoff gespült, anschließend geschlossen und der Druck, durch weiteres Einleiten von Stickstoff so weit erhöht, dass die angestrebte Reaktion, ohne dass das Reaktionsgemisch bei den gewählten Reaktionstemperaturen verdampft, stattfinden konnte. Für die Vernetzungsreaktionen wurden die in den Tabellen 18-24 aufgeführten Rezepturen eingewogen, in den Tropftrichter gefüllt und nach Erreichen einer Temperaturkonstanz aus dem Tropftrichter in den Reaktionskolben getropft. Für die Abbaureaktionen wurden die in den Tabellen 25-31 aufgeführten Rezepturen in gleicher Prozedur verwendet. Die Reaktionsgemische wurden in Abhängigkeit von der Rezeptur unter Variation der Zeit und Temperatur schwefelvernetzt oder thermo-chemisch abgebaut. Während der Reaktionen konnten je nach Bedarf Proben über das Entnahmeventil entnommen werden. Besonders bei Arbeiten unter hohem Druck wurde gewährleistet, dass sich noch ein Restbestand an Reaktionslösung in dem Reaktionskolben befand. Andernfalls hätte es zu starken Verpuffungen am Ausgang und einem plötzlichen Druckanstieg im Autoklaven kommen können.

Die einzelnen Produkte wurden mittels DC nachgewiesen. Anhand der ermittelten Retentionsfaktoren (RF) wurden die Produkte säulenchromatographisch aufgetrennt und gereinigt und erneut mittels DC nachgewiesen. Anschließend wurden die Proben chromatographisch mittels GC, HPLC und GPC aufgetrennt und massenspektroskopisch untersucht. Strukturanalysen der Schwefelnetzwerke und De-Vulkanisationsprodukte ließen eine qualitative und semi-quantitative Effektivitätsstudie zu.

Sämtliche Arbeiten zur Modellnetzwerkherstellung und deren Abbaureaktionen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt. Aufarbeitung und Analysen konnten nicht unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt werden. Es wurden Produkte ermittelt, die durch Oxidationsprozesse und Reaktionen mit der Luftfeuchtigkeit hervorgerufen wurden, von denen aber davon ausgegangen wurde, dass diese erst nach den eigentlichen Versuchen entstanden sind. Diese Produkte wurden daher in der Auswertung und Betrachtung der Effektivitäten nicht mit einbezogen.

10.3.4 Anwendungsmethoden der chromatographischen Trennverfahren

10.3.4.1 Dünnschichtchromatographie

Als Vorbereitung der präparativen Säulenchromatographie wurde mit den Lösungsmitteln Pentan, Ethylacetat, DCM und MeOH eine Auftrennung der bei Vernetzungs- und Abbaureaktionen erhaltenen Substanzgemische auf Kieselgelplatten mit einem Porendurchmesser von 60 Å (Kieselgel 60 PF254, Merck) durchgeführt. Dazu wurde die zu untersuchende dickflüssige Substanz mit Hilfe einer Kapillare punktförmig auf eine eingezeichnete Startlinie auf die Kieselgelplatte aufgetragen, getrocknet und in einer verschließbaren Glaskammer zur Auftrennung in die mobile Phase eingetunkt. Bevor die Laufmittelfront das obere Ende der Platte erreicht hatte, wurde diese aus der Chromatographiekammer entnommen und entsprechend markiert, um anschließend den

Retentionsfaktor (RF) bestimmen zu können. Die beste Auftrennung gelang mit einem Lösungsmittelgemisch aus MeOH und DCM im Verhältnis 1:1.

Zusätzlich fand die DC ebenso nach durchgeführter präparativer Säulenchromatographie als Nachweis und zum Vergleich erhaltener aus Vernetzung- und Abbauprodukte Anwendung. Dazu wurde als mobile Phase, neben den sich als stationäre Phase etablierten Kieselgelplatten, das etablierte Lösungsmittelgemisch aus MeOH und DCM im Verhältnis 1:1 verwendet.

10.3.4.2 Präparative Säulenchromatographie

Die präparative Säulenchromatographie wurde mit folgenden Parametern durchgeführt:

Säule: 100 x 4 cm
mobile Phase: Pentan - Ethylacetat – DCM, MeOH (1:1) - Methanol
stationäre Phase: Kieselgel, Korngröße 15-25 µm
Probenaufgabe: 0,2 g
Lösungsmittel-Fluss: ca. 10 mL/min

Nach durchgeführter DC und Ermittlung der optimal trennenden mobilen Phase DCM und MeOH im Verhältnis 1:1 wurde die präparative Säulenchromatographie mit den angegebenen Lösungsmitteln durchgeführt. Pentan und Ethylacetat wurden vorgelegt, die DCM-MeOH-Mischung zur Auftrennung verwendet und mit Methanol restliche verbliebene Bestandteile aus der Säule gewaschen.

10.3.4.3 HPLC-UV-MS

Zur Untersuchung der Vernetzungs- und Abbauprodukte wurden jeweils 25-100 ppm in DCM:MeOH (1:1) gelöst. 1 mL der Lösung wurde in ein Probengläschen gefüllt und von einem Autosampler erfasst; pro Messung wurden jeweils 20 µL in die Trennungssäule eingespritzt. Eine Messung dauerte 30 Minuten im Full-Modus, währenddessen die Probe durch eine RP-18-Säule bei einem Lösungsmittel-Fluss von 0,9 mL/min (Methanol:Acetonitril 9:1) chromatographiert wurde. Dies waren die optimalen Einstellungen zur Auftrennung der Substanzen in möglichst gut voneinander getrennte, aber in schneller Abfolge auftretende Substanzpeaks. UV-aktive Substanzen konnten nachgewiesen und in der MS ihre genauen Molmassen bestimmt werden. So gelang der Nachweis mono-, di- und polysulfidischer Bindungen zwischen zwei ungesättigten kautschukanalogen Modellmoleküle DMB.

Die HPLC-MS-Analysen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt:

Detektor: UV ($\lambda = 230 \text{ nm}$)
Säule: RP 18 (100 x 4 mm)
mobile Phase: isokratische Trennung 90 % MeOH – 10 % H₂O
Probenaufgabe: 20 µL
Lösungsmittel-Fluss: 0,9 mL/min
MS: APCI-Kopplung, pos./neg. Ionisation alternierend

HPLC-Modi-Entwicklung für den Nachweis der hergestellten Vernetzungs- bzw. Abbauprodukte der Studie mit DMB:

SIM-Modus "Mono", ausgerichtet auf die Massen entstehender Thiole:

83-87, 115-119, 147-151, 179-183, 211-215, 243-247, 275-279, 307-311, 339-343, 372-376

SIM-Modus "Di", ausgerichtet auf die Massen entstehender Dimere (Vernetzungsprodukte):
 81-85, 163-167, 195-199, 227-231, 259-263, 291-295, 323-327, 356-360, 388-392, 420-424
 SIM-Modus "Tri", ausgerichtet auf die Massen entstehender Trimere:
 81-85, 163-167, 245-249, 309-313, 341-345, 373-377, 405-409, 437-441, 469-473, 501-537

HPLC-Modi-Entwicklung für den Nachweis der hergestellten Vernetzungs- bzw. Abbauprodukte der Studie mit Squalen:

SIM-Modus "Mono", ausgerichtet auf die Massen entstehender Thiole:

409-412, 441-444, 473-476, 505-508, 537-540, 569-572, 600-604, 632-636, 664-668

SIM-Modus "Di", ausgerichtet auf die Massen entstehender Dimere (Vernetzungsprodukte):

818-822, 850-854, 882-886, 914-918, 946-950, 978-982, 1010-1014, 1042-1046, 1074-1078, 1106-1110, 1138-1142, 1170-1174

SIM-Modus "Tri", ausgerichtet auf die Massen entstehender Trimere:

1226-1230, 1258-1262, 1290-1294, 1322-1326, 1354-1358, 1386-1390, 1416-1420, 1448-1452, 1480-1484, 1512-1516, 1544-1548

10.3.4.4 GC-MS

Die qualitative GC-MS-Analysen erfolgten mit folgenden Parametern:

GC: Agilent 6890
 Detektor: Massenselektiver Detektor 5973N von Agilent
 Säule: 60 m Kapillarsäule Sil8-MS
 Injektortemperatur: 250 °C
 Säulentemperatur: 60 °C, 2 min isoth., Heizrate 10 °C/min, 280 °C , isoth.
 Trägergas: Helium
 Probenaufgabe: 1 µl, Split 1:10

Für die quantitative Auswertung war eine zusätzliche Methodenentwicklung notwendig. Da es für die DMB-Produkte keinen käuflichen Standard gibt, wurde für sämtliche Proben Dodecan in der Konzentration von 0,005 g/L als interner Standard verwendet. Die Fläche des im Gaschromatogramm auftretenden Peaks, der mittels MS dem internen Standard bei einer Retentionszeit von 13,6 Minuten zugeordnet werden konnte, entspricht damit der eingewogenen Konzentration. Die Konzentration aller anderen Probenbestandteile wurde mittels Dreisatz berechnet:

$$c_B = \frac{A_B \cdot c_{\text{int.Std.}}}{A_{\text{int.Std.}}}, [c_B] = \frac{g}{L}$$

wobei $\left\{ \begin{array}{l} c_B = \text{Konzentration eines Bestandteils B in der Probe} \\ A_B = \text{Fläche des Bestandteils B} \\ c_B = \text{Konzentration des internen Standards} \\ A_B = \text{Fläche des internen Standards in der Probe} \end{array} \right.$

Je stärker sich die zu analysierende Substanz von dem internen Standard Dodecan unterscheidet, desto größer ist der Fehler der quantitativen Auswertung. Von MBT und DPDS wurde jeweils der Responsefaktor bestimmt. Der Responsefaktor von MBT beträgt bei den genannten Einstellungen 2,22 und der von DPDS 0,82. Diese Daten bestätigen, dass strukturelles Abweichen und eine abweichende chemische Funktionalität der Moleküle einen

großen Einfluss auf den Responsefaktor haben. Selbst bei der semi-quantitativen Analyse des DPDS, das dieselbe Anzahl an C-Atomen hat wie ein dimeres DMB-Vernetzungsprodukt beträgt der systematische Fehler 18 %.

Im Fall der dimeren DMB-Vernetzungsprodukte ist die Anzahl der C-Atome dieselbe wie beim Dodecan. Das Molekül unterscheidet sich vom internen Standard durch zwei Doppelbindungen, Verzweigungen und die sulfidische Vernetzungsstelle. Da die Abweichung mit zunehmender Länge der sulfidischen Vernetzungsstelle steigt, müssen die ausgewerteten Daten sehr kritisch betrachtet werden. Die Gewichtung von mono-, di- und polysulfidisch vernetzten Vernetzungsprodukten ist damit jeweils nur als Vergleich und die quantitativen Darstellungen als semi-quantitative Auswertung zu betrachten.

Um das quantitative Auswerteverfahren dennoch zu stützen, wurden zwei Versuche jeweils dreimal (a, b, c) durchgeführt. Dabei ergaben sich die in Abbildung 125 dargestellten Konzentrationen der schwefelvernetzten Dimere. Als vierte Säule ist jeweils der Mittelwert mit der Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Dieser liegt nach dem Abbau mit Schwefel bei 8,6 % und nach dem Abbau mit DOPS bei 10,2 %. Damit müssen die in dieser Arbeit aufgezeigten GC-MS-Messergebnisse mit einer zusätzlichen Messabweichung von ca. 9 % betrachtet werden.

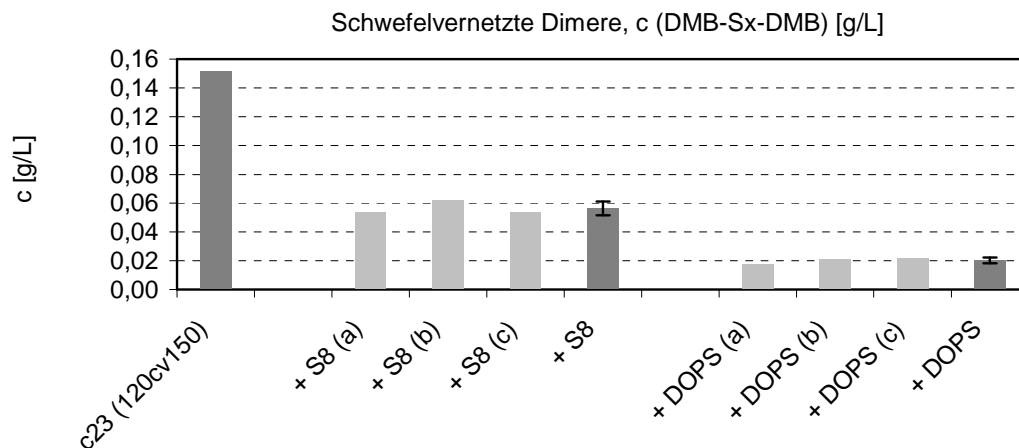


Abbildung 125: Konzentration schwefelvernetzter Dimere nach dem Netzwerkabbau zur Validierung der Methode

10.3.4.5 GPC

Die in der Arbeit angegebenen Gewichtsmittel M_w wurden mittels der GPC (Spectra Physics SP 8100) mit einem UV/VIS Detektor (G1314A) sowie einem Refraktometer (RI. G1362A) bestimmt und als Molekulargewichtsverteilung in Lösung angegeben. Als Eluent diente Tetrahydrofuran (THF) und wurde zur Auftrennung in den Mixed-Bed-Säulen aus Polystyrol-Divinylbenzol-Gel der Firman Polymer Standard Service GmbH genutzt. Ein Polyisopren-Standard stand zur Kalibrierung nicht zur Verfügung, weshalb mit Polystyrol-Standards kalibriert wurde. Tabelle 40 zeigt die Molmassen und gemessenen Retentionszeiten des zur Kalibrierung eingesetzten Polystyrol-Standards.

Tabelle 40: Molmassen und gemessene Retentionszeiten des zur Kalibrierung eingesetzten Polystyrol-Standards

Molmasse [g/mol]	Retentionszeit [t]	norm. W(log M) [-]
675000	14,88	13,42
68000	18,82	11,13
17500	21,47	9,77
5500	23,50	8,61
1750	25,42	7,47

Aus der in Abbildung 126 dargestellten grafischen Auswertung ergibt sich die Gleichung, die zur qualitativen Auswertung gemessener Retentionszeiten unbekannter Moleküle verwendet wurde.

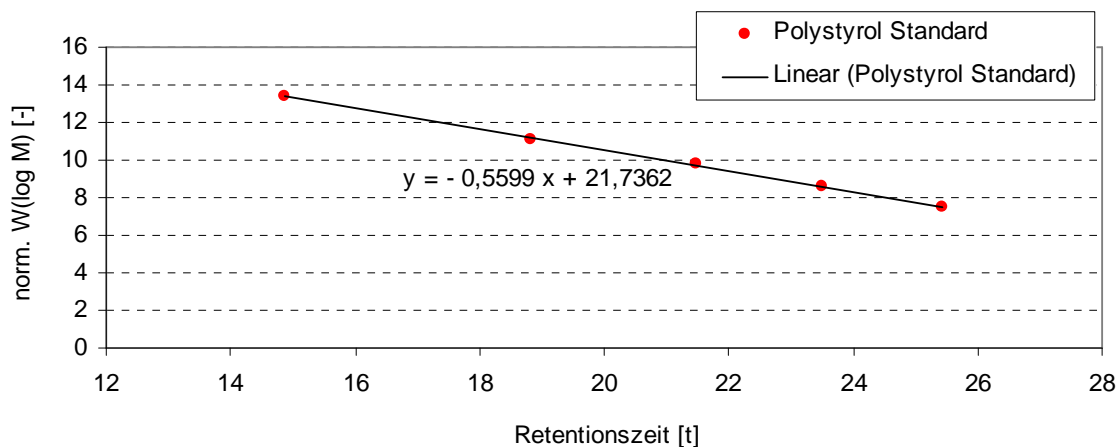


Abbildung 126: Grafische Auswertung der GPC-Daten des Polystyrol-Standards zur qualitativen Auswertung gemessener Retentionszeiten unbekannter Moleküle

Da für die zu untersuchenden Proben kein passender, engverteilter Standard verfügbar war, muss die Molmassenberechnung kritisch betrachtet werden. Squalen das eine Molmasse von 411 g/mol hat, wurde mittels GPC bei 416 g/mol nachgewiesen. Die Abweichung beträgt hier mit 5 g/mol etwa 1,2 % und musste bei den Auswertungen von Produkten mit höheren Molmassen berücksichtigt werden. Auch hier wird der systematische Fehler größer je abweichender die chemische Struktur und Funktionalität zu analysierender Moleküle ist.

Für die anschließenden Analysen wurden jeweils 20 μ L der Proben in das mit 1mL/min fließende Laufmittel von einem Autosampler injiziert. Die gesamte Messung einer Probe dauerte 40 Minuten.

10.3.5 Extraktion

Zur Bestimmung der Summe extrahierbarer Bestandteile wurden ca. 0,5 g einer zu untersuchenden Probe nach genauer gravimetrischer Bestimmung in 20 mL MeOH langsam und kontinuierlich 16 h in einer Soxhlet Apparatur geschüttelt. Der gelöste Teil wurde weiter analysiert.

10.3.6 Mooney-Viskosität nach DIN 53523

Von allen Frischmischungen und De-Vulkanisaten wurde nach DIN 53523 die Mooney-Viskosität bestimmt und jeweils als "ML (1+4) 100 °C [MU]" angegeben.

Ein Abgleich der Messergebnisse der De-Vulkanisate mit den Kenndaten der Frischmischungen war oft unzureichend, da in den De-Vulkanisaten enthaltene - nicht de-vulkanisierte Vulkanisatstückchen - die Mooney-Viskosität nicht beeinflussen. Kleine Inhomogenitäten führen lediglich zu einem Zuckeln der Messkurve - jedoch nicht zwangsläufig zu einer Erhöhung der Mooney-Viskosität. Diese beschreibt lediglich die weiche Matrix. Abbildung 127 zeigt den Vergleich zweier solcher Mooney-Kurven, a) einer homogenen Frischmischung und b) eines inhomogenen De-Vulkanisats.

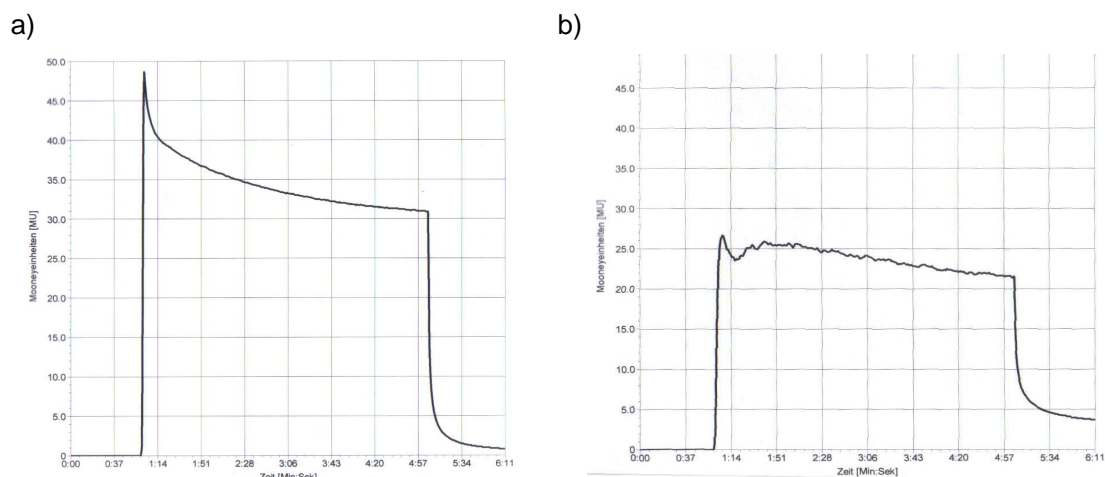


Abbildung 127: Mooney-Kurven a) einer homogenen Frischmischung und b) eines inhomogenen De-Vulkanisats

Die Bewertung der Homogenität zeigt teilweise deutlicher als die absoluten Daten der Mooney-Viskosität, ob eine Mischung tatsächlich re-vulkanisierbar ist. Kleine Stücke in der Mischung können im Re-Vulkanisat für Sollbruchstellen sorgen. Daher wurde in einigen Fällen neben der Bestimmung der Mooney-Viskosität die Homogenität überprüft und als "homogen", "(in-)homogen" oder "inhomogen" angegeben und eine Re-Vulkanisation gegebenenfalls ausgeschlossen.

10.3.7 Bestimmung des Sol-Gel-Anteils

Zur Ermittlung der Sol-Gel-Anteile der Mischungen und De-Vulkanisate wurden ca. 0,2 g einer zu untersuchenden Probe nach genauer gravimetrischer Bestimmung in 20 mL THF bis zur Gewichtskonstanz des Gel-Anteils auf einem Schüttler langsam und kontinuierlich geschüttelt. Die Proben wurden bis zur erneuten Gewichtskonstanz getrocknet und wieder gravimetrisch bestimmt. Mittels Differenzbildung konnte der Gel-Anteil berechnet werden und Sol- und Gel-Anteil prozentual angegeben werden.

10.3.8 FT-IR-Analyse

Für die Extraktanalyse mittels FT-IR Spektroskopie wurde ein Nicolet Nexus Gerät verwendet. Die getrocknete Extraktprobe wurde auf einem BaF₂-Kristall vorgelegt und analysiert. Zur Auswertung wurden gängige Datenbanken verwendet.

10.3.9 Vukametrie nach DIN 53529

Alle Frischmischungen und De-Vulkanisate wurden nach DIN 53529 mit Hilfe eines Torsionsschub-Vulkameter mit Rotor (Moving Die Rheometer, MDR 2000 E) vulkanisiert. Aus den bei 150, 160 bzw. 170 °C gemessenen Vulkameterkurven wurden die t_{90} -Werte bestimmt und als " t_{90} [min]" angegeben.

10.3.10 Bestimmung der Vernetzungsdichte

Für die Bestimmung der Vernetzungsdichte werden aus einer 1-mm-(Re-)Vulkanisat-Platte verschieden markierte Probekörper ausgestanzt, gravimetrisch bestimmt und in 20 mL Toluol bis zur Gewichtskonstanz des Probekörpers auf einem Schüttler langsam und kontinuierlich geschüttelt. Die gequollenen Gel-Körper werden nach genauer gravimetrischer Bestimmung bis zur erneuten Gewichtskonstanz rückgetrocknet. Die Vernetzungsdichte eines Vulkanisats wurde aus dem Gleichgewichtsquellgrad bestimmt.

10.3.11 Shore Härte nach DIN 53505

Von allen (Re-)Vulkanisaten wurde nach DIN 53505 die Härte mit einer Andrück-Kraft von 12,5 Newton nach einer Haltezeit von 3 s gemessen und als „Härte [Shore A]“ angegeben. Die Messungen wurden jeweils an drei aufeinanderliegenden 2 mm dicken Zugstäben nach 24 h Lagerzeit des Vulkanisats bei 23 °C in fünf-facher Wiederholung durchgeführt und ergaben auch bei mehrmaligem Prüfen Werte geringer Streuung. Der als Vergleich berechnete Durchschnittswert entsprach meist dem angegebenen Median.

10.3.12 Zugversuch nach DIN 53504

Nach DIN 53504 wurden in einer Werkstoffprüfmaschine ZWICK 1445 die Zug-Dehnungseigenschaften bestimmt und jeweils die Kenndaten Reißfestigkeit, Reißdehnung und die Festigkeit bei 300 % Dehnung für Vergleiche und Qualitätsprüfungen verwendet. Für die Zugversuche wurden aus 2-mm-Platten der hergestellten (Re-)Vulkanisate jeweils 5 S2-Zugstäbe ausgestanzt und mit jeweils 2 Markierungspunkten versehen, die mittels Kamerasystem während der Prüfung verfolgt wurden, um die Dehnung in genau dem markierten Bereich zu ermitteln.

11 Quellen- und Literaturverzeichnis

- [1] H.-D. Feger, "Geschichte u. wirtschaftl. Entwicklung des Kautschuks", Diplomarbeit, Innsbruck (1973)
- [2] J. Streb, Vierteljahrshefte der Zeitgeschichte 50 (2002) 367-397
- [3] D. Hosler, S.L. Burkett, M. J. Tarkanian, "Prehistoric Polymers", Science 284 (1999) 5422
- [4] F. Röthemeyer, F. Sommer, "Kautschuk Technologie", 2. Aufl., Carl Hanser Verlag (2006)
- [5] B. Adhikari, D. De, S. Maiti, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 909, 930, 919
- [6] M. Myhre, D. A. Mackillop, Rubber Chem. Technol. 75, 3 (2002) 429, 429-474
- [7] B. Vega, C. Kraushaar, N. Agulló, S. Borrós, Kautsch. Gummi Kunstst. 58, 7 (2008) 390-393
- [8] S. Ximei, A.I. Isayev, Rub. Chem. Technol. 81 (2008) 19
- [9] W. Feng, A.I. Isayev, Journal of Appl. Polym. Sci., 94 (2004) 1316
- [10] D. Kim, F. J. Y. Shiu, T. F. Yen, Energy Sources 25 (2003) 1099-1112
- [11] D. S. Novotny, Goodyear Tire & Rubber Company, US 4 (1978) 104, 205
- [12] A. E. Torma, D. Raghaven, BPES 16 (1990) 81
- [13] P. Sutanto, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, K. Dijkhuis, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, Intern. Pol. Proc. 2 (2006) 211-217
- [14] P. Sutanto, F. L. Laksmana, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, Chem. Engineering Sci. 61, 19 (2006) 6436-6453
- [15] B. Maridass, B. R. Gupta, Kautsch. Gummi Kunstst. 56, 5 (2003) 232-236
- [16] N. Schmidt, "Schwefelvulkanisation von Modellolefinen und Netzwerkanalyse von Kautschukvulkanisaten", Dissertation, Köln (1995)
- [17] K. Reschner, "Recycling von Altreifen und anderen Elastomeren", Altreifen- und Gummirecycling (2012) unter www.entire-engineering.de/Altreifenrecycling.pdf (Abruf 08.02.2014)
- [18] W. K. Dierkes, V. Rajan, J. W. M. Noordermeer, Kautsch. Gummi Kunstst. 58, 6 (2005) 312-316
- [19] D. De, S. Maiti, B. Adhikari, Kautsch. Gummi Kunstst. 53, 6 (2000) 346-351
- [20] R. Kohler, J. O'Neill, Gummi Fasern Kunstst. 51, 5 (1998) 432-436
- [21] J. M. G. Cowie, "Chemie und Physik der synthetischen Polymeren", Vieweg, 2 Ed. (1991)
- [22] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, "Handbook of Radical Polymerization", Wiley (2002)
- [23] B. Tieke, "Makromolekulare Chemie", Wiley-VCH (2002)
- [24] H. G. Elias, "Makromoleküle", Wiley-VCH (2002)
- [25] V. Wiskamp, "Einführung in die makromolekulare Chemie", Harri Deutsch Verlag (1999) 115
- [26] J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley and Sons, New York (1980)
- [27] M. R. Tant, K. A. Mauritz, G. L. Wilkes, "Ionomers - synthesis, structure, properties and applications", Blackie Academics & Professional, London (1997)
- [28] M. Myhre, D. A. Mackillop, Rubber Chem. Technol. 75 (2002) 429
- [29] N. J. Morrison, M. Porter, Rubber Chem. Technol. 57 (1984) 63

- [30] D. D. Parker, J. L. Koenig, *Journal of Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 1371
- [31] Z. Hrnjak-Murgic, J. Jelencic, *Macromol. Mater. Eng.* 283 (2000) 21
- [32] Verein Deutscher Zementwerke, *Tätigkeitsbericht 1996-1999*, Beton-Verlag Düsseldorf (1999)
- [33] F. Röthemeyer, F. Sommer, "Kautschuk Technologie", 2. Aufl., Carl Hanser Verlag (2006) 1051
- [34] K.-K. Hon, F. Siesseger, B.C. Sekhar, S. W. Sin, "DeLink-Recyclingsystem" (1995)
- [35] T. Früh, Rhein-Chemie Rheingau GmbH, "Verfahren zur Regenerierung von Kautschuken" Patent Nr. DE 10 2007 000 692 A1 (2009)
- [36] L. K. Hunt, R. R. Kovalak, "Devulcanisation of cured rubber", US Patent No US5891926A (1999)
- [37] K. Knorr, "Reclaim from natural and synthetic rubber scrap for technical rubber goods", *Kautsch. Gummi Kunstst.* 47 (1994) 54
- [38] S. Ximei, A. I. Isayev, *Rubber Chem. Technol.* 81 (2008) 19
- [39] I. Kende, T. L. Pickering, A. V. Tobolsky, *Journal of Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5582
- [40] T. L. Pickering, K. L. Saunders, A. V. Tobolsky, *Journal of Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2364
- [41] T. L. Pickering, K. J. Saunders, A. V. Tobolsky, "The Chemistry of Sulphides", Interscience Publishers, New York 61 (1968)
- [42] B. Milligan, *Rubber Chem. Technol.* 39 (1966) 1115
- [43] W. Dierkes, V. Rajan, J. W. M. Noordermeer, *Rubber Chem. Technol.*, 78, 4 (2005) 572-587
- [44] B. Cantaloube, S. Cocard, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 57 (2004) 168
- [45] K. Knorr, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 47 (1994) 54
- [46] M. A. L. Verbruggen, L. Van Der Does, J. W. M. Noordermeer, M. Van Duin, H. J. Manuel, "Mechanisms involved in the recycling of NR and EPDM" (1999)
- [47] V. V. Rajan, "De-Vulcanisation of NR based Latex products for tyre applications", Twente (2005)
- [48] M. Mooney, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 6 (1934) 147
- [49] M. Kojima, K. Ogawa, H. Mizushima, M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, *Rub. Chem. & Tech.* 76 (2003) 957
- [50] J. Sherma, B. Fried, "Handbook of Thin-Layer Chromatography", Chromatographic Science Series, New York/Basel/Hong Kong 55 (1991)
- [51] E. Hahn-Deinstorp, "Applied Thin-Layer Chromatography - Best Practice and Avoidance of Mistakes", Wiley-VCH, Weinheim / New York / Chichester / Brisbane / Singapur / Toronto (2000)
- [52] J. C. Touchstone, "Practice of Thin Layer Chromatography", 3rd edition, WILEY (1992) 3-4
- [53] Ullmann, *Encyklopädie der techn. Chemie*, 4. Auflage, Bd. 5, 193
- [54] K. Günther, J. Martens, M. Schickedanz, *Angewandte Chemie* 96, 7 (1984) 514-515
- [55] K. Günther, *Journal of Chromatography* 448 (1988) 11-30
- [56] K. Günther, M. Schickedanz, J. Martens, *Naturwissenschaften* 72 (1985) 149,150
- [57] M. E. Johnson, *Journal of Chemical Education* 77 (2000) 368
- [58] P. Abu-Rabie, N. Spooner, *Anal. Chem.* 81, 24 (2009) 10275-10284
- [59] J. Sherma, B. Fried, "Handbook of thin-layer chromatography", New York (2003) 323

- [60] H. Engelhardt, "Practice of High Performance Liquid Chromatography - Applications, Equipment and Quantitative Analysis", Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo (1986)
- [61] H. Lingeman, W. J. M. Underberg, "Detection-Oriented Derivatization Techniques in Liquid Chromatography", Chromatographic Science Series, New York/Basel (1990)
- [62] V. Meyer, "Fallstricke und Fehlerquellen der HPLC in Bildern", Hüthig GmbH, Heidelberg (1995)
- [63] T. L. Pickering, K. J. Saunders, A. V. Tobolsky, "The Chemistry of Sulphides", Interscience Publishers, New York 61 (1968)
- [64] R. R. V. A. Rios, M. Gontijo, V. P. Ferraz, R. M. Lago, M. H. Araujo, J. Braz. Chem. Soc., São Paulo 17/3 (2006)
- [65] F. H. Cotton, P. A. Gibbons, US Patent No US 2,408,296 (1946)
- [66] F. H. Cotton, P. A. Gibbons, US Patent No US 2,471,866 (1949)
- [67] F. H. Cotton, P. A. Gibbons, US Patent No US 2,469,529 (1949)
- [68] F. J. Webb, W. S. Cooks, H. E. Albert, G. E. P. Smith, Ind. Eng. Chem. 46 (1954) 1711
- [69] L. B. Tewksbury, L. H. Howland, Swiss Patent No 215,952 (1948)
- [70] C. G. Moore, B. R. Trego, Journal of Appl. Polym. Sci. 8 (1964) 1957
- [71] C. G. Moore, B.R. Trego, Journal of Appl. Polym. Sci. 5 (1961) 299
- [72] B. Saville, A. A. Watson, Rubber Chem. Technol. 40 (1967) 210
- [73] D. S. Campbell, Rubber Chem. Technol. 40 (1967) 100
- [74] C. R. Parks, D. K. Chapman, W. L. Cox, Rubber Chem. Technol. 43 (1970) 572
- [75] Y. Onouchi, S. Inagaki, H. Okamoto, Y. Furukawa, Journal of Am. Chem. Soc., Div. Polym. Prep. 20 (1979) 943
- [76] N. Kawabata, S. Yamashita, Y. Furukawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (1978) 62
- [77] N. Kawabata, S. Yamashita, Y. Furukawa, Journ. of Appl. Polym. Sci. 21 (1977) 2201
- [78] N. Kawabata, S. Yamashita, Y. Furukawa, Journ. of Appl. Polym. Sci. 26 (1981) 1417
- [79] N. Kawabata, S. Yamashita, Y. Furukawa, Nippon Gomu Kyokaishi 52 (1979) 764
- [80] R. Forkmann, M. Löffler, W. Neumann, H. Ruckauf, E. Straube, G. Straube, „Method for reprocessing scrap rubber“, US Patent No US 5275948 A (1994)
- [81] N. Kawabata, S. Yamashita, K. Akita, Nippon Gomu Kyokaishi 49 (1976) 844
- [82] J. K. Kim, J. W. Park, Journal of Appl. Polym. Sci. 72 (1999) 1453
- [83] W. Neumann, "Verfahren und Vorrichtung zur biologischen Aufarbeitung von Altgummi" DE 4042009 A1 (1990)
- [84] M. Löffler, „Modifizierung von Altgummimehl durch mikrobielle Oberflächenentschwefelung“, 1. Deutsche Kautschuk Tagung (1994)
- [85] A. Tsuchii, T. Suzuki, K. Takeda, Appl. Environ. Microbiol. 50 (1985) 965
- [86] S. Savige, K. Maclaren, Organic Sulfur Compounds Vol. 2, Pergamon Press: New York (1996) 367
- [87] C. Capozzi, S. Modena, "The Chemistry of the Thiol Group", Wiley, New York (1974) 785
- [88] S. Akhtar, D. K. Setua, P. P. De, S. K. De, Polym. Degrad. Stab. 10 (1985) 299
- [89] A. A. Yehia, M. A. Mull, M. N. Ismail, Y. A. Hefny, E. M. Abdel-Bary, Journal of Appl. Polym. Sci. 93 (2004) 30
- [90] P. T. Williams, S. Besler, Fuel 74 (1995) 1277
- [91] R. R. V. A. Rios, D. E. Alves, I. Dalmázio, S. F. V Bento, C. L. Donnic i, R. M. Lago, Journal of Material Research 6 (2003) 129

- [92] A. Lisovskii, R. Semiat, C. Aharoni, Carbon 35 (1997) 1639
- [93] A. Lisovskii, R. Semiat, G. E. Shter, C. Aharoni, Carbon 35 (1997) 1645
- [94] K. Kamegawa, K. Nishikubo, M. Kodama, Y. Adachi, H. Yoshida, Journal of Colloid Interface Sci. 268 (2003) 58
- [95] K. Kamegawa, K. Nishikubo, M. Kodama, Y. Adachi, H. Yoshida, Carbon 40 (2002) 1447-1455
- [96] K. Kamegawa, K. Nishikubo, H. Yoshida, Carbon 36 (1998) 433
- [97] A. Philippides, P. M. Budd, C. Price, A. V. Cunciff, Polymer 34 (1993) 3509
- [98] M. S. Karaivanova, T. K. Georgiev, Oxid. Commun. (2003) 275
- [99] G. Abts, "Einführung in die Kautschuktechnologie", Carl Hanser Verlag München/Wien (2007)
- [100] F. Röthemeyer, F. Sommer, P. Bartholomei, "Kautschuktechnologie, Werkstoffe – Verarbeitung – Produkte", 2. Auflage, Carl Hanser Verlag München/Wien (2006)
- [101] W. Hofmann, H. Gupta, M. Burger, "Handbuch der Kautschuk-Technologie", Gupta Verlag, Ratingen (2001)
- [102] K. Fukumori, M. Matsushita, H. Okamoto, N. Sato, Y. Suzuki, K. Takeuchi, Japan Society of Automotive Engineers, Review 23 (2002) 259-264
- [103] K. Fukumori, M. Matsushita, M. Mouri, H. Okamoto, N. Sato, K. Takeuchi, Y. Suzuki, Kautsch. Gummi Kunstst. 7 (2006) 405-411
- [104] M. Porter, B. Saville, A. A. Watson, Journal of Chem. Soc. (1963) 346 - 352
- [105] Richtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 zur Neuordnung des Kreislaufwirtschafts- und Abfallrechts über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien (2011) unter <http://dip21.bundestag.de/dip21/btd/17/060/1706052.pdf> (Abruf 08.02.2014)
- [106] Wiley Information Services GmbH, „Recycling von Polymeren“ (1999-2013) unter <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/reaktionstechnik/industrie/recycling/recycling.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/reaktionstechnik/industrie/recycling/definition.vscml.html> (Abruf 08.02.2014)
- [107] D. A. Benko, R. N. Beers, S. Lee, K. L. Clark, The Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, OH, US Patent No DE60306089T2 (2006)
- [108] H. B. Bode, K. Kerkhoff, D. Jendrossek, Biomacromolecules 2 (2001) 295-303
- [109] M. Enoki, Y. Doi, T. Iwata, Biomacromolecules 4 (2003) 314-320
- [110] „Recycling“ (2014) unter <http://www.umweltdatenbank.de/cms/lexikon/lexikon-r/recycling.html> (Abruf 08.02.2014)
- [111] J. M. Grabowska, "Von der Abfallpolitik zu einer nachhaltigen Stoffstrompolitik", Dissertation, München (2013) 70
- [112] W. Kaminsky, "Elastomere und Umwelt", VDI-Verlag, Düsseldorf (1991) 197
- [113] P. Voelskow, Müll u. Abfall 4 (1985) 122
- [114] H. Timmann, A. Dreyer, Kautsch. Gummi Kunstst. 39, 7 (1986) 637
- [115] H. Schnecko, "Rubber Recycling", Kautsch. Gummi Kunstst. 47, 12 (1994) 885
- [116] M. Dröschner, "Ökonomische und ökologische Aspekte des Rohstoff-Recyclings", DKT (1994)
- [117] U. Schmidt, D. Reinke, VDI-Berichte 934, VDI-Verlag Düsseldorf (1991) 369
- [118] K. Reschner, "Altreifen-Recycling" (2006)
- [119] D. F. Twiss, A. J. Hughes, P. H. Amphlett, "Improvements in or relating to the regeneration of vulcanised synthetic rubber-like materials", Brit. Patent No 577,868 & 578,482 (1946)

- [120] R. Kohler, J. O`Neill, Rubber World 216 (1977) 32
- [121] B. C. Sekhar., Eupean Patent No. EP 0690091 AL (1995)
- [122] E. J. Goethals, G. Trossaert, R. D. Vos, R. D. Clereq, Makromol. Chem., Makromol Symp (1991) 48
- [123] M. L. Studebaker, Rubber Chem. Technol. 43 (1970) 624
- [124] M. L. Studebaker, L. G. Nabors, Rubber Chem. Technol. 32 (1959) 941
- [125] E. Onyschenko, P. Bartlett, "Network changes in recycled rubber", London Metropolitan Polymer Centre (2006)
- [126] D. De, S. Maiti, B. Adhikari, "Reclaiming of Rubber by a Renewable Resource Material", Kautsch. Gummi Kunstst. 53, 6 (2000) 247-351
- [127] P. C. Sadek, Troubleshooting HPLC systems, Wiley-Interscience, New York (1999) 67
- [128] M. Porter, Stud. Org. Chem., 28 (1987) 267
- [129] D. De, D. Adhikari, S. Maiti, Journal of Polym. Material 14 (1997) 333
- [130] D. De, S. Maiti, D. Adhikari, Journal of Applied Polym. Sci., 73/14 (1999) 2951-2958
- [131] E. Block, R. Iyer, S. Grison, C. Sha, S. Belman, F. P. Lossing, Journal of Am. Chem. Soc., 110 (1988) 7813
- [132] H. Okamoto, S. Inagaki, Y. Onouchi, J. Furakawa, Int. Polym. Sci. Technol., 7 (1980) 59
- [133] V. Goldshtein, M. Kopylov, "Method and Composition for Devulcanisation of Waste Rubber", US Patent No US 6387966 B1
- [134] G. K. Jana, R. N. Mahaling, C. K. Das, "A novel devulcanisation technology for vulcanised natural rubber", Indien (2005)
- [135] K. Fukumori, "Kontinuierliches Recyclieren v. Vulkanisaten", Dr. Gupta Verlag (2001)
- [136] R. Grosse, "Modifier for Devulcanisation of cured Elastomers, mainly vulcanised rubber and method for devulcanisation by means of this modifier", European Patent Specification No EP 1 242 520 B1 (2001)
- [137] W. C. Warner, "Methods of Devulcanisation", Rubber Chem. Techn., 67-3 (1994) 559-566.
- [138] D. S. Campbell, Rubber Chem. Technol. 43 (1970) 210
- [139] D. S. Campbell, Journal of Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1201
- [140] Sekhar Research Innovations, Sdn Bhd, SRI (2011) unter <http://srielastomers.com/> (Abruf 08.02.2014)
- [141] B. C. Shekhar, Wikipedia (2013) unter http://en.wikipedia.org/wiki/B._C._Shekhar (Abruf 08.02.2014)
- [142] Verordnung EG Nr. 1013/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. Juni 2006 über die Verbringung von Abfällen (ABl. EU Nr. L 190 S. 1), zuletzt geändert durch Verordnung EG Nr. 669/2008 der Kommission vom 15. Juli 2008 (ABl. EU Nr. L 188 S. 7)
- [143] BMU, Verwertung und Entsorgung von Altreifen in Deutschland (2008) unter <http://dipbt.bundestag.de/dip21/btd/16/107/1610738.pdf> (Abruf 08.02.2014)
- [144] CORDIS, Amt für Veröffentlichungen, TyGRE: 3 Millionen Tonnen Altreifen jährlich recyceln (2013) unter <http://www.recyclingportal.eu/artikel/30755.shtml> (Abruf 08.02.2014)
- [145] A. Jerz, "Kostensenkungspotentiale nutzen: Der Einsatz von Qualitätsrecyclaten in technischen Elastomeren", FKUR - Forschung und Engineering GmbH, Willich (2002)

- [146] I. Franta, "Elastomers and Rubber Compounding Materials", Elsevier, Amsterdam (1989)
- [147] C. P. Rader, S. D. Baldwin, D. D. Cornell, G. D. Sadler, R. F. Stockel, "Plastics, Rubber, and Paper Recycling", ACS Symposium Series, American Chem. Soc., Washington D.C. (1995)
- [148] D. Jungk, N. Schmidt, J. Hahn, P. Versloot, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, Tetrahedron Volume 50/38 (1994) 11187–11196
- [149] P. J. Ryzko, "Prozessüberwachung und –optimierung in der Elastomerverarbeitung auf der Basis statistischer Versuchsmethodik und mathematischer ProzessModelle", Dissertation, Aachen (2001) 60, 61
- [150] A. Y. Coran, "From Science and Technology of Rubber", Frederick R. Eirich ed. (2005) 7/339
- [151] J. E. Mark, B. Erman, F. Eirich (Eds.), Academic Press, San Diego (1994)
- [152] A. Mosch, "Untersuchung der beschleunigten Schwefelvernetzung von Poly(isopren)", Dissertation, Universität Hannover (2002) 20
- [153] J. D. Osborn, Patent No US 6.527.430 B2 (2003)
- [154] Beirakh, M. Kopylov, V. Goldstein, "Levgum" Ltd., Kiryat-Arba, IL, Patent Nr. DE60004885T2 (2004)
- [155] Goldshtein, "Method and composition for devulcanisation of waste rubber", Patent No US 6387966 (2003)
- [156] W.C. Cook, Rubber Chem. Technol. 21 (1948) 166
- [157] L. Fontana, Present Status of Desulfuration Technology, China (2011)
- [158] I. Bakas, B. J. Kjaer, A. Schmidt, N. H. Kloverpris, R. Vogt, J. Giegrich, "Ökobilanzieller Vergleich zweier Verwertungsalternativen für Altreifen: Stoffliche Verwertung und Mitverbrennung im Zementofen", Genan Business & Development A/S (2009)
- [159] Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V., "Die Kautschukindustrie 2010, Blau Weiss Grün" (2011)
- [160] Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V.: Jahresbericht 2010 (2011)
- [161] M. Kneissler, Gib Gummi, P.M. Magazin 6 (2006) 106
- [162] Q-tec GmbH, Prüfkörperherstellung, Stanzmesser, DIN 53504-S2 unter <http://www.q-tec-gmbh.de/de/produkte/pruefgeraete/pruefkoerper/stanzmesser/din53504-s1/index.html> (Abruf 08.02.2014)
- [163] BMU, Gesetzgebung in Deutschland: Altfahrzeug-Gesetz und –Verordnung (2010) unter <http://www.bmu.de/themen/wasser-abfall-boden/abfallwirtschaft/abfallarten-abfallstroeme/altfahrzeuge/abfallwirtschaft-altfahrzeuge-gesetzgebung-in-d/> (Abruf 08.02.2014)
- [164] A. Y. Coran, Science and Technology of rubber, 3rdEd., Herausgeber J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, San Diego (2005) Kap. 7, 339
- [165] S. Büchel, "Absorber-Polymere auf Polyoxazolinbasis", Herbert Utz Verlag – Wissenschaft, München (2001) 23, 126
- [166] B. Saville, A. A. Watson, Rubber Chem. Technol. 40 (1967) 100
- [167] P. J. Flory und J. Rehner Jr., Journal of Chem. Soc. 11 (1943) 521
- [168] P. J. Flory, "Thermodynamics of high-polymer solutions", Journal of Chem. Physics 9 (1941) 660-665
- [169] M. L. Huggins, Journal of Chem. Physics 9 (1941) 440-446

- [170] C. G. Moore, B. R Trego, *Tetrahedron* 18 (1962) 205
- [171] E. Peregi, "Thermisch-oxidative Alterungsvorgänge bei Dienkautschuken", Dissertation, Universität Hannover (2008)
- [172] M. van Duin, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 55 (2002) 150
- [173] A. J. Tinker, "Blends of Natural Rubber" in "Measurements of crosslink density in vulcanised blends", Springer (1998) 8-22
- [174] Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge
- [175] BASF, „Elastollan – Materialeigenschaften“ (2013) unter http://www.polyurethanes.basf.de/pu/elastollan/Elastollan_Materialeigenschaften (Abruf 08.02.2014) 15
- [176] M. Säwe, "Untersuchung zur Schwefelvernetzung von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden", Dissertation, Universität Hannover (2007) 85-86
- [177] R. N. Datta, *Rubber Curing Systems*, *Rapra Review Reports* 12 (2002) 3
- [178] "Rubber Compounding Basics" (2013) unter <https://rubbertech.wordpress.com/2013/07/> (Abruf 08.02.2014)
- [179] M. D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, "Makromolekulare Chemie", 2. Auflage, Birkhäuser, Basel (1996) 86
- [180] D. S. Le Beau, *Rubber Chem. Technol.* 40 (1967) 217

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Polymerisation (schematisch)	13
Abbildung 2: Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation	14
Abbildung 3: Reaktionsschema der kationischen Polymerisation	14
Abbildung 4: Mechanismus der peroxidischen Vernetzung von Polyolefinen mit Dicumylperoxid.....	16
Abbildung 5: Schema des Vulkanisationsmechanismus	17
Abbildung 6: Vulkanisationsisothermen bei 150 °C in Abhängigkeit vom Vernetzersystem ..	19
Abbildung 7: Vulkanisationsisotherme bei 150 °C.....	20
Abbildung 8: Abhängigkeit der Vulkanisateigenschaften von der Vernetzungsdichte [164]...	22
Abbildung 9: Verwertungs- und Entsorgungswege für Altgummi [84].....	25
Abbildung 10: Mechanismus der De-Vulkanisation nach De und Adhikari et. al [129].....	31
Abbildung 11: Mechanismus der De-Vulkanisation nach Saville und Watson [72]	33
Abbildung 12: De-Vulkanisation mittels Harnstoff oder Harnstoffderivaten	34
Abbildung 13: Mechanismus der Bildung eines polysulfidischen Beschleunigerintermediats während der Schwefelvulkanisation mit CBS [150].....	38
Abbildung 14: Mechanismus der Bildung von Pendant Groups während der Schwefelvulkanisation mit CBS	39
Abbildung 15: Mögliche Reaktionen gebildeter Pendant Groups während der Schwefelvulkanisation mit CBS	40
Abbildung 16: Weitere mögliche Stufen während der Schwefelvulkanisation mit CBS.....	40
Abbildung 17: Umwandlung der Vernetzungsprodukte in Thiole.....	41
Abbildung 18: Übersicht der Schwefelvernetzung von Squalen mit CBS	43
Abbildung 19: Grafische Darstellung zur Berechnung des Retentionsfaktors	46
Abbildung 20: Prüfkammer und Mooney-Messkurve [149].....	50
Abbildung 21: Schema der Netzwerkstrukturanalyse [171].....	52
Abbildung 22: Stanzmesser, Maße und Form des S2-Zugstabs (Angaben in mm) [162]	53
Abbildung 23: Grafik zur Ermittlung von Zug-Dehnungs-Eigenschaften a) mit allgemeinen Festigkeits- und Verformungskennwerten und b) als charakteristische Kurve einer unverstärkten Probe [175].....	54
Abbildung 24: Versuchsübersichtsschema des a) DMB- und b) Squalennetzwerkaufbaus...	57
Abbildung 25: HPLC-UV des DMB-Netzwerks c17 (60ev150)	58
Abbildung 26: MS im SIM-Modus gezielt auf die Thiol-Molmassen des mittels LC aufgetrennten DMB-Netzwerks c17 (150cv60)	59
Abbildung 27: MS im SIM-Modus gezielt auf die Dimermolmassen des mittels LC aufgetrennten DMB-Netzwerks c17 (60cv150)	59
Abbildung 28: MS im SIM-Modus gezielt auf die Trimermolmassen des mittels LC aufgetrennten DMB-Netzwerks c17 (60cv150)	60
Abbildung 29: Schema nachgewiesener und ausgeschlossener Vernetzungsprodukte	62
Abbildung 30: Vernetzungsreaktion DMB	62
Abbildung 31: GC des Netzwerks c23 (120cv150).....	63
Abbildung 32: MS des internen Standards Dodecan bei einer Retentionszeit von 13,7 min nach vorangegangener GC	63
Abbildung 33: MS bei einer Retentionszeit von 17,4 min nach vorangegangener GC.....	64

Abbildung 34: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter MBT-Addukte, DMB-Monomere und DMB-Dimere in Abhängigkeit vom Vernetzungssystem und der Vernetzungszeit	65
Abbildung 35: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter mono-, di- und polysulfidisch vernetzter DMB-Dimere in Abhängigkeit vom Vernetzungssystem und der Vernetzungszeit	65
Abbildung 36: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter MBT-Addukte, DMB-Monomere und DMB-Dimere in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur.....	66
Abbildung 37: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter mono-, di- und polysulfidisch vernetzter DMB-Dimere in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur.....	66
Abbildung 38: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter MBT-Addukte, DMB-Monomere und DMB-Dimere in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit.....	67
Abbildung 39: Dodecanäquivalente Konzentrationen gebildeter mono-, di- und polysulfidisch vernetzter DMB-Dimere in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit.....	67
Abbildung 40: GPC-Spektrum des Squalen.....	68
Abbildung 41: Molekulargewichtsverteilung des GPC-Spektrums des reinen Squalens.....	68
Abbildung 42: HPLC-UV von Squalen	69
Abbildung 43: LC-MS-Spektren von Squalen im Fullmodus a) über den gesamten Zeitraum b) nach einer Detektionszeit von 13,81 Minuten.....	69
Abbildung 44: GPC-Spektrum des Squalennetzwerks 60cv150.....	70
Abbildung 45: Molekulargewichtsverteilung des GPC-Spektrums des Squalennetzwerks 45cv150	70
Abbildung 46: LC-MS-Spektren des Squalennetzwerks 60cv150 im Fullmodus a) über den gesamten Retentions-Bereich b) nach der Detektionszeit des zuvor gemessenen Squalens bei 13,81 Minuten	71
Abbildung 47: LC-MS-Spektren des Squalennetzwerks 60cv150, a) SIM_Mono für Thiole (Massenbereich 400-600 g/mol), b) SIM_Di für dimere Vernetzungsprodukte (Massenbereich 800-1150 g/mol) und c) SIM-Tri für trimere Vernetzungsprodukte (1250-1450 g/mol)	73
Abbildung 48: Molekulargewichtsverteilung der Squalennetzwerke 45cv!150, 45cv150, 45sev150, 45ev150 nach Variation des Vernetzungssystems.....	75
Abbildung 49: Molmassenverteilung der Squalennetzwerke 150cv150, 90cv150, 60cv150, 45cv150, 30cv150 nach Variation der angegebenen Vernetzungszeit.....	76
Abbildung 50: Übersicht der Netzwerkbauversuche durchgeführt an a) DMB- und b) Squalennetzwerken.....	79
Abbildung 51: GC von CBS in DCM	80
Abbildung 52: Zerfallschema des CBS und mögliche Pendant Groups mit DMB.....	81
Abbildung 53: GC des mit CBS abgebauten DMB-Netzwerks c17 (60cv150).....	82
Abbildung 54: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau mit CBS in Abhängigkeit von der Abbauzeit und –temperatur.....	82
Abbildung 55: GC von SDT in DCM.....	83
Abbildung 56: Zerfallschema SDT	83
Abbildung 57: GC des mit SDT abgebauten DMB-Netzwerks c23 (120cv150)	84
Abbildung 58: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau mit SDT in Abhängigkeit von der Abbauzeit und –temperatur.....	85
Abbildung 59: GC, MBT in DCM.....	85
Abbildung 60: Zerfallschema des MBT und mögliche Pendant Groups mit DMB.....	86

Abbildung 61: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau mit MBT in Abhängigkeit von der Abbauzeit und -temperatur	86
Abbildung 62: GC von TEPTS in DCM	87
Abbildung 63: Zerfallschema des TEPTS	87
Abbildung 64: GC des mit TEPTS abgebauten DMB-Netzwerks c23 (120cv150)	88
Abbildung 65: GC von DOPS in DCM	89
Abbildung 66: Zerfallschema des DOPS	89
Abbildung 67: GC des mit DOPS abgebauten DMB-Netzwerks c23 (120cv150)	90
Abbildung 68: GC von TEPDS in DCM	91
Abbildung 69: Zerfallschema des TEPDS	91
Abbildung 70: GC des mit TEPDS abgebauten DMB-Netzwerks c23 (120cv150)	92
Abbildung 71: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau über 15 Minuten bei 130 °C in Abhängigkeit vom Abbauhilfsmittel	93
Abbildung 72: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau des cv-Netzwerks bei 130 °C	94
Abbildung 73: Dodecanäquivalente Konzentrationen dimerer DMB-Netzwerkbestandteile nach Abbau des ev-Netzwerks bei 130 °C	94
Abbildung 74: Konzentration bestehender mono-, di- u. polysulfidischer DMB-Dimere nach Abbau des cv-Netzwerks über 15 Minuten bei 130 °C mit den effektivsten Abbauhilfsmitteln	95
Abbildung 75: Übersicht der Effektivitäten von Abbauchemikalien dargestellt als Molekulargewichtsverteilungen der De-Vulkanisate	96
Abbildung 76: Lewis-Formeln der Abbauhilfsmittel DPDS, 2-Nitro-DPDS und 4-Nitro-DPDS	98
Abbildung 77: LC-MS-Spektren der de-sulfurierten Squalennetzwerkprodukte im Fullmodus a) über den gesamten RT-Bereich, b) nach einer Detektionszeit von 11-15 Minuten, c) nach einer Detektionszeit von 21-25 Minuten	99
Abbildung 78: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von DPDS	100
Abbildung 79: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von HDA	100
Abbildung 80: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von ATG	101
Abbildung 81: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von Cystin	101
Abbildung 82: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von ACC	102
Abbildung 83: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von Cystein	102
Abbildung 84: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von 2-Nitro-DPDS	103
Abbildung 85: Molekulargewichtsverteilung nach Einsatz von 4-Nitro-DPDS	103
Abbildung 86: Molekulargewichtsverteilung von Squalen, seinem Netzwerk und den zeitabhängigen De-Sulfurierungsprodukten nach Abbau mit 4-Nitro-DPDS und Cystein	104
Abbildung 87: Ablaufschema der im Laborkneter durchgeführten De-Vulkanisationsversuche	108
Abbildung 88: Einfluss der Partikelgröße des IR-Vulkanisats und der Temperatur auf den De-Vulkanisationserfolg; Darstellung der Mooney-Viskositäten nach dem Abbau	109
Abbildung 89: Darstellung der Mooney-Viskositäten nach dem Abbau eines IR-Vulkanisats bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Füllgraden des Messkneters	110
Abbildung 90: Einfluss der Abbauzeit bei drei verschiedenen Temperaturen auf den De-Vulkanisationserfolg; dargestellt als Mooney-Viskositäten nach dem Abbau	111
Abbildung 91: Darstellung des Drehmomentverlaufs während des Abbaus über 30 Minuten	111

Abbildung 92: Phasenunterschiede im dünnen Auslauf einiger Re-Vulkanisate.....	112
Abbildung 93: Einfluss der Scherrate auf den De-Vulkanisationserfolg; Darstellung der Mooney-Viskositäten nach dem Abbau	112
Abbildung 94: Einfluss der Abbaupzeit und Scherrate auf den De-Vulkanisationserfolg; Darstellung der Mooney-Viskositäten nach dem Abbau	113
Abbildung 95: Einfluss der im Anschluss an die Abbaureaktion gewählten Verweilzeit des De-Vulkanisats bei 150 °C auf deren Mooney-Viskosität.....	114
Abbildung 96: Einfluss der im Anschluss an die Abbaureaktion gewählten Verweilzeit des De-Vulkanisats bei RT auf deren Mooney-Viskosität.....	114
Abbildung 97: GPC-Spektren der Sol-Anteile des eingesetzten Polyisopren und des IR-De-Vulkanisats.....	115
Abbildung 98: Molekulargewichtsverteilung der Sol-Anteile des eingesetzten Polyisopren und des IR-De-Vulkanisats.....	116
Abbildung 99: Drehmomentverlauf in Abhängigkeit von der Scherung beim intermittierenden Verlauf.....	116
Abbildung 100: Drehmomentverlauf in Abhängigkeit von der Scherung beim progressiven Verlauf.....	117
Abbildung 101: Darstellung der Mooney-Viskositäten der De-Vulkanisate nach dem Abbau mit DPDS in unterschiedlichen Konzentrationen	118
Abbildung 102: In MU angegebene Wirkungseffektivitäten einiger Abbauhilfsmittel nach De-Vulkanisation des schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisats V1a.....	119
Abbildung 103: Molmassenverteilung des löslichen Anteils der De-Vulkanisate im Vergleich zum löslichen Anteils des schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisats V1a.....	120
Abbildung 104: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefel- (V1a, V1b) und peroxidisch (V1c, V1d) vernetzten, ungefüllten und gefüllten IR-Vulkanisate im Vergleich zu den Mischungsviskositäten.....	121
Abbildung 105: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation des schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisats V2a im Vergleich zur Mischungsviskosität.....	122
Abbildung 106: Vergleich der Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation des schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisats V2a mit und ohne vorausgehender Extraktion.....	122
Abbildung 107: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefelvernetzten ungefüllten und gefüllten E-SBR-Vulkanisate (V2a, V2f, V2e, V2b, V2g) im Vergleich zu den Mischungsviskositäten.....	123
Abbildung 108: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefel- (V2a, V2b) und peroxidisch (V2c, V2d) vernetzten, gefüllten und ungefüllten E-SBR-Vulkanisate im Vergleich zu den Mischungsviskositäten	124
Abbildung 109: Mooney-Viskositäten der Abbauprodukte nach De-Vulkanisation des schwefelvernetzten ungefüllten NBR-Vulkanisats V5a bei verschiedenen Temperaturen	125
Abbildung 110: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefelvernetzten, gefüllten IR/E-SBR-Blends (V2b, V6-10b, V1b) im Vergleich zu den Mischungsviskositäten	127
Abbildung 111: Mooney-Viskositäten nach De-Vulkanisation der schwefelvernetzten, gefüllten IR/NBR-Blends (V5b, V11-15b, V1b) im Vergleich zu den Mischungsviskositäten	127

Abbildung 112: Spannungs-Dehnungskurven einiger IR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a	130
Abbildung 113: Spannungs-Dehnungskurven einiger IR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a	131
Abbildung 114: Spannungs-Dehnungskurven einiger IR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a	132
Abbildung 115: Spannungs-Dehnungskurven einiger IR-Re-Vulkanisate, a) Abbau mit HDA, 2-Nitro-DPDS, 4-Nitro-DPDS und DPDS, b) Abbau mit Cystine, Cysteine und ACC ...	133
Abbildung 116: Härte Shore A einiger IR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a	133
Abbildung 117: Quellgrad einiger IR-Re-Vulkanisate in Toluol im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten IR-Vulkanisat V1a	134
Abbildung 118: Vulkanisationskurven einiger E-SBR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisat V2a	135
Abbildung 119: Vulkanisationskurven einiger E-SBR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisat V2a	136
Abbildung 120: Härte Shore A einiger E-SBR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisat V2a	136
Abbildung 121: Quellgrad einiger E-SBR-Re-Vulkanisate im Vergleich zum schwefelvernetzten ungefüllten E-SBR-Vulkanisat V2a	137
Abbildung 122: Kneiter Rheomix600p mit Antrieb Rheocord300p	167
Abbildung 123: Schneckenkonfiguration im Profil	170
Abbildung 124: Speziell für die Modellversuche entwickelter Autoklavendeckel	171
Abbildung 125: Konzentration schwefelvernetzter Dimere nach dem Netzwerkabbau zur Validierung der Methode	175
Abbildung 126: Grafische Auswertung der GPC-Daten des Polystyrol-Standards zur qualitativen Auswertung gemessener Retentionszeiten unbekannter Moleküle	176
Abbildung 127: Mooney-Kurven a) einer homogenen Frischmischung und b) eines inhomogenen De-Vulkanisats	177

13 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Beispiele für ionisch polymerisierbare Monomere</i>	15
<i>Tabelle 2: Mischungsrezepturen für Schwefelvernetzungssysteme cv, ev und sev [178]</i>	18
<i>Tabelle 3: Mittels Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis gesteuerte Vulkanisatstruktur und die sich daraus ergebenden physikalischen Eigenschaften [178]</i>	18
<i>Tabelle 4: Bindungsenergien und Bindungslängen in Elastomeren [157]</i>	21
<i>Tabelle 5: Monomere, dimere und trimere Vernetzungsprodukte des DMB</i>	61
<i>Tabelle 6: Monomere, dimere und trimere Vernetzungsprodukte des Squalen</i>	73
<i>Tabelle 7: Abbauversuche der schwefelvernetzten gefüllten NBR-Vulkanisate V5b im Messknetter</i>	125
<i>Tabelle 8: Sol-Gel-Anteile und zugehörige Quellgrade der schwefelvernetzten gefüllten NBR-Vulkanisate V5b</i>	126
<i>Tabelle 9: IR-Re-Vulkanisationsmischungen mit Vulkanisationsdaten</i>	129
<i>Tabelle 10: IR-Re-Vulkanisationsmischungen mit Vulkanisationsdaten</i>	129
<i>Tabelle 11: E-SBR-Re-Vulkanisationsmischungen mit Re-Vulkanisationsdaten</i>	135
<i>Tabelle 12: Mischungseigenschaften, sowie Vulkameterdaten und Vulkanisateigenschaften der Verschnitte IR/BR und SBR/BR</i>	141
<i>Tabelle 13: Ergebnisse nach mechanischer De-Vulkanisation von IR/BR-Gummimehl im ZSE bei variierender Drehzahl mit anschließender Re-Vulkanisation</i>	142
<i>Tabelle 14: Ergebnisse nach mechanisch-chemischer De-Vulkanisation von IR/BR-Gummimehl im ZSE bei 150 und 170 °C mit anschließender Re-Vulkanisation</i>	142
<i>Tabelle 15: Optimierte Ergebnisse nach mechanisch-chemischer De-Vulkanisation von IR/BR-Gummimehl im ZSE bei 150 °C und sich anschließender Re-Vulkanisation</i>	143
<i>Tabelle 16: Optimierte Ergebnisse nach mechanisch-chemischer De-Vulkanisation von IR/BR-Gummimehl im ZSE bei 170 °C und sich anschließender Re-Vulkanisation</i>	143
<i>Tabelle 17: Optimierte Ergebnisse nach mechanisch-chemischer De-Vulkanisation von SBR/BR-Gummimehl im ZSE bei 150 und 170 °C und sich anschließender Re-Vulkanisation</i>	144
<i>Tabelle 18: Rezeptur des cv-DMB-Netzwerks</i>	156
<i>Tabelle 19: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-Netzwerkstudie bei Variation des Vernetzungssystems</i>	156
<i>Tabelle 20: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-Netzwerkstudie bei Variation der Vernetzungstemperatur</i>	156
<i>Tabelle 21: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-Netzwerkstudie bei Variation der Vernetzungsdauer</i>	157
<i>Tabelle 22: Rezeptur des cv-Squalennetzwerks</i>	157
<i>Tabelle 23: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der Squalennetzwerkstudie bei Variation des Vernetzungssystems</i>	157
<i>Tabelle 24: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der Squalennetzwerkstudie bei Variation der Vernetzungsdauer</i>	158
<i>Tabelle 25: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche zur Validierung</i>	158
<i>Tabelle 26: Rezepturen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche mit CBS, SDT und MBT unter Variation der Abbaubedingungen Temperatur und Zeit</i>	158

<i>Tabelle 27: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche unter Variation des Abbaufhilfsmittels</i>	<i>159</i>
<i>Tabelle 28: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-ev-Netzwerk-Abbauversuche mit pH-Wert-Variationen.....</i>	<i>159</i>
<i>Tabelle 29: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche mit pH-Wert-Variationen.....</i>	<i>160</i>
<i>Tabelle 30: Rezepturen und Reaktionsbedingungen der DMB-cv-Netzwerk-Abbauversuche unter Verwendung der effektivsten Abbaufhilfsmittel</i>	<i>160</i>
<i>Tabelle 31: Übersicht der Squalen-cv-Netzwerk-Abbauversuche unter Variation der Reaktionszeit und des Abbaufhilfsmittels bei 150 °C.</i>	<i>161</i>
<i>Tabelle 32: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten Dienkautschuke IR, SBR, BR und NBR ohne Füllstoff.....</i>	<i>162</i>
<i>Tabelle 33: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten Dienkautschuke IR, SBR, BR und NBR mit Füllstoff.....</i>	<i>163</i>
<i>Tabelle 34: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Peroxidisch vernetzten Dienkautschuke IR, SBR, BR und NBR ohne Füllstoff.....</i>	<i>163</i>
<i>Tabelle 35: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Peroxidisch vernetzten Dienkautschuke IR, SBR, BR und NBR mit Füllstoff.....</i>	<i>164</i>
<i>Tabelle 36: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten IR/E-SBR-Blends mit Füllstoff.....</i>	<i>164</i>
<i>Tabelle 37: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten IR/NBR-Blends mit Füllstoff.....</i>	<i>165</i>
<i>Tabelle 38: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten E-SBR-Vulkanisate unter Variation des Füllstoffs und des Füllstoffanteils</i>	<i>165</i>
<i>Tabelle 39: Mischungsrezepturen und -daten für den Vergleich der verschiedenen Schwefelvernetzten NBR-Vulkanisate unter Variation des Füllstoffs und des Füllstoffanteils</i>	<i>166</i>
<i>Tabelle 40: Molmassen und gemessene Retentionszeiten des zur Kalibrierung eingesetzten Polystyrol-Standards</i>	<i>176</i>

14 Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

2-Ni-DPDS	Bis(2-nitrophenyl)disulfid
4-Ni-DPDS	Bis(4-nitrophenyl)disulfid
ACC	N-Acetylcysteine
AH	Abbauhilfe
Akti	Aktioplast
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization
ATG	Ammoniumthioglykolat
BGBI	Bundesgesetzblatt
BR	Butadienkautschuk
BT	Benzothiazol
c	Konzentration
C	Kohlenstoff
CaO	Calciumoxid
CBS	N-Cyclohexyl Benzothiazol-2-sulfenamid
CR	Chloroprenkautschuk
C-S8	Crystex-Schwefel
cv	Konventionell
Cys	Cystein
D	De-Vulkanisat
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DCP	Dicumylperoxid
delta S	Vernetzungsdichte
DMB	2,3-Dimethyl-2-buten
DOPS	Diocetylentasulfid
DPDS	Diphenyldisulfid
DPG	Diphenylguanidine
EG	Europäische Gemeinschaft
ELS	Evaporative Light Scattering
EPDM	Ethylen-Propylen-Dienkautschuk
EPM	Ethylen-Propylenkautschuk
E-SBR	Emulsions-Styrol-Butadienkautschuk
Ethylacetat	Essigsäureethylester
ev	Effizient
EVM	Ethylen-Vinylacetatkautschuk
FeO	Eisenoxid
FT-IR	Fourier Transform Infrarot
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gas-Chromatographie-Massenspektroskopie
GPC	Gel Permeations Chromatographie
h	Stunde(n)
HDA	Hexadecylamin
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie

IIR	Halo-Butylkautschuk
IPPD	N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine
IR	Isoprenkautschuk bzw. Polyisopren
L	Fettsäure
LC-MS	Liquid-Chromatographie-Massenspektrometrie
Lkw	Lastkraftwagen
M	Mischung
M	Molmasse
MBT	Mercapto-2-benzothiazole sulfenamide
MBTS	Di-Mercapto-2-benzothiazole sulfenamide
MBTZ, ZMBT	Zinc-Di-Mercapto-2-benzothiazole sulfenamide
MeOH	Methanol
mesh	Korngrößeneinheit, 10 mesh entsprechen 2 mm
MgO	Magnesiumoxid
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mol	Mol
MS	Massenspektroskopie
MU	Mooney Units
NBR	Nitrilkautschuk
NPC	Normalphasen-Chromatographie
NR	Naturkautschuk
PC	präparative Säulenchromatographie
phr	parts of hundred rubber
Pkw	Personenkraftwagen
R	Re-Vulkanisat
R1	Radikalfänger Tetrakis-methylene-(3,5-di-tert-butyl-4-hydrocinnamate)-methane
RET	rubber elasticity theory
RF	Retentionsfaktor
RI	Brechungsindexdetektor
RPC	Umkehrphasen-Chromatographie
RP-HPLC	Reversed Phase HPLC
RRM	renewable resource material
RT	Raumtemperatur
s	Partikelgröße
S	Schwefel
S ₈	Schwefel
SBR	Styrol-Butadienkautschuk
SDT	Bis-(0,0-2-Ethylhexyl-Thiophenyl)-Polysulfide bzw. -Tetrasulfide
sev	semi-effizient
SIM-Modus	single or selected ion monitoring
Squalen	2,6,10,15,19,23-Hexamethyl-2,6,10,14,18,22-tetracosahexaen
S-Radikal	Schwefel-Radikal
St.s.	<i>n</i> -Octadecansäure (Stearinsäure)
t	Zeit

T	Temperatur
TBBS	N-Tert.-butyl-2-benzothiazole sulfenamide
TEE	technische Elastomererzeugnisse
TEPDS	Bis(triethoxysilylpropyl)di-sulfid
TEPTS	Bis(triethoxysilylpropyl)tetra-sulfid
T _G	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIC	Totalionenstrom Chromatogramm
TME	Tetramethylethylen
TMQ	2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, polymerised
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
U	Umdrehung
USA	United States of America
UV	Ultraviolett
v	Geschwindigkeit
V	Versuch
V	Vulkanisat
XLD	Netzknottedichte
XLS	Vernetzungsstruktur
X-NBR	Carboxylierter Nitrilkautschuk
ZMBT, MBTZ	Zinc-Di-Mercapto-2-benzothiazole sulfenamide
ZnO	Zinkoxid
ZSE	Zweischneckenextruder

15 Lebenslauf

Mareike Bradtmöller (geb. Hess)

Geburtsdatum / -ort 24.03.1981 in Hannover
Familienstand verheiratet, keine Kinder
Staatsangehörigkeit Deutsch
Anschrift Raimundstraße 14, 30173 Hannover
eMail-Adresse Mareike.Bradtmoeller@gmx.de

Beruflicher Werdegang

seit 10/2012 Mischungs- und Materialentwicklerin, Continental AG,
ContiTech MGW GmbH – BU Fluid Technology,
PMS Heating, Cooling Systems in Hamburg
09/2006 - 05/2012 Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Deutsches Institut für
Kautschuktechnologie e.V. (DIK) in Hannover, davon
04/2010 - 05/2012 Abteilung Elastomerchemie und
09/2006 - 03/2010 Abteilung Werkstoffentwicklung und
Physikalische Prüfung

Ausbildung

10/2011 - 06/2014 Promotionsstudium im Fachbereich Chemie an der Leibniz
Universität Hannover (LUH)
10/2000 - 09/2006 Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover (LUH)
02/2006 - 08/2006 Diplomarbeit „Rotationsspektroskopie an vibratorisch hoch
angeregten Metallclustern im Molekularstrahl“
02/2006 Diplomprüfungen in Organischer, Anorganischer, Technischer und
Physikalischer Chemie, Abschluss „Diplom Chemie“
06/2000 Abitur am Kurt-Schwitters-Gymnasium Misburg in Hannover

Weitere nicht im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehenden Publikationen

2008 B. M. Giuliano, L. Bizzocchi, S. Cooke, D. Banser, M. Hess, J.
Fritzsche, J.-U. Grabow, "Pure rotational spectra of PbSe and
PbTe: potential function, Born-Oppenheimer breakdown, field shift
effect and magnetic shielding", Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 2078
2007 L. Bizzocchi, B. M. Giuliano, M. Hess, J.-U. Grabow, "The rotational
spectra, potential function, Born-Oppenheimer breakdown, and
magnetic shielding of SnSe and SnTe", J. Chem. Phys. 126,
114305

16 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich meine Dissertation mit dem Titel

Untersuchungen zur De-Vulkanisation schwefelvernetzter Elastomere unter Anwendung ungesättigter kautschukanaloger Modellverbindungen

entsprechend der Vorgaben des § 6 Abs. 1 S. 2 lit. d PromO verfasst habe.

Im Einzelnen erkläre ich:

1. die Regeln der geltenden Promotionsordnung zu kennen und eingehalten zu haben und mit einer Prüfung nach den Bestimmungen der Promotionsordnung einverstanden zu sein,
2. die Dissertation selbst verfasst zu haben (Selbstständigkeitserklärung), keine Textabschnitte von Dritten oder eigener Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung übernommen und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben zu haben,
3. Dritten weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Vermittlungstätigkeiten oder für die inhaltliche Ausarbeitung der Dissertation erbracht zu haben (d.h. die wissenschaftliche Arbeit ist weder in Teilen noch in Gänze von Dritten gegen Entgelt oder sonstige Gegenleistung erworben oder vermittelt worden),
4. die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine andere Prüfung eingereicht zu haben,
5. ferner, die gleiche oder eine in wesentlichen Teilen ähnliche Arbeit nicht bei einer anderen Fakultät oder bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht zu haben,
6. damit einverstanden zu sein, dass die Dissertation einer Überprüfung der Einhaltung allgemein geltender wissenschaftlicher Standards unterzogen wird, insbesondere auch unter Verwendung elektronischer Datenverarbeitungsprogramme.

