

# **Einfluss funktionalisierter Borosilikatglaspartikel auf das Vulkanisationsverhalten und die Eigenschaften von SSBR/BR-Kompositen**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

des Zentrums für Ingenieurwissenschaften

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Dipl.-Ing. Melanie Keller  
geb. am 21. April 1983 in Leipzig

Gutachter: 1. Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Radusch  
2. Prof. Dr. rer. nat. N. Vennemann

Datum der Verteidigung: 26. Oktober 2015

## **Inhalt**

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einfluss von Füllstoffen auf Mischungsverhalten, Vulkanisationsverhalten und anwendungsrelevante Eigenschaften von heterogenen Elastomerblends .....</b>	<b>4</b>
2.1	Mischungsverhalten von gefüllten Elastomerblends .....	4
2.2	Klassifizierung der Füllstoffe .....	5
2.2.1	Konventionelle Füllstoffe für Elastomere .....	5
2.2.2	Funktionalisierte Füllstoffe für Elastomere .....	8
2.3	Vulkanisationsverhalten von Elastomeren .....	9
2.3.1	Vulkanisation mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen.....	9
2.3.1.1	Reaktion von N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid .....	12
2.3.2	Einfluss von Aktivatoren auf das Vulkanisationsverhalten.....	13
2.3.3	Einfluss von Füllstoffen auf das Vulkanisationsverhalten.....	15
2.3.4	Vulkanisationsverhalten von Elastomerblends.....	17
2.3.5	Verfahren zur Charakterisierung des zeitlichen Verlaufs der Vernetzungsreaktion und der Vernetzungsdichte .....	17
2.3.6	Kinetisches Modell zur Beschreibung des Vulkanisationsverhaltens .....	20
2.4	Eigenschaften von Elastomerkompositen .....	23
<b>3</b>	<b>Gläser in polymeren Mischungen .....</b>	<b>29</b>
3.1	Klassifizierung von Glas.....	29
3.2	Glas als Füllstoff in Elastomeren .....	29
<b>4</b>	<b>Präzisierung des Zieles der Arbeit .....</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>32</b>
5.1	Rezepturbestandteile.....	32
5.2	Mischungsherstellung .....	32
5.3	Vulkanisatherstellung.....	32
5.4	Untersuchungsmethoden zur Beschreibung des Vulkanisationsverhaltens der Elastomere .....	34
5.4.1	Methoden zur Charakterisierung der Vernetzungskemikalien und des Vulkanisationsverhaltens von Elastomeren.....	34
5.4.1.1	Vulkameter.....	34
5.4.1.2	Differential Scanning Calorimetry.....	35
5.4.1.3	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie.....	35
5.4.1.4	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Infrarotspektroskopie.....	35
5.4.1.5	Pyrolyse Gaschromatographie-Massenspektrometrie .....	36
5.4.2	Methoden zur Charakterisierung der Eigenschaften der gefüllten Elastomerblends.....	36
5.4.2.1	Spannungs-Dehnungs-Verhalten .....	36
5.4.2.2	Bestimmung des Weiterreißwiderstandes .....	37
5.4.2.3	Dynamisch-mechanisches Verhalten .....	37

5.4.2.4	Härtebestimmung .....	38
5.4.2.5	Abriebfestigkeit .....	38
5.4.3	Methode zur Charakterisierung der Blendmorphologie und der Füllstoffe.....	38
5.4.3.1	Rasterkraftmikroskopie.....	38
5.4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie .....	38
5.4.3.3	Bestimmung der Korngrößenverteilung .....	39
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>40</b>
6.1	Charakterisierung der Borosilikatglaspartikel.....	40
6.2	Reaktionsverhalten der Vernetzungschemikalien und des Borosilikatglases .....	43
6.3	Bewertung des thermischen Verhaltens von Borosilikatglas und der Vernetzungschemikalien im Kontext zur Gummiherstellung .....	60
6.4	Vulkanisationsverhalten von SSBR/BR-Kompositen .....	61
6.4.1	Vulkanisationsverhalten von BR- und SSBR-Singlemischungen .....	61
6.4.2	Vulkanisationsverhalten von SSBR/BR-Blends.....	70
6.4.3	Vulkanisationsverhalten von SSBR/BR-Kompositen .....	78
6.5	Einfluss von Borosilikatglas auf die Eigenschaften von SSBR/BR-Kompositen.....	84
6.5.1	Borosilikatglas in SSBR/BR-Blends .....	84
6.5.2	Borosilikatglas in silica- bzw. rußgefüllten SSBR/BR-Kompositen .....	90
6.6	Einsatz von Borosilikatglas in anwendungstechnisch relevanten Systemen.....	93
6.6.1	Einfluss von Borosilikatglas auf das Vulkanisationsverhalten von anwendungstechnisch relevanten Systemen .....	93
6.6.2	Einfluss von Borosilikatglas auf die Eigenschaften von anwendungstechnisch relevanten Systemen .....	99
<b>7</b>	<b>Anwendungstechnische Aspekte zum Einsatz von Borosilikatglas in Elastomeren.....</b>	<b>103</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>105</b>
<b>9</b>	<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen .....</b>	<b>109</b>
<b>10</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>112</b>

Danksagung

Eidesstattliche Erklärung

Lebenslauf

# 1 Einleitung

Elastomere Werkstoffe nehmen eine überragende Rolle im täglichen Leben und der Industrie ein. Die Grundlage für den Einsatz von Elastomeren in ihrer heutigen Form stellt die Entdeckung der Vulkanisation von Charles Goodyear im Jahr 1839 und die darauf folgende rasante Entwicklung der Elastomertechnologie dar. Nur als Vulkanisate, das heißt in vernetzter/vulkanisierter Form, kann das Potential von Elastomeren vollends ausgeschöpft werden. Das Einsatzspektrum der Elastomere erstreckt sich von der Schuhsohle bis hin zur Luft- und Raumfahrttechnik. Ein derartig breit gefächertes Einsatzspektrum ist nur aufgrund der wissenschaftlichen Durchdringung aller Bereiche der Elastomertechnologie, das heißt von der Elastomerherstellung über die Verarbeitung und Vulkanisation hin zur Anwendung möglich. Vor dem Hintergrund der stetigen Bestrebung das Verarbeitungs- und Vulkanisationsverhalten sowie die anwendungstechnischen Eigenschaften weiter zu optimieren nimmt die Rezepturentwicklung eine wichtige Rolle ein (Abbildung 1-1).

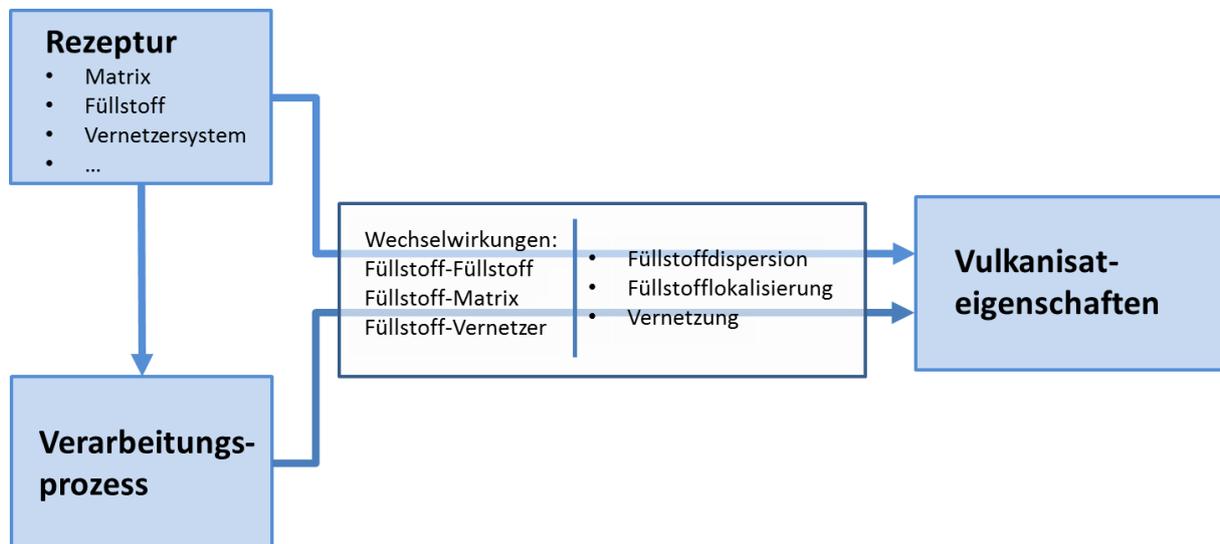


Abbildung 1-1: Korrelation Rezeptur-Verarbeitungsprozess-Eigenschaften von vernetzten Elastomeren

Durch das Blenden, die Variation der Vernetzermittel, den Einsatz verschiedener Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher und Stabilisatoren und vor allem die Zugabe von Füllstoffen können die Eigenschaften in einem breiten Bereich modifiziert werden. Füllstoffe beeinflussen sowohl das Verarbeitungs- und Vulkanisationsverhalten als auch die Endeigenschaften der Vulkanisate. In der Elastomertechnologie haben seitens der Füllstoffe nach wie vor die Ruße die größte industrielle Bedeutung, aber auch der Marktanteil von Silica nimmt insbesondere durch die kontinuierliche Weiterentwicklung der Silantechnologie stetig zu. Es ist bekannt, dass Ruße und Silica als sogenannte aktive Füllstoffe nicht nur verstärkend und viskositätserhöhend wirken, sondern auch das Vernetzungsverhalten signifikant beeinflussen und infolgedessen das Verarbeitungsverhalten und die Endeigenschaften maßgeblich prä-

gen. Allgemein betrachtet basiert die Eigenschaftsmodifizierung von Elastomeren mittels Ruß und Silica auf den Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen sowie den Wechselwirkungen zwischen dem Füllstoff und den Vernetzern, wobei abhängig von der Rezeptur weitere Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Verarbeitungshilfsmitteln, Weichmachern und Stabilisatoren nicht auszuschließen sind.

Einen für den Elastomerbereich neuartigen Ansatz stellt der Einsatz von porösen Glaspartikeln als Füllstoff dar. Gegenstand der Forschungsarbeit soll der Einfluss der porösen Glaspartikel auf das Verarbeitungs- bzw. Vulkanisationsverhalten und die resultierenden anwendungsrelevanten Endeneigenschaften sein. Es ist zu klären ob und wie das Glaspulver auf das Reaktionsverhalten der Vernetzungschemikalien Einfluss nimmt und welche Konsequenzen das letztlich für den Verarbeitungsprozess und die Endeneigenschaften hat. Die Herstellung der Glaspartikel erfolgt über Glasschaumextrusion (Abbildung 1-2). Der extrudierte Glasstrang wird gemahlen und gesichtet. Die Glaspartikel weisen Korngrößen von wenigen Mikrometern auf.

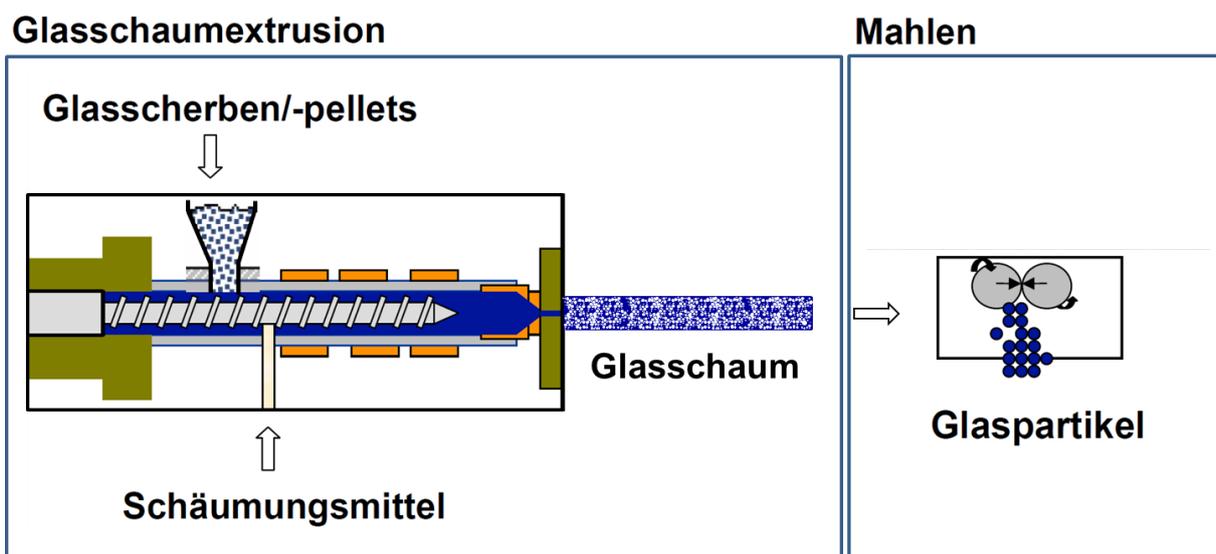


Abbildung 1-2: Herstellung von Glaspulver nach [1]

Im Vergleich zu Glasfasern führen die Glaspartikel in polymeren Matrices aufgrund des Aspektverhältnisses von fast 1 und der polyedrischen Form nicht zu anisotropen Materialeigenschaften. Bedingt durch den porösen Charakter weisen sie eine wesentlich größere Oberfläche auf als vergleichbare kompakte sphärische Partikel. Es wird angenommen, dass der Einsatz von Glaspulver das Vulkanisationsverhalten aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Silanolgruppen auf der Glaspartikeloberfläche und den Vernetzungschemikalien, der Basizität der Glasmatrix bzw. der gezielten Oberflächenmodifizierung beeinflusst. Um der Frage nachzugehen, ob das Glaspulver zur Implementierung verschiedener Funktionalitäten in elastomere Matrices geeignet ist, werden verschiedene oberflächenmodifizierte

Glaspartikel untersucht. Die Verwendung von zinkmodifizierten Borosilikatglaspartikeln (ZnTP) stellt eine Möglichkeit dar, gezielt in den Vulkanisationsprozess einzugreifen. Es ist zu klären, ob durch den Einsatz von zinkmodifizierten Borosilikatglaspartikeln Zinkoxid als Aktivator substituiert werden kann. Zinkoxid gilt nach der EU Richtlinie 2004/73/EG als sehr schädlich für Wasserorganismen [2], dementsprechend gibt es von Seiten der Wissenschaft bzw. Industrie zunehmend Bestrebungen den Zinkoxidgehalt in Elastomermischungen zu reduzieren. Des Weiteren soll die Eignung von Glaspulver als Trägerwerkstoff für verschiedenste Funktionalitäten anhand von beschleunigermodifizierten Borosilikatglaspartikeln (TP\_CBS) charakterisiert und bewertet werden. Die Auswirkungen von Glaspulver auf Grundlegende Mechanismen der Vulkanisation, das Verarbeitungsverhalten und anwendungstechnisch relevante Endeigenschaften der Vulkanisate wird an Elastomermatrizes bestehend aus Polybutadien (BR) und/oder Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) durchgeführt. BR und SBR stellen die wichtigsten synthetischen Elastomere dar. Um eine minimale Anzahl an Einflussfaktoren zu realisieren, wird das Reaktionsverhalten der Vernetzungsmikalien und der Borosilikatglaspartikel (TP) zunächst in Abwesenheit von Elastomeren analysiert. Darauf aufbauend soll der Einfluss von Borosilikatglaspartikeln auf das Vulkanisationsverhalten und die Eigenschaften der Elastomere charakterisiert werden. In Anbetracht der Tatsache, dass industriell relevante Elastomermischungen aus einer Vielzahl von Mischungsbestandteilen bestehen, die untereinander in Wechselwirkung treten können, werden zunächst reduzierte Elastomersysteme betrachtet, um den Einfluss von Borosilikatglaspartikeln auf das Vulkanisationsverhalten und die Eigenschaften herausarbeiten zu können. Die reduzierten Elastomersysteme bestehen aus Matrix, optional Füllstoff (Silica bzw. Ruß), Vernetzersystem und Borosilikatglaspartikeln. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen auf anwendungstechnisch relevante Systeme übertragen werden.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, einen Beitrag zur wissenschaftlichen Aufklärung zur Wirkung von Borosilikatglaspartikeln in Elastomersystemen zu leisten. Anhand der wissenschaftlichen Untersuchungen sollen die grundlegenden Mechanismen bezüglich des Einflusses von Borosilikatglaspartikeln auf das Vulkanisationsverhalten, die Auswirkungen auf das Verarbeitungsverhalten und Endeigenschaften aufgeklärt werden. Aufbauend auf den generierten Ergebnissen, sollen Schlussfolgerungen hinsichtlich des Potentials von porösen Borosilikatglaspartikeln als neuer funktionalisierbarer Füllstoff für Elastomere gezogen werden.

## **2 Einfluss von Füllstoffen auf Mischungsverhalten, Vulkanisationsverhalten und anwendungsrelevante Eigenschaften von heterogenen Elastomerblends**

### **2.1 Mischungsverhalten von gefüllten Elastomerblends**

Die Kombination verschiedener Kautschuke und Füllstoffe dient sowohl der Optimierung der verarbeitungs- als auch anwendungsrelevanten Eigenschaften. Die Herstellung gefüllter Elastomerblends kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen, wobei die diskontinuierliche Verarbeitung auf dem Innenmischer industriell am bedeutendsten ist. Die Ausstoßtemperaturen bei der Verarbeitung von gefüllten Elastomeren betragen mitunter deutlich über 160 °C, insbesondere bei der Verarbeitung von Silica/Silan-Systemen. Die für eine Verarbeitung und gute Endeneigenschaften notwendige Silanisierungsreaktion setzt abhängig vom Silan erst bei Temperaturen zwischen 140 °C und 160 °C ein. Die Temperaturentwicklung während der Verarbeitung gefüllter Elastomersysteme erfordert folglich eine Aufteilung des Mischprozesses in mindestens zwei Verarbeitungsstufen, um eine frühzeitige Vulkanisation im Innenmischer zu vermeiden:

- Grundmischen (Mischstufe 1)
- Fertigmischen (Mischstufe 2)

Das Grundmischen umfasst die Verarbeitung der Hauptkomponenten Elastomere, Füllstoffe, Öle, Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren. Während des Fertigmischens werden in die Grundmischung die Vernetzungschemikalien eingemischt. Abhängig vom zu verarbeitenden Kautschuksystem kann ein Mastizieren und/oder das Vormischen dem Grundmischen vorgeschaltet sein und/oder nach dem Fertigmischen das sogenannte Nachzwicken, die Reduzierung der Mischungsviskosität, erfolgen.

Über den direkten Einfluss aktiver Füllstoffe auf das Verarbeitungsverhalten gibt es bis dato noch keine gesicherten Erkenntnisse [3]. Mit der Guth-Gold-Beziehung kann die Viskositätsentwicklung in Gegenwart eines Füllstoffs annäherungsweise beschrieben werden [3]:

$$\eta = \eta_0 [1 + 2,5 \cdot \Phi + 14,1 \cdot \Phi^2] \quad (2-1)$$

mit

- $\eta$  Viskosität des gefüllten Systems
- $\eta_0$  Viskosität des ungefüllten Systems
- $\Phi$  reale Volumenkonzentration des Füllstoffs.

Wird für die reale Füllstoffkonzentration  $\Phi$  durch die scheinbare Füllstoffkonzentration  $\Phi'$  eingesetzt, wird der im Füllstoff eingeschlossene bzw. an die Füllstoffoberfläche gebundene Elastomeranteil in der Guth-Gold-Beziehung berücksichtigt [3]:

$$\Phi' = \frac{V_F + \Delta V_P}{V_F + V_P} \quad (2-2)$$

mit

- $\Phi'$  scheinbare Volumenkonzentration des Füllstoffs
- $V_F$  Volumen des Füllstoffs
- $V_P$  Volumen des Elastomers
- $\Delta V_P$  Anteil des eingeschlossenen/gebundenen Elastomers.

Parallel zu den bereits erläuterten Vorgängen stellt sich in gefüllten Elastomerblends während des Verarbeitungsprozesses eine bestimmte phasenselektive Füllstofflokalisierung ein, die sowohl das Verarbeitungsverhalten als auch die resultierenden Endigenschaften maßgeblich beeinflusst [4, 5]. Die phasenselektive Füllstofflokalisierung in Elastomerblends wird bestimmt durch die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen, wobei diese vom gewählten Elastomer-Füllstoff-System und den weiteren Rezepturbestandteilen sowie dem Mischregime abhängig sind. Le et al. [6-8] haben die Füllstofflokalisierung in diversen Elastomer-Füllstoff-Systemen während des Mischprozesses eingehend untersucht und konnte zeigen, dass die Füllstofflokalisierung von den Verarbeitungsbedingungen und in Elastomer-Silica-Kompositen von der Zugabe von Silanen und Additiven bestimmt wird. Mit Hilfe der Methode der Online-Leitfähigkeit wurde von Le et al. [9] anhand von Rußkompositen gezeigt, dass die typischen Rezepturbestandteile, wie Beschleuniger, Aktivatoren und Schwefel, den Dispersions- und Distributionsprozess von Ruß im Elastomer teilweise signifikant beeinflussen können. Ebenso wie zur phasenselektiven Füllstofflokalisierung kommt es im Mischprozess auch zur phasenselektiven Lokalisierung von Verarbeitungshilfsmitteln, Ölen und Vernetzungchemikalien, die sowohl das Verarbeitungsverhalten als auch das Vulkanisationsverhalten und die resultierenden Endigenschaften beeinflussen. Dementsprechend ist die theoretische Beschreibung der Viskosität von gefüllten Elastomerblends mit Hilfe der Guth-Gold-Beziehung nur von eingeschränkter Bedeutung. In gefüllten Elastomerblends kann in der Regel nicht vom rheologischen Verhalten der Singlemischungen auf das rheologische Verhalten des gefüllten Elastomerblends geschlossen werden [10].

## **2.2 Klassifizierung der Füllstoffe**

### **2.2.1 Konventionelle Füllstoffe für Elastomere**

Füllstoffe werden zur gezielten Steuerung des Eigenschaftsspektrums der Elastomere eingesetzt. Durch die gezielte Auswahl und Kombination von Füllstoffen kann das Eigenschaftsspektrum eines Elastomerkomposits in einem breiten Spektrum variiert werden. Unter technologischen Gesichtspunkten kann die Klassifizierung der Füllstoffe in sogenannte inaktive und aktive Füllstoffe erfolgen. Inaktive Füllstoffe, wie Kreide, Kaolin oder auch Talkum sind nicht verstärkend und werden als Streckmittel zur Kostenoptimierung, Modifizierung der

Gasdurchlässigkeit oder als Verarbeitungshilfsmittel zugegeben. Aktive Füllstoffe sind verstärkende Füllstoffe. Aufgrund von Füllstoff-Matrix- und Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen wirken sie viskositätserhöhend und verbessern die mechanischen Eigenschaften sowie die Abriebfestigkeit.

### Ruß

Die größte Bedeutung als aktive Füllstoffe haben Ruße. Eine schematische Darstellung des Rußaufbaus ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Ruße bestehen aus sphärischen Primärteilchen, die sich zu kettenförmigen Aggregaten verbinden [11]. Die Aggregate lagern sich zu Agglomeraten zusammen. Während des Verarbeitungsprozesses können lediglich Agglomerate aufgebrochen werden.

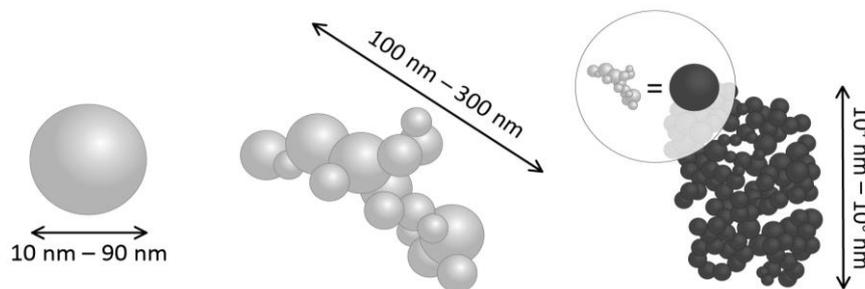


Abbildung 2-1: Aufbau von Ruß nach [12]

Die Oberflächenchemie von Ruß ist in Abbildung 2-2 dargestellt. Abhängig von der Prozessführung und dem verwendeten Ausgangsmaterial enthält Ruß neben Kohlenstoff 0,2 % bis 1 % Wasserstoff, 0,1 bis 4 % Sauerstoff und bis zu 1 % Schwefel. Auf der Rußoberfläche sind unter anderem Carboxyl- und Hydroxylgruppen sowie Lactone, Ketone, Pyrone bzw. Quinone zu finden [12].

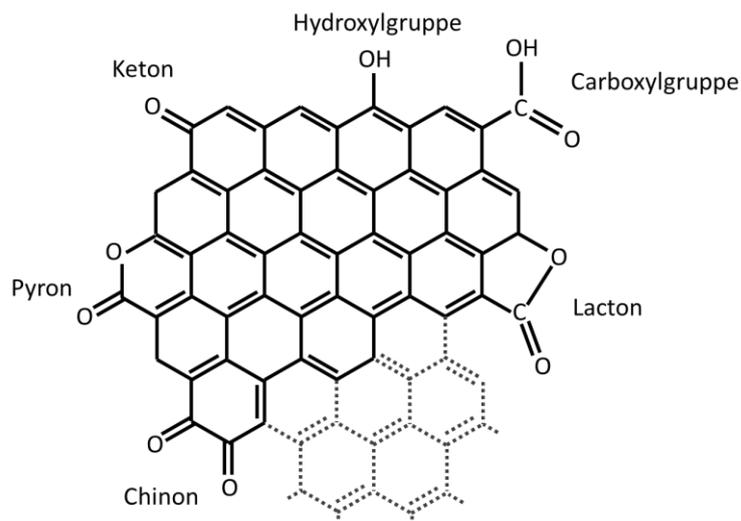


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Oberflächenchemie von Ruß

## Silica

Mit der Entwicklung geeigneter Oberflächenmodifizierungen hat sich in den letzten Jahrzehnten Silica als aktiver Füllstoff etabliert. Ähnlich wie Ruße besteht Silica aus sphärischen Primärteilchen ( $\varnothing = 2 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$ ), die sich zu Aggregaten ( $\varnothing = 100 \text{ nm} - 150 \text{ nm}$ ) zusammenschließen. Die Aggregate verbinden sich zu Agglomeraten ( $\varnothing = 10^3 \text{ nm} - 10^5 \text{ nm}$ ) [12]. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2-3 eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (TEM) eines Silica-Agglomerates, aus dem sich einzelne Silica-Aggregate gelöst haben, dargestellt.

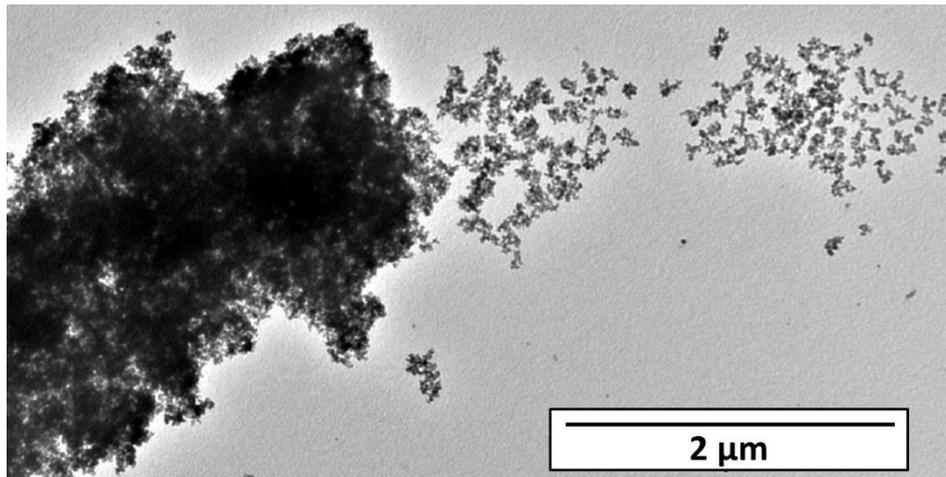


Abbildung 2-3: TEM-Aufnahme eines Silica-Agglomerats aus dem sich einzelne Aggregate lösen [13]

Im Gegensatz zu Rußen sind Silica zur Erzeugung heller Elastomerprodukte geeignet. Silica werden entweder über die Fällungsreaktion von Alkalisilikatlösungen mit Säuren oder über thermische Verfahren, wie Flammenhydrolyse, hergestellt. Abhängig vom Herstellungsverfahren und den gewählten Prozessparametern können Partikelgröße, Struktur, spezifische Oberfläche und die Anzahl an Silanolgruppen variieren [3]. In Abbildung 2-4 ist die Oberflächenchemie von Silica schematisch dargestellt.

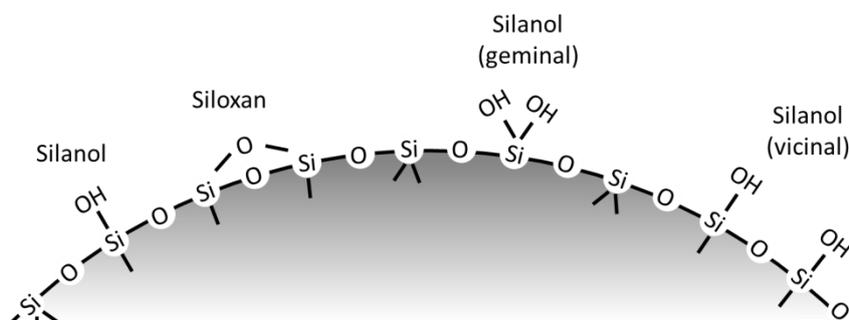


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Oberflächenchemie von Silica

Die Silanolgruppen führen zu ausgeprägten Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen, die durch gezielte Modifizierung mit Silanen herabgesetzt werden können. Dadurch können sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Wechselwirkungen mit unpolaren Matrices verbessert werden.

### ***2.2.2 Funktionalisierte Füllstoffe für Elastomere***

Im Hinblick auf die Verarbeitungs- und Eigenschaftsoptimierung der Elastomere gibt es immer wieder Bestrebungen Füllstoffe gezielt zu modifizieren, um zusätzliche Funktionalitäten in die Elastomermatrix einzubringen. Eine etablierte Form der Modifizierung bzw. Funktionalisierung ist die Silanisierung von Silica. Unmodifizierte Silica sind durch eine hohe Anzahl an Silanolgruppen gekennzeichnet (gefällte Silica: 5-6 Silanolgruppen pro  $\text{nm}^2$ ; pyrogene Silica: 2,5-3,5 Silanolgruppen pro  $\text{nm}^2$  [3]), die zu ausgeprägten Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen führen. Die Silanisierungsreaktion erfolgt über monofunktionelle oder bifunktionelle Silane. Monofunktionelle Silane reagieren mit der Füllstoffoberfläche und führen zu einer Hydrophobierung der Silicaoberfläche. Bifunktionelle Silane bilden sowohl mit dem Silica als auch mit der Matrix kovalente Bindungen aus.

Eine weitere Möglichkeit, die Silicaoberfläche zu modifizieren, besteht in dem gezielten Einsatz von Verarbeitungshilfsmitteln wie Polyethylenglykol (PEG) [14] und/oder Vernetzungskemikalien, wie zum Beispiel Diphenylguanidin (DPG) [3], die mit den Silanolgruppen reagieren können und ausgeprägte Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen des Silicas reduzieren. Sahoo et al. [15] untersuchten den Einfluss von zinkmodifiziertem Silica auf das Vulkanisationsverhalten von SBR mit einem Schwefel-Beschleuniger-System und die resultierenden mechanischen Eigenschaften. Nach [15] sind die über die Silicaoberfläche eingebrachten Zinkionen sowohl an der Bildung des Schwefelübertragungskomplexes beteiligt als auch an der Formierung des Bound Rubbers.

Die Funktionalisierung der Ruße kann auf unterschiedlichste Art und Weise erfolgen, so zum Beispiel über Kopplungsmittel wie Silane [16]. Bedingt durch die zu Silica vergleichsweise geringe Anzahl an funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche und deren inhomogene Verteilung, ist der Einfluss von Silanen auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von rußgefüllten Elastomerkompositen nicht so ausgeprägt, wie für silicagefüllte Elastomerkomposite [16]. Eine Möglichkeit, funktionelle Gruppen auf die Rußoberfläche zu bringen [17, 18] und Polymere aufzupolymerisieren [19], bietet die Plasmatechnologie. Tricás et al. [17] modifizierten Ruß mithilfe von  $\text{O}_2$ -,  $\text{N}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Atmosphärendruckplasma und konnten zeigen, dass über das Plasmaverfahren funktionalisierte Ruße nicht nur die Vulkanisationskinetik, sondern auch den Reaktionsweg und in Folge den Vernetzungsgrad und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Die Generierung zusätzlicher polarer funktioneller Gruppen auf der Rußoberfläche verbessert zudem die Füllstoff-Matrix-

Wechselwirkungen zwischen Rußen und polaren Kautschuken. So führt die Behandlung von Ruß mit Sauerstoffplasma zu einer Verbesserung mechanischer Eigenschaften, wie Weiterreiß- und Zugfestigkeit sowie der Reißdehnung von NBR/Ruß Kompositen [18]. Auf der anderen Seite kann durch die zusätzlichen funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche auch die Performance von rußgefüllten unpolaren Kautschuken durch die Zugabe von Silanen oder anderen Kopplungsmitteln verbessert werden [16]. Akovali und Ulkem [19] polymerisierten mittels eines speziellen Plasmaverfahrens dünne Polybutadien- bzw. Polystyrolschichten auf die Rußoberfläche. Der Einsatz derartig funktionalisierter Ruße in SBR führte zu einem Anstieg der Spannungswerte im Vergleich zu SBR-Kompositen mit unmodifiziertem Ruß [19]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Le Bras und Papirer [20] in rußgefüllten Polyisoprenen durch das Aufpfropfen von Polyisopren auf die Rußoberfläche erzielt.

Neben Rußen und Silica finden auch andere Füllstoffe in funktionalisierter Form Anwendung bzw. sind Gegenstand der Forschung. Mit Silber beschichtete Glaskugeln werden in Kautschuken als Antistatika eingesetzt [21]. Mit organischen Ammoniumverbindungen modifizierte Schichtsilikate beeinflussen sowohl das Verarbeitungs- und Vulkanisationsverhalten als auch die mechanischen Eigenschaften von BR/Schichtsilikat-Kompositen [22]. Die in [22] zur Modifizierung verwendeten quartären Ammoniumverbindungen bilden mit Zink und Schwefel Komplexe, wodurch der Vulkanisationsprozess beschleunigt wird und der Vernetzungsgrad steigt. Bedingt durch den veränderten Vernetzungszustand und die bessere Dispersion des Schichtsilikats steigen Weiterreiß- und Zugfestigkeit sowie Reißdehnung an. Eine andere Art der Funktionalisierung zeigen Heideman et al. [23, 24] auf. In [23, 24] wurde gezeigt, dass zinkmodifiziertes Schichtsilikat als Substitut für ZnO zu vergleichbaren Vulkanisationseigenschaften und mechanischen Eigenschaften führt. In ähnlicher Weise ersetzen Das et al. [25] Zinkoxid und Stearinsäure durch zinkmodifizierte Layered Double Hydroxide (LDH). Die Untersuchungen an verschiedenen polaren und unpolaren Kautschuken haben gezeigt, dass mit Zinkoxid und Stearinsäure bzw. mit modifizierten LDH vergleichbare Vulkanisationseigenschaften erzielt werden können [25].

## **2.3 Vulkanisationsverhalten von Elastomeren**

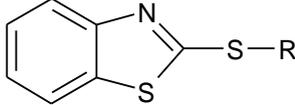
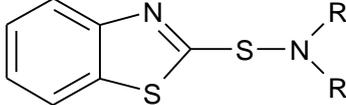
### **2.3.1 Vulkanisation mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen**

Als Vulkanisation wird die Umwandlung von Kautschuk in Gummi durch Vernetzung der Makromolekülketten bezeichnet. Die Vernetzungsreaktion kann auf vielfältige Art und Weise erfolgen, zum Beispiel mittels Schwefel, Schwefel-Beschleuniger, Peroxiden, Harzen und energiereicher Strahlung.

Obwohl neben den Schwefel-Beschleuniger-Systemen viele weitere Vernetzungssysteme Anwendung finden, kommt den Schwefel-Beschleuniger-Systemen die größte industrielle Bedeutung zu [3, 26]. Die Klassifikation der Beschleuniger kann abhängig vom chemischen

Aufbau bzw. der Wirkungsweise erfolgen. In Tabelle 2-1 sind einige relevante Vulkanisationsbeschleuniger und ihre Wirkung zusammengefasst.

Tabelle 2-1: Beschleuniger für die Schwefelvernetzung [3]

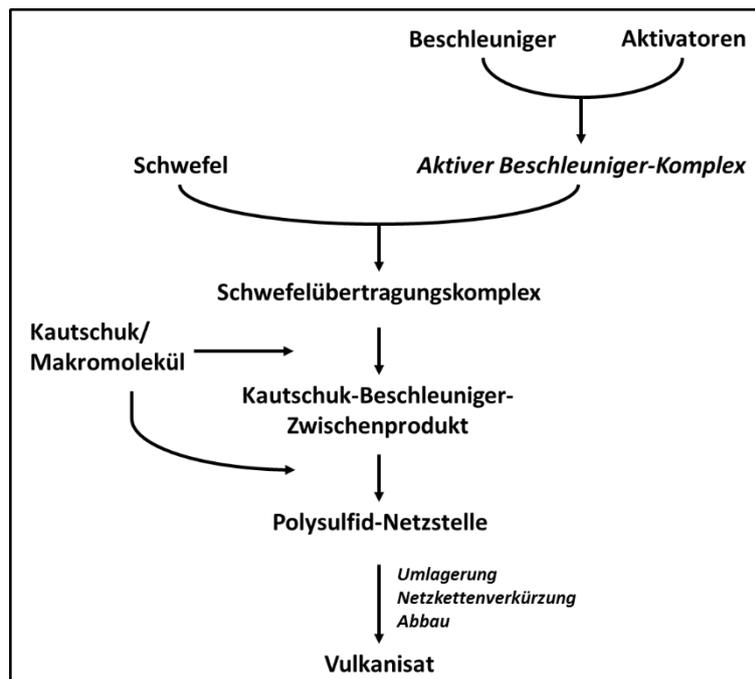
Beschleunigergruppe	Wirkung	Struktur
Dithiocarbamate	sehr schnell	$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad // \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array} \right]_2^- \quad \text{Zn}^{2+}$
Thiurame	sehr schnell	$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad // \quad \backslash \quad // \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{S}_x \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array} \right]_2^- \quad \text{Zn}^{2+}$
Thioharnstoffe	Schnell	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{NH} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C}=\text{S} \\ \quad \quad / \\ \text{R}-\text{NH} \end{array}$
Thiazole	Mittel	
Sulfenamide	Mittel	
Guanidine	Langsam	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-\text{R} \end{array}$
Dithiophosphate	Langsam	$\left[ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{RO})_2-\text{P} \\ \backslash \\ \text{S} \end{array} \right]_2^- \quad \text{Zn}^{2+}$

Rezepturen mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen bestehen typischerweise aus [3]:

- 0,5 – 7 phr Schwefel
- 0,25 – 10 phr Beschleuniger
- 1 – 10 phr Metalloxid
- 1 – 3 phr Fettsäure

Als Beschleuniger werden in der Regel ein oder mehrere Beschleuniger aus den in Tabelle 2-1 aufgeführten Beschleunigerklassen ausgewählt. Kombinationen verschiedener Beschleu-

niger ermöglichen die optimale Einstellung zwischen Prozesssicherheit, Vernetzungsgeschwindigkeit und Vernetzungsausbeute. Metalloxide und Fettsäuren werden auch Aktivatoren genannt, häufig finden Zinkoxid und Stearinsäure Anwendung. Neben den hier aufgeführten Bestandteilen sind in den industriell relevanten Mischungen, abhängig vom gewünschten Eigenschaftsprofil, Füllstoffe, Kopplungsagenzien, Öle, Wachse und Stabilisatoren enthalten. Der Reaktionsmechanismus der Schwefel-Beschleuniger-Vernetzung ist bis dato, aufgrund der Vielzahl der möglichen Nebenreaktion, nicht im Detail geklärt. In Abbildung 2-5 ist der von Porter und Morrison [27] postulierte Ablauf der beschleunigten Schwefelvernetzung dargestellt.



**Abbildung 2-5: Ablauf der beschleunigten Schwefelvernetzung nach [27]**

Danach wird aus dem Beschleuniger und den Aktivatoren ein aktiver Beschleuniger-Komplex gebildet, der mit Schwefel zu einem Schwefelübertragungskomplex reagiert. Über die Natur des Schwefelübertragungskomplexes gibt es verschiedene Vorstellungen, auf die in Kapitel 2.3.2 näher eingegangen wird. Die Reaktion zwischen Schwefelübertragungskomplex und Kautschukmakromolekül führt über ein Kautschuk-Beschleuniger-Zwischenprodukt zur Bildung einer polysulfidischen Netzstelle. Die Anbindung des Schwefels an das Makromolekül findet über die Substitution eines Allyl-Wasserstoffatoms unter Verschiebung der Doppelbindung statt [3]. Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es zu Umlagerungen und zur Verkürzung der polysulfidischen Netzstellen. Es entstehen di- bzw. monosulfidische Netzstellen [27]. Die Schwefelbrückenlängen beeinflussen im entscheidenden Maße die thermischen und physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats. Neben den sulfidischen Netzstellen können noch zyklische Schwefelverbindungen und sogenannte „Pendants-Groups“ gebildet

werden, die nicht zur Vernetzung beitragen. Pendants-Groups sind Beschleunigerreste, die über eine Schwefelbrücke an das Makromolekül gebunden sind.

### 2.3.1.1 Reaktion von N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid

N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS) gehört zur Gruppe der Benzothiazolsulfenamid-Beschleuniger, die durch hohe Prozesssicherheit gekennzeichnet sind, gegeben durch lange Scorch-Zeiten sowie hohe Vernetzungsgeschwindigkeit. Die chemische Strukturformel von CBS ist in Abbildung 2-6 dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Benzothiazolsulfenamid-Beschleunigern werden durch die Aminfragmente bestimmt [28].

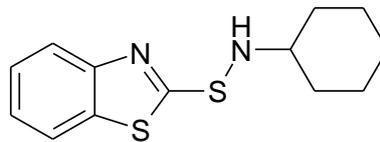
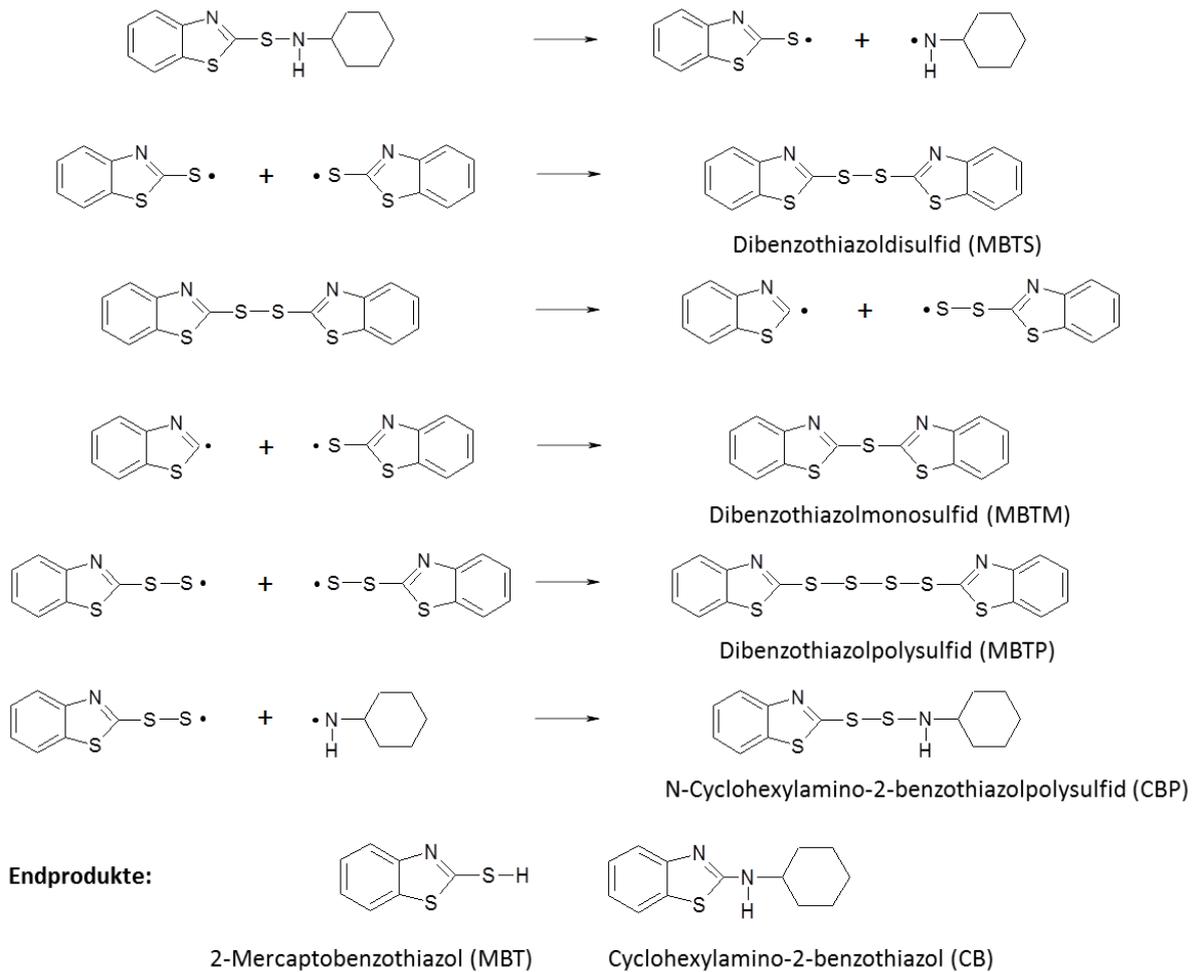


Abbildung 2-6: Strukturformel N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid

CBS reagiert nicht direkt mit dem Elastomermakromolekül. Erst die Dissoziation von CBS und die Rekombination der Spaltprodukte führen zu vernetzungsinduzierenden Zwischenprodukten. Der CBS-Abbau setzt bei Temperaturen größer 200 °C ein [29, 30]. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgt der Abbau erst nach langer Induktionszeit [28, 31]. In Gegenwart von Schwefel ist die Zersetzungstemperatur von CBS deutlich reduziert [28, 29, 31, 32]. Es konnte gezeigt werden, dass mit und ohne Schwefel die gleichen Zwischen- und Endprodukte gebildet werden. Der Schwefel katalysiert die Spaltung und liegt nach der Reaktion wieder vor [32]. Gradwell und McGill untersuchten [30] das Reaktionsverhalten von CBS eingehend mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Flüssigchromatographie (HPLC). In Abbildung 2-7 sind die Zwischen- und Endprodukte des thermisch induzierten CBS-Abbaus nach [30] dargestellt. Die thermisch induzierte Spaltung von CBS erfolgt an der Schwefel-Stickstoff-Bindung. Über verschiedene parallel ablaufende Prozesse werden Dibenzothiazolmonosulfid (MPTM), Dibenzothiazoldisulfid (MBTS), Dibenzothiazolpolysulfid (MBTP) und N-Cyclohexylamino-2-benzothiazolpolysulfid (CBP) gebildet. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Zwischenprodukte, deren Konzentration zunächst ansteigt und im Lauf der Reaktion wieder abfällt.



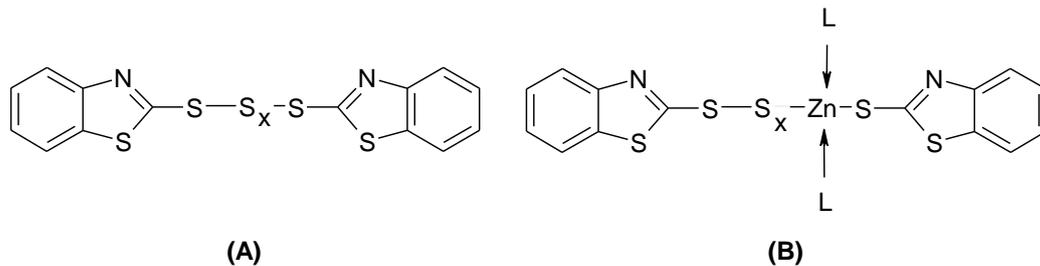
**Abbildung 2-7: Zwischen- und Endprodukte der thermisch induzierten Abbaureaktion von CBS nach [30]**

Als Endprodukte wurde von Gradwell und McGill [30] 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) und N-Cyclohexylamino-2-benzothiazol (CB) identifiziert. Das Cyclohexylaminfragment ist während der Reaktion teilweise als Cyclohexylaminsalz des MBTs gebunden [28, 30].

### 2.3.2 Einfluss von Aktivatoren auf das Vulkanisationsverhalten

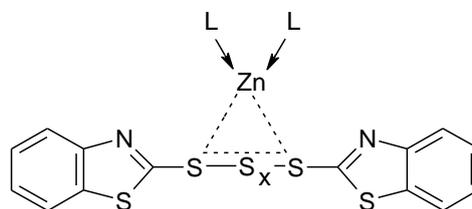
Als Aktivatoren werden Metalloxide und Fettsäuren bezeichnet. Üblicherweise werden Zinkoxid und Stearinsäure verwendet. Zinkoxid und Stearinsäure können unter Freisetzung von Wasser Zinkstearat bilden. Die Zugabe der Einzelkomponenten Zinkoxid und Stearinsäure hat sich als effektiver erwiesen als der direkte Einsatz von Zinkstearat [33, 34]. Das Vorhandensein der Aktivatoren wirkt sich auf die drei Phasen der Vulkanisation, die Inkubationsphase sowie die Vernetzung und die Reifung auf unterschiedliche Art und Weise aus. In der Inkubationsphase wird die Bildung bzw. die Art des Schwefelübertragungskomplexes beeinflusst. Nach Coran [35] ist sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart der Aktivatoren der Schwefelübertragungskomplex ein Beschleuniger-Polysulfid. Die Schwefelinsertion und da-

mit die Bildung des Schwefelübertragungskomplexes aus dem Beschleuniger wird durch die Formierung eines Chelat-Komplexes mit Zink beschleunigt. Die Inkubationszeit ist verkürzt. Nach Porter et al. [27, 36] kann der Schwefelübertragungskomplex, abhängig von der Rezeptur und von den Vulkanisationsbedingungen, sowohl zinkfrei sein als auch kovalent gebundenes Zink enthalten, siehe Abbildung 2-8. Die Liganden sind abhängig vom Vulkanisations-system und können unter anderem Aminfragmente sein, die bei der Spaltung des Beschleunigers entstehen. Die Löslichkeit des Schwefelübertragungskomplexes wird durch die Liganden positiv beeinflusst [36].



**Abbildung 2-8:** Schwefelübertragungskomplexe nach Porter et al. [27, 36]: (A) ohne Zink; (B) mit kovalent gebundenem Zink

Eine weitere mögliche Struktur des Schwefelübertragungskomplexes wird von Gosh et al. [37] vorgeschlagen und ist in Abbildung 2-9 dargestellt. Das Zink ist nicht kovalent gebunden, sondern bildet mit dem Beschleuniger-Polysulfid und den Liganden einen Komplex.



**Abbildung 2-9:** Schwefelübertragungskomplex nach Gosh et al. [37]

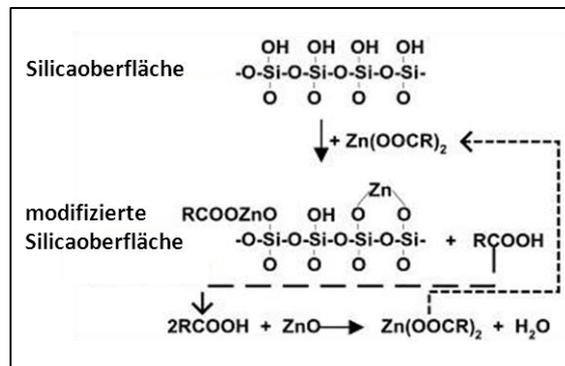
Anhand von Modellverbindungen konnte gezeigt werden, dass verschiedene Metalloxide den CBS-Abbau und die Bildung vernetzungsinduzierender Zwischenprodukte beschleunigen können [38, 39]. Gradwell und McGill [32] untersuchten das Reaktionsverhalten von CBS in Abwesenheit von Elastomeren. Es konnte kein Nachweis erbracht werden, dass bis zu einer Reaktionstemperatur von 200°C Zink-Beschleuniger-Komplexe gebildet werden und das Zinkoxid den CBS-Abbau beschleunigt [32]. Allerdings konnte von Morgan und McGill [40] gezeigt werden, dass die Bildung von MBTP aus MBTS in Gegenwart von Zinkoxid beschleunigt ist. MBTP und MBTS sind Zwischenprodukte, die beim thermisch induzierten Abbau von CBS entstehen. Für MBT, ein Abbauprodukt von CBS, konnten Luyt et al. [41] zeigen, dass MBT mit Zinkoxid oberhalb der MBT-Schmelztemperatur zu Zink-2-Mercaptobenzothiazol (ZMBT)

reagiert. Die Schmelztemperatur von MBT beträgt etwa 180°C. Mit Zinkstearat bzw. Zinkoxid und Stearinsäure reagiert MBT bereits unterhalb der Schmelztemperatur zu ZMBT [41]. Für Stearinsäure dagegen konnten McGill und Shelver [42] zeigen, dass diese in einem System aus Polyisopren als Matrix und MBTS als Beschleuniger zu einer Zunahme der Inkubationsphase und Abnahme der Vernetzungsdichte führt. Die Stearinsäure reagiert mit MBTP, das Reaktionsprodukt trägt nicht zur Vernetzung bei. Des Weiteren konnten Kruger und McGill [43] mittels DSC-Untersuchungen zeigen, dass Stearinsäure die Reaktion von MBTS mit Schwefel verzögert. Auf den weiteren Verlauf der Vernetzungsreaktion haben die Aktivatorer ebenso Einfluss. Damen et al. [44] konnte an einer Modellverbindung zeigen, dass Zink-Amin-Komplexe die Vernetzungsreaktion katalysieren. Nach Coran [35] verlangsamt die Komplexbildung zwischen Zinkion und Kautschuk-Beschleuniger-Zwischenprodukt die Vernetzungsgeschwindigkeit, aber erhöht die Vernetzungsausbeute. Porter und Morrison [27] verweisen darauf, dass die Umwandlung der Kautschuk-Beschleuniger-Zwischenprodukte in Netzstellen durch Zinkkomplexe beschleunigt und die Vernetzungsausbeute erhöht wird. Die Desulfurierung der polysulfidischen Netzstellen wird durch Zinkkomplexe beschleunigt [21, 45]. Der entfernte Schwefel steht für die Bildung neuer Netzstellen wieder zur Verfügung. Weiterhin verhindert Zinkstearat den Abbau von monosulfidischen Brücken [27].

### ***2.3.3 Einfluss von Füllstoffen auf das Vulkanisationsverhalten***

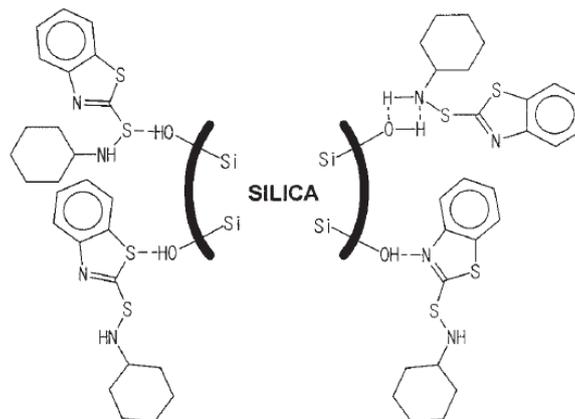
Wie bereits in Kapitel 2.2.2 aufgeführt wurde, werden die Füllstoffe über verschiedene Verfahren, wie zum Beispiel Silanisierung und/oder Plasmabehandlung, modifiziert, um das Vulkanisationsverhalten gezielt zu steuern. Aber auch der Einsatz von konventionellen aktiven Füllstoffen wie Ruß und Silica beeinflusst neben dem viskoelastischen Verhalten auch das Vulkanisationsverhalten der Elastomerkomposite. Choi et al. [46] konnten anhand vergleichender Untersuchungen feststellen, dass Ruße und Silica das Vulkanisationsverhalten von SBR auf unterschiedliche Art und Weise beeinflussen. Für Ruße konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Rußgehalt die Vernetzungsdichte und Vulkanisationsgeschwindigkeit zunehmen [46]. Die Vernetzungsdauer nimmt ab [46]. Ruße können abhängig von der Matrix und vom Vernetzersystem als Katalysator für den Vernetzungsprozess agieren [47]. Borròs et al. [48] konnten anhand eines Modellsystems zeigen, dass während des Vulkanisationsprozesses Beschleunigerzwischenprodukte an die Rußoberfläche adsorbiert werden. Es wird angenommen, dass Ruße sowohl die Beschleunigerchemie, das heißt die Schwefelringöffnung und die Bildung des Schwefelübertragungskomplexes, als auch das Vernetzungs- bzw. Reifungsverhalten beeinflussen können, indem die Umwandlung polysulfidischer Netzstellen in disulfidische Netzstellen katalysiert wird [47]. Im Vergleich zu rußgefüllten Systemen bilden silicagefüllte Systeme eine geringere Vernetzungsdichte aus [46]. Mit steigendem Silicagehalt treten signifikante Abweichungen vom sigmoidalen Kurvenverlauf der Vernetzungsisotherme auf und die Vulkanisationsgeschwindigkeit nimmt ab [46]. Als Ursache sind sowohl Wechselwirkungen zwischen den Silanolgruppen auf der Silicaoberfläche mit den Be-

schleunigern [46, 49] als auch Wechselwirkungen mit den Aktivatoren [50] zu nennen. Die Reaktion der Aktivatoren mit den Silanolgruppen ist nach [50] schematisch in Abbildung 2-10 dargestellt.



**Abbildung 2-10: Reaktion von Zinkstearat mit Silanolgruppen [50]**

Choi et al. [46] gehen auf Basis ihrer Ergebnisse davon aus, dass CBS über Wasserstoffbrückenbindung an die Silanolgruppen gebunden werden kann und infolgedessen die Reaktion von CBS verzögert ist. In Abbildung 2-11 sind die möglichen Wechselwirkungen zwischen CBS und den Silanolgruppen der Silicaoberfläche nach [46] dargestellt.



**Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen CBS und den Silanolgruppen auf der Silicaoberfläche [46]**

Um sowohl die Silica-Silica-Wechselwirkungen zu reduzieren als auch die Adsorption der Vernetzerverbindungen zu unterbinden, wird Silica in der Regel silanisiert. Ramier et al. [49] untersuchten den Einfluss verschiedener mono- und bifunktioneller Silane auf das Vulkanisationsverhalten von SBR-Kompositen (Beschleuniger: N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid (CBS)/N, N'-Diphenylguanidin (DPG)) und konnten zeigen, dass das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Beschleuniger durch die Silanisierung beeinflusst wird. Während DPG trotz Silanisierung an die Oberfläche adsorbiert, konnte die Adsorption von CBS unterbun-

den werden. Die Desorption des DPG ist durch die Silanisierung erschwert [49]. Dies bedeutet, dass der Einsatz von Silica-Silan-Systemen das Vulkanisationsverhalten beeinflusst.

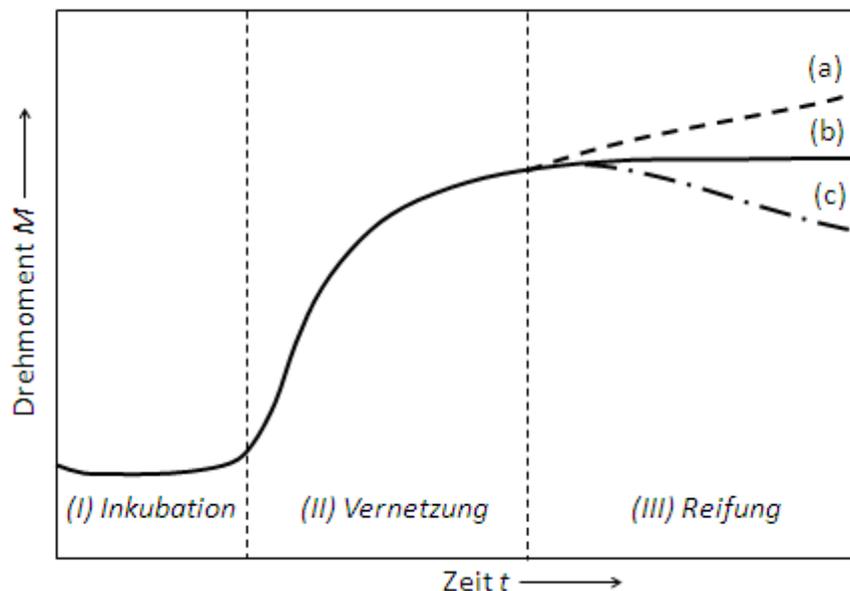
### ***2.3.4 Vulkanisationsverhalten von Elastomerblends***

Lediglich bis zu einem gewissen Grad kann das Vulkanisationsverhalten von Singlemischungen auf das Vulkanisationsverhalten eines Elastomerblends übertragen werden. Das Vulkanisationsverhalten von Elastomerblends wird durch eine Vielzahl von Einflussfaktoren, wie Vulkanisationssystem, Vulkanisationsbedingungen, Eigenschaften der beteiligten Elastomere, Diffusion der Vernetzungschemikalien bzw. der Zwischenprodukte, Phasenmorphologie und Co-Vulkanisation bestimmt [51-53]. Gardiner et al. [53] konnten mittels infrarotspektroskopischer Analyse und Lichtmikroskopie die Diffusion von Vernetzungschemikalien zwischen zwei verschiedenen Elastomerphasen nachweisen, in deren Folge es zu einer heterogenen Verteilung der Vernetzungsdichte im Blend kommt. Sobald die Vernetzungschemikalien geschmolzen sind, treten Diffusionsvorgänge zwischen den Blendphasen auf [26]. Die Diffusionsvorgänge werden durch die unterschiedliche Löslichkeit der Vernetzungschemikalien in den einzelnen Blendphasen bestimmt und können sowohl während der Verarbeitung und dem Vulkanisationsprozess, also bei hohen Temperaturen, als auch bei Raumtemperatur auftreten [53]. Bedingt durch ihre chemische Struktur bevorzugen die meisten Beschleuniger polare Elastomere [26]. Schwefel zeigt eine Affinität zu dien- und styrolhaltigen Elastomeren [26]. Die Reaktivität der einzelnen Blendphasen gegenüber den Vernetzungschemikalien spielt ebenso eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung einer heterogenen Verteilung der Vernetzungsdichte. Die rasche Abnahme der Vernetzungschemikalien in einer Blendphase infolge der Vernetzungsreaktion kann ebenso zu einem Diffusionsprozess der Vernetzungschemikalien von der langsam vernetzenden Phase hin zur schnell vernetzenden Phase führen, gemäß dem Prinzip von Le Chatelier [26, 52]. Ein weiteres Phänomen, das bei der Vulkanisation von Elastomerblends auftreten kann, ist die sogenannte Co-Vulkanisation. Co-Vulkanisation beschreibt die Bildung einer gemeinsamen Netzwerkstruktur mit Netzstellen zwischen den Makromolekülen beider Elastomere [26]. Die Co-Vulkanisation wird durch das Vulkanisationssystem, die Löslichkeit der Vernetzungschemikalien in den Blendphasen und die Reaktivität der verwendeten Elastomere gegenüber den Vernetzungschemikalien bzw. deren Reaktionsprodukten bestimmt [51].

### ***2.3.5 Verfahren zur Charakterisierung des zeitlichen Verlaufs der Vernetzungsreaktion und der Vernetzungsdichte***

In der Regel wird das Vulkanisationsverhalten anhand von Vernetzungsisothermen phänomenologisch beschrieben. Der Fortgang der Vernetzung wird mittels Vulkameter über die Erfassung des Drehmoments in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Temperatur charakterisiert (Vulkameterkurve). Eine typische Vernetzungsisotherme ist in Abbildung 2-12 dar-

gestellt. Der Vulkanisationsprozess kann in der Regel in die drei Phasen, (I) Inkubationszeit, (II) Vernetzung und (III) Reifung, untergliedert werden. Bei der beschleunigten Schwefelvernetzung werden während der Inkubationsphase aus Beschleuniger, Schwefel und Aktivator die Schwefelübertragungskomplexe gebildet, die wiederum mit dem Kautschuk die ersten Kautschuk-Beschleuniger-Zwischenprodukte bilden. Die Vernetzungsphase umfasst die Formierung der polysulfidischen Netzstellen. Dies äußert sich im Anstieg des Drehmoments. Der Aufbau von polysulfidischen Netzstellen wird von Umlagerungsprozessen, Netzkettenverkürzung sowie Abbaureaktion überlagert. In der Reifungsphase mündet das Drehmoment idealerweise in einem Plateauwert, in Abbildung 2-12 mit (b) gekennzeichnet. Dominieren die Abbaureaktionen, kommt es zur Reversion, wobei das Drehmoment fällt (in Abbildung 2-12 mit (c) gekennzeichnet). Überwiegen Vernetzungsreaktionen kommt es zum Marching Modulus (in Abbildung 2-12 mit (a) gekennzeichnet). Das Drehmoment steigt weiter an. Über die Drehmomentdifferenz bzw. den Schubmodul können Rückschlüsse auf die Vernetzungsdichte gezogen werden.



**Abbildung 2-12:** Schematische Darstellung einer Vernetzungsisothermen (Vulkameterkurve); (a) Marching Modulus, (b) Plateau und (c) Reversion

Als ein weiteres Verfahren zur Charakterisierung des zeitlichen Verlaufs der Vernetzungsreaktion ist die Differential Scanning Calorimetry (DSC) zu nennen. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktionsenthalpie der Vernetzungsreaktion proportional zur Vernetzungsdichte ist, kann die Reaktionswärme zur Beschreibung des Vernetzungszustandes herangezogen werden [3]. Das stufenweise Aufheizen einer Rohmischung und die Bestimmung der Vernetzungsdichte, zum Beispiel mittels Gleichgewichtsquellung oder auf Basis des Schubmoduls, stellt eine weitere Möglichkeit zu Charakterisierung des Vernetzungsverlaufes dar [3]. Hierbei handelt es sich im Vergleich zur Vulkametrie und Differenzkalorimetrie um ein diskonti-

nuierliches Verfahren. Bei der Gleichgewichtsquellung wird das Vulkanisat in ein geeignetes Lösungsmittel über einen definierten Zeitraum ausgelagert. Mittels der Flory-Rehner-Beziehung

$$-(\ln(1 - \varphi_R) + \varphi_R + \chi\varphi_R^2) = \varphi_L\nu(\varphi_R^{1/3} - \varphi_R/2) \quad (2-3)$$

mit

- $\varphi_R$  Volumenbruch des Elastomers im Gel
- $\varphi_L$  partielle Molvolumen des Lösungsmittels
- $\chi$  Wechselwirkungsparameter
- $\nu$  Netzwerkdichte

kann dann die Vernetzungsdichte bestimmt werden [3]. Weiterhin kann die Vernetzungsdichte eines Vulkanisats aus dem Spannungs-Dehnungs-Verhalten eines uniaxial beanspruchten Prüfkörpers bestimmt werden [3]. Über die Mooney-Rivlin-Beziehung

$$\sigma = 2(C_1 + C_2/\lambda)(\lambda - 1/\lambda^2) \quad (2-4)$$

mit

- $\lambda$  relative Dehnung
- $C_1, C_2$  Mooney-Rivlin-Konstanten

kann das Spannungs-Dehnungs-Verhalten für mittlere Dehnungen,  $\lambda < 2$  beschrieben werden. Die relative Dehnung ist definiert als der Quotient aus Prüfkörperlänge  $l_e$  bei Belastung und Ausgangslänge  $l_0$ . Die Konstante  $C_1$  korreliert mit dem Schubmodul  $G$

$$C_1 = G/2 \quad (2-5)$$

und wird als Maß für den Vernetzungsgrad verwendet [3]. Zwischen Schubmodul und Netzwerkdichte  $\nu$  besteht folgender Zusammenhang [3]:

$$G = \nu kT \quad (2-6)$$

mit

- $k$  Boltzmann-Konstante
- $T$  Temperatur

Die Zuordnung der Konstante  $C_2$  ist bis dato nicht eindeutig definiert. Wenn  $\sigma/2(\lambda - 1/\lambda^2)$  gegen  $1/\lambda$  aufgetragen wird, entspricht die Konstante  $C_1$  dem Schnittpunkt mit der Ordinate und die Konstante  $C_2$  dem Anstieg der Geraden.

### 2.3.6 Kinetisches Modell zur Beschreibung des Vulkanisationsverhaltens

Zur Beschreibung des Vulkanisationsverhaltens existieren zwei verschiedene Herangehensweisen. Mit makrokinetischen Modellen wird der phänomenologische Verlauf zum Beispiel von Vernetzungsisothermen unabhängig von dem im Elastomer ablaufenden chemischen Prozess wiedergegeben [54, 55]. Unter Kenntnis des Chemismus der Vernetzungsreaktion können kinetische Modelle entwickelt werden, die diesen im Detail berücksichtigen [54, 55]. Bedingt durch den großen Aufwand und die in der Regel sehr komplexe Vernetzungsreaktion wird der phänomenologische Ansatz häufig bevorzugt. Am gebräuchlichsten und in der DIN 53 529-2 [56] festgeschrieben ist die Bestimmung der Reaktionskinetik nach Hummel und Scheele [57, 58]. Das Modell beruht auf der Annahme, dass mit zunehmender Vernetzung das Vernetzungsmittel abnimmt. Dann gilt nach [57]:

$$V(t)/V_0 = 1 - c(t)/c_\infty \quad (2-7)$$

mit

- $V_0$  Ausgangskonzentration des Vernetzungsmittels
- $V(t)$  Konzentration des Vernetzungsmittels zum Zeitpunkt  $t$
- $c_\infty$  Anzahl der Vernetzungsstellen im ausvernetzten Zustand
- $c(t)$  Anzahl der Vernetzungsstellen zum Zeitpunkt  $t$ .

Des Weiteren wird angenommen, dass die Abnahme des Vernetzungsmittels proportional der Zunahme der Vernetzungspunkte ist. Dann gilt nach [57]:

$$k V(t)/V_0 = dx/dt \quad (2-8)$$

mit

- $k$  Umsatzgeschwindigkeitskonstante
- $x$  Umsatzvariable.

Die Umsatzvariable ist wie folgt definiert:

$$x = c(t)/c_\infty \quad (2-9)$$

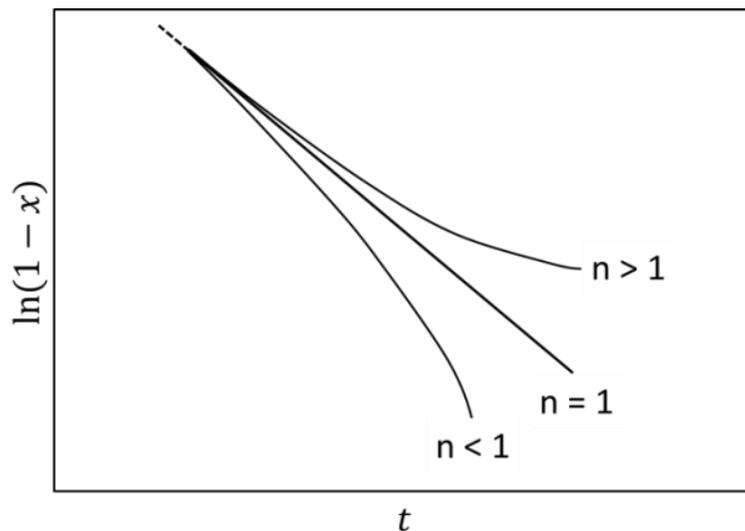
Aus den Formeln (2-7) und (2-8) ergibt sich für die Reaktionszeit  $t > t_i$  das Umsatzgeschwindigkeitsgesetz  $n$ -ter Ordnung [56, 57].

$$dx/dt = k^{(n)}(1 - x)^n \quad (2-10)$$

Mit

- n      Reaktionsordnung
- $k^{(n)}$       Umsatzgeschwindigkeitskonstante n-ter Reaktionsordnung
- $t_i$       Inkubationszeit.

Der Reaktionsordnung kommt nur formale Bedeutung zu, wenn über den Chemismus der Vernetzungsreaktion nichts bekannt ist [56]. Aus der Umsatzkurve wird die Umsatzgeschwindigkeitskonstante nach [56] im Bereich zwischen 10 % und 90 % Umsatz bestimmt. Für  $n = 1$  wird über die Zeit  $t$  aufgetragen. In Abbildung 2-13 sind für  $n = 1$  sowie  $n < 1$  bzw.  $n > 1$  die entsprechenden Umsatzkurven schematisch dargestellt.



**Abbildung 2-13:**      Schematische Darstellung der Umsatzkurven nach [56]

Für  $n \neq 1$  wird zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten der Term

$$(n - 1)^{-1}(1 - x)^{1-n}$$

über die Zeit  $t$  aufgetragen und die Reaktionsordnung so gewählt, dass im Bereich zwischen 10 % und 90 % die Umsatzkurve eine Gerade ergibt. Der Anstieg der Umsatzkurve im Bereich zwischen 10 % und 90 % Umsatz entspricht der Umsatzgeschwindigkeitskonstante. Folgt die Vernetzungsreaktion formal dem Zeitgesetz erster Ordnung ist die Inkubationszeit  $t_i$  der Schnittpunkt der extrapolierten Umsatzkurve mit der Zeitachse. Für Vernetzungsreaktionen, die nicht dem Zeitgesetz erster Ordnung folgen, wird zur Bestimmung der Inkubationszeit durch den Ordinatenpunkt  $x = 0$  eine Parallele zur Zeitachse gezogen. Der Schnittpunkt der extrapolierten Umsatzkurve mit der Parallele ist die Inkubationszeit, siehe Abbildung 2-14.

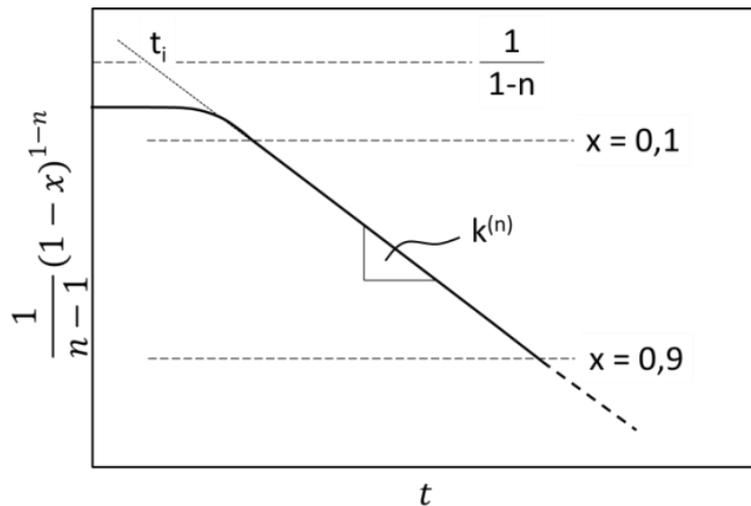


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der Umsatzkurve für  $n \neq 1$  nach [56], eingetragen sind die Inkubationszeit und die Umsatzgeschwindigkeitskonstante

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie werden die Umsatzgeschwindigkeitskonstante und die Inkubationszeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Aktivierungsenergie kann über die Arrhenius-Beziehung

$$k^{(n)} = k_0^{(n)} \cdot e^{\frac{-E_A^{kn}}{RT}} \quad (2-11)$$

bzw.

$$t_i = t_{i,0} \cdot e^{\frac{-E_A^{ti}}{RT}} \quad (2-12)$$

mit

- $E_A$  Aktivierungsenergie
- $R$  ideale Gaskonstante
- $T$  Temperatur

berechnet werden [56].

## 2.4 *Eigenschaften von Elastomerkompositen*

Chapman und Tinker [52] haben entscheidende eigenschaftsbildende Kriterien von gefüllten Elastomerblends formuliert. Demzufolge spielen für die resultierenden anwendungsrelevanten Eigenschaften neben der Blendmorphologie, die durch das Verhältnis der verwendeten Elastomere, die Elastomercharakteristik, das Viskositätsverhältnis und das Verarbeitungsverhältnis bestimmt wird [51], auch das Vorhandensein sowie die Verteilung von Weichmachern/Ölen, die Wechselwirkungen an den Phasengrenzen und die Vernetzungsdichte sowie die Verteilung der Vernetzungsstellen im Blend eine entscheidende Rolle. Ebenso darf in gefüllten Systemen der Einfluss der Füllstoffdispersion und -distribution sowie der Füllstofflokalisierung auf die Eigenschaften nicht außer Acht gelassen werden [5, 51, 52, 59].

Die Eigenschaften von gefüllten Elastomerkompositen können durch die Vernetzungsdichte und die Wahl der Füllstoffe gezielt eingestellt werden. Die Abhängigkeit verschiedener anwendungsrelevanter Eigenschaften von der Vernetzungsdichte ist in Abbildung 2-15 verdeutlicht. In Elastomerblends spielt neben der Vernetzungsdichte auch die Co-Vulkanisation bei der Ausbildung der Vulkanisateigenschaften eine entscheidende Rolle. Yoshimura und Fujimoto [60] konnten zeigen, dass mehrphasige SBR/BR-Blends unter dynamisch-mechanischer Beanspruchung nur einen Glasübergangsbereich ausbilden; ein Verhalten wie es in der Regel von einphasigen Polymerblends erwartet wird. Yoshimura und Fujimoto [60] gehen davon aus, dass die Blendphasen im SBR/BR-Blend untereinander vernetzen können (Co-Vulkanisation). Die molekularen Bewegungen der Makromoleküle sind in der Art gestört, dass sich makroskopisch ein scheinbar homogenes Materialverhalten ergibt. Gosh et al. [61, 62] konnten an NR/EPDM-Blends und an gefüllten SBR/EPDM-Blends zeigen, dass durch die Wahl des Vernetzersystems und der Vernetzungsparameter die Co-Vulkanisation der Blendphasen gezielt herbeigeführt werden kann. Die co-vulkanisierten Systeme zeigen im Vergleich zu den nicht co-vulkanisierten Systemen veränderte mechanische Eigenschaften [61, 62]. Für das ungefüllte System konnte eine Zunahme des Spannungswertes bei 200 % Dehnung, der Zugfestigkeit und der Reißdehnung verzeichnet werden [61]. Für die gefüllten Systeme konnte ebenso eine Zunahme der Zugfestigkeit und der Reißdehnung erreicht werden, für die Spannungswerte bei 200 % Dehnung konnte kein einheitlicher Trend festgestellt werden [62].

Der Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von Elastomerkompositen ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten [46, 63-65]. Aktive Füllstoffe wie Silica und Ruße wirken verstärkend. Der Einfluss von Füllstoffen auf die Eigenschaften wird maßgeblich vom Füllstoffgehalt bestimmt. In Abbildung 2-16 ist am Beispiel Ruß der Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Vulkanisateigenschaften unter besonderer Berücksichtigung des Anwendungsfalls „Reifen“ schematisch zusammengefasst.

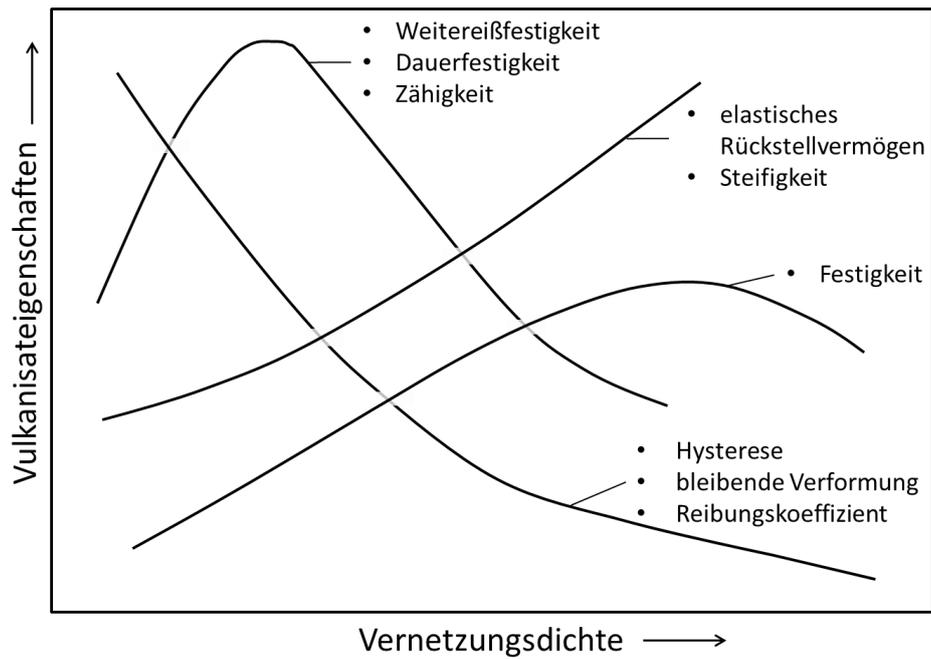


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung der Vulkanisateigenschaften in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte nach [66]

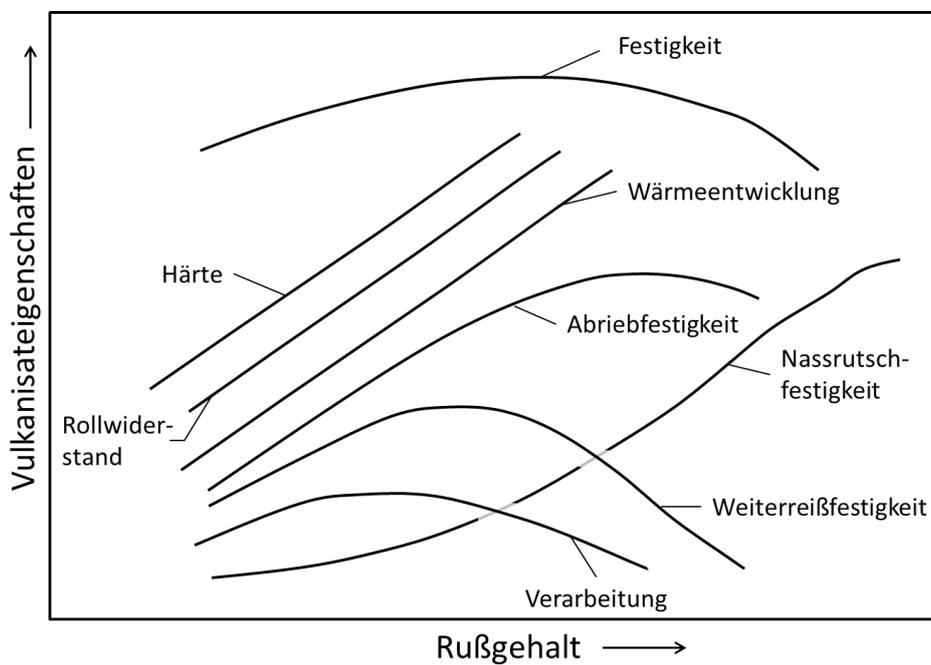
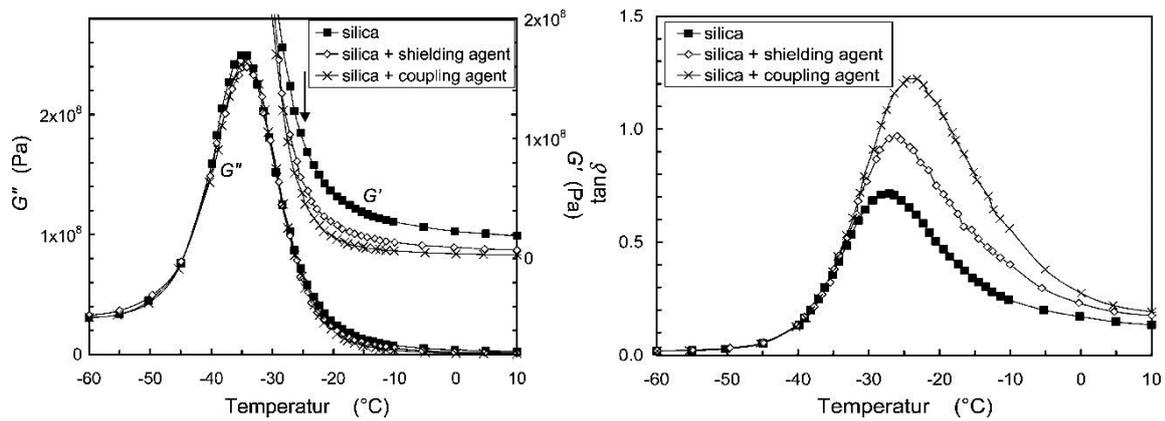


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Vulkanisateigenschaften in Abhängigkeit vom Rußgehalt nach [26]

Die Zugabe aktiver Füllstoffe führt zu einem stetigen Anstieg der Viskosität, der Härte und des Rollwiderstandes [3, 26]. In Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt durchlaufen die Eigenschaften Festigkeit, Nassrutsch- und Weiterreißfestigkeit sowie die Abriebfestigkeit ein Maximum [3, 26]. Charakteristisch für ruß- bzw. silicagefüllte Elastomere ist die Verformungsabhängigkeit des Moduls, der sogenannte Payne-Effekt. Der Modul wird bestimmt durch die Matrix und deren Vernetzungsdichte, den hydrodynamischen Einfluss des Füllstoffs, die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen sowie Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen. Letztere sind verformungsabhängig. Mit steigender Verformung nimmt der Einfluss der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen ab, der Modul sinkt.

Silica findet in der Regel nur in silanisierter Form Anwendung. Durch die Silanisierung des Silicas nehmen die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen ab [3, 16]. Infolgedessen ist die Dispergierfähigkeit des Silicas in der Elastomermatrix verbessert [16, 67, 68]. Ziegler und Schuster [67] konnten zeigen, dass sowohl in unpolaren als auch polaren Elastomeren durch die Silanisierung eine Verbesserung der Dispersion erreicht werden kann. Ramier et al. [69] konnten dahingegen keinen Einfluss der Silanisierung mit mono- und bifunktionellem Silan auf die Dispersion des Silicas feststellen. Als Ursache werden die hohen Scherraten während der Verarbeitung und das gute Dispersionsverhalten des untersuchten Silicas genannt. Des Weiteren werden durch die Silanisierung Wechselwirkungen zwischen Vernetzungsschemikalien und den Silanolgruppen, die das Vulkanisationsverhalten beeinflussen, teilweise oder ganz unterbunden [3, 49, 70]. Der Einfluss von mono- und bifunktionellem Silan auf die Füllstoff-Füllstoff- bzw. Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen, die Dispersion und das Vulkanisationsverhalten spiegelt sich in den mechanischen Eigenschaften wider. Unterschiede im Einfluss von mono- und bifunktionellen Silanen auf die mechanischen Eigenschaften ergeben sich aus der Tatsache, dass durch den Einsatz von bifunktionellem Silan eine kovalente Kopplung des Füllstoffs an die Matrix erfolgt [69]. Die Verwendung von monofunktionellem Silan in silicagefüllten Elastomerkompositen äußert sich in einer Verbesserung der Hysterese, definiert durch den Verlustfaktor [16]. Wobei Robertson et al. [71] unter dynamisch-mechanischer Beanspruchung keinen signifikanten Einfluss der Silanisierung, sowohl monofunktionell als auch bifunktionell, auf den Verlustmodul feststellen konnten. In Abbildung 2-17 sind die Speicher- und Verlustmodule sowie der Verlustfaktor für SBR mit unterschiedlich modifiziertem Silica in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Verlustmodul beschreibt die segmentale Beweglichkeit. Die bestimmten Unterschiede im Verlustfaktor resultieren aus der Änderung des Speichermoduls [71].



**Abbildung 2-17: Speicher- und Verlustmodul sowie der resultierende Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für SBR gefüllt mit verschiedenen modifizierten Silica [71]**

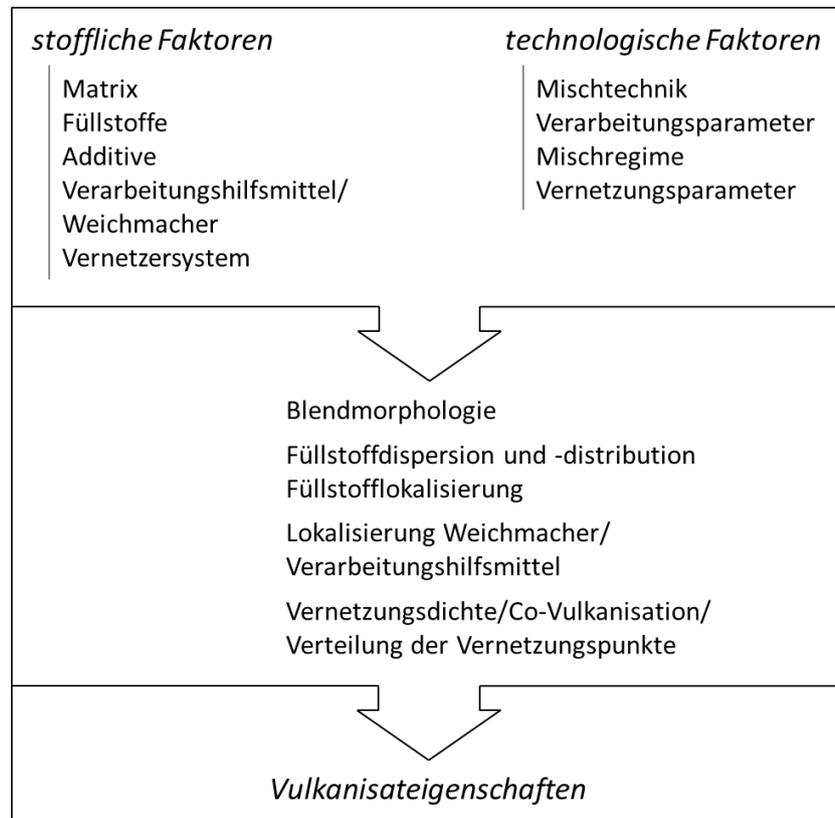
Unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten kann von der verbesserten Hysterese auf einen Anstieg der Nassrutschfestigkeit und Abnahme des Rollwiderstandes geschlossen werden. Allerdings nehmen aufgrund der fehlenden Matrixkopplung die Abriebfestigkeit [16] und die im Zugversuch ermittelten Spannungswerte ab [3]. Der Einsatz von bifunktionellem Silan in silicagefüllten Elastomerkompositen resultiert, im Vergleich zu unmodifizierten Elastomerkompositen, in einer Verbesserung der Hysterese [16, 69, 72], das heißt: Zunahme der Nassrutschfestigkeit und Abnahme des Rollwiderstands [3, 16]. Die Abriebfestigkeit ist im Gegensatz zur Verwendung von monofunktionellen Silanen verbessert. Die Spannungswerte und die Zugfestigkeit nehmen zu [3, 70].

Aus zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten [59, 73, 74] geht hervor, dass sowohl die mechanischen als auch dynamisch-mechanischen Eigenschaften von gefüllten Blendsystemen in signifikanter Weise nicht nur vom Füllstoffgehalt sondern ebenso von der Füllstofflokalisierung im Blend abhängig sind. Hess und Chirico [59] schlussfolgerten auf Basis von systematischen Untersuchungen, dass die Hysterese in gefüllten Blends minimiert werden kann, indem die Elastomerphase mit der geringeren Hysterese die kontinuierliche Phase bildet und niedrig gefüllt ist, und die Elastomerphase mit großer Hysterese die diskrete Phase bildet und hoch gefüllt ist. Des Weiteren konnten Hess und Chirico [59] anhand von NR/BR- und NR/SBR-Blends zeigen, dass die Weiterreißfestigkeit und die Dauerfestigkeit ebenso von der Rußlokalisierung im Blend abhängig sind. Während im NR/BR Blend eine Verbesserung der genannten Eigenschaften mit zunehmendem Rußanteil in der NR-Phase festzustellen ist, konnte im NR/SBR eine Verbesserung des Weiterreißwiderstandes bzw. der Dauerfestigkeit mit steigendem Rußgehalt in der SBR-Phase beobachtet werden. Die Untersuchungen von Massie et al. [73] ergaben, dass in NR/BR-Blends eine gleichmäßige Lokalisierung des Rußes in beiden Phasen zu beobachten ist. Eine Erhöhung der Rußkonzentration in der BR-Phase führt zur Abnahme des Weiterreißwiderstandes. Meier et al. [75] konnten anhand von silicagefüllten NR/BR/SBR-Blends demonstrieren, dass durch die Variation des Mischregimes

sowohl die Füllstoffdispersion als auch die Füllstofflokalisierung und folglich die resultierenden Vulkanisateigenschaften maßgeblich beeinflusst werden können.

Neben den Füllstoffen spielen Weichmacher eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Materialeigenschaften von Elastomerkompositen. Als Weichmacher werden schwerflüchtige Lösungsmittel bezeichnet, die mit der Elastomermatrix in Wechselwirkung treten und die Kettensegmentbeweglichkeit erhöhen. Sie werden unter anderem zur Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens, als Dispersionsmittel, als Vulkanisationsbeschleuniger sowie zur Kostenreduktion eingesetzt. Mit dem Elastomersystem verträgliche Weichmacher bewirken eine Abnahme der Spannungswerte und Härte, Zunahme der Elastizität sowie Kältebeständigkeit [3]. Häufig werden Prozesseöle (Mineralöle) wie TDAE (treated distillate aromatic extract), TRAE (Treated Residual Aromatic Extract) und MES (mild extraction solvate) eingesetzt. Unter anwendungsrelevanten Gesichtspunkten sollte beachtet werden, dass Prozessöle komplexe Systeme aus paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Bestandteilen sind, die sich gemäß der Verträglichkeiten der einzelnen Komponenten zum jeweils verwendeten Elastomer im Blend phasenspezifisch lokalisieren [76]. Naito et al. [77] untersuchten die Lokalisierung von naphthenischen und aromatischen Mineralölen in NR/BR, NR/SBR und BR/SBR-Blends. Das aromatische Öl reichert sich in NR/SBR- und BR/SBR-Blends bevorzugt in der SBR-Phase an. Im NR/BR-Blend konnte für das aromatische Mineralöl von Naito et al. [77] eine Tendenz zur BR-Phase festgestellt werden. Das naphthenische Mineralöl ist im NR/SBR-Blend hauptsächlich in der NR-Phase lokalisiert. In NR/BR- und BR/SBR-Blends bevorzugt das naphthenische Mineralöl die BR-Phase [77]. Öle können, abhängig von der Verträglichkeit zu den Komponenten des Matrixsystems, die Glasübergangstemperatur verschieben [26]. Ausgewählte anwendungsrelevante Endeigenschaften wie zum Beispiel die Nassrutschfestigkeit können durch die Verschiebung der Glastemperatur direkt beeinflusst werden. Die Nassrutschfestigkeit kann mittels dynamisch-mechanischer Analyse über den Verlustfaktor bei 0 °C (Frequenz  $f = 10$  Hz) charakterisiert werden. Eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur, zum Beispiel von SSBR (typische Reifenkomponente) mit einer Glastemperatur von -25 °C [78, 79] würde sich direkt auf den Verlustfaktor bei 0 °C auswirken. In gefüllten Systemen spielen nicht nur die Wechselwirkungen der Öle mit den Blendkomponenten eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Eigenschaften, sondern auch die Interaktion mit den Füllstoffen. Anhand von silicagefüllten NRB/BR konnte Ziegler [74] zeigen, dass Prozessöle mit der Silicaoberfläche in Wechselwirkung treten können und folglich für die Matrix nicht mehr als Weichmacher zu Verfügung stehen und dass die Hydrophobierung der Silicaoberfläche eine Verschiebung der Silicalokalisierung zugunsten der BR-Phase bedingt. Folglich sollten die Compositeigenschaften ein Resultat aus der Weichmacherwirkung des Öles und der ölbedingten veränderten Füllstofflokalisierung im Blend sein. Joseph et al. [80] konnten zeigen, dass epoxidiertes Kernöl aus dem Samen der Hevea brasiliensis als Kopplungsmittel für Silica eingesetzt werden kann. Im Vergleich zu naphthenischem Mineralöl konnte eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften erzielt werden,

die auf die Hydrophobierung der Silicaoberfläche durch Wechselwirkungen mit dem epoxidierten Kernöl zurückgeführt wird [80]. Die Analyse des wissenschaftlichen Standes zeigt, dass sowohl stoffliche als auch technologische Faktoren die Eigenschaften von Elastomerkompositen beeinflussen. In Abbildung 2-18 sind die stofflichen und technologischen Einflussfaktoren zusammengestellt.



**Abbildung 2-18: Einflussfaktoren auf die Eigenschaften gefüllter Elastomerblends (Vulkanisat)**

Im realen Anwendungsfall sind die an Elastomerbauteile gestellten Anforderungen sehr komplex, sodass häufig ein Kompromiss zwischen den stofflichen und technologischen Einflussfaktoren gefunden werden muss, um optimale anwendungsrelevante Eigenschaften zu erzielen.

### **3 Gläser in polymeren Mischungen**

#### **3.1 Klassifizierung von Glas**

Gläser sind ohne Kristallisation erstarrte Schmelzen. Anders als Kristalle weisen Gläser lediglich eine räumliche Nahordnung aber keine Fernordnung auf. Einfach betrachtet bestehen Gläser aus Netzbildner, Netzwandlern und Zwischenoxiden. Siliziumdioxid als Netzbildner ist in Silikatgläsern zu 55 % bis 80 % enthalten [81]. Als Netzwandler werden basische Oxide wie Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), Kaliumoxid ( $\text{K}_2\text{O}$ ) oder Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ) bezeichnet. Der Einbau von basischen Oxiden schwächt das dreidimensionale  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk durch Aufweitung bzw. Trennung der Si-O-Si-Brücken. Zwischenoxide können sowohl als Netzbildner als auch als Netzwandler wirken. Die Eigenschaften der Silikatgläser können durch die Zugabe von Netzwandlern und Zwischenoxide in einem weiten Bereich variiert werden. Eine Klassifizierung der Gläser ist über die chemische Zusammensetzung möglich. Etwa 95 % aller produzierten Gläser entfallen auf Kalknatronglas, Borosilikatglas und Bleiglas. Die restlichen 5 % bilden sogenannte Spezialgläser [82].

Kalknatrongläser machen den größten Anteil an industriell gefertigten Gläsern aus. Sie weisen einen Siliziumoxidanteil von 71 % bis 75 %, einen Natriumoxidanteil von 12 % bis 16 % und einen Kalziumoxidanteil von 10 % bis 15 % auf. Aus Kalknatronglas werden Gebrauchsgläser wie Getränkeflaschen, Lebensmittelgläser, Trinkgläser und Flachglas hergestellt [82].

Borosilikatgläser zeichnen sich durch eine hohe Langzeittemperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit, chemische Resistenz und sehr gute Transparenz aus. Sie finden Anwendung als Labor-, Pharmazie-, Haushalts- und Brandschutzglas sowie in der Optik, Opto-Elektronik und im Lampenbau [81]. Borosilikatgläser bestehen zu 70 % bis 80 % aus Siliziumdioxid, 7 % bis 13 % Boroxid, 4 % bis 8 % Alkalioxiden und zu 2 % bis 7 % aus Aluminiumoxid [82].

Bleiglas ist durch eine hohe Lichtbrechung gekennzeichnet und findet in der Praxis vor allem zur Herstellung von Trinkgläser und Dekorationsgläser Verwendung. Bleigläser bestehen zu 54 % bis 65 % aus Siliziumoxid, zu 18 % bis 38 % aus Bleioxid und zu 13 % bis 15 % aus Alkalioxiden und weiteren Oxiden [82].

#### **3.2 Glas als Füllstoff in Elastomeren**

Gläser als Füll- und Verstärkungstoffe finden in polymeren Matrices in der Regel in Form von Glasfasern und Glaskugeln Anwendung. Der überwiegende Anteil an eingesetzten Glasfasern und Glaskugeln besteht aus alkalifreiem bzw. alkaliarmem Borosilikatglas. Allgemein können Glasfasern in Kurz-, Lang- und Endlosfaser (Glasfasermatten, Glasfasergewebe) unterteilt werden. Während des Herstellungsprozesses werden die Glasfasern zum Schutz vor mechanischer und chemischer Beanspruchung sowie zum Schutz vor Feuchtigkeit mit einer

Schlichte versehen [21]. Über die Zusammensetzung der Schlichte kann das Verarbeitungs- und Verteilungsverhalten der Glasfasern in der polymeren Matrix sowie die Füllstoff-Matrix-Anbindung gezielt eingestellt werden. Die Eigenschaften glasfaserverstärkter Polymere sind im hohen Maße von der Faserorientierung, dem Aspektverhältnis und der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung abhängig. Der Einsatz von Glasfasern in Elastomermatrizes führt in der Regel zu einer Zunahme der Festigkeit und Steifigkeit, verbessertem Ermüdungsverhalten und Anstieg des Abspan- und Schneidwiderstandes [26]. Glaskugeln können in massive Glaskugeln, Glashohlkugeln und poröse Glaskugeln unterschieden werden [21]. Im Vergleich zu Glasfasern ist der Einfluss von Glaskugeln auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite weniger stark ausgeprägt. Sie erhöhen die Steifigkeit und Härte und verbessern die Oberflächenglätte [21]. Des Weiteren führen Glashohlkugeln zu einer signifikanten Abnahme des spezifischen Gewichts des Komposits. Glaskugeln haben ein Aspektverhältnis von 1, folglich zeigen glaskugelgefüllte Komposite isotrope Materialeigenschaften. Glaskugeln haben aufgrund ihrer positiven tribologischen Eigenschaften bereits Einsatz in Reifenlauf Flächen gefunden [83]. Im Automobilbau finden unter anderem glashohlkugelgefüllte Polymersysteme Anwendung [84]. Silberbeschichtete Glaskugeln werden in Silikondichtungen als Antistatika eingesetzt [21]. Glasfaserverstärkte Elastomere finden unter anderem Anwendung als Transportbänder, Antriebsriemen oder Faltenbalg in Gelenkbussen und Schienenfahrzeugen, in Reifen sowie in elektronischen Bauteilen [26, 85-88].

#### **4      *Präzisierung des Zieles der Arbeit***

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu untersuchen, inwieweit sich Borosilikatglaspartikel als Träger für elastomerspezifische Funktionalisierungen eignen. Im Hinblick auf die EU-Richtlinie 2004/73/EG [2], die Zinkoxid als sehr schädlich für Wasserorganismen klassifiziert, und dem damit einhergehenden Bestreben zur Reduzierung von Zinkoxid in Elastomersystemen wird im Rahmen der Arbeit der Fokus auf zinkmodifiziertes Borosilikatglas und dessen Einfluss auf die Vulkanisationseigenschaften und die resultierenden Endeigenschaften von Elastomeren gelegt. Um ein grundlegendes Verständnis der Wirkungsweise von zinkmodifiziertem Borosilikatglas zu gewinnen, werden unmodifizierte und modifizierte Borosilikatgläser mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Infrarotspektroskopie (FTIR) charakterisiert. Im Anschluss wird der Einfluss der Gläser auf das Reaktionsverhalten der Vernetzungschemikalien in Abwesenheit von Elastomeren mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC), Infrarotspektroskopie sowie thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Infrarotspektroskopie (TGA-IR) analysiert. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen dann auf SSBR- und BR-Systeme sowie deren Blends übertragen werden. Damit der Einfluss der Borosilikatgläser auf den Vulkanisationsprozess und die relevanten Endeigenschaften nicht durch die Gegenwart von Füllstoffen, Ölen und Stabilisatoren überdeckt wird, werden zunächst sogenannte reduzierte Elastomersysteme hergestellt und untersucht und erst in einem weiteren Schritt Komposite und anwendungstech-

nisch relevante Systeme betrachtet. Der systematische Ansatz der Arbeit mit den Arbeitsschritten

- I) Charakterisierung der Vernetzungschemikalien
- II) ~ der Singlesysteme SSBR und BR
- III) ~ des Blendsystems SSBR/BR
- IV) ~ der Komposite SSBR/BR mit Silica/Silan und SSBR/BR mit Ruß
- V) ~ der praxisnahen Systeme SSBR mit Silica/Silan, Öl und Stabilisatoren sowie SSBR/BR mit Silica, Öl und Stabilisatoren

soll eine differenzierte Betrachtung zum Einfluss von zinkmodifiziertem Borosilikatglas auf die Eigenschaften von Elastomeren und die Identifizierung weiterer vulkanisations- und eigenschaftsrelevanter Faktoren erlauben. Die Bewertung des Vulkanisationsverhaltens erfolgt anhand von Vernetzungsisothermen und der nach DIN 53 529 [56] bestimmten Aktivierungsenergien. Als Maß für den Vernetzungsgrad werden im Rahmen der Arbeit die Drehmomentdifferenz  $\Delta M$  und die Mooney-Rivlin-Konstante  $C_1$  verwendet. Die anwendungsrelevanten Eigenschaften werden anhand des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens, der Weiterreißfestigkeit, der dynamisch-mechanischen Eigenschaften, der Härte sowie des Abriebs beurteilt. Abschließend wird auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse ein Fazit zu den Einsatzmöglichkeiten von Borosilikatglas in Elastomeren gezogen.

Die Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, das Verständnis über den Vulkanisationsprozess sowohl unter Standardbedingungen als auch in Gegenwart von Borosilikatglas zu vertiefen und auf Basis dessen eine Möglichkeit schaffen, zukünftig den Vulkanisationsprozess und die resultierenden anwendungsrelevanten Eigenschaften in borosilikatglasgefüllten Elastomersystemen gezielt einzustellen.

## **5 Experimentelles**

### **5.1 Rezepturbestandteile**

Für die Charakterisierung des Einflusses von Borosilikatglas auf das Vulkanisationsverhalten von Elastomerblends standen die in Tabelle 5-1 aufgeführten Mischungskomponenten zur Verfügung. Als Matrix wurden SSBR und BR sowohl einzeln, als sogenannte Singlemischung, sowie als SSBR/BR-Blend im Verhältnis 60:40 bzw. 80:20 verwendet. Die Rezepturen werden in den jeweiligen Abschnitten angegeben.

### **5.2 Mischungsherstellung**

Die ungefüllten und silicagefüllten Mischungen wurden in einem Laborknetter Plasticorder PL 2000 (Fa. Brabender) in der Knetkammer N50 mit einem Kammervolumen von 75 cm<sup>3</sup> hergestellt. Die Knetkammer wurde mittels Umlaufthermostat beheizt. Die ungefüllten Mischungen wurden in einer Mischstufe verarbeitet. Die Verarbeitungsparameter wurden wie folgt gesetzt: Füllgrad 0,7, Mischzeit  $t_{\text{mix}} = 10$  min, Rotorgeschwindigkeit  $n = 50 \text{ min}^{-1}$ , Kammertemperatur zu Prozessbeginn  $T_A = 50 \text{ °C}$ . Um eine vorzeitige Anvulkanisation zu vermeiden, wurden die silicagefüllten Mischungen in zwei Mischstufen verarbeitet. In der ersten Mischstufe erfolgte die Silanisierung des Silicas. Hierzu wurden die Verarbeitungsparameter wie folgt gewählt: Kammertemperatur zu Prozessbeginn  $T_A = 125 \text{ °C}$ , Rotorgeschwindigkeit  $n = 60 \text{ min}^{-1}$ , Mischzeit  $t_{\text{mix}} = 10$  min. Ab  $t_{\text{mix}} = 5$  min wurde die Knetkammer nach jeder Minute für 10 s belüftet indem der Stempel geöffnet wurde. In der zweiten Mischstufe wurden die Vernetzungskemikalien verarbeitet: Kammertemperatur zu Prozessbeginn  $T_A = 125 \text{ °C}$ , Rotorgeschwindigkeit  $n = 50 \text{ min}^{-1}$ , Mischzeit  $t_{\text{mix}} = 5$  min.

Die Compoundierung der rußgefüllten Mischungen erfolgte in einer Mischstufe auf dem Laborknetter Rheomix 610p (Fa. Haake). Die Knetkammer wurde elektrisch beheizt. Das Knetkammervolumen betrug 78 cm<sup>3</sup>. Die Verarbeitungsparameter wurden wie folgt gesetzt: Füllgrad 0,7, Kammertemperatur zu Prozessbeginn  $T_A = 50 \text{ °C}$ , Rotorgeschwindigkeit  $n = 50 \text{ min}^{-1}$ , Mischzeit  $t_{\text{mix}} = 10$  min. Im Anschluss an jeden Verarbeitungsschritt wurden die Rohmischungen auf einer Laborwalze (Walzendurchmesser  $d = 80$  mm, Friktion 1:1,2) gewalzt.

### **5.3 Vulkanisatherstellung**

Die Herstellung der Vulkanisate erfolgte auf einer elektrisch beheizten Laborpresse PM 20/200 (Fa. Campana Ing. Benedetto). Die Pressparameter wurden wie folgt gesetzt:  $T = 160 \text{ °C}$ ,  $t = t_{90}$ ,  $p = 100$  bar.

**Tabelle 5-1: Rezepturbestandteile**

<b>Abkürzung</b>	<b>Handelsname</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Produktbeschreibung</b>
<i>Elastomere</i>			
SSBR	Sprintan® SLR 4602	Styron Deutschland GmbH	Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk, Styrol-Gehalt 21 %, Vinyl-Gehalt 63 %, Mooney-Viskosität 65 MU
BR	Buna CIS 132	Styron Deutschland GmbH	Polybutadien-Kautschuk, Cis-1,4-Gehalt 95%, Mooney-Viskosität 45 MU
<i>Füllstoffe</i>			
Silica	Ultrasil® 7000 GR	Evonik Industries AG	Fällungskieselsäure, spez. Oberfläche 160 m <sup>2</sup> /g (CTAB)
Ruß	Corax® N234	Orion Engineered Carbons GmbH	Ruß, spez. Oberfläche 116 m <sup>2</sup> /g (CTAB)
TP	TROVO® powder B-K3	TROVOtech GmbH	Poröse, amorphe Borosilikatglaspartikel, d <sub>50</sub> = 3 µm, d <sub>99</sub> < 12 µm, BET 4,2 m <sup>2</sup> /g
ZnTP	TROVO® powder Zn	TROVOtech GmbH	Zinkmodifiziertes TP, Zinkionengehalt 4,6 M.-%
ZnTP_low	TROVO® powder Zn	TROVOtech GmbH	Zinkmodifiziertes TP, Zinkionengehalt 2,3 M.-%
TP_CBS	TROVO® powder CBS	TROVOtech GmbH	CBS beschichtetes TP, CBS-Gehalt 50 M.-%
<i>Vernetzungskemikalien</i>			
S	Schwefel	Carl Roth GmbH + Co. KG.	gemahlener Schwefel, Reinheit 99,5 %
CBS	Vulkacit® CZ/EG-C	LANXESS Deutschland GmbH	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, Beschleuniger
DPG	Vulkacit® D/EG-C	LANXESS Deutschland GmbH	N,N'-Diphenylguanidin, Beschleuniger
StA	Stearinsäure	Carl Roth GmbH + Co. KG.	Stearinsäure, Reinheit ≥ 98 % Aktivator
ZnO	Zinkoxid	Carl Roth GmbH + Co. KG.	Zinkoxid, Reinheit 99 %, Aktivator
<i>Weitere Mischungsbestandteile</i>			
Öl	Vivatec 500	Hansen & Rosenthal	Öl TDAE
Schutzwachs	Antilux 110	Rhein Chemie Rheinau GmbH	Paraffinen und Mikrowachs; Schutzwachs gegen Rissbildung durch Ozon- und Witterungseinflüsse
Alterungsschutz	Vulkanox HS	Rhein Chemie Rheinau GmbH	TMQ; Alterungsschutzmittel

## 5.4 Untersuchungsmethoden zur Beschreibung des Vulkanisationsverhaltens der Elastomere

### 5.4.1 Methoden zur Charakterisierung der Vernetzungschemikalien und des Vulkanisationsverhaltens von Elastomeren

#### 5.4.1.1 Vulkameter

Die Vernetzungsisothermen wurden mit einem Vulkameter Scarabaeus SIS-V50 (Fa. TA Instruments) mit geschlossenem rotorlosen bikonischen Kammersystem bestimmt. Das Probenvolumen beträgt  $4,5 \text{ cm}^3$ . In Abbildung 5-1 sind schematisch eine typische Vernetzungsisotherme und die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit mit den zu bestimmenden Kennwerten dargestellt.

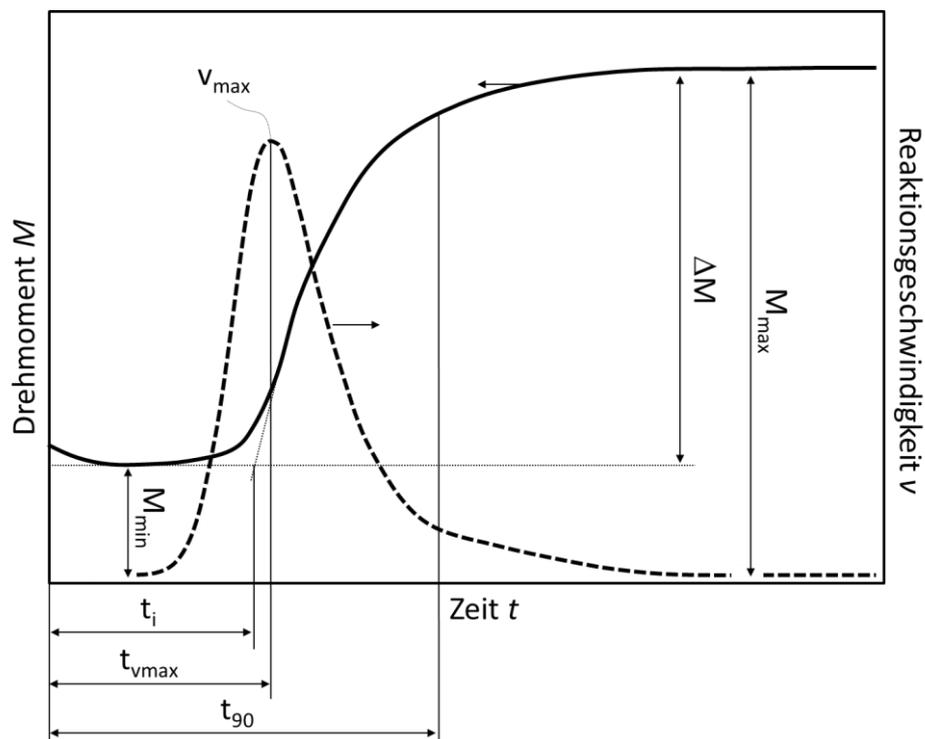


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung einer Vernetzungsisotherme (Drehmoment-Zeit-Kurve) und der resultierenden Reaktionsgeschwindigkeit

Die Messungen erfolgen bei einer Frequenz von  $1,67 \text{ Hz}$  und einer Auslenkung von  $0,5^\circ$ . Die Prüftemperatur wurde im Bereich von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  variiert. Anhand der Vernetzungsisothermen werden nach der DIN EN ISO 53 529 die Inkubationszeit  $t_i$ , die Zeit bei 90 % Umsatz  $t_{90}$ , die Drehmomentdifferenz  $\Delta M$  und die Aktivierungsenergien  $E_A$  ermittelt. Aus der Ableitung der Drehmomentkurve nach der Zeit wird die maximale Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\max}$  und die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit  $t_{v_{\max}}$  bestimmt. Bei Proben mit kontinuierlich steigendem Drehmoment (Marching Modulus) wurden die ersten 120 Minuten der Vernetzungsisothermen zur Ermittlung der Kennwerte herangezogen.

#### **5.4.1.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

Mit der Differential Scanning Calorimetry (DSC) können temperatur- bzw. zeitabhängige endotherme und exotherme Prozesse detektiert werden. Derartige Wärmeeffekte können Hinweise auf Schmelzen, Kristallisationsvorgänge, chemische Reaktionen oder Zersetzungsprozesse sein. Im Rahmen der Arbeit wurde die DSC genutzt, um das thermische Verhalten der Vernetzungschemikalien näher zu bestimmen. Die Untersuchungen wurden an einem Kalorimeter DSC 820 der Fa. Mettler-Toledo durchgeführt. Standardmäßig wurden die anisothermen Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 300 °C und mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt. Die Messkammer wurde mit 80 ml/min Stickstoff gespült. Zusätzlich wurden anisotherme Versuche vorgenommen, bei denen die Proben von 25 °C auf 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C bzw. 200 °C mit 20 K/min geheizt wurden und im Anschluss mit 50 K/min abgekühlt wurden. Der Pfänncheninhalt wurde im Anschluss mittels Fourier-transformierter Infrarotspektroskopie (FTIR) analysiert.

#### **5.4.1.3 Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR)**

Mittels Fourier-transformierter Infrarotspektroskopie (FTIR) wurde das Reaktionsverhalten der Vernetzungschemikalien charakterisiert. Die infrarotspektroskopische Analyse der Vernetzungschemikalien bei Raumtemperatur erfolgte mit einem IR-Spektrometer vom Typ S2000 (Fa. Perkin Elmer). Die zu untersuchenden Proben wurden auf eine ATR-Zelle (Fa. LOT-QuantumDesign) aufgebracht. Die Messungen erfolgten im Wellenzahlenbereich 4000 bis 500  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$ . Für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis wurden vier Spektren akkumuliert. Die Spektrenauswertung erfolgte mittels der Software Spectrum™ (Fa. Perkin Elmer).

Die zeit- bzw. temperaturabhängige infrarotspektroskopische Analyse erfolgte mit einem IR-Spektrometer vom Typ Varian FTS 7000 Series Digilab (Fa. Varian). Die zu untersuchenden Proben wurden auf eine beheizbare ATR-Zelle (LOT-QuantumDesign) aufgebracht. Es wurden sowohl isotherme als auch anisotherme Messungen mit definierten Heiz- und Kühlraten durchgeführt. Die Zeit und Temperatur wurden mittels Software iTools Engineering Studio (Fa. EURO THERM Invensys Systems) aufgezeichnet. Die Spektrenauswertung erfolgte mittels der Software Varian Resolution Pro (Fa. Varian).

#### **5.4.1.4 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Infrarotspektroskopie (TGA-FTIR)**

Das thermogravimetrische Verhalten der Vernetzungschemikalien wurde mit dem Thermogravimeter BioRad TGA/IR Accessory (Fa. BioRad) bestimmt. Die Kopplung mit dem FT-IR Spektrometer Varian FTS 7000 Series Digilab (Fa. Varian) ermöglicht die Zuordnung der Ver-

dampfungs- bzw. Zersetzungsprodukte, die in die Gasphase übergehen. Die Versuche wurden anisotherm im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 250 °C mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt. Die Spektrenauswertung erfolgte mittels der Software Varian Resolution Pro (Fa. Varian).

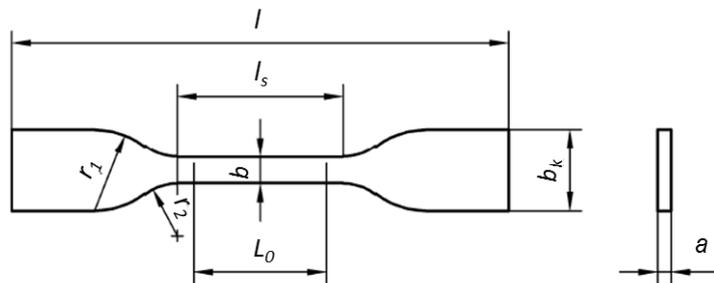
#### 5.4.1.5 Pyrolyse Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Pyrolyse GC/MS)

Die qualitative Analyse der Zersetzungsprodukte, die in die Gasphase übergehen, erfolgte mittels Pyrolyse-GC/MS. In dem Pyrolysatoren Pyrola 2000 (Fa. Pyrol AB) wurden die Vernetzungschemikalien auf 140 °C erhitzt und für 20 s die Temperatur gehalten. Mit dem Gasstrom gelangten die Analyten in den GC (Trace GC Ultra, Fa. Fisher Scientific, Säule RTX5,  $d_i = 0,32$  mm,  $l = 30$  m). Dort wurden die chemischen Komponenten getrennt und mit einem Massenspektrometer DSQ1 (Fa. Scientific Fisher) analysiert. Die Säulentemperatur wurde anfangs 5 min konstant bei 40 °C gehalten und im Anschluss mit 10 K/min auf 300 °C geheizt.

### 5.4.2 Methoden zur Charakterisierung der Eigenschaften der gefüllten Elastomerblends

#### 5.4.2.1 Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Mit dem Zugversuch wurde das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Vulkanisate in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 53504 [89] charakterisiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an S2-Prüfstäben (Abbildung 5-2) mit einer Universalprüfmaschine Z005 (Fa. Zwick) durchgeführt.



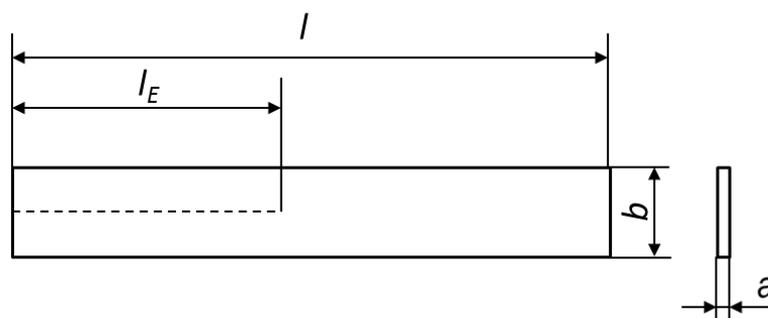
Gesamtlänge	$l$	=	75 mm
Länge des Stegs	$l_s$	=	25 mm
Anfangsmesslänge	$L_0$	=	20 mm
Stegbreite	$b$	=	4 mm
Breite der Köpfe	$b_k$	=	12,5 mm
Dicke	$a$	=	2 mm
Übergangshalbmesser, innen	$r_1$	=	12,5 mm
Übergangshalbmesser, außen	$r_2$	=	8 mm

Abbildung 5-2: Maße S2-Prüfstab nach [89]

Die Traversengeschwindigkeit betrug 200 mm/min. Aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurden die Zugfestigkeit  $\sigma_{\max}$ , die Spannungswerte  $\sigma_{50}$ ,  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{200}$ ,  $\sigma_{300}$  und  $\sigma_{300}$  sowie die Reißdehnung  $\varepsilon_R$  ermittelt. Die Prüfkörper wurden aus Pressplatten gestanzt.

#### 5.4.2.2 Bestimmung des Weiterreißwiderstandes

Die Prüfung des Weiterreißwiderstandes  $T_s$  wurde nach ISO 34-1 [90] mit einer Universalprüfmaschine Z005 (Fa. Zwick) durchgeführt. Die Prüfung wurde bei Raumtemperatur an Streifenprüfkörpern durchgeführt, wobei die Traversengeschwindigkeit 100 mm/min betrug. In Abbildung 5-3 ist die Geometrie der verwendeten Streifenprüfkörper dargestellt.



Gesamtlänge	$l$	=	100 mm
Einschnittlänge	$l_E$	=	45 mm
Breite	$b$	=	15 mm
Dicke	$a$	=	2 mm

Abbildung 5-3: Maße Streifenprüfkörper nach [90]

Bei der Verwendung eines Streifenprüfkörpers ist der Weiterreißwiderstand definiert als Quotient aus dem Medianwert der Kraft und der Prüfkörperdicke. Die für die Prüfung notwendigen Prüfkörper wurden aus Pressplatten gestanzt.

#### 5.4.2.3 Dynamisch-mechanisches Verhalten

Die Temperaturabhängigkeit der dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate wurde in Zug- und Torsionsbeanspruchung charakterisiert. In Zugbeanspruchung wurde der Versuch im Temperaturbereich von  $-10\text{ °C}$  bis  $70\text{ °C}$  dehnungsgeregelt ( $\varepsilon_{\text{stat}} = 10\%$ ,  $\varepsilon_{\text{dyn}} = 0,2\%$ ) mit einer Heizrate von 10 K/min und einer Frequenz von 10 Hz an einem Qualimeter 150 N (Fa. Gabo) durchgeführt. Die Charakterisierung des dynamisch-mechanischen Verhaltens im Temperaturbereich  $-150\text{ °C}$  bis  $50\text{ °C}$  erfolgte in Torsionsbeanspruchung. Die Versuche wurden mit einer Deformation von 0,01 %, einer Heizrate von 1 K/min sowie einer

Frequenz von 1 Hz mit dem Rheometer MCR501 (Fa. Anton Paar) durchgeführt. Die Auswertung erfolgt mit der Software RHEOPLUS (Fa. Anton Paar). Die Prüfkörper wurden aus Pressplatten gestanzt.

Die deformationsabhängigen viskoelastischen Eigenschaften der Vulkanisate wurden mit einem Scarabaeus Instrument System V50 (Fa. TA Instruments) charakterisiert. Die Versuche erfolgten bei einer Kammertemperatur von 40 °C, einer Frequenz von 1,67 Hz und in einem Amplitudenbereich von 0,1° bis 20°. Aufgrund der speziellen Prüfkammergeometrie, wurden die Prüfkörper in der Versuchseinrichtung vulkanisiert ( $T = 160\text{ °C}$ ,  $t = t_{90}$ ,  $p = 3,8\text{ bar}$ ). Zum Auskühlen wurden die Prüfkörper entnommen und später für den Versuch wieder eingesetzt.

#### **5.4.2.4 Härtebestimmung**

Die Shore-A-Härte wurde nach DIN 53 505 [91] bestimmt. Die Prüfung wurde mit einem Durometer 3150 (Fa. Zwick) an 6 mm dicken, vulkanisierten Platten durchgeführt. Die Shore-A-Härte wurde aus 10 Einzelmessungen bestimmt.

#### **5.4.2.5 Abriebfestigkeit**

Der Abrieb wurde nach DIN ISO 4649 [92] mit Hilfe einer Abriebprüfmaschine (Fa. Zwick) durchgeführt. Die zylindrischen Prüfkörper mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 6 mm wurden aus Pressplatten gewonnen. Es wurden jeweils drei Einzelmessungen durchgeführt.

### **5.4.3 Methode zur Charakterisierung der Blendmorphologie und der Füllstoffe**

#### **5.4.3.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)**

Die Morphologie des ungefüllten vulkanisierten Blends wurde mit einem Rasterkraftmikroskop Nano Scope (Fa. Digital Instruments) charakterisiert. Mit einem Rotationsmikrotom HM 36 (Fa. Microm) wurden bei -100 °C Anschnitte hergestellt, die charakterisiert wurden. Anhand von Grauwertbestimmung konnten die Phasen unter Kenntnis des Blendverhältnisses zugeordnet werden.

#### **5.4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX)**

Zur Charakterisierung der Füllstoffe und Composite wurde ein Rasterelektronenmikroskop JSM 6300 ab (Fa. Jeol) mit einer EDX-Einheit SEM-X / Diss 5 (Fa. Point Electronic GmbH) herangezogen. Die Beschleunigungsspannung betrug bei allen untersuchten Proben 15 KV. Die

zu untersuchenden Borosilikatglaspartikel wurden auf einen Cu-Probenhalter mittels Leittab fixiert und mithilfe eines Sputtercoaters S 150 B (Fa. Edwards) mit Gold beschichtet (Schichtdicke ca. 15 nm). Die zu untersuchenden Vulkanisate wurde zunächst mittels Stickstoff gekühlt und anschließend gebrochen. Die erzeugten Kryobruchflächen wurden mit Gold besputtert. Alle Proben, an denen eine EDX-Analyse durchgeführt wurde, sind an Stelle von Gold vorher in einer Hochvakuumanlage D-30 (VEB Dresden) mit Kohlenstoff beschichtet worden (Schichtdicke ca. 20 nm).

#### ***5.4.3.3 Bestimmung der Korngrößenverteilung***

Die Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung der Borosilikatglaspartikel erfolgte über Laserbeugung. Bei der Laserbeugung werden die Korngrößen indirekt über die winkelabhängige Streulichtintensität, kleine Partikel haben einen großen Streuwinkel und große Partikel haben einen kleinen Streuwinkel, berechnet. Die Partikelgröße wird als Durchmesser einer volumengleichen Kugel angegeben. Die Untersuchungen wurden mit einem Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS 13 320 mit Tornado Dry Powder System (Fa. Beckman Coulter) durchgeführt. Mithilfe der Messeinrichtung können Partikelgrößen zwischen 0,4 µm und 2 mm ausgewertet werden. Es wurden jeweils drei Messungen à 10 g durchgeführt.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Charakterisierung der Borosilikatglaspartikel

Zur Charakterisierung der Borosilikatglaspartikel (TP) wurden die Korngrößenverteilungen mittels Laserbeugung bestimmt sowie die Morphologie und chemische Zusammensetzung mittels REM und EDX analysiert. In Abbildung 6-1 sind die Volumenhäufigkeitsverteilungen und kumulativen Partikelvolumen in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für TP und ZnTP dargestellt (logarithmische Klassenaufteilung). Aus Abbildung 6-1 geht hervor, dass TP eine bimodale Korngrößenverteilung mit lokalen Maxima bei  $0,83\ \mu\text{m}$  und  $6,5\ \mu\text{m}$  und ZnTP eine multimodale Verteilung mit lokalen Maxima bei  $0,75\ \mu\text{m}$ ,  $8,5\ \mu\text{m}$ ,  $45,8\ \mu\text{m}$  und  $140\ \mu\text{m}$  aufweisen. Es ist davon auszugehen, dass die lokalen Maxima bei  $45,8\ \mu\text{m}$  und  $140\ \mu\text{m}$  bei ZnTP auf Agglomeration zurückzuführen ist.

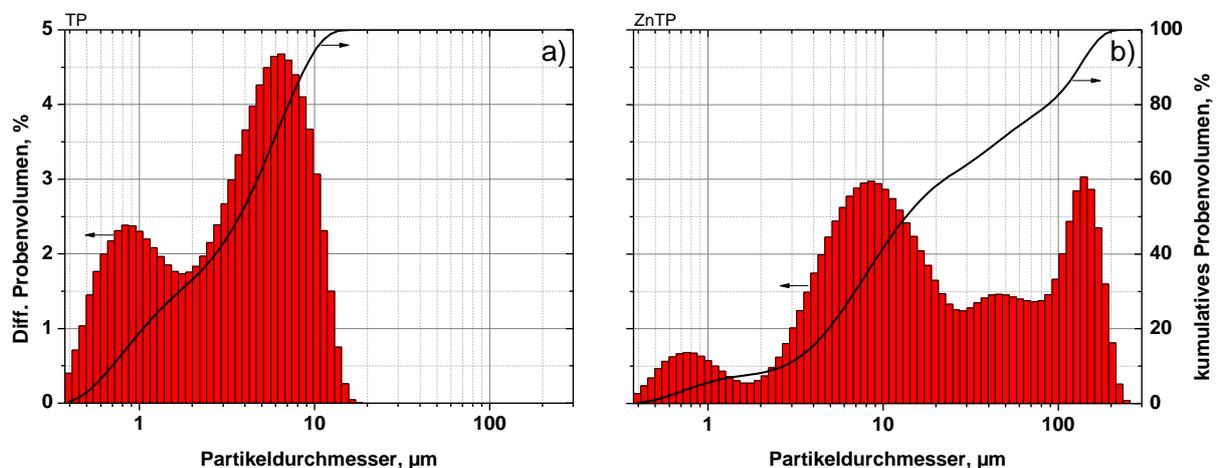


Abbildung 6-1: Differenzielles und kumulatives Probenvolumen in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für TP (a) und ZnTP (b)

In Abbildung 6-2 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des TP und in Abbildung 6-3 des zinkmodifizierten Borosilikatglases (ZnTP) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel eine polyedrische Form aufweisen. Anhand der durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen TP und ZnTP keine geometrischen Unterschiede.

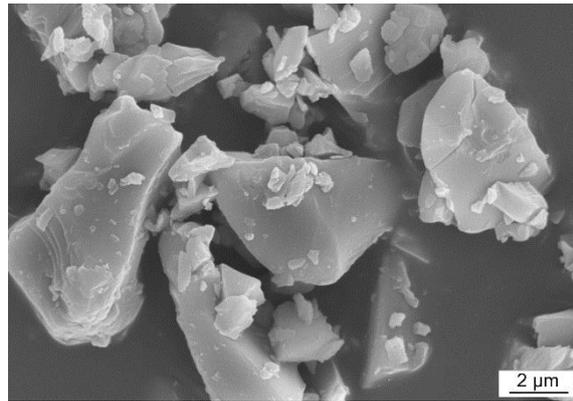
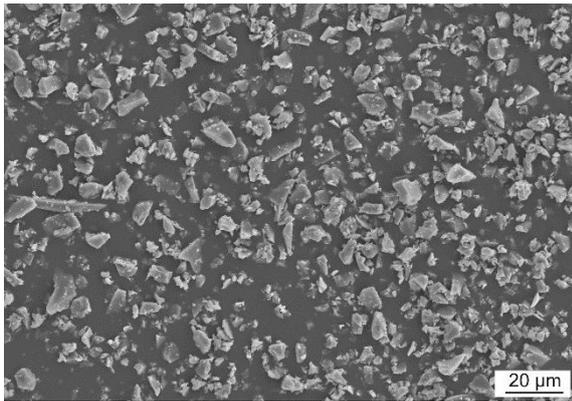


Abbildung 6-2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von TP

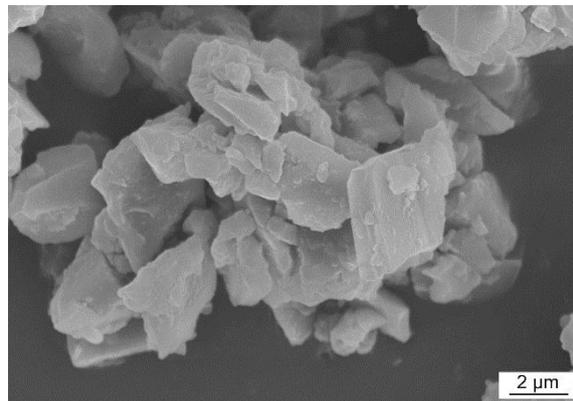
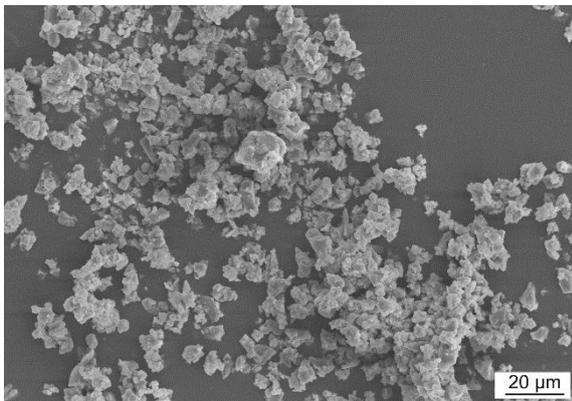


Abbildung 6-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von ZnTP

Das EDX-Spektrum von TP ist in Abbildung 6-4 zu sehen. Der ausgeprägte Kohlenstoffpeak bei etwa 0,277 keV ist auf die Kohlenstoffbedampfung der Proben zurückzuführen.

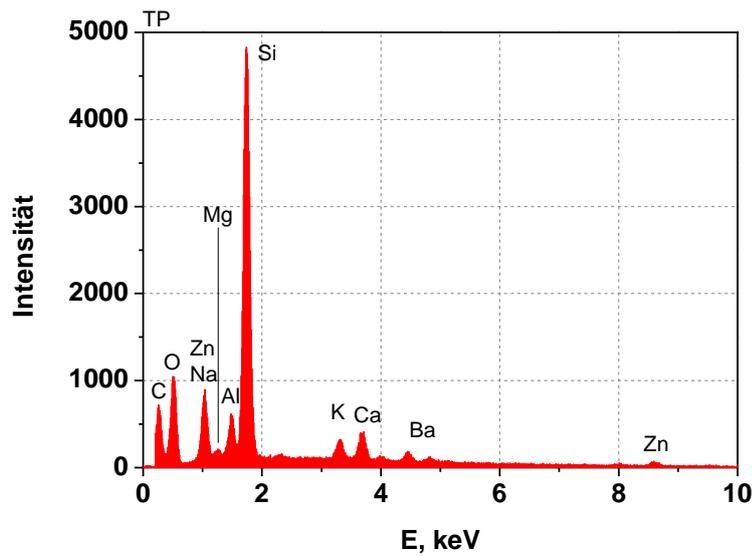


Abbildung 6-4: EDX-Spektrum von TP

Die gefundenen Elemente, wie Silizium, Sauerstoff, Magnesium, Natrium, Kalium, Kalzium, Barium und Zink sind typisch für die Zusammensetzung von Borosilikatglas.

In Abbildung 6-5 a ist das EDX-Spektrum von ZnTP dargestellt. Die Energiebande des Zinks sind stärker ausgeprägt als im EDX-Spektrum des unmodifizierten TPs. Des Weiteren konnte anhand des EDX-Spektrums von ZnTP zusätzlich Chlor nachgewiesen werden.

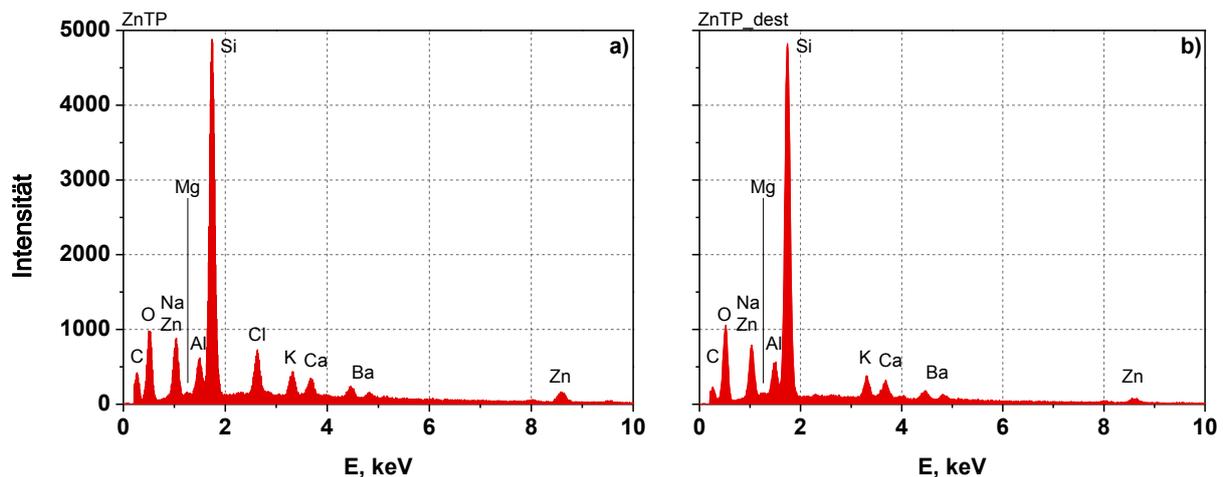
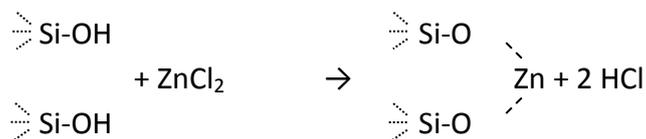


Abbildung 6-5: EDX-Spektren von ZnTP (a) und ZnTP\_dest (b)

Die Zinkmodifizierung von TP wird mittels wässriger Zinkchloridlösung durchgeführt [93]. Nach [93] ergibt sich bei der Zinkmodifizierung eine Abspaltung von Chlorwasserstoff:



Aus den EDX-Daten geht hervor, dass ein Teil des Chlors auf der Partikeloberfläche verbleibt und nicht in Form von Chlorwasserstoff verdampft. Das Chlor kann in Form von Zinkchlorid als einfacher Rückstand auf der Glasoberfläche verblieben sein. Um dies zu überprüfen wurde ZnTP bei Raumtemperatur in destilliertes Wasser über einen Zeitraum von 30 min gerührt. Im Anschluss wurden Wasser und ZnTP getrennt. Im EDX-Spektrum vom gereinigten ZnTP (ZnTP\_dest), siehe Abbildung 6-5 b, konnte kein Chlor nachgewiesen werden. Die Intensität der Energiebanden des Zinks ist deutlich reduziert. Das für den Reinigungsprozess verwendete Wasser wurde in ein Becherglas gegeben und im Ofen bei 80 °C verdampft. Der Rückstand (Extrakt), ein weißes Pulver, der nach dem Verdampfen im Becherglas verblieben ist, wurde mittels EDX charakterisiert. In Abbildung 6-6 ist das EDX-Spektrum des Extrakts zusehen.

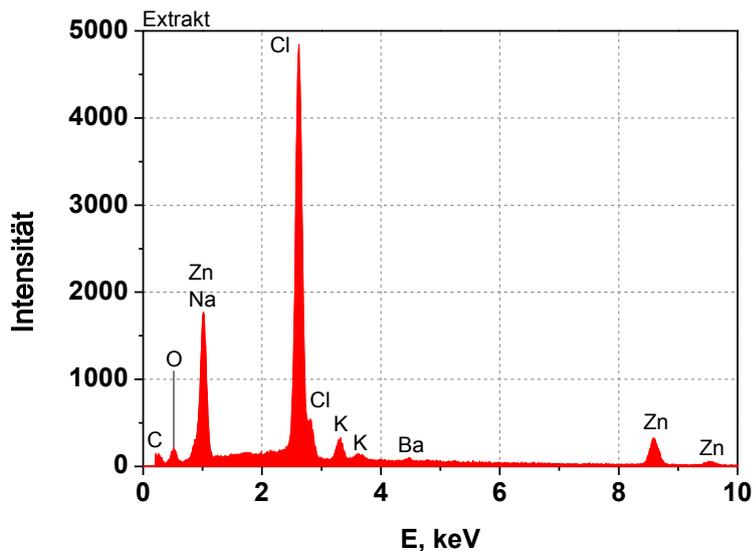


Abbildung 6-6: EDX-Spektrum vom Extrakt

Aus der Darstellung geht hervor, dass im Extrakt die Elemente Zink und Chlor vorhanden sind. Dies bestätigt die Theorie, dass Zinkchlorid als Rückstand auf der ZnTP-Oberfläche vorliegt. Durch die Lagerung in Wasser konnte das Zinkchlorid von der Oberfläche entfernt werden und ist im Extrakt nachzuweisen. Als Ursache für das Vorhandensein von Natrium, Kalium und Barium im Extrakt ist die Ionenaustauschreaktion an der Grenzfläche zwischen Wasser und Glas zu nennen. Es findet eine Austauschreaktion zwischen den Kationen der Netzwerkwandler und den Protonen des Wassers statt.

## 6.2 Reaktionsverhalten der Vernetzungskemikalien und des Boro-silikatglases

Im Rahmen der Arbeit wurden das Reaktionsverhalten der Vernetzungskemikalien und deren Wechselwirkungen mit ZnTP untersucht. Hierzu wurden die Chemikalien einzeln und in Kombination ohne Kautschuk mittels DSC, FTIR-Spektroskopie, TGA-IR und GC/MS analysiert.

Die DSC-Thermogramme der ersten Heizläufe von Schwefel, CBS, Stearinsäure und ZnTP sind in Abbildung 6-7 zusammengefasst. In Abbildung 6-7 a können die drei endothermen Peaks bei 108 °C, 122 °C und 183 °C den  $S_{\alpha}$ - $S_{\beta}$ -,  $S_{\beta}$ - $S_{\lambda}$ - bzw.  $S_{\lambda}$ - $S_{\mu}$ -Übergängen des polymorphen Schwefels zu geordnet werden [94]. Bei Raumtemperatur bildet der rhombische  $\alpha$ -Schwefel ( $S_{\alpha}$ ) die thermodynamisch stabile Form. Die Umwandlung zu monoklinem  $\beta$ -Schwefel ( $S_{\beta}$ ) findet ab 96 °C statt. Der  $\beta$ -Schwefel schmilzt bei ca. 119 °C. Der entstandene  $\lambda$ -Schwefel enthält wie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel  $S_8$ -Ringe. Mit fortschreitender Zeit und steigender Temperatur werden aus den  $S_8$ -Ringen niedermolekulare Schwefelringe ( $S_n$ ) sowie polymerer

Schwefel, der sogenannte  $\mu$ -Schwefel, gebildet. [94]. Die Lage der Übergangstemperaturen ist von der Heizrate abhängig. Die Übergangstemperaturen verschieben sich mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen [95].

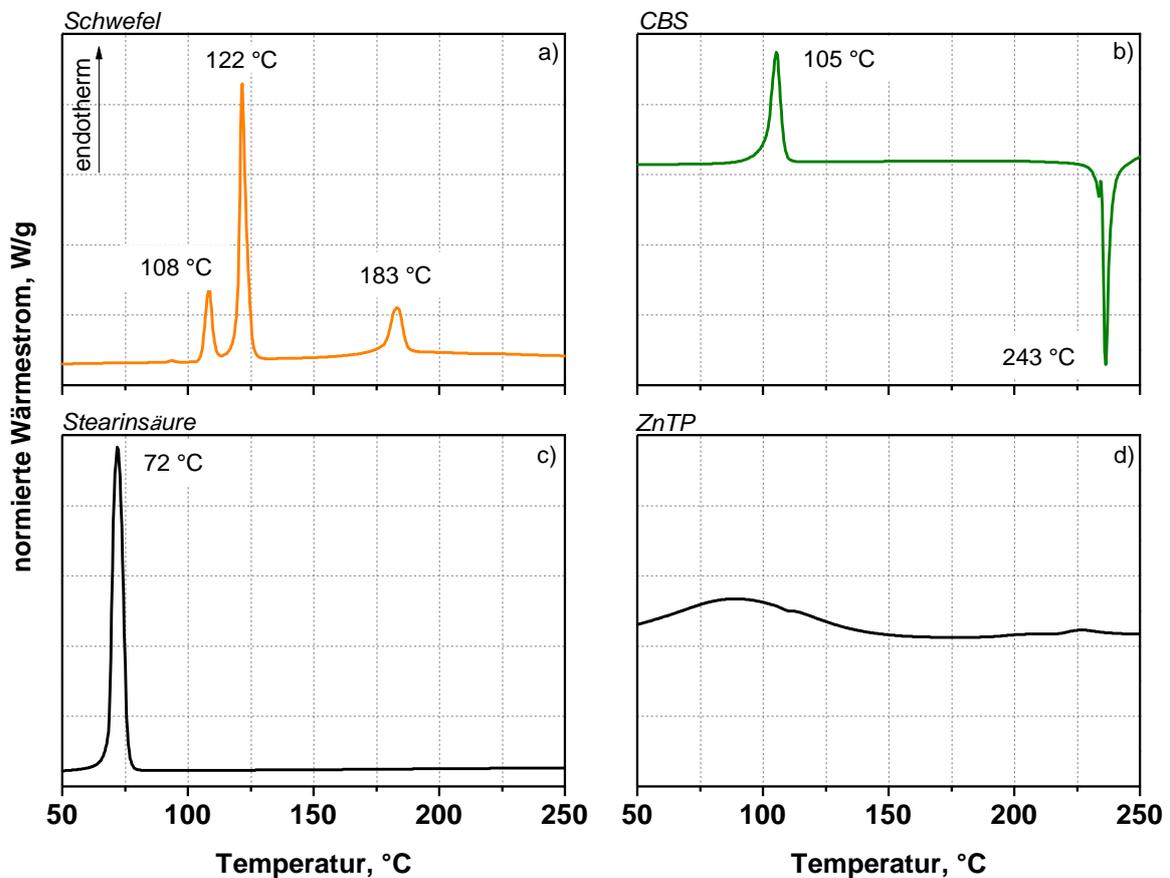
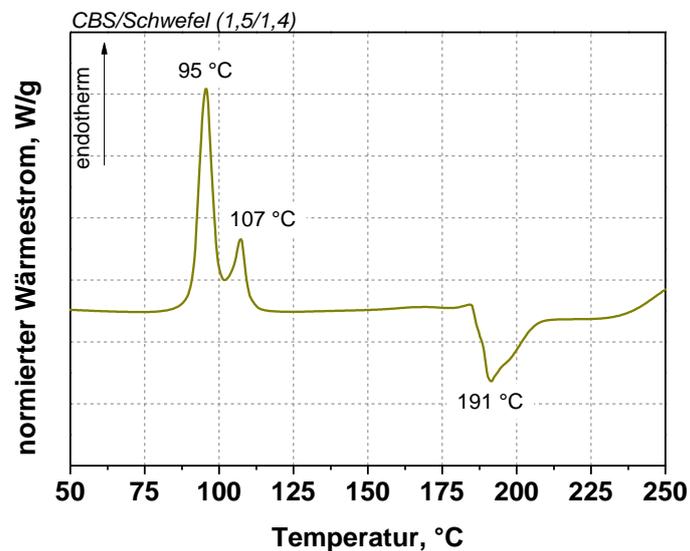


Abbildung 6-7: Erste DSC-Heizläufe für Schwefel (a), CBS (b), Stearinsäure (c) und ZnTP (d) (20 K/min,  $N_2$ )

Der DSC-Heizlauf von CBS (Abbildung 6-7 b) zeigt zwei markante Peaks. Der endotherme Peak bei 105 °C wird dem Schmelzen und der exotherme Peak bei 243 °C Spaltungsreaktion des CBS zugeordnet. Der Onset der Spaltungsreaktion liegt bei 237 °C. Das Thermogramm der Stearinsäure (Abbildung 6-7 c) ist durch den endothermen Schmelzpeak bei 72 °C gekennzeichnet. Der DSC-Heizlauf von ZnTP (Abbildung 6-7 d) zeigt eine breite endotherme Reaktion im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 120 °C, die anhand von TGA-IR Messungen auf die Desorption von oberflächlich gebundenem Wasser zurückzuführen ist.

In Abbildung 6-8 ist der DSC-Heizlauf von CBS/S (1,5/1,4) dargestellt. Die Zahlenkombination in der Klammer stellt das jeweilige Mischungsverhältnis der untersuchten Chemikalien dar. Die Chemikalienverhältnisse wurden in Anlehnung an die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten Rezepturen gewählt. Um die Einflüsse der Vernetzungschemikalien auf die Spaltungsreaktion von CBS besser beurteilen zu können, wurden sowohl binäre Kombinat-

nen von CBS mit Schwefel und von CBS mit ZnTP als auch Kombinationen gemäß der Standardrezeptur mit CBS, Schwefel und den Aktivatoren Zinkoxid und Stearinsäure bzw. der ZnTP-haltigen Rezeptur mit CBS, Schwefel und ZnTP charakterisiert. Zur Bewertung der CBS-Spaltungsreaktion wird der Onset der exothermen Spaltungsreaktion verwendet. Der DSC-Heizlauf von CBS/S (1,5/1,4) zeigt das Schmelzen von Schwefel und CBS in Form von zwei endothermen Peaks bei 95 °C und 107 °C. Kruger und McGill [43] sowie Gradwell und McGill [32] konnten in ihren Arbeiten mittels thermooptischer Analyse zeigen, dass der erste endotherme Peak auf das Schmelzen des Schwefels und der zweite endotherme Peak dem Schmelzen des Beschleunigers zugeordnet werden kann. Nach [43] tritt bei Kombination von CBS und Schwefel kein  $S_{\lambda}$ - $S_{\mu}$ -Übergang (siehe Abbildung 6-7 a) auf, dies wird auf Wechselwirkungen zwischen CBS und Schwefel zurückgeführt. Die Schwefelringe interagieren mit dem Beschleuniger. Es wird kein polymerer Schwefel gebildet. Die exotherme Abbaureaktion von CBS wird in Gegenwart von Schwefel zu tieferen Temperaturen verschoben. Der Onset des Abbaus der CBS/S-Kombination beträgt 185 °C.



**Abbildung 6-8:** Erste DSC-Heizlauf von CBS/S im Verhältnis 1,5/1,4 (20 K/min, N<sub>2</sub>)

Die Aussagen hinsichtlich des CBS-Abbaus wurden mittels infrarotspektroskopischer Untersuchung überprüft. Hierzu wurden mit Hilfe der DSC CBS-Proben mit 20 K/min bis auf 180 °C und 200 °C geheizt und CBS/S (1,5/1,4)-Proben bis auf 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C geheizt und im Anschluss mit 50 K/min abgekühlt. Die CBS-Proben zeigten im Vergleich zur Referenz (nicht getempertes CBS) keine Veränderung im Spektrum, demzufolge findet unter den gewählten Bedingungen bis 200 °C keine Abbaureaktion des CBS statt. Die FTIR-Spektren der CBS-Proben sind in Abbildung 6-9 und die der CBS/S (1,5/1,4)-Proben in Abbildung 6-10 dargestellt.

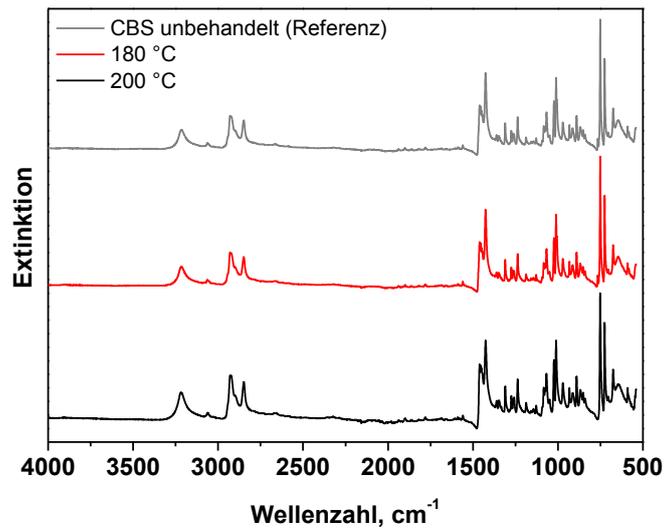


Abbildung 6-9: IR-Spektren der CBS-Proben, die in der DSC mit 20 K/min bis auf 180 °C und 200 °C geheizt und im Anschluss mit 50 K/min abgekühlt wurden

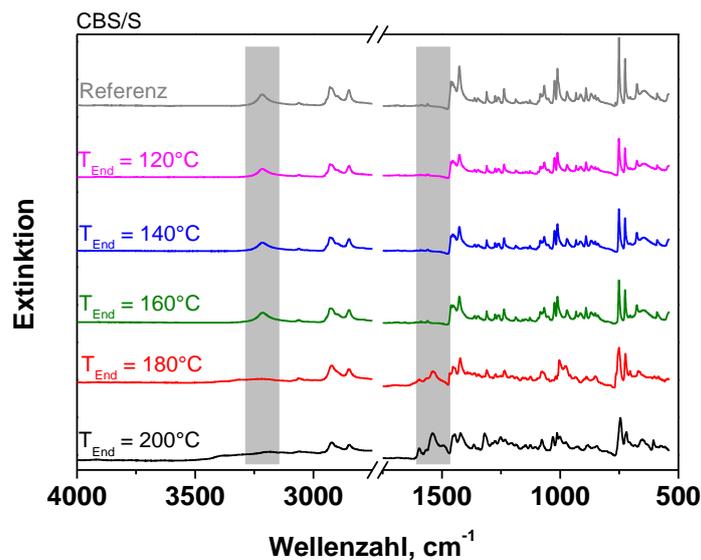
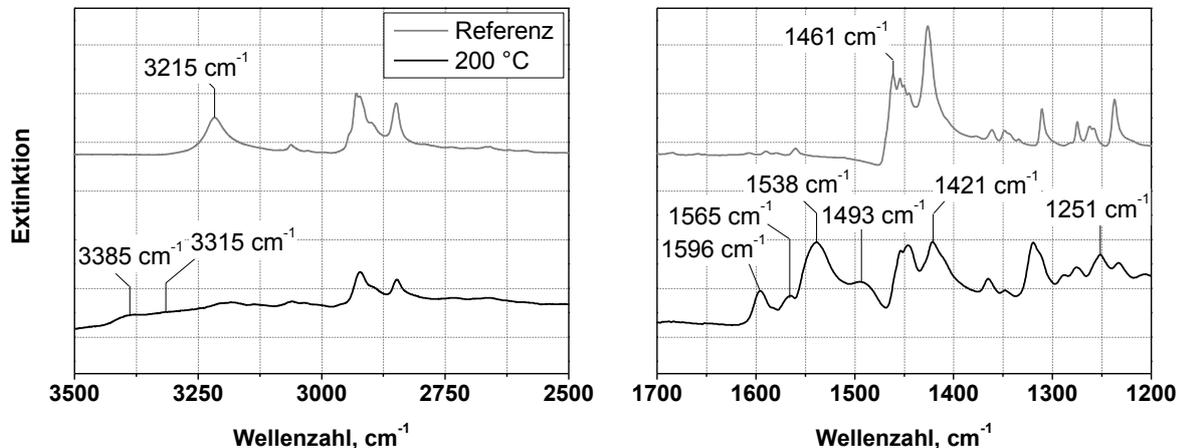


Abbildung 6-10: IR-Spektren der CBS/S-Proben im Verhältnis 1,5/1,4, die in der DSC mit 20 K/min bis auf 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C geheizt und im Anschluss mit 50 K/min abgekühlt wurden (Referenz: CBS bei Raumtemperatur)

Für die Endtemperaturen 120 °C, 140 °C und 160 °C sind die Spektren CBS/S (1,5/1,4)-Proben nahezu identisch und zeigen keine Veränderung im Vergleich zum Referenzspektrum. Erst bei Temperaturen oberhalb von 160 °C sind signifikante Veränderungen der Spektren zu verzeichnen, die auf eine Abbaureaktion von CBS zurück zu führen sind. Dass die Spektren der CBS/S (1,5/1,4)-Proben, die bis 180 °C bzw. 200 °C temperiert wurden, nicht identisch sind,

spiegelt die Tatsache wider, dass die Bildung von 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) bei der thermisch induzierten Spaltung von CBS, sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Schwefel, über diverse Zwischenprodukte erfolgt [30, 32]. In Abbildung 6-11 ist das IR-Spektrum (Ausschnitte) der CBS/S (1,5/1,4)-Probe, die mit 20 K/min bis auf 200 °C geheizt wurde, dem Referenzspektrum, CBS bei Raumtemperatur, gegenübergestellt. Dargestellt sind die Wellenlängenbereiche 3500 cm<sup>-1</sup> bis 2500 cm<sup>-1</sup> sowie 1700 cm<sup>-1</sup> bis 1200 cm<sup>-1</sup>. Der Vergleich der Spektren zeigt eine deutliche Abnahme der Bande der NH-Streckschwingung sekundärer Amine bei 3215 cm<sup>-1</sup>. Parallel nehmen die Banden bei 3385 cm<sup>-1</sup>, 3315 cm<sup>-1</sup> und 1595 cm<sup>-1</sup> zu. Die beiden ersten entsprechen der asymmetrischen und symmetrischen NH<sub>2</sub>-Streckschwingung. Letztere ist eine NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung. Diese Veränderungen deuten auf eine Abspaltung des Cyclohexylamins hin. Ebenso auffällig ist die Entstehung der Banden bei 1565 cm<sup>-1</sup> und 1538 cm<sup>-1</sup>. Nach [30] können diese Schwingungen der asymmetrischen und symmetrischen NH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung zugeordnet und als Indiz für die Bildung des Cyclohexylaminsalzes des MBTs bewertet werden. Die Bande bei 1493 cm<sup>-1</sup> kann nach Rai et al. [96] unter Berücksichtigung der Banden 1421 cm<sup>-1</sup> und 1251 cm<sup>-1</sup> der Schwingung der C-N-H-Gruppe zugeordnet werden, die sich aus der Deformationsschwingung der NH-Gruppe und Streckschwingung der CN-Gruppe zusammensetzt. Die Bande bei 1461 cm<sup>-1</sup> kann nach Günzler und Böck [97] der Scherschwingung einer CH<sub>2</sub>-Gruppe zugeordnet werden. Die Abnahme der Bande resultiert aus der Abspaltung und partiellen Verdampfung von Cyclohexylamin.



**Abbildung 6-11:** IR-Spektren (Ausschnitte) der CBS/S-Proben im Verhältnis 1,5/1,4, die in der DSC mit 20 K/min bis auf 200 °C geheizt wurden, sowie der Referenz (CBS bei Raumtemperatur)

In Abbildung 6-12 ist das Thermogramm der Chemikalienkombination CBS/S/ZnO/StA (1,5/1,4/1/2,5) dargestellt. Das Verhältnis von CBS, Schwefel, Zinkoxid und Stearinsäure entspricht der Standardrezeptur. Im DSC-Heizlauf sind zwei endotherme Peaks bei 68 °C und 111 °C zu erkennen, die dem Schmelzen von Stearinsäure bzw. CBS zugeordnet werden. Die breite endotherme Reaktion unterhalb von 100 °C resultiert aus der Überlagerung zweier

thermischer Ereignisse: dem Schmelzen des gebildeten Zinkstearats und dem Schmelzen des Schwefels. Stearinsäure und Zinkoxid können unmittelbar nach dem Schmelzen der Stearinsäure zu Zinkstearat reagieren [32, 43]. Die Zugabe der Aktivatoren, Zinkoxid und Stearinsäure führt im Vergleich zum System CBS/Schwefel zu einer Reduzierung des Onsets der CBS-Spaltungsreaktion um 4 K. Der Onset liegt bei 181 °C.

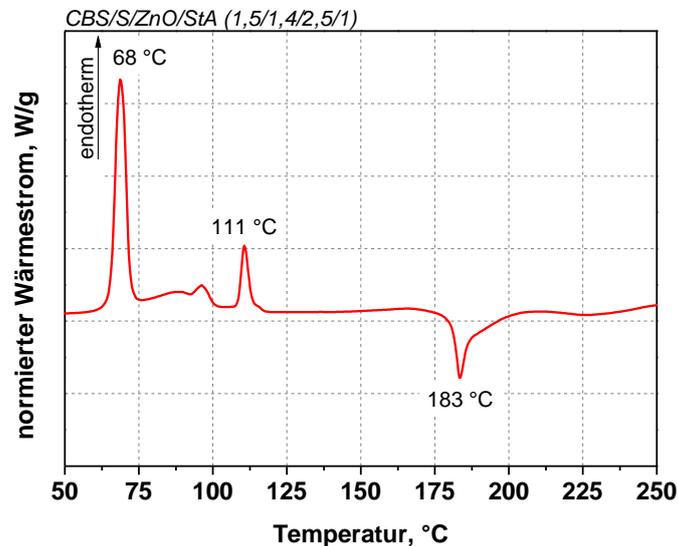
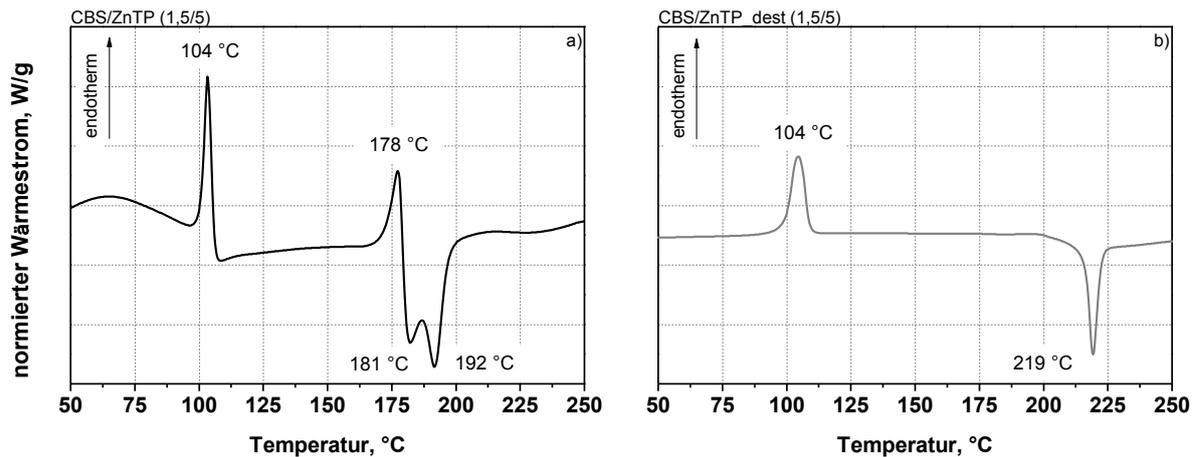


Abbildung 6-12: Erster DSC-Heizlauf von CBS/S/ZnO/StA im Verhältnis 1,5/1,4/2,5/1 (20 K/min, N<sub>2</sub>)

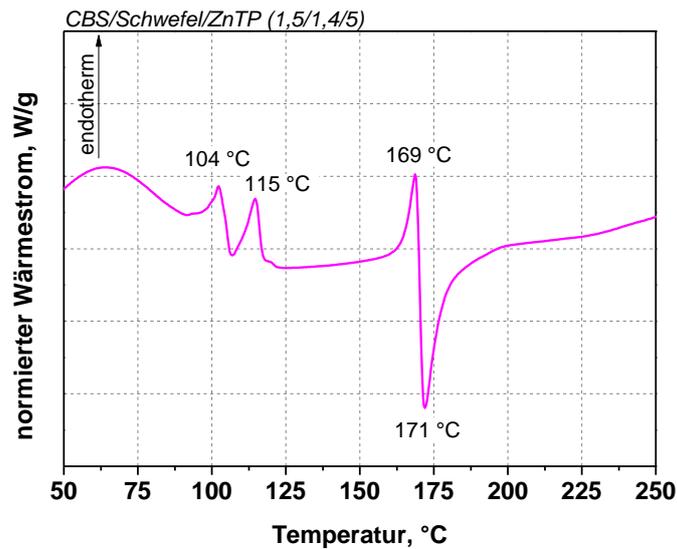
In Abbildung 6-13 sind jeweils die ersten DSC-Heizläufe von CBS/ZnTP (1,5/5) und CBS/ZnTP\_dest (1,5/5) einander gegenübergestellt. ZnTP\_dest ist mit destilliertem Wasser gereinigtes ZnTP. Dieser Reinigungsvorgang wurde mit dem Ziel durchgeführt, das Zinkchlorid von der ZnTP-Oberfläche zu entfernen, um den Einfluss des Zinkchloridrückstandes auf den CBS-Abbau besser bewerten zu können. Im DSC-Heizlauf von CBS/ZnTP (1,5/5) äußern sich die Überlagerung der Wasserdesorption von der ZnTP-Oberfläche und das Schmelzen von CBS in einer ausgedehnten endothermen Reaktion bis 110 °C mit einem markanten endothermen Schmelzpeak des CBS bei 104 °C. Im Temperaturbereich von 160 °C bis 220 °C führt die Überlagerung endothermer und exothermer Prozesse zur Ausbildung eines endothermen Peaks bei 178 °C und zweier exothermer Peaks bei 181 °C und 192 °C. Der Onset der Abbaureaktion der Kombination CBS/ZnTP beträgt 172 °C.



**Abbildung 6-13:** Erste DSC-Heizläufe von CBS/ZnTP (a) und CBS/ZnTP\_dest (b) jeweils im Verhältnis 1,5/5 (20 K/min, N<sub>2</sub>)

Im ersten DSC-Heizlauf von CBS/ZnTP\_dest (1,5/5) ist keine ausgedehnte endotherme Reaktion unterhalb 110 °C zu erkennen, was auf das Fehlen des hygroskopisch wirkenden Zinkchlorids zurückzuführen ist. Es ist ein endothermer CBS-Schmelzpeak bei 104 °C zu sehen. Die exotherme Reaktion oberhalb von 200 °C kann der CBS-Spaltungsreaktion zugeordnet werden. Der Onset der CBS-Spaltungsreaktion liegt in Gegenwart von ZnTP\_dest bei 214 °C. Im Gegensatz zu CBS/ZnTP (1,5/5) sind für CBS/ZnTP\_dest (1,5/5) keine Überlagerungen von exothermen und endothermen Reaktionen anhand des Thermogramms nachzuweisen.

Der DSC-Heizlauf der Chemikalienkombination CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5) ist in Abbildung 6-14 dargestellt. Das Thermogramm ist unterhalb von 120 °C durch eine ausgedehnte endotherme Reaktion gekennzeichnet, die von zwei endothermen Peaks bei 104 °C und 115 °C überlagert wird. Die über einen breiten Temperaturbereich ausgedehnte endotherme Reaktion kann auf die Desorption von Wasser von der ZnTP-Oberfläche zurückgeführt werden. Die Peaks bei 104 °C und 115 °C werden dem Schmelzen von Schwefel und CBS zugeordnet. Im Temperaturbereich von 150 °C bis 205 °C führt die Überlagerung exothermer und endothermer Reaktionen zu den Peaks bei 169 °C und 171 °C. Die Onset-Temperatur des CBS-Abbaus beträgt 164 °C. Als mögliche Ursache für die Überlagerung von endothermen und exothermen Prozessen beim Beschleunigerabbau wird in [30] das Verdampfen von flüchtigen Bestandteilen diskutiert. So wurde in [30] gezeigt, dass der Abbau des N-tert-Butylbenzothiazol-2-sulfenamid (TBBS) im Vergleich zu CBS endotherm abläuft. Als Ursache wurden die Abspaltung und das Verdampfen des Amin-Fragments vermutet.



**Abbildung 6-14:** Erster DSC-Heizlauf von CBS/Schwefel/ZnTP im Verhältnis 1,5/1,4/5 (20 K/min, N<sub>2</sub>)

Die Aussagen hinsichtlich des CBS-Abbaus in Gegenwart von Schwefel und ZnTP wurde mittels infrarotspektroskopischer Untersuchung überprüft. CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5)-Proben wurden in der DSC mit 20 K/min auf 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C erhitzt und mit 50 K/min abgekühlt. Die temperierten Proben wurden anschließend infrarotspektroskopisch charakterisiert. In Abbildung 6-15 sind die FTIR-Spektren der CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5)-Proben in Abhängigkeit von der Endtemperatur dargestellt. Der Bereich unterhalb 1250 cm<sup>-1</sup> kann aufgrund der starken Absorption der ZnTP-Matrix nicht zur Bewertung des Reaktionsverhaltens herangezogen werden. Für die CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5)-Proben, die bis 120 °C und 140 °C geheizt wurden, ist jeweils ein ausgedehnter Absorptionsbereich unterhalb von 3660 cm<sup>-1</sup> mit einem markanten Peak für die OH-Valenzschwingung bei ca. 3475 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die auf das Vorhandensein von gebundenem Wasser schließen lässt. Es konnte bereits im Abschnitt 6.1 gezeigt werden, dass auf der ZnTP-Oberfläche das hygroskopisch wirkende Zinkchlorid vorhanden ist. Des Weiteren sind im Vergleich zu den IR-Spektren der CBS/S (1,5/1,4)-Proben neben dem Peak bei 3217cm<sup>-1</sup>, der der NH-Streckschwingung sekundärer Amine zugeordnet wurde, zwei weitere Peaks bei 3266 cm<sup>-1</sup> und 3282 cm<sup>-1</sup> zu sehen, die auf Wechselwirkungen zwischen dem CBS und dem ZnTP schließen lassen. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Peaks ab. Unter Berücksichtigung der spektralen Veränderung aufgrund der Wasserdesorption, kann anhand der dargestellten Temperaturreihe festgestellt werden, dass für die CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5)-Proben bereits oberhalb von 140 °C deutliche Veränderungen in den IR-Spektren festzustellen sind, die der Spaltungsreaktion von CBS zugeordnet werden kann. Als charakteristische Wellenzahlenbereiche sind, wie bereits am Beispiel CBS/S (1,5/1,4) gezeigt wurde, die Bereiche zwischen 1634 cm<sup>-1</sup> bis 1460 cm<sup>-1</sup> und oberhalb von 3150 cm<sup>-1</sup> zu nennen.

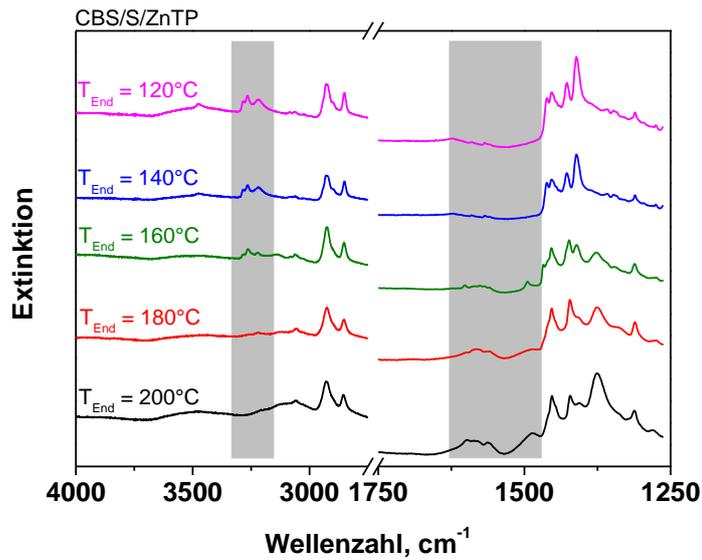


Abbildung 6-15: IR-Spektren der CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5)-Proben, die in der DSC mit 20 K/min bis auf 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C geheizt und im Anschluss mit 50 K/min abgekühlt wurden

Der DSC-Heizlauf der Chemikalienkombination von CBS mit unmodifiziertem Trovopowder, CBS/TP (1,5/5), ist in Abbildung 6-16 dargestellt. Der endotherme Peak bei 103 °C wird dem Schmelzen von CBS und der exotherme Peak bei 246 °C der CBS-Abbaureaktion zugeordnet. Mit TP konnte keine Reduzierung des Onsets der CBS-Spaltungsreaktion festgestellt werden.

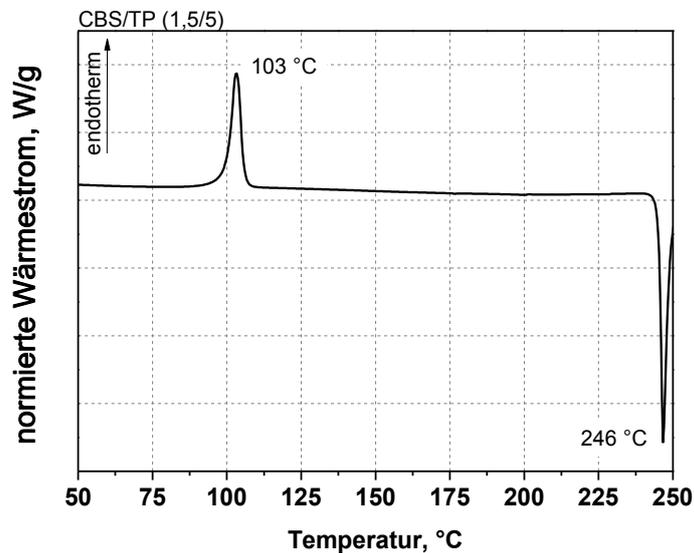
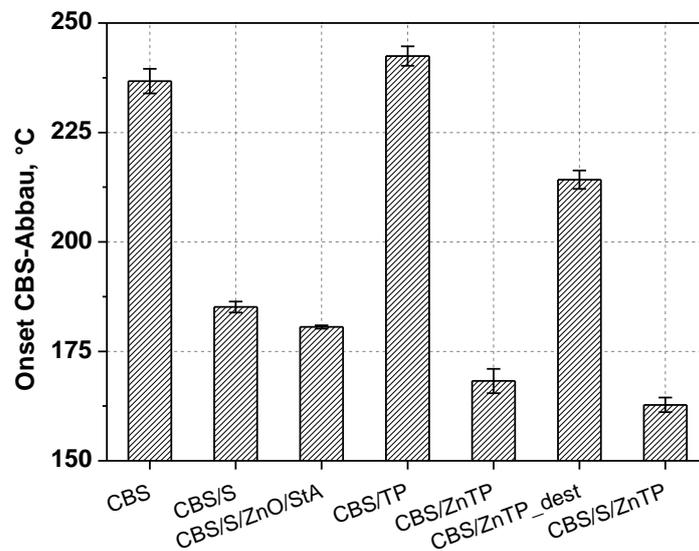


Abbildung 6-16: Erster DSC-Heizlauf für CBS/TP im Verhältnis 1,5/5 (20 K/min,  $\text{N}_2$ )

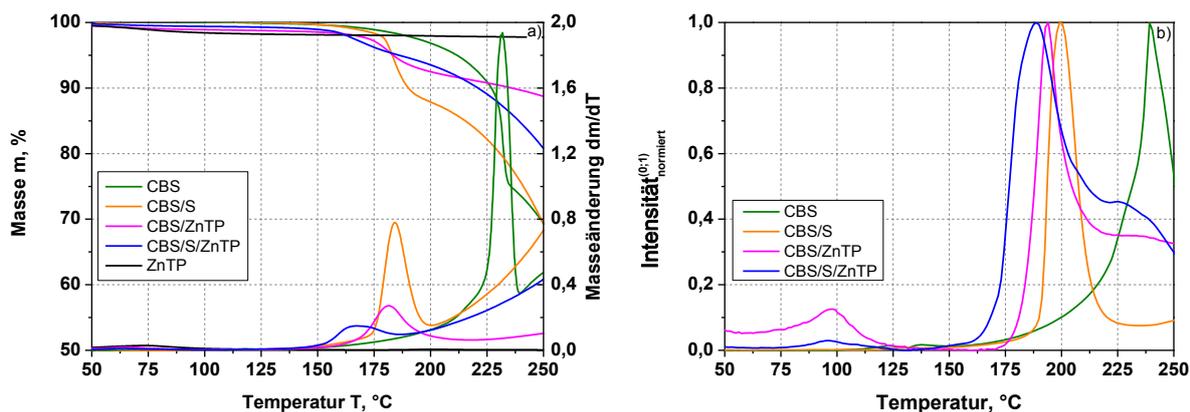
Zur besseren Vergleichbarkeit der Einflüsse von Zinkoxid, Stearinsäure, Schwefel, TP und ZnTP auf den CBS-Abbau wurden die Onset-Temperaturen aus den DSC-Versuchen in Abbildung 6-17 in Abhängigkeit von den Chemikalienkombinationen zusammengefasst.



**Abbildung 6-17: Onset-Temperaturen der CBS-Zersetzung in Abhängigkeit von der Chemikalienkombination**

Es wird deutlich, dass die Zugabe von Schwefel eine signifikante Reduzierung der Onset-Temperatur um 50 K im Vergleich zu reinen CBS bewirkt. Diese Verschiebung in Gegenwart von Schwefel wurde bereits in [28, 29, 31] und [32] beschrieben. Gradwell und McGill [30, 32] konnten mit ihren Arbeiten zeigen, dass Schwefel die CBS-Abbaureaktion katalysiert. Die Reaktionsprodukte des CBS-Abbaus sind in Abwesenheit und in Gegenwart von Schwefel gleich [30, 32]. Der Vergleich zwischen der Wirkung der Aktivoren und ZnTP zeigt, dass mittels ZnTP eine deutlich stärkere Abnahme des Onsets der CBS-Spaltungsreaktion erreicht werden kann, als durch den Einsatz von Stearinsäure und Zinkoxid. Mit ZnTP\_dest konnte ebenfalls eine signifikante Reduzierung des Onsets um 20 K erreicht werden. Mit unmodifiziertem Trovopowder (TP) konnte keine Reduzierung des Onsets der CBS-Spaltungsreaktion festgestellt werden.

TGA-IR- und GC/MS-Messungen zeigen, welche Bestandteile bei der Spaltungsreaktion von CBS in die Gasphase übergehen. In Abbildung 6-18 sind die Masse, die Masseänderung und die integrale Bandenintensität aus der TGA-IR Messungen für CBS, CBS/S (1,5/1,4), CBS/ZnTP (1,5/5) und CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5) dargestellt.



**Abbildung 6-18:** TGA-IR: (a) Masse und Masseänderung in Abhängigkeit von der Temperatur; (b) Infrarotspektroskopische Auswertung der Gasphase; normierte integrale Bandenintensität ( $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $570\text{ cm}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur

Es ist offensichtlich, dass die Spaltungsreaktion von CBS mit einem deutlichen Masseverlust einhergeht. Des Weiteren zeigen die Daten, dass der thermisch induziert Abbau von CBS durch Schwefel und ZnTP zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den bereits diskutierten DSC- und FTIR-Resultaten. Die integrale Bandenintensität von CBS durchläuft bei etwa  $230\text{ °C}$  ein Maximum. Beim thermischen Abbau von CBS entstehen Spaltprodukte, die zum Teil in die Gasphase übergehen. Die integrale Bandenintensität spiegelt die Konzentration der in der Gasphase befindlichen Reaktionsprodukte wider. In Gegenwart von Schwefel und ZnTP wird das Maximum der integralen Bandenintensität zu tieferen Temperaturen verschoben. Für CBS/ZnTP (1,5/5) und CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5) kann bei etwa  $100\text{ °C}$  ein zusätzliches lokales Maximum detektiert werden, welches auf die Desorption von Wasser von der ZnTP-Oberfläche zurückzuführen ist. Die infrarotspektroskopische Analyse der Gasphase ergibt, dass beim Abbau von CBS sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Schwefel und ZnTP zunächst Cyclohexylamin und Ammoniak in die Gasphase übergehen. Anhand der IR-Spektren kann die relative Konzentration von Cyclohexylamin und Ammoniak in der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Zeit für CBS, CBS/S (1,5/1,4), CBS/ZnTP (1,5/5) sowie CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5) bestimmt werden. Die Vorgehensweise wird am Beispiel CBS näher erläutert. In Abbildung 6-19 ist die Temperaturreihe der IR-Spektren der Gasphase für den thermischen Abbau von CBS dargestellt.

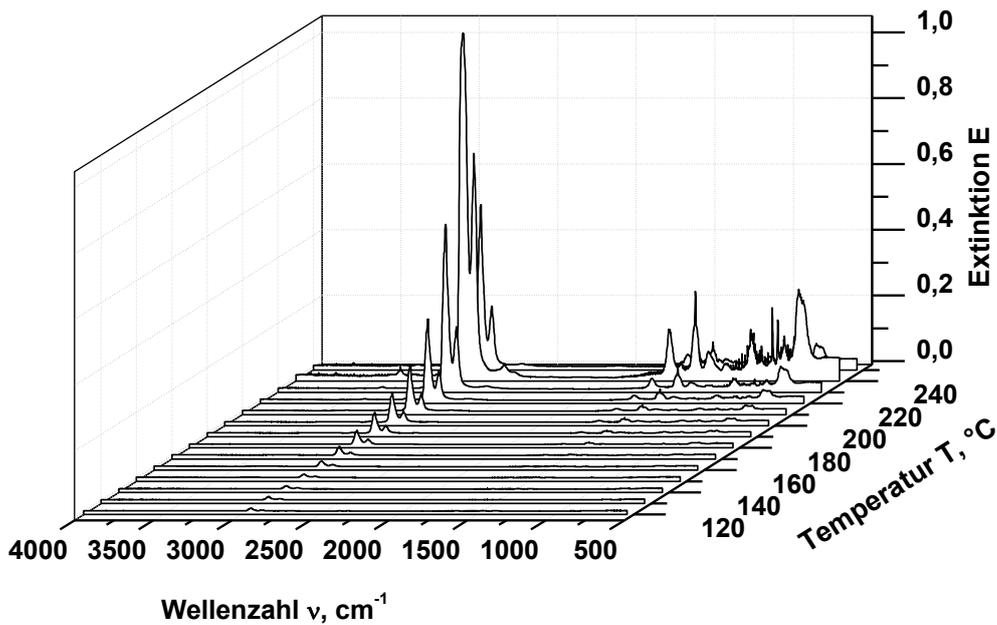


Abbildung 6-19: Temperaturreihe der IR-Spektren der Gasphase für den CBS-Abbau

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Zusammensetzung der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur ändert. Es zeigt sich, dass zunächst Cyclohexylamin und Ammoniak frei werden. Mit weiter steigender Temperatur sind im IR-Spektrum der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur eine Vielzahl IR-Banden zu erkennen, die nicht allein auf die Abspaltung von Cyclohexylamin und Ammoniak zurückzuführen sind. Anhand von GC/MS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass neben Ammoniak und Cyclohexylamin auch Schwefelwasserstoff frei wird. Mit steigender Temperatur konnten sowohl Fragmente von CBS als auch Rekombination von CBS-Fragmenten in die Gasphase nachgewiesen werden. Die GC/MS-Spektren sind in Abbildung 6-20 dargestellt.

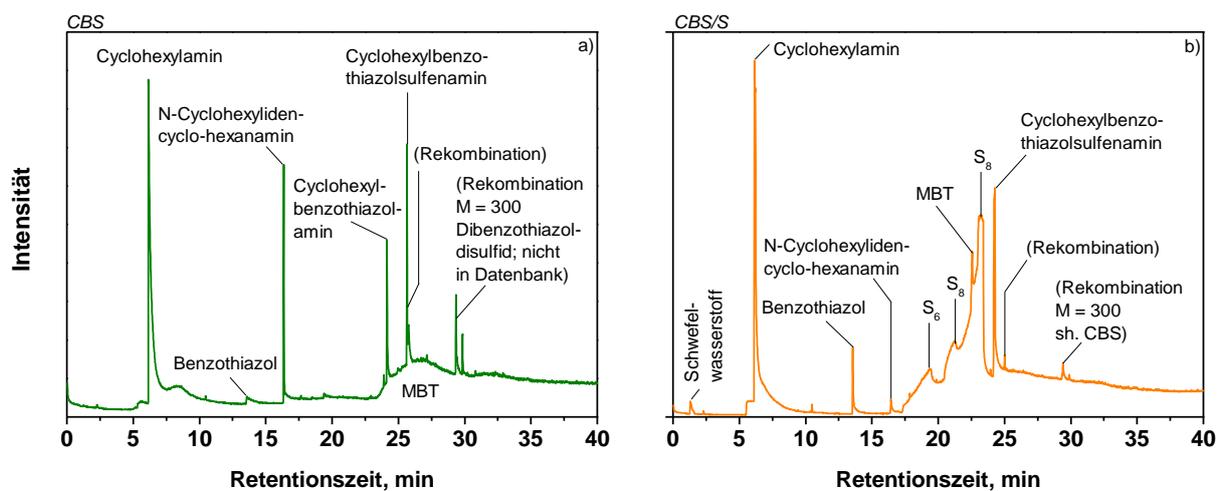
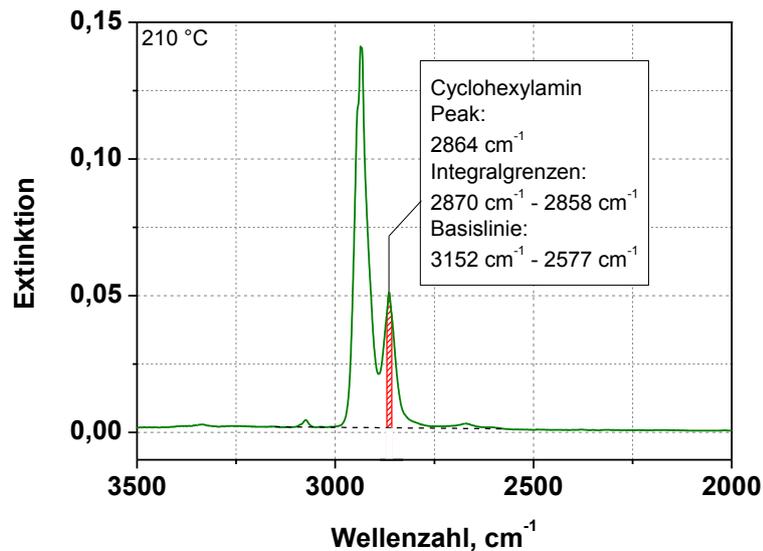


Abbildung 6-20: GC/MS-Spektren der Spaltungsreaktion von CBS (a) und CBS/S (b) unter inerter Atmosphäre ( $N_2$ )

In Abbildung 6-21 ist schematisch die Spektrenauswertung zur Bestimmung der Cyclohexylamin-Konzentration in der Gasphase dargestellt. Zu sehen ist das IR-Spektrum (Ausschnitt) der Gasphase für CBS bei 210 °C ( $t = 11,6$  min). Zur Bestimmung der Cyclohexylamin-Konzentration wird die Bande  $2864\text{ cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwingung) verwendet. Die Auswertung erfolgt in den Integrationsgrenzen von  $2870\text{ cm}^{-1}$  bis  $2858\text{ cm}^{-1}$ . Die Basislinie wurde zwischen den Wellenzahlen  $3152\text{ cm}^{-1}$  und  $2577\text{ cm}^{-1}$  gezogen. Die so in Abhängigkeit von Temperatur bzw. Zeit bestimmten Flächen stellen ein Maß für die Cyclohexylamin-Konzentration in der Gasphase dar.



**Abbildung 6-21:** Schematische Darstellung der Spektrenauswertung zur Bestimmung der Cyclohexylamin-Konzentration am Beispiel des IR-Spektrums (Ausschnitt) der Gasphase für CBS bei 210 °C bzw. 11,6 min

In Abbildung 6-22 ist die Cyclohexylamin-Freisetzung in Abhängigkeit von der Zeit für CBS, CBS/S (1,5/1,4), CBS/ZnTP (1,5/5) und CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5) dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Cyclohexylamin-Freisetzung auf die CBS-Einwaage normiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Freisetzung von Cyclohexylamin von der Chemikalienkombination abhängig ist. Eine Besonderheit zeigt sich bei der Chemikalienkombination CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5). Diese durchläuft zwei lokale Maxima, was darauf hindeutet, dass nur ein Teil des CBS in Gegenwart von ZnTP und Schwefel bei niedrigeren Temperaturen reagiert. Analog zu dem für Cyclohexylamin beschriebenen Verfahren wurde die Konzentration von Ammoniak in der Gasphase bestimmt. Zur Bestimmung der Ammoniak-Konzentration wird die Bande  $966\text{ cm}^{-1}$  (NH-Deformationsschwingung), verwendet. Die Auswertung erfolgt in den Integrationsgrenzen von  $969\text{ cm}^{-1}$  bis  $963\text{ cm}^{-1}$ . Die Basislinie wurde zwischen den Wellenzahlen  $995\text{ cm}^{-1}$  und  $942\text{ cm}^{-1}$  gezogen. In Abbildung 6-23 ist die Ammoniak-Freisetzung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt. Wie bereits am Beispiel der Cyclohexylamin-Freisetzung diskutiert wurde, ist auch die Ammoniak-Freisetzung

von der Chemikalienkombination abhängig. Mit der Kombination CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5) durchläuft die normierte Ammoniak-Freisetzung zwei lokale Maxima.

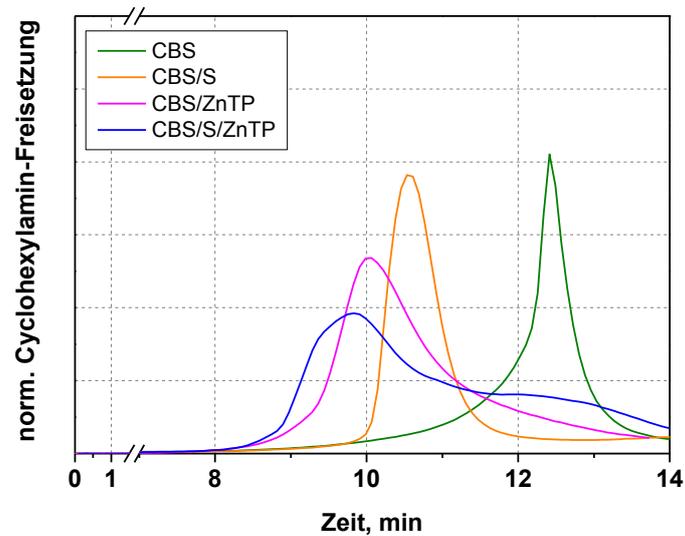


Abbildung 6-22: Cyclohexylamin-Freisetzung in die Gasphase in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für CBS, CBS/S (1,5/1,4), CBS/ZnTP (1,5/5) und CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5) normiert auf die CBS-Einwaage

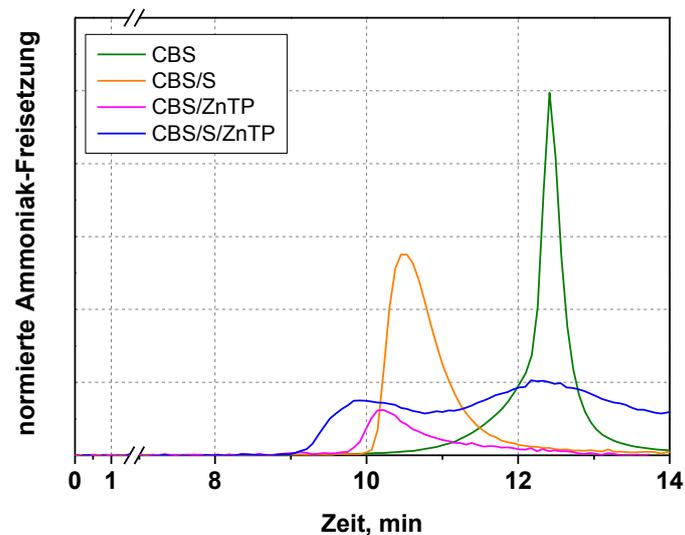


Abbildung 6-23: Ammoniak-Freisetzung in die Gasphase in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für CBS, CBS/S (1,5/1,4), CBS/ZnTP (1,5/5) und CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/5) normiert auf die CBS-Einwaage

In Tabelle 6-1 sind die  $t_{10\%}$ -Zeiten bzw.  $T_{10\%}$ -Temperaturen sowie die relative Cyclohexylamin- bzw. Ammoniak-Freisetzung zusammengefasst.  $t_{10\%}$  bzw.  $T_{10\%}$ , kennzeichnen die Zeiten bzw. Temperaturen an denen eine Cyclohexylamin- bzw. Ammoniakintensität von 10 % erreicht wurde. Die relative Cyclohexylamin- bzw. Ammoniak-Freisetzung beschreibt die

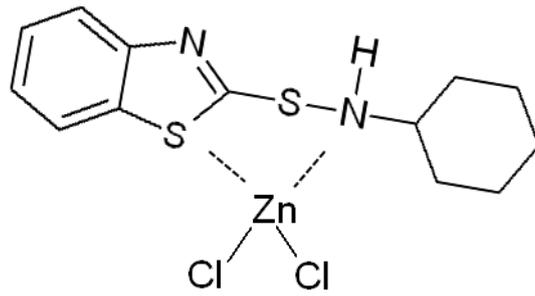
Menge an Cyclohexylamin bzw. Ammoniak, die über den gesamten Messzeitraum in die Gasphase abgegeben wird. Zur Bestimmung der relativen Cyclohexylamin- bzw. Ammoniak-Freisetzung in der Gasphase wurde die Cyclohexylamin- bzw. Ammoniak-Freisetzung in Abhängigkeit von der Zeit integriert. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Cyclohexylamin- und Ammoniak-Freisetzung für reines CBS gleich 100 % gesetzt.

**Tabelle 6-1: Zusammenfassung der  $t_{10\%}$  und  $T_{10\%}$  sowie die der relativen Gasfreisetzung für Cyclohexylamin und Ammoniak**

Probe	Cyclohexylamin			Ammoniak		
	$t_{10\%}$ , min	$T_{10\%}$ , °C	Rel. Freisetzung* in die Gasphase, %	$t_{10\%}$ , min	$T_{10\%}$ , °C	Rel. Freisetzung* in die Gasphase, %
CBS	11,0	203	100	11,6	214	100
CBS/S	10,0	177	101	10,1	179	91
CBS/ZnTP	8,9	166	131	9,7	180	27
CBS/S/ZnTP	8,6	155	141	9,2	166	130

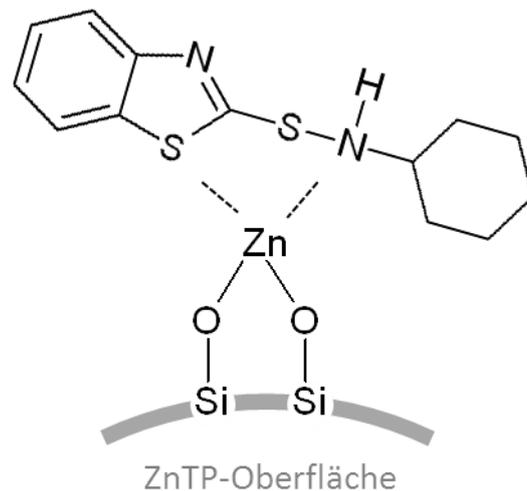
\*Berechnet über den Messzeitraum 0 min bis 14 min

Aus Tabelle 6-1 geht hervor, dass zunächst Cyclohexylamin und erst bei höheren Temperaturen Ammoniak in die Gasphase übergehen. Die Kombination von CBS mit Schwefel und/oder ZnTP führt zu einer Verschiebung der Cyclohexylamin- bzw. Ammoniak-Freisetzung zu niedrigeren Temperaturen. Sowohl in Gegenwart von Schwefel als auch von ZnTP nimmt die relative Ammoniak-Freisetzung im Vergleich zu reinem CBS ab. Dahingegen führt die Kombination CBS/S/ZnTP zu einem deutlichen Anstieg der relativen Ammoniak-Freisetzung. Ein anderer Trend ist für die relative Cyclohexylamin-Freisetzung zu beobachten. Die Zugabe von Schwefel zu CBS hat keinen Einfluss auf die relative Cyclohexylamin-Freisetzung. Die Kombination von CBS bzw. CBS/S mit ZnTP führt zu einer deutlichen Zunahme der relativen Cyclohexylamin-Freisetzung. Zwischen dem ZnTP und den Reaktionsprodukten, die beim CBS-Abbau entstehen, können Wechselwirkungen auftreten, die nicht nur den vorzeitigen Abbau von CBS sondern auch die Abgabe von Cyclohexylamin in die Gasphase begünstigen. Aus [98] ist bekannt, dass MBT mit Zinkchlorid Komplexe bilden können. MBT ist ein Reaktionsprodukt aus der Abbaureaktion von CBS. Insofern das MBT mit dem auf der ZnTP-Oberfläche befindlichen Zinkchlorid in Wechselwirkung tritt, steht dieses nicht für die von Gradwell und McGill [30] postulierte Salzbildung aus MBT und Cyclohexylamin zur Verfügung. Das ungebundene Cyclohexylamin kann in die Gasphase übergehen. Folglich wird in Gegenwart von ZnTP mehr Cyclohexylamin in die Gasphase freigesetzt. In [98] wird beschrieben, dass das Zinkchlorid über das Stickstoffatom mit MBT und auch MBTS in Wechselwirkung tritt. CBS besitzt ähnliche Struktureinheiten, so dass CBS mit Zinkchlorid in Wechselwirkung treten und ebenfalls Komplexe bilden kann, aufgrund dessen die Spaltungsreaktion des CBS begünstigt ist [35, 99]. Komplexe aus CBS und Zinkverbindungen sind reaktiver als reines CBS [35]. In Abbildung 6-24 ist ein Komplex aus Zinkchlorid und CBS schematisch dargestellt.



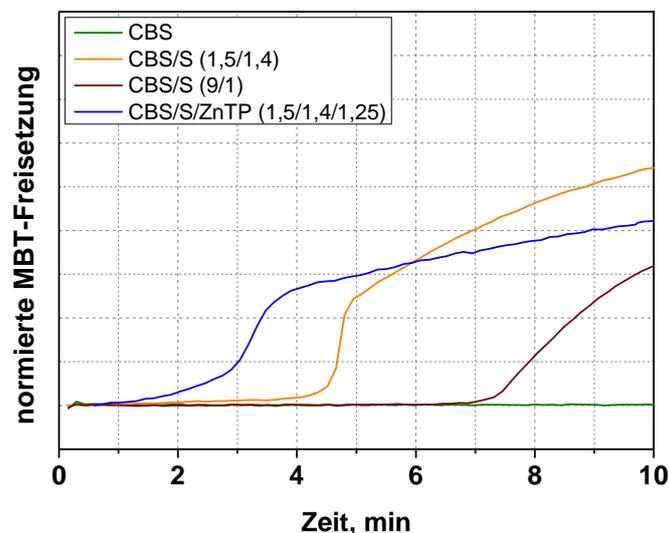
**Abbildung 6-24:** Schematische Darstellung der Komplexbildung zwischen Zinchlorid und CBS in Anlehnung an [35]

Aus den oben diskutierten DSC-Ergebnissen geht hervor, dass auch mit ZnTP\_dest (Abbildung 6-13) eine Reduzierung der Onset-Zersetzungstemperatur des CBS-Abbaus erfolgt. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass auch das nach [93] an die Silanolgruppen gebundene Zink mit dem CBS in Wechselwirkung tritt und infolge dessen der CBS-Abbau zu niedrigeren Reaktionstemperaturen verschoben wird. In Abbildung 6-25 ist die Interaktion zwischen dem an die Silanolgruppen gebundenen Zink und dem CBS schematisch dargestellt. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die endotherme Reaktion beim CBS-Abbau in Gegenwart von ZnTP auf die Abspaltung und das Verdampfen von Cyclohexylamin zurückzuführen ist.



**Abbildung 6-25:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen dem an die Silanolgruppen gebundenen Zink auf der ZnTP-Oberfläche und CBS in Anlehnung an [35]

Neben der infrarotspektroskopischen Charakterisierung der DSC-Proben und der Gasphase wurde mittels Infrarotspektroskopie das Reaktionsverhalten der Vernetzungschemikalien online unter isothermen Bedingungen charakterisiert. Hierzu wurden die zu untersuchenden Chemikalien auf eine temperierbare ATR-Zelle aufgebracht und die IR-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit bzw. Temperatur aufgezeichnet. In Abbildung 6-26 sind die Gram-Schmidt-Darstellungen der CBS-, CBS/S (1,5/1,4)- und CBS/S/ZnTP (1,5/1,4/1,25)-Proben bei 160° C zu sehen. Es wurde die integrale Bandenintensität im Wellenzahlenbereich 1634 cm<sup>-1</sup> bis 1470 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Wie bereits diskutiert, sind Änderungen in diesem Bereich charakteristisch für die Reaktion von CBS. Der Wellenzahlenbereich 1634 cm<sup>-1</sup> bis 1470 cm<sup>-1</sup> korreliert mit der MBT-Bildung aus CBS. Anhand der Abbildung 6-26 ist deutlich zu erkennen, dass CBS bei 160 °C Zellentemperatur im untersuchten Zeitfenster von 10 min stabil ist. Es sind keine Veränderung der integralen Fläche in Abhängigkeit von der Zeit zu erkennen. Für die CBS/S (1,5/1,4)-Probe ist nach ca. 4 min eine deutliche Zunahme der Intensitäten zu verzeichnen, die auf die Spaltungsreaktion von CBS zurückzuführen ist.



**Abbildung 6-26:** Normierte MBT-Freisetzung als Funktion der Zeit bei 160°C ATR-Zellentemperatur für CBS, CBS/S und CBS/S/ZnTP (auf CBS-Einwaage normiert)

Des Weiteren geht aus der Abbildung 6-26 hervor, dass für die CBS/S (9/1)-Probe erst nach ca. 6,5 min eine signifikante Zunahme der integralen Fläche in Abhängigkeit von der Zeit zu verzeichnen ist. Das bedeutet, dass der bereits in der Literatur [32] beschriebene katalytische Effekt von Schwefel auf die Spaltungsreaktion von CBS signifikant vom Schwefelgehalt abhängt. In Gegenwart von Schwefel und ZnTP kann bereits nach 2 min eine deutliche Zunahme der MBT-Freisetzung registriert werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den zuvor diskutierten Resultaten.

### **6.3 Bewertung des thermischen Verhaltens von Borosilikatglas und der Vernetzungschemikalien im Kontext zur Gummierstellung**

Die Gummierstellung umfasst in der Regel folgende Teilschritte: Mischen, Formgebung und Vulkanisation. Bei der Prozessauslegung zur Herstellung von Gummiartikeln muss das thermische Verhalten der Vernetzungschemikalien berücksichtigt werden, um in den einzelnen Prozessschritten vor der Vulkanisation eine vorzeitige Vulkanisation (Anvulkanisation) zu vermeiden. Die Einarbeitung der Vernetzungschemikalien, während des Mischprozesses erfolgt in der Regel bei niedrigen Temperaturen. Ausgehend von Füllgraden zwischen 0,65 und 0,75 und Mischzeiten von maximal 4 min bis 5 min im Laborknetter bzw. 2 min bis 2,5 min im Industrieknetter sollte die Kneteranfangstemperatur bei der Verarbeitung von SSBR und BR üblicherweise bei ca. 50 °C liegen. Die Auswurf- bzw. Batchtemperatur sollte maximal 120 °C, in Ausnahmefällen 130 °C betragen. Ebenso muss der Formgebungsprozess in der Art ausgelegt sein, dass vor dem Einsetzen der Netzwerkbildung der Formgebungsprozess abgeschlossen ist. Für die Gummierstellung sind in erster Linie die Inkubationszeit (Scorchzeit), die Vernetzungsdauer (Vernetzungsgeschwindigkeit) und der Vernetzungsgrad die relevanten Größen. Über die Inkubationszeit können Aussagen über das Anvulkanisationsverhalten und somit über die Prozesssicherheit getroffen werden. Die Inkubationszeit sollte hinreichend lang sein, so dass das Mischen und die Formgebung vor dem Einsetzen der Netzwerkbildung abgeschlossen sind. Unter ökonomischen Gesichtspunkten sollten die Inkubationszeit sowie der sich anschließende Vernetzungsprozess (Vernetzungsdauer) so kurz wie möglich sein, um die Verarbeitungskosten zu minimieren. Der Vernetzungsgrad ist ausschlaggebend für das Eigenschaftsprofil des hergestellten Gummiprodukts. Anhand der durchgeführten Charakterisierung des Reaktionsverhaltens der Vernetzungschemikalien mit und ohne TP bzw. ZnTP (siehe Kapitel 6.2) können unter der Annahme, dass die Inkubationszeit unter anderem vom Onset der CBS-Spaltungsreaktion abhängt, Aussagen hinsichtlich der Inkubationszeit einer Gummimischung getroffen werden. Des Weiteren sind Annahmen bezüglich der Vernetzungsdauer und des Vernetzungsgrades möglich. Im Rahmen der Untersuchungen (siehe Kapitel 6.2) konnte gezeigt werden, dass der Onset der CBS-Spaltung im signifikanten Maße von der Komposition der Vernetzungschemikalien abhängt. Ein steigender Schwefelgehalt bzw. die Kombination von CBS mit ZnTP führen zu einer deutlichen Abnahme der Zeit bis zum Einsetzen der CBS-Spaltung bzw. der Zersetzungstemperatur. Dies würde sich in einer zu verarbeitenden Elastomermischung in einer Reduzierung der Inkubationszeit widerspiegeln und muss im Hinblick auf die Prozesssicherheit berücksichtigt werden. Unter ökonomischen Gesichtspunkten könnte die Verkürzung der Inkubationszeit, insofern die Prozesssicherheit gewährleistet ist, zu Kostenersparnissen führen. Zudem kann über das Schwefel-Beschleuniger-Verhältnis der Vernetzungsgrad und damit das Eigenschaftsprofil des Gummiprodukts beeinflusst werden. Kritisch zu bewerten ist die Komplexbildung zwischen dem auf der ZnTP-Oberfläche befindlichen Zinkchlorid und MBT, ein Reaktionsprodukt der CBS-Abbaureaktion, da diese zu einer Zunahme der Inkubationszeit und einer Abnahme der

Vernetzungsgeschwindigkeit führen könnte. MBT katalysiert die CBS-Spaltungsreaktion [32]. Für TP konnte im Rahmen der Untersuchung kein Einfluss auf das Reaktionsverhalten der Vernetzungschemikalien festgestellt werden, so dass keine Beeinträchtigung des Verarbeitungsverhaltens zu erwarten ist.

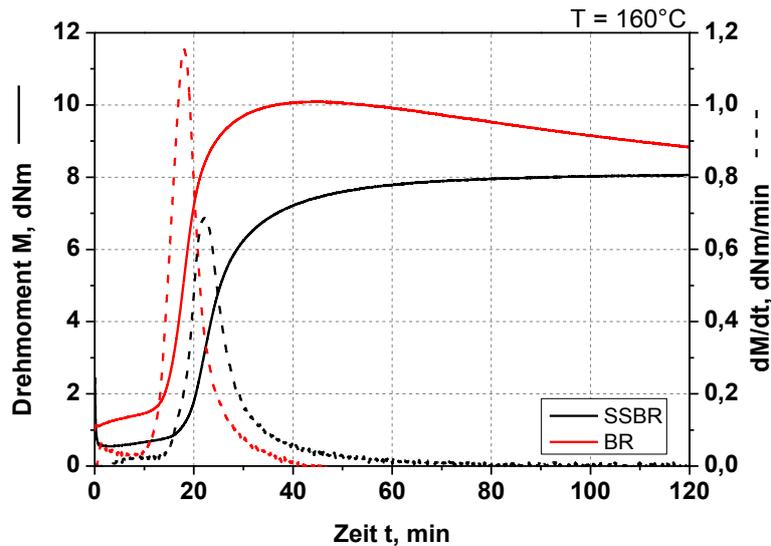
## 6.4 Vulkanisationsverhalten von SSBR/BR-Kompositen

### 6.4.1 Vulkanisationsverhalten von BR- und SSBR-Singlemischungen

Die Kenntnis des Vulkanisationsverhaltens der Singlemischungen ist die Basis für das Verständnis des Vulkanisationsverhaltens der Blends. Das Vulkanisationsverhalten der Singlekautschuke im Hinblick auf den Einfluss von ZnTP bzw. des Aktivatorsystems wurde anhand der in Tabelle 6-2 zusammengestellten Rezepturen untersucht. Die Vernetzungsisothermen und die resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten der SSBR- und BR-Standardmischungen mit Zinkoxid und Stearinsäure sind in Abbildung 6-27 dargestellt. Die SSBR-Standardmischung zeigt eine längere Inkubationsphase, eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit und eine niedrigere Drehmomentdifferenz als die BR-Standardmischung. Die Drehmomentdifferenz kann als Maß für den Vernetzungsgrad herangezogen werden. Das unterschiedliche Vernetzungsverhalten von SSBR und BR ist in erster Linie auf den chemischen Aufbau der Polymere zurückzuführen. Nach [100] werden die Vulkanisationseigenschaften von Polydienen maßgeblich durch den Anteil an 1,4-Polybutadien sowie vom Styrol- und Vinyl-Gehalt bestimmt. Die C<sub>4</sub>-Einheiten von 1,4-Polybutadien besitzen jeweils 4 Allylprotonen, die für Substitutionsreaktionen zur Verfügung stehen. Folglich hat 1,4-Polybutadien eine höhere Reaktionswahrscheinlichkeit als 1,2-Polybutadien, dessen C<sub>4</sub>-Einheiten lediglich 1 Allylproton aufweist. Die Styrol-Einheiten sind als sterische Hinderung zu verstehen. Die Vernetzung benachbarter Butadien-Einheiten wird verzögert bzw. verhindert [100].

Tabelle 6-2: Rezepturen SSBR- und BR-Mischung

Bestandteile [phr]	Mit Aktivatoren (Standard)	Ohne Aktivatoren	ZnTP
SSBR bzw. BR	100		
S	1,4		
CBS	1,5		
StA	1	0	0
ZnO	2,5	0	0
ZnTP	0	0	2,5; 5; 10



**Abbildung 6-27: Vernetzungsisothermen und Reaktionsgeschwindigkeiten von SSBR und BR mit Aktivatoren**

Der Einfluss des Aktivatorsystems auf das Vulkanisationsverhalten von SSBR und BR wird zunächst anhand der Inkubationszeiten diskutiert. Die Inkubationszeiten der SSBR- und BR-Mischungen mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP (ohne Zinkoxid/Stearinsäure) in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur sind in Abbildung 6-28 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Länge der Inkubationsphase von der Matrix, dem gewählten Aktivatorsystem sowie von der Vulkanisationstemperatur abhängt. Für alle untersuchten Mischungen gilt, dass mit steigender Vulkanisationstemperatur die Inkubationszeiten abnehmen. Mit Ausnahme der ZnTP-haltigen Mischungen, weisen die SSBR-Mischungen längere Inkubationszeiten als die BR-Mischungen auf. Für SSBR kann unabhängig von der Vulkanisationstemperatur nur ein geringer Einfluss von Zinkoxid und Stearinsäure auf die Inkubationsphase festgestellt werden. Der Einsatz der Aktivatoren äußert sich in einer geringen Zunahme der Inkubationszeit im Vergleich zum aktivatorfreien System. Der Effekt ist temperaturdeterminiert, das heißt, bei 160 °C konnte eine Zunahme der Inkubationszeit um 4 % festgestellt werden, und bei 190 °C beträgt die Zunahme der Inkubationszeit 14 %; jeweils im Vergleich zum aktivatorfreien System. In BR sind die Unterschiede deutlicher ausgeprägt. Der Einfluss der Aktivatoren ist wie in SSBR temperaturdeterminiert. Allerdings muss der Temperatureinfluss in BR differenziert betrachtet werden. Die BR-Mischungen mit Zinkoxid und Stearinsäure zeigen bei niedrigen Vulkanisationstemperaturen die längste Inkubationszeit. Bei 150 °C ergibt der Vergleich der Inkubationszeiten der BR-Mischung mit Aktivatoren und ohne Aktivatoren für die BR-Mischung mit Aktivatoren eine um 65 % höhere Inkubationszeit. Dahingegen führt der Einsatz von Zinkoxid und Stearinsäure bei hohen Vulkanisationstemperaturen zu einer Verkürzung der Inkubationszeit. Für 190 °C beträgt die Abnahme ca. 18 %. Der Vergleich der aktivatorfreien und ZnTP-haltigen BR-Mischungen zeigt

keinen signifikanten Einfluss von ZnTP auf die Inkubationszeit von BR. In SSBR führt die Substitution von Zinkoxid und Stearinsäure durch ZnTP zu einer deutlichen Abnahme der Inkubationszeit. So kann bei 160 °C eine Reduzierung der Inkubationszeit um ca. 50 % im Vergleich zur Standardmischung und zur aktivatorfreien SSBR-Mischung festgestellt werden.

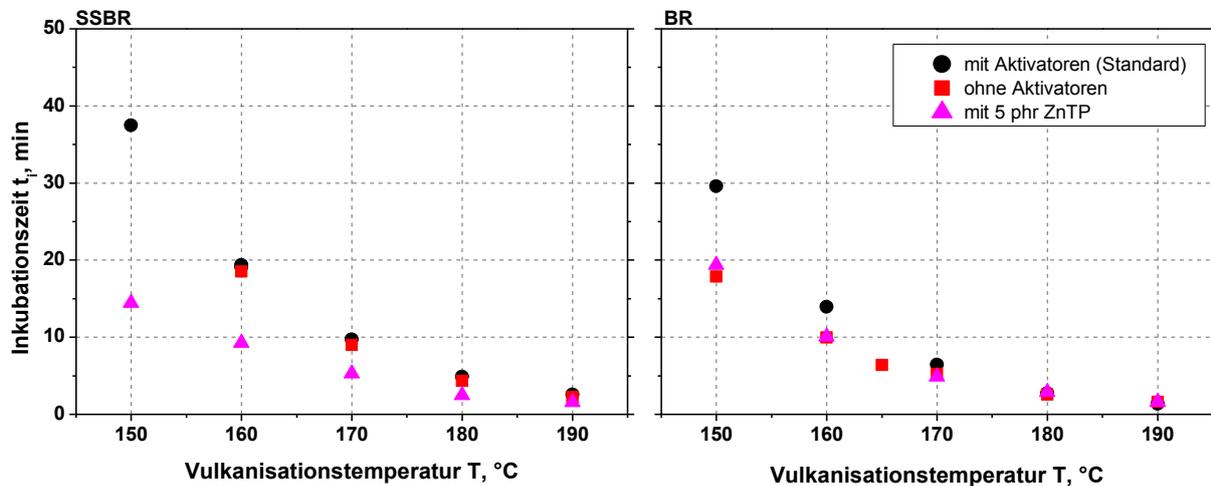


Abbildung 6-28: Inkubationszeit  $t_i$  in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur von SSBR und BR mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP

Auf die Inkubationsphase haben maßgeblich vier Prozesse Einfluss:

- der Zerfall des Beschleunigers
- die Bildung der Schwefelübertragungskomplexe
- die Formierung der Kautschuk-Beschleuniger-Zwischenprodukte
- die Ausbildung erster Vernetzungsstellen

Der Einsatz von Zinkoxid und Stearinsäure beeinflusst die Bildung des Schwefelübertragungskomplexes [37], unabhängig von dessen Natur. Der Zerfall von CBS liefert die für die Bildung des Schwefelübertragungskomplexes notwendigen Edukte. Anhand von DSC-Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass der Einsatz von Zinkoxid und Stearinsäure lediglich einen marginalen Einfluss auf den Onset der CBS-Zersetzung hat (siehe Kapitel 6.2), obwohl nach Coran [35] der Einsatz von Zinkoxid und Stearinsäure zu einer Beschleunigung der Schwefelübertragungskomplexbildung führen und somit die Inkubationszeit verkürzen sollte. Gradwell und McGill [32] haben anhand von DSC-Untersuchungen keinen Einfluss von Zinkoxid und Stearinsäure auf das Zersetzungsverhalten von CBS gefunden und es konnten keine Hinweise auf das Vorhandensein von Zink-Beschleuniger-Komplexen nachgewiesen werden [32]. Dementsprechend kann geschlossen werden, dass im vorliegenden Fall der Zerfall von CBS nicht die inkubationszeitregulierende Größe ist. In Anlehnung an den von Coran [35] postulierten Reaktionsmechanismus kann in SSBR und BR die

Komplexbildung zwischen Zinkionen und Kautschuk-Beschleuniger-Zwischenprodukt und die daraus resultierende Verzögerung in der Netzstellenbildung als Erklärung für die Inkubationszeitverlängerung in Gegenwart von Zinkoxid und Stearinsäure herangezogen werden. Ein anderes Bild ergibt sich für ZnTP. Anhand von DSC- und FTIR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass in Gegenwart von ZnTP der Onset der CBS-Zersetzung als Funktion der Temperatur und der Zeit deutlich herabgesetzt werden konnten. Es ist anzunehmen, dass in den ZnTP-Mischungen dies der inkubationszeitbestimmende Prozess ist. Auf Basis vergleichender DSC-Untersuchungen an CBS/ZnTP und CBS/TP (Vgl. Kapitel 6.1) wird geschlossen, dass der Einfluss auf die Inkubationszeit nicht durch die Basizität der Borosilikatglasmatrix hervorgerufen wird, sondern von der Modifizierung der TP-Oberfläche herrührt. Dass der Einfluss der Aktivatoren in SSBR und BR unterschiedlich stark ausgeprägt ist, kann über die unterschiedliche Reaktivität bzw. die zur Vernetzungsreaktion zur Verfügung stehenden Allyl-Protonen erklärt werden.

Zur differenzierten Beschreibung des Vernetzungsverhaltens werden die folgenden charakteristischen Zeiten  $t_{90i}$ -,  $t_{vmaxi}$ - und  $t_{90vmax}$ -Zeiten sowie die maximale Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{max}$  herangezogen.

- $t_{90i} = t_{90} - t_i$ : Maß für die Dauer der Vernetzungsreaktion.
- $t_{vmaxi} = t_{vmax} - t_i$ : Dauer bis zum Erreichen des Reaktionsmaximums.
- $t_{90vmax} = t_{90} - t_{vmax}$ : Beschreibt das Abklingverhalten der Vernetzungsreaktion nach Überschreiten des Reaktionsmaximums.

Der Vorteil der Diskussion der  $t_{90i}$ -,  $t_{vmaxi}$ - und  $t_{90vmax}$ -Zeiten gegenüber der  $t_{90}$ -Zeit liegt darin, dass ausschließlich die für die Vernetzung benötigte Zeit betrachtet wird und somit die Einflüsse der Aktivatoren und des ZnTPs auf die Inkubations- und Vernetzungsphase differenziert diskutiert werden können. Die Zeitintervalle sind anhand einer typischen Vernetzungsisotherme und resultierenden Reaktionsgeschwindigkeit in Abbildung 6-29 schematisch dargestellt.

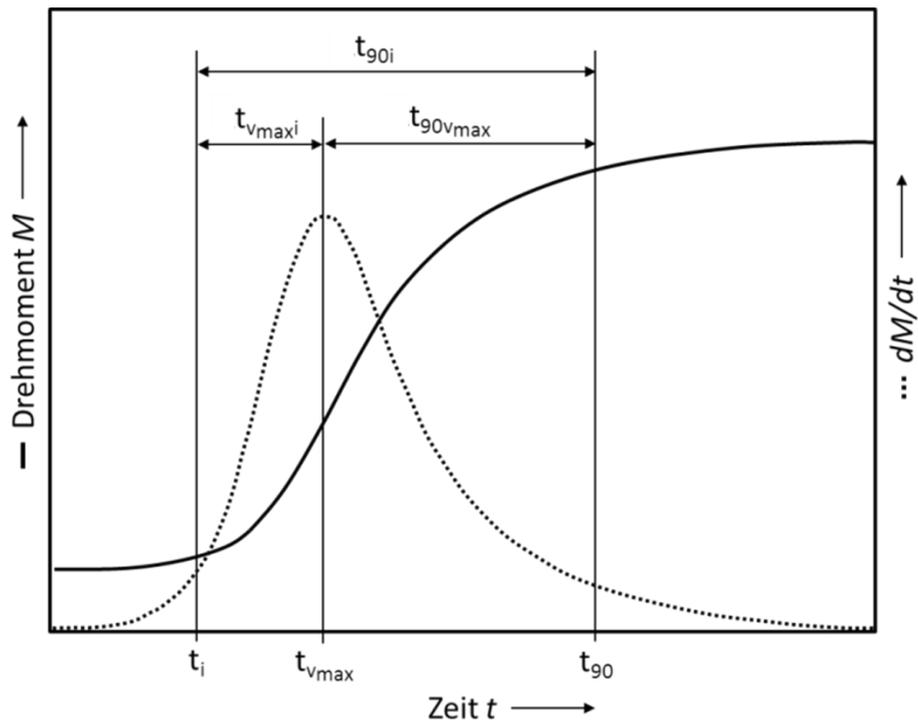


Abbildung 6-29: Schematische Darstellung einer typischen Vernetzungsisotherme und der resultierenden Reaktionsgeschwindigkeit mit den charakteristischen Zeiten  $t_{90i}$ ,  $t_{vmaxi}$  und  $t_{90vmax}$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur für SSBR und BR mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP sind in Abbildung 6-30 dargestellt. Die  $t_{vmaxi}$ ,  $t_{90vmax}$ - und  $t_{90i}$ -Zeiten für SSBR und BR sind in Abbildung 6-31 gegenübergestellt.

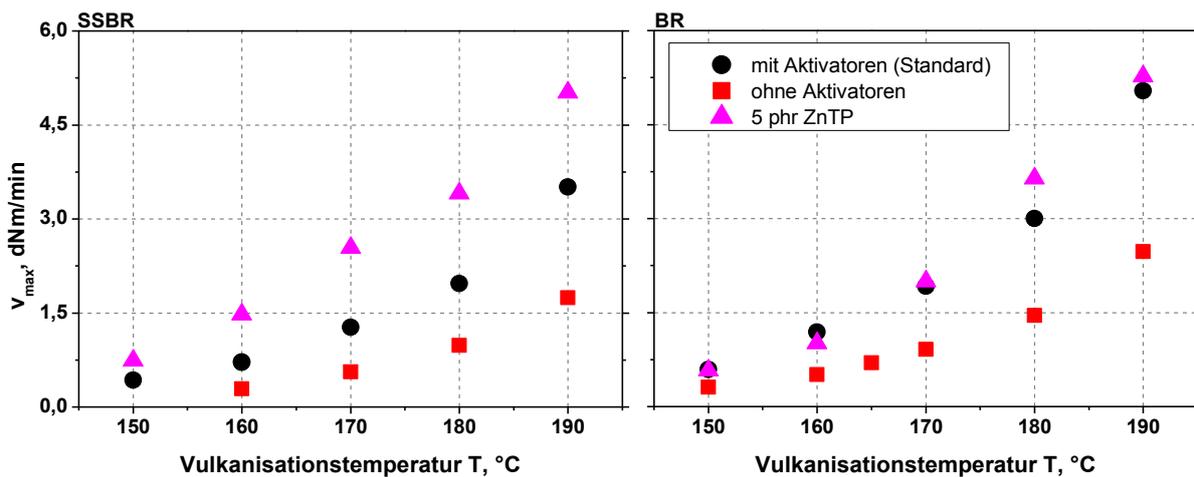


Abbildung 6-30: Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{max}$  in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur von SSBR und BR mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP

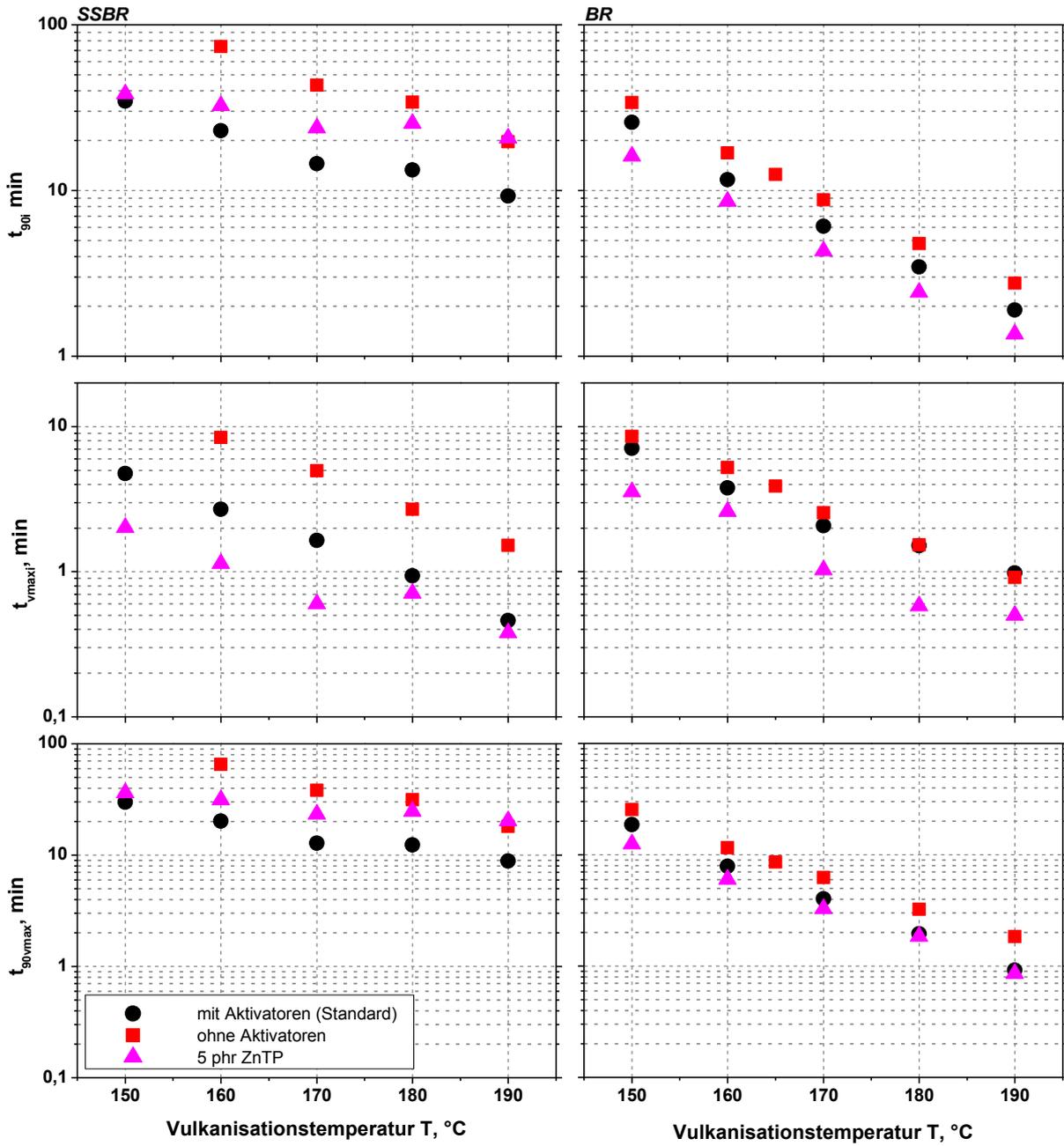


Abbildung 6-31:  $t_{90i}$ ,  $t_{vmaxi}$  und  $t_{90vmax}$ -Zeiten in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur von SSBR und BR mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP

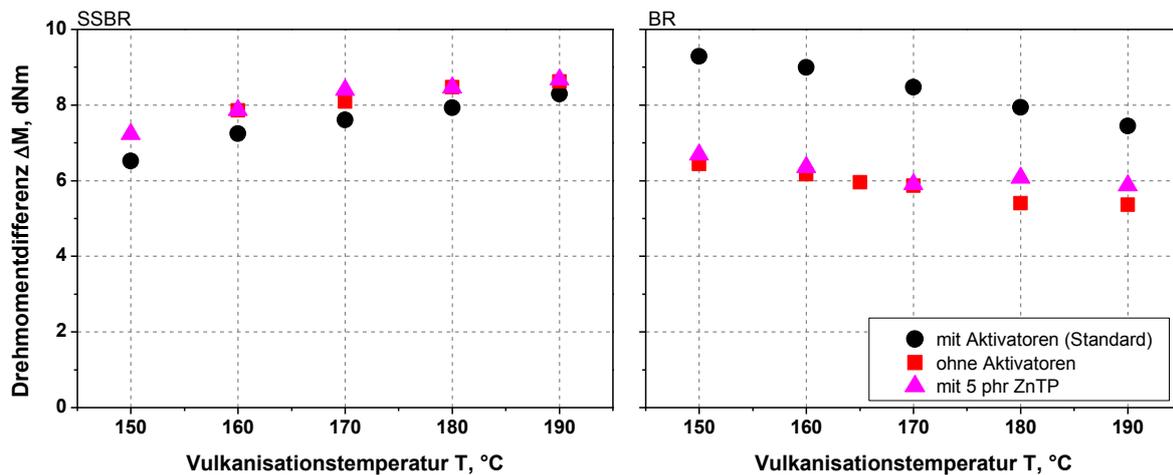
Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Vernetzungsreaktion temperaturdeterminiert ist. Unabhängig vom Aktivatorsystem nehmen mit steigender Temperatur die  $t_{vmax}$ -,  $t_{90vmax}$ - und  $t_{90i}$ -Zeiten ab und die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten zu. Sowohl in SSBR als auch in BR äußert sich das Fehlen der Aktivatoren in einer deutlichen Zunahme der  $t_{vmax}$ -,  $t_{90vmax}$ - und  $t_{90i}$ -Zeiten im Vergleich zu den Standardsystemen. Die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen ab. Der Einfluss von ZnTP auf das Vernetzungsverhalten von SSBR und BR muss dahingehend differenzierter betrachtet werden. Die Substitution von Zinkoxid und Stearinsäure durch 5 phr ZnTP führt in beiden Matrices zur signifikanten Abnahme der  $t_{vmax}$ -Zeit im Vergleich zu den jeweiligen Standardsystemen. Matrixbedingte Unterschiede zeigen sich in den  $t_{90vmax}$ - und  $t_{90i}$ -Zeiten sowie in den maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten. In SSBR äußert sich die Substitution der Aktivatoren durch 5 phr ZnTP in einer signifikanten Zunahme der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen nach Durchlaufen des Reaktionsgeschwindigkeitsmaximums stark ab. Die  $t_{90vmax}$ - und  $t_{90i}$ -Zeiten der ZnTP-haltigen SSBR-Mischung liegen zwischen den  $t_{90vmax}$ - und  $t_{90i}$ -Zeiten der Standardmischung mit Zinkoxid und Stearinsäure und der aktivatorfreien Mischung. In Gegenwart von ZnTP nimmt die Temperaturempfindlichkeit der Vernetzungsreaktion von SSBR deutlich ab. Dies spiegelt sich auch in den in Tabelle 6-3 aufgeführten relativen Aktivierungsenergien wieder. Die Aktivierungsenergien wurden in Anlehnung an die DIN 53529-2 [56] mittels der Inkubationszeiten  $t_i$  und Umsatzgeschwindigkeitskonstanten  $k^{(n)}$  bestimmt. Die relative Darstellung wurde gewählt, weil zur Beurteilung des Einflusses des Aktivatorsystems auf die Aktivierungsenergien die absoluten Werte irrelevant sind. Die Aktivierungsenergien der Systeme mit Aktivator wurden gleich 100 % gesetzt. In BR führt der Einsatz von 5 phr ZnTP zur Abnahme der  $t_{90vmax}$ - und  $t_{90i}$ -Zeiten. Die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechen denen der Standardmischungen. Aus den Ergebnissen folgt, dass Rückschlüsse von der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit auf die Vernetzungsdauer nicht möglich sind und der Einfluss des Aktivatorsystems auf das Vulkanisationsverhalten stark von der Matrix abhängt.

**Tabelle 6-3: Relative Aktivierungsenergien für SSBR und BR mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP**

Aktivatorsystem	relative $E_A^{ti}$ , %		relative $E_A^{kn}$ , %	
	BR	SSBR	BR	SSBR
Mit Aktivatoren (Standard)	100 (128 kJ/mol)	100 (111 kJ/mol)	100 (75 kJ/mol)	100 (98 kJ/mol)
Ohne Aktivatoren	78	106	115	111
5 phr ZnTP	79	78	128	93

Der Einfluss des Aktivatorsystems und der Vulkanisationstemperatur auf die Drehmomentdifferenz  $\Delta M$  ( $\Delta M = M_{max} - M_{min}$ ) ist in Abbildung 6-32 zu sehen. Die dargestellte Drehmomentdifferenz kann als Maß für den Vernetzungsgrad herangezogen werden. Mit steigender Vulkanisationstemperatur nimmt für SSBR der Vernetzungsgrad zu und für BR ab. Die mole-

kulare Beweglichkeit der Makromoleküle und damit die Wahrscheinlichkeit für das Aufeinander-treffen eines Kautschuk-Beschleuniger-Zwischenprodukts mit einem weiteren aktiven Zentrum und die Bildung einer Netzstelle nehmen mit steigender Vulkanisationstemperatur zu. Für SSBR führt dies, in Kombination mit der geringen Reversionsneigung des Vinyl-Polybutadiens [100] (SSBR: Sprintan SLR 4602 - Vinyl-Gehalt 63 %, Styrol-Gehalt 21 %), zu einem Anstieg des Vernetzungsgrades mit steigender Vulkanisationstemperatur. Bei BR nimmt mit steigender Temperatur der Netzwerkabbau/Reversion, bedingt durch den hohen Anteil an cis 1,4-Polybutadien (BR: Buna Cis 132 - Cis-1,4-Gehalt 95 %), zu. Nach Säwe und Schuster [100] ist 1,4-Polybutadien maßgeblich am Netzwerkabbau/Reversion beteiligt (siehe Abbildung 6-27). Zudem zeigt sich anhand der in Abbildung 6-32 dargestellten Drehmomentdifferenzen  $\Delta M$ , dass der Einfluss der untersuchten Aktivatorsysteme auf den Vernetzungsgrad für SSBR deutlich geringer ausfällt als für BR. Dabei ist zu beachten, dass bedingt durch den ausgeprägten Marching Modulus (siehe Abbildung 6-27) in den SSBR-Mischungen, der  $M_{\max}$ -Wert bei 120 min bestimmt wurde.



**Abbildung 6-32:** Drehmomentdifferenz  $\Delta M$  ( $\Delta M = M_{\max} - M_{\min}$ ) in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur von SSBR und BR mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP

Der Einfluss des ZnTP-Gehalts auf die Vulkanisationseigenschaften ist in Abbildung 6-33 zu sehen. Dargestellt sind die Inkubationszeit  $t_i$ , die  $t_{90i}$ -Zeit, die maximale Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\max}$  und die Drehmomentdifferenz  $\Delta M$  ermittelt bei 160 °C für SSBR und BR in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt. Bei SSBR nehmen die Inkubationszeiten mit steigendem ZnTP-Gehalt ab. Für BR kann mit 2,5 phr ZnTP eine Zunahme der Inkubationszeit im Vergleich zur aktivatorfreien BR-Mischung festgestellt werden. Mit weiter steigendem ZnTP-Gehalt nimmt die Inkubationszeit der BR-Mischung ab. Die  $t_{90i}$ -Zeiten durchlaufen im Bereich von 2,5 phr

bis 5 phr ZnTP ein Minimum. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit hat in diesem Bereich ein Maximum.

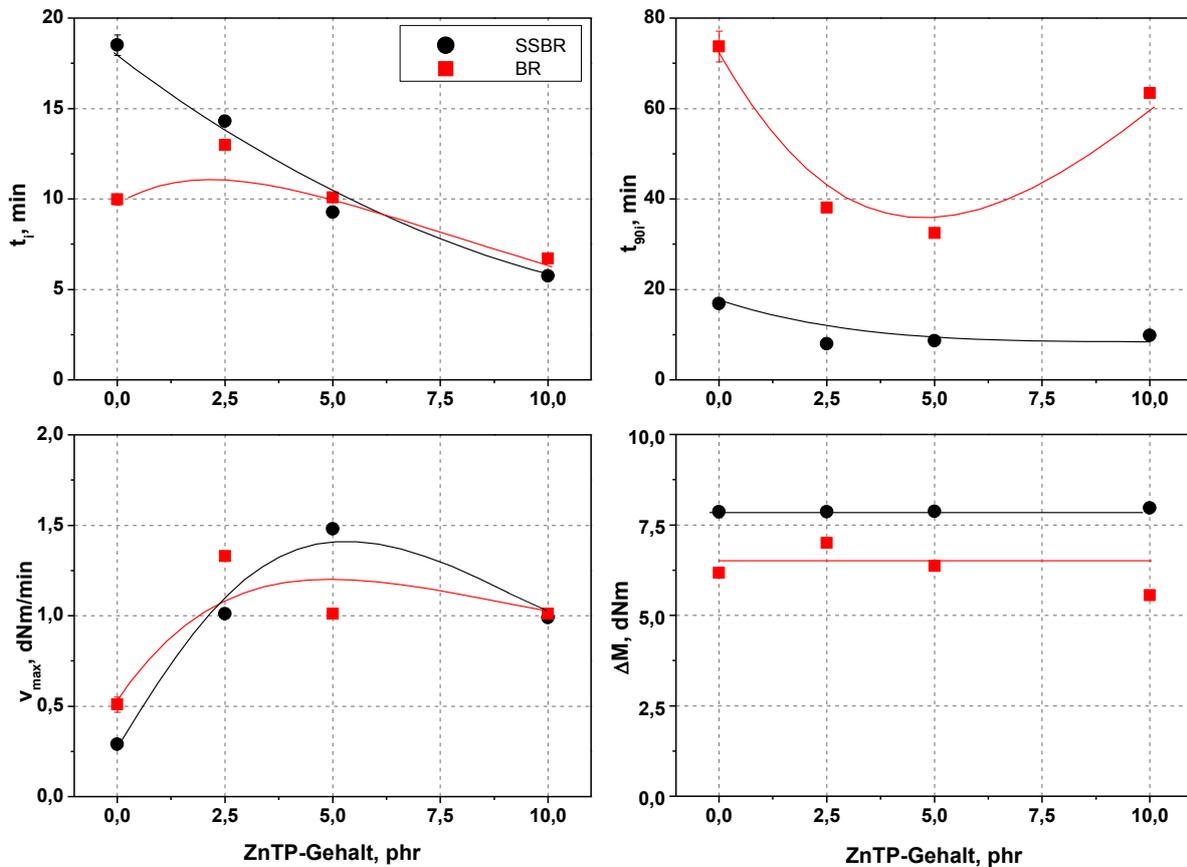


Abbildung 6-33: Inkubationszeit,  $t_{90}$ -Zeit, maximale Reaktionsgeschwindigkeit und Drehmomentdifferenz in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt für SSBR und BR ermittelt bei 160 °C

Auf der einen Seite begünstigt ZnTP die für den Vulkanisationsprozess notwendige Spaltungsreaktion von CBS. Hinzu kommt, dass das bei der Abbaureaktion gebildete MBT einen katalytischen Effekt auf die CBS-Dissoziation hat [32]. In Folge dessen nehmen die Inkubationszeit, die  $t_{90}$ -Zeit ab und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit zu. Auf der anderen Seite kann das auf der ZnTP-Oberfläche vorhandene Zinkchlorid mit MBT Komplexe bilden [98], so dass dieses für die Spaltungsreaktion nicht mehr zu Verfügung steht. Die  $t_{90}$ -Zeit nimmt zu und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ab. Demzufolge durchlaufen die  $t_{90}$ -Zeit und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt ein Minimum bzw. Maximum. Es besteht kein signifikanter Einfluss des ZnTP-Gehalts auf die Drehmomentdifferenz.

### 6.4.2 Vulkanisationsverhalten von SSBR/BR-Blends

Für die Charakterisierung des Vulkanisationsverhaltens von SSBR/BR-Blends wurde ein Blendverhältnis von 60 zu 40 gewählt. Wie in den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen des SSBR/BR-Blends zu erkennen ist (Abbildung 6-34), bildet sich eine Insel-Matrix-Struktur aus. Mittels der Leica QWin-Software wurde eine Grauwertanalyse durchgeführt. Anhand der so bestimmten Flächenanteile der dispersen und kontinuierlichen Phasen kann unter Berücksichtigung des Blendverhältnisses die disperse Phase dem BR und die kontinuierliche Phase dem SSBR zugeordnet werden.

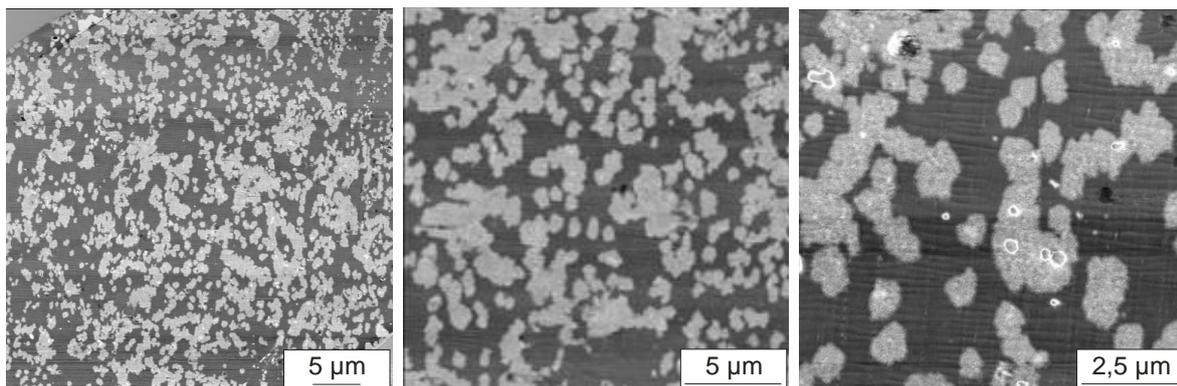


Abbildung 6-34: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines SSBR/BR-Blends

Es wurden Blends mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren, mit 5 phr ZnTP und mit angepasstem Aktivatoranteil untersucht. Die Formulierung „angepasster“ Aktivatoranteil bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Verhältnis von Zinkoxid und Stearinsäure so gewählt wurde, dass die Menge an in Form von Zinkstearat gebundenen Zinkionen, die aus der Reaktion von Zinkoxid und Stearinsäuren hervorgehen, theoretisch dem Zinkionenanteil von 5 phr ZnTP entspricht. Diese Anpassung wurde durchgeführt, um zu überprüfen, ob das Vulkanisationsverhalten der ZnTP-Mischungen mit den klassischen Aktivatoren, Zinkoxid und Stearinsäure nachgestellt werden kann. Die Rezepturen sind in der Tabelle 6-4 zusammengestellt.

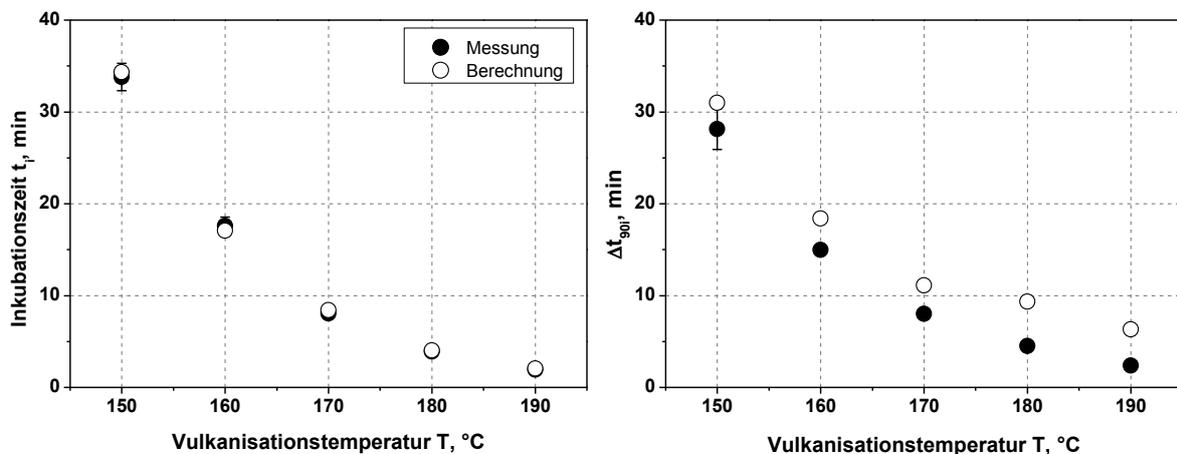
Tabelle 6-4: Rezepturen der SSBR/BR-Blends

Bestandteile [phr]	Mit Aktivatoren (Standard)	Ohne Aktivatoren	„Angepasster“ Aktivatoranteil	Mit ZnTP
SSBR	60			
BR	40			
S	1,4			
CBS	1,5			
StA	1	0	2,17	0
ZnO	2,5	0	0,29	0
ZnTP	0	0	0	2,5; 5; 10

Auf Basis der Singlemischungen wurden die Inkubationszeiten und  $t_{90i}$ -Zeiten der Blends theoretisch berechnet. Unter Annahme einer linearen Abhängigkeit wurde für die Berechnung die Formel (6-1) herangezogen.

$$\alpha^{SSBR/BR} = \phi^{SSBR} \alpha^{SSBR} + \phi^{BR} \alpha^{BR} \quad (6-1)$$

$\alpha$  stellt eine beliebige Vulkanisationseigenschaft dar.  $\phi$  ist der Phasenanteil der jeweiligen Blendphase. Eine vergleichende Darstellung der theoretisch berechneten und anhand realer Vernetzungsisothermen bestimmten Inkubations- und  $t_{90i}$ -Zeiten in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur ist für die SSBR/BR Standardmischung in Abbildung 6-35 zu sehen.

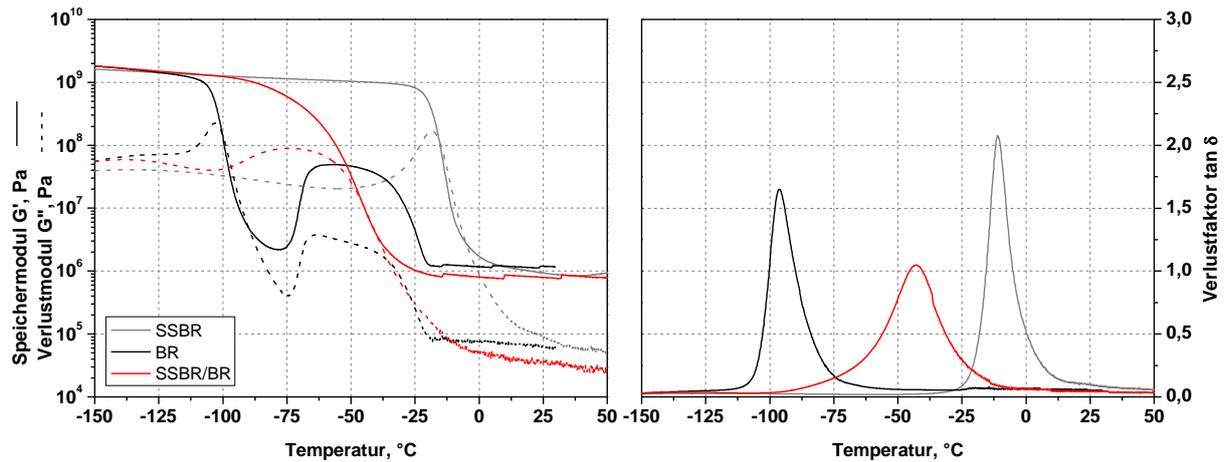


**Abbildung 6-35: Gegenüberstellung der mit Formel (6-1) und der am Blend bestimmten Inkubationszeiten und  $t_{90i}$ -Zeiten am Beispiel der SSBR/BR-Standardmischungen**

Aus der Gegenüberstellung folgt, dass für die Inkubationsphase ein linearer Zusammenhang gegeben ist. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die SSBR/BR-Blends ohne Aktivator und mit angepasstem Aktivatoranteil. Für das SSBR/BR-Blend mit 5 phr ZnTP konnte anhand der vorliegenden Daten keine lineare Abhängigkeit zwischen der theoretisch berechneten und real gemessenen Inkubationszeit gefunden werden. Die gemessenen Inkubationszeiten als Funktion der Vulkanisationstemperatur sind im Mittel um 14 % länger als die theoretisch berechneten Inkubationszeiten. Für die Vernetzungsdauer, definiert durch die  $t_{90i}$ -Zeit, ergibt sich im Vergleich zur Inkubationszeit ein anderes Bild. Es konnte kein linearer Zusammenhang gemäß der Formel (6-1) zwischen den berechneten und gemessenen  $t_{90i}$ -Zeiten gefunden werden. Die anhand der Vernetzungsisotherme bestimmten  $t_{90i}$ -Zeiten sind deutlich kleiner als die mit der Formel (6-1) berechneten  $t_{90i}$ -Zeiten. In Anlehnung an die Arbeit von Gardiner [53] ist im SSBR/BR-Blend eine inhomogene Lokalisierung der Vernetzungschemikalien entsprechend der Affinität (Löslichkeitsparameter) der Vernetzungschemikalien gegenüber der SSBR- bzw. BR-Phase zu erwarten. Diese selektive Lokalisierung der Vernetzungschemikalien wird sich bereits im Mischprozess ausbilden und/oder während der Vulkanisation als Folge

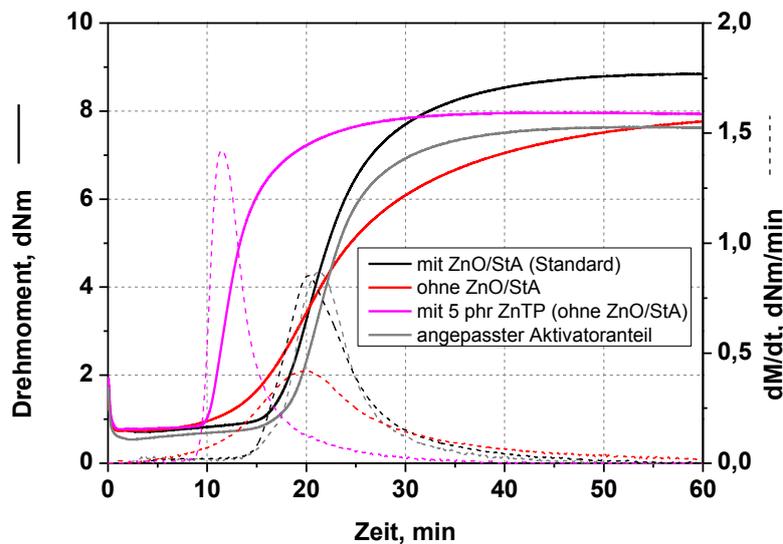
von Migrationsprozessen auftreten [26]. Folglich kann nicht direkt vom Vernetzungsverhalten der Singlekautschuke auf das Vernetzungsverhalten der SSBR- und BR-Phasen im Blend geschlossen werden. Auf die Dauer der Inkubationsphasen der untersuchten SSBR/BR-Blends scheint die selektive Vernetzerlokalisierung nicht ausschlaggebend zu sein. Die Beschleunigerkonzentration hat in der Regel nur einen marginalen Einfluss auf die Inkubationszeit, aber einen grundlegenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Vernetzungsstruktur bzw. -dichte [3]. Die Inkubationszeit des Blends wird dementsprechend durch die Inkubationszeiten der SSBR- und BR-Phase bestimmt. Wie bereits erwähnt, stellt das SSBR/BR-Blend mit 5 phr ZnTP eine Ausnahme dar. Aufgrund der selektiven Vernetzerlokalisierung in den SSBR- und BR-Phasen kommt es zu unterschiedlichen ZnTP-Beschleuniger-Verhältnissen, die als Ursache für die Abweichungen zwischen den berechneten und real gemessenen Inkubationszeiten in Betracht gezogen werden. Untersuchungen bezüglich des Einflusses des ZnTP-Gehalts auf die Inkubationszeiten der SSBR- und BR-Singlemischungen haben gezeigt, dass der ZnTP-Gehalt und damit das ZnTP-Beschleuniger-Verhältnis einen signifikanten Einfluss auf die Inkubationszeit haben. Neben der selektiven Lokalisierung der Vernetzungschemikalien, spielt die Co-Vulkanisation bei der Vernetzung von Blends eine entscheidende Rolle. In SBR/BR-Blends können die Phasen untereinander vernetzen [60]. Die Co-Vulkanisation wird zum einen durch die Reaktivität der beteiligten Blendphasen und zum anderen durch die Wahrscheinlichkeit für ein Aufeinandertreffen eines Makromolekül-Beschleuniger-Zwischenprodukts des einen Kautschuks mit einem reaktiven Zentrum eines Makromoleküls des anderen Kautschuks bestimmt.

In Abbildung 6-36 sind die Speicher- und Verlustmoduln sowie der Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für die Singlemischungen und das SSBR/BR-Blend aufgetragen. Anhand der dargestellten Ergebnisse kann gezeigt werden, dass Co-Vulkanisation zwischen der SSBR- und BR-Phase stattgefunden haben muss. Obwohl das SSBR/BR-Blend eine heterogene Phasenmorphologie aufweist, zeigt das Blend in der dynamisch mechanischen Analyse die Eigenschaften eines homogen mischbaren Blends. Es ist nur ein breiter Glasübergangsbereich zu erkennen. Durch die Vernetzung von SSBR- und BR-Makromolekülen an den Phasengrenzen werden die molekularen Bewegungen der Makromoleküle in der Art gestört, dass sich makroskopisch ein scheinbar homogenes Materialverhalten ergibt [60]. Des Weiteren wird im Blend die Kristallisation der BR-Phase, die sich in der BR-Singlemischung als Anstieg des Speichermoduls für Temperaturen größer  $-75\text{ °C}$  zeigt, unterbunden. Neben der Co-Vulkanisation können an das Makromolekül gebundene Beschleunigerreste sowie zyklisch gebundener Schwefel die Kristallisation von BR stören [101].



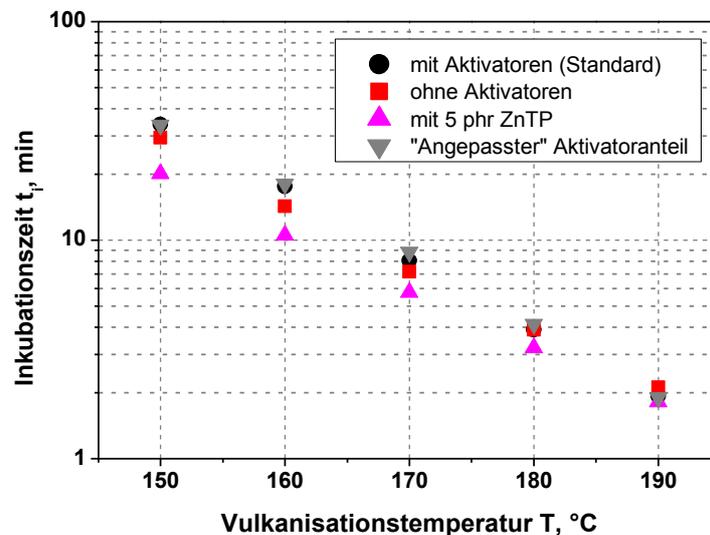
**Abbildung 6-36:** In Torsionsbeanspruchung bestimmte Speicher- und Verlustmoduln sowie der Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur der SSBR- und BR-Singlemischungen sowie des SSBR/BR-Blends ( $T_{vul} = 160$  °C,  $t_{vul} = t_{90}$ , Standardrezeptur)

Die Vernetzungsisothermen und Reaktionsgeschwindigkeiten der SSBR/BR-Blends mit Aktivator, ohne Aktivator, mit 5 phr ZnTP und mit „angepasstem“ Aktivatoranteil ermittelt bei 160 °C sind in Abbildung 6-37 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass das Vulkanisationsverhalten der SSBR/BR-Blends durch die Aktivatoren stark beeinflusst wird. Sowohl die Drehmomententwicklung, als Maß für den Vernetzungsgrad, als auch die resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen große Unterschiede, die bestimmt sind vom gewählten Aktivatorsystem.



**Abbildung 6-37:** Vernetzungsisothermen und Reaktionsgeschwindigkeiten von SSBR/BR-Blends mit Aktivator, ohne Aktivator und mit 5 phr ZnTP ermittelt bei 160 °C

Die Inkubationszeiten sind in der Abbildung 6-38 detailliert dargestellt. Sowohl das Fehlen der Aktivatoren (Zinkoxid und Stearinsäure) als auch die Substitution durch 5 phr ZnTP führen zu einer signifikanten Abnahme der Inkubationszeit im Vergleich zum Standardsystem. Das entspricht dem Verhalten der Singlekautschuke. Mit dem „angepassten“ Aktivatoranteil konnte kein signifikanter Unterschied zu den Inkubationszeiten des Standardsystems festgestellt werden. Die Aktivierungsenergien  $E_A^{ti}$  und  $E_A^{kn}$  wurden nach der DIN 53529-2 [56] mittels der Inkubationszeiten und Umsatzgeschwindigkeitskonstanten  $k^{(n)}$  bestimmt. In Tabelle 6-5 sind die relativen Aktivierungsenergien aufgelistet. Es zeigt sich, dass der Einsatz der Aktivatoren zu einer Zunahme von  $E_A^{ti}$  im Vergleich zum aktivatorfreien bzw. ZnTP-haltigen Blend führt. Im Rahmen der Untersuchungen konnte kein Einfluss des Zinkoxid-Stearinsäure-Verhältnisses auf die Aktivierungsenergie  $E_A^{ti}$  festgestellt werden. Anders verhält es sich für die Aktivierungsenergie  $E_A^{kn}$ . Der Vergleich der aktivatorfreien Mischung mit der Standardmischung zeigt zunächst keinen Einfluss auf die Aktivierungsenergie. Allerdings führt die Anpassung des Zinkoxid- und Stearinsäuregehalts zu einer signifikanten Reduzierung der Aktivierungsenergie  $E_A^{kn}$ . Die Blends mit 5 phr ZnTP und angepasstem Aktivatoranteil weisen ähnliche Aktivierungsenergien  $E_A^{kn}$  auf. Im Detail kann das phänomenologische Vernetzungsverhalten der SBR/BR-Blends mit den  $t_{90i}$ -,  $t_{vmaxi}$ - und  $t_{90vmax}$ -Zeiten und Reaktionsgeschwindigkeiten beschrieben werden.



**Abbildung 6-38:** Inkubationszeit  $t_i$  in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur von SBR/BR-Blends mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren, mit 5 phr ZnTP und mit angepasstem Aktivatoranteil

Tabelle 6-5: Relative Aktivierungsenergien der SSBR/BR-Blends in Abhängigkeit vom Aktivatorsystem

Aktivatorsystem	relative $E_A^{ti}$ , %	relative $E_A^{kn}$ , %
Mit Aktivatoren (Standard)	$100 \pm 2$ (117,9 $\pm$ 1,8 kJ/mol)	$100 \pm 2$ (101,4 $\pm$ 1,5 kJ/mol)
Ohne Aktivatoren	91	100
Mit angepasstem Aktivatoranteil	97	85
5 phr ZnTP	83	87

Anhand der in Abbildung 6-39 dargestellten  $t_{90i}$ -,  $t_{vmaxi}$ - und  $t_{90vmax}$ -Zeiten und Reaktionsgeschwindigkeiten kann prinzipiell gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Zinkoxid und Stearinsäure bzw. ZnTP die Vernetzungsdauer im Vergleich zum aktivatorfreien System deutlich reduziert werden kann und die Reaktionsgeschwindigkeiten signifikant ansteigen.

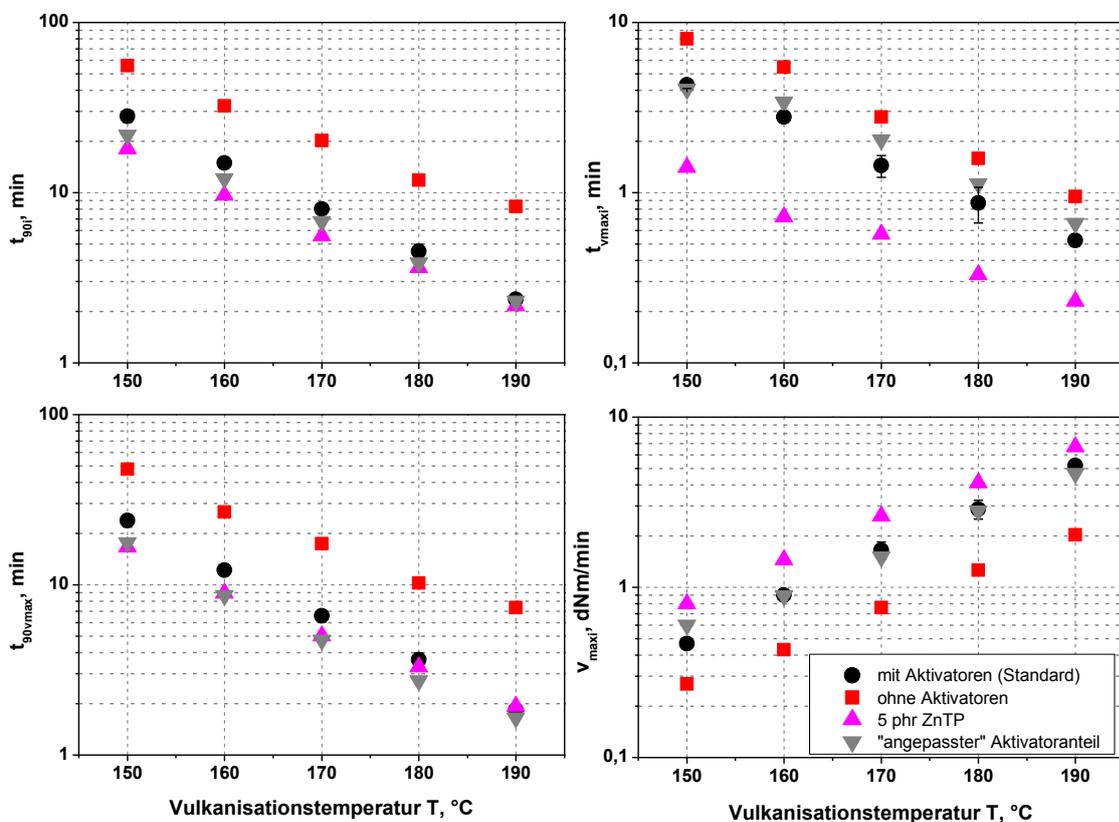


Abbildung 6-39:  $t_{90i}$ -,  $t_{vmaxi}$ - und  $t_{90vmax}$ -Zeiten und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur von SSBR/BR-Blends mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP

Im Gegensatz zur Inkubationsphase haben der Zinkoxid- und Stearinsäuregehalt bzw. deren Verhältnis während des Vernetzungsprozesses einen signifikanten Einfluss auf die Länge der  $t_{90i}$ -,  $t_{vmaxi}$ - und  $t_{90vmax}$ -Zeiten. Mit dem „angepassten“ Aktivatoranteil kann eine Abnahme der  $t_{90i}$ -Zeiten im Vergleich zum Standardsystem festgestellt werden, wobei die Unterschiede mit steigender Vulkanisationstemperatur kleiner werden. Unabhängig von der Vulkanisationstemperatur betrug die Abnahme der  $t_{90vmax}$ -Zeiten unter Verwendung des „angepassten“ Aktivatoranteils ca. 20 % im Vergleich zum Standardsystem. Der Einfluss des „angepassten“ Aktivatoranteils auf die  $t_{vmaxi}$ -Zeiten ist temperaturdeterminiert. Die Zunahme der  $t_{vmaxi}$ -Zeit im Vergleich zum Standardsystem durchläuft zwischen 160 °C und 180 °C ein Maximum. Die Zunahme beträgt bei der Vulkanisationstemperatur 170 °C ca. 40 %. Der Vergleich der  $t_{90i}$ -,  $t_{vmaxi}$ - und  $t_{90vmax}$ -Zeiten und Reaktionsgeschwindigkeiten der Mischungen mit „angepasstem“ Aktivatoranteil und der Mischungen mit 5 phr ZnTP führt zu dem Schluss, dass trotz der Anpassung des Zinkoxid-Stearinsäure-Verhältnisses das phänomenologische Vernetzungsverhalten der ZnTP-Mischung ein anderes ist. Der Einfluss der Substitution von Zinkoxid und Stearinsäure durch 5 phr ZnTP wird besonders in der Anfangsphase der Vernetzung, beschrieben durch die  $t_{vmaxi}$ -Zeiten, deutlich. Es sind im Vergleich zur Standardmischung, der Mischung mit „angepasstem“ Aktivatoranteil bzw. der aktivatorfreien Mischung eine durchschnittliche Reduzierung der  $t_{vmaxi}$ -Zeit um 60 %, 70 % bzw. 80 % bestimmt worden. Der Einfluss von ZnTP auf die Endphase der Vernetzung ist weniger stark ausgeprägt. Es konnte zwar im Vergleich zur aktivatorfreien Mischung unabhängig von der Vulkanisationstemperatur eine Abnahme der  $t_{90vmax}$ -Zeiten um ca. 70 % gemessen werden, allerdings sind die Unterschiede zu den Zinkoxid-Stearinsäure-haltigen Mischungen weniger stark ausgeprägt. Die  $t_{90vmax}$ -Zeiten der ZnTP-haltigen Mischung liegen zwischen den  $t_{90vmax}$ -Zeiten der Standardmischung und der Mischung mit angepasstem Aktivatoranteil.

Der Einfluss der Aktivatorsysteme auf die Drehmomentdifferenz in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur ist in Abbildung 6-40 dargestellt. Die Drehmomentdifferenz ist ein Maß für den Vernetzungsgrad. Mit dem Standardsystem konnte im Vergleich zu den anderen untersuchten Aktivatorsystemen die größte Drehmomentdifferenz erzielt werden. Keine signifikanten Unterschiede in den Drehmomentdifferenzen konnten für die Mischungen ohne Aktivator, mit „angepasstem“ Aktivatoranteil und 5 phr ZnTP festgestellt werden. Auffällig ist, dass mit steigender Vulkanisationstemperatur die Drehmomentdifferenzen der Mischungen mit Zinkoxid und Stearinsäure abnehmen. Die Mischungen ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Eine Temperaturabhängigkeit des Vernetzungsgrades wurde bereits anhand der Singlemischungen gezeigt. Unabhängig vom Aktivatorsystem nimmt mit steigender Vulkanisationstemperatur die Drehmomentdifferenz der SSBR-Mischungen zu und die Drehmomentdifferenz der BR-Mischungen ab. Unter Berücksichtigung der Formel (6-1) sollten die Drehmomentdifferenzen der Blends mit steigender Vulkanisationstemperatur zunehmen. Wie in Abbildung 6-40 zu erkennen ist, ist dies nicht der Fall. Wie bereits zu Beginn des Kapitels diskutiert, ist das Vernetzungsverhalten des

Blends durch die selektive Vernetzerlokalisierung sowie die Co-Vulkanisation bestimmt. Daraus ergibt sich die Tatsache, dass Blends eine heterogene Verteilung der Vernetzungsdichte aufweisen. Es kann nicht vom Vernetzungszustand der Singlemischungen auf den Vernetzungszustand der Blends geschlossen werden. Eine heterogene Verteilung der Vernetzungskemikalien bedingt nicht nur lokale Unterschiede in der Vernetzungsdichte, sondern führt auch zu lokalen Unterschieden im Beschleuniger-Schwefel-Verhältnis. Das Verhältnis von Beschleuniger zu Schwefel ist maßgeblich für die Vernetzungsstruktur bzw. Schwefelbrückenlänge verantwortlich [3].

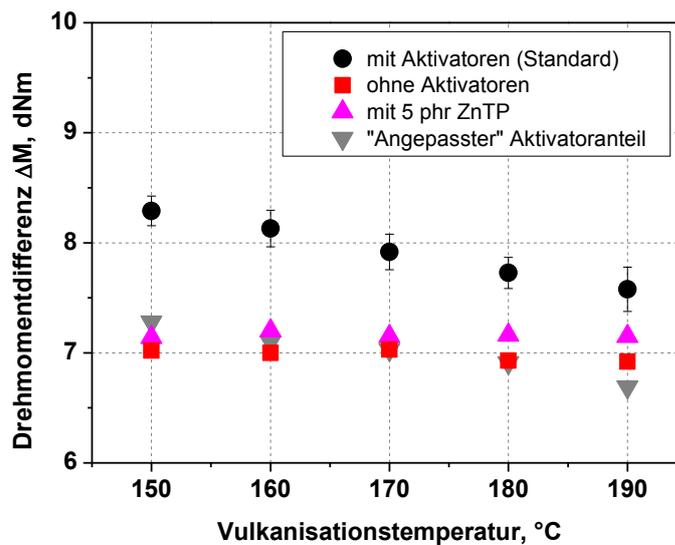


Abbildung 6-40: Drehmomentdifferenz  $\Delta M$  ( $\Delta M = M_{\max} - M_{\min}$ ) in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur von SBR/BR-Blends mit Aktivatoren, ohne Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP

Der Einfluss des ZnTP-Gehalts auf die Vulkanisationseigenschaften ist in Abbildung 6-41 zu sehen. Dargestellt sind die Inkubationszeit, die  $t_{90i}$ -Zeit, die maximale Reaktionsgeschwindigkeit und die Drehmomentdifferenz, ermittelt bei 160 °C von SBR/BR-Blends in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt.

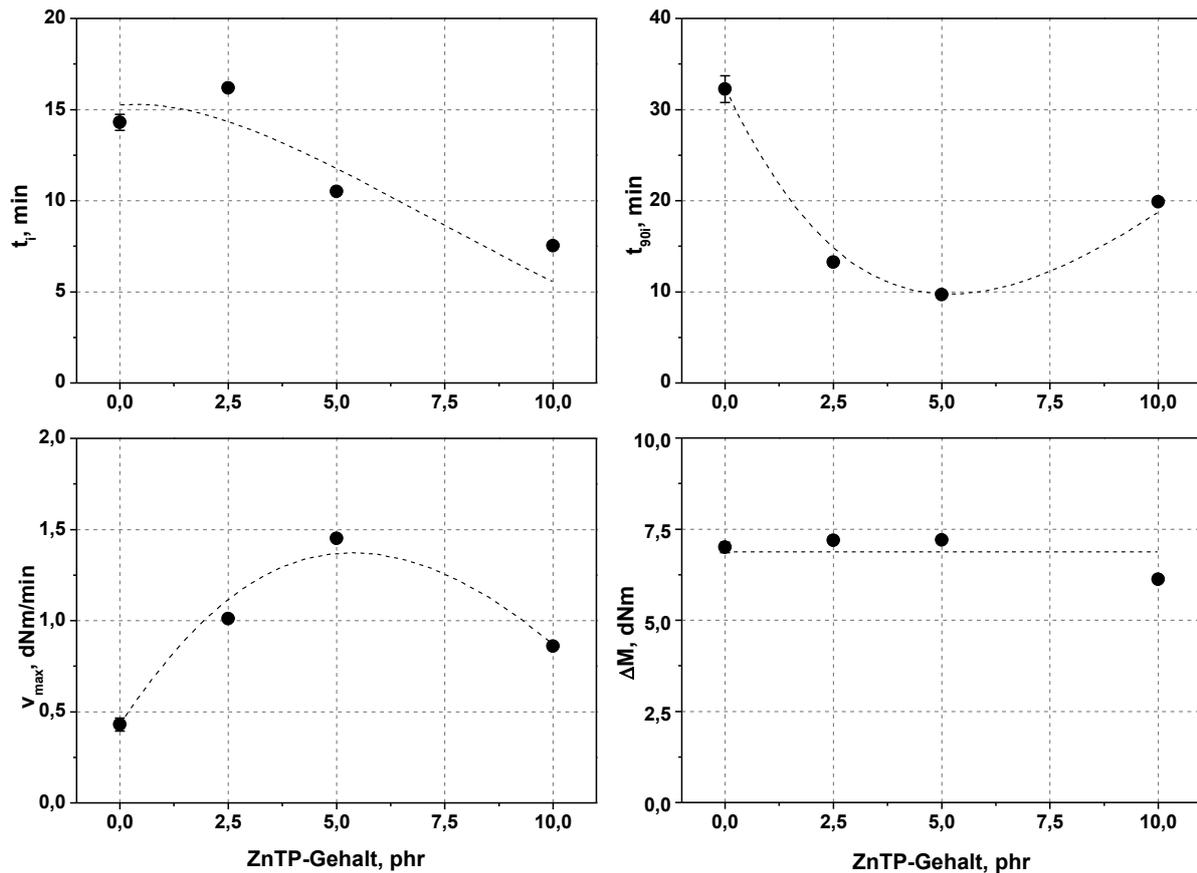


Abbildung 6-41: Inkubationszeit,  $t_{90}$ -Zeit, maximale Reaktionsgeschwindigkeit und Drehmomentdifferenz in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt von SSBR/ BR-Blends ermittelt bei 160 °C

Mit 2,5 phr ZnTP kann eine leichte Zunahme der Inkubationszeit im Vergleich zum aktivatorfreien System festgestellt werden. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde bereits für BR-Singlemischungen gefunden. Mit weiter steigendem ZnTP-Gehalt nimmt die Inkubationszeit ab. Analog zu den Singlemischungen durchlaufen die  $t_{90}$ -Zeiten bei ca. 5 phr ZnTP ein Minimum. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit hat in diesem Bereich ein Maximum. Es besteht kein eindeutiger Einfluss des ZnTP-Gehalts auf die Drehmomentdifferenz.

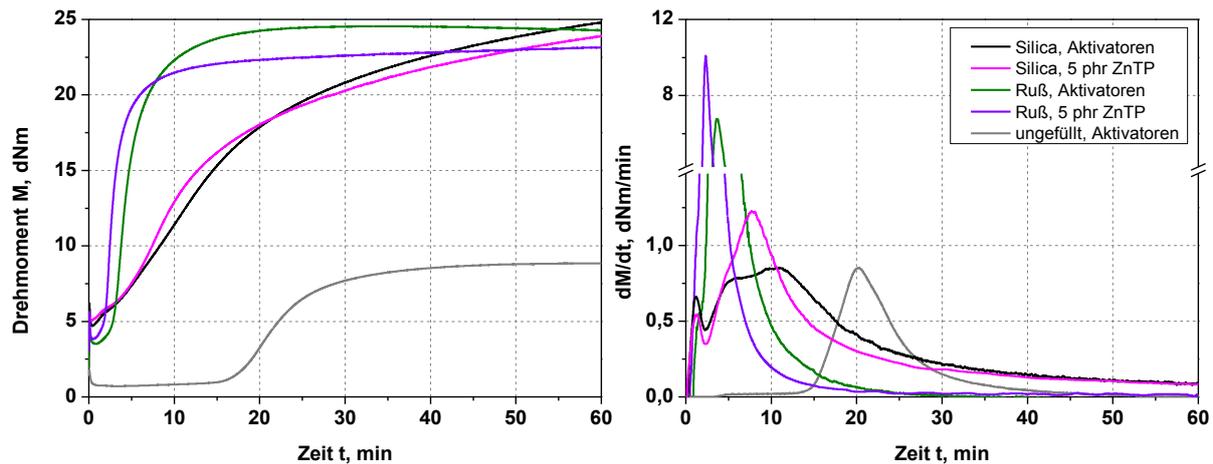
### 6.4.3 Vulkanisationsverhalten von SSBR/BR-Kompositen

Nachdem in den Kapiteln 6.4.1 und 6.4.2 das Vulkanisationsverhalten der Singlemischungen und der SSBR/BR-Blends beschrieben und diskutiert wurde, soll im folgenden Abschnitt auf das Vulkanisationsverhalten von SSBR/BR-Kompositen in Abhängigkeit vom Aktivatorsystem und der Vulkanisationstemperatur eingegangen werden. Es wurden sowohl rußgefüllte als auch silicagefüllte Systeme betrachtet. Die Rezepturen sind in der Tabelle 6-6 zusammengefasst.

**Tabelle 6-6: Rezepturen SSBR/BR-Komposite**

<i>Bestandteile [phr]</i>	<i>Silica/Aktivatoren</i>	<i>Silica/ZnTP</i>	<i>Ruß/Aktivatoren</i>	<i>Ruß/ZnTP</i>
SSBR	60			
BR	40			
Silica	50	50	0	0
Silan (Si69®)	4	4	0	0
Ruß	0	0	50	50
S	1,4			
CBS	1,5			
StA	1	0	1	0
ZnO	2,5	0	2,5	0
ZnTP	0	5	0	5

Die Vernetzungsisothermen und Reaktionsgeschwindigkeiten der SSBR/BR-Komposite, ermittelt bei 160 °C, sind in Abbildung 6-37 dargestellt. Allein an der Erscheinungsform der Vernetzungsisothermen und den resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten lässt sich ableiten, dass durch die Füllstoffe Silica und Ruß das Vulkanisationsverhalten im Vergleich zu den ungefüllten Blends beeinflusst wird. Besonders deutlich wird dies am komplexen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit der Silicakomposite. Zu Beginn des Vulkanisationsprozesses, im unvernetzten Zustand, ist ein lokaler Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen. Im weiteren Verlauf nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Mit einsetzender Vernetzung steigt die Reaktionsgeschwindigkeit erneut an und durchläuft zwei lokale Maxima. In ungefüllten und in rußgefüllten Blends ist der Vernetzungsprozess nur durch ein lokales Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Des Weiteren zeigen die Vernetzungsisothermen der silicagefüllten Komposite einen ausgeprägten Marching Modul, so dass die Berechnung der Vulkanisationskennwerte auf Basis der ersten 120 Minuten der Vulkanisation erfolgte. Ferner ist festzustellen, dass auch im Komposit die Substitution der Aktivatoren durch 5 phr ZnTP das Vulkanisationsverhalten beeinflusst. Aufgrund des Füllstoffanteils und der daraus resultierenden Füllstoff-Füllstoff- bzw. Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen sind die Drehmomente der Komposite im unvernetzten Zustand im Vergleich zum ungefüllten SSBR/BR-Blend erhöht. Die silicagefüllten Komposite bilden im unvernetzten Zustand ein größeres Drehmoment aus, als die rußgefüllten Komposite. Bedingt durch die Oberflächencharakteristik besitzen Silica im Vergleich zu Rußen eine größere Neigung zur Ausbildung eines Füllstoff-Füllstoff-Netzwerkes. Während die Rußoberflächen nur eine geringe Anzahl an funktionellen Gruppen aufweisen [46], befinden sich auf der Silicaoberfläche eine hohe Anzahl an Silanol- bzw. Siloxangruppen, die für die ausgeprägten Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen verantwortlich sind. Abhängig vom Silicatyp befinden sich 2,5 bis 6 Silanolgruppen pro nm<sup>2</sup> auf der Silicaoberfläche [3]. Über Silanisierungsreaktionen können die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen teilweise oder ganz unterbunden werden.

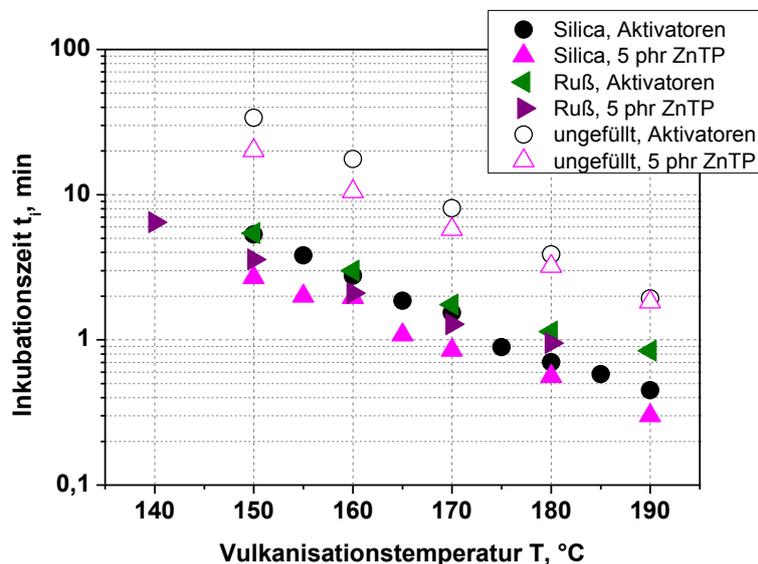


**Abbildung 6-42:** Vernetzungsisothermen und Reaktionsgeschwindigkeiten des ungefüllten SSBR/BR-Blend mit Aktivatoren und der SSBR/BR-Komposite mit 50 phr Ruß und 50 phr Silica mit Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP ermittelt bei 160 °C

In den Silica-Kompositen ist zu Beginn des Vulkanisationsprozesses ein frühzeitiger Anstieg des Drehmoments zu beobachten. Besonders deutlich wird dies anhand des lokalen Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit bei ca. 2 Minuten. Unter der Annahme, dass der frühzeitige Anstieg des Drehmoments als eine Folge der Flokkulation, das heißt Reagglomeration von Füllstoffen, betrachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass mit dem Silan Si69® während des Mischprozesses keine vollständige Silanisierung der Silicaoberfläche erzielt wurde. Der Vernetzungsprozess des Silica-Komposits ist durch zwei weitere lokale Maxima der Reaktionsgeschwindigkeit bei ca. 6 min und ca. 10,5 min (für  $T_{Vul} = 160\text{ °C}$ ) gekennzeichnet. Untersuchungen mit Silica-Kompositen ohne Silan ergaben ein ähnliches Bild, so dass die Vernetzungsreaktion der Matrix und die Vernetzungsreaktion zwischen Silica/Silan und Matrix als Ursache ausgeschlossen werden. Nichtsdestotrotz finden die erwähnten Vernetzungsreaktionen statt [102]. Die Adsorption von Beschleunigern und/oder Aktivatoren auf der Silicaoberfläche beeinflusst ebenso das Vernetzungsverhalten. Anhand von FTIR-Untersuchungen konnte in der sogenannten „Rubber Layer“ Beschleuniger nachgewiesen werden [103]. In [50] wird die Reaktion zwischen auf der Silicaoberfläche befindlichen Silanolgruppen mit dem aus Zinkoxid und Stearinsäure gebildeten Zinkstearat beschrieben. Wie bereits oben festgestellt wurde, findet bei den untersuchten Silica-Kompositen während des Verarbeitungsprozesses keine vollständige Silanisierung der Füllstoffoberfläche statt. Wechselwirkungen, die zwischen den Vernetzungschemikalien und den Silanol- bzw. Siloxangruppen stattfinden, können das Vulkanisationsverhalten beeinflussen. Nach Choi et al. [46] erfolgt die Adsorption des Beschleunigers CBS an die Silicaoberfläche über Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen Schwefel und den Amingruppen des CBS und den Silanolgruppen des Silicas ausbilden können. Dies führt zu einer Abnahme der Bindungsstärke der N-S-Bindung im CBS, wodurch der CBS Abbau beschleunigt wird [46]. Infolgedessen weist

das an die Silicaoberfläche gebundenen CBS eine andere Reaktionskinetik auf als das in der Matrix befindliche CBS. Das Ergebnis sind zwei lokale Reaktionsgeschwindigkeitsmaxima. Ruße beeinflussen ebenso wie das Silica das Vulkanisationsverhalten. In zahlreichen Untersuchungen wurde bereits gezeigt, dass Ruße die Inkubationszeit verkürzen und sowohl die Vernetzungsgeschwindigkeit als auch die Vernetzungsdichte erhöhen [46-48].

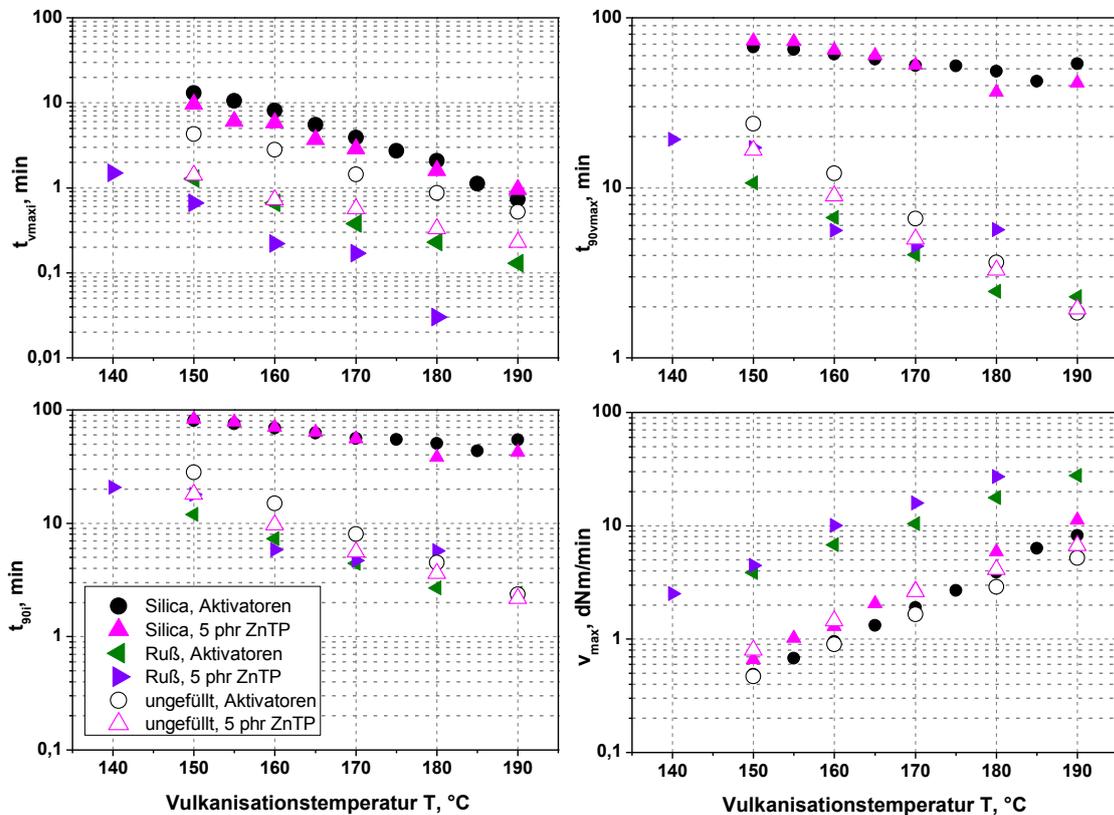
Im Detail sind die Inkubationszeiten als Funktion der Vulkanisationstemperatur für die Ruß- und Silica-Komposite mit Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP in Abbildung 6-43 aufgetragen. Die Inkubationszeiten sind durch den Einsatz von Ruß und Silica verkürzt. Mit steigenden Vulkanisationstemperaturen nehmen die Inkubationszeiten ab. In beiden Füllstoffsystemen führt die Substitution der Aktivatoren durch 5 phr ZnTP zu einer weiteren Verkürzung der Inkubationszeit.



**Abbildung 6-43:** Inkubationszeit  $t_i$  in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur von SSBR/BR-Kompositen mit Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP

In Abbildung 6-44 sind die  $t_{vmaxi}$ - und  $t_{90vmax}$ ,  $t_{90i}$ -Zeiten sowie die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten der SSBR/BR-Komposite im Vergleich zu den ungefüllten SSBR/BR-Blends mit verschiedenen Aktivatorsystemen in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur dargestellt. Die Zugabe von Silica führt im Vergleich zu den ungefüllten Systemen zu einer signifikanten Zunahme der Vernetzungsdauer. Bedingt durch den ausgeprägten Marching Modul wurden die  $t_{90}$ -Zeiten und die daraus resultierenden  $t_{90vmax}$ - und  $t_{90i}$ -Zeiten auf Basis des bei 120 Minuten gemessenen Drehmoments berechnet. Anhand der  $t_{90i}$ -Zeit lassen sich keine Einflüsse von ZnTP auf die Vernetzungsdauer SSBR/BR/Silica-Komposite ableiten. Die  $t_{90i}$ -Zeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Das entspricht auch dem Verhalten ungefüllter Systeme. Bei hohen Vulkanisationstemperaturen kommt es zur Trendabweichung. Bei

der differenzierten Betrachtung der Vernetzungsdauer sind durchaus Einflüsse des ZnTPs auf die Vernetzungsdauer zu erkennen. Die  $t_{vmaxi}$ -Zeit nimmt durch die Substitution der Aktivatoren durch ZnTP ab. Mit steigender Vulkanisationstemperatur nimmt der Einfluss von ZnTP auf die Anfangsphase der Vernetzung ab. Die  $t_{90vmax}$ -Zeit steigt in Gegenwart von ZnTP.



**Abbildung 6-44:**  $t_{90i}$ -,  $t_{vmaxi}$ - und  $t_{90vmax}$ -Zeiten und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur von SSBR/BR Kompositen mit Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP

Auf die maximale Reaktionsgeschwindigkeit konnte im Temperaturbereich von 150 °C bis 180 °C kein Einfluss von Silica festgestellt werden. Für Vulkanisationstemperaturen  $\geq 180$  °C weisen die silicagefüllten SSBR/BR-Blends im Vergleich zu den ungefüllten Blends erhöhte maximale Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Im Gegensatz zu Silica führt die Zugabe des Rußes sowohl zur Abnahme der  $t_{vmaxi}$ -Zeit als auch der  $t_{90vmax}$ -Zeit. Daraus ergeben sich die im Vergleich zum ungefüllten SSBR/BR-Blend reduzierten  $t_{90i}$ -Zeiten. Ein eindeutiger Einfluss von ZnTP auf die Vernetzungsdauer kann nur für die  $t_{vmaxi}$ -Zeit nachgewiesen werden. Die  $t_{vmaxi}$ -Zeit nimmt mit steigendem ZnTP-Anteil ab. Anhand der ermittelten  $t_{90vmax}$ - und  $t_{90i}$ -Zeiten können keine Aussagen bezüglich der Wirkung von ZnTP getroffen werden. Im Vergleich zu den ungefüllten Blends führt die Rußzugabe zu einer Steigerung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit um durchschnittlich 600 %. Eine weitere Zunahme der maximalen

Reaktionsgeschwindigkeit um 40 % kann durch die Substitution der Aktivatoren (Zinkoxid und Stearinsäure) durch ZnTP erzielt werden.

Die berechneten relativen Aktivierungsenergien der Komposite sind in Tabelle 6-7 zusammengefasst. Anhand der nach DIN 53529-2 [56] berechneten Aktivierungsenergie  $E_A^{ti}$  zeigt sich, dass der Einfluss von Ruß und Silica bzw. der Kombination von Füllstoff und ZnTP auf die Aktivierungsenergie  $E_A^{ti}$  unterschiedlich ausgeprägt ist. Im Vergleich zum ungefüllten System wird mit Ruß eine Abnahme der Aktivierungsenergie  $E_A^{ti}$  um 35 % und mit Silica eine Abnahme um 9 % erzielt. Im Ruß-Komposit führt die Substitution der Aktivatoren durch 5 phr ZnTP zu einem Anstieg der Aktivierungsenergie um 8 % im Vergleich zum Standard-Ruß-Komposit. Dahingegen wurde durch die Substitution im Silica-Komposit eine weitere Abnahme der Aktivierungsenergie  $E_A^{ti}$  um 26 % im Vergleich zum Standard-Silica-Komposit festgestellt.

**Tabelle 6-7: Relative Aktivierungsenergien der SSBR/BR-Komposite mit 50 phr Ruß und 50 phr Silica mit Aktivatoren und mit 5 phr ZnTP**

<i>SSBR/BR-Komposit</i>		relative $E_A^{ti}$ , %	relative $E_A^{kn}$ , %
Ungefüllt, mit Aktivatoren		100 ± 2 (117,9 ± 1,8 kJ/mol)	100 ± 2 (101,4 ± 1,5 kJ/mol)
Ungefüllt, mit 5 phr ZnTP		83	87
Silica	Mit Aktivator	91	96
	5 phr ZnTP	67	103
Ruß	Mit Aktivator	65	93
	5 phr ZnTP	70	94

Ebenso ist eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_A^{kn}$ , die mittels der Umsatzgeschwindigkeitskonstante als Funktion der Vulkanisationstemperatur bestimmt wurde, vom Füllstoff- und Aktivatorsystem zu erkennen. Der Einsatz von Ruß und Silica führt im Vergleich zum ungefüllten SSBR/BR-Blend zu einer Abnahme der Aktivierungsenergie  $E_A^{kn}$ . Unter Berücksichtigung des Messfehlers konnte für das Ruß-Komposit kein Einfluss der Aktivatorsubstitution durch 5 phr ZnTP auf die Aktivierungsenergie  $E_A^{kn}$  festgestellt werden. Im Silica-Komposit ist dahingegen eine Zunahme der Aktivierungsenergie  $E_A^{kn}$  um 7 % im Vergleich zum Silica-Komposit mit Aktivatoren zu verzeichnen.

In Abbildung 6-45 sind die Drehmomentdifferenzen der SSBR/BR-Komposite mit Ruß bzw. Silica als Funktion der Vulkanisationstemperatur den Drehmomentdifferenzen der ungefüllten SSBR/BR-Blends gegenübergestellt. Die Zugabe von Silica und Ruß führt zu einer signifikanten Zunahme der Drehmomentdifferenz. Bei der Bewertung der Drehmomentdifferenzen der Silica-Komposite muss beachtet werden, dass aufgrund des ausgeprägten Marching Moduls der Maximalwert des Drehmoments bei einer Vulkanisationszeit von 120 Minuten bestimmt wurde. Die Silica-Komposite zeigen eine signifikante Abhängigkeit der Drehmoment-

differenz von der Vulkanisationstemperatur. Mit steigender Vulkanisationstemperatur nimmt die Drehmomentdifferenz zu.

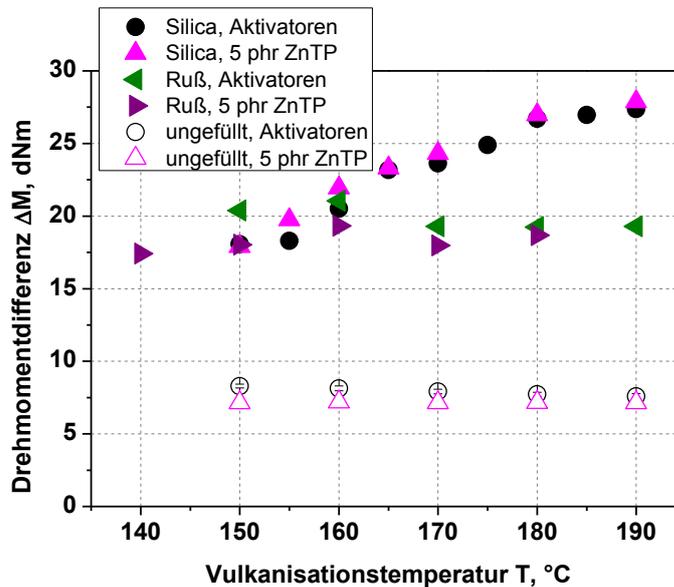


Abbildung 6-45: Drehmomentdifferenzen  $\Delta M$  ( $\Delta M = M_{\max} - M_{\min}$ ) in Abhängigkeit von der Vulkanisationstemperatur der SSBR/BR-Komposite mit 50 phr Ruß und 50 phr Silica und der ungefüllten SSBR/BR-Blends mit Aktivatoren und 5 phr ZnTP

Die Substitution der Aktivatoren durch 5 phr ZnTP hat keinen signifikanten Einfluss auf die Drehmomentdifferenz. Anhand der vorliegenden Daten konnte für die Ruß-Komposite keine Abhängigkeit der Drehmomentdifferenz von der Vulkanisationstemperatur festgestellt werden. Der Einsatz von ZnTP als Aktivator führt zu einer tendenziellen Abnahme der Drehmomentdifferenz um durchschnittlich 7,5 %. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits für das ungefüllte SSBR/BR-Blend gefunden.

## 6.5 Einfluss von Borosilikatglas auf die Eigenschaften von SSBR/BR-Kompositen

### 6.5.1 Borosilikatglas in SSBR/BR-Blends

Zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens wurde der Zugversuch in Anlehnung an die DIN EN ISO 53504 [89] durchgeführt. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der SSBR/BR-Blends in Abhängigkeit vom Aktivatorsystem ist in Abbildung 6-46 zu sehen. Die entsprechenden Spannungswerte  $\sigma_i$  bei 50 % und 100 % Dehnung, die Zugfestigkeit  $\sigma_{\max}$  sowie die Reißdehnung  $\varepsilon_R$  sind in Abbildung 6-47 dargestellt. Anhand der Spannungs-Dehnungs-Daten wurden mittels der Mooney-Rivlin-Gleichung die Parameter  $C_1$  und  $C_2$  bestimmt (Tabelle 6-8). Aus den Darstellungen geht hervor, dass durch die Wahl des Aktivatorsystems die Materialeigenschaften der Vulkanisate deutlich beeinflusst werden. Mit 5 phr ZnTP kann im

Vergleich zum Standardsystem mit Aktivator eine signifikante Zunahme der Reißdehnung um 67 % erreicht werden. Die Spannungswerte  $\sigma_{50}$  und  $\sigma_{100}$  sind erniedrigt, was für einen niedrigeren Vernetzungsgrad spricht. Dies wird durch den Mooney-Rivlin-Parameter  $C_1$  untermauert. Die Zugfestigkeit  $\sigma_{\max}$  entspricht in etwa der Zugfestigkeit des Standardsystems. Aus Kapitel 6.2 ist bereits bekannt, dass auf der ZnTP-Oberfläche Zinkchlorid als Rückstand vorliegt. In [99] wurde gezeigt, dass die Kombination von CBS und Zinkchlorid zu einer deutlichen Abnahme der Spannungswerte führt, aber die Zugfestigkeit lediglich marginal sinkt. Ohne Aktivator und mit „angepasstem“ Aktivatoranteil konnte keine signifikante Veränderung der Reißdehnung festgestellt werden. Die Spannungswerte  $\sigma_{50}$  und  $\sigma_{100}$  sind, bedingt durch den geringeren Vernetzungsgrad (siehe Mooney-Rivlin-Parameter  $C_1$  in Tabelle 6-8) im Vergleich zum Blendsystem mit Aktivator erniedrigt. Auf die Zugfestigkeit hat das Fehlen der Aktivator keinen signifikanten Einfluss. Mit „angepasstem“ Aktivatoranteil konnte eine Abnahme der Zugfestigkeit festgestellt werden.

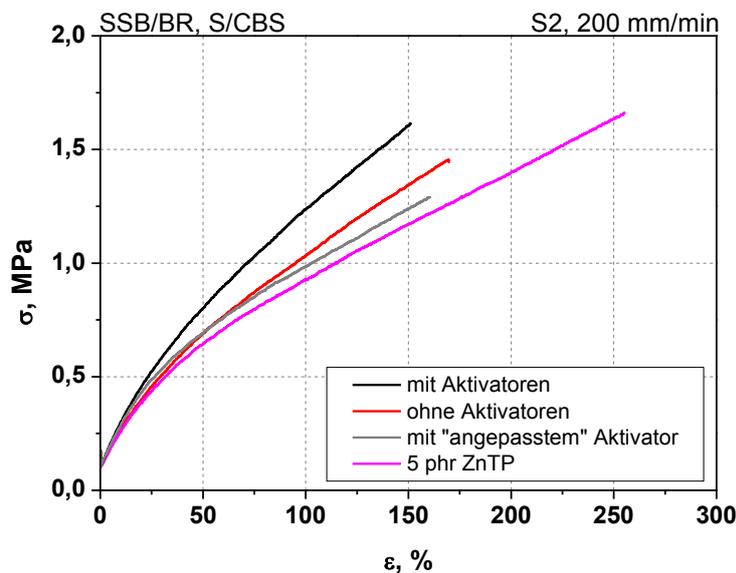


Abbildung 6-46: Spannungs-Dehnungs-Verhalten der SSB/BR-Blends mit Aktivator, ohne Aktivator, mit „angepasstem“ Aktivatoranteil und mit 5 phr ZnTP

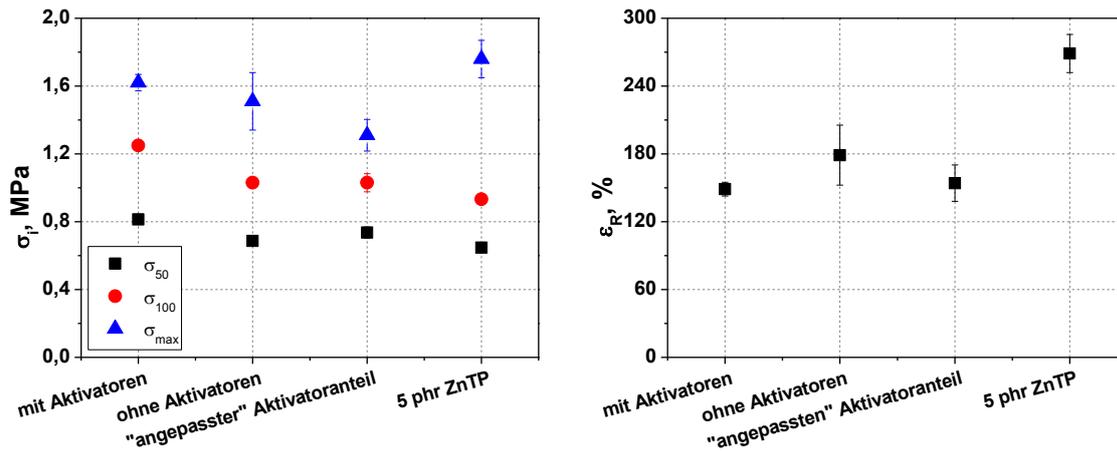


Abbildung 6-47: Spannungswerte  $\sigma_{50}$ ,  $\sigma_{100}$  und Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  sowie die Reißdehnung  $\epsilon_R$  der SSBR/BR-Blends mit Aktivator, ohne Aktivator, mit „angepasstem“ Aktivatoranteil und mit 5 phr ZnTP

Tabelle 6-8: Mooney-Rivlin-Parameter  $C_1$  und  $C_2$  für verschiedene SSBR/BR-Blends in Abhängigkeit vom Vernetzersystem

Aktivatorsystem	$C_1$ [MPa]	$C_2$ [MPa]
Mit Aktivatoren	0,28 (± 0,08)	0,16 (± 0,02)
Ohne Aktivatoren	0,2 (± 0,01)	0,19 (± 0,02)
„angepasster“ Aktivatoranteil	0,13 (± 0,01)	0,32 (± 0,03)
5 phr ZnTP	0,15 (± 0,01)	0,23 (± 0,01)

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt ist in Abbildung 6-48 dargestellt. Die Spannungswerte  $\sigma_{50}$ ,  $\sigma_{100}$  und die Zugfestigkeit, sowie die Reißdehnung sind in Abbildung 6-49 zu sehen. Die mittels der Mooney-Rivlin-Gleichung berechneten Parameter  $C_1$  und  $C_2$  sind in Tabelle 6-9 zusammengefasst. Aus den dargestellten Ergebnissen geht hervor, dass der ZnTP-Gehalt einen signifikanten Einfluss auf die Materialeigenschaften der Vulkanisate hat. Die Spannungswerte  $\sigma_{50}$  und  $\sigma_{100}$  der SSBR/BR-Blends nehmen mit steigendem ZnTP-Gehalt ab, während die Zugfestigkeit und die Reißdehnung steigen. Als Ursache für das mechanische Verhalten ist der mit steigendem ZnTP-Gehalt abnehmende Vernetzungsgrad zu nennen. Anhand des in Tabelle 6-9 aufgeführten Mooney-Rivlin-Parameters  $C_1$  wird deutlich, dass mit steigendem ZnTP-Gehalt der Vernetzungsgrad sinkt.

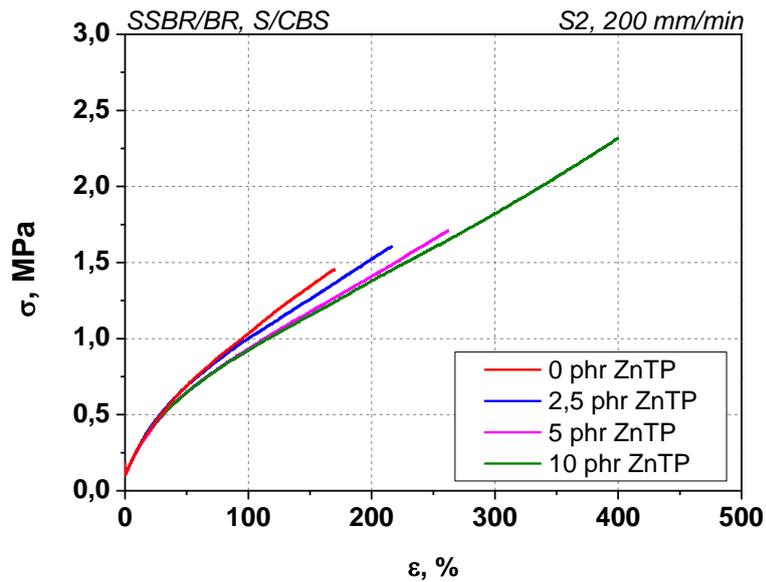


Abbildung 6-48: Spannungs-Dehnungs-Verhalten der SBR/BR-Blends als Funktion des ZnTP-Gehalts

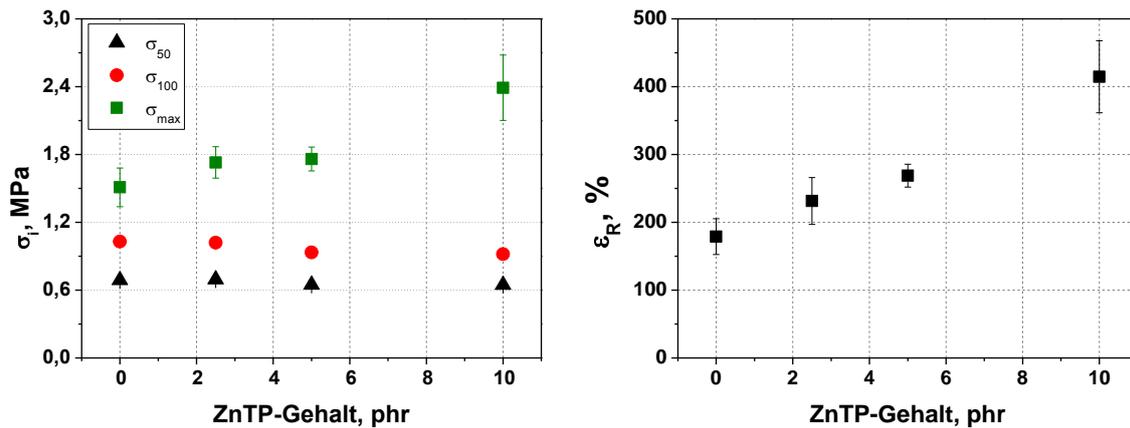
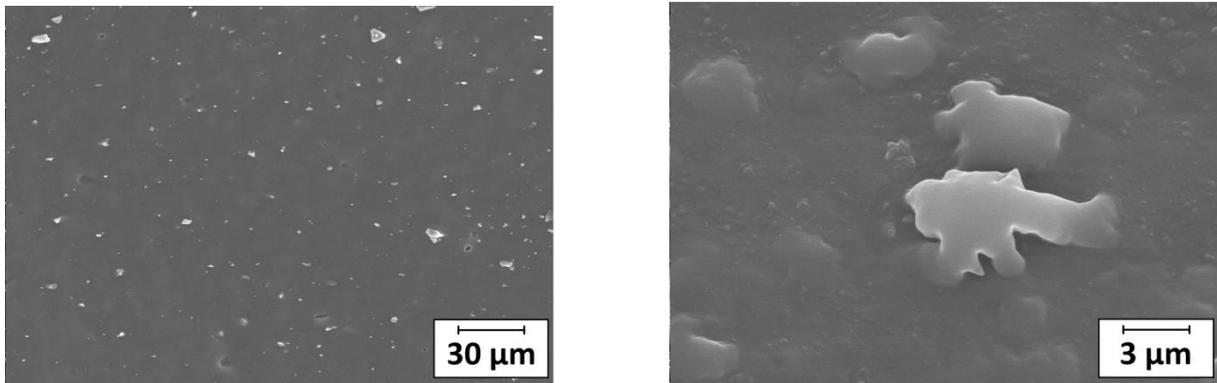


Abbildung 6-49: Spannungswerte  $\sigma_{50}$ ,  $\sigma_{100}$  und Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  sowie die Reißdehnung  $\epsilon_R$  der SBR/BR-Blends als Funktion des ZnTP-Gehalts

Tabelle 6-9: Mooney-Rivlin-Parameter  $C_1$  und  $C_2$  für verschiedene SBR/BR-Blends in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt

Aktivatorsystem	$C_1$ [MPa]	$C_2$ [MPa]
0 phr ZnTP	0,198 ( $\pm$ 0,011)	0,187 ( $\pm$ 0,017)
2,5 phr ZnTP	0,179 ( $\pm$ 0,019)	0,222 ( $\pm$ 0,018)
5 phr ZnTP	0,148 ( $\pm$ 0,005)	0,234 ( $\pm$ 0,011)
10 phr ZnTP	0,136 ( $\pm$ 0,017)	0,251 ( $\pm$ 0,019)

Mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die ZnTP-Partikel in die SSBR/BR-Matrix eingebunden sind. In Abbildung 6-50 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kryo-Bruchoberflächen eines vulkanisierten SSBR/BR-Blends mit 5 phr ZnTP bei 500facher und 5000facher Vergrößerung zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die ZnTP-Partikel von einer Kautschukschicht bedeckt sind.



**Abbildung 6-50:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchoberflächen (Kryobruch) eines SSBR/BR-Blends mit 5 phr ZnTP, links: 500-fache Vergrößerung, rechts: 5000-fache Vergrößerung

Zur Charakterisierung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften wurden der Speicher- und Verlustmodul im Zugmodus als Funktion der Temperatur bestimmt und der Verlustfaktor als Quotient aus Verlustmodul und Speichermodul berechnet. Die bei 0 °C und 60 °C bestimmten Speicher- und Verlustmoduln sowie die Verlustfaktoren sind in Abbildung 6-51 dargestellt. Die Verlustfaktoren im Temperaturbereich 0 °C und 60 °C werden häufig zur Bewertung der Naßrutschfestigkeit bzw. des Rollwiderstandes von Reifen herangezogen. Allerdings ist zu beachten, dass in Reifen immer gefüllte Elastomersysteme Einsatz finden. Aus der Darstellung geht hervor, dass sich die dynamisch-mechanischen Eigenschaften durch die Wahl des Aktivatorsystems beeinflussen lassen. Prinzipiell ist festzustellen, dass sowohl bei 0 °C als auch bei 60 °C mit 5 phr ZnTP und ohne Aktivatoren im Vergleich zur Standardmischung eine Abnahme der Speichermoduln zu verzeichnen ist, bedingt durch den reduzierten Vernetzungsgrad. Der Einfluss auf den Verlustmodul ist nicht eindeutig. Resultierend aus den Moduln ergibt sich für das System mit 5 phr ZnTP im Vergleich zur Standardmischung sowohl bei 0 °C als auch 60 °C eine Zunahme des Verlustfaktors. Für das SSBR/BR-Blend ohne Aktivatoren konnte bei 0 °C eine Zunahme des Verlustfaktors ermittelt werden. Bei 60 °C ist der Einfluss indifferent. Auffällig ist das Verhalten des Blends mit „angepasstem“ Aktivatoranteil. Hier konnte bei 0 °C und 60 °C eine signifikante Zunahme der Speichermoduln und Verlustmoduln im Vergleich zu Standardmischung verzeichnet werden. Der Verlustfaktor ist im Vergleich zur Standardmischung erhöht. In Abbildung 6-52 sind die Speicher- und Verlustmoduln des SSBR/BR-Blends mit „angepasstem“ Aktivatoranteil in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

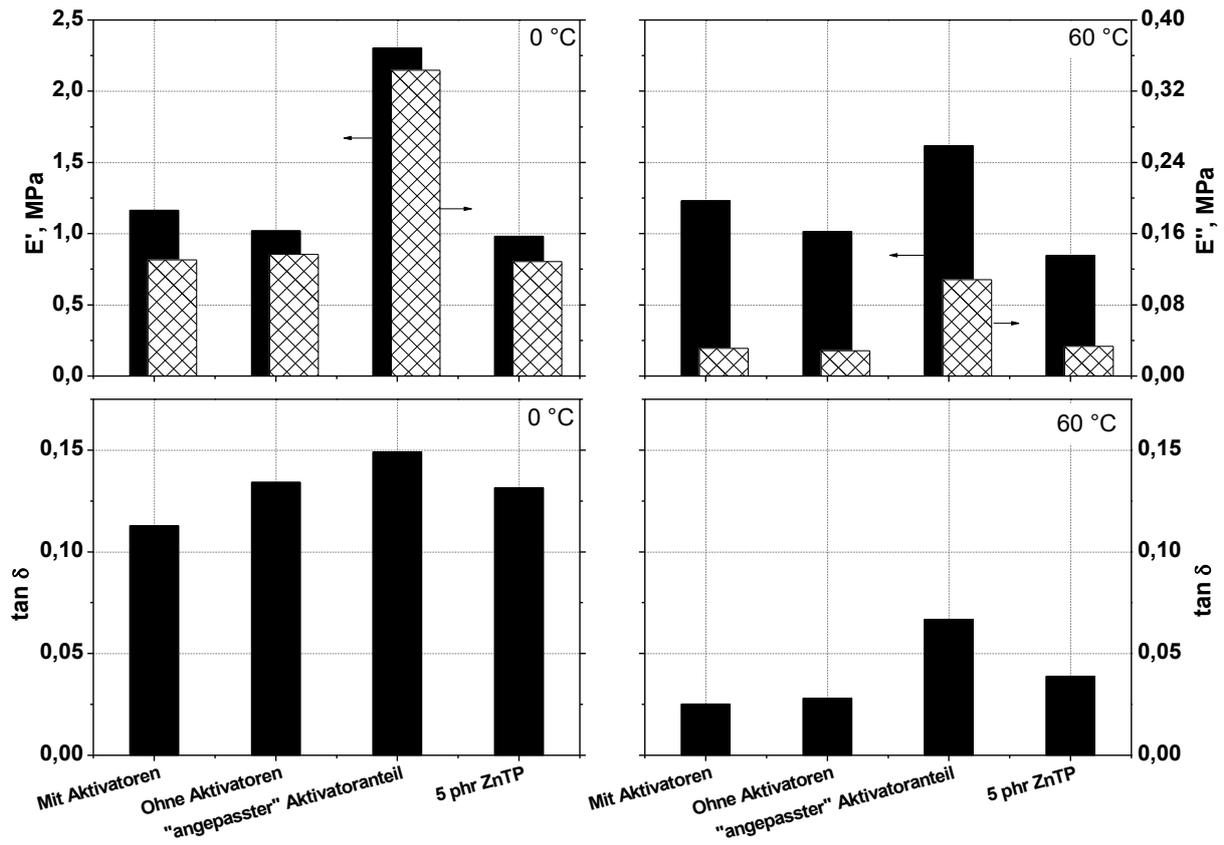


Abbildung 6-51: Speicher- und Verlustmodul sowie der resultierende Verlustfaktor der verschiedenen SSBR/BR-Blends bestimmt bei 0 °C und 60 °C

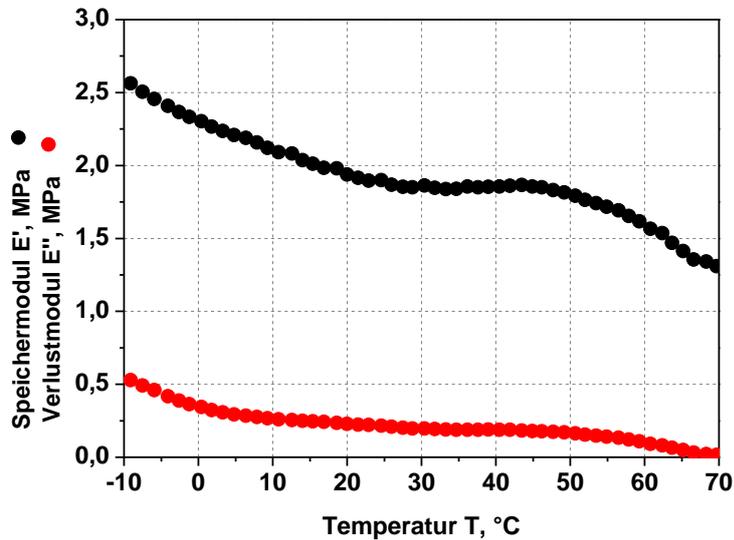


Abbildung 6-52: Speicher- und Verlustmodul von SSBR/BR-Blends mit "angepasstem" Aktivatoranteil in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus der Darstellung geht hervor, dass der Speichermodul bedingt durch den Glasübergangsbereich des SSBR/BR-Blends im Temperaturbereich zwischen  $-10\text{ °C}$  und  $20\text{ °C}$  deutlich abnimmt und bis  $50\text{ °C}$  in einem Plateau ausläuft. Oberhalb von  $50\text{ °C}$  ist das SSBR/BR-Blend durch eine weitere deutliche Abnahme des Speichermoduls gekennzeichnet. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits in Voruntersuchungen in SSBR/BR-Blends mit Stearinsäure als Singleaktivator beobachtet. Die zweite Modulabnahme wird dem Schmelzen der Stearinsäure zugeordnet. Es ist bekannt, dass Stearinsäure in größeren Konzentrationen zum Ausblühen neigt [3]. Insofern Stearinsäure im System phasensepariert vorliegt, können unterhalb der Stearinsäureschmelztemperatur die kristallisierten Stearinsäuredomänen verstärkend wirken und oberhalb der Schmelztemperatur kann die Stearinsäure erweichend wirken.

### 6.5.2 Borosilikatglas in silica- bzw. rußgefüllten SSBR/BR-Kompositen

Der Einfluss von ZnTP bzw. TP auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von SSBR/BR-Kompositen wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 53504 charakterisiert. In Abbildung 6-53 sind die ermittelten Spannungswerte  $\sigma_i$  bei 50 %, 100 % und 200 % Dehnung, die Zugfestigkeit und die Reißdehnung der Silicakomposite dargestellt. Es zeigt sich, dass die Spannungswerte  $\sigma_i$  des SSBR/BR-Komposits mit 5 phr ZnTP im Vergleich zum SSBR/BR-Komposit ohne Borosilikatglas zunehmen. Im Rahmen des Messfehlers konnte kein Einfluss des ZnTPs auf die Zugfestigkeit und die Reißdehnung festgestellt werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass 5 phr TP das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der silicagefüllten SSBR/BR-Komposite nicht beeinflusst.

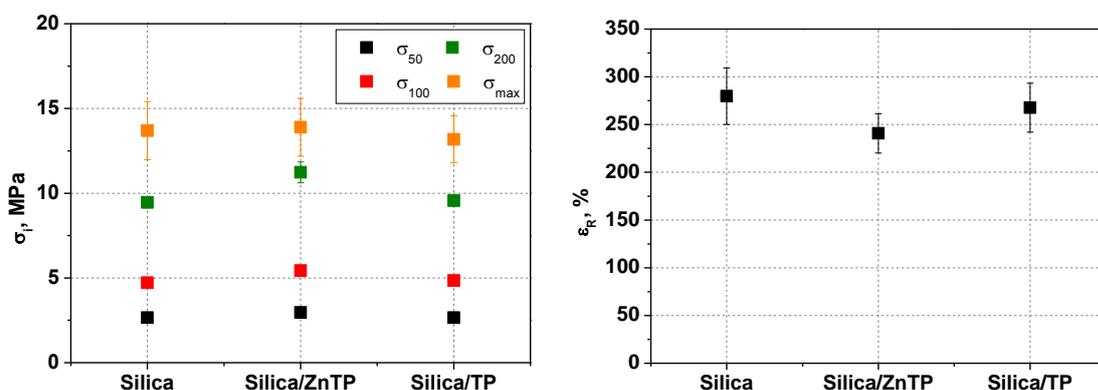


Abbildung 6-53: Spannungswerte  $\sigma_{50}$ ,  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{200}$  und Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  sowie die Reißdehnung  $\epsilon_R$  der silicagefüllten SSBR/BR-Komposite ohne TP, mit TP und mit ZnTP

Der Einfluss von ZnTP auf die Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften von rußgefüllten SSBR/BR-Kompositen ist in Abbildung 6-54 dargestellt. Im Gegensatz zu den silicagefüllten SSBR/BR-Kompositen führt die Zugabe von 5 phr ZnTP zu einer Abnahme der Spannungswerte. Es konnte kein Einfluss von ZnTP auf die Zugfestigkeit und die Reißdehnung festgestellt werden.

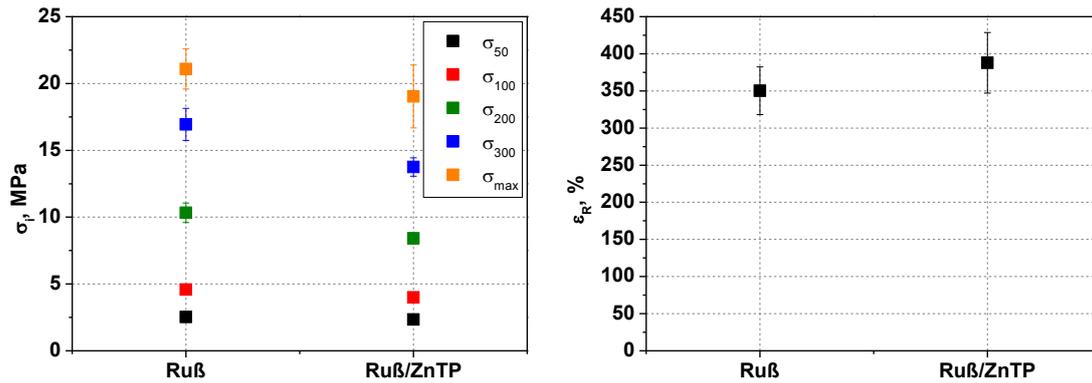


Abbildung 6-54: Spannungswerte  $\sigma_{50}$ ,  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{200}$ ,  $\sigma_{300}$  und Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  sowie die Reißdehnung  $\epsilon_R$  der rußgefüllten SSBR/BR-Komposite ohne TP, mit TP und mit ZnTP

Zur Charakterisierung des dynamisch-mechanischen Verhaltens der SSBR/BR-Komposite wurde zunächst der Speichermodul in Abhängigkeit von der Verformung bestimmt. Die Verformungsabhängigkeit der Module wird als Payne-Effekt bezeichnet. In Abbildung 6-55 sind für die verschiedenen SSBR/BR-Komposite der Speichermodul als Funktion der Verformung aufgetragen.

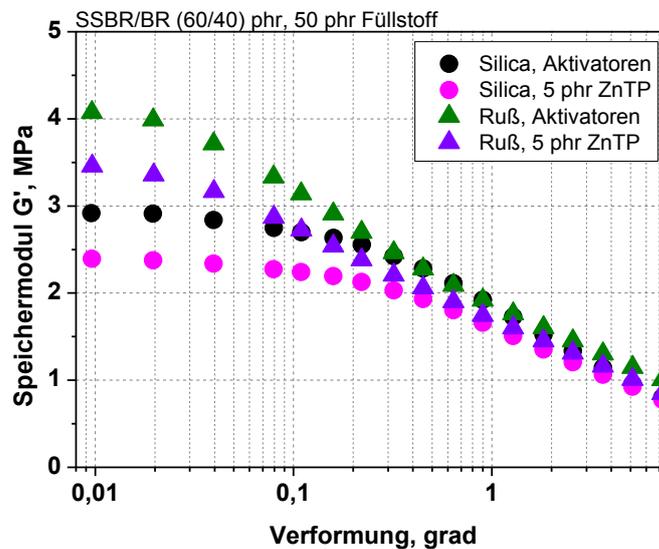
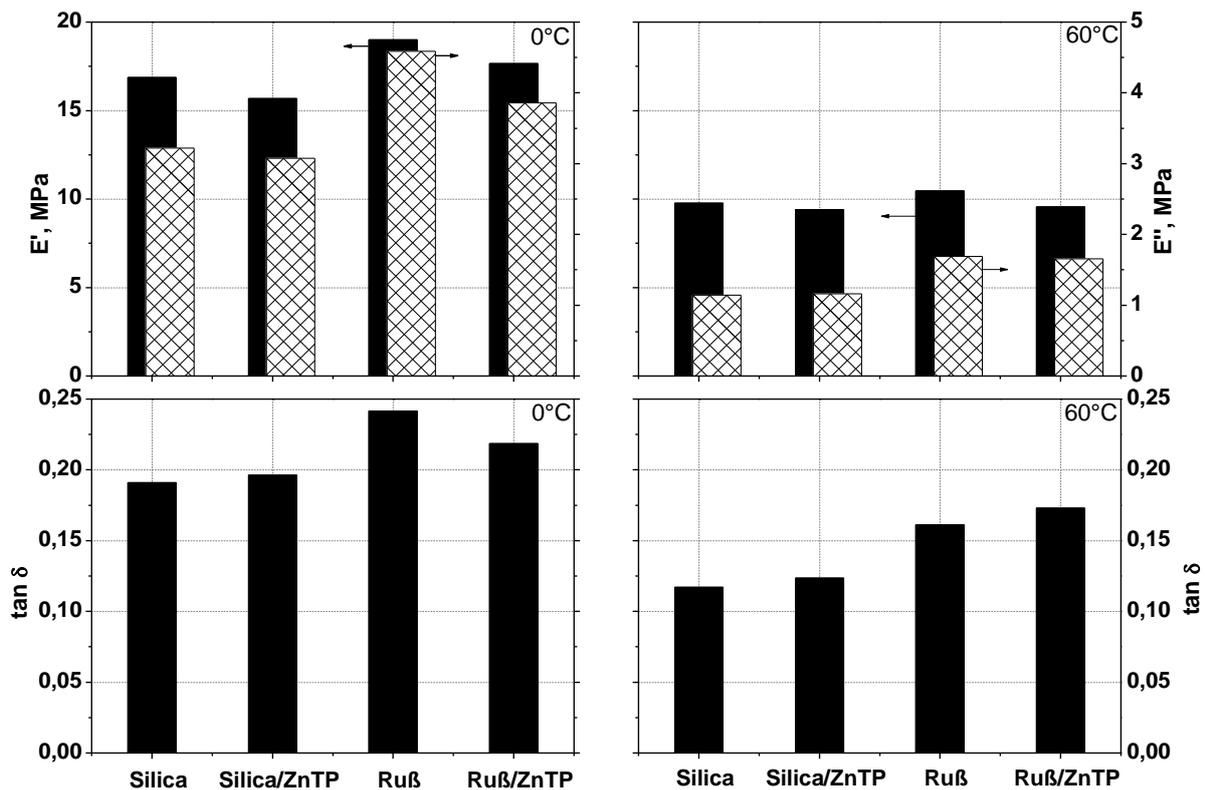


Abbildung 6-55: Speichermodul in Abhängigkeit von der Verformung

Der Speichermodul wird bestimmt durch den Vernetzungsgrad, den hydrodynamischen Einfluss des Füllstoffs, den Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen und den Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen [3]. Mit zunehmender Verformung nehmen die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen ab, dementsprechend nimmt auch der Speichermodul für die unterschiedlichen Komposite ab [3]. Sowohl im silicagefüllten Komposit als auch im rußgefüllten

Komposit führt die Zugabe von 5 phr ZnTP zu einer deutlichen Abnahme des Speichermoduls bei kleinen Verformungen. Es ist anzunehmen, dass die ZnTP-Partikel die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen beeinflussen und den Aufbau des Füllstoff-Füllstoff-Netzwerkes stören.

In Abbildung 6-56 sind die Speicher- und Verlustmoduln sowie die Verlustfaktoren der SSBR/BR-Komposite mit und ohne ZnTP bei 0 °C und 60 °C aufgetragen. Die Ermittlung der Moduln erfolgte temperaturabhängig im Zugmodus.



**Abbildung 6-56:** Speicher- und Verlustmodul sowie Verlustfaktor der verschiedenen SSBR/BR-Komposite, bestimmt bei 0 °C und 60 °C ( $f = 10 \text{ Hz}$ ,  $\epsilon_{\text{stat}} = 10 \%$ ,  $\epsilon_{\text{dyn}} = 1 \%$ ,  $\Delta T = 2 \text{ K/min}$ )

Die Verwendung von Silica und Ruß führt zu einer deutlichen Zunahme der Speicher- und Verlustmoduln sowohl bei 0 °C als auch bei 60 °C im Vergleich zum ungefüllten SSBR/BR-Blend (vgl. Abschnitt 6.5.1), wobei die untersuchten Ruß-Komposite höhere Modulwerte aufweisen als die Silica-Komposite. Die resultierenden Verlustfaktoren der Ruß-Komposite sind bei 0 °C und 60 °C gegenüber den Verlustfaktoren der Silica-Komposite erhöht. Die Zugabe von ZnTP führt zu einer tendenziellen Abnahme der Modulwerte. Der Einfluss von ZnTP auf die Verlustfaktoren der Silica-Komposite ist marginal. Es konnte durch die Zugabe von ZnTP eine schwache Zunahme der Verlustfaktoren bei 0 °C und 60 °C festgestellt werden. Im Ruß-Komposit äußert sich die ZnTP-Zugabe in der Abnahme des Verlustfaktors bei 0 °C und der Zunahme des Verlustfaktors bei 60 °C.

## 6.6 Einsatz von Borosilikatglas in anwendungstechnisch relevanten Systemen

### 6.6.1 Einfluss von Borosilikatglas auf das Vulkanisationsverhalten von anwendungstechnisch relevanten Systemen

Im Kapitel 6.4 wurde das Vulkanisationsverhalten anhand von Mischungen charakterisiert, die lediglich Füllstoffe, Schwefel, Beschleuniger und verschiedene Aktivatoren enthielten. Anwendungsrelevante Rezepturen beinhalten, abhängig vom angestrebten Eigenschaftsprofil, zusätzlich Öle, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, weitere Beschleuniger und Stabilisatoren. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von TP und ZnTP auf das Vulkanisationsverhalten anwendungsrelevanter Systeme beschrieben. Die Rezepturen zur Untersuchung des Einflusses von TP auf das Vulkanisationsverhalten sind in Tabelle 6-10 und in Tabelle 6-11 die Referenzrezepturen mit reduziertem Silicagehalt (ohne TP bzw. ZnTP) zusammengestellt.

Die Rezepturen zur Untersuchung des Einflusses von ZnTP auf das Vulkanisationsverhalten von SSBR/BR-Kompositen sind in Tabelle 6-12 aufgeführt.

**Tabelle 6-10: Rezepturen der SSBR-Mischungen mit variierendem Silica- und TP-Gehalt**

Bestandteile [phr]	SSBR substituiert					
	100	100	100	100	100	100
SSBR	100	100	100	100	100	100
Silica	80	76	72	68	64	60
Silan (NXT)	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
TP	0	4	8	12	16	20
Öl	20					
Wachs	1,5					
Stabilisator	2					
Stearinsäure	1					
ZnO	2,5					
Schwefel	1,4					
CBS	1,5					
DPG	1,5					

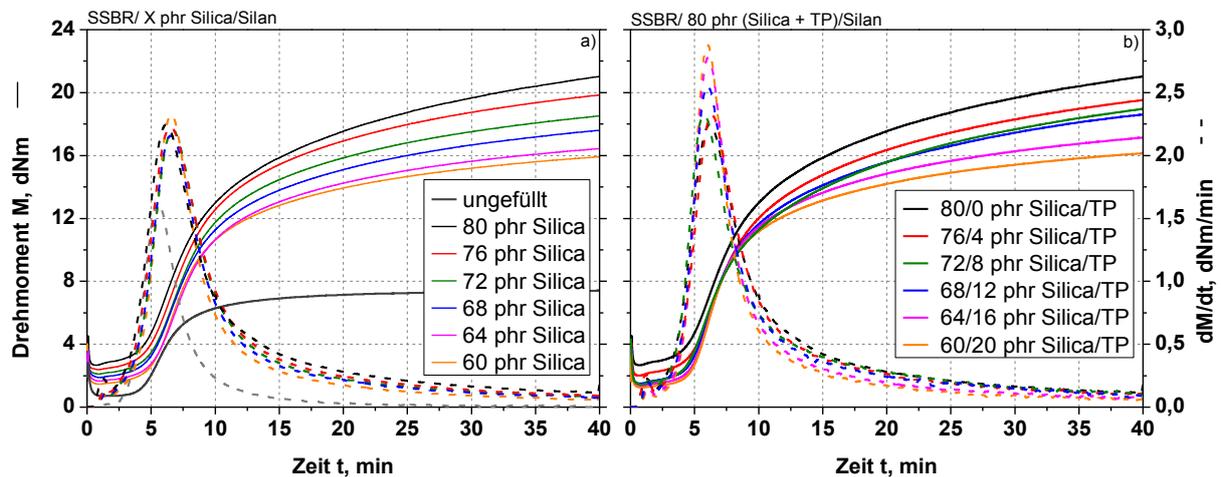
**Tabelle 6-11: Rezepturen der SSBR-Mischungen mit variierendem Silicagehalt**

<i>Bestandteile [phr]</i>	<i>SSBR ungefüllt</i>	<i>SSBR reduziert</i>				
SSBR	100	100	100	100	100	100
Silica	0	76	72	68	64	60
Silan (NXT)	0	9,2	8,7	8,3	7,8	7,3
TP		0				
Öl		20				
Wachs		1,5				
Stabilisator		2				
Stearinsäure		1				
ZnO		2,5				
Schwefel		1,4				
CBS		1,5				
DPG		1,5				

**Tabelle 6-12: Rezepturen der SSBR/BR-Komposite ohne ZnTP und mit 5 phr bzw. 10 phr ZnTP**

<i>Bestandteile [phr]</i>	<i>SSBR/BR Komposit</i>	<i>SSBR/BR Komposit mit 5 phr ZnTP</i>	<i>SSBR/BR Komposit mit 10 phr ZnTP</i>
SSBR	80	80	80
BR	20	20	20
Silica	80	80	80
Öl	20	20	20
Silan (NXT)	9,7	9,7	9,7
ZnTP	0	5	10
Wachs	1,5	1,5	1,5
Stabilisator	2	2	2
Stearinsäure	1	1	1
ZnO	2,5	0	0
Schwefel	1,4	1,4	1,4
CBS	1,5	1,5	1,5
DPG	1,5	1,5	1,5

Der Einfluss von TP auf das Vulkanisationsverhalten ist exemplarisch anhand von SSBR-Kompositen in Abbildung 6-57 dargestellt. Es sind die Vernetzungsisothermen und die resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten der SSBR-Komposite mit reduziertem Silicagehalt und mit substituiertem Silica dargestellt. In den „substituierten“ SSBR-Kompositen wird der Silicaanteil partiell durch TP ersetzt, um zu prüfen, ob TP einen Einfluss auf das Vulkanisationsverhalten hat.



**Abbildung 6-57:** Vernetzungsisothermen und resultierende Reaktionsgeschwindigkeiten ( $T_{\text{vul}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für SSBR-Komposite; (a) Variation Silicagehalt, (b) Silica-Substitution durch TP

Anhand der dargestellten Vernetzungsisothermen ist deutlich zu erkennen, dass im Vergleich zum ungefüllten System die Silicazugabe zu einem signifikanten Anstieg des Drehmoments und zu einer deutlichen Zunahme der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit führt. Dabei konnte kein signifikanter Einfluss des Silicagehalts auf die maximale Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Der Vergleich der SSBR-Komposite mit reduziertem Silicagehalt mit den SSBR-Kompositen mit substituiertem Silicagehalt ergibt, dass für geringe Substitutionsgrade kein signifikanter Einfluss des TP auf die Vernetzungsisothermen und Reaktionsgeschwindigkeiten festzustellen ist. Ab einem TP-Gehalt  $> 12$  phr ist, bedingt durch die Basizität des eingesetzten TP, eine Zunahme der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen. Die Drehmomentdifferenzen der SSBR-Komposite sind in Abbildung 6-58 dargestellt. Mit steigendem Silicagehalt nimmt die Drehmomentdifferenz zu. Die Substitution von Silica durch TP äußert sich für Substitutionsgrade  $> 8$  phr in einer tendenziellen Zunahme der Drehmomentdifferenz. Der Einfluss des ZnTPs auf das Vulkanisationsverhalten anwendungsrelevanter Systeme wurde anhand von SSBR/BR-Kompositen charakterisiert. Die Vernetzungsisothermen und resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten für SSBR/BR-Komposite ohne ZnTP, mit 5 phr ZnTP bzw. 10 phr ZnTP sind in Abbildung 6-59 dargestellt. Ähnlich wie in den in Kapitel 6.3 beschriebenen Modellsystemen hat die Zugabe von ZnTP einen deutlichen Einfluss auf das Vulkanisationsverhalten der SSBR/BR-Komposite. ZnTP

führt zu einer Verkürzung der Inkubationsphase und einer signifikanten Zunahme der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit.

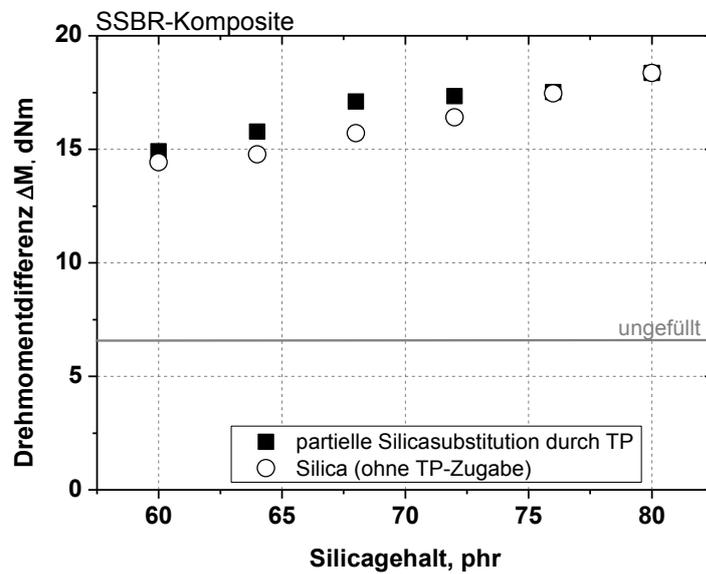


Abbildung 6-58: Drehmomentdifferenz  $\Delta M$  der SSBR-Komposite in Abhängigkeit vom Silica- und TP-Gehalt ( $T_{Vul} = 160\text{ °C}$ )

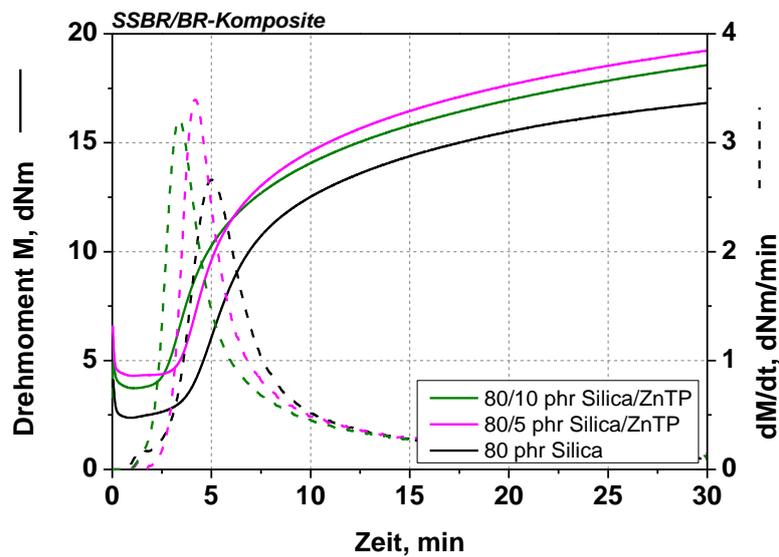
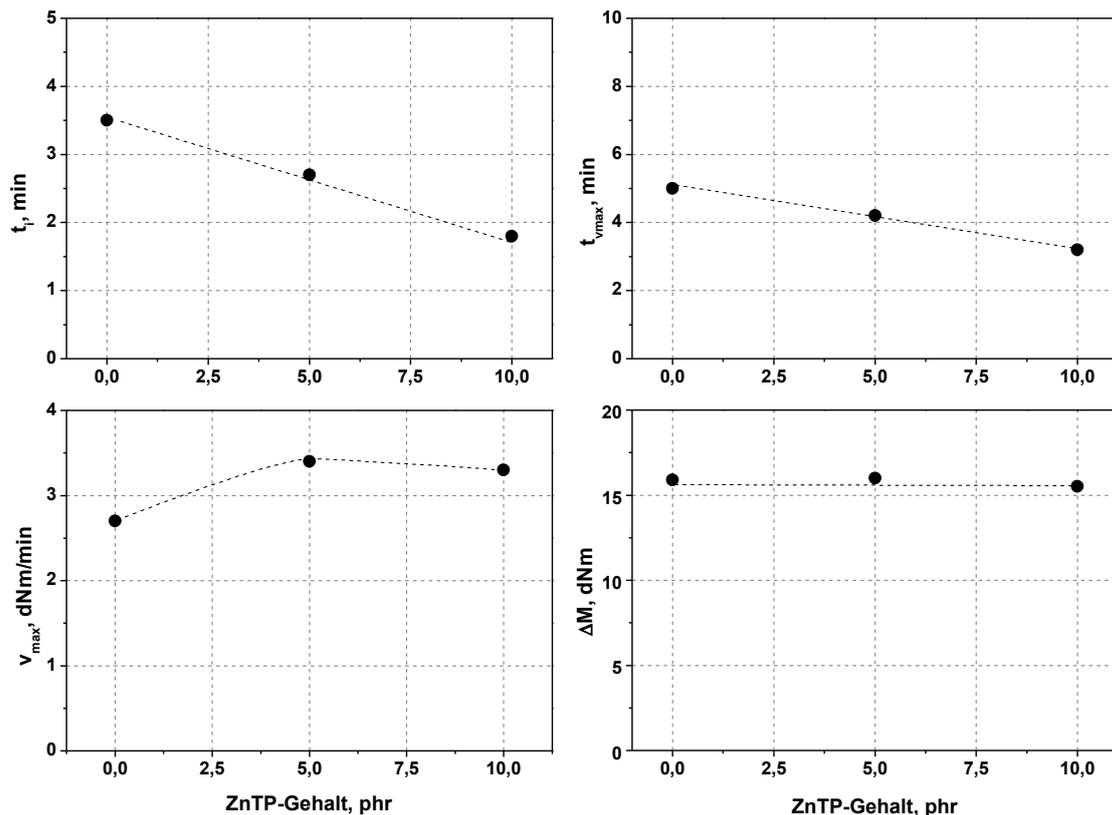


Abbildung 6-59: Vernetzungsisothermen und resultierende Reaktionsgeschwindigkeiten ( $T_{Vul} = 160\text{ °C}$ ) für silicagefüllte SSBR/BR-Komposite mit variierendem ZnTP-Gehalt

In Abbildung 6-60 sind die Inkubationszeit, maximale Reaktionsgeschwindigkeit, Zeit bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit und Drehmomentdifferenz der SSBR/BR-Komposite in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt dargestellt. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Abhängigkeit der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit vom ZnTP-Gehalt kann festgehalten werden, dass die maximale Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 0 phr und 10 phr ZnTP ein Maximum durchläuft. Ein Einfluss des ZnTPs auf die Drehmomentdifferenz konnte nicht festgestellt werden.



**Abbildung 6-60:** Inkubationszeit, Zeit bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, maximale Reaktionsgeschwindigkeit und Drehmomentdifferenz in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt für SSBR/BR-Komposite, ermittelt bei 160 °C

Neben der Zinkmodifizierung wurde im Rahmen der Arbeit geprüft, ob TP als Träger weiterer Funktionalitäten geeignet ist. Anhand von SSBR/BR-Kompositen wurde der Einfluss von CBS-modifiziertem TP (CBS\_TP) auf das Vulkanisationsverhalten untersucht. Die Rezepturen sind in Tabelle 6-13 zusammengefasst. Die Zugabe von 3 phr CBS\_TP entspricht einem CBS-Anteil von 1,5 phr. In der Standardrezeptur ohne CBS\_TP ist regulär 1,5 phr CBS enthalten. Folglich enthält das Komposit mit 6 phr CBS\_TP 3 phr CBS.

Tabelle 6-13: Referenzrezepturen und Rezepturen der SSBR/BR Komposite mit 3 phr und 6 phr CBS\_TP

Bestandteile [phr]	SSBR/BR Komposit	SSBR/BR Komposit mit 3 phr CBS_TP	SSBR/BR Komposit mit 6 phr CBS_TP
SSBR	80	80	80
BR	20	20	20
Silica	80	80	80
Öl	20	20	20
Silan (NXT)	9,7	9,7	9,7
CBS_TP	0	3	6
Wachs	1,5	1,5	1,5
Stabilisator	2	2	2
Stearinsäure	1	1	1
ZnO	2,5	2,5	2,5
Schwefel	1,4	1,4	1,4
CBS	1,5	0	0
DPG	1,5	1,5	1,5

In Abbildung 6-61 sind die Vernetzungsisothermen und resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten für SSBR/BR-Komposite dargestellt, bei denen der Beschleuniger CBS gegen CBS-modifiziertes TP ausgetauscht wurde. Sowohl die Standardmischung als auch die äquivalente Mischung mit 3 phr CBS\_TP zeigen ein ähnliches Vulkanisationsverhalten. Es sind keine signifikanten Unterschiede in der Inkubationszeit, Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Drehmomentdifferenz zu erkennen.

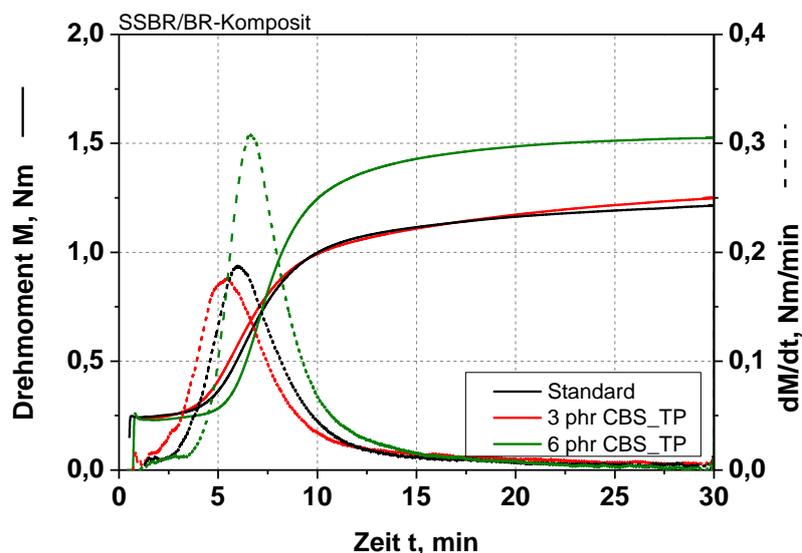


Abbildung 6-61: Vernetzungsisothermen und resultierende Reaktionsgeschwindigkeiten von SSBR/BR-Kompositen ohne CBS\_TP, mit 3 phr CBS\_TP und 6 phr CBS\_TP (Elastograph, Fa. Göttfert;  $T_{\text{vul}} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Mit steigendem CBS\_TP-Gehalt kann bedingt durch die Zunahme des Beschleunigers eine signifikante Zunahme der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit und Steigerung der Drehmomentdifferenz beobachtet werden. Die Änderung des Beschleunigerverhältnisses CBS/DPG für die Mischung mit 6 phr CBS\_TP äußert sich in einer Verlängerung der Inkubationsphase im Vergleich zu den Mischungen mit 3 phr CBS\_TP bzw. der Referenzmischung.

### 6.6.2 Einfluss von Borosilikatglas auf die Eigenschaften von anwendungstechnisch relevanten Systemen

Neben den Vulkanisationseigenschaften wurde im Rahmen der Arbeit der Einfluss von TP bzw. ZnTP auf ausgewählte anwendungsrelevante Eigenschaften der praxisnahen Systeme untersucht. Es wurden das Spannungs-Dehnungs-Verhalten, die Weiterreißfestigkeit, die Shore A-Härte, der DIN-Abrieb und das dynamisch-mechanische Verhalten charakterisiert. In Tabelle 6-14 sind die Spannungswerte  $\sigma_i$  bei 100 %, 200 % und 300 % Dehnung sowie die Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  und die Reißdehnung  $\epsilon_R$  für SSBR/BR-Komposite ohne TP, mit TP und mit verschiedenen ZnTP-Typen gegenüber gestellt.

**Tabelle 6-14** Spannungswerte  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{200}$ ,  $\sigma_{300}$ , Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$ , Reißdehnung  $\epsilon_R$ , Härte und Weiterreißwiderstand  $T_s$  sowie DIN-Abrieb von SSBR/BR-Blends mit 80 phr Silica in Abhängigkeit vom TP-Gehalt und TP-Typ

	$\sigma_{100}$ , MPa	$\sigma_{200}$ , MPa	$\sigma_{300}$ , MPa	$\sigma_{max}$ , MPa	$\epsilon_R$ , %	Shore A	$T_s$ , N/mm	Abrieb, mm <sup>3</sup>
0 phr TP	2,5 ± 0,2	5,9 ± 0,1	10,8 ± 1	19,2 ± 0,3	447 ± 28	65,1 ± 0,7	18,7 ± 2,4	105 ± 14
5 phr TP	2,9 ± 0,1	6,8 ± 0,1	11,8 ± 0,1	19,3 ± 2	424 ± 30	66,5 ± 0,5	23,2 ± 3,2	113
5 phr ZnTP_low	3,5 0,1	8,9 0,2	15,7 ± 0,4	17,5 ± 1,4	332 ± 21	68,9 ± 0,7	20,6 ± 5,5	100 ± 5
10 phr ZnTP_low	4,3 ± 0,5	10,8 ± 0,3	-	18,63 ± 2,48	308 ± 21	68,6 ± 0,4	-	120
5 phr ZnTP	3,8 ± 0,1	10,7 ± 0,2	-	18,6 ± 2,5	293 ± 26	67,1 ± 0,4	22,1 ± 4,1	114
10 phr ZnTP	4,1 ± 0,1	10,5 ± 0,1	-	18,1 ± 1,5	300 ± 19	68,1 ± 0,3	-	138

Aus den Spannungs-Dehnungs-Kennwerten geht hervor, dass die Zugabe von 5 phr unmodifiziertem TP zu einer marginalen Zunahme der Spannungswerte  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{200}$  und  $\sigma_{300}$  führt. Auf die Zugfestigkeit und die Reißdehnung konnte kein signifikanter Einfluss von TP festgestellt werden. Ein anderes Bild ergibt sich für SSBR/BR-Komposite mit ZnTP (Zn-Gehalt 4,6 M.-%) bzw. ZnTP\_low (Zn-Gehalt 2,3 M.-%). Sowohl die Zugabe von ZnTP als auch von ZnTP\_low

führt im Vergleich zum SSBR/BR-Komposit ohne ZnTP zu einem deutlichen Anstieg der Spannungswerte  $\sigma_{100}$  und  $\sigma_{200}$ . Aufgrund der deutlichen Abnahme der Dehnung konnten für  $\sigma_{300}$  keine Werte ermittelt werden. Eine Ausnahme bildet das SSBR/BR-Komposit mit 5 phr ZnTP\_low. Der Spannungswert  $\sigma_{300}$  beträgt hier ca. 16 MPa. Die Zugfestigkeiten der SSBR/BR-Komposite mit ZnTP bzw. mit ZnTP\_low liegen im Bereich des Komposits ohne ZnTP. In Kapitel 6.6.1 wurde bereits gezeigt, dass für die anwendungstechnisch relevanten Systeme kein Einfluss des ZnTPs auf die Drehmomentdifferenz festgestellt werden konnte. Dementsprechend ist der signifikante Anstieg der Shore A-Härte der SSBR/BR-Komposite mit ZnTP bzw. ZnTP\_low auf den erhöhten Füllstoffanteil zurückzuführen. Auf die Weiterreißfestigkeit hat sowohl die Zugabe von TP als auch ZnTP bzw. ZnTP\_low keinen Einfluss. Der Abrieb nimmt mit steigendem TP bzw. ZnTP-Gehalt zu. Eine Ausnahme stellt die Mischung mit 5 phr ZnTP\_low dar. Es konnte im Vergleich zur Mischung ohne TP kein signifikanter Einfluss auf den Abrieb festgestellt werden.

Der Einfluss von TP auf das dynamisch-mechanische Verhalten wurde zunächst anhand von SSBR-Kompositen in Abhängigkeit vom Silica- bzw. TP-Gehalt charakterisiert. In Abbildung 6-62 sind die Verlustfaktoren  $\tan \delta$  bei 0 °C und 60 °C über den Silicagehalt für SSBR-Komposite mit und ohne TP aufgetragen.

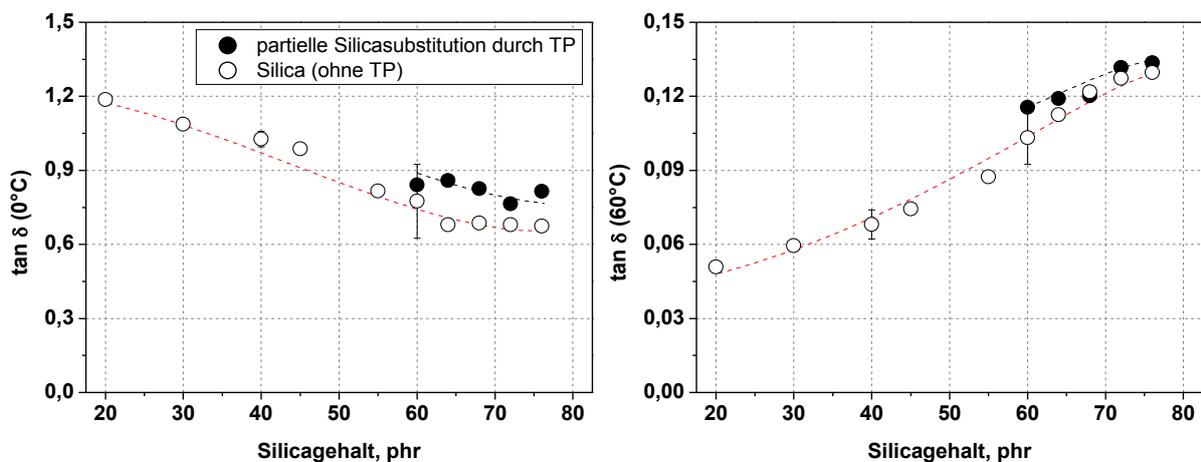


Abbildung 6-62: Verlustfaktoren bei 0 °C und 60 °C für SSBR-Komposite in Abhängigkeit vom Silicagehalt

Aus der Abbildung 6-62 geht hervor, dass mit steigendem Silicagehalt der Verlustfaktor bei 0 °C abnimmt und bei 60 °C zunimmt. Im Rahmen des Messfehlers kann kein signifikanter Einfluss des TP's auf den Verlustfaktor bei 60 °C festgestellt werden. Die Verlustfaktoren bei 0 °C steigen dagegen bei partieller Silicasubstitution durch TP etwas an. Der Einfluss von ZnTP bzw. ZnTP\_low auf den Verlustfaktor wurde anhand von SSBR/BR-Kompositen näher betrachtet. In Abbildung 6-63 sind die Verlustfaktoren bei 0 °C und 60 °C der SSBR/BR-Komposite in Abhängigkeit vom Silicagehalt, sowie vom TP-Typ und TP-Gehalt zusammengefasst. Wie bereits an den SSBR-Kompositen gezeigt wurde, steigen bei partieller Silicasubsti-

tution durch TP die Verlustfaktoren bei 0 °C der SSBR/BR-Komposite etwas an. Es kann keine Abhängigkeit der Verlustfaktoren bei 60 °C vom TP festgestellt werden. Der Einfluss der modifizierten TP's auf die Verlustfaktoren muss differenziert betrachtet werden. Über den Einfluss von ZnTP auf die Verlustfaktoren bei 0 °C und 60 °C ist in Anbetracht der Datenlage keine gesicherte Aussage möglich. Anders für die SSBR/BR-Komposite mit ZnTP\_low. Mit 5 phr ZnTP\_low konnte eine signifikante Abnahme des Verlustfaktors bei 60 °C erreicht werden. Der Einfluss von ZnTP\_low auf den Verlustfaktor bei 0 °C ist indifferent.

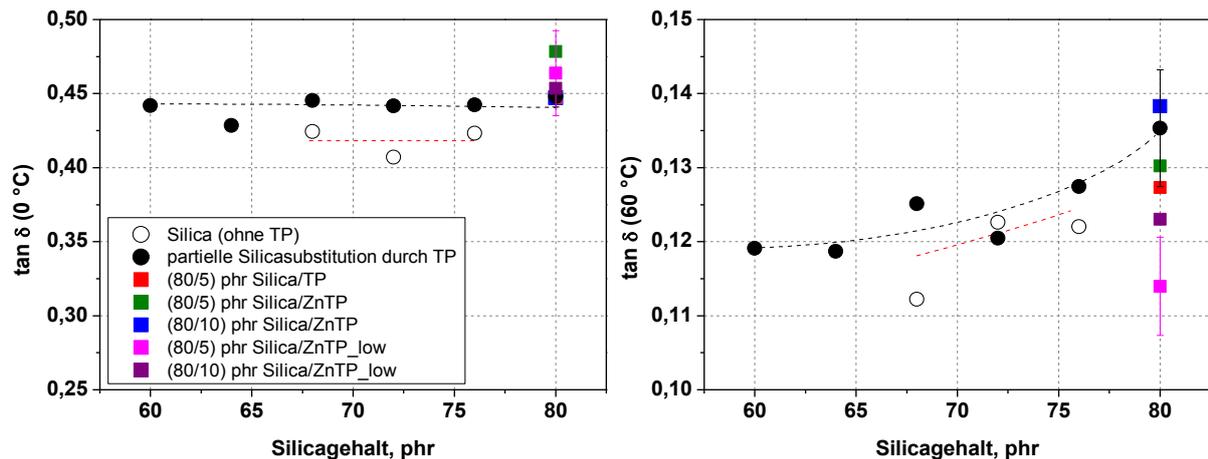


Abbildung 6-63: Verlustfaktoren bei 0 °C und 60 °C für SSBR/BR-Komposite in Abhängigkeit des Silicagehalts, sowie der TP-Typen und des TP-Gehalts

Um die Eignung von TP als Träger für weitere Funktionalitäten, außer der „Zinkmodifizierung“ zu untersuchen, wurde in der Rezeptur der Beschleuniger CBS durch ein CBS-modifiziertes CBS\_TP substituiert. Die Charakterisierung des Einflusses von CBS\_TP auf anwendungsrelevante Eigenschaften erfolgte an SSBR/BR-Kompositen. In Tabelle 6-15 sind die Spannungswerte  $\sigma_i$  bei 100 %, 200 % und 300 % Dehnung, die Zugfestigkeit und die Reißdehnung sowie die Shore A-Härte, Weiterreißfestigkeit und der DIN-Abrieb für SSBR/BR-Komposite ohne CBS\_TP, mit 3 phr CBS\_TP und mit 6 phr CBS\_TP zusammengestellt. Die Daten zeigen, dass die Zugabe von 3 phr CBS\_TP keinen signifikanten Einfluss auf die dargestellten Eigenschaften hat. Lediglich für die Spannungswerte bei 100 % und 200% Dehnung konnte eine marginale Zunahme festgestellt werden. Ein anderes Bild ergibt sich für die Substitution von CBS durch 6 phr CBS\_TP. Bedingt durch den Anstieg des Vernetzungsgrads (siehe Kapitel 6.6.1) und dem zusätzlich enthaltenen Trägerwerkstoff TP kann ein Anstieg der Spannungswerte bei 100 %, 200 % und 300 % Dehnung sowie der Zugfestigkeit beobachtet werden. Die Reißdehnung nimmt in signifikantem Maße ab. Die Shore A-Härte steigt. Aussagen über den Einfluss auf die Weiterreißfestigkeit sind unter Berücksichtigung des Messfehlers nicht möglich. Des Weiteren konnte kein signifikanter Einfluss auf den Abrieb festgestellt werden. In

Tabelle 6-16 sind die Speicher- und Verlustmoduln sowie der Verlustfaktor bei 0 °C und 60 °C zusammengefasst.

**Tabelle 6-15: Ausgewählte Werkstoffkennwerte der SSBR/BR-Komposite ohne CBS\_TP, mit 3 phr CBS\_TP und mit 6 phr CBS\_TP**

	$\sigma_{100}$ , MPa	$\sigma_{200}$ , MPa	$\sigma_{300}$ , MPa	$\sigma_{max}$ , MPa	$\epsilon_R$ , %	Shore A	$T_s$ , N/mm	Abrieb, mm <sup>3</sup>
0 phr TP	2,5 ± 0,2	5,9 ± 0,1	10,8 ± 1	19,2 ± 0,3	447 ± 28	65,1 ± 0,7	18,7 ± 2,4	105 ± 14
3 phr CBS_TP	2,7 ± 0,1	6,3 ± 0,2	11,3 ± 0,4	18,2 ± 1,6	414 ± 30	64,8 ± 0,5	17,8 ± 3	101
6 phr CBS_TP	3,23 ± 0,1	8 ± 0,1	14,4 ± 0,2	18,5 ± 0,9	357 ± 11	67,7 ± 0,3	21,6 ± 6,8	109

**Tabelle 6-16 Speicher- und Verlustmoduln sowie Verlustfaktoren bei 0 °C und 60 °C für SSBR/BR-Komposite ohne CBS\_TP, mit 3 phr CBS\_TP und mit 6 phr CBS\_TP**

	$E' (0\text{ °C})$ , MPa	$E' (60\text{ °C})$ , MPa	$E'' (0\text{ °C})$ , MPa	$E'' (60\text{ °C})$ , MPa	$\tan\delta(0\text{ °C})$	$\tan\delta(60\text{ °C})$
0 phr TP	16,76 ± 1,72	7,1 ± 0,48	7,51 ± 0,75	0,96 ± 0,12	0,4480 ± 0,01	0,1353 ± 0,0079
3 phr CBS_TP	18,04	7,88	7,91	1,03	0,4384	0,1311
6 phr CBS_TP	18,19	8,28	7,76	0,97	0,4267	0,1173

Der Vergleich der Ergebnisse des SSBR/BR-Komposits ohne CBS\_TP mit dem SSBR/BR-Komposit mit 3 phr CBS\_TP zeigt, dass der Einfluss von 3 phr CBS\_TP auf das dynamisch-mechanische Verhalten gering ist. Für die Substitution des CBS durch 6 phr CBS\_TP konnte eine tendenzielle Zunahme der Speichermoduln im Vergleich zum Standard SSBR/BR-Komposit festgestellt werden. Der Einfluss auf die Verlustmoduln ist indifferent. Im Vergleich zum Standardsystem ergibt sich eine Abnahme der Verlustfaktoren.

## **7      *Anwendungstechnische Aspekte zum Einsatz von Borosilikatglas in Elastomeren***

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von unmodifizierten und modifizierten TP auf verschiedene Elastomersysteme untersucht. Die Vorteile der verwendeten Glaspartikel gegenüber klassischen Glasfasern sind zum einen die poröse Struktur und die damit einhergehende große spezifische Oberfläche und zum anderen ein Aspektverhältnis von ca. 1. Das TP verursacht durch sein Aspektverhältnis keine Anisotropie der mechanischen Eigenschaften im Elastomerkomposit. Die Untersuchungen haben ergeben, dass unmodifiziertes TP in geringen Konzentrationen in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften und das Vulkanisationsverhalten inert ist. Diese Tatsache zeichnet TP als günstigen Trägerwerkstoff für elastomerspezifische Funktionalisierungen aus. Vor dem Hintergrund, dass Zinkoxid nach der EU Richtlinie 2004/73/EG als sehr schädlich für Wasserorganismen gilt [2] und in Folge dessen der Zinkoxidgehalt in Elastormischungen reduziert werden soll, wurde im Rahmen der Arbeit unter anderem ein Fokus auf den Einsatz von zinkmodifiziertem TP als funktionalisierter Füllstoff für Elastomere gelegt. Gegenüber Zinkstearat bietet ZnTP den Vorteil der einfachen Handhabung. Die Einarbeitung von größeren Mengen Zinkstearat wird aufgrund des großen Volumens als schwierig beschrieben [34]. Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass verfahrensbedingt neben den von Ferner und Lugner [93] erwähnten, an die Silanolgruppen gebundenen Zinkionen auch Zinkchlorid auf der Oberfläche vorliegt. Die Analyse des Reaktionsverhaltens der Vernetzungschemikalien in Gegenwart von ZnTP und in Abwesenheit von Elastomeren hat gezeigt, dass sowohl die an die Silanolgruppen gebundenen Zinkionen als auch das Zinkchlorid einen Beitrag zur signifikanten Abnahme der Onset-Zersetzungstemperatur von CBS leisten. Die Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens verschiedener Elastomersysteme hat gezeigt, dass durch die Zugabe von ZnTP die Vulkanisationscharakteristik und in Folge die anwendungsrelevanten Eigenschaften auf signifikante Art und Weise beeinflusst werden können. Allerdings ist der Einfluss von ZnTP auf das Vulkanisationsverhalten stark vom gewählten Matrixsystem abhängig. Für den Einsatz von TP in Elastomeren bedeutet das, dass die Funktionalisierung gezielt auf das zu modifizierende Elastomersystem zugeschnitten werden muss.

Die Verkürzung der Inkubationszeiten und der  $t_{90}$ -Zeiten in ausgewählten Elastomersystemen durch den Einsatz von ZnTP, ist unter ökonomischen Gesichtspunkten positiv zu bewerten. Verarbeitungsdauer und Verarbeitungskosten können durch den Einsatz von ZnTP gezielt reduziert werden. Ein positiver Nebeneffekt ist zudem, dass das Risiko von Kontaktallergien durch den Einsatz von ZnTP minimiert werden kann. Häufig werden Zweitbeschleuniger, wie zum Beispiel DPG, zur Verkürzung der Inkubationszeit eingesetzt. Vulkanisationsbeschleuniger sind bekannt als Auslöser für Kontaktallergien. Der Abnahme des Vernetzungsgrades durch den Einsatz von ZnTP kann gegebenenfalls durch die Anpassung des Schwefel-Beschleuniger-Gehalts bzw. Schwefel-Beschleuniger-Verhältnisses kompensiert werden.

In Anbetracht der Tatsache, dass Zinkchlorid auf der ZnTP-Oberfläche nachgewiesen wurde, ist ZnTP für den Einsatz in Chloropren prädestiniert. Zinkchlorid oder auch Komplexe aus Zinkchlorid und MBT finden in der Vulkanisation von Chloropren Anwendung. Die Anwendbarkeit von TP als Träger für Funktionalisierungen wurde in der Arbeit zusätzlich anhand von CBS\_TP untersucht. Bezüglich des Vulkanisationsverhaltens und der untersuchten Eigenschaften ist es unerheblich, ob CBS direkt oder in Form von CBS\_TP in das zu vernetzende System eingebracht wird. Dieser Sachverhalt untermauert die Eignung von TP als Trägerwerkstoff. Dementsprechend stellt TP einen idealen Trägerwerkstoff dar, um die Handhabung weniger anwenderfreundlicher Vernetzersysteme deutlich zu erleichtern. Eine Möglichkeit stellt hier unter anderem die Anbindung von flüssigen Peroxiden dar.

Es werden bereits mit Silber beschichtete Glaskugeln in Elastomeren als Antistatika eingesetzt [21]. TP besitzt gegenüber den klassischen Glaskugeln den Vorteil einer großen Oberfläche, bedingt durch die poröse Struktur der Partikel, so dass der Einsatz einer kleineren Füllstoffmenge zu gleicher Wirksamkeit führt. Damit geht auch eine erhebliche Reduzierung der Dichte einher. Ferner können silber- und zinkmodifizierte TP zur Implementierung antimikrobieller Funktionalitäten in Elastomersystemen Anwendung finden.

Den größten Markt für BR und SBR stellt die Reifenindustrie dar. Ca. 70 % des produzierten BR und SBR werden zur Reifenherstellung verwendet. Als anwendungsrelevante Eigenschaften für Reifenmischungen werden in der Regel die Nassrutschfestigkeit, der Rollwiderstand und die Abriebbeständigkeit aufgeführt, die häufig als „magisches Dreieck der Reifentechnologie“ dargestellt werden. Eine Herausforderung stellt die gleichzeitige Optimierung aller drei genannten Eigenschaften dar, denn sowohl die Nassrutschfestigkeit als auch der Rollwiderstand hängen von der molekularen Beweglichkeit und den Wechselwirkungen zwischen den Mischungskomponenten ab, die durch eine zeit- und temperaturabhängige Verlustfunktionsfunktion repräsentiert werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ausgewählte TP-Typen durchaus Potential für die Anwendung in Reifenmischungen haben. Mit ZnTP\_low konnte eine Verbesserung des Rollwiderstandes (Abnahme des Verlustfaktors bei 60 °C) ohne gleichzeitige Verschlechterung der Nassrutschfestigkeit und der Abriebfestigkeit erreicht werden.

Anhand der Untersuchungen wurde gezeigt, dass TP ein geeigneter Träger zur Implementierung von Funktionalisierungen in Elastormischungen ist. Dabei wurde deutlich, dass für den erfolgreichen Einsatz von funktionalisiertem TP einerseits die elastomerspezifische und andererseits die anwendungsspezifische Funktionalisierung entscheidend ist.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Borosilikatglas (TP) auf das Vulkanisationsverhalten und die anwendungsrelevanten Eigenschaften von Elastomeren untersucht. Der Fokus wurde hierbei auf zinkmodifiziertes TP (ZnTP) gelegt. Der erste Teil der Arbeit war der Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens der diversen Elastomersysteme gewidmet. Zunächst wurde das Reaktionsverhalten der Vernetzungschemikalien in Abwesenheit von Elastomeren analysiert und danach wurde anhand von Vernetzungsisothermen unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse der Einfluss von ZnTP auf das Vulkanisationsverhalten von SSBR- und BR-Singlemischungen sowie deren Blends bzw. Komposite untersucht. Der zweite Teil der Arbeit widmete sich der Charakterisierung der anwendungsrelevanten Eigenschaften. Die Blends und Komposite wurden dahingehend untersucht, ob die ZnTP-Zugabe und in deren Folge der veränderte Vernetzungsprozess Einfluss auf die mechanischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften nehmen. Die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf anwendungstechnisch relevante Systeme erfolgte im dritten Teil der Arbeit. Den Abschluss der Arbeit bilden die Schlussfolgerungen zum Einsatz von Borosilikatglas in Elastomeren.

Es hat sich gezeigt, dass, anders als im Patent von Ferner und Lugner [93] beschrieben, neben den an die Silanolgruppen gebundenen Zinkionen auch Zinkchlorid auf der Partikeloberfläche zu finden ist. Aus der Analyse des Reaktionsverhaltens geht hervor, dass sowohl die gebundenen Zinkionen als auch das Zinkchlorid zur Reduzierung des Onsets des CBS-Abbaus bzw. der Inkubationszeit bis zum Einsetzen der Abbaureaktion von CBS beitragen. Die Kombination verschiedener Analyseverfahren, DSC, FTIR, TGA-IR sowie GC-MS ermöglichte eine differenzierte Betrachtung des Abbauverhaltens von CBS und partielle Identifizierung der Reaktionsprodukte. Aus den durchgeführten Untersuchungen geht hervor, dass in Gegenwart von ZnTP die Abbaureaktion von CBS durch eine Überlagerung von exothermen und endothermen Prozessen gekennzeichnet ist, die auf die vermehrte Freisetzung von Cyclohexylamin zurückzuführen ist. In Anlehnung an die Arbeit von Coran [35] wurde angenommen, dass die Komplexbildung zwischen Zinkchlorid und CBS bzw. den an die Silanolgruppen gebundenen Zinkionen und CBS die Spaltungsreaktion von CBS begünstigt. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird bedingt durch die Komplexbildung zwischen Zinkchlorid und MBT bzw. den gebundenen Zinkionen und MBT die Bildung des Cyclohexylaminsalz des MBTs unterbunden und somit eine erhöhte Cyclohexylamin-Freisetzung begünstigt. Aus den Vulkanisationsuntersuchungen der SSBR- und BR-Singlemischungen sowie deren Blends bzw. Komposite geht hervor, dass die Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten der Vernetzungschemikalien in Abwesenheit von Elastomeren nicht ohne weiteres auf das Vulkanisationsverhalten übertragen werden können. Prinzipiell konnte anhand der Vulkanisationsuntersuchungen festgestellt werden, dass die Vernetzungsreaktion temperaturdeterminiert ist. Unabhängig vom Aktivatorsystem nehmen mit steigender Temperatur die Inkubationszeit, die

$t_{vmaxi}$ ,  $t_{90vmax}$  und  $t_{90i}$ -Zeiten ab und die maximalen Reaktionsgeschwindigkeit zu. Unter phänomenologischen Gesichtspunkten, das heißt dem Vergleich der Vernetzungsisothermen, zeigen die SSBR- und BR-Singlemischungen unterschiedliches Vulkanisationsverhalten. Dies kann in erster Linie auf den chemischen Aufbau der Polymere zurückgeführt werden. Des Weiteren geht aus den Untersuchungen hervor, dass das Aktivatorsystem (Zinkoxid/Stearinsäure, ZnTP bzw. kein Aktivator) die Vernetzungscharakteristik der untersuchten Elastormischungen auf verschiedene Art und Weise beeinflusst. Es konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis von Zinkoxid und Stearinsäure ein entscheidender Faktor für das Vulkanisationsverhalten der untersuchten Elastomere darstellt. Weiterhin erweist sich unmodifiziertes TP in geringen Konzentrationen in Bezug auf das Vulkanisationsverhalten als inert. Erst ab einem TP-Gehalt größer 12 phr konnte, bedingt durch die Basizität des TP, eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit verzeichnet werden. Daraus folgt, dass der Einfluss von ZnTP auf das Vulkanisationsverhalten auf der Modifizierung der Glaspartikeloberfläche beruht. Anhand der Variation des Zinkoxid-Stearinsäure-Verhältnisses wurde festgestellt, dass der Einfluss von ZnTP auf das Vulkanisationsverhalten nicht durch die klassischen Aktivatoren, Zinkoxid und Stearinsäure nachgestellt werden kann. Insbesondere anhand der Singlemischungen konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Aktivatoren auf das Vulkanisationsverhalten immer unter Berücksichtigung von Zusammensetzung und Gehalt der Aktivatoren, der Matrix sowie der Vernetzungstemperatur betrachtet werden muss. Die berechneten Aktivierungsenergien verdeutlichen, dass der Einfluss der untersuchten Aktivatorsysteme auf die einzelnen Phasen des Vulkanisationsprozesses unterschiedlich ist und von der Matrix abhängt. Die Substitution von Zinkoxid und Stearinsäure durch 5 phr ZnTP führt im BR-System zu einer Zunahme und im SSBR-System zu einer Abnahme der Aktivierungsenergie  $E_a^{k(n)}$ . Unter Berücksichtigung der genannten Einflussfaktoren konnten bezüglich der Inkubationszeit für die SSBR- und BR-Singlemischungen ähnliche Abhängigkeiten gefunden werden, das heißt Zinkoxid und Stearinsäure führen zu einer Zunahme der Inkubationszeit im Vergleich zu den jeweiligen aktivatorfreien Mischungen, und ZnTP führt zu einer Abnahme der Inkubationszeit. Die signifikante Abnahme der Inkubationszeit durch den Einsatz von ZnTP korreliert mit der Abnahme des Onsets des CBS-Abbaus in Gegenwart von ZnTP, wie sie mittels DSC und FTIR nachgewiesen wurde. Im Vergleich zu den aktivatorfreien Singlemischungen zeichnen sich die ZnTP-haltigen Singlemischungen durch eine erhöhte maximale Reaktionsgeschwindigkeit aus, wobei diese in Abhängigkeit vom ZnTP-Gehalt ein Maximum durchläuft. Unterschiede im Einfluss des Aktivatorsystems auf das Vulkanisationsverhalten der Singlemischungen zeigen sich dahingegen im Vernetzungsgrad. Für die SSBR-Singlemischungen konnte kein Zusammenhang zwischen Aktivatorsystem und Vernetzungsgrad festgestellt werden. Dahingegen zeigen die BR-Singlemischungen eine deutliche Abhängigkeit. Das Fehlen von Zinkoxid und Stearinsäure bzw. die Substitution durch 5 phr ZnTP äußert sich in einer signifikanten Abnahme des Vernetzungsgrads im Vergleich zur Standardmischung mit Zinkoxid und Stearinsäure.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Zusammenhang zwischen den vernetzungscharakteristischen Kennwerten der Singlemischung und der resultierenden Blends differenziert betrachtet werden muss. Für die Inkubationszeiten konnte unabhängig vom Aktivatorsystem ein linearer Zusammenhang zwischen den Inkubationszeiten der Singlemischungen und den Inkubationszeiten der resultierenden Blends gefunden werden. Für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit, die  $t_{vmax}$ ,  $t_{90vmax}$  und  $t_{90i}$ -Zeiten und die Drehmomentdifferenz konnte, bedingt durch Co-Vulkanisation und Diffusion der Vernetzungschemikalien, kein linearer Zusammenhang gefunden werden. Dass Co-Vulkanisation im SSBR/BR-Blend stattgefunden hat, zeigt sich an den temperaturabhängigen Speicher- und Verlustmoduln. Für das SSBR/BR-Blend konnte, obwohl eine heterogene Phasenmorphologie vorliegt und die Differenz der Glasübergangstemperaturen von BR und SSBR 85 K beträgt, nur ein breiter Glasübergangsbereich ermittelt werden. Das makroskopisch scheinbar homogene Materialverhalten wird der Co-Vulkanisation zugeschrieben. Die vernetzungscharakteristischen Kennwerte zeigen eine ähnliche Abhängigkeit vom Aktivatorsystem wie es zuvor an den Singlemischungen demonstriert wurde, das heißt die ZnTP-haltigen Blends zeigen die niedrigste Inkubationszeit und größte maximale Reaktionsgeschwindigkeit. Die Vernetzungsdauer, beschrieben durch die  $t_{90i}$ -Zeit, ist in Gegenwart von ZnTP im Vergleich zum aktivatorfreien Blend deutlich erniedrigt. Allerdings zeigen sowohl die ZnTP-haltigen als auch aktivatorfreien Blends sowie die Blends mit „angepasstem“ Aktivatoranteil im Vergleich zum Standardsystem mit Zinkoxid und Stearinsäure einen deutlich reduzierten Vernetzungsgrad. Während der Vernetzungsgrad der zinkoxid- und stearinsäurehaltigen Blends mit steigender Vulkanisationstemperatur abnehmen, konnte für die aktivatorfreien und ZnTP-haltigen Blends keine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Obwohl in den charakterisierten Blends SSBR die kontinuierliche Phase und BR die disperse Phase bildet, dominiert die BR-Phase bei der Ausbildung der Vernetzungsdauer und des Vernetzungsgrades sowie der Temperaturabhängigkeit des Vernetzungsgrades. Bezüglich der Entwicklung der Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom Aktivatorsystem dominiert die SSBR-Phase.

Die Auswertung des Vulkanisationsverhaltens der Komposite hat gezeigt, dass die Füllstoffe Silica und Ruß das Vulkanisationsverhalten der untersuchten Kautschuke maßgeblich beeinflussen können. Silica und Ruße bedingen eine Verkürzung der Inkubationszeit. Die Vernetzungsdauer wird durch Silica verlängert. Ruß führt dagegen zu einer Abnahme der Vernetzungsdauer und signifikanten Zunahme der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit. Ähnlich wie in den ungefüllten Systemen führt die Substitution von Zinkoxid und Stearinsäure durch 5 phr ZnTP zur Verkürzung der Inkubationszeit und Zunahme der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit. Anders als im Blend hat die Substitution von Zinkoxid und Stearinsäure keinen Einfluss auf die Vernetzungsdauer der SSBR/BR-Komposite.

Eine Übertragung der anhand der Modellsysteme gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des Einflusses von ZnTP und TP auf das Vulkanisationsverhalten auf industriell relevante Rezep-

turen ist möglich. Des Weiteren wurde mit Hilfe der anwendungstechnisch relevanten Rezepturen die Eignung von TP als Träger weiterer Funktionalitäten überprüft. Die Substitution von 1,5 phr CBS durch 3 phr CBS\_TP ergab keine signifikanten Unterschiede im Vulkanisationsverhalten.

Die Betrachtung der anwendungsrelevanten Eigenschaften hat ergeben, dass TP in niedrigen Konzentrationen keinen Einfluss auf die untersuchten mechanischen, dynamischen-mechanischen und physikalischen Eigenschaften hat. Der Einfluss der modifizierten TPs auf die untersuchten anwendungsrelevanten Eigenschaften hängt vom Gehalt und der Konzentration an funktionellen Gruppen auf der TP-Oberfläche sowie vom Vorhandensein weiterer Füllstoffe ab. Anhand der ungefüllten Blendsysteme konnte gezeigt werden, dass die Substitution von Zinkoxid und Stearinsäure durch ZnTP unter Zugbeanspruchung zu einer Abnahme der Spannungswerte  $\sigma_{50\%}$  und  $\sigma_{100\%}$ , bedingt durch einen reduzierten Vernetzungsgrad, und resultierend aus einer deutlich erhöhten Reißdehnung zu einer Zunahme der Zugfestigkeit führt. Die Charakterisierung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens der verschiedenen Komposite hat ergeben, dass in rußgefüllten Systemen die Zugabe von ZnTP zu einer Abnahme der Spannungswerte  $\sigma_i$  bei 50 %, 100 %, 200 % und 300 % Dehnung führt, wobei kein Einfluss auf die Zugfestigkeit bzw. Reißdehnung festgestellt werden konnte. Ein anderes Bild ergibt sich für die silicagefüllten Systeme. Dahingegen äußert sich die Zugabe in einer signifikanten Zunahme der  $\sigma_i$ -Spannungswerte bei einer deutlichen Abnahme der Reißdehnung. Hier konnte kein Einfluss auf die Zugfestigkeit festgestellt werden. Im Rahmen der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bezüglich des Verlustfaktors die Verwendung eines niedrig funktionalisierten TPs (ZnTP\_low) sich als optimal darstellt. So konnte mit 5 phr ZnTP\_low eine signifikante Abnahme des Verlustfaktors bei 60 °C ermittelt werden.

Anhand der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass TP gut zur Implementierung von Funktionalitäten in Elastomersysteme geeignet ist. Es wurde deutlich, dass für den erfolgreichen Einsatz von funktionalisiertem TP einerseits die elastomerspezifische und andererseits die anwendungsspezifische Funktionalisierung entscheidend ist. Durch den Einsatz von modifiziertem TP können sowohl das Vulkanisationsverhalten als auch die anwendungsrelevanten Eigenschaften in bestimmten Grenzen gezielt eingestellt werden.

## 9 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen

### Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BR	Polybutadien
CB	N-Cyclohexylamino-2-benzothiazol
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
CBS_TP	CBS-modifiziertes TROVO® powder
CBP	N-Cyclohexylamino-2-benzothiazolpolysulfid
DPG	N,N'-Diphenylguanidin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FTIR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
IR	Infrarotspektroskopie
L	Ligand
LDH	Layered double hydroxides
MBT	Mercaptobenzothiazol
MBTM	Dibenzothiazolmonosulfid
MBTP	Dibenzothiazolpolysulfid
MBTS	Dibenzothiazoldisulfid
MES	Mild extraction solvate
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NR	Naturkautschuk
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
phr	Parts per hundred rubber
PEG	Polyethylenglykol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Schwefel
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SSBR	Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk
StA	Stearinsäure
TBBS	N-ter-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid
TDAE	Treated distillate aromatic extract
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TP	TROVO® powder

TRAE	Treated residual aromatic extract
ZnO	Zinkoxid
ZnTP	zinkionenmodifiziertes TROVO® powder (Zn-Gehalt 4,6 M.-%)
ZnTP_low	zinkionenmodifiziertes TROVO® powder (Zn-Gehalt 2,3 M.-%)

### Formelzeichen

$\alpha$	beliebige Vulkanisationseigenschaft
$\chi$	Wechselwirkungsparameter
$\tan\delta$	Verlustfaktor
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon_R$	Reißdehnung
$\phi$	Phasenanteil
$\varphi_L$	partielle Molvolumen des Lösungsmittels
$\varphi_R$	Volumenbruch des Elastomers im Gel
$\Phi$	reale Volumenkonzentration des Füllstoffs
$\Phi'$	scheinbare Volumenkonzentration des Füllstoffs
$\lambda$	Relative Dehnung
$\eta$	Viskosität des gefüllten System
$\eta_0$	Viskosität des ungefüllten System
$\nu$	Netzwerkdichte
$\sigma$	Spannung
$\sigma_i$	Spannungswert bei 50 % Dehnung
$\sigma_{50}$	Spannungswert bei 50 % Dehnung
$\sigma_{100}$	Spannungswert bei 100 % Dehnung
$\sigma_{200}$	Spannungswert bei 200 % Dehnung
$\sigma_{\max}$	Zugfestigkeit
$c_\infty$	Anzahl der Vernetzungsstellen im ausvernetzten Zustand
$c(t)$	Anzahl der Vernetzungsstellen zum Zeitpunkt
$C_1$	Mooney-Rivlin-Konstante
$C_2$	Mooney-Rivlin-Konstante
$d$	Durchmesser
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_A^{(kn)}$	Aktivierungsenergie bestimmt auf Basis der Umsatzgeschwindigkeitskonstante
$E_A^{ti}$	Aktivierungsenergie bestimmt auf Basis der Inkubationszeit
$f$	Frequenz
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul

$k$	Boltzmann-Konstante
$M$	Drehmoment
$\Delta M$	Drehmomentdifferenz
$n$	Reaktionsordnung
$t$	Zeit
$t_{10\%}$	Zeit bei Intensität von 10 %
$t_{90}$	Zeit bei 90 % Umsatz
$t_{90i}$	Differenz aus Zeit bei 90 % Umsatz und Inkubationszeit
$t_{90vmax}$	Differenz aus Zeit bei 90 % Umsatz und Zeit bei maximaler Reaktionsgeschwindigkeit
$T$	Temperatur
$T_{10\%}$	Temperatur bei Intensität von 10 %
$T_A$	Anfangstemperatur
$T_{Vul}$	Vulkanisationstemperatur
$t_i$	Inkubationszeit
$t_{mix}$	Mischzeit
$T_s$	Weiterreißfestigkeit
$t_{vmax}$	Zeit bei maximaler Reaktionsgeschwindigkeit
$t_{vmaxi}$	Differenz aus Zeit bei maximaler Reaktionsgeschwindigkeit und Inkubationszeit
$v_{max}$	maximale Reaktionsgeschwindigkeit
$V_F$	Volumen des Füllstoffs
$V_P$	Volumen des Polymers
$x$	Umsatzvariable

## 10 Literatur

- [1] U. Ferner: *Neue Füllstoff-Kautschuk-Komposite zur Verbesserung der Energieeffizienz von Reifen*, Vortrag, Synthesekautschuk-Symposium Schkopau, 15. und 16. Juni 2011, Schkopau
- [2] Europäischen Union: *EU Richtlinie 2004/73/EG* (2004)
- [3] F. Röthemeyer, F. Sommer: *Kautschuktechnologie*, München Wien: Carl Hanser Verlag (2006)
- [4] W. M. Hess, C. E. Scott, J. E. Callan: *Carbon black distribution in elastomer blends*, Rubber Chemistry and Technology, 40 (1967) 2, 371-384
- [5] W. M. Hess, C. R. Herd und P. C. Vegvari: *Characterization of immiscible elastomer blends*, Rubber Chemistry and Technology, 66 (1993), 329-375
- [6] H. H. Le, S. Ilisch, G. Kasaliwal, H. -J. Radosch: *Filler phase distribution in rubber blends characterized by thermogravimetric analysis of the rubber-filler gel*, Rubber Chemistry and Technology, 81 (2008) 5, 761-781
- [7] H. H. Le, S. Ilisch, D. Heidenreich, A. Wutzler, H.-J. Radosch: *Kinetics of the phase selective localization of silica in rubber blends*, Polymer Composites, 31 (2010) 10, 1701-1711
- [8] H. H. Le, E. Hamann, S. Ilisch, G. Heinrich, H.-J. Radosch: *Selective wetting and dispersion of filler in rubber composites under influence of processing and curing additives*, Polymer, 55 (2014), 1560-1569
- [9] H. H. Le, S. Ilisch, E. Hamann, M. Keller, H.-J. Radosch: *Effect of curing additives on the dispersion kinetics of carbon black in rubber*, Rubber Chemistry and Technology, 84 (2011) 3, 415-42
- [10] D. R. Paul und C. B. Bucknall: *Polymer Blends: Formulation and Performance*, New York United State: John Wiley & Sons (2000).
- [11] H.-P. Boehm: *Zur Struktur von Rußteilchen*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 297 (1958) 5-6, 315-322
- [12] J. L. LeBlanc: *Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds*, Progress in Polymer Science, 27 (2002), 627-687
- [13] A. Tscheschel: *Räumliche Statistik zur Charaktersistierung gefüllter Elastomere*, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg (2005)
- [14] M. L. Kraleovich, J. L. Koenig: *The effects of polyethylen glycol and the coupling agent bis-(g-triethoxysilylpropyl)-tetra (Si-69) on the interactions of silica-filled natural rubber*, Composites Interfaces, 5 (1997) 2, 125-135
- [15] N. G. Sahoo, C. K. Das, A. B. Panda, A. B. Pramanik: *Nanofiller as vulcanizing aid for styrene-butadiene elastomer*, Macromolecular Research, 10 (2002) 6, 369-372
- [16] M. J. Wang: *Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanized*, Rubber Chemistry and Technology, 71 (1998) 3, 520-589

- [17] N. Tricás, N. Agulló, S. Borrós, R. H. Schuster: *Surface modification of carbon black by plasma techniques influences on vulcanization reaction*, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 62 (2009) 3, 82-87
- [18] S. J. Park, K. S. Cho, S. K. Ryu: *Filler–elastomer interactions: influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites*, *Carbon*, 41 (2003), 1437-1442
- [19] G. Akovali, I. Ulkem: *Some performance of plasma surface modified carbon black in the SBR matrix*, *Polymer*, 40 (1999), 7417-7422
- [20] J. LeBras, E. Papirer: *The filler-elastomer chemical link and the reinforcement of rubber*, *Journal of Applied Polymer Science*, 22 (1978), 525-531
- [21] E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald, E. Schmachtenberg: *Kunststoff-Taschenbuch*, 30. Auflage, München: Carl Hanser Verlag (2007)
- [22] M. S. Kim, G. H. Kim, S. R. Chowdhury: *Polybutadiene rubber/organoclay nanocomposites: effect of organoclay with various modifier concentration on the vulcanization behavior and mechanical properties*, *Polymer Engineering and Science*, 47 (2007) 3, 308-313
- [23] G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta: *Zinc loaded clay as activator in sulfur vulcanization: A new route for zinc oxide reduction in rubber compounds*, *Rubber Chemistry and Technology*, 77 (2004) 2, 336-335
- [24] G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta: *Modified clays as activator in sulphur vulcanisation*, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 12 (2003), 650-656
- [25] A. Das, D. Y. Wang, A. Leuteritz, K. Subramaniam, H. C. Greenwell, U. Wagenknecht, G. Heinrich: *Preparation of zinc oxide free, transparent rubber nanocomposites using a layered double hydroxide filler*, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011), 7194-7200
- [26] J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich: *Science and Technology of Rubber*, 3. Auflage, London, Elsevier Academic Press (2005)
- [27] M. Porter, N. J. Morrisson: *Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization*, *Rubber Chemistry and Technology*, 57 (1984) 1, 63-85
- [28] D. J. Banks, P. Wiseman: *Some reactions of benzothiazol-2-sulfenamide*, *Tetrahedron*, 24 (1968) 23, 6791-6795
- [29] C. M. Kok: *A thermal analysis study of the interactions of curatives in the accelerated sulphur vulcanization system*, *European Polymer Journal*, 21 (1985), 579-582
- [30] M. H. S. Gradwell, W. J. McGill: *The thermal decomposition of sulfenamide accelerators*, *Journal of Applied Polymer Science*, 51 (1994), 169-176
- [31] I. I. Eitington, M. Krasukhima, S. Kavun, N. Stelnikova, V. Butyugin: *The conversion of the vulcanization accelerator N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfanamide under thermal action*, *Kauchuk i Resina*, 24 (1965) 8, 9-12

- [32] M. H. S. Gradwell, W. J. McGill: *The interaction of sulfenamide accelerators with sulfur, ZnO, and stearic acid in the absence of rubber*, Journal of Applied Polymer Science, 51 (1994), 177-185
- [33] G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta: *Effect of zinc complexes as activator for sulfur vulcanization in various rubber*, Rubber Chemistry and Technology, 78 (2005) 2, 245-257
- [34] G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta, B. van Baarle: *Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 4 (2006), 178-183
- [35] A. Y. Coran: *Vulcanization. Part VII. Kinetics of sulfur vulcanization of natural rubber in presence of delayed-action accelerators*, Rubber Chemistry and Technology, 38 (1965) 1, 1-14
- [36] A. V. Chapman, M. Porter: *Sulphur vulcanization chemistry*, in Natural Rubber Science and Technology, A. Roberts, Oxford University Press (1988)
- [37] P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, J. M. Caruthers, V. Venkatasubramanian, K. A. Walker: *Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From reaction mechanisms to a rational kinetic model*, Rubber Chemistry and Technology, 76 (2003) 3, 592-693
- [38] E. Garetta, N. Agulló, S. Borrós: *The role of the activator during the vulcanization of natural rubber using sulfenamide accelerator type*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 55 (2002) 3, 82-85
- [39] G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta, B. van Baarle: *Effect of metall oxides as activator for sulphur vulcanisation in various rubbers*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 58 (2005) 1-2, 30-42
- [40] B. Morgan, W. J. McGill: *Benzothiazole-accelerated sulfur vulcanization. IV. Effect of ZnO and bis(2-mercaptobenzothiazole)zinc(II) on 2-bisbenzothiazole-2,2'-polysulfide formation in 2-bisbenzothiazole-2,2'-disulfide and 2-bisbenzothiazole-2,2'-disulfide/sulfur*, Journal of Applied Polymer Science, 76 (2000), 1405-1412
- [41] A. S. Luyt, W. J. McGill, D. Shillington: *DSC study of the interaction of 2-mercaptobenzothiazole, sulphur, ZnO and stearic acid in the absence of rubber*, British Polymer Journal, 23 (1990), 135-139
- [42] W. J. McGill, S. R. Shelver: *Effect of carboxylic acids on 2-bisbenzothiazole-2,2'-disulfide- and tetramethylthiuram disulfide-accelerated sulfur vulcanization. II. Vulcanization of polyisoprene in the absence of ZnO*, Journal of Applied Polymer Science, 72 (1999), 1007-1012
- [43] F. W. H. Kruger; W. J. McGill: *A DSC Sstudy of curative interactions. II. The interaction of 2,2'-dibenzothiazole with ZnO, sulfur, and stearic acid*, Journal of Applied Polymer science , 42 (1991), 2651-2659

- [44] R. Damen, P. J. Nieuwenhuizen, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, S. M. Couchman, J. Jeffery, J. A. McCleverty: *Homogenous zinc (II) catalysis in accelerated vulcanization: V. The prevailing mechanism of crosslink formation in mercaptobenzothiazole*, Rubber Chemistry and Technology, 76 (2003) 1, 82-100
- [45] M. Porter: *Vulcanization of Rubber*, in Organic Chemistry of Sulfur, New York und London, Plenum Press (1977)
- [46] S.-S. Choi, B.-H. Park, H. Song: *Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica*, Polymers for Advanced Technologies, 15 (2004), 122-127
- [47] M. L. Studebaker: *The chemistry of carbon black reinforcement*, Rubber Chemistry and Technology, 30 (1957) 5, 1400-1483
- [48] S. Borrós, E. Vidal, N. Agulló, W. J. van Ooij: *Time-Of-Flight SIMS as a useful technique for the study of the influence of carbon black in natural rubber vulcanization*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 53 (2000) 12, 711-715
- [49] J. Ramier, L. Chazeau, C. Gauthier, L. Guy, M. N. Bouchereau: *Influence of silica and its different surface treatments on the vulcanization process of silica filled SBR*, Rubber Chemistry and Technology, 80 (2007) 1, 183-193
- [50] N. Hewitt: *Compounding of precipitated silica in elastomers*, Norwich: William Andrew Publishing (2007)
- [51] P. J. Corish, B. D. W. Powell: *Elastomer Blends*, Rubber Chemistry and Technology, 47 (1974) 3, 481-510
- [52] A. V. Chapman, A. J. Tinker: *Vulcanization of blends - crosslinking distribution and its effect on properties*, Kautschuk Gummi und Kunststoffe, 56 (2003) 10, 533-544
- [53] J. B. Gardiner: *Curative diffusion between dissimilar elastomers and its influence on adhesion*, Rubber Chemistry and Technology, 41 (1968) 5, 1312-1328
- [54] R. Ding, A. I. Leonov, A. Y. Coran: *A study of the vulcanization kinetics of an accelerated-sulfur SBR compound*, Rubber Chemistry and Technology, 69 (1996) 1, 81-91
- [55] R. Ding, A. I. Leonov: *A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a NR compound*, Journal of Applied Polymer Science, 61 (1996), 455-463
- [56] DIN 53 529-2; *Vulkamterie - Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes und reaktionskinetische Auswertung von Vernetzungsisothermen*, Beuth Verlag, 1983.
- [57] K. Hummel, W. Scheele: *Reaction rate equality for cross-linking and decrease of the cross-linking agent*, Kautschuk Gummi Kunststoff, 17 (1964) 12, 706
- [58] W. Scheele: *Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate*, Kautschuk Gummi und Kunststoffe, 3 (1965), 138-145
- [59] W. M. Hess, V. E. Chirico: *Elastomer blend properties - influences of carbon black type and location*, Rubber Chemistry and Technology, 50 (1977) 2, 301-326,
- [60] N. Yoshimura, K. Fujimoto: *Structure if vulcanized and unvulcanized SBR/BR blends*, Rubber Chemistry and Technology, 42 (1969) 4, 1009-1013

- [61] A. K. Gosh, S. C. Debnath, N. Naskar, D. K. Basu: *NR-EPDM covulcanization: A novel approach*, Journal of Applied Polymer Science, 81 (2001), 800-808
- [62] A. K. Gosh, A. Das, D. K. Basu: *Effect of bis(diisopropyl)thiophosphoryl disulfide on the covulcanization of styrene-butadiene rubber and ethylene-propylene-diene (monomer) blends*, Journal of Applied Polymer Science, 92 (2004), 1231-1242
- [63] H. Yan, G. Tian, K. Sun, Y. Zhang, Y. Zhang: *Effect of silane coupling agent on the polymer-filler interaction and mechanical properties of NR*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 43 (2005), 573-584
- [64] P. Sae-oui, C. Sirisinha, T. Wantana, K. Hatthapanit: *Influence of silica loading on the mechanical properties and resistance to oil and thermal aging of CR/NR Blends*, Journal of Applied Polymer Science, 104 (2007), 3478-3483
- [65] A. R. Azura, S. Ghazali, M. Mariatti: *Effects of the filler loading and aging on the mechanical and electrical conductivity properties of carbon black filled NR*, Journal of Applied Polymer Science, 110 (2008), 747-752
- [66] A. Y. Coran: *Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements*, Journal of Applied Polymer Science, 87 (2003), 24-30
- [67] J. Ziegler, R. H. Schuster: *Dynamisch-mechanische Eigenschaften und Verteilung von Kieselsäure in NBR/BR-Verschnitten - Einfluss der Silanisierung*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 56 (2003) 4, 159-165
- [68] Y. P. Wu, Q. S. Zhao, S. H. Zhao, L. H. Zhang: *The influence of in situ modification of silica on filler network and dynamic mechanical properties of silica-filled solution styrene-butadiene rubber*, Journal of Applied Polymer Science, 108 (2008), 112-118
- [69] J. Ramier, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Stelandre, L. Guy: *Payne effect in silica-filled styrene-butadiene rubber: Influence of surface treatment*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 45 (2007) 3, 286-298
- [70] H. Yan, G. Tian, K. Sun, Y. Zhang, Y. Zhang: *Effect of silane coupling agent on the polymer-filler interaction and mechanical properties of silica-filled NR*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 43 (2005) 5, 573-584
- [71] C. G. Robertson, C. J. Lin, M. Rackaitis, C. M. Roland: *Influence of particle size and polymer-filler coupling on viscoelastic glass transition of particle-reinforced polymers*, Macromolecules, 41 (2008), 2727-2731
- [72] J. Fröhlich, W. Niedermeier, H. D. Luginsland: *The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement*, Composites: Part A, 36 (2005), 449-460
- [73] J. M. Massie, R. C. Hirst, A. F. Halasa: *Carbon black distribution in NR/BR blends*, Rubber Chemistry and Technology, 66 (1993) 2, 276-285

- [74] J. Ziegler: *Beeinflussung der Polymer-Füllstoff-Wechsewirkung durch Oberflächenmodifizierung der Füllstoffe*, Dissertation, Universität Hannover (2004)
- [75] J. G. Meier, M. Klüppel, H. Geisler, R. H. Schuster: *Kieselsäuregefüllte Elastomerblends durch Masterbatchtechnologie*, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 58 (2005) 11, 587-594
- [76] U. Giese, V. Peterseim, R. H. Schuster: *Charakterisierung der Verteilung von Mineralölweichmacheranteilen in Kautschukverschnitten*, *GAK Gummi Fasern Kunststoffe*, 51 (1998) 9, 729-733
- [77] K. Naito, N. Wada, S. Inoue, T. Nishi: *Studies on oil distribution in polymer blends*, *Journal of Applied Polymer Science*, 61 (1996), 755-762
- [78] Datenblatt: *Sprintan SLR 4601*, Styron Deutschland GmbH
- [79] Datenblatt: *Sprintan SLR 4602*, Styron Deutschland GmbH
- [80] R. Joseph, R. Alex, K. N. Madhusoodanan, C. K. Premalatha, B. Kuriakose: *Use of epoxidized rubber seed oil as a coupling agent and a plasticizer in silica-filled natural rubber compounds*, *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004), 3531-3536
- [81] H. A. Schaeffer, R. Langfeld: *Werkstoff Glas - Alter Werkstoff mit großer Zukunft*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (2014)
- [82] Bundesverband der Glasindustrie e.V.: *Glasarten*, Available: <http://www.bvglas.de/der-werkstoff/glasarten/> (Zugriff am 29. Juli 2014)
- [83] P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth: *Kunststoffe Eigenschaften und Anwendungen*, 7. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag (2008)
- [84] 3m Deutschland: *Hohlkugeln für Gummi und Kunststoffe*, Available: [http://solutions.3mdeutschland.de/wps/portal/3M/de\\_DE/EU-EAMD/Home/OurMarkets/RubberandPlastics/](http://solutions.3mdeutschland.de/wps/portal/3M/de_DE/EU-EAMD/Home/OurMarkets/RubberandPlastics/) (Zugriff am 09. Dezember 2014)
- [85] M. Töpfer: *Riemen in Öl*, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 3 (2014), 5-9
- [86] A. Wende, W. Moebes, H. Marten: *Glasfaserverstärkte Plaste*, 2. Auflage, Leipzig VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1969)
- [87] ContiTech AG: *Transluzenter Faltenbalg - Mehr Licht im Innenraum*, Available: [http://www.contitech.de/pages/produkte/gewebe/faltenbaelge/fb\\_transparent\\_de.html](http://www.contitech.de/pages/produkte/gewebe/faltenbaelge/fb_transparent_de.html), (Zugriff am 28.07.2014)
- [88] Hala Tec GmbH: *Silikon GAP-Filler TGF-DXS-SI-GF*, Available: <http://www.halatec.de/produkte/gap-filler/silikon-elastomere-glasfaserverstaerkt/tgf-dxs-si-gf-13-wmk.html>, (Zugriff am 09. Dezember 2014)
- [89] DIN EN ISO 53504: *Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch*, Beuth Verlag (2009)
- [90] ISO 34-1: *Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Weiterreißwiderstandes - Teil 1: Streifen-, winkel- und bogenförmige Probekörper*, Beuth Verlag (2010)

- [91] DIN 53 505: *Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Härteprüfung nach Shore A und Shore D (Zurückgezogen)*, Beuth Verlag (2000)
- [92] DIN ISO 4649: *Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Abriebwiderstandes mit einem Gerät mit rotierender Zylindertrommel*, Beuth Verlag (2006)
- [93] U. Ferner, H. U. Lugner, *Dotierte poröse, amorphe Glaspartikel aus kontinuierlich erzeugtem Glasschaum*, Patent DE 102011011884 (2012)
- [94] N. Wiberg: *Lehrbuch der anorganische Chemie*, 102. Auflage, Berlin: Walter de Gruyter (2007)
- [95] F. W. H. Kruger, W. J. McGill: *A DSC study of curative interactions. I. The interaction of ZnO, sulfur and stearic acid*, Journal of Applied Polymer Science, 42 (1991) 10, 2643-2649
- [96] A. K. Rai, R. Singh, K. N. Singh, V. B. Singh: *FTIR, Raman spectra and ab initio calculations of 2-mercaptiobenzothiazole*, Spectrochimica Acta, 63 (2006) Part A, 483-490
- [97] H. Günzler, H. Böck: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 2. Auflage., Weinheim Verlag Chemie (1983)
- [98] C. L. Kehr: *Zinc halide complexes of 2-mercapto- and 2,2'-dithiobis-benzothiazole.*, USA Patent 2868798 (1959)
- [99] E. L. Carr, R. J. Rafter: *Method of curing rubber and product resulting therefrom*, USA Patent 2476818, (1949)
- [100] S. Säwe, R. H. Schuster: *Phänomenologische Beziehungen zwischen dem Vernetzungsverhalten und der Struktur von Polydienen*, Kautschuk Gummi Kautschuk, 3 (2006), 97-10
- [101] M. J. van der Merwe, M. H. S. Gradwell: W. J. McGill: *Crystallization of vulcanizates. II. Low-temperature crystallization as a function of extent of cure for polybutadiene vulcanized with dicumyl peroxide, tetramethylthiuram disulfide, 2-bisbenzothiazole-2,2'-disulfide, and zinc-Accelerator complexes*, Journal of Applied Polymer Science, 81 (2001), 2573-2596
- [102] A. Hasse, O. Klockmann, A. Wehmeier, H.-D. Luginsland: *Influence of the amount of di- and polysulfane silanes on the crosslinking density of silica-filled rubber compounds*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 5 (2002), 236-243
- [103] M. Keller, H.-H. Le, S. Ilisch, K. Oßwald und H.-J. Radsch: *Wetting behavior of silica rubber compounds*, Poster, Eurofillers 2011, Dresden (2011)

## ***Danksagung***

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Kunststofftechnik im Zentrum für Ingenieurwissenschaften an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Joachim Radosch für die Möglichkeit der Anfertigung der Arbeit und die allseitige Unterstützung bei der Bearbeitung des interessanten Forschungsthemas.

Herrn Uwe Ferner (TROVOtech GmbH, Bitterfeld-Wolfen) danke ich für die Bereitstellung der Borosilikatglaspartikel. Für die Geduld, die fachliche Unterstützung und die Hilfsbereitschaft möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei Herrn Dr. André Wutzler bedanken. Frau Dr. Sybill Ilisch und Herrn Dr. Hai-Hong Le danke ich für die allzeit gewährte Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt allen Kollegen, die mir bei der Durchführung der Untersuchungen und der Anfertigung der Arbeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Insbesondere möchte ich mich bei meinen Eltern für die Liebe und die fortwährende Unterstützung bedanken.

## ***Eidesstattliche Erklärung***

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Leipzig,

Melanie Keller

## ***Lebenslauf***

### ***Persönliche Angaben:***

- Vorname: Melanie
- Zuname: Keller
- Geburtsdatum: 21. April 1983
- Geburtsort: Leipzig
- Familienstand: Ledig

### ***Aktuelle Tätigkeit:***

- seit 04 10: wechselnde Tätigkeit wissenschaftliche Hilfskraft bzw. wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Polymer Service GmbH Merseburg  
Betreuung und Durchführung diverser Industrieprojekte und Forschungskooperationen  
Betreuung Masterarbeiten

### ***Bisherige Tätigkeit***

- 09 13 bis 03 14: wissenschaftliche Hilfskraft  
Zentrum für Ingenieurwissenschaften  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Betreuung und Durchführung von Industrieprojekten
- 08 09 bis 12 12: wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Zentrum für Ingenieurwissenschaften  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Gemeinschaftsprojekt „Neue Füllstoff-Kautschuk-Komposite zur Verbesserung der Energieeffizienz von Reifen“
- 04 07 bis 06 09: wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Lehrstuhl Polymere Werkstoffe  
Universität Bayreuth  
Betreuung und Durchführung diverser Industrieprojekte (u. a. Belland Technology GmbH, BASF SE)  
Leitung Studentenpraktika  
Betreuung Studien-/Projekt- und Diplomarbeiten

### **Hochschulbildung:**

- Universität: Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg
- Fach: Werkstoffwissenschaften
- Spezialisierung: Kunststofftechnik
- Abschluss: 14.02.2007 als Diplomingenieur
- Diplomarbeit: „Experimentelle Untersuchungen zur

Modifizierung von Polypropylenen mit dem Ziel der Verbesserung lasersinterrelevanter Eigenschaften.“

### **Studienarbeit:**

- Studienarbeit I: Literaturrecherche „Polyamid-Nanokomposite“ (Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg LS Kunststofftechnik)
- Studienarbeit II: „Einfluss der Verarbeitungsparameter bei der Zündspulenfertigung auf die Haftung zwischen Thermoplasten und Epoxidharzen“ (Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg LS Werkstoffdiagnostik/Werkstoffprüfung; Robert Bosch GmbH)

### **Praktika:**

- Leibnitz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V.
- Robert Bosch GmbH

### **Schulbildung:**

- Grundschule 1989 - 1994
- Gymnasium 1994 - 2001