

# **GAK** *Gummi* *FASERN* **Kunststoffe**

**Fachmagazin für die Polymerindustrie**

**Lkw-Reifen • Schäumen von Elastomeren • Olefin-Block-Copolymere • Kieselsäure**

G 4637 Postvertriebsstück  
Dr. Gupta Verlag, Postfach 10 41 25, 40852 Ratingen

 **Dr. Gupta Verlag**

59. Jahrgang, Dezember 2006  
GFKUED 2 59 (12) 733-792(2006)  
ISSN 0176-1625

**12|2006**

# Verstärkung und Vernetzung von SBR mit silanisierter gefällter Kieselsäure

A. Ansarifar, L. Wang, R. J. Ellis, S. Kirtley\*

*Amorpher Kieselsäure-Nanofüllstoff wurde für die Verstärkung und Vernetzung von Styrol-Butadien-Kautschuk verwendet. Die Oberflächen der Kieselsäure war vorher mit Bis[3-triethoxysilylpropyl]-tetrasulfid (TESPT), einem difunktionellen Organosilan vorbehandelt. TESPT vermittelt die Haftung von Kieselsäure zum Kautschuk, außerdem verhindert es, dass die Kieselsäure mit der Reaktion der Schwefelvulkanisation interferiert. Die Kieselsäureteilchen wurden vollkommen im Kautschuk dispergiert, der in erster Linie durch Schwefel aus dem TESPT, oder auch durch die Zugabe von elementarem Schwefel zu dem Vernetzungssystem vernetzt wurde. Die Vernetzung wurde auch durch die Zugabe von verschiedenen Beschleunigern und Aktivatorn in die Kautschukmischung optimiert. Diese Untersuchung zeigte, dass die Kieselsäure sowohl zur Vernetzung, als auch zur Verstärkung des Kautschuks verwendet werden können.*

*Synthetic precipitated amorphous white silica nanofiller was used to reinforce and crosslink styrene-butadiene rubber (SBR). The silica surfaces were pre-treated with bis[3-triethoxysilylpropyl]-tetrasulfide (TESPT) bifunctional organosilane. TESPT chemically adheres silica to rubber and also prevents silica from interfering with the reaction mechanism of Schwefel-cure. The silica particles were fully dispersed in the rubber, which was cured primarily by using Schwefel in TESPT, or, by adding elemental Schwefel to the cure system. The cure was also optimized by incorporating different accelerators and activators in the rubber. This study showed that the silica particles could be used both as crosslinking and reinforcing filler in the rubber.*

## 1. Einleitung

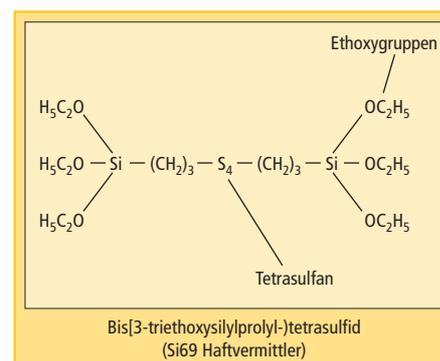
Polymere werden in einem weiten Bereich industrieller Anwendungen, wie Lebensmittelindustrie, Transport, Bauwesen, Luft- und Raumfahrt verwendet. Elastomere umfassen ungefähr 15 – 20 % des weltweiten Poly-

merverbrauchs, etwa 35 % davon ist Naturkautschuk (NR) und 65 % sind Synthesekautschuke [1]. Etwa 10 % des Gesamtgewichts eines Autos besteht aus Elastomerteilen [2]. In der BMW 3-Baureihe sind beispielweise etwa 70 % der Polymerwerkstoffe (einschließlich Reifen) Naturkautschuk, SBR und Polybutadien [3]. 59 % des globalen Verbrauchs von Synthesekautschuken gehen in Reifen [4]. Rohelastomere müssen mit Füllstoffen verstärkt werden; zum Beispiel verbessern kolloidale Ruße und/oder synthetische Kieselsäure die physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Der Ausdruck "Verstärkung" bedeutet die Verbesserung der technischen Eigenschaften, wie Härte, Reißfestigkeit, Zugeigenschaften und Ermüdungsfestigkeit [5]. In der jüngsten Zeit hat synthetische, gefällte Kieselsäure Ruß in Gummierzeugnissen zum Teil ersetzt, da sie bedeutende Vorteile bietet. Die weltweite Nachfrage nach gefällter Kieselsäure in 2003 erreichte 1,1 Mio. t, davon wurden 29 % in Reifen verbraucht [6]. Die weltweite Nach-

frage nach gefällter Kieselsäure für Reifen betrug 2003 318000 t; die Europäische Union verbrauchte davon ungefähr 46 %, Nordamerika 23 %, Asien 25 % und andere Gebiete 6 % [6].

Für 2010 wird eine Nachfrage nach gefällter Kieselsäure von 430000 t jährlich vorhergesagt [6]. Die Oberflächen von Kieselsäuren tragen Siloxan- und Silanolgruppen [7] die den Füllstoff sauer [8] machen und eine Feuchtigkeitsaufnahme fördern [9,10]. machen. Dies hat negative Auswirkungen, wie unannehmbar lange Vulkanisationszeiten, langsame Vulkanisationsgeschwindigkeiten und eine Verringerung der Vernetzungsdichte in mit Schwefel vulkanisierten Kautschuken. Aus diesen Gründen war die Verwendung von Kieselsäuren in Gummierzeugnissen so lange behindert bis die difunktionellen Organosilane verfügbar waren. Diese Stoffe können als Haftvermittler zur Behandlung der Kieselsäureoberflächen dienen, um den Füllstoff besser für die Verwendung im Gummi geeignet zu machen. Die Zusammensetzung von TESPT zeigt **Abbildung 1**. TESPT wird benutzt, um die Verstärkungswirkung der gefällten Kieselsäure zu erhöhen. Außerdem ist es ein wesentlicher Teil des Vulkanisationssystems, das die Eigenschaften des vernetzten Kautschuks verbessert [7]. Dieses Silan hat reaktive Tetrasulfan- und Ethoxygruppen. Die Tetrasulfangruppen reagieren mit Kautschuk in der Gegenwart von Beschleunigern bei erhöhten Temperaturen, mit oder ohne elementarem Schwefel und bilden ein Netzwerk in ungesättigten Kautschuken, wie z. B. SBR. Die Ethoxygruppen reagieren mit den Silanolgruppen in den Oberflächen der Füllstoffe während des Mischverfahrens und führen so zur Bildung von stabilen kovalenten Bindungen zwischen dem Füllstoff

Abb. 1: Struktur von TESPT



\* Dr. Ali Ansarifar  
M.A.Ansarifar@lboro.ac.uk  
Li Wang, IPTME, Loughborough University, UK  
Robert J. Ellis, Materials Development Manager, Avon Vibration Management Systems Ltd., Bumpers Way, Chippenham, Wiltshire, UK  
Sean Kirtley, Materials Chemist, Avon Automotive, Bumpers Farm Industrial Estate, Chippenham, Wiltshire, Großbritannien  
  
Zweitveröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von The Rubber Division, American Chemical Society, Inc.; Akron, OH, USA

und dem TESPT. Weiterhin vermindert die Reaktion von TESPT mit den Silanolgruppen ihre Zahl dieser Gruppen. Zusätzlich werden sie für die Kautschukketten weniger leicht zugänglich auf Grund der räumlichen Behinderung. Die weniger gewordenen und weniger aktiven Silanolgruppen, die übrig geblieben sind, beeinträchtigen eine starke Wechselwirkung zwischen den Kieselsäureteilchen [7]. Dies verringert die Viskosität der Kautschukmischungen und verbessert die charakteristischen Merkmale der Vulkanisation, weil sie eine Wechselwirkung der sauren Kieselsäure mit dem Reaktionsmechanismus der Schwefelvulkanisation der Kautschuke verhindern [7,12].

Ikeda und Mitarbeiter[13] untersuchten die Wirkung von TESPT auf das Vernetzungsverhalten und die Vernetzungsdichte von SBR, der gefällte Kieselsäure enthielt. Sie berichteten, dass die Mischungen mit TESPT eine kürzere Induktionsperiode, eine kürzere Vulkanisationszeit bzw. eine wesentlich höhere Vulkanisationsgeschwindigkeit hatten. Die Änderungen der Vernetzungsdichte, die durch den Unterschied zwischen den Werten des Maximum- und Minimum-Drehmoments auf der Messkurve angezeigt wurden, nahmen auch mit TESPT zu. TESPT wirkte also als Covulkanisationsmittel während der Vulkanisation und erhöhte so den Vulkanisationsgrad oder die Vernetzungsdichte.

Die mit TESPT vorbehandelte Kieselsäure erfüllt im Gummi mindestens zweierlei Aufgaben. Sie verstärkt die Grenzfläche zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk und vernetzt gleichzeitig die Kautschukphase. De und Rajeev [14] überprüften bestimmte Aspekte von Vernetzung der Kautschuke mit Füllstoffen in einem unlängst erschienenen Referat. Ihre Untersuchung schloss Kautschuke mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mit silanbehandelter Fällungskieselsäure oder eine Silan-Kieselsäure Mischung ein. "Bound Rubber" und die Vernetzungsdichte wurden in der Anwesenheit von Haftvermittler erhöht. Man kam zu dem Ergebnis, dass der Haftvermittler eine wichtige Rolle bei Vernetzung des Kautschuks mit dem Füllstoff spielt, aber allein nicht zur Vernetzung führt. Vor kurzem untersuchten der Autor und seine Mitarbeiter den Effekt von Zugaben von bis zu 60 phr silanisierter

Kieselsäure auf den Vulkanisationsverlauf und technische Eigenschaften von Naturkautschukvulkanisaten. Der Kautschuk wurde in erster Linie mit dem Schwefel aus TESPT vulkanisiert, und die Vulkanisation wurde durch die Zugabe von einem Sulfenamidbeschleuniger und Zinkoxid optimiert. Man fand heraus, dass der Bedarf an Beschleuniger von der Kieselsäuremenge in der Gummimischung abhängt. Die Gummimischung mit 10 phr Kieselsäure brauchte z. B. 7 phr Beschleuniger, um die Kautschuk/Füllstoff-Wechselwirkung zu optimieren, während die Mischungen mit 30 und 60 phr Kieselsäure nur 4,4 bzw. 4 phr Beschleuniger brauchten. Es wurde auch festgestellt, dass die Zinkoxidmenge unabhängig von der Kieselsäuremenge war.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Verwendung von 60 phr amorphem Kieselsäure-Nanofüllstoff, der mit TESPT vorbehandelt war, zur Verstärkung und Vernetzung von SBR. Der Dispersionsgrad des Füllstoffs in dem Kautschuk wurde mit dem Elektronenmikroskop untersucht, zur Auswahl der geeigneten Zeit für die Herstellung der Mischungen. Die Zeit wurde auf zehn Minuten erhöht, um die Kieselsäureteilchen in dem Kautschuk völlig zu dispergieren. Etliche Beschleuni-

ger und Aktivatoren wurden nachfolgend angefügt, um die Reaktion zwischen den reaktiven Tetrasulfangruppen des TESPT und dem Kautschuk zu optimieren. Die Wirkung des elementaren Schwefels auf den Vulkanisationsverlauf des Kautschuks wurde auch untersucht.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Materialien

Der verwendete Rohkautschuk war ein SBR mit einem Styrolgehalt von 23,5 Gew.% [SBR: Intol 1712 (Enichem)]. SBR 1712 ist ein kaltpolymerisierter Emulsionskautschuk, mit der Zugabe einer Mischung von Fettsäure- und Colophoniumsäureseifen als Emulgatoren. Er ist mit 37,5 phr hocharomatischem Öl gestreckt und enthält ein styrolisiertes Phenol als nicht-verfärbendes Antioxidant. Der Kautschuk enthält 4,8 Gew.% organischer Säure. Der Verstärkungsfüllstoff war Coupsil 8113, eine amorphe weiße gefällte Kieselsäure vom Typ Ultrasil VN3, der mit TESPT vorbehandelt wurde. Der Füllstoff hat 11,3 Gew.% Silan, 175 m<sup>2</sup>/g spezifische Oberfläche (mit N<sub>2</sub>-Adsorption gemessen) und die 20–54 nm Teilchengröße. Die anderen Mischungsbestandteile waren N-t-butyl-

**Tab. 1:** Mischungsvorgang für die Verteilung von Kieselsäureteilchen im Kautschuk

Rezeptur	Mischung Nr.						
	1	2	3	4	5	6	7
Styrol-Butadien Kautschuk (phr)	100	100	100	100	100	100	100
Kieselsäure (phr)	60	60	60	60	60	60	60
Mischzeit (Min.)	4	7	10	13	16	19	22
Mischungstemperatur (°C) (nach Ende des Mischens)	50	57	53	60	62	62	61

Der ungefüllte Kautschuk hatte die Viskosität 54 Einheiten vor Beginn des Mischens.

**Tab. 2:** Rezepturen für die Mischungen mit TBBS und TMTD. SBR, 100 phr; Kieselsäure 60 phr. Die Parameter der Mischungen stieg auf 57 – 62 °C während des Mischens.

Rezeptur	Mischung Nr.												
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
TBBS (phr)	0,5	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	–	–	–	–	–	–
TMTD (phr)	–	–	–	–	–	–	–	0,5	2,0	3,5	5,0	7,0	8,5
<b>ODR Ergebnisse</b>													
Minimum-Drehmoment, (Nm)	26	27	22	21	18	18	17	29	27	25	24	23	22
Maximum-Drehmoment, (Nm)	34	43	44	46	43	47	43	39	45	67	78	83	89
Δ-Drehmoment (Nm)	8	16	22	25	25	29	26	10	18	42	54	60	67
Anvulkanisationszeit, t <sub>31</sub> , (Min.)	14	9	11	14	17	16	20	18	20	16	15	12	13

Der gefüllte Kautschuk hatte die Viskosität 104,5 Einheiten nach zehn Minuten Mischen.

2-benzothiazylsulfenamid (Santocure TBBS), Tetramethylthiuramdisulfid (Pekacit TMTD), Zinkoxid, Stearinsäure und Schwefel. TBBS ist ein Beschleuniger mit langer Induktionsperiode, und TMTD ist ein schneller Beschleuniger mit Schwefel im Molekül. Diese Ingredienzen werden für die Vulkanisation von technischen Gummierzeugnissen weit verwendet. Insgesamt 65 Mischungen wurden in dieser Untersuchung gemischt.

## 2.2 Mischvorgang

Die Mischungen wurden im Haake Rheocord 90, einem kleinen Labormischer mit gegenläufigen Rotoren gemischt. Die Knet- und Rotortemperatur wurde auf ~23 °C gehalten. Die Rotorgeschwindigkeit war 45 Upm. Das Volumen der Mischkammer betrug 78 cm<sup>3</sup> bei einem Füllfaktor von 0,58. Haake Software 1.9.1 wurde für die Steuerung

des Mischverfahrens und die Datenspeicherung verwendet.

## 2.3 Beurteilung der Kieselsäuredispersion

Um die geeignete Mischzeit für die Aufnahme des Füllstoffs im Kautschuk festzustellen, wurden sieben Mischungen mit 60 phr Kieselsäure hergestellt (Mischungen 1-7) (Tab. 1). Gemäß früherer Ermittlungen [17] wurde die Mischzeit auf 22 Minuten erhöht, um die Zeit zu bestimmen, die zu einer völligen Dispersion des Füllstoffes im Kautschuk nötig ist. 24 Stunden später wurden die Mischungen unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, um die Füllstoffdispersion zu beurteilen.

Die Dispersion der Kieselsäureteilchen im Kautschuk wurde mittels LEO 1530 REM

beurteilt. Kleine Stücke der vulkanisierten Kautschukmischung wurden für drei Minuten in den flüssigen Stickstoff eingetaucht. Danach wurden sie in zwei Stücke gebrochen, um frische Oberflächen zu schaffen. Die Muster mit 60 mm<sup>2</sup> Fläche und 5 mm Dicke wurden mit Gold beschichtet und dann unter dem REM untersucht und fotografiert. Der Dispersionsgrad der Kieselsäureteilchen im Kautschuk wurde nachfolgend aus den REM-Aufnahmen überprüft (Abb. 2 und 3), und die Mischzeit von zehn Minuten wurde als angemessen für die Herstellung der Mischungen betrachtet.

Die Zugabe der Vulkanisationsingredienzen erfolgt vier Minuten nachdem die Kieselsäure und der Kautschuk gemischt wurden. Danach wurde noch einmal sechs Minuten gemischt. Die Temperatur der Mischung und die Mischzeit wurden für jeden Ansatz aufgezeichnet. Nach Ende des Mischvorganges wurde die Mischung für die weitere Arbeit zu einer Dicke von 6 mm ausgewalzt. Die Mischungen wurden bei der Umgebungstemperatur (~23 °C) mindestens 24 Stunden gelagert, bis ihre Vulkanisationseigenschaften gemessen wurden.

## 2.4 Auswahl des Vernetzungssystems

### 2.4.1 TBBS und TMTD

Diese Beschleuniger bestimmen das Einsetzen der Vulkanisation (Vernetzung), ihre Geschwindigkeit und die Vernetzungsdichte einer Gummimischung. Um die reaktiven Tetrasulfangruppen in TSPT zu aktivieren, werden TBBS und TMTD zugegeben. Ihre Mengen wurden schrittweise von 0,5 bis 9 phr\* erhöht, um die Reaktion zwischen dem Kautschuk und TESPT zu optimieren, und um den Vernetzungsgrad zu erhöhen.

Insgesamt wurden 13 Mischungen hergestellt (Mischungen 8-20, Tab. 2).

### 2.4.2 Zinkoxid

Aktivatoren werden verwendet, um die Effektivität der Beschleuniger während der Vulkanisation zu steigern. Die Dosierung von Zinkoxid in die Gummimischungen wurde schrittweise von 0,3 bis 2,5 phr erhöht, um die Menge zu bestimmen, die die Effektivität

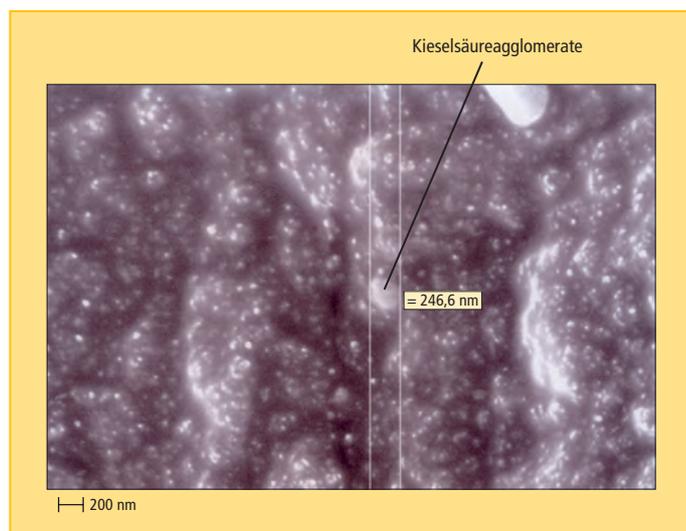


Abb. 2: Kieselsäureverteilung nach Kältebruch (SEM-Aufnahme) nach sieben Minuten Mischzeit

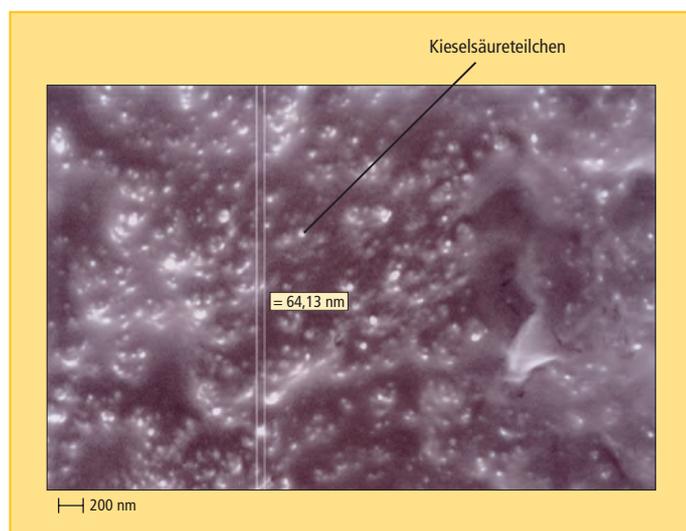


Abb. 3: Kieselsäureverteilung nach Kältebruch (SEM-Aufnahme) nach zehn Minuten Mischzeit

der Beschleuniger und die Vernetzung optimiert. Insgesamt wurden 13 Mischungen hergestellt (Mischungen 21–33, **Tab. 3**).

### 2.4.3 Stearinsäure

Stearinsäure verbessert die Löslichkeit des Zinkoxids im Kautschuk. Die Dosierung der Stearinsäure in den Gummimischungen mit TBBS und TMTD wurde schrittweise von 0,25 bis 2,5 phr erhöht, um festzustellen, wieviel Stearinsäure zur Optimierung der Vernetzung gebraucht wird. Insgesamt zwölf Mischungen wurden hergestellt (Mischungen 34–45, **Tab. 4**).

Um die Effektivität der Vulkanisation der Gummimischungen sowohl mit TBBS und Zinkoxid als auch mit TMTD und Zinkoxid zu erhöhen, wurde die Menge von Stearinsäure auf 2,5 gesteigert. Insgesamt zehn Mischungen wurden hergestellt (Mischungen 56–65, **Tab. 5**).

### 2.4.4 Einfluss von Schwefel auf die Vulkanisationseigenschaften

Um den Einfluss von elementarem Schwefel auf die Vulkanisationseigenschaften der Kautschuke sowohl mit TBBS und Zinkoxid, als auch mit TMTD und Zinkoxid zu untersuchen, wurden zehn Mischungen hergestellt. Die Zugabe von Schwefel in die Gummimischung wurde schrittweise von 0,2 auf 2,5 phr erhöht (Mischungen 56–65, **Tab. 6**).

Die Mischungen (**Tab. 2–6**) wurden im Rheometer geprüft. Die Unterschiede zwischen den Werten der Maximum- und Minimum-Drehmomente in den Vulkanisationskurven wurden errechnet und nachfolgend gegen die Dosierung der Vulkanisiermittel eingetragen, um die Erhöhung der Differenz des Drehmoments zu untersuchen.

### 2.5 Vernetzungseigenschaften

Die Viskosität der Mischungen wurde bei 100 °C im Mooney-Viskosimeter nach der früher beschriebenen Verfahrensweise [18] gemessen. Die Anvulkanisationszeit, die Zeit für das Einsetzen der Vulkanisation und die Optimum-Vulkanisationszeit, die Zeit zum Abschluss der Vulkanisation, wurden aus

**Tab. 3:** Rezepturen für die Mischungen mit TBBS, TMTD und Zinkoxid. SBR, 100 phr; Kieselsäure 60 phr. Die Parameter der Mischungen stieg auf 56 – 61 °C während des Mischens.

Rezeptur	Mischung Nr.												
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
TBBS (phr)	3	3	3	3	3	3	–	–	–	–	–	–	–
Zinkoxid (phr)	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	–	–	–	–	–	–	–
TMTD (phr)	–	–	–	–	–	–	5	5	5	5	5	5	5
Zinkoxid (phr)	–	–	–	–	–	–	0,13	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
<b>ODR Ergebnisse</b>													
Minimum Drehmoment, (Nm)	26	24	22	20	18	19	29	31	32	30	28	29	23
Maximum Drehmoment, (Nm)	69	81	85	82	80	83	124	142	150	157	167	167	165
Δ-Drehmoment (Nm)	43	57	63	62	62	64	95	111	118	127	139	138	142
Anvulkanisationszeit, $t_{51}$ , (Min.)	8	6	13	17	19	19	3	2	2	2	1	2	1
Optimale Vulkanisationszeit, $t_{90}$ , (Min.)	35	35	58	72	77	79	35	19	30	9	8	8	9
Vulkanisationsgeschwindigkeitsindex, (Min. <sup>-1</sup> )	3,7	3,4	2,2	1,8	1,7	1,7	3,1	5,9	3,6	14,2	14,3	16,7	12,5

**Tab. 4:** Rezepturen für die Mischungen mit TBBS, TMTD und Stearinsäure. SBR, 100 phr; Kieselsäure 60 phr. Die Parameter der Mischungen stiegen auf 57 – 63 °C während des Mischens.

Rezeptur	Mischung Nr.												
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	
TBBS (phr)	3	3	3	3	3	–	–	–	–	–	–	–	
Stearinsäure (phr)	0,5	1	1,5	2	2,5	–	–	–	–	–	–	–	
TMTD (phr)	–	–	–	–	–	5	5	5	5	5	5	5	
Stearinsäure (phr)	–	–	–	–	–	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2	2,5	
<b>ODR-Ergebnisse</b>													
Minimum-Drehmoment, (Nm)	23	23	21	21	22	27	25	24	22	24	23	22	
Maximum-Drehmoment, (Nm)	–	–	–	–	–	90	90	79	78	79	75	71	
Δ-Drehmoment (Nm)	–	–	–	–	–	63	65	55	56	55	52	49	
Anvulkanisationszeit, $t_{51}$ , (Min.)	10	11	12	11	11	8	10	9	10	10	11	11	
Optimale Vulkanisationszeit, $t_{90}$ , (Min.)	–	–	–	–	–	49	53	55	55	59	61	64	
Vulkanisationsgeschwindigkeitsindex, (Min. <sup>-1</sup> )	–	–	–	–	–	2,4	2,3	2,2	2,2	2	2	1,9	

**Tab. 5:** Rezepturen für die Mischungen mit TBBS, TMTD, Zinkoxid und Stearinsäure. SBR, 100 phr; Kieselsäure 60 phr. Die Parameter der Mischungen stiegen auf 57 – 62 °C während des Mischens.

Rezeptur	Mischung Nr.										
	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	
TBBS (phr)	3	3	3	3	3	–	–	–	–	–	
Zinkoxid (phr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	–	–	–	–	–	
Stearinsäure (phr)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	–	–	–	–	–	
TMTD (phr)	–	–	–	–	–	5	5	5	5	5	
Zinkoxid (phr)	–	–	–	–	–	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	
Stearinsäure (phr)	–	–	–	–	–	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	
<b>ODR Ergebnisse</b>											
Minimum-Drehmoment (Nm)	24	22	22	20	20	30	28	30	28	28	
Maximum-Drehmoment, (Nm)	72	73	71	68	66	141	140	139	137	138	
Δ-Drehmoment (Nm)	48	51	49	48	46	111	112	109	109	110	
Scorch time, $t_{51}$ , (Min.)	6	12	12	12	12	2	2	2	2	2	
Optimale Vulkanisationszeit, $t_{90}$ , (Min.)	34	55	62	61	62	24	20	18	19	18	
Vulkanisationsgeschwindigkeitsindex, (Min. <sup>-1</sup> )	3,6	2,3	2	2	2	4,5	5,6	6,3	5,9	6,3	

Tab. 6: Rezepturen für die Mischungen mit TBBS, TMTD, Zinkoxid und Schwefel. SBR, 100 phr; Kieselsäure 60 phr. Die Parameter der Mischungen stiegen auf 57 – 63 °C während des Mischens.

Rezeptur	Mischung, Nr.									
	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65
TBBS (phr)	3	3	3	3	3	–	–	–	–	–
Zinkoxid (phr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	–	–	–	–	–
Schwefel (phr)	0,2	0,7	1,3	2,0	2,5	–	–	–	–	–
TMTD (phr)	–	–	–	–	–	5	5	5	5	5
Zinkoxid (phr)	–	–	–	–	–	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Schwefel (phr)	–	–	–	–	–	0,2	0,7	1,3	2,0	2,5
<b>ODR Ergebnisse</b>										
Minimum-Drehmoment, (Nm)	23	22	23	22	23	32	31	30	30	29
Maximum-Drehmoment, (Nm)	80	97	106	116	121	147	153	154	150	156
Δ-Drehmoment (Nm)	57	75	83	94	98	115	122	124	120	127
Anvulkanisationszeit, $t_{51}$ , (Min.)	11	12	10	11	11	2	2	2	2	2
Optimale Vulkanisationszeit, $t_{90}$ , (Min.)	47	31	25	22	23	19	10	6	6	6
Vulkanisationsgeschwindigkeitsindex, (Min. <sup>-1</sup> )	2,7	5,3	6,7	9	8,3	5,9	12,5	25	25	25

den Messkurven bestimmt, die bei  $140 \pm 2$  °C von einem Oscillating-Disc-Rheometer (ODR) mit einem Schwingwinkel von  $\pm 3^\circ$  und der Prüffrequenz 1,7 Hz erzeugt wurden [19]. Der Cure-Rate-Index, der Maßstab der Vulkanisationsgeschwindigkeit einer Gummimischung wurde laut der in British Standard [20] beschriebenen Methode berechnet. Die Rheometer-Messungen dauerten bis zu zwei Stunden (Abb. 4–8). Die Differenz des Drehmomentes, der ein Anzeichen der Änderung des Vernetzungsgrades des Kautschuks ist [21], wurde nachfolgend errechnet (Abb. 8) und gegen die Mengen von TBBS, TMTD, Stearinsäure und Schwefel in den Abbildungen 9–13 aufgetragen. Die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe sind in den Tabellen 2–6 zusammengefasst.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Dispersion der Füllstoffe im Kautschuk

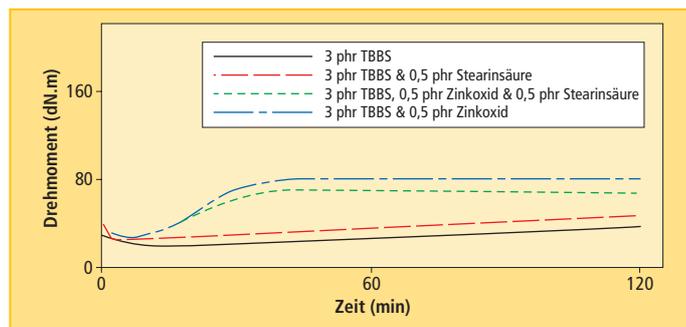


Abb. 5: Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit (Kieselsäure, 3phr, TBBS, 0,5 phr ZnO und S)

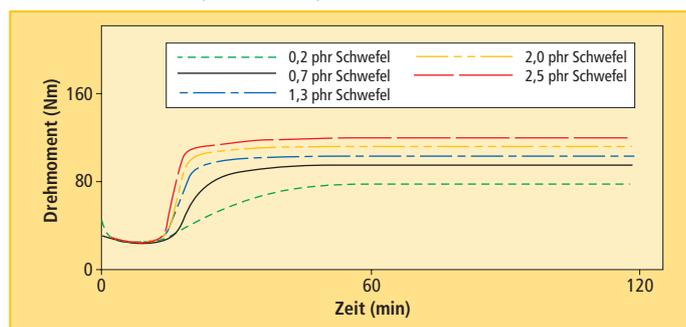


Abb. 7: Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit (Kieselsäure, 5 phr TMTD, 0,3 phr ZnO und Schwefel)

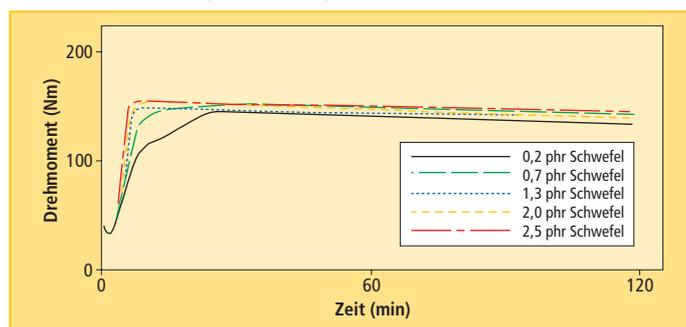


Abb. 4: Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit (Kieselsäure, TBBS, ZnO, Stearinsäure)

Abb. 6: Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit (Kieselsäure, TMTD, ZnO und Stearinsäure)

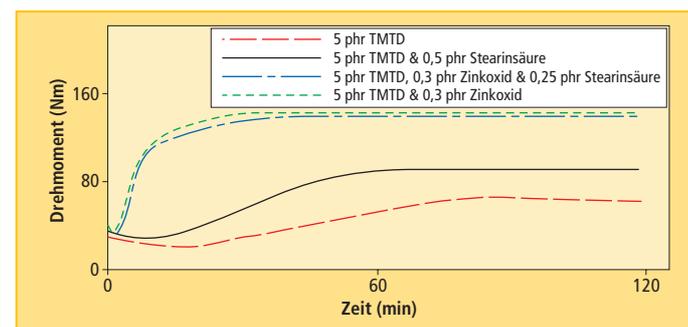
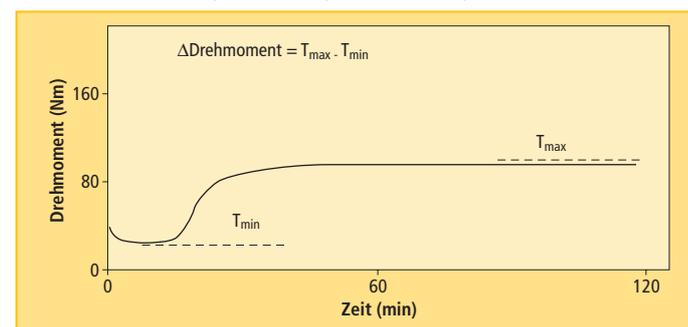


Abb. 8: Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit (Kieselsäure, 3 phr TBBS, 0,5 phr ZnO und 0,7 phr Schwefel)



gert, verbesserte sich die Füllstoffdispersion. In den Proben mit der Mischzeit von zehn Minuten (**Abb. 3**) wurden die Kieselsäureteilchen beinahe vollkommen in der Kautschukmatrix dispergiert und waren etwa 20 nm groß. Die Teilchengröße des Füllstoffs lag im Bereich 20–54 nm. Die vollkommene Dispersion der Kieselsäureteilchen im Kautschuk maximierte natürlich den Verstärkungseffekt des Füllstoffs auf die mechanischen Eigenschaften [22, 23].

Eine weitere Verlängerung der Mischzeit hatte nur einen geringen, oder sogar keinen Effekt auf die Qualität der Füllstoffdispersion im Kautschuk.

Wenn Kautschuk mastiziert wird, z. B. in einem Innenmischer, wird er mechanisch abgebaut mit einer Verringerung des Molekulargewichtes und der Viskosität [16]. Die Ursache des Abbaus ist der mechanische Bruch der Polymerketten [24]. Ahagon [25] untersuchte dieses Phänomen für einige SBR-Mischungen, die unter verschiedenen Mischbedingungen hergestellt wurden und kam zu dem Schluss, dass eine wesentliche Kettenspaltung während des Mischverfahrens eintritt. Es ist wahrscheinlich, dass ein ähnlicher Prozess ablief, als die Mischungen für diese Untersuchung hergestellt wurden. Die Viskosität des ungefüllten Kautschuks wurde von 54 Einheiten zu 39 Einheiten nach einem zehnmütigen Mischen reduziert. Also wurde die Viskosität des Kautschuks durch die Zugabe des Füllstoffs zu 105 Einheiten erhöht.

### 3.2 Effekt von TBBS und TMTD auf die Vulkanisation

**Abbildung 9** zeigt das  $\Delta$ -Drehmoment als Funktion der Mengen von TBBS und TMTD. Die Mengen von TBBS und TMTD, die nötig sind, um die Reaktion zwischen den Tetrasulfangruppen aus TESPT und dem Kautschuk zu beeinflussen, unterscheiden sich. Das  $\Delta$ -Drehmoment für Kautschuk mit TBBS stieg auf 22 Nm an, wenn die Zugabe auf 3 phr erhöht wurde. Weitere Erhöhung zu 9 phr hatte einen kleinen Effekt auf den Wert des  $\Delta$ -Drehmoments, der lediglich den Wert von 26 Nm erreichte. Der Effekt der TMTD-Menge auf den  $\Delta$ -Drehmoment war merklich anders. Der  $\Delta$ -Drehmoment zeigte einen steilen Aufstieg auf 53 Nm mit der Zugabe von

5 phr TMTD und stieg dann langsamer bis auf 67 Nm, wenn die TMTD-Menge 8,5 phr betrug. Offensichtlich waren 3 phr TBBS und 5 phr TMTD ausreichend für die Kautschukvernetzung. Eine zusätzliche Erhöhung der TBBS- und TMTD-Mengen ergab keinen wesentlichen Vorteil für die Vulkanisation.

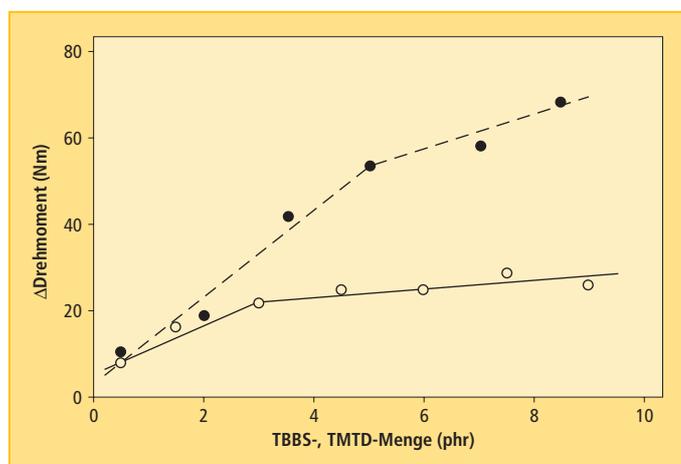
### 3.3 Effekt von Zinkoxid und Stearinsäure auf die Vulkanisation

Die Zugabe von Zinkoxid erhöht den Vernetzungsgrad des Kautschuks noch deutlicher (**Abb. 10**). Das  $\Delta$ -Drehmoment der Mischung mit 3 phr TBBS stieg auf 56 Nm wenn 3 phr Stearinsäure zugegeben wurden und zeigte nur wenig Verbesserung mit einer zusätzlichen Zugabe von 2 phr Zinkoxid in die Mischung. Ebenso ist das  $\Delta$ -Drehmoment für Kautschuk mit 5 phr TMTD steil bis 111 Nm gestiegen, nach einer 0,3 phr Zugabe von Zinkoxid und stieg weiter bis zu 142 Nm mit einer weiteren Zinkoxidzugabe von 2,5 phr. Offenbar war

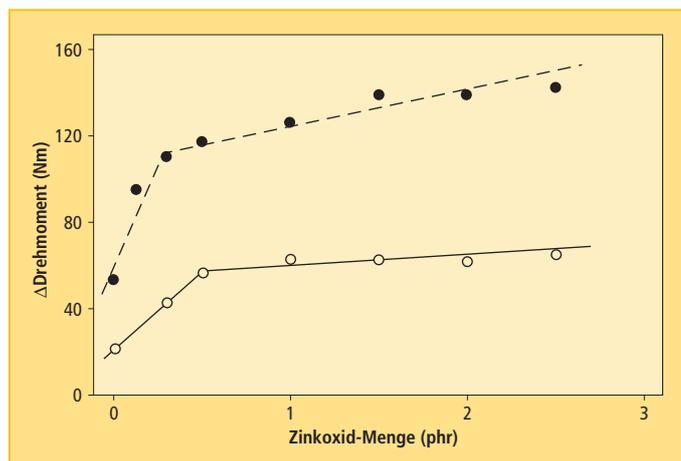
die Zinkoxidmenge von 0,5 phr bzw. 0,3 phr genügend, um die Effizienz der Beschleuniger zu erhöhen. Eine weitere Erhöhung der Zinkoxidzugabe brachte praktisch keinen Vorteil. Es soll erwähnt werden, dass der Gummi mit TMTD nach der Zinkoxidaufnahme zu spröde wurde.

Die **Abbildung 11** zeigt den Effekt von Stearinsäure auf das Vulkanisationsverhalten der Mischungen mit 3 phr von TBBS und 5 phr von TMTD. Der Zusatz von Stearinsäure zu der Mischung mit TBBS brachte keinen Vorteil für die Vernetzungsdichte und hatte eigentlich einen nachteiligen Effekt auf die Werte des  $\Delta$ -Drehmoments. Der Wert des  $\Delta$ -Drehmoments nahm von 22 Nm auf 19,5 ab, wenn die Menge von Stearinsäure auf 2,5 erhöht wurde. Dennoch, für die Mischung mit TMTD erhöht ein Zusatz von 0,5 phr Stearinsäure das  $\Delta$ -Drehmoment auf etwa 65 Nm, aber sinkt auf 50 Nm ab, wenn die Menge von Stearinsäure auf 2,5 erhöht wurde. Der Grund

**Abb. 9:**  
 $\Delta$ -Drehmoment in Abhängigkeit von der TBBS- und TMTD-Menge



**Abb. 10:**  
 $\Delta$ -Drehmoment in Abhängigkeit von der ZnO-Menge



für die Erhöhung war höchstwahrscheinlich die Anwesenheit des Schwefels im TMTD, der zusätzlich eine Vernetzung des Kautschuks verursachte.

Interessanterweise ergab eine Zugabe von Stearinsäure zu den Mischungen mit 3 phr TBBS und 0,5 phr Zinkoxid und zu denen mit 5 phr TMTD und 0,5 phr keine Verbesserung des Vernetzungsgrades (Abb. 12). Für die Mischung mit TBBS und Zinkoxid nahm das  $\Delta$ -Drehmoment von 56 Nm zu 46 Nm ab, wenn die Menge von Stearinsäure auf 2,5 phr erhöht wurde. Für die Mischung mit TMTD und Zinkoxid jedoch blieb der Drehmoment unverändert bei 111 Nm, während die Zugabe von Stearinsäure zunehmend bis zu 1,5 phr erhöht wurde.

### 3.4 Effekt von elementarem Schwefel auf das Vernetzungsverhalten

Es war auch offenbar, dass die Zugabe von elementarem Schwefel zu dem Ver-

netzungssystem die Vernetzungsdichte beeinflusst hat. Die Mischung mit 3 phr TBBS und 0,5 Zinkoxid wurde stark beeinflusst. Das  $\Delta$ -Drehmoment stieg von 56 Nm auf 98 Nm als Funktion der Schwefelmenge (Abb. 13). Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die Mischung mit 5 phr TMTD und 0,3 Zinkoxid beobachtet, jedoch betrug der Zuwachs des  $\Delta$ -Drehmoments 16 Nm, als die Schwefelmenge in der Mischung ihr Optimum erreichte.

Dunnon [26] untersuchte die Effekte von Zinkoxid und Stearinsäure auf das Vernetzungsverhalten von etlichen schwefelvulkanisierten mit Kieselsäure gefüllten SBR-Mischungen. Er zeigte, dass Zinkoxid in der Gegenwart von organischen Säuren die Viskosität der Mischung und den Vernetzungsgrad verringerte. Diese Effekte wurden mit zwei Reaktionstypen in Zusammenhang gebracht. Der eine war der Effekt des Zinkions auf das physikalische Verhalten der Kieselsäure-Agglomerate; der andere war der Effekt des

Zinkions auf den Vernetzungsmechanismus. Es wurde angenommen, dass Zinkoxid von den organischen Säuren in dem SBR solubilisiert wurde und ermöglichte, dass das Zinkion auf den Kieselsäureoberflächen adsorbiert wurde, wenn die Kieselsäure-Agglomerate während des Mischens aufgebrochen wurden. Diese modifizierte Oberfläche entwickelte den ungünstigen Effekt auf die Vernetzung und die Verstärkung. Wenn jedoch die Kieselsäure-Agglomerate erst von dem Elastomer umgeben werden und Bound-Rubber entstanden war, hatte die Anlagerung des löslichen Zinks wenig Effekt. Die Stearinsäure hatte einen ungünstigen Effekt auf das Vernetzungsverhalten und die Vernetzungsdichte der Mischung, die keine organischen Säuren und keinen Zinkoxid enthielt. Bei Zugabe von Stearinsäure und Zinkoxid verschlechterten sich die oben erwähnten Eigenschaften sogar weiter.

Der in dieser Untersuchung benutzte Kautschuk enthielt eine organische Säure, Fett- und Kolophoniumsäuren, die das Zinkoxid solubilisierten. Nachdem die Kautschukmischungen aufbereitet wurden und das Zinkoxid nach vier Minuten, wenn Kautschuk und der Füllstoff schon zusammengemischt waren und sich Bound-Rubber schon gebildet hatte, wurden die Füllstoffoberflächen vor dem ungünstigen Effekt des löslichen Zinks geschützt. Aus Abbildung 10 ist zu ersehen, dass die Zugabe von Zinkoxid zum großen Teil für die Vernetzungsdichte positiv war. Jedoch deuten die Abbildungen 11 und 12 an, dass die Stearinsäure eine kleine oder keine Verbesserung der Vernetzungsdichte ergab. Die im Rohkautschuk anwe-

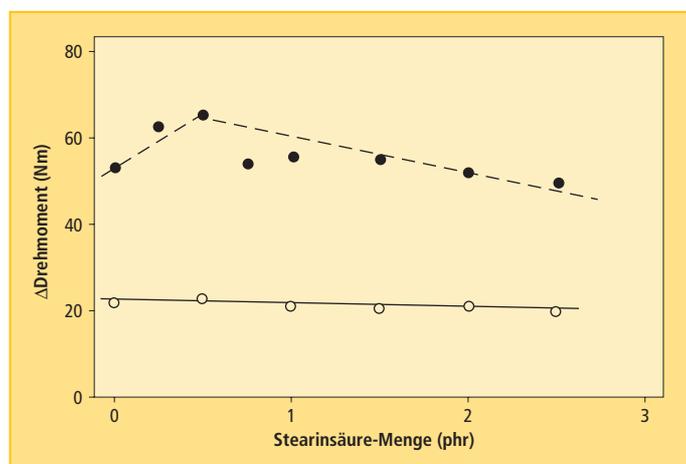


Abb. 11:  $\Delta$ -Drehmoment in Abhängigkeit von der Stearinsäure-Menge

Abb. 12:  $\Delta$ -Drehmoment in Abhängigkeit von der Stearinsäure-Menge

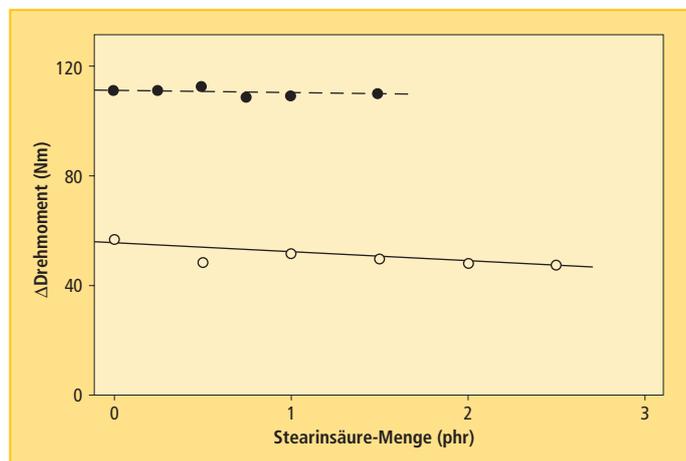
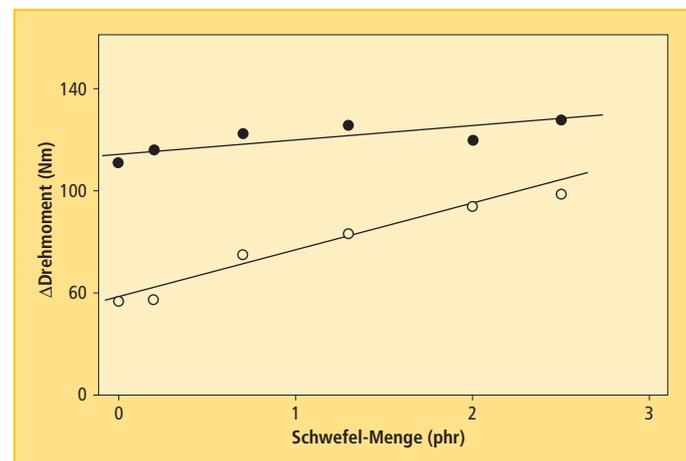


Abb. 13:  $\Delta$ -Drehmoment in Abhängigkeit von der Schwefelmenge



sende organische Säure half, das Zinkoxid zu solubilisieren, und infolgedessen war die Stearinsäure nicht mehr nötig. Tatsächlich hatte die Stearinsäure in einigen Fällen einen ungünstigen Einfluss auf die Vernetzungsdichte des Kautschuks.

#### 4. Schlussfolgerung

Die Untersuchungen zeigten, dass der amorphe Kieselsäure-Nanofüllstoff, der mit TESPT vorbehandelt wurde, für die Vernetzung von Styrol-Butadienkautschuk verwendet werden kann.

#### 5. Dank

Wir danken dem Loughborough Materials Characterisation Centre für die REM-Untersuchung unserer Proben. Die Arbeit wurde von der Firma Avon Vibration Management Systems, UK unterstützt. Wir danken auch der Firma Degussa für die Materialien und technische Unterstützung.

#### 6. Literatur

- [1] H. Schnecko, *Macromol. Symp.* 135, 327 (1998)
- [2] G. Cole, A. Golovoy, R. Jeryan, and G. Davies, *Steel World.* 2(1), 75 (1997)
- [3] S. Eder and G. Werner, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 44, 572 (1991)
- [4] H. Schnecko, *Angew Makromol Chem.* 202/203, 87 (1992)
- [5] E. H. Andrews, *Rubber Chem. Technol.* 36, 325 (1963)
- [6] P. Ita, *Tire Technol. Inter.* 50 (2004)
- [7] S. Wolff, U. Görl, M. J. Wang, and W. Wolff, *Eur. Rubber J.* 16, 16 (1994)
- [8] M. L. Hair and W. Hertl, *J. Phys. Chem.* 74, 91 (1970)
- [9] D. R. Bassett, E. A. Boucher and A. C. Zettlemeier, *J. Colloidal Inter. Sci.* 27, 649 (1968)
- [10] J. A. Hockley and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.* 57, 2247 (1961)
- [11] S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.* 69, 325 (1996)
- [12] M. A. Ansarifar and R. Nijhawan, *J. Rubber. Res.* 3 (3), 169 (2000)
- [13] A. S. Hashim, B. Azahari, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Rubber Chem. Technol.* 71, 289 (1998)
- [14] S. K. De and R. S. Rajeev, *Rubber Chem. Technol.* 75, 475 (2002)
- [15] A. Ansarifar, A. Azhar, N. Ibrahim, S. F. Shiah, J. M. D. Lawton, *Inter. J. Adhes Et Adhes.* 25 (1), 77 (2005)
- [16] H. Fries and R. R. Pandit, *Rubber Chem. Technol.* 55, 309 (1982)
- [17] Ph. Cochet, P. Barruel, L. Barriquand, J. Grobert Bomal and E. Prat *Rubber World.* 210 (3), 20 (1994)
- [18] British Standard 1673: Part 3 (1969)
- [19] British Standard 1673: Part 10 (1977)
- [20] British Standard 903: Part A60: Section 60.1 (1996)
- [21] S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.* 69, 325 (1996)
- [22] K. E. Polmanteer, C. W. Lentz, *Rubber Chem. Technol.* 48, 795 (1975)
- [23] N. A. Stumpe, H. E. Railsback, *Rubber World.* 151 (3), 41 (1964)
- [24] M. Pike, and W. F. Watson, *J. Polym. Sci.*, 9, 229 (1952)
- [25] A. Ahagon, *Rubber Chem. Technol.* 69, 742 (1996)
- [26] D. D. Dunnom, *Rubber Age.* May, 49 (1968)
- [27] G. M. Bristow, R. F. Triller, *Kautschuk Gummi Kunststoffe.* 23(2), 55 (1970)
- [28] Hans-Detlef Luginsland, Joachim Fröhlich, André Wehmeir, *Rubber Chem. Technol.* 75, 563 (2002)