

# Einfluss der Modifikation von Polymerketten durch Vernetzer und Beschleuniger auf die Elastomereigenschaften – Teil 2

K. S. Bandzierz, L. A. E. M. Reuvekamp, J. Dryzek, W. K. Dierkes, A. Blume, D. M. Bielinski

*Der Einfluss von Struktur und Dichte des Polymernetzwerks auf das Verhalten der Polymerketten und die Eigenschaften der Elastomere steht schon lange im Fokus von wissenschaftlichen Studien. Dabei scheint jedoch ein Parameter immer unterschätzt zu werden: die Modifikation der Polymerketten durch Schwefel und Beschleunigerfragmente aus dem Vulkanisationssystem. Der vorliegende Beitrag soll die Aufmerksamkeit auf diesen wichtigen Beitrag zum Verhalten von dreidimensionalen Netzwerken lenken. Dazu wurden Proben aus emulsionspolymerisiertem Styrol-Butadien-Kautschuk (E-SBR) untersucht, die mit Tetramethylthiuramdisulfid und Schwefel (TMTD/S<sub>8</sub>) bzw. Zinkdialkyldithiophosphat und Schwefel (ZDT/S<sub>8</sub>) vulkanisiert wurden. Vernetzungsdichte und Netzwerkstruktur dieser Proben wurden detailliert charakterisiert. Die Struktur des freien Volumens wurde durch Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS), Glasübergänge mittels DSC und DMA bestimmt. Außerdem wurden das Verhalten unter statischer Belastung und die thermische Stabilität bewertet. Alle untersuchten Eigenschaften waren durch eine Kombination aus Vernetzungsgrad, Vernetzungsstruktur und zu einem großen Teil durch die Modifikation der Polymerketten beeinflusst. Der Einfluss dieser Modifikation hängt von Anteil und Struktur der Vernetzermoleküle ab. Auf Basis der Ergebnisse wird die Verlässlichkeit der Einheit phr, in der der Anteil an Vernetzer in der Regel angegeben wird, noch einmal hinterfragt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass DSC, DMA und PALS Beweise für die Modifikation der Polymerkette durch Vernetzer liefern. In Teil 1 (GAK 10 2019) wurde beschrieben, wie die Zusammensetzung des Vulkanisationssystems im Allgemeinen die Vernetzungsstrukturen beeinflusst. Er enthält den experimentellen Teil und den Vergleich von Vernetzungsgrad und Vernetzungsstrukturen nach der Vulkanisation mit TMTD/S<sub>8</sub> bzw. ZDT/S<sub>8</sub>. Der vorliegende Teil 2 zeigt anhand von DSC-, DMA- und PALS-Messungen, dass die Modifikationen der Polymerketten einen Einfluss auf die Kettensteifigkeit, die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten, den Glasübergang, die Kristallisationsfähigkeit, die Relaxationszeiten, die Größe des freien Volumens, die thermische Stabilität und die Zugfestigkeit haben.*

*Considerable attention is paid to the influence of crosslink density and crosslink structures on behavior of polymer chains and properties of elastomers. However, a very important parameter seems to be underestimated: the modifications to the polymer chains by curatives, formed by sulfur and fragments of accelerators. The present paper intends to draw attention to this important contribution to performance of spatial networks. Emulsion styrene-butadiene rubber (E-SBR) samples, cured with tetramethylthiuram disulfide and sulfur (TMTD/S<sub>8</sub>), and zinc dialkyl dithiophosphate with sulfur (ZDT/S<sub>8</sub>), were studied. They were characterized in detail in terms of crosslink density and crosslink structures. Microscale techniques were used to obtain information about the behavior of the polymer chains: PALS to study the free volume structure; DSC and DMA to monitor the glass transition process. Properties such as static mechanical performance and thermal stability were also evaluated. All of the investigated characteristics were influenced by a combination of crosslink density, crosslink structures, and, to a large extent, by the modifications of the polymer chains. The effect of the modifications is dependent on the amount and the structure of the curatives' molecules. On the basis of the obtained results, the reliability of „phr“ unit used for calculation of the curatives' amount has been queried. Furthermore, it has been demonstrated that DSC, DMA and PALS techniques can provide evidence for the presence of the modifications on the polymer chain by curatives. Part 1 (GAK 10 2019) describes how the composition of the vulcanization system generally influences the crosslinking structures. It contains the experimental part and the comparison of the degree of crosslinking and crosslinking structures after vulcanization with TMTD/S<sub>8</sub> or ZDT/S<sub>8</sub>. In part 2 the results of DSC, DMA, and PALS measurements show that the modifications of the polymer chains seem to influence the chain stiffness, inter-chain interactions, glass transition process, ease of crystallization, relaxation times, free volume size, thermal stability, and tensile strength.*

Anke Blume  
a.blume@utwente.nl

Louis A. E. M. Reuvekamp,  
Wilma K. Dierkes  
Department of Elastomer Technology  
and Engineering, University of Twente,  
Enschede, Niederlande

Katarzyna S. Bandzierz,  
Dariusz M. Bielinski  
Institute of Polymer and Dye Technology,  
Lodz University of Technology, Lodz, Polen

Jerzy Dryzek  
Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of  
Sciences, Krakau, Polen

Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung  
von Rubber Chemistry and Technology,  
Copyright 2019, Rubber Division,  
American Chemical Society, Inc.

Alle Abbildungen und Tabellen wurden, sofern  
nicht anders angegeben, freundlicherweise von  
den Autoren zur Verfügung gestellt.

Fortsetzung aus GAK 10/2019

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.2 Einfluss der Vulkanisation auf die Glasübergangstemperatur

#### 3.2.1 Glasübergangstemperaturen aus DSC-Messungen

Der Glasübergang ist der Bereich, in dem die Molekülbewegungen der Polymersegmente einsetzen. In diesem Temperaturbereich ändern sich daher viele der Polymerei-

genschaften abrupt. Diese plötzlichen Eigenschaftsänderungen können genutzt werden, um den Glasübergang auf einer Temperaturskala zu „lokalisieren“. Vereinfacht wird dieser Prozess einer bestimmten Temperatur zugeordnet, die als Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) bezeichnet wird [34, 35]. Eine Eigenschaft, die sich während des Glasübergangs verändert, ist die Wärmekapazität. Ihre Änderung kann durch die dynamische Differenzkalorimetrie (englisch: Differential Scanning Calorimetry, DSC) verfolgt werden. Die auf diesem Weg bestimmte Glasübergangstemperatur wird auch als „kalorimetrischer“  $T_g$ , oder, weil die Probe bei der Messung nicht verformt wird, auch als „statischer“  $T_g$  bezeichnet. Im Folgenden wird der Begriff statischer  $T_g$  verwendet.

Wie **Abbildung 4** zeigt, liegt der statische  $T_g$  der unvernetzten E-SBR-Probe (Ref.) bei etwa  $-53$  °C. Da die Referenzprobe keine chemischen Netzwerkbrücken hat und die Polymerketten ausschließlich über schwache Van-der-Waals-Kräfte interagieren, ergibt sich der  $T_g$  aus der Mikrostruktur des E-SBR. Für die beiden anderen Proben steigt die Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Vernetzungsgrad. Hier sind die Netzwerkbrücken starke kovalente Bindungen, die die Polymerketten aneinander binden und sie in ihrer Beweglichkeit einschränken. Das Material wird also kompakter und steifer. Der Anstieg des  $T_g$  ist auf die höhere thermische Energie zurückzuführen, die benötigt wird, um die Mobilität der Polymersegmente zu ermöglichen. Der Anstieg der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Vernetzungsgrad ist grundsätzlich ein bekanntes Phänomen [36, 37]. Die beiden hier untersuchten Serien unterscheiden sich dabei aber deutlich voneinander. Die Steigung der Geraden für ZDT/ $S_8$  ist deutlich größer als die der Geraden für TMTD/ $S_8$ . Das zeigt, dass neben

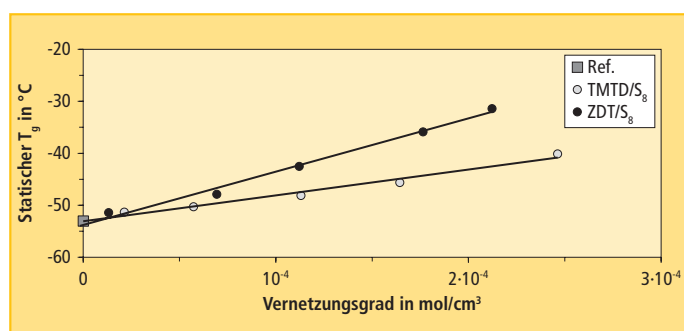
dem Vernetzungsgrad auch andere Strukturparameter der vernetzten Elastomere einen Einfluss auf den  $T_g$  haben müssen.

Der Vernetzungsgrad ist der Parameter, der den größten Einfluss auf das Verhalten von Elastomeren hat. An zweiter Stelle steht die Netzwerkstruktur. In den beiden hier untersuchten Serien unterscheiden sich die Netzwerkstrukturen nicht sehr stark. Trotzdem kann das Verhalten der Polymerketten auch in diesem Fall unterschiedlich sein. Es muss daher noch einen weiteren Strukturparameter geben, der einen großen Einfluss auf die Eigenschaften hat.

Wie Mason vorausgesagt hat, führt eine einfache Vernetzung nur zu einem geringfügigen Anstieg des  $T_g$  [38]. Chan hat vorgeschlagen, dass der Anteil der Modifikationen an den Ketten bei diesem Effekt eine wichtigere Rolle spielt [14]. Während des Vernetzungsvorgangs wird nicht der gesamte Vernetzer für den Aufbau intermolekularer Brücken verbraucht. Stattdessen wird ein Teil der Beschleunigerfragmente und des Schwefels nur an eine Polymerkette gebunden, sodass Kettenmodifikationen entstehen, die nicht zur Elastizität beitragen. Sie schränken die freie Rotation der Polymersegmente ein und führen zu einer Versteifung der Ketten [14]. Der Unterschied in den Glasübergangstemperaturen der beiden untersuchten Serien zeigt, dass die Art des Vernetzungssystems einen Einfluss auf das Verhalten der Polymerketten hat. Die beiden Serien unterscheiden sich durch den Beschleuniger. TMTD ist ein eher kleines Molekül mit einem relativ geringen Molekulargewicht von 240,43 g/mol. Das Molekulargewicht von ZDT ist dagegen mit 772,47 g/mol dreimal so hoch. ZDT hat eine komplexe Struktur mit zwei sperrigen 2-Ethylhexyl-Substituenten und polaren Dithiophosphatgruppen. Wie stark die Modi-

fikation der Polymerketten deren freie Rotation einschränkt, hängt stark von der Größe und der Struktur der „Seitenketten“ (Modifikationen) ab. Je größer und sperriger der Beschleuniger, desto stärker die Einschränkung der Beweglichkeit und die Versteifung der Polymerketten. TMTD ist ein relativ kleines Molekül, das zu keiner nennenswerten Versteifung der Polymerketten führt. ZDT führte dagegen zu einem deutlich höheren Anstieg des  $T_g$ . Bei der Vernetzung mit ZDT entstehen sperrige Seitengruppen, sodass mehr Energie in Form von Wärme zugeführt werden muss, damit die Moleküle beweglich werden und ein Glasübergang stattfinden kann. Zudem ist ZDT ein polares Molekül mit einem großen Dipolmoment, was möglicherweise ebenfalls zum Anstieg der Glasübergangstemperatur beiträgt. Die an die Polymerketten gebundenen ZDT-Fragmente können außerdem mit ähnlichen Fragmenten starke Wechselwirkungen eingehen, die wie labile Netzwerkbrücken wirken [6, 14] und die Beweglichkeit der Polymerketten zusätzlich einschränken. Aber nicht nur der Beschleuniger, auch der Schwefel kann zu Modifikationen führen, beispielsweise in Form zyklischer Sulfidstrukturen. Auch diese tragen zur Versteifung der Polymerketten bei und erhöhen den  $T_g$ . Da der Schwefelanteil in der ZDT/ $S_8$ -Serie höher ist, ist die Bildung zyklischer Sulfidstrukturen auch wahrscheinlicher als in der TMTD/ $S_8$ -Serie. Alle Modifikationen schränken die freie Rotation um die Bindungen des Polymerückgrats ein. Die Mobilität der Polymerketten, insbesondere bei Vinylpolymeren wie E-SBR nimmt ab [39].

Die hier dargestellten Ergebnisse widersprechen denen von Campbell [10]. Seiner Ansicht nach ist es unwahrscheinlich, dass die Seitengruppen in einem konventionellen Vulkanisationssystem entscheidend zu den physikalischen Eigenschaften des Materials beitragen. Allerdings basiert seine Schlussfolgerung auf einer relativ geringen Konzentration an Seitengruppen und entsprechend einer hohen Zahl an zyklischen Sulfidstrukturen und er untersuchte Systeme, in denen zur Vernetzung nur ein Beschleuniger verwendet wurde, nämlich N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid (CBS). Für die hier vorliegende Arbeit wurden zwei verschiedene Beschleuniger betrachtet und die Ergebnisse unter Berücksichtigung des Beitrags der



**Abb. 4:** Statischer  $T_g$  in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad

Beschleunigerstruktur neu bewertet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Einfluss dieser Art der Modifikation selbst bei konventionellen Vulkanisationssystemen beträchtlich sein kann. Wie groß der Einfluss ist, hängt stark von der Größe der Beschleunigermoleküle ab, denn kleine Moleküle versteifen die Polymerketten kaum und schränken die Mobilität nur geringfügig ein. Große Moleküle hingegen können die Dynamik der Polymerketten durchaus stark einschränken, was sich durch einen starken Anstieg des  $T_g$  bemerkbar macht.

### 3.2.2 DMA-Untersuchung des Glasübergangs

In der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) beginnt die Molekülbeweglichkeit im Glasübergang bei einer bestimmten Temperatur als Reaktion auf eine äußere Deformation bei einer bestimmten Frequenz. Die Kettensegmente nehmen andere Konformationen ein, um lokal auftretende Spannungen zu minimieren, soweit das im experimentellen Zeitrahmen möglich ist. DMA-Untersuchungen wurden durchgeführt, um minimale Veränderungen der Molekülbeweglichkeit und Moleküldynamik festzustellen. Da diese Änderungen einer äußeren Deformation folgen, werden die aus DMA-Messungen bestimmten  $T_g$ -Werte hier als „dynamischer“  $T_g$  bezeichnet – im Gegensatz zum statischen  $T_g$  aus den DSC-Messungen, bei denen die Probe nicht verformt wird. Die dynamischen  $T_g$ -Werte sind die Temperaturen, bei denen der Verlustmodul ( $E''$ ) und  $\tan \delta$  jeweils ein Maximum zeigen. Die Veränderungen der dynamischen  $T_g$  mit steigendem Vernetzungsgrad sind in **Abbildung 5** gezeigt.

Der dynamische  $T_g$  der unvernetzten Referenzprobe liegt bei der Bestimmung aus dem

$E''$ -Maximum bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , während der aus dem  $\tan \delta$  bestimmte Wert bei etwa  $-42\text{ }^\circ\text{C}$  liegt. Diese Werte unterscheiden sich vom statischen  $T_g$  ( $-53\text{ }^\circ\text{C}$ ), weil bei den beiden Messverfahren unterschiedliche Veränderungen der Eigenschaften betrachtet werden. Während der DSC-Messung wird die Probe nicht verformt, während sie bei der DMA-Messung mit einer Frequenz von 10 Hz verformt wird. Bei dieser Frequenz ist die Zeit, die für Umlagerungen und Relaxationen zur Verfügung steht, kürzer als in der statischen DSC-Messung. Daher liegen die dynamischen  $T_g$ -Werte höher als die statischen.

Bei den vernetzten Proben verschiebt sich der dynamische  $T_g$  mit zunehmendem Vernetzungsgrad zu höheren Temperaturen. Das gilt sowohl für den aus  $\tan \delta$  als auch für den aus  $E''$  bestimmten Wert und entspricht dem bei der statischen  $T_g$ -Messung beobachteten Verhalten. Für die mit ZDT/ $S_8$  vernetzten Proben ist dieser Anstieg stärker, als für die TMTD/ $S_8$ -vernetzten Proben. Für Proben gleicher Zusammensetzung liegt die Differenz zwischen dem aus  $\tan \delta$  und  $E''$  bestimmten Wert zwischen 8 K und 11 K.

Die Dämpfungseigenschaften bei einer erhöhten Temperatur von  $70\text{ }^\circ\text{C}$  wurden durch die Bestimmung des  $\tan \delta$  ausgewertet. **Abbildung 6** zeigt diese Werte in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad. Man erkennt, dass die unvernetzte Probe bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  mit 0,38 den höchsten  $\tan \delta$  hat. Ein Anstieg des Vernetzungsgrads führte zu einer starken Abnahme der Dämpfung. Dieses beruht auf der höheren Anzahl der Netzwerkbrücken, die in beiden Serien für eine stärkere Elastizität und eine geringere Energiedissipation in der

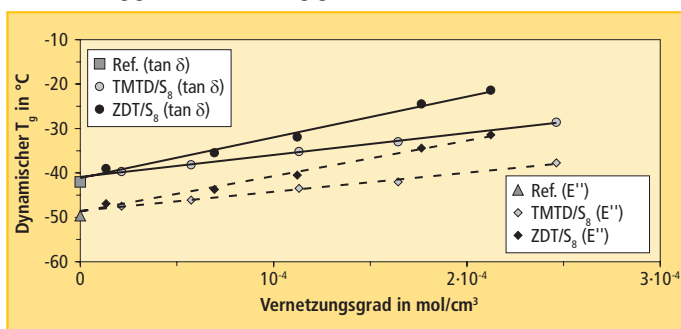
Probe sorgen. Der  $\tan \delta$  hängt bei höheren Temperaturen stark vom Vernetzungsgrad ab. Zwischen den beiden hier untersuchten Vernetzungssystemen gibt es jedoch keinen klar erkennbaren Unterschied. Die Netzwerkstrukturen der beiden Serien sind sich sehr ähnlich, sodass man auf Basis dieser Ergebnisse nicht sagen kann, ob die Art der Netzwerkbrücken einen Einfluss auf den  $\tan \delta$  hat. Gemäß der Literatur [40, 41] und auch eigener vorangegangener Untersuchungen [42] hat die Art der Vernetzung jedoch keinen Einfluss auf das Dämpfungsverhalten. Ein Einfluss der verschiedenen Kettenmodifikationen durch TMTD/ $S_8$  oder ZDT/ $S_8$  ist ebenfalls nicht erkennbar, was vermutlich daran liegt, dass auch diese Modifikationen das Dämpfungsverhalten kaum verändern, oder dass die DMA nicht empfindlich genug ist, diese kleinen Veränderungen nachzuweisen.

### 3.3 Einfluss der Vulkanisation auf die Molekülstruktur und die Packung der Polymerketten

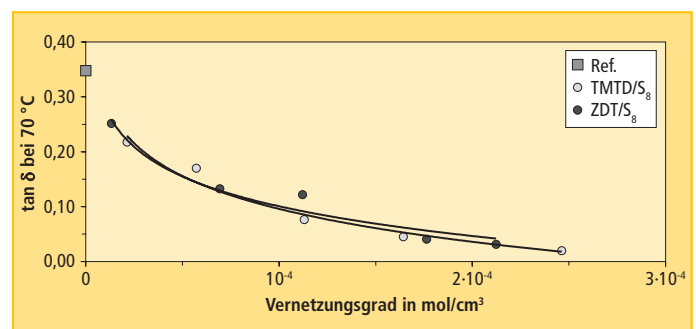
#### 3.3.1 Dichte

Die Dichte der vernetzten Proben wurde durch den Auftrieb bestimmt und ist in **Abbildung 7** in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad dargestellt. Die unvernetzte Probe hat die geringste Dichte. Für die vulkanisierten Proben nimmt die Dichte mit zunehmendem Vernetzungsgrad zu. Für die TMTD/ $S_8$ -Proben beobachtet man nur einen geringen Anstieg der Dichte, für die ZDT/ $S_8$ -Proben ist er stärker ausgeprägt. Die Änderung der Dichte kommt durch zwei Einflüsse zustande: die Zugabe der Vernetzungsadditive, die sich in der Dichte vom Polymer unterscheiden

**Abb. 5:** Dynamischer  $T_g$ , bestimmt aus dem Maximum des  $\tan \delta$  (durchgezogene Linie) und dem Maximum des Verlustmoduls  $E''$  (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad



**Abb. 6:**  $\tan \delta$  bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad



den und die Packung der Polymerketten sowie die Strukturen, die durch die Additive gebildet werden.

### 3.3.2 Freies Volumen

Das freie Volumen beschreibt die Leerräume zwischen den Molekülen in einem bestimmten Material. Die Größe des freien Volumens wird üblicherweise durch die Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) untersucht. Für dieses Verfahren wird das freie Volumen als ein Bereich mit deutlich reduzierter Elektronendichte angesehen, der von Polymerketten, Netzwerkbrücken und Kettenmodifikationen umgeben ist. Das freie Volumen hängt somit von der Mikrostruktur der Polymerketten und den intramolekularen Modifikationen durch das Vernetzungssystem ab. Die PALS-Auswertung basiert auf dem Verhältnis der Größe des freien Volumens und der Lebensdauer der langlebigsten Komponente im PALS-Spektrum. Die PALS-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, um zu bestimmen, wie die Netzwerkparameter der vernetzten Elastomere die durchschnittliche Größe des freien Volumens bestimmen. **Abbildung 8** zeigt die Veränderung des freien Volumens anhand des Radius in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad.

In der unvernetzten Probe ist das freie Volumen am größten. Bei den vernetzten Proben nimmt das durchschnittliche freie Volumen mit steigendem Vernetzungsgrad ab. Aus der Literatur ist bekannt, dass Netzwerkbrücken die Größe des unbesetzten Raums zwischen den Polymerketten reduzieren [42 – 48]. Je dichter das Netzwerk ist, desto kleiner ist das freie Volumen. Die hier vorliegenden Untersuchungen zeigen jedoch, dass sich diese Abnahme des freien Volumens für

die beiden Serien mit unterschiedlichen Vernetzungssystemen unterscheidet. Für die mit ZDT/S<sub>8</sub> vernetzten Proben nimmt der Radius des freien Volumens mit steigendem Vernetzungsgrad stärker ab, als für die mit TMTD/S<sub>8</sub> vernetzten Proben. Die Abnahme hängt also vom verwendeten Vernetzungssystem ab. Mallon et al. [44] haben eine ähnliche Abhängigkeit der Größe des freien Volumens von der Art der Vernetzungssysteme, wie Dicumylperoxid (DCP), TMTD/S<sub>8</sub> und 2,2'-Dibenzothiazylsulfid mit Schwefel (MBTS/S<sub>8</sub>) beobachtet.

In den untersuchten Proben finden sich hauptsächlich lange Polysulfidbrücken und Disulfidbrücken. So gesehen wäre zu erwarten, dass das freie Volumen relativ groß bleibt. Es nimmt jedoch ab, was vermutlich auf intramolekulare Modifikationen durch das Vernetzungssystem, also Seitenketten an den Elastomermolekülen, zurückzuführen ist. Diese füllen das freie Volumen aus und reduzieren es dadurch. In den ZDT/S<sub>8</sub>-Proben sind diese Modifikationen aufgrund der Größe des ZDT-Beschleunigers recht sperrig. Darüber hinaus tragen vermutlich auch zyklische Sulfidstrukturen zur Verringerung des freien Volumens bei. Daher fällt die Abnahme des freien Volumens größer aus als im Falle der TMTD/S<sub>8</sub>-Proben, die das deutlich kleinere TMTD-Molekül enthalten. Je sperriger die Modifikationen sind, desto mehr Raum nehmen sie ein, und desto stärker nimmt das freie Volumen ab.

Die Ergebnisse aus den DSC-, DMA- und PALS-Experimenten liefern zusätzliche Informationen. Sie zeigen, dass ein höherer Vernetzungsgrad zu einem höheren T<sub>g</sub> und einem geringeren freien Volumen führt. Diese Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Voraussagen überein [49], nach denen in ver-

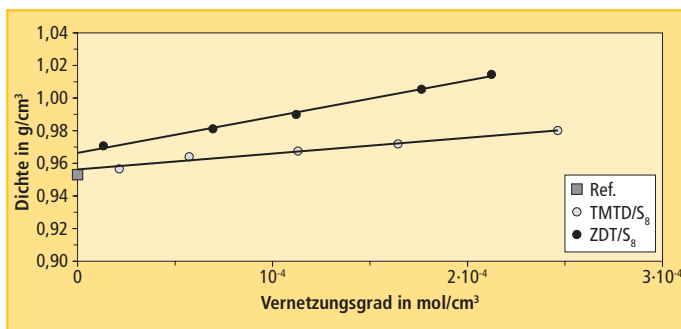
netzten Polymeren auf eine Abnahme des T<sub>g</sub> eine Abnahme des freien Volumens folgt. Das liegt daran, dass die Polymerketten bei der Vernetzung eng miteinander verbunden werden und das Material kompakter wird. Trotz der ähnlichen Netzwerkstruktur der beiden hier untersuchten Serien, fallen die Änderungen des T<sub>g</sub> und des freien Volumens sehr unterschiedlich aus. Dies ist vermutlich auf die intramolekularen Modifikationen der Polymerketten durch das Vernetzungssystem zurückzuführen. Sie tragen zur Versteifung der Polymerketten bei und besetzen das zur Verfügung stehende freie Volumen. Diese Effekte sind von der Größe und dem Molekulargewicht der Beschleunigermoleküle abhängig und davon, wie sperrig und steif sie sind.

### 3.4 Einfluss der Vulkanisation auf die statischen mechanischen Eigenschaften

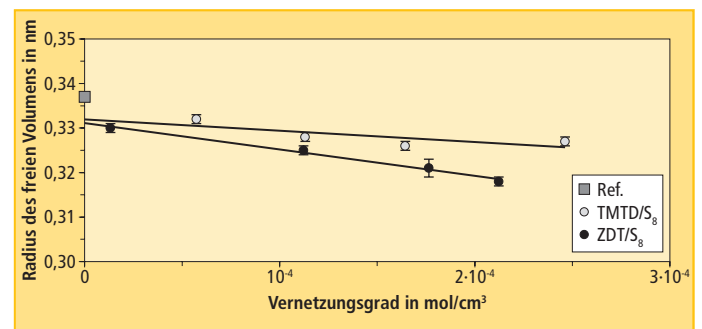
Um herauszufinden, wie die Netzwerkparameter die statischen mechanischen Eigenschaften der untersuchten Proben beeinflussen, wurden bei Raumtemperatur Zugprüfungen durchgeführt. **Abbildung 9** zeigt die Zugfestigkeit als Funktion des Vernetzungsgrads. Die Zugfestigkeit der unvernetzten Probe ist sehr gering und liegt bei etwa 0,3 MPa, was für einen nichtkristallinen, ungefüllten und unvernetzten Kautschuk wie E-SBR ein recht typischer Wert ist.

Durch die Vernetzung verbessert sich die Zugfestigkeit der Proben. Die größte Zugfestigkeit zeigen in beiden Serien die Proben mit dem geringsten Vernetzungsgrad. Mit weiterer Zunahme des Vernetzungsgrades nimmt die Zugfestigkeit ab und erreicht für Vernetzungsgrade oberhalb von 10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup> ein Plateau. Aus der Literatur ist

**Abb. 7:** Dichte der Proben in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad



**Abb. 8:** Freies Volumen in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad



bekannt, dass die Zugfestigkeit zunächst mit steigendem Vernetzungsgrad zunimmt, dann ein Optimum erreicht und mit weiter steigendem Vernetzungsgrad wieder abnimmt [50]. Dieser Kurvenverlauf ist jedoch vor allem für kristalline Polymere typisch [51]. Wie bereits von Taylor und Darin [51] berichtet, zeigt die Kurve für amorphe Polymere ein schärferes Maximum. Darüber hinaus liegt das Maximum bei einem sehr niedrigen Vernetzungsgrad. Die hier erhaltenen Werte für die Zugfestigkeit stimmen also gut mit den Literaturwerten für nicht-kristalline Polymere überein [51].

Da die Zugfestigkeiten gering sind, sind auch die Unterschiede zwischen den beiden hier betrachteten Serien nicht groß. Es lässt sich jedoch erkennen, dass die Werte für die TMTD/S<sub>8</sub>-Serie insbesondere im Bereich geringer Vernetzungsgrade etwas größer sind. Da die Netzwerkstrukturen in beiden untersuchten Serien ähnlich sind, lässt sich der Unterschied mit diesem Parameter nicht erklären. Wie in **Tabelle 3** gezeigt, ist bei gleicher Beschleunigermenge der Schwefelanteil in der ZDT/S<sub>8</sub>-Serie höher als in der TMTD/S<sub>8</sub>-Serie. Man würde also erwarten, dass der größere Schwefelanteil in der ZDT/S<sub>8</sub>-Serie zu einer höheren Zugfestigkeit dieser Proben

führt [6, 14, 15, 22 – 24]. Beobachtet wird jedoch das Gegenteil. Es muss also ein anderer Strukturfaktor für diesen Unterschied verantwortlich sein. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die hier beschriebenen Modifikationen der Polymerketten zur beobachteten Veränderung beitragen.

Wie bereits beschrieben, sind die Seitengruppen, die sich aus Beschleunigerfragmenten bilden, in der ZDT/S<sub>8</sub>-Serie sehr sperrig. Zudem sind die zyklischen Sulfidstrukturen in diesen Proben sehr zahlreich. Diese Modifikationen hindern die einzelnen Kettensegmente daran, sich unter Spannung auszurichten und die Kraft aufzunehmen [16, 52]. Dies wirkt sich nachteilig auf die Zugfestigkeit aus und daher werden für die ZDT/S<sub>8</sub>-Serie geringere Zugfestigkeiten beobachtet. Die Seitengruppen, die sich aus TMTD-Fragmenten bilden, sind dagegen viel kleiner und haben keinen so großen Einfluss auf die Zugfestigkeit wie die ZDT-Fragmente. Diese Ergebnisse werden durch weitere Ergebnisse anderer Wissenschaftler gestützt. In verschiedenen Veröffentlichungen wurde darauf hingewiesen, dass die Modifikationen sich negativ auf die Zugfestigkeit der Elastomere auswirken können [1, 6, 14, 16, 24, 52].

**Abbildung 10** zeigt, dass mit zunehmendem

dem Vernetzungsgrad die Bruchdehnung abnimmt. Für die unvernetzte Probe ist die Bruchdehnung mit etwa 1 600 % am größten, da die Verformbarkeit der Polymerketten nicht eingeschränkt ist. Durch die Vernetzung nimmt die Bruchdehnung deutlich ab. Die Netzwerkbrücken schränken die Verformbarkeit der Polymerketten ein, sodass die Bruchdehnung mit zunehmendem Vernetzungsgrad abnimmt. Die Unterschiede zwischen den beiden hier untersuchten Serien liegen im Bereich der Messgenauigkeit der Zugprüfungen. Anhand dieser Ergebnisse ist es daher nicht möglich festzustellen, ob die Bruchdehnung vom verwendeten Vulkanisationssystem abhängt.

### 3.5 Einfluss der Vulkanisation auf die thermo-oxidative Stabilität

Um die Auswirkung der Netzwerkparameter auf die thermo-oxidative Stabilität zu untersuchen, wurden thermische Analysen durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter einer synthetischen Luftatmosphäre, um die Bedingungen des Elastomereinsatzes möglichst genau abzubilden. Als thermische Stabilität wurde der Onset der Abbautemperatur (T<sub>0</sub>) definiert. Dieser Parameter zeigt die niedrigste Temperatur an, bei der der Ge-

Abb. 9: Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad

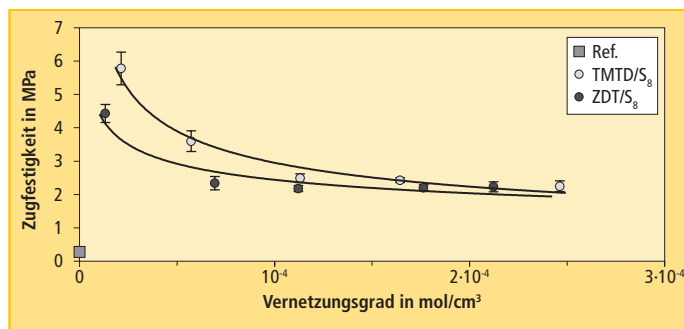


Abb. 10: Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad

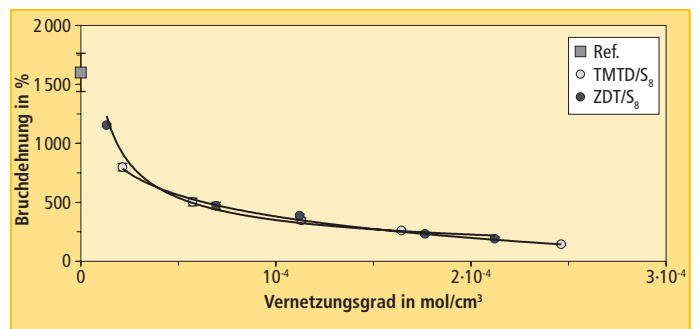


Abb. 11: Zusammenhang zwischen der Temperatur T<sub>0</sub> beim Einsetzen des Polymerabbaus und dem Vernetzungsgrad

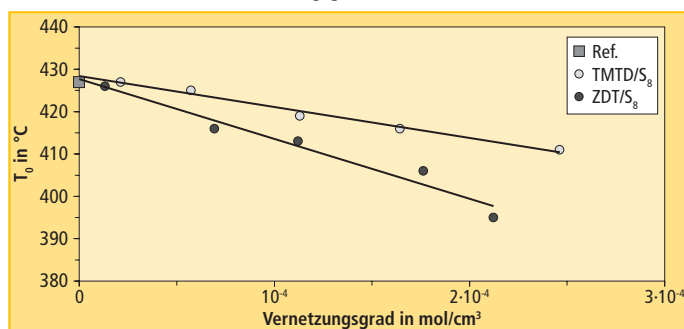
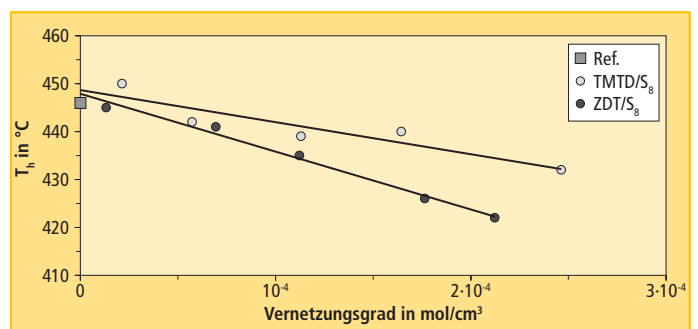


Abb. 12: Zusammenhang zwischen T<sub>h</sub> und dem Vernetzungsgrad



wichtsverlust der Probe, der ihren Abbau anzeigt, einsetzt. **Abbildung 11** zeigt, wie sich  $T_0$  in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad verändert. Der Zusammenhang deutet darauf hin, dass  $T_0$  mit steigendem Vernetzungsgrad linear abnimmt. Die mit steigendem Vernetzungsgrad zunehmende Menge an Vernetzungsadditiven trägt zu dieser Abnahme bei. Die thermische Stabilität von Schwefel/Beschleuniger-vernetzten Elastomeren ist allgemein gering. Dieses ist auf die Anwesenheit polysulfidischer Netzwerkbrücken zurückzuführen, die eine geringe Dissoziationsenergie von nur etwa 34 kcal/mol haben [3]. Aus diesem Grund reagiert das Material empfindlich auf den Einfluss von Wärme oder Sauerstoff und wird leicht angegriffen. Es wurde bereits mehrfach postuliert, dass Polysulfidbrücken sowie zyklische Sulfidgruppen an den Polymerketten zu einer geringen thermischen Stabilität führen [1, 4, 6, 9, 13, 14, 22, 53]. Die Polysulfidbrücken ( $RS_xR$ ) und Kettenmodifikationen mit Beschleunigerfragmenten ( $RS_xAcc$ ) haben eine ähnliche Struktur. Das lässt darauf schließen, dass auch die Seitengruppen einem thermischen Abbau unterliegen [6]. Die Abnahme von  $T_0$  ist für die ZDT/ $S_8$ -Proben viel ausgeprägter, als für die TMTD/ $S_8$ -Proben. Dazu tragen vermutlich zwei Faktoren bei. Zum einen ist der Anteil an Schwefel in der ZDT/ $S_8$ -Serie etwas höher. Entsprechend bilden sich in den ZDT/ $S_8$ -Proben mehr polysulfidische Modifikationen. Außerdem wirken die Reaktionsprodukte einiger Beschleuniger, insbesondere Thiurame, als starke Antioxidantien [14, 53]. Dies könnte zu einer Verbesserung der thermo-oxidativen Eigenschaften der TMTD/ $S_8$ -Serie führen.

Die thermo-oxidative Stabilität kann auch durch die Temperatur  $T_h$  beschrieben werden, bei der die Abbaugeschwindigkeit am

größten ist. Wie **Abbildung 12** zeigt, ist die Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad ähnlich wie für  $T_0$ . Für beide Serien nimmt  $T_h$  mit steigendem Vernetzungsgrad ab. Die Abnahme ist in der ZDT/ $S_8$ -Serie ausgeprägter als in der TMTD/ $S_8$ -Serie.

Die in dieser Veröffentlichung gezeigten Ergebnisse und verschiedene vorangegangene Untersuchungen mit Einkomponentenvernetzern und beschleunigten Schwefelvulkanisationssystemen [42] zeigen, dass die Modifikationen der Polymerketten einen großen Einfluss auf deren Verhalten und damit auf die Eigenschaften des vulkanisierten Materials haben. Die Struktur der verwendeten Beschleuniger ist entscheidend, wenn es darum geht, die Mikrostruktur des vulkanisierten Elastomers mit dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften in Beziehung zu setzen. Nicht alle im Vernetzungssystem enthaltenen Moleküle werden zum Aufbau von Netzwerkbrücken verbraucht, sie können auch elastisch nicht wirksame Modifikationen der Polymerketten bilden. Diese Modifikationen der Polymerketten scheinen einen Einfluss auf die Kettensteifigkeit, die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten, den Glasübergang, die Kristallisationsfähigkeit, die Relaxationszeiten, die Größe des freien Volumens, die thermische Stabilität, die Zugfestigkeit, die Wechselwirkung der Ketten mit Füllstoffen, usw. zu haben. Diese Modifikationen sollten durch die immer genaueren und ausgefeilteren analytischen Methoden, die heute zur Verfügung stehen, noch einmal genau untersucht werden. Damit wäre es möglich, qualitative und quantitative Informationen zu diesen Struktureigenschaften zur Verfügung zu stellen und die Vernetzungsstruktur und ihren Einfluss auf die Elastomereigenschaften genauer zu untersuchen.

## 4 Schlussfolgerung

Aus den vorliegenden Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Während des Vulkanisationsvorgangs entstehen neben den intermolekularen elastisch wirksamen Netzwerkbrücken auch intramolekulare Modifikationen der Polymerketten. Diese Tatsache wird in vielen Untersuchungen nicht berücksichtigt. Entsprechend beschreiben Vernetzungsgrad und Vernetzungsstruktur, die als die wichtigsten Parameter angesehen werden, das vulkanisierte Polymernetzwerk nur unzureichend. Es muss ein weiterer Parameter – die Modifikation der Polymerketten – berücksichtigt werden.
- Die Modifikation der Polymerketten kann entweder aus Seitengruppen, wie beschleunigerterminierten Schwefelketten oder Schwefel-Beschleuniger-Komplexen sowie aus zyklischen Sulfidgruppen bestehen. Die Struktur der Modifikationen ist stark abhängig von Art und Anteil der Moleküle im Vernetzungssystem. In beschleunigten Schwefelvulkanisationssystemen ist die Struktur des Beschleunigers entscheidend: sein Molekulargewicht, seine Größe sowie Steifigkeit und Sperrigkeit. Auf Basis der Struktur des Beschleunigers kann der Einfluss der Modifikationen auf das Verhalten der Polymerketten vorausgesagt werden: je größer das Beschleunigermolekül ist, desto mehr versteifen seine Modifikationen die Polymerkette. Darüber hinaus steigt mit der Menge an zugegebenem Vernetzungssystem die Anzahl der Modifikationen.
- Sowohl die Netzwerkbrücken als auch die Modifikationen schränken die freie Rotation der Polymerkettensegmente ein. Dadurch steigt die Steifigkeit der Polymerketten und  $T_g$  wird größer. Die Modifikationen der Polymerketten besetzen außerdem das freie Volumen und verringern es. Deshalb können DSC-, DMA- und PALS-Messungen Informationen über die Modifikationen der Polymerketten liefern.
- Statische mechanische Eigenschaften und thermische Stabilität werden von den Struktureigenschaften des Polymernetzwerks beeinflusst. Die Modifikationen der Ketten haben einen sichtbaren Einfluss auf die untersuchten Elastomereigenschaften,

**Tab. 3:** Zusammensetzung der untersuchten Proben in phr und mmol\*, für 100 phr E-SBR, 5 phr Zinkoxid und 1 phr Stearinsäure

Probenname	Einheit	Anteil Vernetzungssystem (Beschleuniger/Schwefel)				
Ref.	phr	0,00/0,00				
	mmol	0,00/0,00				
TMTD/ $S_8$	phr	0,25/0,90	0,36/1,30	0,50/1,79	0,70/2,50	1,00/3,58
	mmol	1,00/3,50	1,40/5,10	2,00/7,00	2,80/9,70	4,00/14,00
ZDT/ $S_8$	phr	1,50/1,50	2,20/2,20	3,00/3,00	5,00/5,00	6,50/6,50
	mmol	1,00/5,80	1,40/8,60	1,90/11,70	3,20/19,50	4,20/25,30

\* Die Beschleunigerstoffmenge in mol wurde aus dem in **Tabelle 2** aufgeführten Anteil an reinen aktiven chemischen Substanzen im kommerziellen Vernetzungssystem berechnet.

wie die Veränderung der Zugfestigkeit und von  $T_0$  und  $T_h$  zeigt.

- Angesichts dieser Ergebnisse muss den Vernetzungssystemen und ihren Strukturen in der Elastomerforschung mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden. Dies ist insbesondere deshalb von Bedeutung, weil immer neue Vernetzungssysteme mit immer komplexeren Formeln und höheren Molekulargewichten auf den Markt kommen. Die Einheit phr, die in der Regel verwendet wird, um ihre Menge zu berechnen, kann dabei irreführend sein. Die Menge sollte besser in Mol angegeben werden, denn so ist die Anzahl der Vernetzer- und Beschleunigermoleküle genau definiert.

## 5 Dank

Diese Arbeiten wurden mit Unterstützung des Young Scientists' Fund der Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Grants W-3/FMN/20G/2014 und W-3/FMN/35G/2015 durchgeführt. Ein großer Dank gilt Apollo Tyres Global R&D B.V. für die Möglichkeit, TGA-Messungen durchzuführen.

## Literatur

- [1] B. A. Dogadkin, *Vulcanization of Elastomers*. In *Chemistry of Elastomers*, 1. Aufl.; WNT: Warschau, Polen, 1976; 201–311.
- [2] R. N. Datta, *Rubber Curing Systems*. Smithers Rapra Publishing: 2001; Vol. 12.
- [3] C. P. Rader, *Vulcanization of Rubber – A Sulfur and Non-Peroxides*. In *Basic Elastomer Technology*, 1. Aufl.; K. C. Baranwal, H. L. Stephens, Eds. Rubber Division: Akron, OH, USA, 2001; 165–191.
- [4] A. Y. Coran, *Vulcanization*. In *The Science and Technology of Rubber*, 4. Aufl.; J. E. Mark, B. Erman, M. Roland, Eds. Academic Press: 2013; 337–381.
- [5] G. Heideman, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer, B. van Baarle, *Rubber Chem. Technol.* 77, 512 (2004).
- [6] N. J. Morrison, M. Porter, *Rubber Chem. Technol.* 57, 63 (1984).
- [7] R. H. Campbell, R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* 37, 635 (1964).
- [8] C. G. Moore, B. R. Trego, *J. Appl. Polym. Sci.* 8, 1957 (1964).
- [9] T. D. Skinner, A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol.* 42, 404 (1969).
- [10] D. S. Campbell, *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 1409 (1970).
- [11] C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman, W. L. Cox, *Rubber Chem. Technol.* 43, 572 (1970).
- [12] D. A. Chapman, C. R. Parks, *Anal. Chem.* 43, 1242 (1971).
- [13] C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman, *Rubber Chem. Technol.* 45, 467, (1972).
- [14] B. L. Chan, D. J. Elliott, M. Holley, J. F. Smith, *J. Polym. Sci., C Polym. Symp.* 48, 61 (1974).
- [15] D. L. Hertz, *Elastomerics* 116, 17 (1984).
- [16] P. E. Mallon, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 2143 (1999).
- [17] L. Gonzalez, A. Rodriguez, J. L. Valentin, A. Marcos-Fernandez, P. Posadas, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 58, 638 (2005).
- [18] A. M. Zaper, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.* 60, 278 (1987).
- [19] J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.* 73, 385 (2000).
- [20] M. Porter, *The Chemistry of the Sulfur Vulcanization of Natural Rubber*. In *The Chemistry of Sulfides*, A. V. Tobolsky, Ed. Interscience: New York, NY, USA, 1968; 165.
- [21] J. V. Aleman, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvil, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R. F. T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* 79, 1801 (2007).
- [22] A. V. Chapman, M. Porter, *Sulphur Vulcanization Chemistry*. In *Natural Rubber Science and Technology*, A. D. Roberts, Ed. Oxford Science Press: Oxford, UK, 1988; 511–620.
- [23] D. S. Campbell, A. V. Chapman, *J. Nat. Rubb. Res.* 5, 246 (1990).
- [24] G. M. Bristow, R. F. Tiller, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 23, 55 (1970).
- [25] B. Saville, A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol.* 40, 100 (1967).
- [26] M. Porter, *Vulcanization of Rubber*. In *Organic Chemistry of Sulfur*, 1. Aufl.; S. Oae, Ed. Plenum Press: New York, USA, 1977.
- [27] A. N. Gent, *Trans. Faraday Soc.* 50, 521 (1954).
- [28] D. W. Huke, C. E. Kendall, *Photoelec. Spectrometry Group Bull.* 15, 408 (1963).
- [29] P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* 11, 521 (1943).
- [30] W. Obrecht, T. Früh (für Arlanxeo Deutschland GmbH), Patent EP 2311907 A1, 20. April 2001.
- [31] S. C. George, K. N. Ninan, S. Thomas, *Polym. Polym. Compos.* 7, 343 (1999).
- [32] S. J. Tao, *J. Chem. Phys.* 56, 5499 (1972).
- [33] M. Eldrup, D. Lightbody, J. N. Sherwood, *Chem. Phys.* 63, 51 (1981).
- [34] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, *Materials Letters* 62, 3152 (2008).
- [35] I. M. Kalogeras, H. E. Hagg Lobland, *J. Mater. Educ.* 34, 69 (2012).
- [36] K. Ueberreiter, G. Kanig, *J. Chem. Phys.* 18, 399 (1950).
- [37] S. Loshak, *J. Polym. Sci.* 15, 391 (1955).
- [38] P. Mason, *Polymer* 5, 625 (1964).
- [39] C. V. Pious, S. Thomas, *Polymeric Materials – Structure, Properties, and Applications*. In *Printing on Polymers: Fundamentals and Applications*, 1. Aufl.; J. Izdebska, S. Thomas, Eds. William Andrew: 2016; 21–40.
- [40] J. D. Ferry, R. G. Mancke, E. Maekawa, Y. Oyanagi, R. A. Dickie, *J. Phys. Chem.* 68, 3414 (1964).
- [41] E. Cichowski, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, S. M. Schultz, T. V. Tolpekina, L. A. E. M. Reuvekamp, A. Blume, Paper #108, Fall 188<sup>th</sup> Technical Meeting of ACS Rubber Division, Cleveland, OH, USA, 13–15 Oktober 2015.
- [42] K. Bandzierz, L. Reuvekamp, J. Dryzek, W. Dierkes, A. Blume, D. Bielinski, *Materials* 9, 607 (2016).
- [43] R. Srithawatpong, Z. L. Peng, B. G. Olson, A. M. Jamieson, R. Simha, J. D. McGervey, T. R. Maier, A. F. Halasa, H. Ishida, *J. Polym. Sci. B* 37, 2754 (1999).
- [44] P. E. Mallon, C. M. Huang, H. Chen, R. Zhang, Y. C. Jean, M. H. S. Gradwell, *Mater. Sci. Forum* 363–365, 281 (2001).
- [45] A. J. Marzocca, S. Cerveny, W. Salgueiro, A. Somoza, L. Gonzalez, *Phys. Rev. E* 65, 021801-1 (2002).
- [46] W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza, G. Consolati, S. Cerveny, F. Quasso, S. Goyanes, *Polymer* 45, 6037 (2004).
- [47] V. O. Jobando, C. A. Quarles, *Phys. Stat. Sol. (C)* 4, 3759 (2007).
- [48] A. L. Rodriguez Garraza, M. A. Mansilla, E. L. Depaoli, C. Macchi, S. Cerveny, A. J. Marzocca, A. Somoza, *Polym. Test.* 52, 117 (2016).
- [49] T. G. Fox, S. Loshak, *J. Polym. Sci.* 15, 371 (1955).
- [50] G. Gee, *J. Polym. Sci.* 2, 451 (1947).
- [51] G. R. Taylor, S. R. Darin, *J. Polym. Sci.* 17, 511 (1955).
- [52] M. J. van der Merwe, M. H. S. Gradwell, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* 81, 2587 (2001).
- [53] C. L. M. Bell, J. I. Cunneen, *J. Appl. Polym. Sci.* 11, 2201 (1967).