

Effektive Vernetzung von Hochleistungskautschuken mit optimierten physikalischen Eigenschaften

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Kevin Krause, M. Sc.

2024

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 26.04.2024

Abstract

The aim of the present work is to make a systematic contribution to the understanding of the crosslinking mechanism of special purpose types of rubber like FKM and EPDM with peroxide coagent systems under qualitative and quantitative aspects. The stable crosslinking of such types of rubber is achieved by means of peroxides. To optimize the disadvantageous properties of the vulcanizates such as low crosslinking efficiency, low elasticity and high emissions, various combinations of peroxides with coagents are used. Suitable coagents like triallylisocyanurate (TAIC), triallylcyanurate (TAC), trimethylpropane trimethacrylate (TMPTMA) and HT 600 were used. Subgoals are the development of comprehensive knowledge of the reaction mechanism, the kinetics, the solubilities in the polymer matrix and the crosslinking efficiency of coagents in combination with peroxides of different functionalities like DCP, DHBP and the trifunctional peroxide TTTP. The formed network structures, which are determined by the coagent type, play a decisive role. These have a corresponding influence on the material properties. A comprehensive system for the above-mentioned aspects are partly missing and therefore must be further developed.

To investigate the influence of the coagent and peroxide type, different concentration ranges were used, in which either the concentrations were increased in opposite directions or the concentration of a crosslinking component (peroxide or coagent) was varied, while the other was kept constant. As a comparison, vulcanizates were also prepared with pure peroxides. The determination of the crosslinking densities of these vulcanizates were carried out by means of rheometer, equilibrium swelling and NMR relaxation time measurement.

Within the scope of this work, it could be shown that through the use of coagents under reduction of the peroxide content corresponding equal or higher crosslinking densities at constant elongation at break and increased tensile strength as well as stresses with appropriate elongation can be achieved. These properties are dependent on the choice of coagent type and concentration. Methods such as tensile tests, DMA and Shore A-measurements were used. By reducing the peroxide content, the ageing stabilities – investigated by thermal oxidative ageing experiments and chemiluminescence-measurements – and material properties are improved. Vulcanizates with TAIC show the highest thermal stabilities in comparison with the other coagent-systems. In addition, the coagent type can influence processing parameters such as scorch- and t_{90} -times. The lower the peroxide content, the longer the scorch-time will be. And the larger the content of coagent type I, the lower the scorch-time will be. Furthermore, the t_{90} -times can be controlled via the temperature and the peroxide type and the associated choice of the optimum crosslinking temperature, which was also proved.

The influence of the solubility of the coagents in the polymer matrix, analysed by swelling experiments, is also a decisive factor in formation of corresponding network structures and has to be adapted to the respective application. It depends on the polarity of the polymer matrix as well as on the polarity of coagents. Due to the lower solubility, coagent domains may exist in the polymer matrix in which a reaction between coagent-coagent-molecule can take place. These polymerize into a longer chain and thereby extend network arcs between the polymer

chains which improves the physical properties of the materials like higher elongation at break. This behaviour was observed in vulcanizates with TMPTMA in combination with FKM and EPDM.

The influence of the supported coagents on the crosslinking behaviour as well as on the material properties were also investigated. The results show that a better distribution can be achieved by using the supported coagents, which manifests itself in a slightly higher crosslink density. As expected, the reinforcing effect of the silica of the supported coagents was also evidenced by higher polymer-filler interactions.

Based on the EPDM rubber, further influences such as the radical species, change of ter-monomer component and the propylene content on the peroxide-coagent crosslinking could be investigated.

The results of the Model Compound Vulcanization (MCV) of 4-methyl heptane as a model for the reactive polymer unit of EP(D)M confirm these results. Addition products of the coagents to the model substance were detected by means of DSC, GC-MS and LC-MS analyses. The specific mass fragmentation of the intermediates formed in mass spectrometry can be used to make statements about the composition and structures of the coagent network. Binding to favoured C-positions of the 4-methyl heptane has been demonstrated. The possible addition to the corresponding carbon position is also determined by the binding energies of the protons and the steric structure of the coagent. Depending on the type of coagent, preferential addition or hydrogen abstraction reactions take place. These in turn influence the formation of the coagent domains, which serve as crosslinking bridges in the elastomer. The domain size and the structure of the crosslinking nodes depend on the coagent and its polymerisation and solubility behaviour.

Keywords

EP(D)M, FKM, peroxide crosslinking, coagents, crosslinking mechanism, radical reactions, Model Compound Vulcanization, solubility of coagents, ageing analysis, thermal-oxidative ageing

Kurzfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen systematischen Beitrag zum Verständnis des Vernetzungsmechanismus von Spezialkautschuken wie FKM und EP(D)M mit Peroxid-/ Coaktivator-Systemen unter qualitativen und quantitativen Aspekten zu leisten. Die stabile Vernetzung solcher Kautschuktypen wird mit Hilfe von Peroxiden erreicht. Um die nachteiligen Eigenschaften der Vulkanisate wie geringe Vernetzungseffizienz, geringe Elastizität und hohe Emissionen zu optimieren, werden verschiedene Kombinationen von Peroxiden mit Coaktivatoren eingesetzt. Zum Einsatz kommen geeignete Coaktivatoren wie Triallylisocyanurat (TAIC), Triallylcyanurat (TAC), Trimethylpropantrimethacrylat (TMPTMA) und HT 600. Teilziele sind die Entwicklung umfassender Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus, die Kinetik, die Löslichkeiten in der Polymermatrix und die Vernetzungseffizienz von Coaktivatoren in Kombination mit Peroxiden verschiedener Funktionalitäten wie DCP, DHBP und dem trifunktionalen Peroxid TTTP. Dabei spielen die gebildeten Netzwerkstrukturen, die durch den Coaktivator-Typ bestimmt werden, eine entscheidende Rolle. Diese haben entsprechenden Einfluss auf die Materialeigenschaften. Ein umfassender Beitrag für die genannten Aspekte fehlt teilweise und muss daher weiterentwickelt werden.

Um den Einfluss des Peroxid- und Coaktivator-Typs zu untersuchen, wurden verschiedene Konzentrationsreihen verwendet, in denen entweder die Konzentration gegensätzlich erhöht oder die Konzentration einer Vernetzungskomponente (Peroxid oder Coaktivator) variiert wurde, während die Andere konstant gehalten wurde. Zum Vergleich wurden auch Vulkanisate mit reinen Peroxiden hergestellt. Die Bestimmung der Vernetzungsdichten der entsprechenden Materialien erfolgte mittels Rheometer, Gleichgewichtsquellung und NMR-Relaxationszeitmessung.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Coaktivatoren mit reduziertem Peroxidgehalt gleiche oder höhere Vernetzungsdichten bei konstanter Reißdehnung und mit erhöhter Zugfestigkeit sowie Spannung bei entsprechender Dehnung erreicht werden können. Diese Eigenschaften hängen folglich von der Wahl des Coaktivator-Typs und dessen Konzentration ab. Zur Bestimmung der physikalischen Werte wurden Methoden wie Zugversuche, DMA- und Shore A-Messungen verwendet. Durch die Reduzierung des Peroxidgehaltes werden die Alterungsstabilitäten – untersucht durch thermisch-oxidative Alterungsexperimente und Chemilumineszenz-Messungen – und die Materialeigenschaften verbessert. Im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren weisen Vulkanisate mit TAIC die höchsten thermischen Stabilitäten auf. Darüber hinaus nimmt der Coaktivator-Typ Einfluss auf die Verarbeitungsparameter wie Scorch- und t_{90} -Zeiten. Je niedriger der Peroxidgehalt ist, desto länger ist die Anvulkanisationszeit und je höher der Gehalt an Typ-I-Coaktivator ist, desto kürzer ist die Anvulkanisationszeit. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass über die Temperatur und dem Peroxid-Typ und die damit einhergehende Wahl der optimalen Vernetzungstemperatur die t_{90} -Zeit gesteuert werden kann.

Der Einfluss der Löslichkeit der Coaktivatoren in der Polymermatrix, der mittels Quellungsversuche bestimmt werden konnte, ist ebenfalls ein entscheidender Faktor für die Bildung von

entsprechender Netzwerkstrukturen und muss an die jeweilige Anwendung angepasst werden. Diese hängt sowohl von der Polarität der Polymermatrix selbst als auch von der Polarität der Coaktivatoren ab. Aufgrund geringer Löslichkeiten können sich in der Polymermatrix Coaktivator-Domänen ausbilden, in denen es zu intermolekularen Reaktionen zwischen Coaktivator-Molekülen kommt. Diese polymerisieren zu einer längeren Kette und erweitern folglich die Netzwerkbögen zwischen den Polymerketten, was sich wiederum auf die Eigenschaften des Elastomers wie Bruchdehnung positiv auswirkt. Dieses Verhalten wurde bei Systemen mit TMPTMA in FKM und EPDM beobachtet.

Auch wurde der Einfluss von geträgerten Coaktivatoren auf die Materialeigenschaften untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Einsatz von geträgerten Material eine bessere Verteilung erreicht werden kann, die sich in einer höheren Vernetzungsdichte äußert. Erwartungsgemäß konnte die verstärkende Wirkung der Kieselsäure der geträgerten Coaktivatoren durch höhere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen aufgezeigt werden.

Anhand der EP(D)M-Systeme konnten weitere Einflüsse wie die Radikalspezies, die Änderung der Termonomer-Komponente und der Propylen-Gehalt auf die Peroxid-/ Coaktivator-Vernetzung nachgewiesen werden.

Die erhaltenen Ergebnisse aus der Model-Compound Vulcanization (MCV) mit 4-Methylheptan als Modell für die reaktive Polymereinheit des EP(D)Ms bestätigen die erhaltenen Ergebnisse. Mittels der DSC-, der GC-MS- und LC-MS-Analysen konnten Additionsprodukte der Coaktivatoren an die Modellsubstanz nachgewiesen werden. Mit Hilfe der spezifischen Massenfragmentierung der gebildeten Intermediate in der Massenspektrometrie lassen sich so Aussagen über Aufbau und Strukturen der Coaktivator-Netzwerke gewinnen. Es konnte die Anbindung an bevorzugte C-Positionen des 4-Methylheptans aufgezeigt werden. Auch das die mögliche Addition an die entsprechende Kohlenstoffposition über die Bindungsenergien der Protonen sowie vom sterischen Aufbau des Coaktivators bestimmt wird. Je nach Coaktivator-Typ finden bevorzugt Additions- bzw. Wasserstoffabstraktionsreaktionen statt. Diese haben wiederum Einfluss auf die Ausbildung der Coaktivator-Domänen, die im Elastomer als Vernetzungsbrücken dienen. Die Domänengröße sowie Netzknodenstruktur ist dabei abhängig vom Coaktivator, dessen Polymerisations- und Löslichkeitsverhalten.

Schlagworte

EP(D)M, FKM, peroxidische Vernetzung, Coaktivatoren, Vernetzungsmechanismus, Radikalreaktionen, Modell-Vulkanisation, Löslichkeit von Coaktivatoren, Alterungsanalyse, thermisch-oxidative Alterung

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2014 bis Juni 2018 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK) in Hannover und externer Doktorand an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. U. Giese für die wissenschaftliche Betreuung am DIK sowie des interessanten Themas. Auch möchte ich mich für die vielen, wertvollen und anregenden Diskussionen bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank auch für die Möglichkeit des eigenständigen Arbeitens, dem entgegengebrachten Vertrauen, Freiheiten bei der experimentellen Durchführung zu haben und meiner eigenen Weiterentwicklung.

Bei Herrn Prof. Dr. J. Caro bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr. Dr. F. Renz danke ich für seine Übernahme des Amtes als Prüfungsvorsitzender.

Weiterhin möchte ich mich herzlich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des DIK für die gute und hilfreiche Zusammenarbeit sowie die Unterstützung bei einer stets freundlichen Arbeitsatmosphäre bedanken.

Einen speziellen Dank möchte ich an meine Bürokolleginnen und -Kollegen Andrej, Marvin und Ola für die konstruktiven und fachlichen Diskussionen sowie der gegenseitigen Unterstützung aussprechen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen Praktikantinnen und Praktikanten Felix, Adrian, Ina und Natalie für ihr großes Engagement.

Darüber hinaus gilt mein Dank allen Projektpartnern des DKG-Gemeinschaftsprojektes. Ich bedanke mich für die konstruktiven Diskussionen sowie die finanzielle und materielle Unterstützung bei dieser Arbeit.

Ich möchte mich ebenfalls bei allen meinen Freunden für Ihre Unterstützung und den Ansporn bedanken.

Aus tiefsten Herzen danke ich meinen Eltern und meiner Freundin Anna für die stetige Unterstützung und den Rückhalt, den ihr mir gebt.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| ABSTRACT | I |
| KURZFASSUNG | III |
| DANKSAGUNG..... | V |
| INHALTSVERZEICHNIS..... | VII |
| 1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG..... | 1 |
| 1.1. Lösungsweg und Methodik | 2 |
| 2. STAND DER FORSCHUNG | 5 |
| 2.1. Grundlagen der Kautschuktechnologie..... | 5 |
| 2.1.1. EP(D)M | 8 |
| 2.1.2. FKM | 12 |
| 2.2. Vernetzung..... | 15 |
| 2.2.1. Peroxide..... | 17 |
| 2.2.2. Reaktionsmechanismus der Peroxidvernetzung | 19 |
| 2.3. Vernetzung mittels Coaktivatoren..... | 25 |
| 2.4. Vulkanisation von Modellsystemen | 28 |
| 2.5. Alterung von Elastomeren..... | 29 |
| 2.5.1. Thermisch-oxidative Alterung von EPDM..... | 31 |
| 3. EXPERIMENTELLE METHODEN UND MATERIALIEN | 33 |
| 3.1. Polymere Materialien | 33 |
| 3.1.1. EPM/ EPDM | 33 |
| 3.1.2. FKM | 34 |
| 3.2. Vernetzungschemikalien | 34 |
| 3.2.1. Peroxide..... | 34 |
| 3.2.2. Coaktivatoren | 35 |
| 3.3. Modellsubstanz der MCV | 36 |
| 3.4. Methoden und Parameter..... | 37 |
| 3.4.1. Herstellung der Vulkanisate | 37 |
| 3.4.2. Versuchsdurchführung MCV | 38 |
| 3.4.3. Bestimmung der Vernetzungsdichte | 39 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 3.4.4. | Bestimmung der physikalischen Kenndaten..... | 41 |
| 3.4.5. | Alterungsuntersuchungen | 44 |
| 3.4.6. | Chromatographische und Spektroskopische Methoden | 45 |
| 3.4.7. | Gelpermeationschromatographie | 49 |
| 3.4.8. | Dynamische Differenzkalorimetrie | 50 |
| 4. | EPDM: ERGEBNISSE UND DISKUSSION..... | 51 |
| 4.1. | Untersuchung der Löslichkeit..... | 52 |
| 4.1.1. | Ermittlung des δ -Parameter von VNB- und ENB-EPDM | 52 |
| 4.1.2. | Ermittlung der Löslichkeit der Coaktivatoren in ENB-EPDM | 54 |
| 4.2. | VNB-EPDM | 55 |
| 4.2.1. | Einfluss des Peroxid- und Coaktivator-Typs..... | 55 |
| 4.2.2. | Einfluss von geträgerten Coaktivatoren: TA(I)C und HT 600 | 61 |
| 4.2.3. | Einfluss der Dien-Komponente in Abhängigkeit des Coaktivator-Typs | 64 |
| 4.3. | EPM | 66 |
| 4.3.1. | Einfluss des Peroxid- und des Coaktivator-Typs auf den Propylen-Gehalt..... | 67 |
| 4.3.2. | Einfluss der Coaktivator-Konzentration auf den Propylen-Gehalt | 70 |
| 4.4. | ENB-EPDM | 72 |
| 4.4.1. | Einfluss der Radikalspezies auf die Vernetzungseigenschaften..... | 72 |
| 4.4.2. | Einfluss von geträgerten Coaktivatoren | 76 |
| 4.4.3. | System 1: konstanter Peroxid- und variabler Coaktivator-Gehalt..... | 79 |
| 4.4.4. | System 2: variabler Peroxid- und konstanter Coaktivator-Gehalt..... | 83 |
| 4.5. | Einfluss des Peroxid- und Coaktivator-Typs auf die Kinetik der Vernetzungsreaktion von EPDM | 86 |
| 4.6. | Alterungsverhalten ungefüllter ENB-EPDM-Systeme mit gleicher Vernetzungsdichte..... | 89 |
| 4.6.1. | Vergleich der Vernetzungsdichten und Aktivierungsenergien der Vernetzungsreaktion | 91 |
| 4.6.2. | Bestimmung des Restperoxidgehaltes von DCP | 94 |
| 4.6.3. | Untersuchung des Umsatzverhaltens der Coaktivatoren..... | 95 |
| 4.6.4. | Einfluss des Coaktivator-Typs auf den DVR | 97 |
| 4.6.5. | Charakterisierung des Alterungsverhaltens in Abhängigkeit vom Coaktivator-Typ | 98 |
| 4.7. | Alterungsverhalten gefüllter ENB-EPDM-Systeme mit gleicher Vernetzungsdichte..... | 107 |
| 4.7.1. | Untersuchungen der Netzbogendichte in Abhängigkeit des Coaktivator-Typs und der Alterungszeit 108 | |
| 4.7.2. | Einfluss der Alterung auf die Materialeigenschaften gefüllter Systeme | 111 |
| 4.8. | Zusammenfassung EPDM..... | 119 |
| 4.8.1. | Ausblick EPDM..... | 122 |
| 5. | MCV: ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 123 |
| 5.1. | Auswertung der Beobachtungen..... | 123 |
| 5.2. | Untersuchung der Vulkanisationsprodukte mittels spektroskopischer Methoden | 124 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 5.2.1. | $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen..... | 124 |
| 5.2.2. | Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie..... | 126 |
| 5.3. | Ergebnisse der DSC-Analyse | 129 |
| 5.4. | Ergebnisse der GPC-Analyse | 131 |
| 5.5. | Untersuchung der Vulkanisationsprodukte mittels chromatographischer Methoden | 132 |
| 5.5.1. | GC-MS..... | 132 |
| 5.5.2. | LC-MS | 143 |
| 5.6. | Zusammenfassung MCV | 150 |
| 5.6.1. | Ausblick MCV..... | 153 |
| 6. | FKM: ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 155 |
| 6.1. | Untersuchung der Löslichkeit | 156 |
| 6.1.1. | Ermittlung des δ -Parameters von FKM | 156 |
| 6.1.2. | Ermittlung der Löslichkeit der Coaktivatoren in der Polymermatrix..... | 157 |
| 6.2. | Einfluss des Peroxid- und Coaktivator-Typs auf die Kinetik der Vernetzungsreaktion von FKM..... | 157 |
| 6.3. | Vernetzungsdichte und -effizienz | 161 |
| 6.3.1. | Einfluss des CSM-Gehalts | 162 |
| 6.3.2. | System 2: variabler Peroxid- und konstanter Coaktivator-Gehalt..... | 164 |
| 6.3.3. | System 1: konstanter Peroxid- und variabler Coaktivator-Gehalt..... | 166 |
| 6.4. | Bestimmung der physikalischen Eigenschaften | 167 |
| 6.4.1. | System 2: variabler Peroxid- und konstanter Coaktivator-Gehalt..... | 168 |
| 6.4.2. | System 1: konstanter Peroxid- und variabler Coaktivator-Gehalt..... | 170 |
| 6.5. | Systeme mit gleicher Vernetzungsdichte..... | 172 |
| 6.5.1. | Einfluss des Coaktivator-Typs auf die Kinetik der Vernetzungsreaktion | 172 |
| 6.5.2. | Vergleich der eingestellten Vernetzungsdichten | 173 |
| 6.5.3. | Einfluss des Coaktivator-Typs auf die physikalischen Eigenschaften | 174 |
| 6.6. | Zusammenfassung FKM | 177 |
| 6.6.1. | Ausblick FKM | 179 |
| 7. | LITERATURVERZEICHNIS | 181 |
| 8. | ANHANG..... | 191 |
| 8.1. | EPDM | 191 |
| 8.2. | MCV | 205 |
| 8.2.1. | FT-IR-Spektren | 205 |
| 8.2.2. | GC-MS Auswertung | 206 |
| 8.2.3. | LC-MS Auswertung | 210 |

| | | |
|------|---|-----|
| 8.3. | FKM | 214 |
| 9. | VERZEICHNIS VON ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLEN | 221 |
| 10. | CURRICULUM VITAE..... | 224 |
| 11. | LISTE DER WISSENSCHAFTLICHEN VERÖFFENTLICHUNGEN | 225 |

1. Einleitung und Zielsetzung

Die technischen Anforderungen für die Anwendung von Elastomeren, gerade im Bereich der „Mobilität“, steigen stetig an. Neben der Medien-, Temperatur- und Oxidationsstabilität sollen diese ein gleichzeitig gutes mechanisches Wertenniveau besitzen. Zusätzlich ist es notwendig bei Einsatz moderner Werkstoffe in Innenräumen, im medizinischen Bereich oder auch bei Lebensmittelkontakt, dass diese geringe Emissions- bzw. Migrationswerte aufweisen. Erfüllt werden diese Anforderungen zurzeit nur teilweise von Elastomeren, die aus Kautschuken mit gesättigter Hauptkette bestehen. Für die Vernetzung solcher Kautschuke werden spezielle Vernetzungssysteme wie z. B. Peroxide verwendet. Dabei bilden sich C-C- oder C-O-C-Verknüpfungen zwischen den Polymerketten aus, die vor allem gute Alterungsbeständigkeit unter Hitze und gute Druckverformungsreste bedingen. Neben diesen Vorteilen weisen Peroxide unter verarbeitungstechnischen Aspekten weitere auf wie z. B. die schnelle Vulkanisation und das nicht Auftreten von Reversion. Somit ist für die thermische und oxidative Stabilität sowie die chemische Beständigkeit neben der Kautschukauswahl die chemische Struktur der Netzstellen verantwortlich. Diese wiederum beeinflusst das Eigenschaftsbild der Elastomere.

Nachteilig sind die schlechteren dynamischen Eigenschaften, geringe Reißfestigkeit und Weiterreißwiderstand aufgrund geringer Vernetzungseffizienz. Darüber hinaus entstehen Zerfallsprodukte der Peroxide, welche häufig reizende und geruchsintensive Stoffe sind. Der Restgehalt an nicht umgesetzten Peroxid kann hier sogar als Starter für Alterungsreaktionen dienen. Auch können Mischungsbestandteile wie Weichmacher mit höheren Gehalten an Aromaten und Alterungsschutzmittel als Radikalfänger fungieren und dadurch die Vernetzungseffizienz reduzieren. Durch Einsatz sogenannter Coaktivatoren, welche in die Vernetzungsreaktion eingreifen und folglich mehrere vernetzungseffektive Folgereaktionen bei einer einzelnen peroxidischen Anregung eingehen können, lässt sich dem gegenwirken und die Vernetzungsdichte erhöhen. Somit ist das wesentliche Ziel dieser Arbeit einen systematischen Beitrag zum Verständnis der Vernetzung von technisch relevanten Spezialkautschuken wie FKM und EP(D)M mit Peroxid-Coaktivator-Systemen unter qualitativen und quantitativen Aspekten zu leisten. Für eine effiziente Werkstoffentwicklung sollen umfassende Kenntnisse mittels Modell- und Praxis bezogenen Vulkanisaten zu den Reaktionsmechanismen, der Kinetik, den Löslichkeiten in der Polymermatrix und den Vernetzungseffizienzen von Coaktivatoren in Verbindung mit Peroxiden gesammelt werden. Dabei soll der Einfluss variabler Funktionalitäten der Peroxide auf die Coaktivator-Vernetzung ebenfalls betrachtet werden.

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen werden, spielt zusätzlich das Verhältnis zwischen den beiden Komponenten Peroxid und Coaktivator eine entscheidende Rolle, um ein optimales physikalisches Eigenschaftsbild sowie gute Alterungseigenschaften zu erzielen. Die verschiedenen Coaktivator-Typen bilden unterschiedliche Netzknottenstrukturen bzw. Netzwerkmorphologien aus, welche wiederum Einfluss auf die zuvor genannten Eigenschaften nehmen. Erkenntnisse über den Mechanismus der Ausbildung dieser Netzknottenstrukturen sowie der Peroxid/ Coaktivator-Vernetzung selbst sind allgemein allerdings nur unzureichend und für ausgewählte Materialien publiziert worden. Da die Analyse von Kautschukmischungen und deren Vulkanisaten

hinsichtlich Intermediate der Vernetzungsreaktion in Verbindung mit der Polymerkette und bezüglich Vernetzungsstrukturen aufgrund mangelnder Löslichkeit und hoher Molmasse für detaillierte Analysen nicht zugänglich ist, sollen Modellsysteme Anwendung finden. Mit Hilfe der Model-Compound Vulcanization lassen sich über Intermediate von niedermolekularen Substanzen als Modell für eine reaktive Polymereinheit Rückschlüsse auf die chemisch ablaufenden Prozesse und Netzknotenstrukturen ziehen.

Unter wirtschaftlichen Aspekten führt ein umfassendes Verständnis der genannten Zusammenhänge zu einer Reduzierung des Aufwandes bei der Werkstoff- und Rezepturentwicklung. Durch einen hocheffizienten Einsatz von Vernetzungskemikalien soll weiterhin eine Kostenreduzierung für Rohstoffe und Energie (Heizzeiten) bei hoher Produktqualität hinsichtlich Alterungs- und Hochtemperaturbeständigkeit erreicht werden.

1.1. Lösungsweg und Methodik

Für die Herstellung der elastomeren Probenmaterialien werden Laborknetter und Walzwerke verwendet. Die Charakterisierung der Vulkanisationskinetik und der erreichbaren Vernetzungsdichten nach Drehmoment wird mittels Rheometer untersucht. Zur Herstellung verschiedener Prüfplatten werden elektrisch beheizte Vulkanisationspressen mit Formen entsprechender Geometrien eingesetzt. Unter Verwendung von mono-, di- und trifunktionellen Peroxiden in Verbindung mit verschiedenen Coaktivator-Typen bezüglich der Vulkanisationseigenschaften (*Typ I*: Erhöhung der Vernetzungsdichte und der Vernetzungsgeschwindigkeit; *Typ II*: Erhöhung der Vernetzungsdichte) sollen unterschiedliche Vernetzungsdichten und Netzwerkmorphologien gezielt eingestellt werden. Dazu werden Konzentrationsreihen mit systematischer Variation des Peroxid-Typs und des Coaktivator-Typs hergestellt. Neben der Analyse mit Hilfe des Rheometers, werden der Vernetzungsgrad und die Vernetzungseffizienz (Vernetzungsdichte pro Mol Vernetzungskemikalie) mittels Gleichgewichtsquellung, NMR-Relaxationszeitspektroskopie sowie physikalischen Methoden charakterisiert. Unter qualitativen und quantitativen Aspekten soll das optimale Verhältnis von Peroxid zu Coaktivator ermittelt werden. In Kombination mit der Peroxidvulkanisation sollen technisch relevante Kautschuke wie EPDM und FKM untersucht werden.

Die Löslichkeiten der eingesetzten Peroxide und Coaktivatoren sollen ebenfalls durch Quellungsmessungen und Entmischungsversuchen in ausgewählten Kautschuken, insbesondere EPDM und FKM, bestimmt werden. Weiterhin soll der Löslichkeitsparameter der Kautschuke nach Hildebrandt mit Hilfe der Methode der vergleichenden Löslichkeit berechnet werden.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse werden anhand eines ausgewählten Kautschuktyps (EPDM) ablaufende Vernetzungsmechanismen sowie die Reaktivität der Coaktivatoren unter Variation der Konzentration und des Coaktivator-Typs untersucht. Unter Zuhilfenahme der ATR-FT-IR-Spektroskopie, Heißextraktion und der GC-MS-Analyse erfolgen mechanistische Betrachtungen der Vernetzungsreaktion bezüglich des potentiell an das Polymer gebundenen Coaktivators. Die nicht umgesetzten Anteile an Peroxid bzw. Coaktivator werden mittels Kaltextraktion und anschließender HPLC-UV-Untersuchung bestimmt. Unter verarbeitungsrelevanten Aspekten

werden die Vulkanisationszeiten und damit der Peroxid-Restgehalt variiert. Die entsprechenden Zeitstufen werden anhand von Rheometer-Daten bestimmt.

Die Auswirkung des Restperoxidgehaltes sowie der Einfluss auf die Alterung werden an ausgewählten elastomeren Materialien mit gleichem Vernetzungsgrad und unterschiedlichen Netzknotenstrukturen, welche durch den entsprechenden Coaktivator ausgebildet werden, untersucht. Dazu werden zeitabhängige Umluftwärmeschranklagerungen unter Luft-Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur durchgeführt. Der Grad der Oxidation der untersuchten Materialien wird mit der ATR-FT-IR-Spektroskopie bestimmt. Die Änderung des Vernetzungsgrades mit der Alterung wird unter Zuhilfenahme der Gleichgewichtsquellung und der NMR-Relaxationszeitmessung untersucht. Zur physikalischen Charakterisierung der erwähnten gealterten Modell- und praxisrelevanten Vulkanisate (ungefüllt/gefüllt) werden allgemeine physikalische Prüfmethode nach DIN- bzw. ISO-Standards durchgeführt. Als eine weitere Methode zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens kommt die mechanisch-dynamische Analyse (DMA) zum Einsatz. Begleitend wird mit Hilfe von Chemilumineszenzmessungen die oxidative Alterung der erwähnten Modellvulkanisate charakterisiert, in dem der OIT-Wert (Oxidation Induction Time) und kinetische Daten wie Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien des oxidativen Alterungsmechanismus in Abhängigkeit vom Coaktivator-Typ gleichvernetzter Systeme bestimmt werden.

Die Verwendung von Modellsubstanzen als reaktive Polymereinheit zur Analyse der ablaufenden chemischen Prozesse bei der Vulkanisation ist wie bereits oben beschrieben eine nützliche Technik. Aufgrund der schlechten Löslichkeiten ist vulkanisiertes bzw. auch unvulkanisiertes Material zahlreichen analytischen Methoden hinsichtlich einer detaillierten Analyse bezüglich vernetzungsrelevanter Reaktionen an der Polymerkette nicht zugänglich. Modellsubstanzen mit kleinem Molekulargewicht hingegen sind auch nach der Vulkanisation gut löslich. Die GC- sowie LC-MS werden dabei zur Auftrennung und Identifizierung von Intermediaten und verschiedenen, gebildeten Vulkanisationsprodukten verwendet. Mit Hilfe der spezifischen Massenfragmentierung der gebildeten Produkte in der Massenspektrometrie lassen sich so Aussagen über Aufbau und Strukturen der Coaktivator-Netzwerke gewinnen. Als ergänzende analytische Methoden zur Strukturaufklärung werden die FT-IR und NMR-Spektroskopie sowie die Dynamische Differenzkalorimetrie eingesetzt.

2. Stand der Forschung

2.1. Grundlagen der Kautschuktechnologie

Der Werkstoff „Gummi“ ist aus unserem alltäglichen Leben nicht mehr weg zu denken. Aus der Vielzahl der unterschiedlichen Anwendungen wie Dichtungen, Reifen, Transportbänder, Gummibekleidung und weiteren technischen Artikeln wird deutlich wie wertvoll dieses Material heutzutage geworden ist. Neben dem bekannten Naturkautschuk sind synthetische Kautschuke, vor allem Spezialkautschuke, hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie Oxidations-, Hitze- und Medienbeständigkeit von großer Bedeutung. Der Kautschuk stellt somit eines der wichtigsten Rohstoffe dar. [1]

Als Kautschuk wird ein unvernetztes, aber vernetzbares (vulkanisierbares) Polymer, deren Molmasse größer als $1 \cdot 10^4$ g/mol [2] entspricht, mit gummielastischen Eigenschaften bei Raumtemperatur bezeichnet. [3] Erst durch die Entdeckung der Vernetzung durch Charles Goodyear im Jahr 1839, in dem er Kautschuk mit Schwefel vermengte und anschließend erhitze, wodurch Gummi entstand, konnte dieser Werkstoff genutzt werden [1], [4]. Das Verfahren dieser Umwandlung wird als Vulkanisation bezeichnet. Die bei diesem Verfahren entstehenden weitmaschig vernetzten Polymere werden als Elastomere, umgangssprachlich „Gummi“ bzw. „Vulkanisate“, bezeichnet. Die Ausbildung solcher dreidimensionalen Netzwerke wird durch das jeweilige Vernetzungssystem bestimmt. Dieses hat wiederum Einfluss auf die Art der Vernetzungsstellen (Struktur der Netzknoten) und deren Anzahl (Vernetzungsdichte) und die damit einhergehenden physikalischen und chemischen Eigenschaften wie das dynamische Verhalten oder auch die thermische bzw. oxidative Stabilität um nur einige Beispiele zu nennen. Des Weiteren beeinflusst das Vernetzungssystem die Reaktionskinetik, u. a. die Aktivierungsenergie, die Induktionszeit sowie die Vernetzungsgeschwindigkeit. Somit ist die Auswahl des Vernetzungssystems abhängig vom Kautschuk und von dem jeweiligen Vulkanisationsverfahren. Die Vernetzung des Kautschuks kann unter anderem mit reaktiven Harzen oder auch mittels energiereicher Strahlung erfolgen, wobei dem Schwefel-Beschleuniger-Systemen sowie die Vernetzung mit Peroxiden die größte Bedeutung zukommt. [1], [2] Im Rahmen dieser Arbeit wird im Speziellen die Vernetzung mittels Peroxid-/ Coaktivatorsystemen betrachtet, die in den Kap. 2.2 und 2.3 näher erläutert werden.

Die Gebrauchstemperatur von Elastomeren liegt oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g), die deutlich unter 0°C liegt. Unterhalb der Glasübergangstemperatur erstarren Elastomere glasartig. Die rotatorischen und translatorischen Bewegungen der Polymerketten „frieren“ ein, wodurch es zum Erstarren des Systems kommt (energieelastischer Bereich). Die Glasübergangstemperatur ist folglich eine wichtige Kenngröße und für jeden polymeren Werkstoff unterschiedlich, da sie abhängig von der Mikrostruktur des jeweiligen Polymers ist. [1], [2] Bei Temperaturen oberhalb des Glasüberganges (bis zur Zersetzung) verhalten sich Elastomere entropieelastisch. Durch die oben beschriebene weitmaschige Vernetzung der Polymerketten können diese bei Verformung nicht mehr ungehindert aneinander vorbei gleiten, wodurch es zur Unterbindung von Fließvorgängen kommt. Daraus resultierend behält das elastische Material

seine Formstabilität. In diesem weiten Temperaturbereich besitzen die einzelnen Kettensegmente trotz Vernetzung eine hohe Beweglichkeit. Sie können rotatorische und translatorische Bewegungen durchführen, wobei die entropisch günstigste Form der Polymermatrix ein statistisch angeordnetes Knäuel ist. Durch Verformung geht eine Abnahme der Entropie einher, da die Molekülketten sich ordnen müssen und somit einen thermodynamisch ungünstigen Zustand einnehmen. Bei Materialentlastung kehren die Molekülketten in den ursprünglichen Zustand der Knäuelkonformation zurück. Aus diesem Grund besitzen die Elastomere hohe Rückstellkräfte nach erfolgter Deformation. [1], [5], [6], [7]

Die Endeigenschaften der Elastomere werden vom Kautschuktyp, dem Vernetzungssystem, den Füllstoffen und weiteren Additiven bestimmt. Entscheidend für die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Elastomers ist vor allem der chemische Aufbau der Polymerkette, einschließlich der Mikro- (Konformation) sowie Makrostruktur (linear oder verzweigter Aufbau). Infolgedessen bestimmt der Aufbau des Polymers und des Netzwerkes die thermische, oxidative und chemische Stabilität des elastomeren Werkstoffes. Auch die Medienbeständigkeit kann durch die entsprechende Wahl des Kautschukes festgelegt werden. [2] In der folgenden Tab. 1 wird der Zusammenhang zwischen dem chemischen Aufbau der Polymerkette sowie die dadurch bedingten Elastomereigenschaften kurz zusammengefasst.

Tab. 1: Zusammenhang zwischen dem Aufbau der Polymerkette und den Elastomereigenschaften. [1]

| Chemischer Aufbau der Polymerkette | Elastomereigenschaften |
|---|---|
| Gesättigte Hauptkette | Witterungs- und Ozonbeständigkeit Hitzebeständigkeit |
| Ungesättigte Hauptkette | Kältebeständigkeit |
| Polare Monomere | Mineralölbeständigkeit |
| Halogenhaltige Monomere | Flammwidrigkeit Witterungsbeständigkeit |
| Polysiloxane (-Q) | Kältebeständigkeit Witterungsbeständigkeit Hitzebeständigkeit Ölbeständigkeit Flammwidrigkeit |
| Fluorkautschuke | Witterungsbeständigkeit Hitzebeständigkeit Ölbeständigkeit Chemikalienbeständigkeit |

Die in dieser Arbeit verwendeten Kautschuke (EPDM und FKM) sind durch ihre gesättigte Hauptkette witterungs-, ozon- und hitzebeständig. Auf weitere Eigenschaften sowie deren Vernetzungsverhalten wird in den folgenden Kapiteln (2.1.1, 2.1.2 und 2.2.2) eingegangen.

Der chemische Aufbau der Polymerkette wird durch die eingesetzten Monomere bestimmt. Je nach Einsatz unterschiedlicher Monomere kann zwischen Homo-, Co- und Terpolymer unterschieden werden, wobei auch Homopolymere als Copolymere betrachtet werden können, indem unterschiedliche Isomere der eingesetzten Monomere statistisch oder alternierend in die

Polymerkette eingebaut werden. Bei Co- und Terpolymeren kann zwischen statistischen, alternierenden, Sequenz- und Block-Copolymeren unterschieden werden. Sind die Monomereinheiten statistisch in die Polymerkette eingebaut, so ist das Polymer amorph. Bei sequentielltem Einbau sowie stereoregulärer Anordnung der Monomere kann das Polymer kristallisieren. Die Klassifizierung der Kautschuke nach DIN/ISO 1629 (s. Tab. 2) entspricht dem chemischen Aufbau des Polymers. Dabei sind die ersten Buchstaben Abkürzungen für die Monomere, während der letzte Buchstabe den Aufbau der Hauptkette wiedergibt (Bsp.: NBR = Nitril-Butadien-Kautschuk, R: ungesättigte Hauptkette). [1], [2]

Tab. 2: Bezeichnung sowie Klassifizierung der Kautschuke nach DIN/ISO 1629. [1]

| Klassifizierung | Chemischer Aufbau | Kurzzeichen |
|-----------------|---|---|
| R | Kautschuke mit ungesättigten Kohlenwasserstoffketten (Dienkautschuke) | NR, SBR, CR, NBR, HNBR, IR, IIR, BIIR, CIIR |
| M | Kautschuke mit gesättigten Kohlenwasserstoffketten (Polymethylenketten) | EPM, EPDM, CSM, ACM, FPM |
| O | Kautschuke mit einer C-O Bindung in der Hauptkette | ECP, GPO |
| Q | Silikonkautschuke | MQ, PMQ, PVMQ, VMQ |
| U | Polyurethankautschuke | AU, EU |
| T | Polysulfidkautschuk (Kautschuk mit S in der Hauptkette) | TM |

Durch das stetige Ansteigen der technischen Anforderungen an elastomere Werkstoffe müssen diese für den jeweiligen Anwendungszweck optimiert werden. Die Einstellung der gewünschten Grundeigenschaften beginnt mit der Auswahl der Rohstoffe für das Mischungsrezept. Dieses kann aus bis zu 20 oder mehr Bestandteilen bestehen. Der Grundaufbau eines Mischungsrezeptes besteht aus den folgenden Bestandteilen: Kautschuk, Vernetzungssystem, Füllstoffe, Weichmacher, Alterungsschutz- und Verarbeitungshilfsmittel. Wie bereits oben beschrieben wurde, wird durch die Auswahl des Kautschuks die Grundeigenschaften wie Witterungs- und Alterungsbeständigkeit sowie Wärme- bzw. Kältebeständigkeit oder auch die Medienbeständigkeit festgelegt. Auch die Fließfähigkeit des Kautschuks hat entscheidenden Einfluss auf das Verarbeitungsverhalten. Das Vernetzungssystem beeinflusst die Netzwerkstruktur sowie die Vernetzungsdichte und nimmt folglich auf das mechanisch-dynamische Verhalten des Elastomeren Einfluss. Verstärkende Füllstoffe können die physikalischen Eigenschaften wie Reißfestigkeit und Weiterreißwiderstand sowie den Abrieb positiv beeinflussen. Zusätze wie Weichmacher oder weitere Verarbeitungshilfsmittel bestimmen neben den Verarbeitungseigenschaften auch bestimmte Grundeigenschaften des Elastomers. Alterungsschutzmittel haben entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer. [1], [2] Zusammenfassend können die Grundeigenschaften durch die vielfältigen Variationsmöglichkeiten im Bereich der Rohstoffe und weiterer Additive optimiert und für den jeweiligen Einsatz eingestellt werden.

2.1.1. EP(D)M

Das Copolymer EPM (Ethylen-Propylen-Kautschuk) sowie das Terpolymer EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) gehören zu der Gruppe der statistischen Polymere mit einer gesättigten Hauptkette. [2] Diese ist der Grund für die hohe thermooxidative Beständigkeit. Aufgrund dieser und anderer vorteilhafter Eigenschaften, die in diesem Kapitel genauer behandelt werden, wird EP(D)M in zahlreichen Anwendungsbereichen eingesetzt. Die Hauptanwendungen liegen im Bereich von Profilen, Schläuchen, Kabeldurchführungen, Förderbändern und Dichtungsbereichen wie Fenster, Türen und Fassaden. [8], [9]

Herstellungsverfahren von EP(D)M

Die Herstellung des Copolymeren EPM, das aus den Monomer-Einheiten Ethylen und Propylen besteht, sowie des Terpolymers EPDM, welches ebenfalls aus den gleichen Monomeren und einer Terkomponente, die aus einem nicht konjugierten Dien besteht (vgl. Abb. 1), konnte erst durch die Entwicklung eines neuen Koordinationskatalysatorsystems, dem Ziegler-Natta-Katalysatoren, ermöglicht werden. Für diese Entwicklung erhielten die Herren K. Ziegler und G. Natta den Chemie-Nobelpreis. [1], [10], [11]

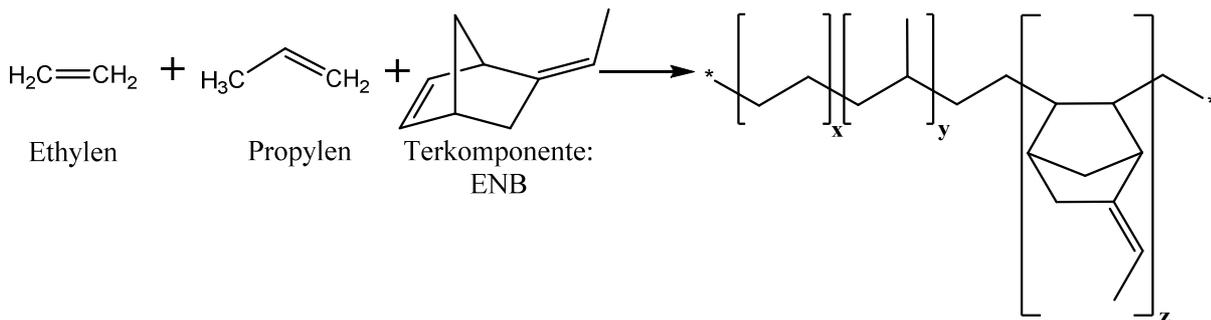


Abb. 1: Polymerisation der Monomere Ethylen (x), Propylen (y) und der Dien-Komponente ENB (z) zu EPDM.

Da die Ziegler-Natta-Katalysatoren sehr leicht deaktiviert werden können, müssen die Monomere sowie das Lösungsmittel (je nach Herstellungsverfahren) eine hohe Reinheit besitzen. Für die Polymerisation werden die jeweiligen Monomere Ethylen und Propylen durch Cracken aus Erdgas oder Rohbenzin gewonnen. Die unterschiedlichen Termonomere werden chemisch synthetisiert. Durch die koordinative anionische Polymerisation der unterschiedlichen Monomere wird das entsprechende Copolymer EPM bzw. durch Zugabe eines Termonomers in Lösung EPDM gewonnen. [1], [2]

Für die Herstellung von EP(D)M werden überwiegend homogene Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme, bestehend aus vorwiegend löslichen Vanadium- und Titanverbindungen (z.B.: TiCl_4 , VCl_4 oder VOCl_3) in Kombination mit Alkylaluminiumchloriden (z.B.: Et_2AlCl , EtAlCl_2), verwendet. Durch die Anwendung von homogenen Katalysatoren ist ein statistischer Einbau von Ethylen-, Propylen- und Dieneinheiten in die Polymerkette möglich, wodurch ein amorpher EPDM hergestellt werden kann. [2], [12] Jedoch neigen Ethylen und Propylen zu einer starken Sequenzbildung, bei der es zur Ausbildung von kristallinen Bereichen durch die Ethylen-

Blockbildung kommen kann (Ethylengehalt > 55 Mol-%). Um amorphen EPDM zu synthetisieren muss der Ethylen-Anteil in der Polymerkette im Bereich von 50 Mol-% liegen. Dies wird erreicht, in dem Propylen im Überschuss eingesetzt wird. Trotzdem lässt sich die Sequenzbildung nicht komplett vermeiden, da das Monomer Ethylen als Gas eingeleitet wird. Die Katalysatortechniken haben sich über die Zeit so weiterentwickelt, dass heutzutage Polymere mit konstanter Monomerverteilung hergestellt werden können. [1], [2], [12]

Bei der Verwendung von heterogenen Katalysatoren bilden sich kristalline Polymere mit entsprechend längeren Ethylen- bzw. Propylensequenzen, die sich wiederum negativ auf das Kälteverhalten auswirken. Darüber hinaus wurden Katalysatorsysteme entwickelt, die auf der Basis von Metallocen-Verbindungen reagieren. Diese bieten den Vorteil, dass Polymere mit einer gleichmäßigeren Monomerverteilung [13] sowie einer engeren Molmassenverteilung und einem höheren Anteil an Langkettenverzweigungen [14] hergestellt werden können. Eine Weiterentwicklung ist die Keltan ACETM-Technologie (engl.: advanced catalysis elastomers)¹, die auf einer Postmetallocen-Katalysatortechnik basiert. Bei dieser können größere Anteile an Termonomeren wie VNB (5-Vinyliden-2-Norbornen) mit Anteilen größer als 1 Gew.-% in die Polymerkette eingebaut werden. Weitere Vorteile bieten die geringere Gelbildung, Verhinderung von ungewollten Polymerverzweigungen sowie eine Reduzierung der negativen Umweltauswirkungen im Vergleich zur bisherigen EPDM-Herstellung. [15], [16], [17], [18] Die in dieser Arbeit verwendeten Kautschuke Keltan 8270C DE (VNB-EPDM) und Keltan 8550 C (ENB-EPDM) wurden mittels der neuen ACETM-Technologie hergestellt. Unterschiede in der Vernetzungseffizienz werden ausführlich im Kap. 2.1.1 diskutiert.

Das wohl wichtigste großtechnische Verfahren zur Herstellung von EP(D)M ist die Lösungspolymerisation. 80 % der Hersteller [1] wenden dieses Verfahren an. Dem folgt die Suspensions- bzw. Fällungspolymerisation. Im Folgenden werden beide Verfahren näher erläutert. Auf die Gasphasenpolymerisation, die in einem Wirbelschichtreaktor, in dessen Fluid-Bed der Katalysator gegeben wird, stattfindet, wird nicht näher eingegangen. Dieses Verfahren hat sich nicht am Markt behauptet und die Produktion entsprechender Produkte ist eingestellt worden. [1]

Die Lösungspolymerisation findet in Rührkaskaden statt. Als Lösungsmittel dienen hier aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan oder Hexan. Bei Temperaturen von 30 °C bis 60 °C wird das Propylen aufgrund der oben beschriebenen Reaktivitätsunterschiede im Überschuss vorgelegt, während Ethylen und die jeweilige Dien-Komponente kontinuierlich zudosiert werden. Der Katalysator wird als verdünnte Lösung hinzugegeben. Über dessen Menge sowie weiterer Regler wird die spätere Molmasse eingestellt. Bei der Reaktion entsteht eine hohe Polymerisationswärme von 2500 kJ/kg Polymer, die durch eine effiziente Kühlung abgeführt werden muss. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt nach einer Umsetzung von 8 – 10 % durch Zugabe von Wasser oder Carbonsäuren, da das gebildete Polymer in Pentan bzw. Hexan löslich ist und so hohe Viskositäten vermieden werden. Im Anschluss werden die Katalysatorreste ausgewaschen um Nebenreaktionen zu vermeiden. Weiterhin werden das Lösungsmittel sowie vorhandene restliche Monomere mittels Wasserdampfdestillation entfernt. Wenn ölverstreckte Kautschuke

¹ Arlanxeo Holding B. V. (früher: Lanxess bzw. DSM)

hergestellt werden sollen, wird bereits vor der Wasserdampfdestillation paraffinisches oder naphthenisches Öl zugesetzt. Der letzte Arbeitsschritt ist die Abtrennung und Trocknung des Polymeren sowie die anschließende Verpressung zu Ballen. [1], [19]

Bei der Suspensionspolymerisation werden Ethylen und die jeweilige Dien-Komponente zusammen mit dem Katalysator kontinuierlich dem Suspensionsmittel Propylen zudosiert. Zur Kühlung wird dabei die Verdampfungswärme des flüssigen Propylens verwendet. Da das gebildete Polymer in Propylen nicht löslich ist, fällt dieses als Suspension aus, weshalb hier auch von einer Fällungspolymerisation gesprochen werden kann. Aus diesem Grund lässt sich die Reaktionswärme durch gleichbleibende Viskosität der Lösung gut abführen. Die Weiterverarbeitung erfolgt analog dem Lösungsverfahren. Der Vorteil der Fällungspolymerisation gegenüber diesem ist, dass wesentlich höhere Umsätze - bis zu 30 % - sowie höhere Molmassen möglich sind. Die Steuerung der Molmasse des hergestellten Polymeren erfolgt durch die Zugabe von Wasserstoff in einer Hydrid-Übertragungsreaktion. [1], [2], [19]

Eigenschaften von EP(D)M

Wie bereits bei der Synthese von EP(D)M diskutiert, ist die Anordnung der Monomere sowie die Sequenzlänge abhängig vom jeweiligen Katalysatorsystem und den angewendeten Polymerisationsbedingungen. [2]

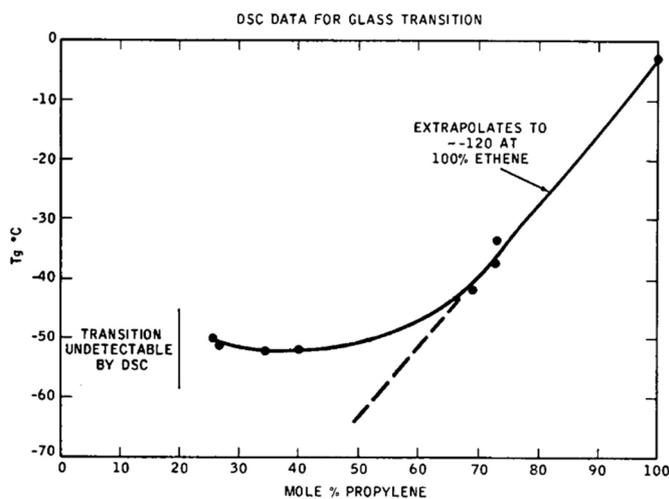


Abb. 2: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von EPM vom Ethylengehalt bei einer Aufheizrate von 10 °C/min. [12]

Tab. 3: Beziehung zwischen Ethylengehalt und Zustand bei EP(D)M. [1]

| Ethylen- gehalt / Gew.-% | Eigen- schaften |
|--------------------------------|--------------------|
| 45 – 55 | Amorph |
| 55 – 65 | Teilkristallin |
| 65 – 75 | Kristallin |

Die Anordnung und die Sequenzlänge der Monomer-Einheiten sowie die Art und Menge der Dien-Komponente, die Molmasse, deren Verteilung und die Langkettenverzweigung bestimmen die Eigenschaften der Vulkanisate. Somit ist die Mikrostruktur eine entscheidende Einflussgröße. Je nach Ethylengehalt und Anordnung der Monomere können sich aufgrund der Neigung zur Sequenzbildung kristalline Bereiche ausbilden (s. Tab. 3). Diese können durch den Einbau von Polypropylen gestört werden. Bei einem Ethylengehalt von kleiner 55 Gew.-% liegen die Monomereinheiten in der Kette statistisch verteilt vor. Folglich ist der EPDM-Typ

amorph und weist eine Glasübergangstemperatur zwischen $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1] auf. Bei steigendem Ethylenanteil zwischen 55 – 65 Gew.-%, (vgl. Tab. 3) ist die Sequenzlänge ausreichend um teilkristalline Bereiche auszubilden. Steigt dieser weiter über 65 Gew.-% an, so bilden sich Sequenztypen aus. Der Verlauf der Glasübergangstemperatur von EPM in Abhängigkeit des Ethylengehaltes ist in Abb. 2 dargestellt [12]. Die Copolymere sind demzufolge hochkristallin und verhalten sich wie thermoplastische Elastomere. Sie besitzen eine hohe mechanische Festigkeit durch die Ausbildung thermisch reversibler, physikalisch vernetzter Bereiche. Die Propylensequenzen können keine kristallinen Bereiche ausbilden, da diese bei der Polymerisation nicht stereoregulär in die Polymerkette eingebaut werden können. Generell liegt der Ethylenanteil der im Handel angebotenen Kautschuktypen zwischen 45 und 75 Gew.-%. [1], [8], [9]

Um thermisch-oxidative stabile Polymere zu erhalten, die ebenfalls mit Schwefel-Beschleunigersystemen vernetzbar sind und hohe Vernetzungseffizienzen aufzeigen, müssen diese eine gesättigte Hauptkette sowie Gruppen mit einer seitenständigen Doppelbindung besitzen. Hierfür werden neben Ethylen und Propylen, auch Termonomere, die aus einem nicht-konjugierten Dien bestehen, beim Polymerisationsverfahren eingesetzt. Die Doppelbindungen des Diens müssen unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen, damit eine Doppelbindung bevorzugt mit dem Katalysatorsystem reagiert, während die Zweite inaktiv in der Seitenkette bestehen bleibt. Darüber hinaus darf kein negativer Einfluss auf die Aktivität des Katalysators gegeben sein. Das Dien soll ebenfalls statistisch eingebaut werden können. Der Dien-Gehalt in handelsüblichen EPDM-Kautschuken liegt im Bereich 2 – 12 Gew.-%. [1], [2], [9] Die für die Herstellung von kommerziellen EPDM verwendeten Termonomere sind in Tab. 4 aufgeführt. Davon sind unter anwendungstechnischen Aspekten folgende 2 Typen: 5-Ethyliden-2-Norbornen (ENB) und Dicyclopentadien (DCPD) die wichtigsten. Neben den erhöhten Vernetzungseffizienzen, lassen sich diese in größeren Anteilen in die Polymerkette einbauen. Das 1,4-Hexadien kommt aufgrund der geringen Effizienz nicht zum Einsatz. Das Termonomer VNB kann bisher nur mittels bestimmter Postmetallocen-Katalysatorsystemen in größeren Anteilen als 1 Gew.-% [15], [16] eingebaut werden und ist daher noch nicht industriell im größeren Maßstab verfügbar. [1], [20]

Tab. 4: Struktureller Aufbau der Dien-Komponenten hinsichtlich ihrer Reaktivität bei der Peroxidvernetzung von EPDM: VNB > ENB ~ DCPD > HD (geordnet nach sinkender Effizienz). [20]

| Strukturelle Eigenschaften | VNB | ENB | DCPD | HD |
|----------------------------------|------------|---------|----------|----------|
| Art d. Doppelbindung | endständig | intern | intern | intern |
| Anzahl d. allylständigen H-Atome | 1 | 5 | 3 | 5 |
| Anzahl d. β -Substituenten | 2 | 3 | 3 | 1 |
| Typ d. Alkyldradikals | sekundär | tertiär | sekundär | sekundär |

Das von den genannten Dienen für die Vernetzung effektivste, ist das 5-Vinyliden-2-Norbornen (VNB), welches aus den Untersuchungen von Baldwin et al. [21] hervorgeht und durch Keller [22] bestätigt wurde. Im Anschluss hat Dikland [23] den linearen Zusammenhang zwischen der peroxidischen Vernetzungseffizienz und dem Dien-Gehalt nachgewiesen. Demzufolge erhöht sich die Vernetzungsgeschwindigkeit sowie die Vernetzungsdichte mit ansteigendem Dien-Gehalt, welches sich wiederum in den Eigenschaften der Vulkanisate – abnehmende Werte im Druckverformungsrest sowie in der Bruchdehnung bei steigender Bruchspannung – äußert. In einer Untersuchung von van Duin und Dikland [20] konnte ebenfalls aufgezeigt werden, dass die Effizienz bei der peroxidischen Vernetzung mit unterschiedlichen Dien-Komponenten in der Reihenfolge $VNB > ENB \sim DCPD > HD$ abnimmt. Begründet werden kann das unterschiedliche Vernetzungsverhalten der Dien-Komponenten durch deren strukturellen Aufbau. Wie der Tab. 4 entnommen werden kann, besitzt das VNB gegenüber den anderen Dien-Komponenten eine terminale anstatt eine interne Doppelbindung, die aufgrund der geringeren sterischen Hinderung eine höhere Reaktivität aufweist. Somit erhöht sich die Additions geschwindigkeit und die Reaktivität mit der sinkenden Anzahl an β -Alkylsubstituenten des ungesättigten Anteils. [20] Ein weiterer Einflussfaktor auf die Vernetzungseffizienz der Dien-Komponente ist die Radikalstabilität nach Addition eines EPDM-Makroradikals an die endständige bzw. interne Doppelbindung. Bei VNB bildet sich ein sekundäres Radikal, während ENB ein stabileres tertiäres Radikal ausbildet, weshalb die Wasserstoffabstraktion in Allyl-Stellung des Termonomers VNB erleichtert ist. [20], [24]

Die Grundeigenschaften der EP(D)M-Vulkanisate werden wie oben beschrieben durch die Mikro- und Makrostruktur des Polymers sowie des verwendeten Vernetzungssystems bestimmt. Die gesättigte Hauptkette des EP(D)Ms ist der Grund für die hohe Sauerstoff-, Witterungs-, UV- und Ozonbeständigkeit. Aufgrund der geringen Polarität des Kautschuks sind die Vulkanisate gegen Wasser, verdünnten Säuren, Laugen sowie Alkoholen und Ketonen beständig. Aus demselben Grund sind diese unbeständig gegenüber Fetten, Mineralölen, Kraftstoffen und Kohlenwasserstoffen. Aufgrund der seitenständigen Dien-Komponente können EPDM-Kautschuke mit Peroxiden sowie Schwefel-Beschleunigersystemen vulkanisiert werden. Durch die Vernetzung mit Peroxiden weisen die Elastomere sehr gute Druckverformungsreste sowie eine hohe thermische und oxidative Stabilität auf. Demgegenüber steht die Vernetzung mit Schwefel-Beschleunigersystemen, dessen Vulkanisate eine höhere Elastizität und Reißdehnung bei gleichbleibend guter dynamischer Beanspruchung aufweisen. Jedoch bewirken höhere Temperaturen den thermischen Abbau der sulfidischen Netzstellen, was wiederum zu einer starken Abnahme der mechanisch-dynamischen Eigenschaften führt. [1], [9]

2.1.2. FKM

Vulkanisate des Fluorkautschuks (FKM) weisen im Vergleich zu den anderen elastomeren Werkstoffen mit die höchsten thermischen sowie chemischen Beständigkeiten auf. Darüber hinaus ist FKM schwer entflammbar und selbst verlöschend. Aus diesem Grund werden Produkte aus Fluorkautschuk überall da eingesetzt, wo hohe Lebensdauer sowie Betriebssicherheit erforderlich sind. FKM wird für die Herstellung von Dichtungen im Motorenbau (z. B. Membranen, O-Ringe), für Kraftstoff- und chemikalienbeständige Schläuche und aufgrund der hohen

Ölbeständigkeit für Dichtungen bei der Erdölförderung verwendet. Auch im Bereich der chemischen Industrie sowie der Raumfahrt, aber auch als Schutzhandschuhe kommt der Fluorkautschuk zum Einsatz. [1], [9], [25]

Herstellungsverfahren von FKM

In den 50er Jahren begann die Markteinführung von FKM durch die erstmalige Copolymerisation von Vinylidenfluorid (VDF) und Trifluorchlorethylen. [26] Heutzutage gibt es eine Reihe von Co-, Ter- und Tetrapolymeren, die alle auf der Basis von VDF entwickelt wurden. Die wichtigsten Monomere sind in der Abb. 3 dargestellt.

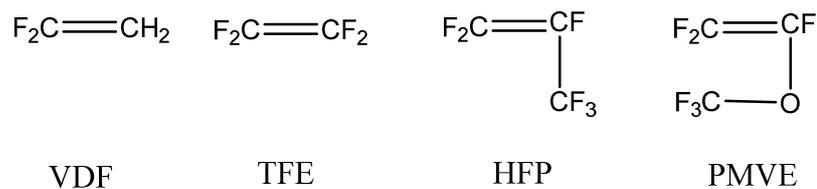


Abb. 3: Monomere für die Herstellung von FKM (VDF: Vinylidenfluorid, TFE: Tetrafluorethylen, HFP: Hexafluorpropylen, PMVE: Perfluormethylvinylether). [25]

Je nach Anwendungsfall lassen sich durch die Kombination der genannten Monomere unterschiedliche Mischpolymere mit verschiedenen Fluorgehalten herstellen. Diese variieren in Bereichen von 65 bis 71 % [9], [25]. Die Herstellung der meist linear bis schwach-verzweigten Polymere erfolgt durch die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation in wässriger Lösung. Sie wird unter Druck bei erhöhten Temperatur von 80 bis 125 °C durchgeführt. Als Initiatoren dienen Ammoniumpersulfat bzw. Redox-Systeme. Die Emulgatoren bestehen aus Ammoniumsalzen perfluorierter Carbonsäuren. Um Molekulargewichte zwischen 100000 und 200000 g/mol [1] einzustellen, werden bestimmte Regler wie Alkylmercaptane oder chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet. Auch über das Verhältnis von Monomer zum Initiator kann die molekulare Masse gesteuert werden. Die Polymerisation erfolgt meist in kontinuierlichen bzw. halbkontinuierlichen Reaktoren. Der letzte Arbeitsschritt ist die Abtrennung und Trocknung des Polymeren sowie die anschließende Verpressung zu Ballen. [1], [25] In der Abb. 4 ist der Produktionsprozess von FKM schematisch dargestellt.

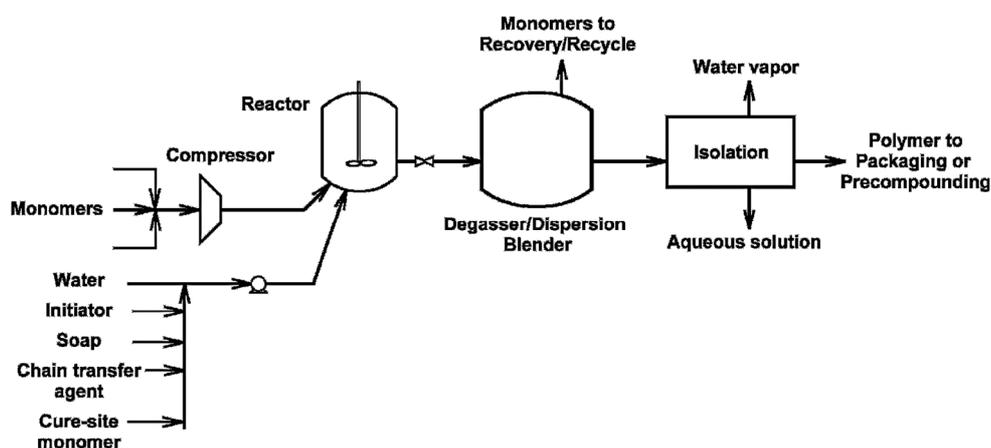


Abb. 4: Produktionsprozess der Synthese von Fluorkautschuk. [25]

Eigenschaften von FKM

Die hohe Temperaturbeständigkeit sowie chemische Stabilität kann auf die hohe Bindungsenergie der Kohlenstoff-Fluor-Bindung (C-F= 489 kJ/mol [1]) im Vergleich zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung von 410 kJ/mol [27] zurückgeführt werden. Je höher der Fluorgehalt ist, desto bessere thermische und chemische Beständigkeit bei sinkender Kälteflexibilität weist der Fluorkautschuk auf. Durch den Einbau der bereits oben erwähnten unterschiedlichen Monomere (vgl. Abb. 3) können die Eigenschaften für die jeweilige Anwendung zugeschnitten werden. Die Tieftemperatureigenschaften können z.B. durch den statistischen Einbau von HFP, TFE und PMVE verbessert werden. Das Terpolymer mit VDF, TFE und PMVE im Verhältnis 75:10:15 erreicht dabei Glasübergangstemperaturen von bis zu -37 °C [9], [25].

Die Vernetzung von FKM kann mittels unterschiedlicher Systeme (Diamine, Bisphenole oder Peroxiden) durchgeführt werden. Enthält der Fluorkautschuk VDF, so kann dieser mit Diaminen und Bisphenolen vernetzt werden. Die peroxidische Vernetzung wird erst durch den Einbau von sogenannte „Cure-Site“-Monomer-Einheiten (CSM) wie z.B. Bromtrifluorethylen in das Polymergrundgerüst ermöglicht. [1], [9], [25] Die in dieser Arbeit verwendeten FKM-Typen enthalten ein CSM mit Iod als reaktive Vernetzungsstelle. In Abb. 5 ist beispielhaft eine Strukturformel dargestellt.

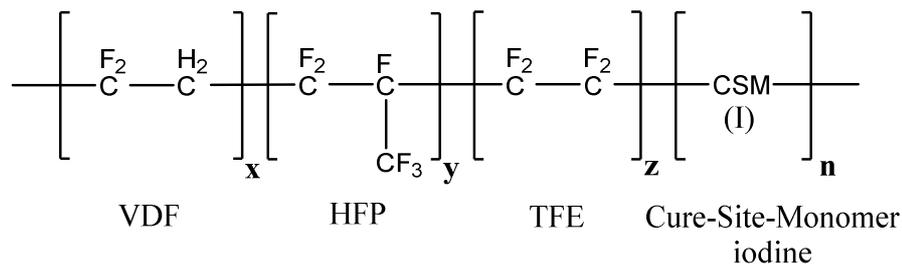


Abb. 5: Darstellung der Strukturformel von FKM mit einem eingebauten CSM als reaktive Vernetzungsstelle.

Weiterhin werden Coaktivatoren wie Triallylisocyanurat und ein Säureakzeptor (z. B.: Magnesiumoxid, Calciumoxid oder Bleioxid) für die Vernetzung benötigt. Gerade bei hohen Vulkanisationstemperaturen kann es bei Halogen-Kautschuken zur Bildung von Halogenwasserstoffen, im Fall von FKM, zur Bildung von Flussäure kommen, die über die Säureakzeptoren gebunden wird. Der peroxidische Vernetzungsmechanismus wird in Kap. 2.2.2 näher erläutert. Allgemein zeigen die Vulkanisate aufgrund der höheren Polarität des Fluorkautschuks gute Quellbeständigkeiten in Mineralölen, Fetten, Kohlenwasserstoffen (aliphatisch und aromatisch) sowie Flugmotorölen und schwerentflammaren Druckflüssigkeiten. Gegenüber Medien wie Methanol, Ketone, Amine, Ester, Ether, Fluorkohlenwasserstoffe und konzentrierte Essigsäure ist der FKM unbeständig. Liegt der Fluor-Gehalt von Terpolymeren hingegen bei 70 Gew.-%, so ist der Fluorkautschuk gegenüber Methanol beständig. Vorteil von peroxidisch vernetztem FKM im Vergleich zu den genannten anderen Vernetzungssystemen ist die gute Dampf- und Hydrolysebeständigkeit. [1], [9], [25]

2.2. Vernetzung

Der formgebende Schritt zur Herstellung von elastomeren Bauteilen ist die Vulkanisation. Die bei diesem Verfahren entstehenden weitmaschig vernetzten Polymere bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus, welches durch das jeweilige Vernetzungssystem bestimmt wird. Dieses wiederum bestimmt die Struktur der Netzknoten und deren Anzahl pro Volumeneinheit und somit die Vernetzungsdichte. Dabei beschreibt die Netzknotenstruktur die Art sowie die Zusammensetzung der gebildeten Vernetzungsstellen, die z. B. eine durch peroxidische Vernetzung entstandene kovalente C-C-Bindung oder ein durch Schwefelvulkanisation gebildeter mono-, di- oder polysulfidischer Netzknoten sein kann. Demzufolge ist die chemische Struktur der Vernetzungsstellen entscheidend für die thermische und oxidative Stabilität sowie für die chemische Beständigkeit. Auch die Ausbildung von Netzwerkbrücken durch die Vulkanisation mit Peroxid-/ Coaktivatorsystemen spielt hier eine entscheidende Rolle, da die physikalischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit und -dehnung sowie Weiterreißfestigkeit beeinflusst werden. [1], [9], [28] Der Einfluss der Vernetzungsdichte auf unterschiedliche Werkstoffeigenschaften ist in Abb. 6 schematisch dargestellt.

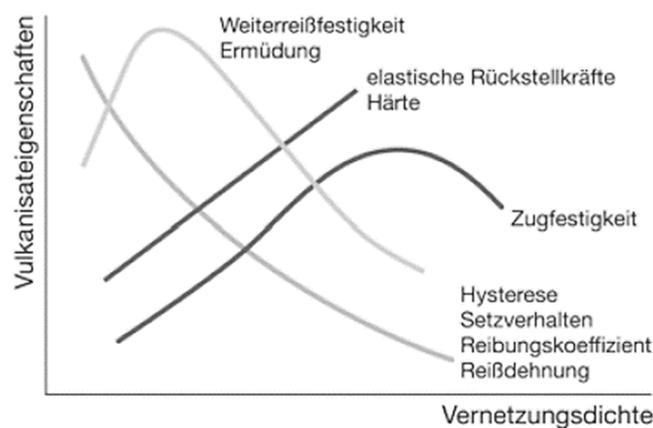


Abb. 6: Schematische Darstellung der Vulkanisationseigenschaften in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte. [9]

Die Härte, der E-Modul sowie die Elastizität nehmen bei steigender Vernetzungsdichte zu, während die Reißdehnung, die bleibende Verformung, die Quellung und die Dämpfung abnehmen. Reißfestigkeit sowie Weiterreißwiderstand durchlaufen bei unterschiedlichen Vernetzungsdichten ein Maximum. Demzufolge ist kein Optimum aller Materialeigenschaften bei einer bestimmten Vernetzungsdichte gegeben. Daraus resultiert, dass das physikalischen Eigenschaftsbild entsprechender Elastomere für den jeweiligen Verwendungszweck eingestellt werden muss. [1], [9]

Zur experimentellen Charakterisierung sowie zur Verfolgung des Verlaufs der Vernetzungsreaktion wird meist in der chemischen Industrie ein Rheometer (MDR: Moving Die Rheometer) verwendet. Mit dessen Hilfe wird eine Vernetzungsisotherme aufgenommen (vgl. Abb. 7), in dem die Veränderung des Schubmoduls in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter

Temperatur gemessen wird. Das gemessene Drehmoment bzw. der ermittelte komplexe Schubmodul ist somit näherungsweise proportional zum Vernetzungsgrad. [29]

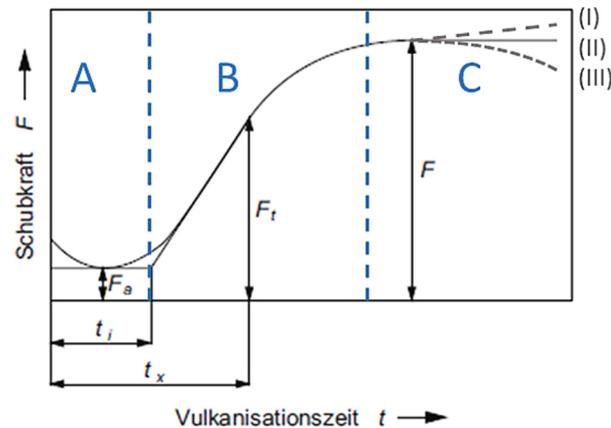


Abb. 7: Schematische Darstellung einer Vernetzungsisothermen: Abhängigkeit des Schubmoduls von der Vulkanisationszeit (t_i = Induktionszeit, t_x = Umsatzzeit). [1]

Wie aus der Abb. 7 entnommen werden kann, lässt sich die Vernetzungsreaktion in drei Abschnitte unterteilen. Die Induktionsperiode (A) kennzeichnet den Bereich des viskosen Fließens. Die Viskosität des Compounds nimmt durch den Temperaturanstieg ab, folglich sinkt das Drehmoment. Bei Betrachtung einer Schwefelvernetzung bilden sich in diesem Zeitraum die Schwefel-Beschleuniger-Komplexe aus bzw. bei Betrachtung einer peroxidischen Vernetzung werden Radikalfänger verbraucht. In der folgenden Vernetzungsperiode (B) steigt die Viskosität und somit der Drehmoment aufgrund der sich bildenden inter- und intramolekularen kovalenten Netzwerkbrücken an. Die Vernetzungsreaktion endet in der Nachheizperiode (C) in einem konstanten Drehmoment (II), der ein direktes Maß für die Netzstellendichte ist. Weiterhin kann es aber zu Umlagerungs- und Abbauprozessen, wie es bei Schwefel-vernetzten Systemen beobachtet wird, kommen, wodurch polysulfidische Netzwerkbrücken zu mono- oder disulfidischen Brücken abgebaut werden (III: Reversion). Auch kann es zur stetigen Zunahme des Drehmoments kommen, das als marching modulus (I) bezeichnet wird. Hierbei laufen parallele Reaktionen ab, die zu einem Netzwerkaufbau, wie es z. B. bei Silica gefüllten Compounds beobachtet wird [30], beitragen können. [1], [29]

Wie zuvor beschrieben hat das Vernetzungssystem einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des elastomeren Bauteils sowie auf die Reaktionskinetik, u. a. die Aktivierungsenergie, die Induktionszeit und die Vernetzungsgeschwindigkeit. Je nach verwendetem Kautschuktyp und Vulkanisationsverfahren findet die Auswahl des Vernetzungssystems statt. Das Schwefel-Beschleuniger-System und die peroxidische Vernetzung kommt dabei die größte Bedeutung zu. [1], [2], [9] Gerade die Vernetzung von Spezialkautschuken wie EPDM und FKM, welche im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, werden aufgrund der gesättigten Hauptkette größtenteils mit Peroxid-/ Coaktivatorsystemen vulkanisiert. In den folgenden Kapiteln wird auf die Vernetzung mit Peroxiden, deren Vor- und Nachteile sowie den Reaktionsmechanismus näher eingegangen.

2.2.1. Peroxide

Durch die Entwicklung von gesättigten synthetischen Kautschuken musste eine neue Vernetzungsart her, die Kautschuke ohne Doppelbindungen in der Hauptkette vernetzen kann. Mittels der peroxidischen Vernetzung ist dies in der Regel erst möglich geworden. [9] Die peroxidischen Vulkanisate zeichnen sich aufgrund der höheren Dissoziationsenergie der gebildeten C-C-Bindungen im Vergleich zu den mono-, di- oder polysulfidischer Netzknoten über eine gute Wärmebeständigkeit aus. Ebenfalls von Vorteil ist die höhere Stabilität des Netzwerkes, welches sich in einer niedrig bleibenden Verformung äußert. Nachteilig sind die geringe Reißfestigkeit sowie der niedrige Weiterreißwiderstand. Zudem besteht bei der Vernetzungsreaktion eine Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, was wiederum eine Einschränkung der Vulkanisationsverfahren mit sich bringt. So können zum Beispiel bei der drucklosen Vulkanisation Porositäten aufgrund der flüchtigen Spaltprodukte entstehen. Nebst diesen können sich auch unlösliche Spaltprodukte bilden, die zu Ausblühungen führen können. [8], [31], [32]

Entscheidend bei den Vernetzungsvorgängen sind die Eigenschaften der organischen Peroxide. Dabei spielt ebenfalls die Peroxidstruktur eine bedeutsame Rolle. Die Basisstruktur ist die sogenannte Peroxogruppe $R-O-O-R_1$. Die Substituenten können Dialkyl-/ Alkyl-Aryl- oder Diaryl-Gruppen sein. Nicht-ausblühende Peroxide weisen meist Alkyl-Reste auf, die beim homolytischen Zerfall flüchtige Spaltprodukte bilden. Auch werden Diacyl-Peroxide eingesetzt, dessen Aryl-Gruppen wie beim Dicumylperoxid z. B. Benzophenon bilden, das wiederum unlöslich in der Kautschukmatrix ist und aus diesem Grund zu Ausblühungen an der Oberfläche neigt. Weiterhin können auch Peroxide wie Alkyl-/ Aryl-Persäureester sowie polyvalente Peroxide ($R-O-O-R_1-O-O-R$) zur Vernetzung eingesetzt werden. Die Substituenten und die Peroxogruppe bestimmen die sich bildenden Radikale der homolytischen Spaltung des Peroxides und nehmen so direkten Einfluss auf die Reaktivität der Vernetzungsreaktion. [1], [3], [24], [31] Neben der sich daraus ergebenden Zerfallstemperatur und der Halbwertszeit des Peroxides sind folgende weitere Anforderungen an das jeweilig verwendete Peroxid zu berücksichtigen: [24], [31]

- sie sollen nicht flüchtig sein (sichere Handhabung bei Verarbeitungs- und Lagertemperaturen)
- keine Nebenreaktionen, die die Effizienz verringern, eingehen
- sie sollen im Polymer löslich sein
- Zerfallsprodukte sollen je nach Anwendung nicht ausblühen
- Peroxid selbst und seine Zersetzungsprodukte sollen ungiftig und nicht reizend sein

Die erreichbare Vernetzungsdichte des jeweiligen Elastomers kann über die gewählte Konzentration des Peroxides eingestellt werden, da diese der Peroxidkonzentration proportional ist. Hingegen ist die Vernetzungseffizienz (Anzahl generierter Netzknoten pro Peroxidmolekül) abhängig von der Struktur und demzufolge von den gebildeten Radikalen des Peroxides (vgl. Kap. 2.2.2), von der Reaktivität des Polymers selbst sowie von der Vulkanisationstemperatur. [24] Darüber hinaus kann durch die Verwendung von sogenannten Coaktivatoren, dessen

Analyse den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden, die Vernetzungseffizienz zusätzlich gesteigert werden. Auf die Funktionsweise solcher, radikalübertragender Substanzen soll in Kap. 2.3 näher eingegangen werden.

Aus dem vorherigen Absatz geht hervor, dass die Radikalspezies eine entscheidende Rolle bei der Vernetzung, vor allem bei der Coaktivator-Vernetzung wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit dargelegt wird, spielen. Für ein besseres Verständnis der ablaufenden Reaktionen soll im Folgenden auf den thermischen Zerfall der verwendeten Peroxide und die dabei entstehenden Radikalarten näher eingegangen werden. Das Dicumylperoxid bildet zwei α -Cumyloxy-Radikale (s. Abb. 8, A), die entweder durch Wasserstoffabstraktion an der Polymerkette (SH) zu α -Cumylalkohol (2-Phenylpropan-2-ol) oder unter β -Spaltung zu Acetophenon und einem Methyl-Radikal weiterreagieren. Hauptradikalspezies, die später für eine Vernetzung zur Verfügung stehen, sind hier das α -Cumyloxy- und Methyl-Radikal.

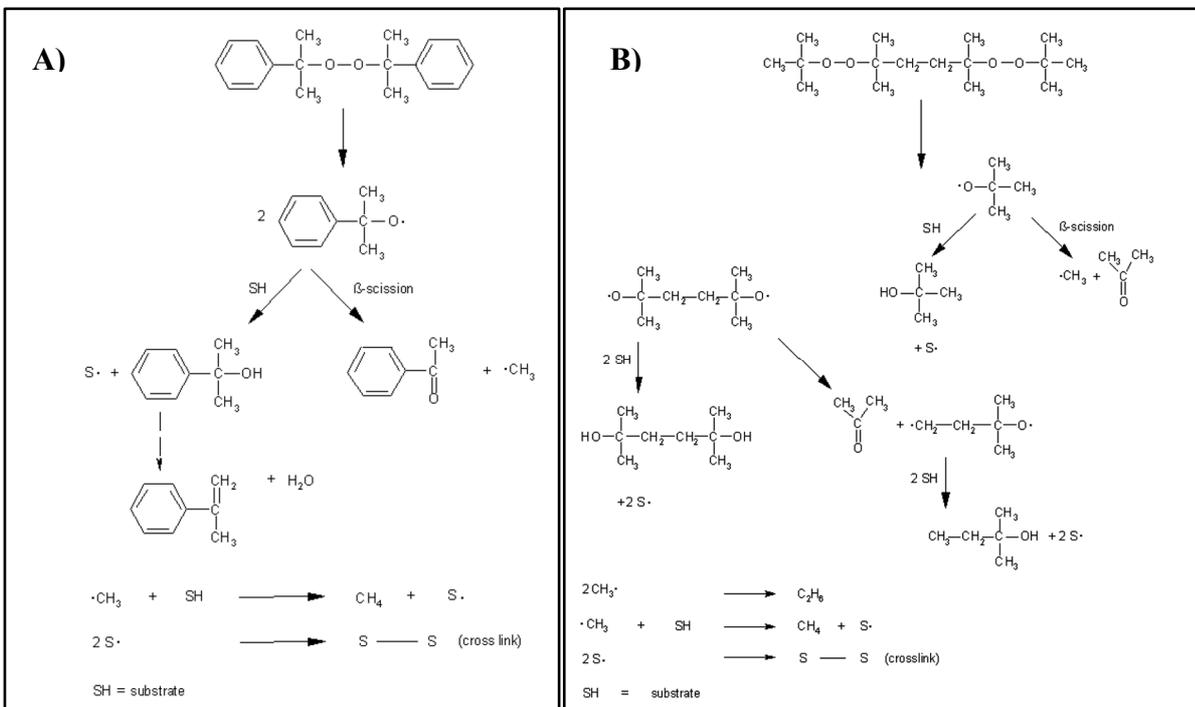


Abb. 8: Mechanismus des thermischen Zerfalls der Peroxide DCP (A) [33], [34] und DHBP (B) [35].

Bei dem thermischen Zerfall von DHBP (vgl. Abb. 8, B) entstehen aufgrund der zweifachen Peroxogruppe doppelt so viele Radikale wie bei DCP, welches sich aufgrund der bereits oben beschriebenen Proportionalität der Peroxidkonzentration in einem höheren Vernetzungsgrad (vgl. Kap. 4.4.1) äußert. Die Hauptradikalspezies sind hier 1,4-Di(2-oxy-isopropyl)benzol-, tert.-Butoxy- und Methyl-Radikale. Aufgrund der unterschiedlichen Aktivitäten (vgl. Kap. 2.2.2) reagieren diese unterschiedlich stark und schnell mit dem Polymer bzw. mit den Coaktivatoren. Wie aus Abb. 9 entnommen werden kann, werden beim Zerfall des TTTP-Moleküls dreimal so viele Radikale gebildet. Hauptradikalspezies durch Umlagerungen sind hier Methyl- und Ethyl-Radikale.

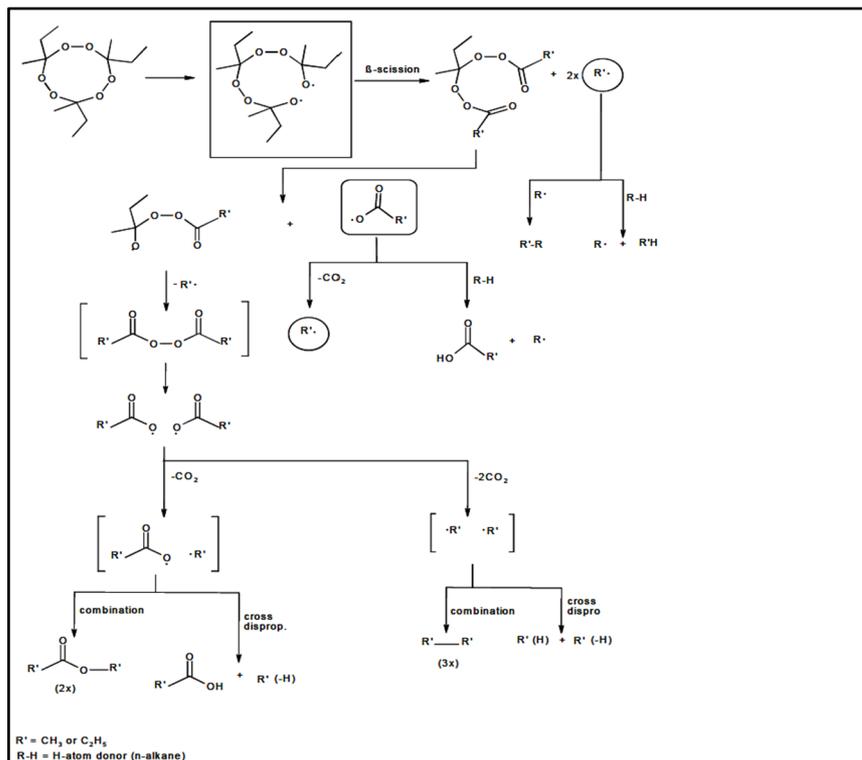


Abb. 9: Mechanismus des thermischen Zerfalls des Peroxides TTTP. [36]

Dennoch ist die Aktivität weitaus geringer, da die gebildeten Ethyl-Radikal ein geringeres Energieniveau (Bindungsenergien von 97 kcal/mol [24]) gegenüber Alkoxy-Radikalen (Bindungsenergie von 105 kcal/mol [24]), die bei DCP und DHBP gebildet werden, aufweisen. Ausführliche Informationen sind in den folgenden Kapiteln zu finden.

2.2.2. Reaktionsmechanismus der Peroxidvernetzung

Die Voraussetzung für die peroxidische Vernetzung ist die homolytische Spaltung des Peroxides. Dieses kann thermisch, durch energetische Strahlung oder durch mechanische Energie erfolgen. Bei der Initiierung (R.1) entstehen pro Peroxogruppe zwei Radikale. Da die nachfolgenden Reaktionen schneller ablaufen, ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Vernetzungsreaktion. [22], [24]



Die Reaktionskinetik folgt dem Zeitgesetz der 1. Ordnung: [1], [37]

$$\frac{-dc_{ROOR}}{dt} = k \cdot c_{ROOR} \tag{1}$$

k : Geschwindigkeitskonstante / s^{-1}
 c_{ROOR} : Konzentration Peroxid

Durch Integration des Zeitgesetzes (1) wird die Halbwertszeit $t_{1/2}$ (2) erhalten. Dies ist diejenige Zeit, bei der sich die halbe Menge an Peroxid umgesetzt hat. Sie ist eine charakteristische Größe für die Peroxide. [1], [22]

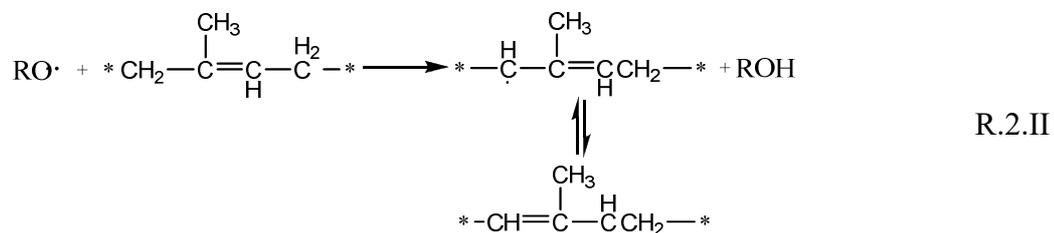
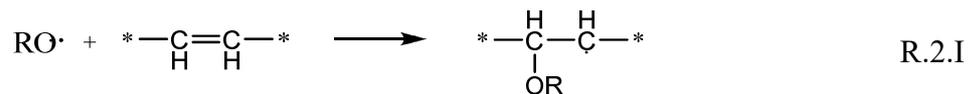
$$t_{\frac{1}{2}} = -\frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k} \quad (2)$$

Mittels Arrhenius-Ansatz ergibt sich die temperaturabhängige Zerfallsgeschwindigkeit zu:

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3)$$

- k_{T_X} : Geschwindigkeitskonstante für Temperatur X / s^{-1}
 E_A : Aktivierungsenergie / $J \cdot mol^{-1}$
 R : Gaskonstante / $8,314 J \cdot K^{-1} mol^{-1}$ [38]
 T : Temperatur / K

Die anschließende Radikalübertragung an das Polymer erfolgt als Addition des Radikals an die Doppelbindung (R.2.I) oder durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms unter Bildung eines Alkohols (R.2.II). Je nach Aufbau des Polymers, können bei Vorliegen von Doppelbindungen wie bei Polydienen beide Reaktionen ablaufen. Die Wasserstoffabstraktion aufgrund des Vorliegens von Allyl-Wasserstoffen ist dabei wahrscheinlicher, da das entstehende Radikal resonanzstabilisiert wird und so thermodynamisch ein geringeres Energieniveau vorliegt. Entscheidend ist daher auch die Stabilität des gebildeten Polymerradikals. [1], [12], [24], [31] Wie in Kap. 2.1.1 bereits erläutert, hat die Struktur der Doppelbindung der Terkomponente, wie sie in EPDM vorkommt, entsprechenden Einfluss auf die Radikalübertragungsreaktion. Die Lage und chemische Struktur der Doppelbindung, ob intern oder terminal, bestimmt die bevorzugt ablaufende Abstraktions- oder Additionsreaktion. [22], [23], [24]



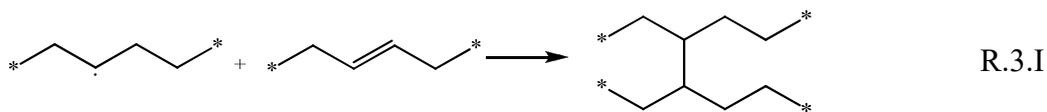
Bei gesättigten Kautschuken läuft nur die Reaktion R.2.II ab. Die Abstraktion des Wasserstoffs hängt dabei von der Stabilität der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ab und zwar in der folgenden Reihenfolge [1]: Allyl-H-Atome > tert. H-Atome > sek. H-Atome > p H-Atome > Phenylwasserstoffatome. Begründet liegt dies im Energieniveau der gebildeten Radikale. [24], [39] Aus der Abb. 10 wird deutlich, dass die Radikalstabilität in umgekehrter Reihenfolge abnimmt.

| Chemical Group | Chemical Structure | Bond Dissociation Energy (kcal/mol) | Radical Structure |
|------------------|---|-------------------------------------|---|
| Phenyl |  | 112 |  |
| Acid |  | 106 |  |
| Alcohol |  | 105 |  |
| Methane |  | 105 |  |
| Vinyllic |  | 104 |  |
| Primary Carbon |  | 100 |  |
| Secondary Carbon |  | 97 |  |
| Tertiary Carbon |  | 91 |  |
| Allylic |  | 88 |  |
| Benzylic |  | 88 |  |
| Aniline |  | 88 |  |
| Phenol |  | 87 |  |

Abb. 10: Relatives Radikal-Energieniveau abgeleitet über die Bindungsenergie bei der Peroxidvernetzung. [24]

Auch ist die Radikalspezies selbst ein entscheidender Faktor zwischen der Additions- und Abstraktionsreaktion. So wurde gezeigt, dass Acyloxy-Radikale im Vergleich zu Alkoxy-Radikalen aufgrund ihrer höheren Reaktivität und geringerer sterischer Hinderung bevorzugt Additionsreaktionen eingehen. [31] Doch besteht bei Alkoxy-Radikalen, hier beispielhaft am Dicumylperoxid erklärt, ebenfalls die Möglichkeit Additionsreaktionen eingehen zu können. Dazu muss es zur vorherigen Bildung von sterisch weniger gehinderten Methyl-Radikalen durch molekulare Umlagerung (β -Spaltung) von entstandenen α -Cumyloxy-Radikalen kommen, wie dem Zerfallsmechanismus aus Kap. 2.2.1 entnommen werden kann. [24], [40] Aber auch höhere Temperaturen und Peroxid-Konzentrationen begünstigen die Additionsreaktionen wie am Beispiel von ungesättigten Elastomeren gezeigt werden konnte. [24], [41]

Die Vernetzung der Polymere verläuft über die bimolekularen Reaktionen R.3.I und R.3.II.



wie dies bereits anhand von Bindungsenergien in Kap. 2.2.2 beschrieben wurde. Ebenfalls weist die ESR-Studie von Yamazaki und Seguchi [42] die bevorzugte Bildung genannter Radikalspezies nach. PE, PP und EPM bilden folglich ausschließlich durch Rekombination zweier Radikale Vernetzungsstellen aus. Additionsreaktionen, die die Vernetzungseffizienz weiter steigern könnten, finden nicht statt. [24], [43]

Erst durch die Einführung einer Dien-Komponente im EPDM verläuft die Vernetzungsreaktion über zwei mögliche Reaktionswege. Wie aus der Abb. 11 entnommen werden kann, entstehen EPDM-Allyl- und EPDM-Alkyl-Makroradikale, die über eine Kombinations- sowie Additionsreaktion mit anschließendem Wasserstofftransfer unterschiedliche Vernetzungsstellen mit unterschiedlichem Sättigungsgrad in der Netzwerkbrücke ausbilden. Obwohl die Wasserstoffabstraktion in allylischer Position bevorzugt ist, findet die Bildung der Makroradikale im 1:1-Verhältnis statt, da ein molarer Überschuss an aliphatischen gegenüber allylischen H-Atomen vorherrscht. [44], [45]

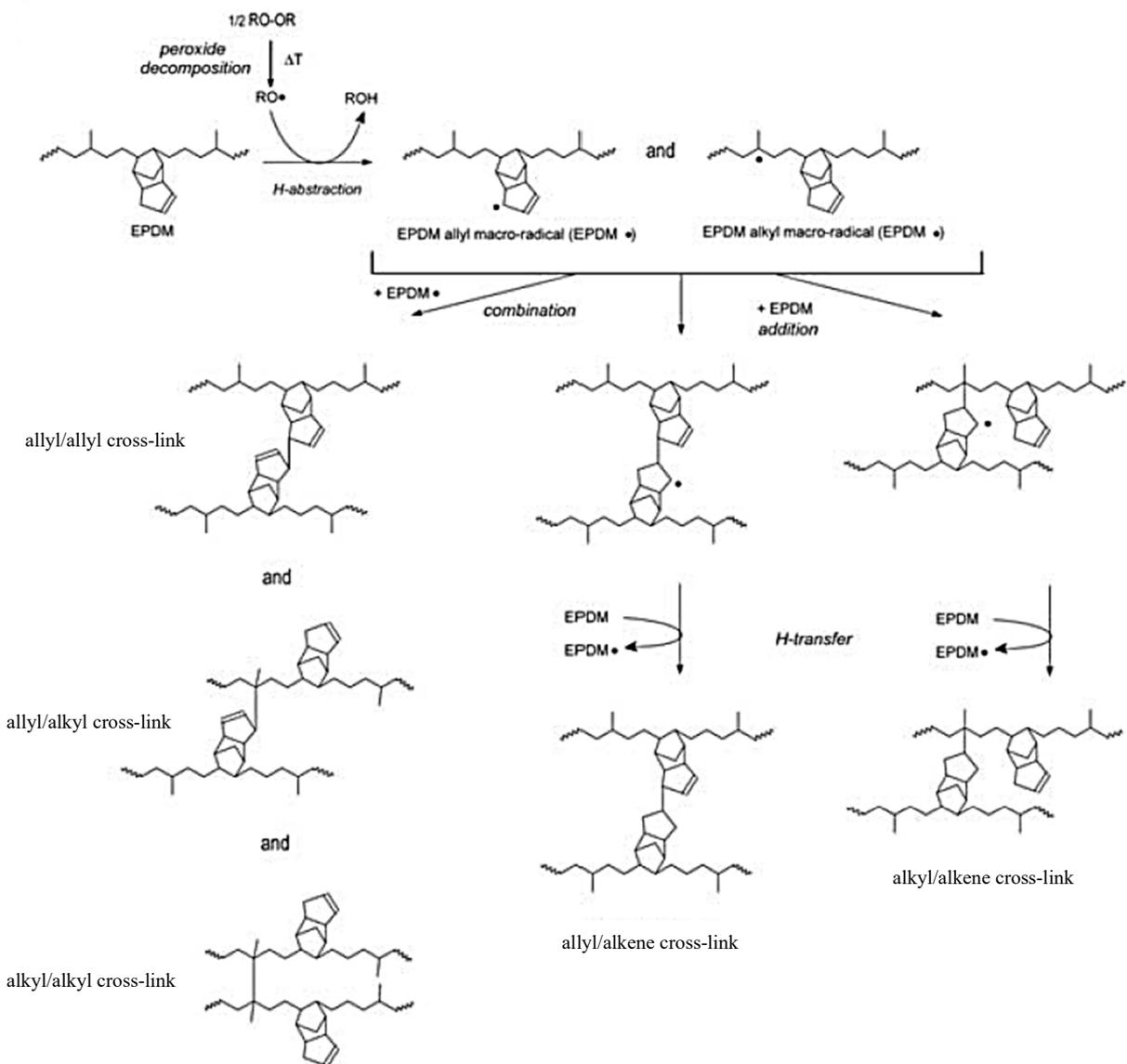


Abb. 11: Mechanismus der peroxidischen Vernetzung von EPDM mit dem Termonomer DCPD. [44]

Der Einfluss der Dien-Komponente auf die Vernetzungseffizienz wurde bereits in Kap. 2.1.1 besprochen und ist in der einschlägigen Literatur [15], [20], [22], [23], [24], [44], [46], [47] beschrieben. Dieser kann entnommen werden, dass die Lage sowie die chemische Struktur der Doppelbindung, ob intern oder terminal, entscheidend ist. Sie bestimmt die bevorzugt ablaufende Abstraktions- oder Additionsreaktion. So konnte gezeigt werden, dass bei einer peroxidischen Vernetzung von EPDM mit einem Termonomer mit endständiger Vinyl-Gruppe 80 % der Doppelbindungen umgesetzt werden, während bei Gruppen mit interner Doppelbindung eine Sättigung von 40 % oder weniger auftritt. [41], [48]

Vernetzung von FKM

Im Gegensatz zu EPDM und weiteren Polymeren müssen bei der peroxidischen Vernetzung von FKM Coaktivatoren für einen ausreichenden Vernetzungsgrad eingesetzt werden. Erste Ergebnisse erzielte Kojima und Wachi [49] bei der Vernetzung eines Tetrafluorethylen-propylen Elastomers mittels eines Peroxides und TAIC als Coaktivator, der im Vergleich zu weiteren Coaktivatoren sehr gute mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig guter Hitze- und Chemikalienbeständigkeit aufwies. Durch die Entwicklung von Cure-Site-Monomeren (CSM) im Jahre 1977 [50], welche in Form von Brom- oder Iod-Gruppen als zu aktivierende Vernetzungsstelle in das Polymergrundgerüst eingebaut werden (vgl. Kap. 2.1.2), konnte die benötigte Vernetzungseffizienz für etwaige Anwendungen erhöht werden. [25], [50] Dabei ist der Vernetzungsgrad direkt proportional zur CSM-Konzentration [51]. Mittels ESR-Studien [51] von Modellsubstanzen konnte der Vernetzungsmechanismus von FKM, dargestellt in Abb. 12, aufgeklärt werden.

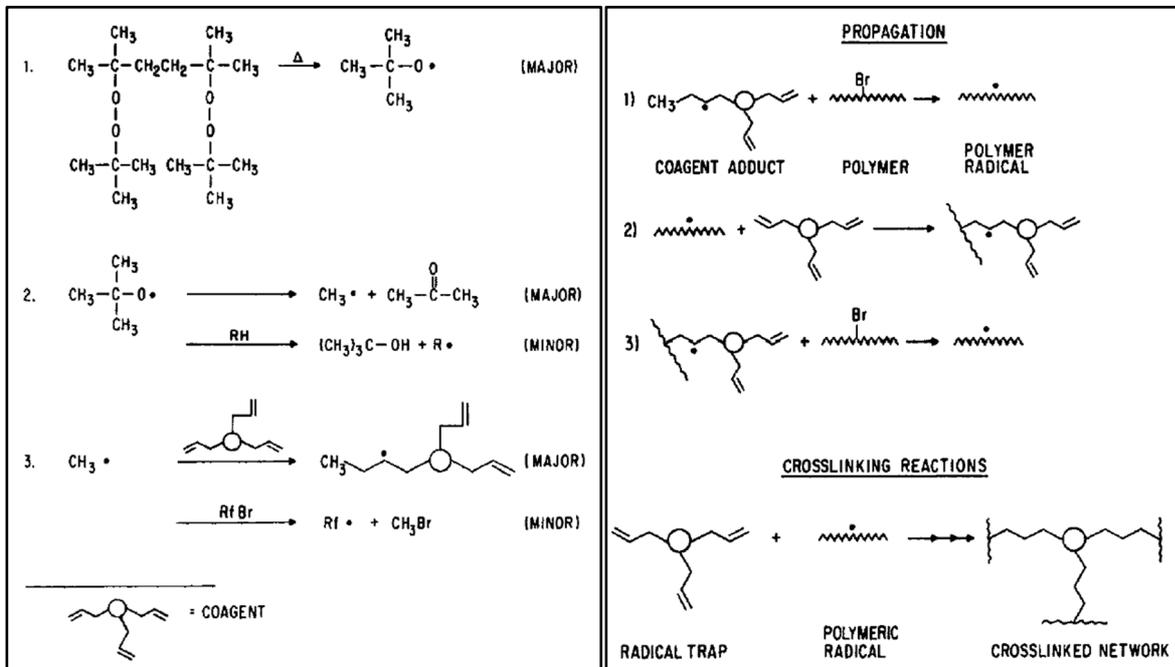


Abb. 12: Hauptreaktionen der peroxidischen Vernetzung von FKM mit einem Coaktivator. [51]

Hierin erfolgte der Nachweis, dass nach der homolytischen Spaltung des Peroxides eine β -Spaltung folgt und die dabei entstehenden Methyl-Radikale mit dem Coaktivator unter eine

Additionsreaktion zu einem Übergangsradikal reagieren. Über dieses findet die Radikalübertragung durch Halogen-Abstraktion des CSM an das Polymer statt. Die treibende Kraft ist der Wechsel des Halogenides von dem elektronenarmen Polymer zu den elektronenreichen Coaktivator-Radikal. [25], [51], [52] Die Vernetzung der Polymerketten läuft über die Allyl-Funktionen des Coaktivators. Durch Rekombination oder Addition des Polymerradikals mit dem Coaktivator bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus. In der Abb. 12 ist ein idealisierter Vernetzungspunkt dargestellt. Coaktivatoren neigen aber zur Polymerisation mit sich selbst und bilden weitere Netzwerkstrukturen aus. [51] Wie diese polymeren Strukturen aussehen und welche Struktur-Eigenschaftsbeziehung sie aufweisen, konnte bisher nicht ganz aufgeklärt werden. Weitere Informationen hierzu sind dem Kap. 2.3 sowie der Diskussion der Ergebnisse in dieser Arbeit zu entnehmen.

2.3. Vernetzung mittels Coaktivatoren

Bei Einsatz von Coaktivatoren, welche in die Vernetzungsreaktion eingreifen und folglich mehrere vernetzungseffektive Folgereaktionen bei einer einzelnen peroxidischen Anregung eingehen können, lässt sich die Vernetzungsdichte sowie -Effizienz steigern. Coaktivatoren sind meist niedermolekulare, polyvalente Verbindungen, die entweder mehrere seitenständige Allyl-, (Meth)-Acrylat oder Maleimid-Gruppen besitzen und so einen Einbau über gebildete Radikale in das Netzwerk ermöglichen. [53], [54], [55], [56] Der Vorteil ist somit die Steigerung der Vernetzungsausbeute ohne zusätzliche Bildung von Reaktionsprodukten. Weiterhin wird die Vernetzungseffizienz gesteigert, indem Reaktionen, die wie Disproportionierung oder Ketten-spaltung nicht zur Vernetzung führen, unterdrückt werden. [22], [24], [43], [57] Daraus ergeben sich Vorteile auf folgend genannte Eigenschaften: [24], [58]

- Verbesserte Wärmealterung
- Höherer Modul
- Höhere Zugfestigkeit und Reißdehnung
- Höhere Härte
- Höhere Abriebfestigkeit
- Verbesserter DVR
- Verbesserte Gummi-Metall-Haftung.

Zusammengefasst ist die Effizienz der Vernetzung mittels Peroxide und Coaktivatoren abhängig von der Struktur des Polymers, des Coaktivator-Typs und des Peroxides sowie die Wechselwirkung der drei Rohstoffe untereinander. Je nach Einsatz ändert sich das Vernetzungsverhalten und übt somit Einfluss auf die ausgebildete Netzwerkstruktur und die damit verbundenen Endeigenschaften des Elastomers. [59], [60], [61] Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsverhalten der Coaktivatoren, werden diese in zwei Gruppen aufgeteilt. Typ-I-Coaktivatoren wie z. B. (Meth)-Acrylate, Bismaleimide und Zinksalze der (Meth)-Acrylsäuren erhöhen den Vernetzungsgrad sowie die Vernetzungsgeschwindigkeit (vgl. Abb. 13, B). Die recht polaren Coaktivatoren besitzen meist wenig bis keine allylischen Wasserstoffatome und bilden durch bevorzugte Additionsreaktionen sehr reaktive Radikale aus. Im Gegensatz dazu die Typ-II-

Coaktivatoren wie z. B. Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Diallylphtalat und Dien-Homopolymere (Vinyl-Polybutadien), die nur Einfluss auf den Vernetzungsgrad ausüben. Diese reagieren aufgrund mehrerer, allylständiger Protonen unter Wasserstoffabstraktion und bilden stabilere, weniger reaktive Radikale im Vergleich zu Coaktivatoren des Typs I. Wie im Laufe des Kapitels noch dargestellt wird, laufen die möglichen Additions-/ Cyclisierungsreaktionen bei Typ-II-Coaktivatoren bevorzugt ab. [22], [24], [53], [62], [63], [64] Der Unterschied in der Vulkanisationsgeschwindigkeit zwischen den Coaktivatortypen I und II ist in Abb. 13 dargestellt.

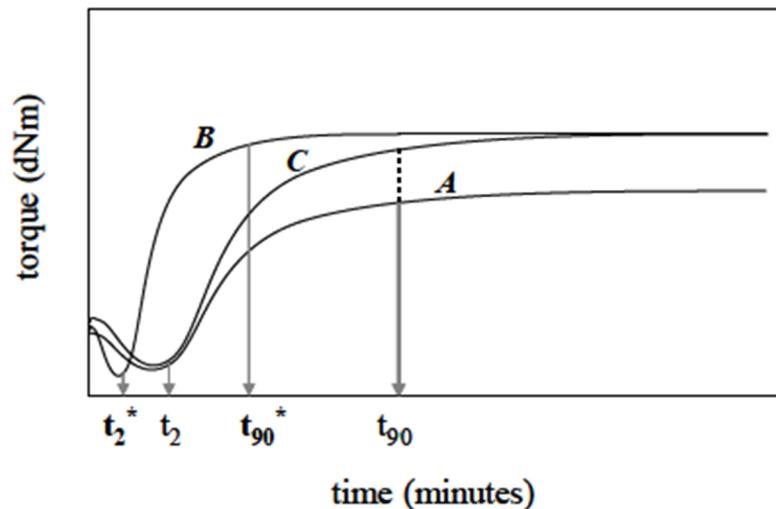


Abb. 13: Schematische Darstellung der Vulkanisationskurven im Vergleich zu Systemen mit A) reinem Peroxid, B) Coaktivator Typ I und C) Coaktivatortyp II. [56]

In der Literatur gibt es einige vorgeschlagene Reaktionsmechanismen von der Peroxid-Coaktivator Vernetzung. Zum einen wird vom Grafting der Coaktivatoren an die Polymerkette berichtet. Hierbei reagiert der Coaktivator unter Addition direkt mit dem initiierten Polymerradikal. Dem folgt die Wasserstoffabstraktion an der Polymerkette unter Bildung eines weiteren Polymerradikals, welches wiederum mit den übrigen seitenständigen Allylgruppen des Coaktivators zu einer effektiven Vernetzungsstelle reagieren kann. [22], [54], [60], [65], [66]

Zum anderen können die Coaktivatoren unter Homopolymerisation interpenetrierte Netzwerke und Domänen ausbilden, die über Netzwerkbrücken an das Polymer angebunden sind. [24], [33], [53], [62], [63], [67] In der aktuellen Praxis ist es eine Kombination aus beiden Szenarien, da die meisten Coaktivatoren relativ polar sind und somit nur schwer mit unpolaren Kautschukmatrizes mischbar. Aus diesen Gründen sind die gebildeten Netzwerkstrukturen abhängig vom Coaktivatortyp, dessen Struktur und dessen Löslichkeit im Kautschuk sowie Polymerisationsverhalten. [53], [54], [63], [67] Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden dies bestätigen (s. Kap. 4 und 5). In der Abb. 14 ist eine schematische Darstellung eines peroxidisch vernetzten Elastomernetzwerks mittels eines Coaktivators mit relativ geringer Löslichkeit in der Kautschukmatrix wiedergegeben. Sie zeigt die unterschiedlich möglichen Netzbögen auf.

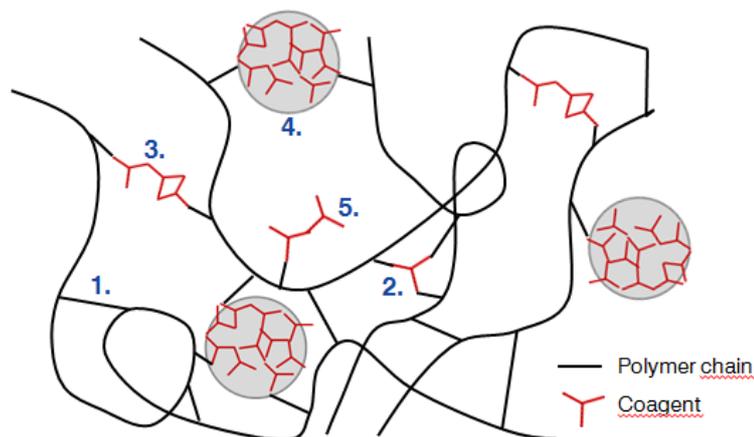


Abb. 14: Darstellung der möglichen Netzbögen bei einer peroxidischen Vernetzung mit einem Coaktivator: 1. C-C Bindung, 2. Idealisierte Netzknoten mit einem Coaktivator-Molekül, 3. Effektive Vernetzungsstelle, 4. Netzbogen über einer Coaktivator-Domäne, 5. Ineffektive Polymer-Coaktivator-Verknüpfung. [62]

Der Reaktionsmechanismus von Coaktivatoren im Detail soll hier beispielhaft an Ergebnissen der umfassenden Studie von Dikland [53] dargestellt werden. In der Abb. 15 sind die möglichen Reaktionen von EPDM mit dem Typ-II-Coaktivator TAC zusammengefasst.

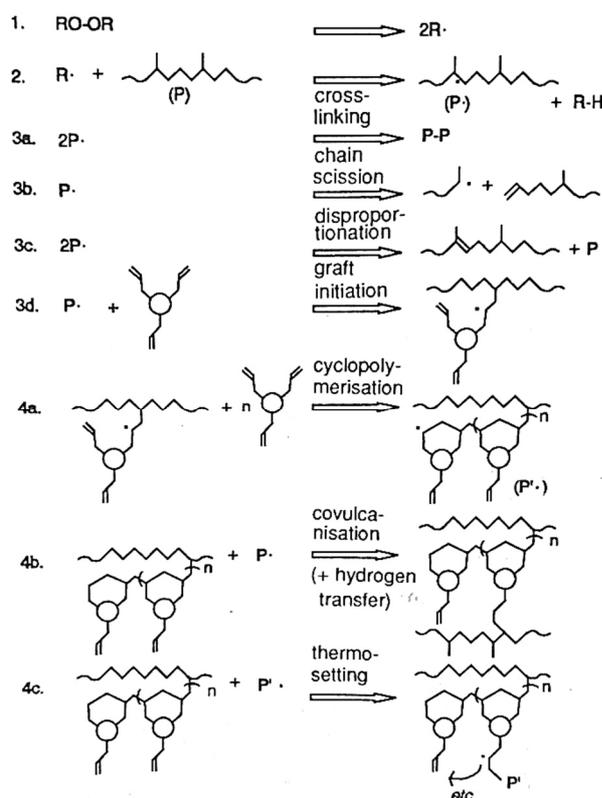


Abb. 15: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus einer peroxidischen Vernetzung von EPDM mit TAC. [53]

Nach der Initiierung und der Addition des Coaktivators TAC an das Polymerradikal (3d) kommt es zu einer Cyclisierungsreaktion, in dem anschließend das Makroradikal mit weiteren TAC-Molekülen über die freien Allylgruppen polymerisiert (4a). Durch die Covulkanisation eines weiteren Polymerradikals mit folgendem Wasserstofftransfer kommt es zur Ausbildung einer

aktiven Vernetzungsstelle, ohne dass Makroradikale verbraucht oder deaktiviert werden. Somit bildet sich ein zusätzlicher Netzknotenpunkt aus. Dies spiegelt die große Steigerung der Vernetzungseffizienz durch Verwendung von Coaktivatoren bei der Peroxidvernetzung wider. [53] Die starke Neigung von TAC und TAIC zur intramolekularen (Cyclo-)Polymerisation wird durch Studien von Matsumoto *et al.* [68], [69], [70], [71] bestätigt. Oh und Koenig [63] haben cis-Polyisopren zusammen mit DAP vernetzt und konnten Rückschlüsse auf Co- und Homopolymerisate von DAP ziehen. Der Einfluss der Coaktivator-Domänen auf die physikalischen Eigenschaften hängt dabei von der Struktur und der Härte dieser ab. Harte Domänen tragen zu einer früheren Ermüdung und geringere Zugfestigkeiten bei, während weichere Domänen zu Verstärkungseffekten führen können. Demzufolge äußert sich die geänderten Vernetzungsstruktur in einem geänderten Spannungs-Dehnungs-Verhalten. [53], [54], [72], [73]

2.4. Vulkanisation von Modellsystemen

Mitte der 1930er Jahre wurde erstmals die Vulkanisation von niedermolekularen Modellsystemen, welche als reaktive Polymereinheit dienen, zur Analyse der ablaufenden chemischen Prozesse während der Vulkanisation verwendet. Meyer und Hohenemser [74] analysierten 1935 die Schwefelvernetzung von Kautschuk an der Modellschubstanz Cyclohexen um die Netzknoten sowie den dahinterstehenden Mechanismus zu verstehen. Weitere Studien im Bereich der Model-Compound Vulcanization (MCV) beschäftigten sich anfangs mit der Aufklärung verschiedener Mechanismen bei der Schwefelvulkanisation, in dem ungesättigte Modellschubstanz wie z. B. Squalen oder 2,3-Dimethyl-2-buten (DMB) als NR-Modell verwendet wurden. [75], [76], [77], [78], [79] Aufgrund der geringen Löslichkeit (un-)vernetzter Kautschukmischungen ist die detaillierte Untersuchung mit standard analytischen und spektroskopische Methoden schwierig, weshalb die Verwendung der Methode der MCV weiterhin eine der wichtigsten Wege zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus darstellt. [77], [80] Bei der Verwendung von niedermolekularen Modellschubstanz ist der Vorteil, dass diese auch nach stattfindender Vernetzungsprozesse im flüssigen Zustand vorliegen und folglich besser analysiert werden können. Mit Hilfe der MCV können so Informationen über die Chemie der reaktiven Polymereinheit erhalten werden. Sie dient ebenfalls zur Aufklärung der Reaktionen von Vernetzungsagencien in kautschukähnlicher Umgebung und kann weitere Informationen zu vernetzten Produkten sowie deren Strukturaufklärung liefern. [73], [80]

Darüber hinaus ist bei der Auswahl der jeweiligen Modellschubstanz einiges zu beachten. Sie sollte nicht nur die reaktive Polymereinheit repräsentieren, um gleiches chemisches Verhalten wie die Kautschukeinheit aufzuzeigen, sondern es sollte zusätzlich die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Siedepunkt, Dampfdruck und Reinheitsgrad beachtet werden. Diese bestimmen ebenfalls die experimentellen Bedingungen mit, unter denen die Versuche durchgeführt werden. Auch die Möglichkeiten der Analysemethoden der Produkte in der Modellschubstanz und deren Eignung sind vorab zu bewerten. [73], [80]

Für die Analyse des peroxidischen Reaktionsmechanismus von EP(D)M wurden bisher unterschiedliche Modellschubstanz, nur um einige zu nennen, wie Mineralöl [81], Dekan [82], Squalen [83] und n-Pentadecan [53] eingesetzt. Vorteilhaft bei der Auswahl der

Modellsubstanz ist, dass diese nicht nur der reaktiven Polymereinheit aufgrund ähnlich, chemischen Verhaltens entsprechen soll, sondern auch eine hohe Molekülsymmetrie aufweist. So wird sichergestellt, dass die bei der Fragmentierung entstehende Anzahl an Reaktionsprodukten reduziert ist. Neuere Studien mit 3-Methylpentan [73] und 4-Methylheptan [84] als Modellsubstanz für EP(D)M haben sich dadurch bereits bei mechanistischen Betrachtungen bewährt. Aus diesen genannten Gründen wurde 4-Methylheptan als Modellsubstanz ausgewählt. Die erzielten Ergebnisse werden in Kap. 5 erläutert.

2.5. Alterung von Elastomeren

Elastomerbauteile sind im Laufe ihres Einsatzes verschiedenen Einflüssen wie Sauerstoff, Ozon, Kautschukgiften (z. B.: Metalle), hohe Temperaturen, hochenergetische UV-Strahlung und Reibung sowie einer mechanisch-dynamischen Beanspruchung ausgesetzt, die irreversible Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften hervorrufen können. [1], [85] Folglich fängt das Bauteil an zu altern. Je nach ablaufenden Alterungsprozessen führen diese Veränderungen zur Erweichung des Materials und darauffolgend zu einer Versprödung und Erhärtung. Es kommt hier zu einer Überlagerung mehrerer physikalischer Prozesse und chemischer Reaktionen, die sich in der Abnahme der Reißdehnung, Zugfestigkeit, Weiterreißfestigkeit und Elastizität äußern. All dies führt zur Unbrauchbarkeit des Werkstoffes für den bestimmten Anwendungszweck. Mit dem größten Einfluss auf die Lebensdauer eines Elastomerbauteils hat die thermisch-oxidative Alterung, da das Material dem Sauerstoff allgegenwärtig ausgesetzt ist. [1], [85], [86] Im Rahmen dieser Arbeit werden Alterungsuntersuchungen an Peroxid-Coaktivator vernetztem EPDM durchgeführt und mittels Chemilumineszenz analysiert, weshalb sich an dieser Stelle nur auf den Alterungsvorgang der thermisch-oxidativen Alterung konzentriert wird. Im Folgenden wird der allgemeine Mechanismus der Alterung aufgezeigt werden. Im Anschluss wird im Subkapitel näher auf die Alterungsmechanismen in EPDM eingegangen.

Entscheidend bei der Alterung von Elastomeren ist der Polymeraufbau sowie die Netzwerkstruktur. Diese bestimmen die thermische, oxidative und chemische Stabilität des Werkstoffes (vgl. Kap. 2.1). So ist die Alterungsstabilität von ungesättigten gegenüber gesättigten Kautschuken in der Polymerhauptkette geringer, da sie eine hohe Anzahl an reaktiven Doppelbindungen enthalten, die wiederum für die Autooxidation am anfälligsten sind. [1], [2] MCV-Studien von Bolland an Linoleaten und Squalen [87] konnten die thermisch-oxidativen Alterungsreaktionen mit Hydroperoxiden nachweisen und bildeten die Grundlage für weitere Alterungsstudien [86], [88], [89], [90], [91]. Die möglichen Autooxidationsreaktionen laufen in drei Stufen ab und sind in Abb. 16 dargestellt. Die Alterungsreaktion mit Sauerstoff beruht auf einer radikalischen Kettenreaktion, die über eine Initiierung durch Wärme, UV-Strahlung oder mechanische Energie gestartet wird (1.1). Darauf folgen die Reaktionen der Kettenfortpflanzung (1.2-1.8) und Kettenverzweigung (1.9-1.10), die für eine beschleunigte (autokatalytische) Reaktion aufgrund der Verdopplung der aktiven Radikale durch Bildung von Hydroperoxiden sorgen. Diese bilden sich durch die Wasserstoffabstraktion an der Polymerkette (1.2-1.3). [85]

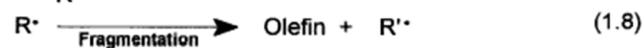
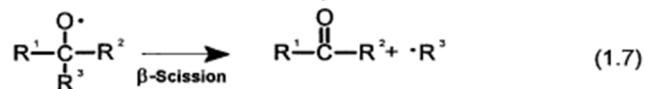
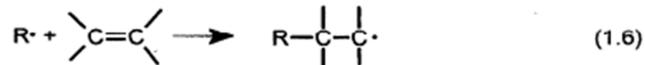
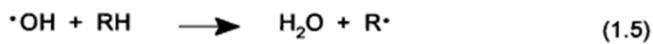
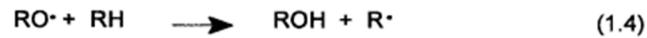
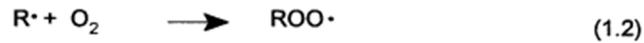
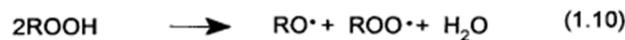
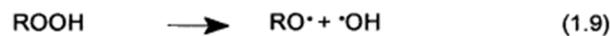
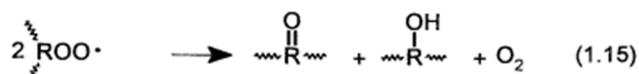
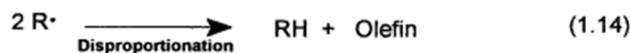
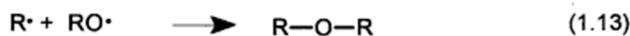
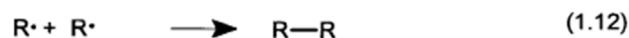
Chain initiation:**Chain propagation:****Chain branching:****Chain termination:**

Abb. 16: Darstellung der möglichen Autooxidationsreaktionen bei der thermisch-oxidativen Alterung von Polymeren (R: Polymerhauptkette), Bolland-Mechanismus. [85]

Dies ist auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Autooxidation (1.3). Die vorausgehende Wasserstoffabstraktion folgt dabei wie in Kap. 2.2.2 bei der peroxidischen Radikalübertragungsreaktion beschrieben, der Stabilität der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in der folgenden Reihenfolge: Allyl-H-Atome > tert. H-Atome > sek. H-Atome > p H-Atome. Somit ist das Alterungsverhalten wie oben beschrieben abhängig von der Polymerstruktur selbst. [85], [87]

Bei genügend Sauerstoff und nicht zu hohen Temperaturen tritt die Kettenabbruchreaktion (1.15) ein. Hier bilden sich Ketone und Alkohole aus. Unter Sauerstoff ärmeren Bedingungen erfolgt der Kettenabbruch durch Rekombination zweier Radikale (1.11-1.12). Auch ist die Disproportionierung von Alkylradikalen (1.14) möglich. [1], [85], [91] Die Abbruchreaktion (1.15) ist für die Alterungsanalyse mittels Chemilumineszenz, die ebenfalls Anwendung in dieser Arbeit findet, von großer Bedeutung. Sie ist bekannt unter dem Russel-Mechanismus [92],

dargestellt in Abb. 17. Bei dieser Reaktion entsteht durch die Disproportionierung von Alkylperoxyradikalen eine angeregte Carbonylspezies (Carbonyl-Triplett), die sich durch Emission eines Photons im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums stabilisiert und welches entsprechend als Signal aufgezeichnet werden kann um den oxidativen Prozess zu verfolgen. [93]

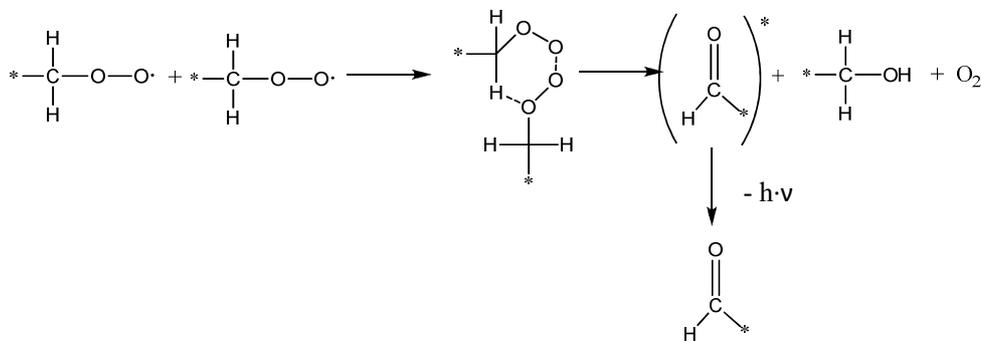


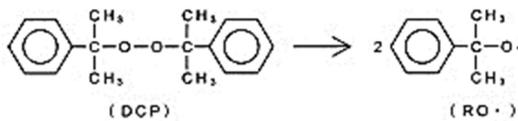
Abb. 17: Russel-Mechanismus. [92]

All diese Reaktionen führen letztendlich zur Nachvernetzung bzw. zum Kettenabbau und bedingen die Alterung in Form von Versprödung oder Erweichung des Elastomers.

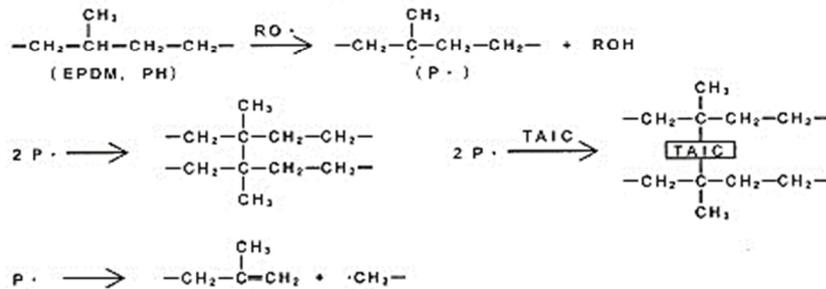
2.5.1. Thermisch-oxidative Alterung von EPDM

Weitere Studien zum Einfluss des Restperoxidgehaltes auf die thermisch-oxidative Alterung von EP(D)M [94], [95], [96] haben gezeigt, dass nicht umgesetztes Peroxid als Starter für Alterungsreaktionen dient. Folglich steht die thermisch-oxidative Alterung (Kap. 2.5) in Konkurrenz zur peroxidischen Vernetzung (Kap. 2.2.2). Beide Prozesse werden radikalisch initiiert. Unter der Anwesenheit von Sauerstoff werden so Hydroperoxide gebildet, die als Starter der Autooxidation dienen. Beispielhaft für die thermisch-oxidative Alterung von EP(D)M soll der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus von Nakayama *et al.* [94], dargestellt in Abb. 18, besprochen werden. Zuerst soll die Oxidation der Polymerhauptkette betrachtet werden. Wie bereits in Kap. 2.2.2 beschrieben, entstehen bei der Radikalübertragungsreaktion aufgrund der Energieabsenkung bevorzugt tertiäre Radikale [42]. An diesen findet als Start der Autooxidation die Bildung der Peroxoradikale statt. Dem folgt unter Wasserstofftransfer die Reaktion zum Hydroperoxid, welches wie oben beschrieben dem Bolland-Mechanismus folgt. So kommt es zur Kettenspaltung und Abbau des EPDMs, welches sich in einer Erweichung des Materials äußert. Bei fortschreitender Alterung setzen durch Rekombinationsreaktion eine Nachvernetzung/ Übervulkanisation ein, die sich wiederum in einer Verhärtung und Versprödung des Materials zeigt. [94] Die Studie von Klotz [95] an EPDM sowie die eigenen Ergebnisse (Kap. 4.6.5 und 4.7) bestätigen dies. Der Ethylen-/Propylen-Gehalt im EPDM hat somit direkten Einfluss auf die Alterungsstabilität.

1. Cleavage of DCP



2. Crosslinking and scission of EPDM



3. Oxidation of EPDM

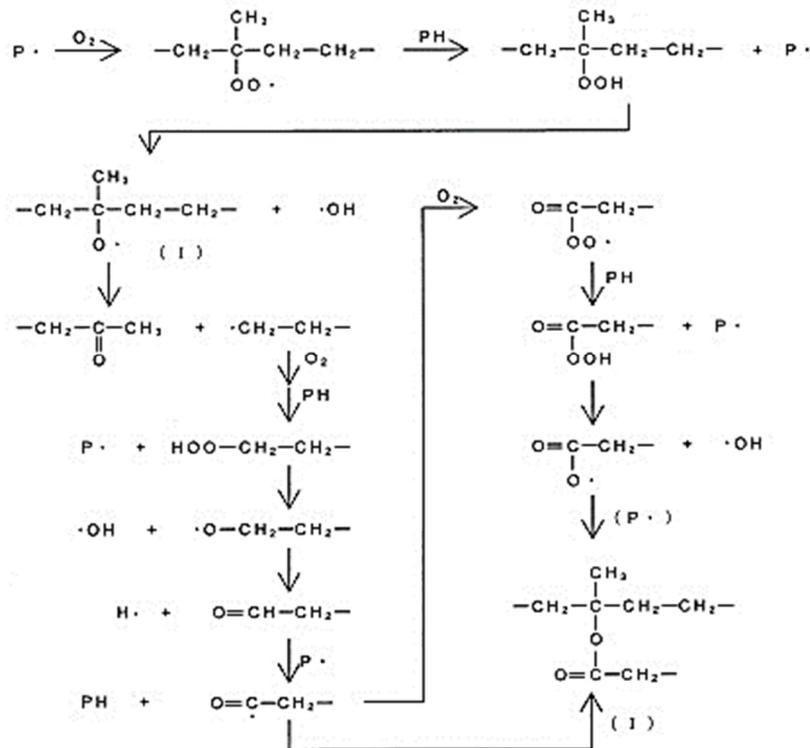


Abb. 18: Vorgeschlagener Mechanismus des thermisch-oxidativen Abbaus von EP(D)M. [94]

Das Termonomer selbst, welches in der Studie von Nakayama *et al.* [94] nicht betrachtet wurde, beeinflusst das thermisch-oxidative Alterungsverhalten durch dessen Gehalt und Typ im EPDM. Höhere Gehalte an ENB weisen eine geringere UV-Stabilität auf. Auch zeigen ENB-Typen gegenüber DCPD-Typen eine erhöhte Stabilität gegenüber der Photooxidation. [97], [98]

3. Experimentelle Methoden und Materialien

Dieser Abschnitt führt die verwendeten Materialien/ Chemikalien auf und behandelt Themen der Mischungsherstellung, der Versuchsdurchführung für die MCV, der verwendeten präparativen und analytischen Methoden sowie deren Parameter.

3.1. Polymere Materialien

3.1.1. EPM/ EPDM

Tab. 5: Zusammengefasste Eigenschaften der verwendeten Kautschuktypen: EPM/ EPDM. EPM-Typen wurden von der Firma Versalis, EPDM-Typen von der Firma Lanxess bezogen.

| Kautschuk | Name | Ethylen-Gehalt / Gew.-% | Dichte / g·cm ⁻³ | Mooney Viskosität / MU | Dien-Gehalt / Gew.-% |
|-----------|-----------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| VNB-EPDM | Keltan 8270C DE | 50 | 0,86 | 80 ² | 3,0 |
| ENB-EPDM | Keltan 8550 C | 48 | 0,86 | 80 ² | 5,5 |
| EPM | Dutral CO 033 | 71 | 0,86 | 34,8 ³ | -- |
| EPM | Dutral CO 043 | 56 | 0,86 | 31,0 ³ | -- |

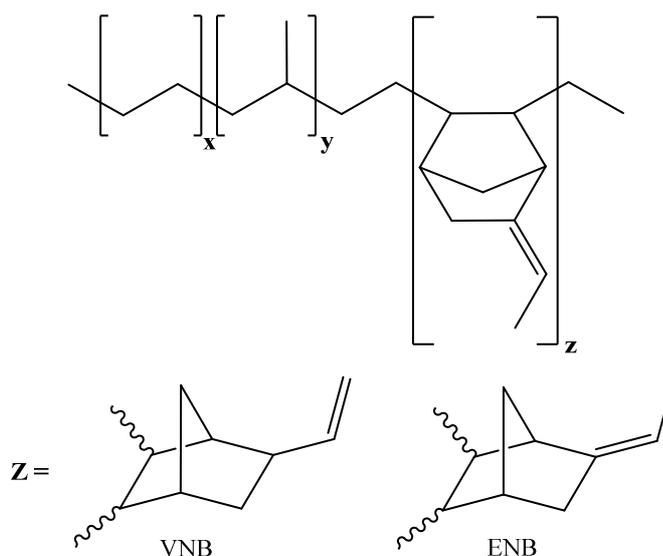


Abb. 19: Darstellung der Strukturformel von EPDM mit unterschiedlicher Terkomponente Z.

² Mooney Viskosität (1+4, 125 °C) gemessen vom Hersteller Lanxess

³ Mooney Viskosität (1+4, 100 °C) gemessen vom Hersteller Versalis S.p.A.

3.1.2. FKM

Tab. 6: Zusammengefasste Eigenschaften der FKM-Kautschuktypen: P757 und P457. Diese wurden von der Firma Solvay Specialty Polymers bezogen.

| Eigenschaften | Einheit | P757 | P457 |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|
| Name | -- | Tecnoflon P757 | Tecnoflon P457 |
| Feuchtigkeit | % | 0,06 | 0,05 |
| Dichte | $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 1,845 | 1,844 |
| Fluorgehalt | % | 67,2 | 67,1 |
| CSM-Gehalt | % | A | 10 % > A |
| Mooney Viskosität (1+10, 121 °C) | MU | 48 | 20 |

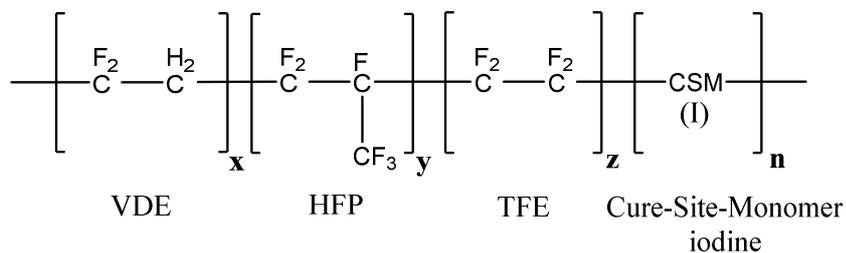


Abb. 20: Darstellung der Strukturformel von FKM (VDE: Vinylidendifluorid, HFP: Hexafluorpropylen, TFE: Tetrafluorethylen und CSM: Cure-Site-Monomer mit Iod).

3.2. Vernetzungskemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Vernetzungskemikalien sind in den nachfolgenden Subkap. 2.2.1 Peroxide und Subkap. 3.2.2 Coaktivatoren aufgeführt. Sie wurden, sofern nicht explizit erwähnt, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

3.2.1. Peroxide

Tab. 7: Eingesetzte Peroxide. Die Peroxide wurden von der Firma AkzoNobel Functional Chemicals bezogen.

| Abkürzung | Name | Allg. Name | Funktionalität | Zustand |
|-------------|---|----------------|----------------|------------|
| DCP | Dicumylperoxid | Perkadox BC-FF | mono | kristallin |
| DHBP | 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan | Trigonox 101 | di | flüssig |
| TTTP | 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxononan | Trigonox 301 | tri | flüssig |

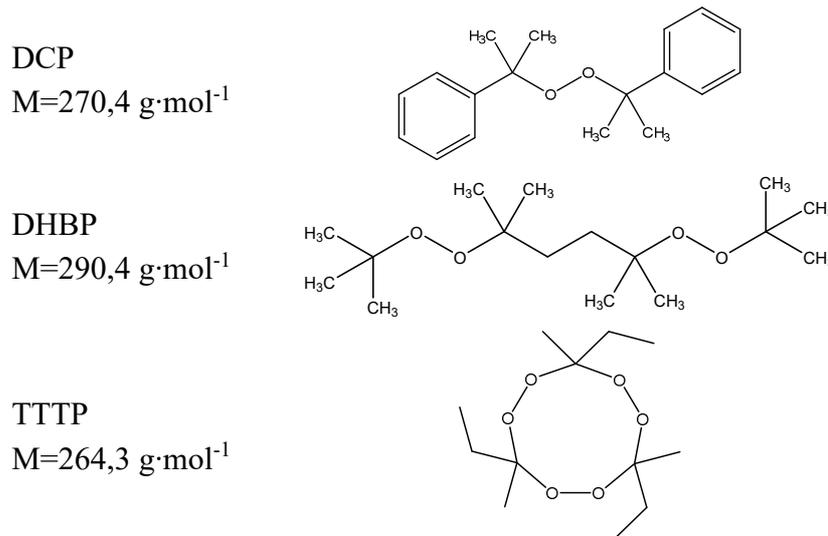
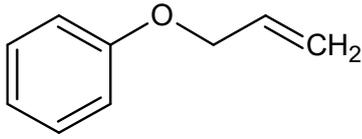


Abb. 21: Strukturformel und Molekulare Masse der verwendeten Peroxide: DCP, DHBP und TTTP.

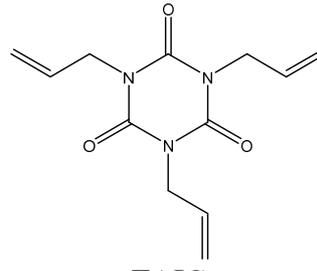
3.2.2. Coaktivatoren

Tab. 8: Eingesetzte Coaktivatoren. Der Coaktivator Allylphenylether wurde von ABCR, TAIC und TAC von EVONIK, TMPTMA von LehVoss sowie HT von Struktol bezogen.

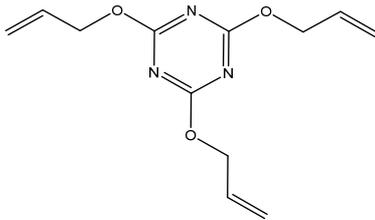
| Abkürzung | Name | Allg. Name | Funktionalität | Zustand |
|-----------|--------------------------------|------------------|----------------|-------------------------|
| - | Allylphenylether | - | mono | flüssig |
| TAIC | Triallylisocyanurat | TAICross | tri | flüssig |
| TAC | Triallylcyanurat | TAC | tri | flüssig |
| TMPTMA | Trimethylpropantri-methacrylat | LUVOMAXX TMPT | tri | Flüssig |
| HT | Organosilicon | HT 600 | > tri | flüssig |
| HTg | Organosilicon | HT 600 DL | > tri | 70 % auf Si-lica-Träger |



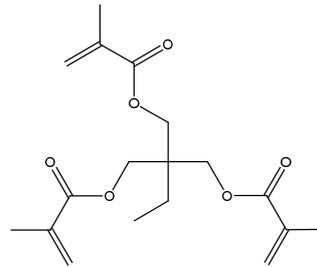
Allylphenylether
 $M=134,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



TAIC
 $M=249,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



TAC
 $M=249,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

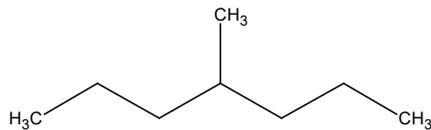


TMPTMA
 $M=338,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Abb. 22: Strukturformeln und Molekulare Masse der verwendeten Coaktivatoren: Allylphenylether, TAIC, TAC und TMPTMA.

3.3. Modellsubstanz der MCV

Folgende Modellsubstanz für EPDM wurde in diesem Projekt verwendet:



$M = 114,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Reinheit > 98 %

Abb. 23: Strukturformel und Molekulare Masse von 4-Methylheptan, bezogen von TCI.

3.4. Methoden und Parameter

Im folgenden Kapitel werden die Probenherstellung sowie sämtlich, verwendete Methoden und deren Parameter beschrieben und näher erläutert.

3.4.1. Herstellung der Vulkanisate

Mischen

Die Mischungen wurden in einem Laborknetzer mit tangierendem Rotortyp (Firma Polylab-System) mit einem Kammervolumen von 70 cm³ bzw. 350 cm³ hergestellt. Die Messparameter für die entsprechenden Mischkammern sind in Tab. 9 aufgeführt:

Tab. 9: Eingestellte Messparameter der verwendeten Innenmischer.

| Bedingungen | Messknetzer (klein) | Messknetzer (groß) |
|-------------------|---------------------|------------------------------------|
| Mischkammer | 70 cm ³ | 350 cm ³ |
| Füllgrad | 70 % | 50 % (gefüllt) 60 % (ungefüllt) |
| Vorheiztemperatur | 50 °C | 50 °C |
| Geschwindigkeit | 50 U/min | 50 U/min |

Beim Mischen wurde der jeweilige Kautschuk vorgelegt und nach entsprechender Aufheizzeit zuerst der Füllstoff (bei jeweiliger Verwendung), anschließend das Peroxid und danach der Coaktivator hinzugegeben. Die Coaktivator-Zugabe erfolgte in 1 bis 4 Schritten, je nach einzusetzender Konzentration, um eine möglichst gute Verteilung im Polymer zu erzielen. Nach dem Mischprozess wurden die Mischungen für ca. 3 min auf ein Walzwerk gegeben um diese weiter zu homogenisieren und herunter zu kühlen (Walzentemperatur: 22- 25 °C). Zum Einsatz kam dafür eine Walze von der Firma Troester. Je nach Kautschuktyp wurde der Spalt zwischen 2 und 4 mm dicke variiert bei einer Umdrehungszahl von 20 pro min.

Vulkanisieren

Die Vulkanisate in der vorliegenden Arbeit wurden immer nach der gleichen Methode hergestellt. Dazu wurden die zuvor hergestellten Mischungen in einer elektrisch beheizten Vulkanisationspresse (WLP63/3,5/3 von Wickert & Söhne bzw. KV 207.00 von Rucks Maschinenbau) zu rechteckigen 1 und 2 mm dicken Platten sowie runden 6 mm dicken Platten (für Shore A und DVR) verpresst. Die Vulkanisationstemperatur betrug 170 °C (für TTTP: 190 °C). Der hydraulische Pressdruck lag bei 280 bar. Die t₉₀-Vulkanisationszeit wurde mittels Rheometer ermittelt und plus eine Minute pro mm Plattendicke verlängert.

3.4.2. Versuchsdurchführung MCV

Sämtlich Versuche wurden nach der nachfolgend beschriebenen Versuchsdurchführung durchgeführt. Als erstes wurden die für den jeweiligen Versuch benötigten Chemikalien, aufgeführt in Tab. 10 und Tab. 11, abgewogen und in einem Head-Space-Glas (10 mL) mit entsprechendem Verschluss mit Rührfisch unter Argon-Atmosphäre verschlossen. Anschließend wurde das Head-Space-Glas in ein 170 °C heißes Ölbad getaucht und für unterschiedliche Zeiten (30 s sowie 5, 10, 20 und 40 min) unter ständigem Rühren erhitzt (vgl. Abb. 24).

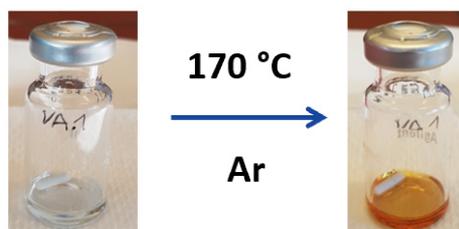


Abb. 24: Beispiel einer durchgeführten Reaktion in einem Head-Space-Gals unter Argon-Atmosphäre: vor- und nach dem Erhitzen bei 170°C in einem Ölbad.

Nach der abgelaufenen Versuchszeit wurde, um die Reaktion zu stoppen, das Glas für 10 min in ein Eis-Wasser-Bad getaucht. Proben mit Coaktivatoren wurden nach dem Abkühlen unter Vakuum in einem Umluftwärmeschrank bei 40 °C über Nacht getrocknet. Danach wurden sämtliche Proben mit den im nachfolgenden Kapitel beschriebenen analytischen Methoden charakterisiert.

Tab. 10: Zusammenfassung der MCV-Versuche: eingesetzte Konzentrationen von der Modellsubstanz 4-Methylheptan, dem Peroxid DCP und den Coaktivatoren Allylphenylether, TAIC, TAC, TMPTMA und HT sowie der jeweilige Versuchsparameter.

| | V2.2 | V4.1 | V5.1 | V6.1 | V7.1 | V8.1 |
|-------------------------------|------------------|------------------|-----------|------|------|-------|
| Versuch/ Parameter | | | | | | |
| Temperatur / °C | 150, 170 | 150, 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Zeit / min | 5, 10, 20, 40 | 5, 10, 20, 40 | 20 30s | 30s | 30s | 30s |
| DCP / mg | 83 | 83 | 83 | 83 | 83 | 83 |
| 4-Methylheptan / mL | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Allylphenylether / mmol | -- | 1,03 | -- | -- | -- | -- |
| TAIC / mmol | -- | -- | 0,34 | -- | -- | -- |
| TAC / mmol | -- | -- | -- | 0,34 | -- | -- |
| TMPTMA / mmol | -- | -- | -- | -- | 0,34 | -- |
| HT / mg | -- | -- | -- | -- | -- | 0,858 |

Tab. 11: Zusammenfassung der Parameter und eingesetzten Konzentrationen der Versuche mit reinen Coaktivatoren TAIC, TAC, TMPTMA, HT und dem Peroxid DCP.

| | VTAIC | VTAC | VTMPTMA | VHT |
|--------------------------------|-------|------|---------|-----|
| Versuche/ Parameter | | | | |
| Temperature / °C | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Time / min | 20 | 20 | 20 | 20 |
| DCP / mg | 83 | 83 | 83 | 83 |
| TAIC / rein | X | -- | -- | -- |
| TAC / rein | -- | X | -- | -- |
| TMPTMA / rein | -- | -- | X | -- |
| HT / rein | -- | -- | -- | X |

3.4.3. Bestimmung der Vernetzungsdichte

Rheometer

Um die Vernetzungsisotherme der jeweiligen Mischung aufzeichnen zu können, wurde ein Torsionsschubrheometer ohne Rotor verwendet. Dabei wird die Probe zwischen zwei kreisförmigen Metallplatten gepresst und erfährt eine Wechseltorsionsverformung mit einer definierten Frequenz. Der zeitliche Verlauf der auftretenden Kraft, verursacht durch den Verformungswiderstand der Probe, wird als Drehmoment aufgezeichnet. Die erhaltene Hüllkurve der Rheometermessung gibt den zeitlichen Verlauf der Vernetzungsreaktion wieder und wird als Vernetzungsisotherme beschrieben. Über diese werden nach DIN 53529 die Vernetzungszeiten (t_{90}), die Vernetzungskinetiken und die Vernetzungsdichte, welche über die Drehmomentdifferenzen ($M_{max} - M_{min} = \Delta M$) ermittelt wird, berechnet [99], [100]. Folgende Parameter wurden verwendet:

| | |
|--------------|-----------------------------------|
| Rheometer: | Alpha Technologies MDR 2000 E |
| Deformation: | $\pm 1,5^\circ$ mit 1 Hz |
| Temperatur: | 170 °C (DCP, DHBP), 190 °C (TTTP) |
| Probenmenge: | ca. 5 g |

NMR-Relaxationszeitmessung

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Vernetzungsdichte ist die NMR-Relaxationszeitmessung, bei der die molekulare Dynamik der Polymerketten durch Bestimmung der transversalen Relaxationszeit (T_2) der in den Ketten befindlichen Wasserstoffkerne ^1H gemessen wird. Diese wird bestimmt durch die Spin-Spin-Wechselwirkungen der Wasserstoffkerne untereinander sowie durch die Polymerkettenbeweglichkeit, welche wiederum abhängig von der Vernetzungsdichte, Vernetzungsstruktur und Polymerstruktur ist. Die transversale Relaxationszeit beschreibt die zeitliche Abnahme der Gesamtmagnetisierung aller angeregten Kerne in xy-Richtung. Durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen der Kernspins kommt es zum Verlust der Phasenkohärenz und dem beschriebenen Zerfall der Gesamtmagnetisierung bei gleichbleibender Gesamtenergie des Systems, wobei sich ein thermisches Gleichgewicht (Ausgangszustand) wiedereinstellt. Die Anregung erfolgt mittels Hahn-Echo-Pulsfolge. Dabei

erfährt die Probe, welche sich in einem statischen Magnetfeld mit der Feldstärke B_0 befindet, zwei elektromagnetische Hochfrequenzimpulse: zuerst 90° -x-Puls, dem folgt nach einer Zeitdauer (τ) ein 180° -y-Puls, dem anschließend das Echo der Probe nach erneuter Zeitdauer (τ) folgt. Aus der exponentiellen Abnahme der Signalintensität der Magnetisierung lässt sich der T_2 -Wert berechnen. [101], [102], [103] Folgende Fit-Funktionen wurden zur Bestimmung des T_2 -Wertes verwendet:

$$\text{EPDM (ungefüllt): } M(t) = A_0 + A_1 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (4)$$

$$\text{EPDM (gefüllt): } M(t) = A_0 + A_1 \cdot e^{-\frac{t}{T_{21}}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{T_{22}}} \quad (5)$$

Die transversalen Relaxationszeitmessungen wurden an einem ^1H -Kernresonanzspektrometer der Firma IIC Innovative Imaging Corp. K. G durchgeführt. Weitere Parameter der NMR-Messung sind in Tab. 12 zu finden.

Tab. 12: Parameter der NMR-Relaxationszeitmessung für EPDM.

| Parameter | EPDM |
|--|-----------|
| Temperatur / °C | 70 |
| Repetitionszeit (RD) / ms | 300 |
| Tau / ms | 5,0 |
| Hochfrequenzpuls 90° (x) / μs | 3,0-3,2 |
| Hochfrequenzpuls 180° (y) / μs | 5,15-5,40 |
| Resonanzfrequenz ^1H / MHz | ~ 15 |
| Stat. Magnetfeld / T | 0,35 |

Aus den 2 mm Vulkanisationsplatten wurden jeweils drei quaderförmige Probekörper mit den Dimensionen: 2·2·8 mm präpariert und anschließend vermessen. Die in dieser Arbeit dargestellten T_2 - bzw. $T_{21/22}$ -Werte geben den berechneten Mittelwert sowie dessen Standardabweichung wieder.

Gleichgewichtsquellung

Zur Bestimmung der Netzbogendichte (XLD: Cross Link Density) wurden Gleichgewichtsquellungen durchgeführt. Die treibende Kraft dieses Vorgangs ist die Diffusion des Lösungsmittels in das Polymer um dieses zu solvatisieren. Bei Erreichung des Gleichgewichts sind der Quelldruck des Lösungsmittels und die Rückstellspannung des Elastomers gleich. Je größer dabei die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung ist, desto mehr Lösungsmittel wird aufgenommen. Durch Bestimmung des Quellgrades Q eines Elastomers lässt sich so die Vernetzungsdichte, welche sich reziprok zum Quellgrad verhält, ermitteln. [7], [38], [104]

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \text{ mit } Q = \frac{1}{v_e} \quad (6)$$

Der Volumenanteil des Polymers im gequollenen Gel wird über den Quellgrad bestimmt:

Gefülltes System:

$$v_r = \frac{1}{1 + \frac{\rho_p}{\rho_q} \cdot Q} \quad (7)$$

Ungefülltes System:

$$v_r = \frac{1}{\left(\frac{\rho_p}{\rho_q}\right) \cdot m_{LM} + m_2} \quad ; \quad m_{LM} = m_1 - m_2 \quad (8)$$

ρ_p : Dichte des Polymers / g·cm⁻³

ρ_q : Dichte des Lösungsmittels / g·cm⁻³

Q : Quellgrad

m_1 : Masse der gequollenen Probe / g

m_2 : Masse der ungequollenen Probe / g

m_{LM} : Masse des Lösungsmittels / g

Über die Flory-Rhener-Gleichung kann so mit Hilfe des Wechselwirkungsparameters χ die relative Vernetzungsdichte in mol·cm⁻³ berechnet werden. [5], [38]

$$v_e = \frac{\ln(1 - v_r) + v_r + \chi \cdot v_r^2}{V_0 \cdot (v_r^{1/3} - 0,5 \cdot v_r)} \quad (9)$$

v_e : Vernetzungsdichte / mol·cm⁻³

V_0 : Molvolumen des Lösungsmittels / cm³ mol⁻¹

v_r : Volumentanteil des Polymers in gequollenem Gel

χ : Huggins'scher Wechselwirkungsparameter

Die Probenpräparation für die Quellungsmessungen ist im Folgenden beschrieben. Ein definierter Probenkörper (zylindrischer Körper mit einem Durchmesser von $d = 1,2$ cm und einer Dicke von ca. 2 mm) wurde ausgestanzt und mit einem für den unvernetzten Kautschuk guten Lösungsmittel bis zum Gleichgewicht gequollen. Aus jeweils drei Probekörpern wurde anschließend der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

3.4.4. Bestimmung der physikalischen Kenndaten

Härtemessung

Die Härtemessung wurde nach DIN 53505 an Proben mit gleichem Vernetzungsgrad (EPDM, FKM) durchgeführt. Dabei wurde die Härte fünfmal bestimmt und in Shore A-Einheiten angegeben. Für die Härteprüfung wurde ein Gerät von der Firma Zwick GmbH & Co. KG verwendet. Dieser Indentor dringt mit einer Metallspitze festgelegter Geometrie (s. DIN 53505) und einer definierten Kraft (12,5 N) in das Material ein. Nach 3 Sekunden Haltezeit wird die Eindringtiefe bestimmt und in der entsprechenden Shore A-Härte ausgegeben.

Mikro-Härtemessung

Mit Hilfe der Mikro-Härtemessung lässt sich der DLO-Effekt (*engl.*: Diffusion Limited Oxidation) [105] bestimmen. Dieser führt zu alterungsbedingten Steifigkeitsgradienten im Material, die Einfluss auf die Endeneigenschaften gealterter Elastomermaterialien nehmen.

Der verwendete LNP[®] nano touch stammt von der Firma Ludwig Nano Präzision GmbH und ist ein kompakter, stufenloser Kraft-Wegsensor mit reibungsfreier Führung und dynamischer Krafterzeugung bis 1,4 N. Die Messungen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt:

| | |
|---------------------|---|
| Indentor-Messung: | Weg gesteuert |
| Geschwindigkeit: | 25 $\mu\text{m/s}$ (gilt für das Eindringen und Herausziehen) |
| Eindringtiefe: | 40 μm |
| Radius der Spitze: | 40 μm |
| Geometrie (Spitze): | Kegelstumpf |
| Distanz: | 100 μm (zweier Messpunkte) |
| Mittelwert: | dreifach Bestimmung |

Zugversuch

Die Bestimmung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von Vulkanisaten wird mittels Zugversuch nach DIN 53504 durchgeführt. Als Ergebnis wird eine Zug-Dehnungs-Kurve erhalten, aus der die entsprechenden Reißfestigkeiten (maximal gemessene Kraft beim Bruch) und Zugdehnungen (maximal erreichte Dehnung bis zum Bruch) bestimmt werden. Somit können die einhergehenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften mit der Vernetzungsdichte sowie deren Änderungen mit zunehmender Alterung gemessen werden.

Die verwendete Universalprüfmaschine Zwick 1445 stammt von der Firma Zwick GmbH & Co. KG und weist eine maximale Prüfkraft von 5 kN auf. Folgende Parameter wurden für die Prüfung verwendet:

| | |
|----------------------|--|
| Normklima: | 23 °C bei 50 % relative Luftfeuchtigkeit |
| Vorkraft: | 0,5 N |
| Prüfgeschwindigkeit: | 200 mm/min |
| Schulterzugstäbe: | S2 |
| Probendicke: | ~ 2 mm |
| Bestimmung: | 3 – 5 fach |

Weiterreißfestigkeit nach DELFT

Zur Bestimmung der Weiterreißfestigkeit von Elastomeren mit gleichem Vernetzungsgrad wurden DELFT-Probekörper mit den Abmessungen von 600·90·2 mm verwendet. Die breite des Probenschnitts betrug 5 mm. Die Messungen wurden nach ISO 34-2 mit Hilfe einer Zugmaschine des Typs Instron 5982 (max. Belastung von 100 kN) von der Firma AkzoNobel Functional Chemicals durchgeführt. Um die Weiterreißfestigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu

untersuchen, wurde ein Ofen des Typs 3119-407 von der Firma Instron eingesetzt. Folgende Parameter wurden verwendet:

| | |
|----------------------|--|
| Vorkraft: | 2,0 N |
| Prüfgeschwindigkeit: | 500 mm/min |
| Temperatur: | 21, 80 und 120 °C (2,5 min Lagerung bei erhöhter Temperatur) |
| DELFT: | 600·90·2 mm |
| Probenschnitt: | 5 mm |
| Bestimmung: | fünffach (außer für 80 °C, begrenzte Probenmenge) |

Die Ergebnisse der durchgeführten Weiterreißfestigkeitsuntersuchungen wurden von der Firma AkzoNobel Functional Chemicals zur Verfügung gestellt.

Druckverformungsrest

Die Bestimmung des Druckverformungsrestes erfolgte nach DIN ISO 815 – 1. Dazu wurden jeweils 5 zylindrische Prüfkörper aus den 6 mm Vulkanisationsplatten gebohrt und deren Ausgangshöhe (h_0) bestimmt. Anschließend wurden die Probekörper in eine Verformungseinrichtung, welche aus zwei parallelen, hochpolierten und verchromten Stahl-Platten besteht, gespannt. Dabei wurden die Probekörper auf 25 % Verformung gebracht. Im Anschluss erfolgte die Lagerung in einem Umluftwärmeschrank bei 130 °C für 72 Stunden. Nach dem Ablauf der Prüfzeit wurden die Probekörper direkt aus der Form geholt und für eine Erholungszeit von 30 ± 2 min bei Normaltemperatur auf einer nicht-wärmeleitenden Oberfläche (Holz) gelagert. Direkt im Anschluss wurde die Dicke der Prüfkörper (h_1) bestimmt. Mit Hilfe der folgenden Formel wurde der Druckverformungsrest errechnet:

$$DVR = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \cdot 100 \quad (10)$$

| | |
|-------|--|
| DVR | : Druckverformungsrest / % |
| h_0 | : Ausgangshöhe der Probe / mm |
| h_1 | : Endhöhe der Probe nach Erholung / mm |
| h_s | : Verformungshöhe des Distanzstücks / mm |

In dieser Arbeit sind die berechneten DVR-Werte als Mittelwerte der Fünffachbestimmung sowie deren Standardabweichung dargestellt.

Dynamisch-mechanische Analyse

Zur Charakterisierung des Materialverhaltens sowie des Verhaltens gealterter Proben unter dynamischen Deformationsbedingungen wurde die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) eingesetzt. Dabei wirkt eine harmonische Torsionsanregung mit einer definierten Auslenkamplitude unter Variation der Temperatur auf die zuvor eingespannte Streifenprobe ein. Damit dieser unter stetiger Spannung steht und sich somit nicht durch die Veränderung der Temperatur verformt, wird eine Vorspannung von 1 N eingestellt. Die Prüfkörper wurden aus einer 2 mm Vulkanisationsplatte ausgestanzt und auf eine Größe HxBxT von 30 x 10 x 2 mm zugeschnitten.

Folgende Parameter wurden für die sogenannten „Temperatur-Sweep“ Messungen (konstante Frequenz, Variation der Temperatur) eingestellt:

Gerät: Rheometrics RDA II
 Vorkraft: ca. 1 N
 Frequenz: 1 Hz
 Amplitude: 0,75 %
 Temperaturbereich: - 80 bis + 60 °C (Rampe 1 K/min)

3.4.5. Alterungsuntersuchungen

Für die Charakterisierung des Alterungsverhaltens der unterschiedlichen Materialien kamen zu den bisher genannten Methoden weitere zum Einsatz, welche in diesem Kapitel näher erläutert werden.

Tempern der Proben

Bei nicht expliziter Nennung des Temperprozesses, wurden entsprechende Elastomer-Proben nicht getempert und zeitnah nach der Vulkanisation analytisch untersucht.

Um den Einfluss des Restperoxid-Gehaltes möglichst gering zu halten und bestimmte Probekörper unter praxisnahen Bedingungen zu testen, wurden diese getempert. Dabei wurden entsprechende Rezepturen, bei denen der Vernetzungsgrad auf das gleiche Niveau eingestellt wurde (EPDM gefüllt mit 50 phr N550 und FKM) um den Einfluss der verschiedenen ausgebildeten Netzknottenstrukturen der Coaktivator-Typen auf die Alterung vergleichen zu können, direkt nach dem Vulkanisationsprozess getempert, bevor diese weiter analysiert wurden. In Tab. 13 wurden die Parameter für den Temperprozess zusammengefasst dargestellt.

Tab. 13: Parameter des Temperprozesses für ausgewählte Systeme der Kautschuktypen EPDM und FKM.

| System | Temperatur | Temperzeit | Atmosphäre |
|----------|------------|------------|------------------|
| ENB-EPDM | 160 °C | 4 h | Frischluftzufuhr |
| FKM | 230 °C | 22 h | Frischluftzufuhr |

Wärmeschranklagerung

Die Alterung der Elastomer-Proben (EPDM) wurde in einem Umluftwärmeschrank unter Luftatmosphäre durchgeführt. Dazu wurden fünf S2-Schulterzugstäbe pro Alterungsstufe aus den 2 mm Vulkanisationsplatten ausgestanzt und mit Hilfe eines Baumwollfadens (metallfrei) an einem Gitterrost befestigt. Anschließend wurden diese im Umluftwärmeschrank bei entsprechenden Bedingungen für ausgewählte Alterungszeiten gelagert (vgl. Tab. 14). Nach gewünschter Alterungsdauer wurden die Schulterzugstäbe aus dem Schrank genommen und zur weiteren Analyse bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Tab. 14: Untersuchte Alterungszeiten für gefüllte und nicht gefüllte EPDM-Systeme bei verschiedenen Temperaturen.

| System | Alterungszeiten | Alterungstemperaturen |
|----------------|--------------------------------|-----------------------|
| Ungefüllt | 0, 2, 8, 16, 24, 48, 72, 168 h | 130 °C |
| Gefüllt (N550) | 0, 7, 14 d | 150 °C |

Heißextraktion

Die Soxhlet Extraktion wurde als Fest-Flüssig-Extraktionsmethode gewählt um zum einen den Restgehalt an Coaktivator im Extrakt (GC-MS) und zum anderen die Summe der extrahierbaren Bestandteile zu bestimmen. Dafür wurde das EPDM-Material nach entsprechender Vulkanisationszeit (bestimmt mit Hilfe des Rheometers: t_0 , t_{10} , t_{20} , t_{40} , t_{60} , t_{90} und t_{100}) zerkleinert und 500 mg in eine Glasfritte eingewogen. Nach 16 Stunden Soxhlet-Extraktion mit 20 mL Methanol wurde das extrahierte Material im Trockenschrank unter Vakuum bei 40 °C getrocknet und zurück gewogen. Die Massendifferenz entspricht der Summe der extrahierbaren Bestandteile. Mit Hilfe der GC-MS wurden die Extrakte selbst untersucht und die Zeit bestimmt, ab der kein Coaktivator mehr nachgewiesen werden konnte, welche somit dem kompletten Einbau des Coaktivators in das Netzwerk entspricht.

Kaltextraktion

Um den Restperoxid-Gehalt nach festgelegten Vulkanisationszeiten (t_0 , t_{10} , t_{20} , t_{40} , t_{60} , t_{90} und t_{100}) zu bestimmen, wurde die Kaltextraktion in 50 g Methanol verwendet. Dazu wurden jeweils 50 mg des entsprechenden Materials klein geschnitten und für 4 Tage bei Raumtemperatur extrahiert. Für eine bessere Diffusion wurden die Probengläschen während der gesamten Extraktionsdauer auf eine Rüttelplatte gestellt. Direkt im Anschluss wurden die Proben aufgearbeitet, verdünnt und mittels HPLC-UV vermessen.

3.4.6. Chromatographische und Spektroskopische Methoden

HPLC-UV / LC-MS

Die Analyse des Restperoxid-Gehalts der mittels Kaltextraktion hergestellten Proben wurde mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie durchgeführt. Die Trennung der Mischungs-substanzen erfolgte auf einer Säule. Die Detektion sowie die Retentionszeiten der einzelnen Substanzen wurden mittels UV-Detektor bestimmt. Die aus der Kaltextraktion erhaltenen Proben (500 μ L) wurden mit 500 μ L des verwendeten internen Standards (*kurz*: IS, p-Di-tert-Butylbenzol) verdünnt, so dass eine Konzentration von 25 ppm des IS erhalten wurde. Die Parameter wurden aus Vorarbeiten am DIK e. V. von der Dissertation von Klotz [95] übernommen und sind in Tab. 15 unter Alterungsanalyse Restperoxidgehalt zusammengefasst.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der HPLC-Anlage bezogen auf das Dicumylperoxid wurden mittels einer Verdünnungsreihe von 5, 10, 20, 30, 40 und 60 ppm ermittelt. Mit Hilfe der Software VALITDAT wurde nach DIN 17025 ausgewertet.

Nachweisgrenze: 2,2 ppm

Erfassungsgrenze: 4,4 ppm

Bestimmungsgrenze: 7,7 ppm

Die in Dichlormethan gelösten Proben der MCV-Studie aus Tab. 10 wurden mit Hilfe der LC-MS-Analyse untersucht. Die Detektion sowie die Retentionszeiten der einzelnen Substanzen wurden mittels UV-Detektor bestimmt. Die Parameter sind in Tab. 15 unter Analyse Produkte MCV aufgeführt.

Tab. 15: Zusammenfassung der Parameter für HPLC-UV und LC-MS-Analyse von Restperoxidgehalt bzw. von Produkten der MCV-Studie.

| Parameter | Alterungsanalyse Restperoxidgehalt | Analyse Produkte MCV |
|-------------------|--|--|
| Gerät | HPLC Finnigan Surveyor, Autosampler Plus, C Plus Pump | |
| Detektor | PDA Plus UV-Detektor ($\lambda = 220$ nm) Spektra SERIES UV 150, Thermo Scientific | |
| Säule | 4.6 Nucleosil 100-C18, 3 μ m, 100-4,6 mm (MACHEREY-NAGEL) | |
| Säulentemperatur | 28 °C | |
| Flussrate | 0,7 mL/min | 0,9 mL/min |
| Gradientenelution | Methanol: Wasser; 60:40 (0-15 min); 100:0 (15-30 min); 60:40 (30-35 min) | Methanol: Wasser; 70:30 (0-9 min); 90:10 (9-20 min); 100:0 (20-30 min) |
| Detektor | UV ($\lambda = 220$ nm) Spektra SERIES UV150, Thermo Scientific | - |
| MS-Quelle | - | APCI (Verdampfer 450 °C), Massenbereich 110-1300 |
| Corona Nadel | - | 5 kV |
| Lösungsmittel | MeOH | MeOH / DCM (Coaktivatoren) |
| Konzentration | - | 100 ppm |
| Interner Standard | Di-tert-Butylbenzol (c = 25 ppm) | |

GC-MS

Die mittels Soxhlet Extraktion hergestellten Extrakte zur Bestimmung des Restgehaltes an Coaktivator wurden mit Hilfe der GC-MS-Analyse untersucht. Die dazugehörigen Parameter sind in unter Restgehalt Coaktivator zu finden.

Die in Methanol oder Dichlormethan gelösten Proben aus der MCV-Studie aus Tab. 10 und Tab. 11 wurden mit Hilfe der GC-MS-Analyse untersucht. Die Parameter sind in Tab. 16 unter Analyse Produkte MCV zusammengefasst.

Tab. 16: Zusammenfassung der Parameter für GC-MS-Analysen von Restgehalten an Coaktivatoren mittels Soxhlet Extraktion und von den Produkten der MCV-Studie.

| Parameter | Restgehalt Coaktivator | Analyse Produkte MCV |
|--------------------|---|----------------------|
| Gerät | GC-MS Agilent 6890 N | |
| Detektor | Agilent 5971 Quadrupol-Massendetektor | |
| Injektortemperatur | 250 °C | |
| Säule | Kapillarsäule Agilent 19091J-436, 60 m, Ø= 250 µm, HP-5 5 % Phenylmethyl-Siloxan | |
| Säulentemperatur | 60 °C, 2 min, isotherm, Heizrate 10 °C/min, 280 °C, Heiz- dauer: 31 min | |
| Trärgas | Helium | |
| Flussrate | 1 mL/min | |
| Probenaufgabe | 1 µL, Split 1:10 | 1 µL, Split 1:20 |
| MS-Quelle | 230 °C (MS-Quad: 150°C) | |
| Lösungsmittel | MeOH | MeOH / Dichlormethan |
| Konzentration | - | 2500 ppm |
| Interner Standard | Di-tert-Butylbenzol (c = 25 ppm) | |

(ATR-)FT-IR-Spektroskopie

Die Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) beruht auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung im infraroten Bereich mit der zu untersuchenden Substanz. Die Absorption der IR-Strahlung durch die Probe regt Molekülschwingungen sowie -rotationen an. Durch Auftragung der Transmission bzw. dieser Absorption gegen die reziproke Wellenlänge (Wellenzahl: $\tilde{\nu} = 1/\lambda$) wird das IR-Spektrum erhalten, mit Hilfe dessen, Rückschlüsse auf die molekulare Zusammensetzung und auf die chemischen Bindungsverhältnisse möglich sind, da die Lage und die Intensität der IR-Banden charakteristisch für bestimmte Schwingungen von Atomgruppierungen bzw. funktionellen Gruppen sind. [106], [107]

Alterungsstudie:

In dieser Arbeit findet die IR-Spektroskopie Anwendung im Bereich der Oberflächencharakterisierung um das Alterungsverhalten der zu analysierenden Elastomerproben zu untersuchen. Dazu wird eine weit verbreitete Technik, die abgeschwächte Totalreflexion (ATR, *engl.*: attenuated total reflection), angewendet. Sie kann gegenüber den herkömmlichen Techniken mit sehr geringem Aufwand durchgeführt werden. Dafür wird das Probenmaterial auf einen infrarotdurchlässigen ATR-Kristall (hier: Diamant bzw. Germanium für Ruß gefüllte Proben) gepresst. Der IR-Strahl wird durch die Stirnseite des Kristalls auf die Probenoberfläche fokussiert und wechselwirkt somit mit dem Material. Die Eindringtiefe in das zu untersuchende Material ist abhängig von der Wellenlänge sowie vom Brechungsindex des Kristalls selbst. Der reflektierte abgeschwächte Strahl wird anschließend in einen Detektor (meist Photomultiplier) geleitet und das Absorptionsspektrum erzeugt. [106], [107]

MCV-Studie:

Die flüssigen Proben wie V2.2, V4.1 (Tab. 10) und die Edukte wurden in Transmission zwischen zwei Natriumchlorid-Kristallen gemessen. Die Proben mit Coaktivatoren (Tab. 11) wurden als Kaliumbromid-Pressling hergestellt und ebenfalls in Transmission gemessen.

Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte durch Bestimmung der IR-Schwingungs-Banden bzw. mit Hilfe von Vergleichsspektren. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in einem Wellenlängenbereich von 4000- 600 cm^{-1} durchgeführt. Das verwendete Gerät des Typs FT-IR-Spektrometer Nexus 470 stammt von der Firma Thermo Fischer Scientific (früher Nicolet).

Chemilumineszenz-Messung

Für die Untersuchung des thermisch-oxidativen Abbaus von Polymeren findet die Methode der Chemilumineszenz-Messung Anwendung, da bei den Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen angeregte Spezies (Zwischenprodukte) entstehen, die Chemilumineszenz zeigen (vgl. Russel-Mechanismus [92], Kap. 2.5). Diese emittierte Lichtintensität ist abhängig von der Konzentration der betreffenden chemischen Spezies im angeregten Zustand, die wiederum abhängig von ihrer chemischen Struktur, der Gegenwart von anderen Substanzen wie z. B.: Alterungsschutzmittel, welche als Inhibitoren wirken, und der Temperatur ist. [93], [108], [109]

Das Messprinzip sieht wie folgt aus. Die Messung wird in einer oxidierenden Atmosphäre bei konstanter Temperatur (isotherm) durchgeführt. Durch Auftragen der gemessenen Intensität des emittierten Lichtes gegen die Zeit wird eine isotherme Chemilumineszenz-Kurve erhalten, welche in Abb. 25 dargestellt ist. Durch das Anlegen einer Tangente mittels vorgesehener Software an den linearen Teil der Messkurve wird ein Schnittpunkt mit der Basislinie erhalten, der den OIT-Wert (*engl.*: Oxidation Induction Time) wiedergibt. Dieser zeigt den Beginn der Oxidationsreaktion auf und den damit einhergehenden Anfang der Alterung des Materials. Somit ist er als Maß für die oxidative Stabilität des untersuchenden Materials zu sehen. Je größer der OIT-Wert ist, desto oxidationsstabiler ist auch das Material. [86], [93], [95], [109]

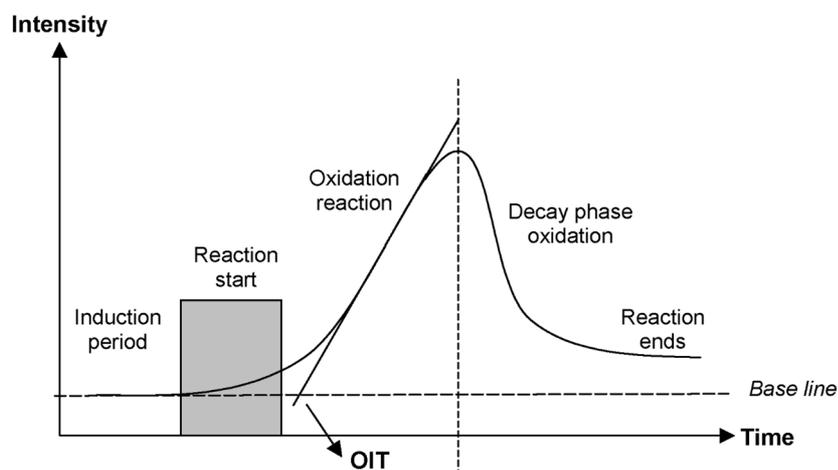


Abb. 25: Schematische Darstellung des typischen Kurvenverlaufs einer isothermen CL-Messung. [109]

Das verwendete Gerät für die isotherme Chemilumineszenzmessung ist ein Chemilume Analyser CL 400TM von MSS Elektronik GmbH. Folgende Parameter wurden eingestellt:

| | |
|----------------|---|
| Temperatur: | 110, 120, 130 und 140 °C |
| Gasatmosphäre: | Stickstoff für 10 min bis zur Erreichung der Messtemperatur, anschließend: Umschalten auf Sauerstoff (Gasvordruck: $6,9 \pm 2,0$ kPa) |
| Probenmasse: | ca. 10 – 12 mg bei einer Probendicke von 1 mm, zylindrische Form |

Da die Probengeometrie sowie das Volumen Einfluss auf die CL-Messung haben, wurde für alle Messungen mit einer Stanze ein zylinderförmiger Körper aus der vulkanisierten Elastomerplatte der entsprechenden Probe herausgeschnitten. Aus jeweils zwei Probekörpern wurde anschließend der Mittelwert und die Standardabweichung des OIT-Wertes sowie die Aktivierungsenergien der Chemilumineszenz-Reaktion berechnet.

¹H- und ¹³C-NMR

¹H- sowie ¹³C-NMR-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Die Parameter wurden in der folgenden Tab. 17 zusammengefasst:

Tab. 17: Parameter der ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen.

| Methoden | ¹ H-NMR | ¹³ C-NMR |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------|
| Probenmasse / mg·mL ⁻¹ | 10 | 10 |
| Temperatur / K | 298 | 298 |
| Frequenz / MHz | 500 | 125 |
| Auflösung / Hz | 0,122 | 0,238 |
| Lösungsmittel | Methanol-d4 | Methanol-d4 |

Gemessen wurden die Proben an dem Gerät DPX 400 der Firma Bruker.

3.4.7. Gelpermeationschromatographie

Die in dieser Arbeit hergestellten Produkte, welche aus Di-, Tri- oder höherwertigen polymerisierten Produkten aus Coaktivatoren und der Modellsubstanz 4-Methylheptan bestehen können, sollen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (Größenausschluss-Chromatographie) untersucht werden. Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung dieser Produkte wurde ein GPC-Analysegerät des Typs *Agilent 1100* mit isokratischer Pumpe (G1310A) und Autosampler (G1313A) von der Firma Agilent Technologies verwendet. Die eingesetzten Detektoren waren ein Refraktometer (G1362A) sowie ein UV/Vis-Detektor (G1314A). Die zur Kalibrierung verwendeten Polystyrolstandardlösungen von der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH besitzen die in Tab. 18 aufgeführten Molmassen.

Tab. 18: Molmassen der verwendeten Polystyrolstandards.

| Standard | MW (Polystyrol-Standard) / g·mol ⁻¹ |
|----------|--|
| 1 | 7600 |
| 2 | 1750 |
| 3 | 580 |

In dem verwendete Lösungsmittel Tetrahydrofuran konnten die Proben nicht vollständig aufgelöst werden, welches auf stark vernetzte Produkte hinweist wie in Kap. 5.4 erläutert wird.

3.4.8. Dynamische Differenzkalorimetrie

Das verwendete Gerät für die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen (2-fach Bestimmung) und der Schmelzpunkte der Reinsubstanzen sowie der Mischungen ist eine Wärmestrom-DSC des Typs *DSC 2920CE* (modulated DSC) von der Firma TA-Instruments. Für die Untersuchung der MCV-Studie wurden jeweils 5-12 mg der zu messenden Probe in einen hermetisch, abgeschlossenen Aluminiumtiegel eingewogen. Dieser wurde anschließend unter Stickstoffatmosphäre einem auf die Probe abgestimmten Temperaturprogramm (Aufheizrate: 10 °C/min, Temperaturbereich: -130 bis 300 °C) unterworfen. Die Auswertung der erhaltenen Messergebnisse wurde mittels des Programms *TA Universal Analysis 2000* ebenfalls von der Firma TA-Instruments durchgeführt.

4. EPDM: Ergebnisse und Diskussion

Die Struktur der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wird für das Verständnis an dieser Stelle für die Kap. 4 EPDM und Kap. 6 FKM kurz erläutert. Innerhalb des jeweiligen Kapitels geht es um die Untersuchung der erreichten Vernetzungsdichten und Vernetzungseffizienzen, der Kinetik und die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften sowie deren Änderung in Abhängigkeit der Konzentration des Peroxid- und des Coaktivator-Typs. In diesen Kapiteln wird näher auf die Löslichkeit der Coaktivatoren in der Kautschukmatrix sowie der ermittelte δ -Löslichkeitsparameter der Kautschuke eingegangen. Darüber hinaus befasst sich das EPDM-Kapitel mit dem Einfluss des jeweiligen Coaktivators auf den Restperoxid-Gehalt. Dessen Auswirkung sowie Einfluss in Abhängigkeit des Coaktivator-Typs auf die Alterung der Materialien werden ebenfalls behandelt. Es wurden ausgewählte Systeme für die Kautschuktypen EPDM und FKM hergestellt, bei denen der gleiche Vernetzungsgrad über die Coaktivator-Konzentration (konst. Peroxid-Gehalt) eingestellt wurde. An diesen Vulkanisaten (gefüllt und ungefüllt) werden grundlegende physikalische Charakterisierungen durchgeführt, um den Einfluss der unterschiedlich ausgebildeten Netzknottenstrukturen durch Coaktivatoren zu ermitteln. In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluss der Alterung auf die besagten Materialien untersucht. Zum Schluss der einzelnen Kautschuk-Kapitel befindet sich eine Zusammenfassung über das verwendete Material sowie dessen Eigenschaften.

Um Einflussfaktoren auf die Vernetzung ausschließen zu können, wurden im Rahmen dieses Projektes, alle Peroxide und Coaktivatoren bis auf das HT 600 in ungeträgerter Form verwendet. Die Löslichkeit von HT 600 ist sehr begrenzt und hat die Wirkung eines Schmiermittels im Innenmischer, weshalb auf die geträgerte Variante ausgewichen werden musste. Nur für einzelne Untersuchungen wurde das reine HT verwendet. Die Vulkanisationstemperatur beträgt für alle hergestellten Mischungen mit DCP und DHBP 170 °C (Herstellerangaben: AkzoNobel Functional Chemicals). Die untersuchten Mischungen mit dem Peroxid TTTP wurden bei 190 °C vulkanisiert, da die Halbwertszeit dieses Peroxids sehr hoch ist. Beim Vergleich der unterschiedlichen Peroxid-Typen ist dies zu beachten.

An dieser Stelle soll auf die Besonderheiten und den Aufbau des EPDM-Kapitels eingegangen werden. Im Verlauf des Projektes mussten die Untersuchungen mit dem VNB-Typ eingestellt werden, da dieser nicht weiter produziert wurde. Aus diesem Grund wurde ein neuer Typ ausgewählt, der ähnliche Eigenschaften wie der VNB-EPDM aufweist, nur dieser besitzt als Dien-Einheit in der Hauptpolymerkette das Ethylidennorbornen (ENB, vgl. 3.1.1, S. 33). Weiterhin wurden die Konzentrationsreihen mit gegensätzlich und parallel ansteigender Konzentration der Peroxid-/ Coaktivator-Systeme aufgrund der erhaltenen Ergebnisse gegen zwei neue Konzentrationsreihen ersetzt. Diese variieren die Konzentrationen einer Vernetzungskomponente (Peroxid oder Coaktivator), während die Andere konstant gehalten wurde. Für den VNB-EPDM wurden Analysen mit der gegensätzlichen und parallelen Konzentrationsreihe durchgeführt (Kap. 4.2), während beim ENB-Typ nur die gegensätzliche Konzentrationsreihe (Kap. 4.2.3) sowie die neuen Konzentrationsreihen (Kap. 4.4) untersucht wurden. Da keine Auffälligkeiten bzw. kein großer Unterschied des Einflusses von Coaktivatoren auf die Materialeigenschaften

bei der parallelen Konzentrationsreihe auftreten, wird diese nur kurz im VNB-EPDM Kapitel behandelt. Dem folgt ein Vergleich zwischen dem ENB- und VNB-Typ. Darüber hinaus wird der Einfluss der Propylen-Komponente auf die Vernetzung mit Peroxid-/ Coaktivator-Systemen anhand von EPM-Versuchsreihen mit unterschiedlichem Propylen-Gehalt untersucht (Kap. 4.3). Anschließend werden die Ergebnisse des ENB-EPDM sowie der Einfluss der Alterung auf ausgewählte Materialien mit gleichem Vernetzungsgrad in Abhängigkeit vom Peroxid- und Coaktivator-Typ diskutiert (Kap. 4.6 und 4.7). Jedes Kapitel ist dabei untergliedert in die Vernetzungsdichte und Vernetzungseffizienz sowie die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate. Die Vernetzungskinetik von ENB-EPDM in Abhängigkeit des Peroxid- und Coaktivator-Typs wird in einem extra Kap. 4.5 behandelt.

4.1. Untersuchung der Löslichkeit

Der VNB- und der ENB-EPDM wurden für folgende Untersuchungen mit 0,5 phr DCP vernetzt. Da der Unterschied der Polaritäten zwischen einem Teil der eingesetzten Lösungsmittel sehr gering ist, liegen die Quellungsgrade in einem ähnlichen Bereich. Darum wurde wenig Peroxid eingesetzt um eine möglichst geringe Vernetzungsdichte und eine entsprechend gute Diffusion in die Polymermatrix zu gewährleisten und somit kleine Unterschiede beobachten zu können.

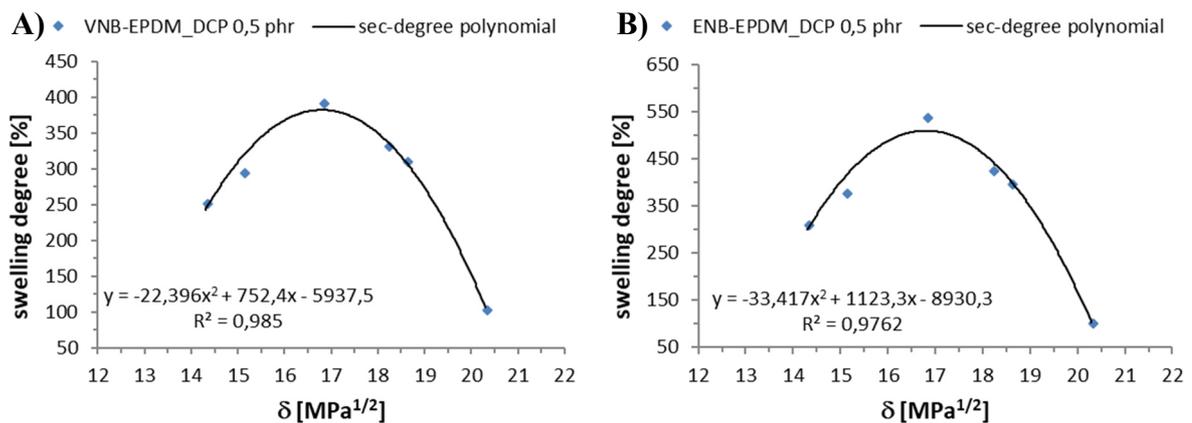
Die Präparation für die folgenden Untersuchungen erfolgte immer nach dem gleichen Schema. Als erstes wurden die gering vernetzten Proben in Cyclohexan bei Raumtemperatur für 4 Tage gequollen um Produkte der Vernetzung, Alterungsschutzmittel im Kautschuk sowie das restliche Peroxid zu entfernen. Anschließend wurden die Proben unter Vakuum bei 40 °C zurück getrocknet und für die entsprechenden Analysen eingesetzt.

4.1.1. Ermittlung des δ -Parameter von VNB- und ENB-EPDM

Die Gleichgewichtsquellung von gering vernetzten Kautschuken kann eingesetzt werden, um den Hildebrandt'schen Löslichkeitsparameter (δ) für den zu untersuchenden Kautschuk zu ermitteln. Dafür wurden die vorher präparierten Proben, wie bereits oben beschrieben, in Lösungsmitteln mit unterschiedlich bekannten δ -Parametern gequollen (s. Tab. 19). Je besser die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der Polymermatrix ist, desto höher ist der Beitrag zur Freien Mischungsenthalpie und desto mehr Lösungsmittel wird aufgenommen. [104], [110] Aus der Auftragung des Quellungsgrades gegen die δ -Parameter des jeweiligen Lösungsmittels ergibt sich ein Kurvenverlauf, der mit einem Polynom 2. Ordnung gefittet werden kann. Das Maximum dieser Kurve gibt den Löslichkeitsparameter des Kautschuks wieder. In Abb. 26 sind die Ergebnisse des Quellungsgrades für VNB- (A) und ENB-EPDM (B) dargestellt.

Tab. 19: Eingesetzte Lösungsmittel sowie deren δ -Parameter in $\text{MPa}^{1/2}$ für 298,15 K. [7]

| Lösungsmittel | δ -Parameter / $\text{MPa}^{1/2}$ |
|---------------|--|
| Aceton | 20,3 |
| THF | 18,6 |
| Toluol | 18,2 |
| Cyclohexan | 16,8 |
| Heptan | 15,1 |
| Pentan | 14,3 |

Abb. 26: Darstellung der Quellungsgrad-Ergebnisse für VNB- (A) und ENB-EPDM (B) in Abhängigkeit von den δ -Parametern der ausgewählten Lösungsmittel aus Tab. 19. $\delta(VNB, ENB) = 16,8 \text{ MPa}^{1/2}$.

Aus den Polynomen 2. Ordnung konnten die Maxima berechnet werden. Somit ergibt sich ein Wert von $\delta_{EPDM} = 16,8 \text{ MPa}^{1/2}$ für beide Kautschuk-Typen. Bei den Ergebnissen zeigt sich, dass die Dien-Komponente des EPDM keinen Einfluss auf die Polarität des Kautschuks nimmt. Der Unterschied der Quellungsgrade ergibt sich aus den unterschiedlichen Vernetzungsdichten. VNB-EPDM weist aufgrund der endständigen Doppelbindung des Dien-Monomers eine höhere Vernetzungseffizienz als der ENB-Typ auf. Weitere Ergebnisse dazu sind dem Kap. 4.2 zu entnehmen.

Mit Hilfe folgender Formel [38] lässt sich so der Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter (χ) berechnen:

$$\chi_{12}(\text{EPDM}) = \frac{V}{R \cdot T_{298K}} \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 + 0,34 = \mathbf{0,4240} \quad (11)$$

χ_{12} : Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter

V : Molarvolumen des Lösungsmittels Toluol / $106,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}$

R : Gaskonstante / $8,3145 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ [38]

T : Temperatur / $298,15 \text{ K}$

δ_1 : Hildebrandt'scher Löslichkeitsparameter von Toluol / $18,2 \text{ MPa}^{1/2}$ [7]

δ_2 : ermittelter Hildebrandt'scher Löslichkeitsparameter von EPDM / $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$

$0,34$: Empirisch bestimmte Entropie-Konstante (für unpolare Polymere) [111]

Der ermittelte χ -Parameter wurde zur Berechnung der relativen Vernetzungsdichte ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) für die entsprechenden Kautschuke VNB- und ENB-EPDM verwendet.

4.1.2. Ermittlung der Löslichkeit der Coaktivatoren in ENB-EPDM

Um die Löslichkeit der Coaktivatoren in der Polymermatrix (hier: ENB-EPDM) zu bestimmen, wurden die bereits oben erwähnten gering vernetzten ENB-EPDM-Proben in den verschiedenen Coaktivatoren bei 45 °C bis zum Gleichgewicht gequollen. Die erhöhte Temperatur wurde gewählt, damit alle Coaktivatoren als Flüssigkeit vorliegen. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tab. 20 dargestellt.

Tab. 20: Ergebnisse der Quellung von ENB-EPDM vernetzt mit 0,5 phr DCP in den verwendeten Coaktivatoren bei einer Temperatur von 45 °C.

| Coaktivator | Quellungsgrad / % | Abweichung / % | Anteil / phr | Abweichung / phr | Stoffmenge / mmol |
|-------------|----------------------|-------------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| TAIC | 105,23 | 0,12 | 5,2 | 0,1 | 0,044 |
| TAC | 105,56 | 0,15 | 5,6 | 0,1 | 0,047 |
| TMPTMA | 106,16 | 0,13 | 6,2 | 0,1 | 0,037 |
| HT | 106,74 | 1,11 | 6,7 | 1,1 | -- |

Es ergab sich folgende Reihenfolge der Löslichkeit in ENB-EPDM bei 45 °C:

$$\text{TAC} > \text{TAIC} > \text{TMPTMA} > \text{HT}.$$

Somit nimmt die Polarität steigend von TAC über TAIC nach TMPTMA zu. HT ist ein Polymer, d. h. die Diffusion in die Polymermatrix ist aufgrund der Größe und der molaren Masse gehemmt, weshalb hier nur geringe Quellungsgrade erreicht werden. Vergleichend mit den Strukturen der einzelnen Coaktivatoren (s. Abb. 22, S. 36) war dieses Ergebnis zu erwarten, da die Anzahl an polaren Gruppen wie Carbonyl- und Ester-Gruppen hin zum TMPTMA ansteigt.

4.2. VNB-EPDM

Für die Untersuchung des Einflusses von Coaktivatoren auf die Materialeigenschaften wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Diese sind in Tab. 21 dargestellt. Die eingesetzten Konzentrationen in mmol sowie phr sind im Anhang 8.1 (Tab. 47- Tab. 50) zu finden.

Tab. 21: Gegensätzliche und parallele Konzentrationsreihe der Systeme VNB-EPDM mit DCP und DHBP sowie den zu untersuchenden Coaktivatoren.

| Kautschuk | Peroxid | Coaktivator | Verhältnis Peroxid:Coaktivator | | | | | |
|-----------|---------|-------------|--|-----|-----|-----|-----|-------|
| | | | gegensätzliche / parallele Reihe (phr, rein) | | | | | |
| VNB-EPDM | DCP | TAIC | | | | | | |
| | | TAC | 1:10 | 2:8 | 4:6 | 6:4 | 8:2 | 10:1 |
| | | TMPTMA | 1:1 | 2:2 | 4:4 | 6:6 | 8:8 | 10:10 |
| | | HTg | | | | | | |
| | DHBP | TAIC | | | | | | |
| | | TAC | 1:10 | 2:8 | 4:6 | 6:4 | 8:2 | |
| | | TMPTMA | 1:1 | 2:2 | 4:4 | 6:6 | 8:8 | |
| | | HTg | | | | | | |

In der gegensätzlichen Konzentrationsreihe wurde die Peroxid-Konzentration erhöht, während die Coaktivator-Konzentration gesenkt wurde, um die Existenz eines optimalen Peroxid-/ Coaktivator-Verhältnisses zu überprüfen. Als Vergleich wurden in der 2. Versuchsreihe beide Konzentrationen parallel erhöht. Letztgenannte Versuchsreihe wird in der Auswertung nur kurz behandelt, da hier keine Auffälligkeiten bzw. kein Einfluss von Coaktivatoren auf die Materialeigenschaften auftreten. Durch das parallele Erhöhen der Konzentrationen steigt der Vernetzungsgrad stetig an und die Reißfestigkeit sowie die Reißdehnung nehmen ab. Diese Auswirkungen des Vernetzungsgrades auf die physikalischen Eigenschaften der Materialien sind bereits erfasste Erkenntnisse und in der allgemeinen wissenschaftlichen Literatur dargestellt [1]. Darüber hinaus wird der Einfluss von geträgerten Coaktivatoren am Beispiel des TAIC und HT auf die Materialeigenschaften untersucht. Auch ein Vergleich zwischen TAIC und TAC bei gleichen Vernetzungsdichten wird diskutiert. Im Anschluss erfolgt die Untersuchung des Einflusses der Dien-Komponente des EPDM in Abhängigkeit des Coaktivator-Typs.

4.2.1. Einfluss des Peroxid- und Coaktivator-Typs

Der Einfluss der Funktionalität der Peroxide auf die Vernetzung von VNB-EPDM wird in diesem Kapitel als erstes behandelt. Dazu werden die Ergebnisse aus den Rheometerdaten (A), der Quellungsgradmessung (B) sowie der T₂-Relaxationszeitmessung (C), dargestellt in Abb. 27, herangezogen. Die eingesetzten Konzentrationen in phr und mmol sind im Anhang 8.1, Tab. 51, zu finden. Das trifunktionelle Peroxid TTP weist die geringste Vernetzungseffizienz auf. In Abhängigkeit von der Konzentration ist ein Maximum im Kurvenverlauf aller verwendeten Bestimmungsmethoden zu beobachten. Das bedeutet, ab einer gewissen Konzentration tritt ein so genanntes „back biting“ der Radikalspezies auf, was wiederum für Reaktionen, die nicht zur Vernetzung beitragen, verantwortlich ist. Die Vernetzungsdichte nimmt sogar ab. Dieses

Verhalten ist auch bei den Systemen mit dem bifunktionellen Peroxid DHBP zu beobachten, wobei sich hier ein Plateau ab einer Konzentration von 4 phr ausbildet. Die Vernetzungsreaktion steht vermutlich im Gleichgewicht mit den Abbaureaktionen, die nicht zur Vernetzung beitragen. Aufgrund der höheren Temperatur von 190 °C bei der Vulkanisation mit TTTP werden das Gleichgewicht dieser kinetischen Prozesse hin zu Reaktionen verschoben, die die Vernetzung verhindern bzw. sogar Polymer oder das Netzwerk selbst abbauen.

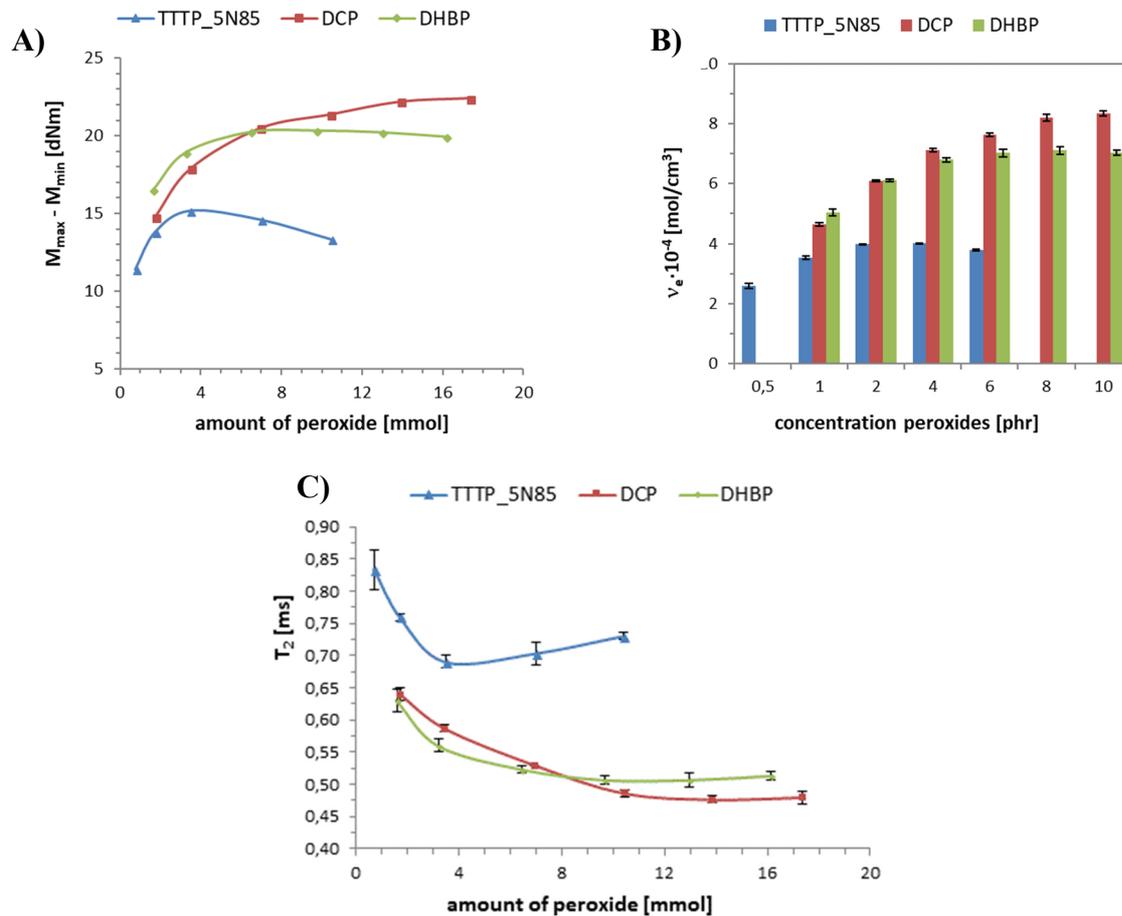


Abb. 27: Vernetzungsdichte in Abhängigkeit von der Stoffmenge der Peroxide DCP, DHBP und TTTP des VNB-EPDM-Systems: A) Drehmomentdifferenzen, B) Vernetzungsdichte, C) T_2 -Relaxationszeiten.

Bei Einsatz des monofunktionellen Peroxides DCP kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Die Vernetzungsdichte steigt stetig an. Die Steigung nimmt aber mit Zunahme der Peroxid-Konzentration ab 4 phr (7 mmol) weiter ab und erreicht den höchsten Vernetzungsgrad bei 10 phr DCP. Die Vernetzungseffizienzen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bis 4 phr Peroxid: DHBP > DCP > TTTP
- Ab 6 phr Peroxid: DCP > DHBP > TTTP.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Einsatz von multifunktionellen Peroxiden wie DHBP und TTTP, die entsprechend eine höhere Konzentration an Radikalen bilden, nur in geringen Konzentrationen zur Vernetzung beitragen. Zu hohe Konzentrationen sorgen für die Verlagerung des Gleichgewichtes hin zu Reaktionen, die entgegen der Vernetzungsreaktion wirken, wenn nicht sogar zum Abbau des Netzwerkes bzw. des Polymeren beitragen.

Die Ergebnisse der physikalischen Zugprüfung des VNB-EPDM-Systems in Abhängigkeit der Konzentration der unterschiedlichen Peroxide ist in Abb. 28 dargestellt.

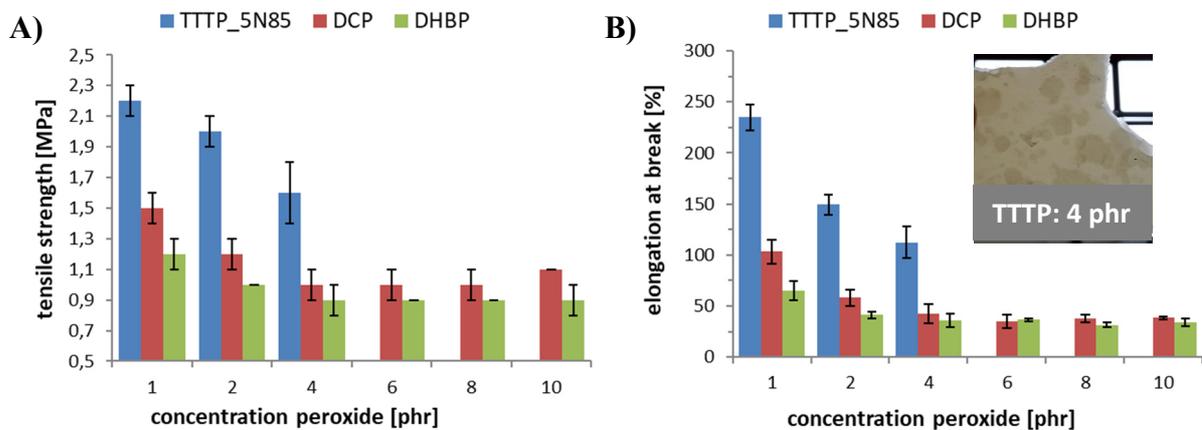


Abb. 28: Reißfestigkeit (A) und Reißdehnung (B) in Abhängigkeit von der Konzentration des Peroxides DCP, DHBP, TTTP für das VNB-EPDM-System. TTTP-Vulkanisate weisen ab einer Konzentration von 4 phr Blasen auf – keine Durchführung von Zugversuchen möglich.

Mit steigendem Vernetzungsgrad nimmt die Reißfestigkeit (A) sowie die Reißdehnung für alle Systeme ab (B). In den Vulkanisaten des TTTP bilden sich ab einer Konzentration von 4 phr Blasen aus (s. Abb. 28, B). Der Grund liegt in der Verdünnung des TTTP in isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen, die bei der Vulkanisationstemperatur von 190 °C ebenfalls verdampfen und entsprechende Lufteinschlüsse bilden. Aus diesem Grund wurde 5 phr Silitin N85 als Füllstoff in diesen Mischungen verwendet, der durch Absorption das Ausgasen bei höheren Konzentrationen an TTTP verhindern sollte. Dies jedoch nicht konnte. Weitere Analysen mit TTTP und VNB-EPDM wurden eingestellt. Ob die Coaktivatoren positiven Einfluss auf die Vernetzung zeigen, wurde in Mischungen mit ENB-EPDM überprüft und kann dem Kap. 4.4 entnommen werden.

Als nächstes soll der Einfluss des Coaktivator-Typs in Abhängigkeit von der Funktionalität des Peroxides auf die Vernetzung von VNB-EPDM untersucht werden. Dazu wird zuerst die gegensätzliche Konzentrationsreihe betrachtet. In Abb. 29 sind die Drehmomentdifferenzen (A, B) sowie die relativen Vernetzungsdichten (C, D) in Abhängigkeit von der Konzentration der Peroxide dargestellt. Beide Peroxid-/ Coaktivator-Systeme weisen in den Kurvenverläufen beider Messmethoden ein Maximum bei reduziertem Peroxid- und höherem Coaktivator-Gehalt auf. Somit existiert bei VNB-EPDM ein optimales Verhältnis von Peroxid zu Coaktivator. Für das DCP-System ist das Verhältnis von Peroxid zu Coaktivator: 2:3. Für das DHBP-/ Coaktivator-System ist ein Maximum zwischen 2 phr und 4 phr zu vermuten, da diese beiden Mischungen die gleiche Vernetzungsdichte aufweisen. Das Verhältnis würde dann bei 2:5 von Peroxid zu Coaktivator liegen. Demzufolge wird um den gleichen Vernetzungsgrad zu erreichen eine geringere DHBP-Konzentration im Umsatz mit Coaktivator benötigt als mit DCP. Da das DHBP ein bifunktionelles Peroxid ist, das doppelt so viele Radikale wie das DCP erzeugt, ist diese Aussage zutreffend und beweist somit den gegebenen Sachverhalt.

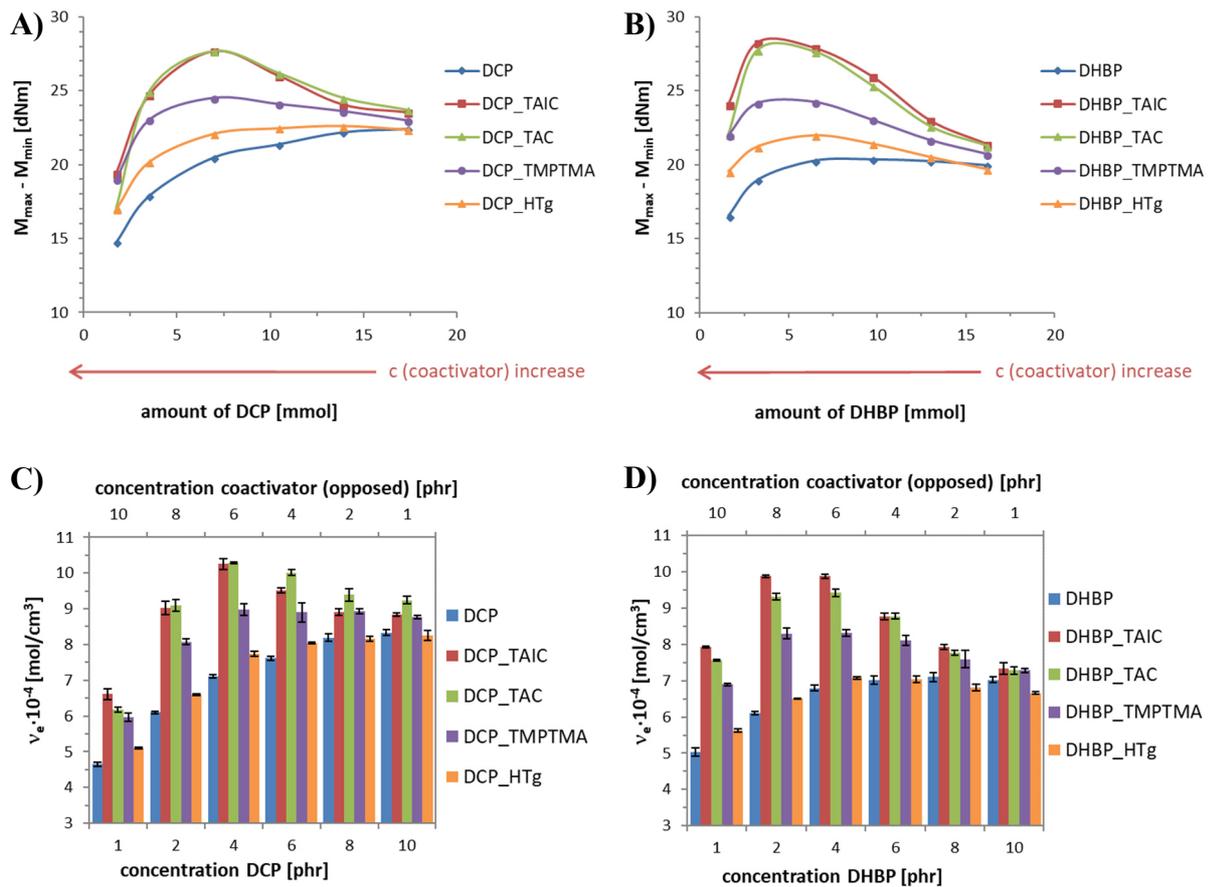


Abb. 29: Ergebnisse der Rheometer- (A: DCP, B: DHBP) und Quellungsmessungen (C: DCP, D: DHBP) in Abhängigkeit von der Konzentration der Peroxide DCP und DHBP für das System VNB-EPDM (gegensätzliche Konzentrationsreihe).

Die höchsten Vernetzungsdichten werden mit TAIC und TAC erreicht. Dem folgt die Vernetzung mit dem Coaktivator TMPTMA und anschließend das HT. Allerdings ist darauf zu achten, dass hier dieselben Anteile in phr verwendet wurden. Somit ist der Gehalt an endständigen Doppelbindungen bei TMPTMA und HT geringer, welches sich auf den Vernetzungsgrad auswirkt. Zur Überprüfung, ob die Vernetzungsdichte nicht über die des TA(I)C-Systems ansteigt, wurde eine Probe: DCP4_TMPTMA9 mit der gleichen Stoffmenge wie TA(I)C hergestellt und im Rheometer vermessen. Die Abb. 129 ist im Anhang 8.1 zu finden. Das Ergebnis zeigt, dass trotz höherem Allyl-Gehalt, der Vernetzungsgrad nicht stärker ansteigt. Um diesen Einfluss auszuschließen, wurden in den später durchgeführten Versuchen für den ENB-EPDM die Stoffmengen entsprechend an den Coaktivator TAIC sowie an das Peroxid DCP angeglichen. Der Coaktivator HTg zeigt die geringsten Vernetzungsdichten. Erklären lässt sich dies durch seine chemische Struktur. HT 600 ist ein höher molekularer Coaktivator der zwar mehr Allyl-Gruppen besitzt, jedoch aufgrund seiner hohen Molekularmasse nur in geringer Konzentration eingesetzt werden kann. Deshalb werden geringere Vernetzungsgrade erreicht.

Die Durchführung der entsprechenden Rheometer-Messungen (A, B) und Gleichgewichts-quellungen (C, D) der parallelen Konzentrationsreihe sind in Abb. 30 dargestellt. Vergleichend mit den Ergebnissen aus der gegensätzlichen Konzentrationsreihe, können hier gleiche Beobachtungen gemacht werden. TA(IC) erreichen die höchsten Vernetzungsdichten für beide Peroxide. Dem folgen die Systeme mit TMPTMA und HTg in absteigender Reihenfolge.

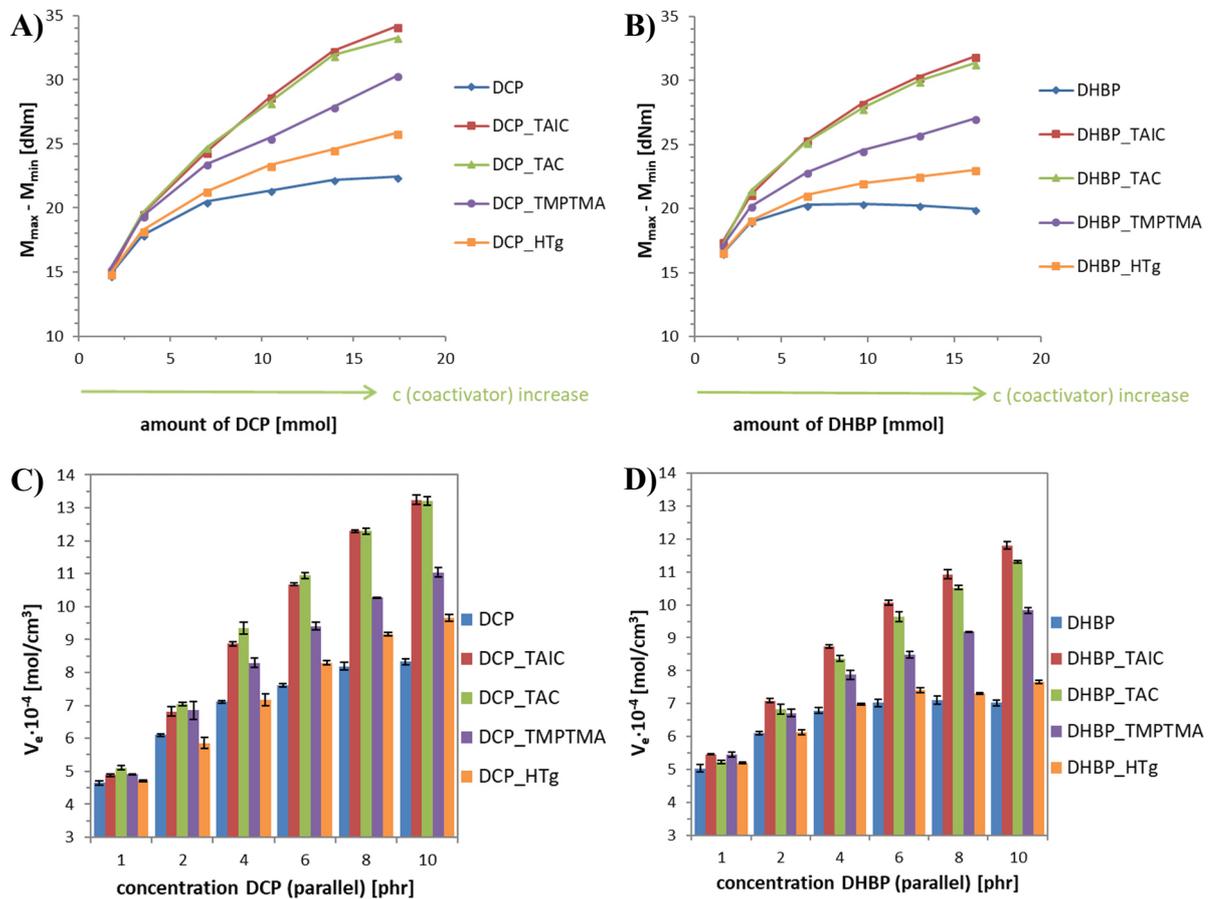


Abb. 30: Ergebnisse der Rheometer- (A: DCP, B: DHBP) und Quellungsmessungen (C: DCP, D: DHBP) in Abhängigkeit von der Konzentration der Peroxide DCP und DHBP für das VNB-EPDM-System (parallel Konzentrationsreihe).

Weiterhin kann ebenso gezeigt werden, dass höhere Vernetzungsgrade mit DHBP bei geringen Peroxid-Konzentrationen erreicht werden. Durch das Anpassen einer linearen Regression im Bereich zwischen 4 und 8 phr (7-14 mmol) der linearen Verläufe der Drehmomentdifferenzen, können folgende Vernetzungseffizienzen für DCP und DHBP ermittelt werden:

$$\text{TAIC} > \text{TAC} > \text{TMPTMA} > \text{HTg}.$$

Die ermittelten Steigungen sowie der Determinationskoeffizient sind in nachstehender Tab. 22 aufgeführt. Sie entspricht der Vernetzungseffizienz, die die Anzahl der generierten Netzknoten pro Molekül Peroxid wiedergibt.

Tab. 22: Steigungen der Geraden aus den Drehmomentdifferenz-Ergebnissen des VNB-EPDM-Systems vernetzt mit DCP und DHBP.

| DCP-System | Steigung | R ² | DHBP-System | Steigung | R ² |
|------------|----------|----------------|-------------|----------|----------------|
| DCP | 0,246 | 0,9997 | DHBP | -- | -- |
| TAIC | 1,145 | 0,9978 | TAIC | 0,758 | 0,9907 |
| TAC | 1,043 | 0,9997 | TAC | 0,733 | 0,9957 |
| TMPTMA | 0,644 | 0,9978 | TMPTMA | 0,446 | 0,9896 |
| HTg | 0,474 | 0,9804 | HTg | 0,223 | 0,9679 |

Die gemessenen T₂-Relaxationszeiten bestätigen die vorgestellten Ergebnisse der Rheometer- und Gleichgewichtsquellungs-Messung. Sie sind im Anhang 8.1, Abb. 130, dargestellt. Mit steigendem Vernetzungsgrad sinkt die T₂-Zeit.

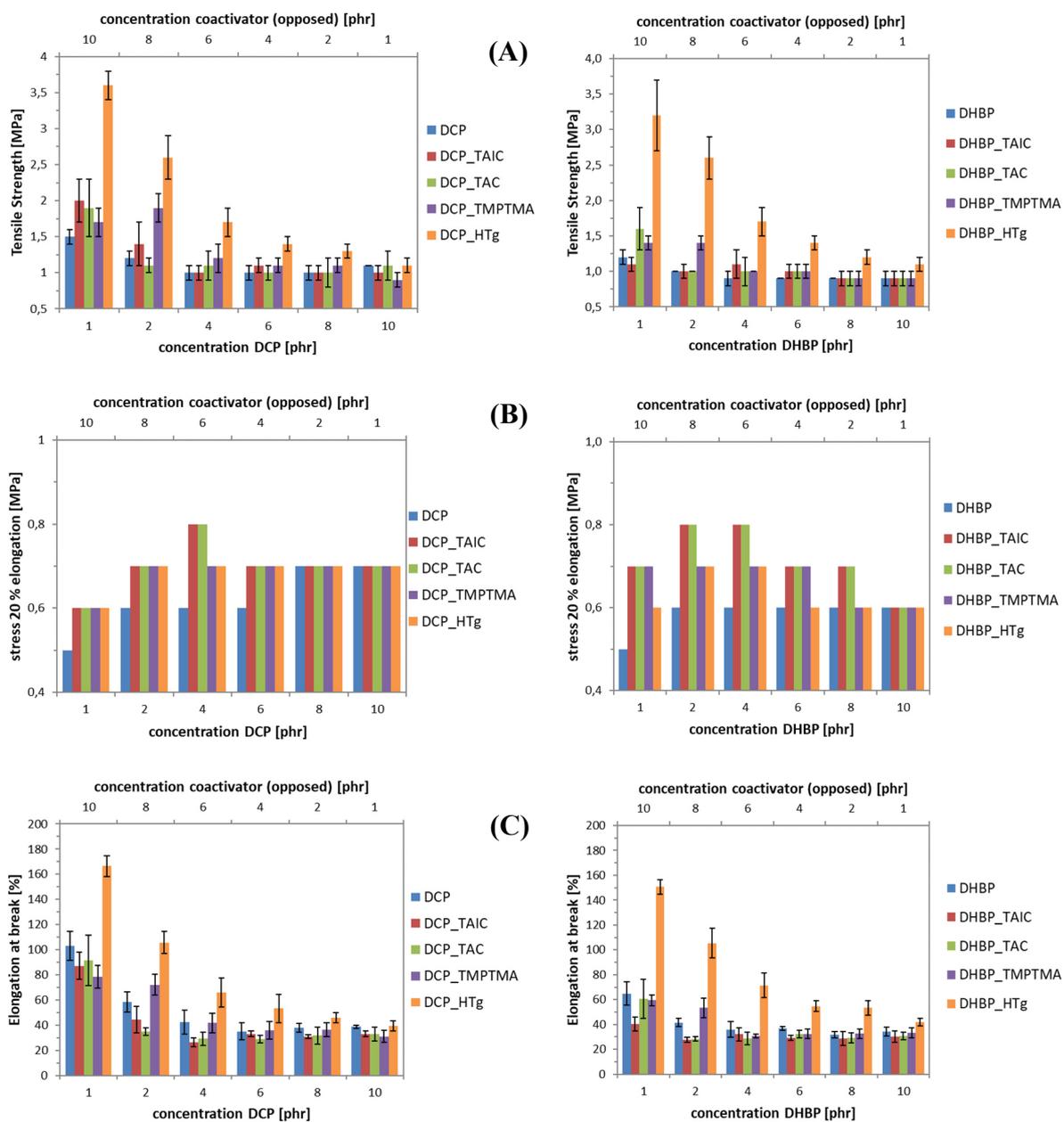


Abb. 31: Ergebnisse des Zugversuches für die gegensätzliche Konzentrationsreihe des VNB-EPDM-Systems in Abhängigkeit vom Peroxid-Typ DCP und DHBP: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 20 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Die Ergebnisse aus den Zugversuchen der besprochenen Systeme sind in der obigen Abb. 31 dargestellt. Die Maxima der TAIC- und TAC-Systeme beider Peroxide spiegeln sich in den Spannungswerten bei 20 % Dehnung wider. Diese Maxima entsprechen denen der ermittelten maximalen Vernetzungsdichte. Insgesamt nehmen die Reißfestigkeit und die Reißdehnung nach einem Maximum mit steigender Vernetzungsdichte ab. Auffällig ist, dass die Spannungs- und Dehnungswerte mit sinkendem Vernetzungsgrad bei steigender Peroxid-Konzentration und geringer Coaktivator-Konzentration weiter sinken. Das bedeutet, dass hohe Konzentrationen an Peroxid sowie Coaktivatoren Einfluss auf die Netzknotenstruktur nehmen. Bei der gegensätzlichen Konzentrationsreihe steigt der Gehalt an Peroxid und der Coaktivator-Gehalt sinkt. Somit stehen weniger Coaktivator-Moleküle bei hohen Peroxid-Konzentrationen zur Verfügung, die ins Netzwerk eingebaut werden können. Die Bindungen zwischen den Netzknoten müssen daher kürzer werden. Als zusätzliche Bestätigung dieser Theorie dienen die erhaltenen physikalischen Kenndaten der Systeme mit dem Verhältnis 1 phr Peroxid zu 10 phr Coaktivator. Bei höheren Vernetzungsdichten weisen diese Systeme im Vergleich zu den reinen Peroxiden eine größere Reißfestigkeit sowie Spannung bei 20 % Dehnung auf. Die Reißdehnung selbst ist vergleichbar mit der des reinen Peroxids. Aus diesem Grund müssen die Netzbögen zwischen den Polymerketten durch die Coaktivator-Coaktivator-Brückenbildung verlängert worden sein.

Die höchsten Spannungs- und Dehnungswerte werden von Vulkanisaten vernetzt mit HTg beobachtet. Da der Coaktivator nur in geträgerter Form auf Silica-Partikel aufgrund des Schmierreffektes im Innenmischer eingesetzt werden konnte, steigt mit dem Gehalt an HT auch der Gehalt an Silica-Partikel, die einen positiven Einfluss auf das physikalische Eigenschaftsbild der Materialien nehmen. Im folgenden Kapitel wird diese Thematik näher behandelt und diskutiert.

Die Ergebnisse des Zugversuches der parallelen Konzentrationsreihe des VNB-EPDM-Systems sind im Anhang 8.1, Abb. 131, zu finden. Diese weisen keine Auffälligkeiten in Bezug auf den Coaktivator-Einfluss auf und werden daher an dieser Stelle nicht näher besprochen.

4.2.2. Einfluss von geträgerten Coaktivatoren: TA(I)C und HT 600

Der Einfluss von geträgerten Coaktivatoren auf die Vernetzungsdichte sowie auf die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate soll in diesem Kapitel anhand von ausgewählten Mischungen untersucht werden. Dazu wurden die gleichen Stoffmengen an DCP und derselbe Doppelbindungsgehalt über die Stoffmenge für TAIC4 und HT4 sowie für die Systeme TAIC6 und TAC6 eingestellt. Auch dieselben Silica-Partikel als Trägermaterial wurden bei allen Proben verwendet.

Wie aus den Ergebnissen der Rheometer- und Quellungsanalyse, dargestellt in Abb. 32, ersichtlich ist, nimmt die Vernetzungsdichte bei Einsatz von Silica-Partikeln minimal zu. Die Drehmomentdifferenz für DCP4_TAIC4 steigt stärker an, welches den Verstärkungseffekt verdeutlicht. Der minimale Unterschied in den Vernetzungsdichten ist in den Werten der relativen Vernetzungsdichte (B) ermittelt über die Gleichgewichtsquellung in Toluol zu beobachten.

Folglich sorgt der Zusatz von Silica als Füllstoff für eine minimal bessere Verteilung des Coaktivators in der Polymermatrix, welches sich positiv auf die Vernetzungsdichte auswirkt.

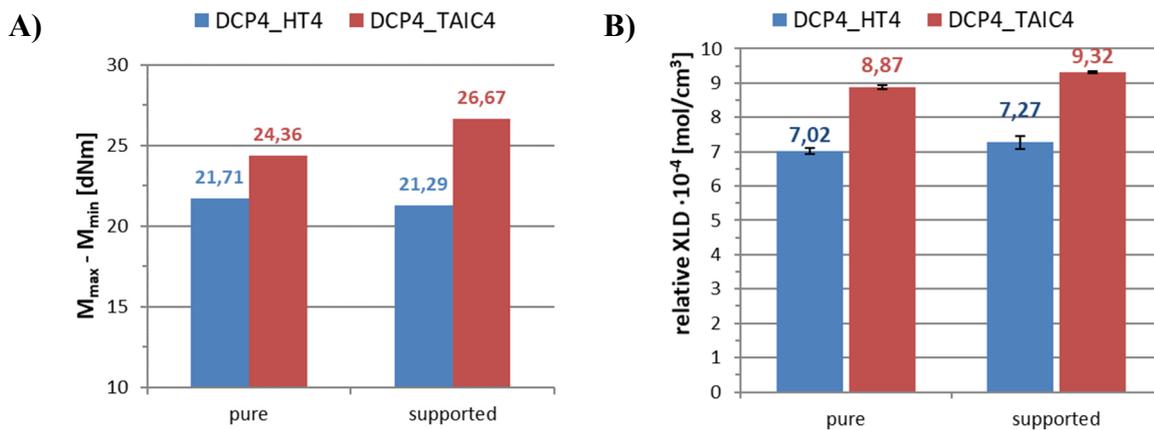


Abb. 32: Vergleich der Drehmomentdifferenzen (A) und der relativen Vernetzungsdichten (B) zwischen den geträgerten und nicht-geträgerten Coaktivatoren HT und TAIC.

Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass bei gleichem Doppelbindungsgehalt die Vernetzungseffizienz von TAIC größer ist, da dieses System höhere Drehmomentdifferenzen und größere Werte in der relativen Vernetzungsdichte aufweist. Der kleine Verstärkungseffekt, verursacht durch die Silica-Partikel, ist in den Ergebnissen der durchgeführten Zugversuche, die in Abb. 33 dargestellt sind, zu sehen. Die Vulkanisate, welche die Coaktivatoren in geträgerter Form enthalten, weisen größere Reißfestigkeiten im Vergleich zur Verwendung von reinen Coaktivatoren auf. Auch die Spannung bei 20 % Dehnung im TAIC-System belegt diesen Effekt.

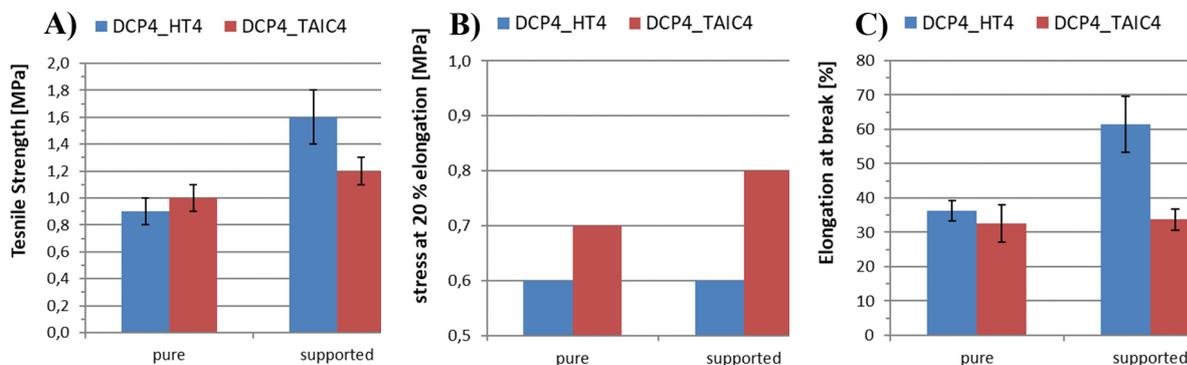


Abb. 33: Vergleich der Ergebnisse aus den Zugversuchen zwischen den geträgerten und nicht-geträgerten Coaktivatoren HT und TAIC: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 20 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Interessant ist die starke Zunahme der Reißdehnung im HT-System. Da das HT in reiner Form aufgrund des zuvor erwähnten Schmiereffektes im Innenmischer schwer einzumischen war, ist die Verteilung in der Polymermatrix bei der Verwendung der Reinsubstanz sehr gering. Darum sind die Werte der Reißdehnung recht klein im Vergleich zur geträgerten Form. In geträgerter Form lässt sich dieses sehr gut verarbeiten und somit auch in der Polymermatrix verteilen, weshalb der Einbau des HT als Vernetzungsstelle gewährleistet ist. Anhand der TAIC-Systeme kann gezeigt werden, dass die Silica-Partikel nur einen minimalen Einfluss auf die Reißdehnung nehmen. Aus diesem Grund kann der fast doppelt so große Wert der Reißdehnung der veränderten Netzstruktur dem HT zugewiesen werden. Damit wird der bereits oben

nachgewiesene Einfluss der Coaktivatoren auf die Struktur der Netzbögen und die damit verbundenen verbesserten physikalischen Eigenschaften bestätigt.

Die Ergebnisse des TAIC- und TAC-Systems bestätigen ebenfalls den positiven Einfluss der Silica-Partikel bei der Verwendung von geträgerten Coaktivatoren. Die Werte für die Drehmomentdifferenzen sowie für die ermittelte relative Vernetzungsdichte sind in Abb. 34, die dazugehörige Auswertung der Zugversuche ist in Abb. 35 dargestellt.

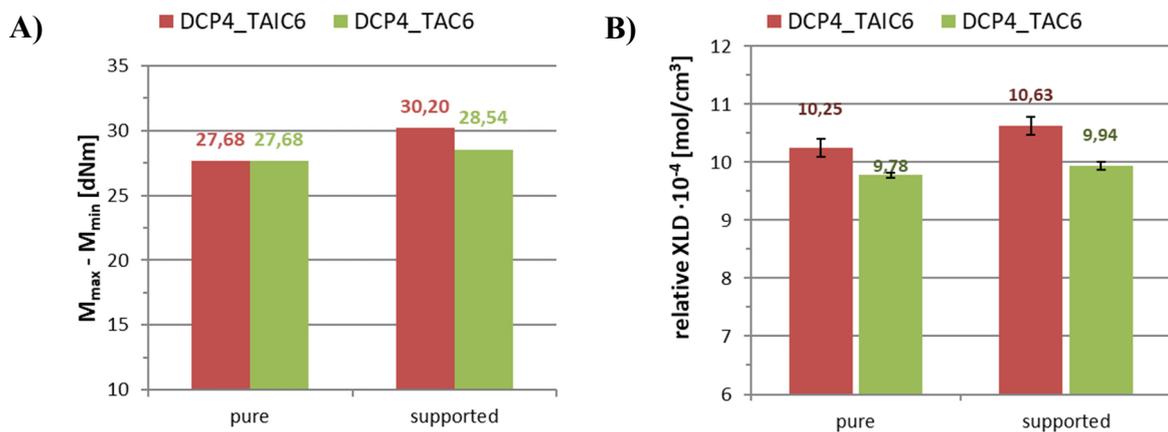


Abb. 34: Vergleich der Drehmomentdifferenzen (A) und der relativen Vernetzungsdichten (B) zwischen den geträgerten und nicht-geträgerten isomeren Coaktivatoren TAIC und TAC.

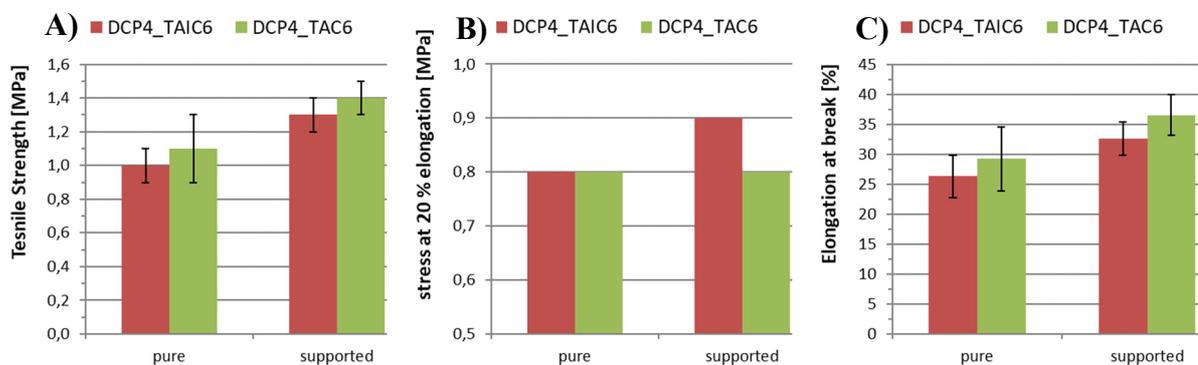


Abb. 35: Vergleich der Ergebnisse aus den Zugversuchen zwischen den geträgerten und nicht-geträgerten isomeren Coaktivatoren TAIC und TAC: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 20 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Hier zeigt sich, dass die Werte für die Reißfestigkeit, die Spannung bei 20 % Dehnung und die Reißdehnung ebenfalls durch Einsatz von geträgerten Coaktivatoren gesteigert werden. Auffällig ist die leicht höhere Dehnung der TAC-Vulkanisate im Vergleich zu den TAIC-Proben. Aus der Literatur [68], [69], [70], [71] ist bekannt, dass TAIC und TAC ein anderes Polymerisationsverhalten aufweisen. Auch wenn diese Strukturisomere sind, haben die Stereoisomerie sowie die sterische Anordnung der Allyl-Gruppen entsprechenden Einfluss auf die gebildeten Polymerstrukturen. So ist der Gel-Punkt bei der Polymerisation von TAIC früher erreicht als beim TAC [68]. TAIC selbst neigt auch zu größerer Cyclopolymersierung und bildet dadurch rigide Strukturen aus [68], [71]. Dies würde das höhere Dehnungsverhalten von Vulkanisaten mit TAC gegenüber TAIC erklären. TAC bildet weniger rigide Netzwerkbrücken aus, wodurch höhere Dehnungen zwischen den Polymerketten zugelassen werden.

4.2.3. Einfluss der Dien-Komponente in Abhängigkeit des Coaktivator-Typs

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt an dieser Stelle der Vergleich zwischen VNB- und ENB-EPDM in Bezug auf den Einfluss der Dien-Komponente auf die Vernetzungseigenschaften. Vorab ist zu erwähnen, dass im ENB-EPDM-System die Coaktivatoren TAC und TMPTMA an die Stoffmenge des TAIC angeglichen wurden, um so den Einfluss des unterschiedlichen Doppelbindungsgehaltes ausschließen zu können. Die eingesetzten Stoffmengen und Anteile in phr sind dem Anhang 8.1, Tab. 52, zu entnehmen. Die Ergebnisse der Rheometer- und Gleichgewichtsquellungsmessung (Abb. 36) zeigen, dass der ENB-EPDM mit reinem Peroxid höher vernetzt werden kann. Begründet liegt dieses Verhalten in dem Anteil der Dien-Komponente, deren Anteil um 2 % höher ist als im VNB-Typ (vgl. Tab. 5, Kap. 3.1.1). Somit können zusätzliche Additionsreaktionen über die Doppelbindung zur Vernetzung des ENB-EPDM beitragen.

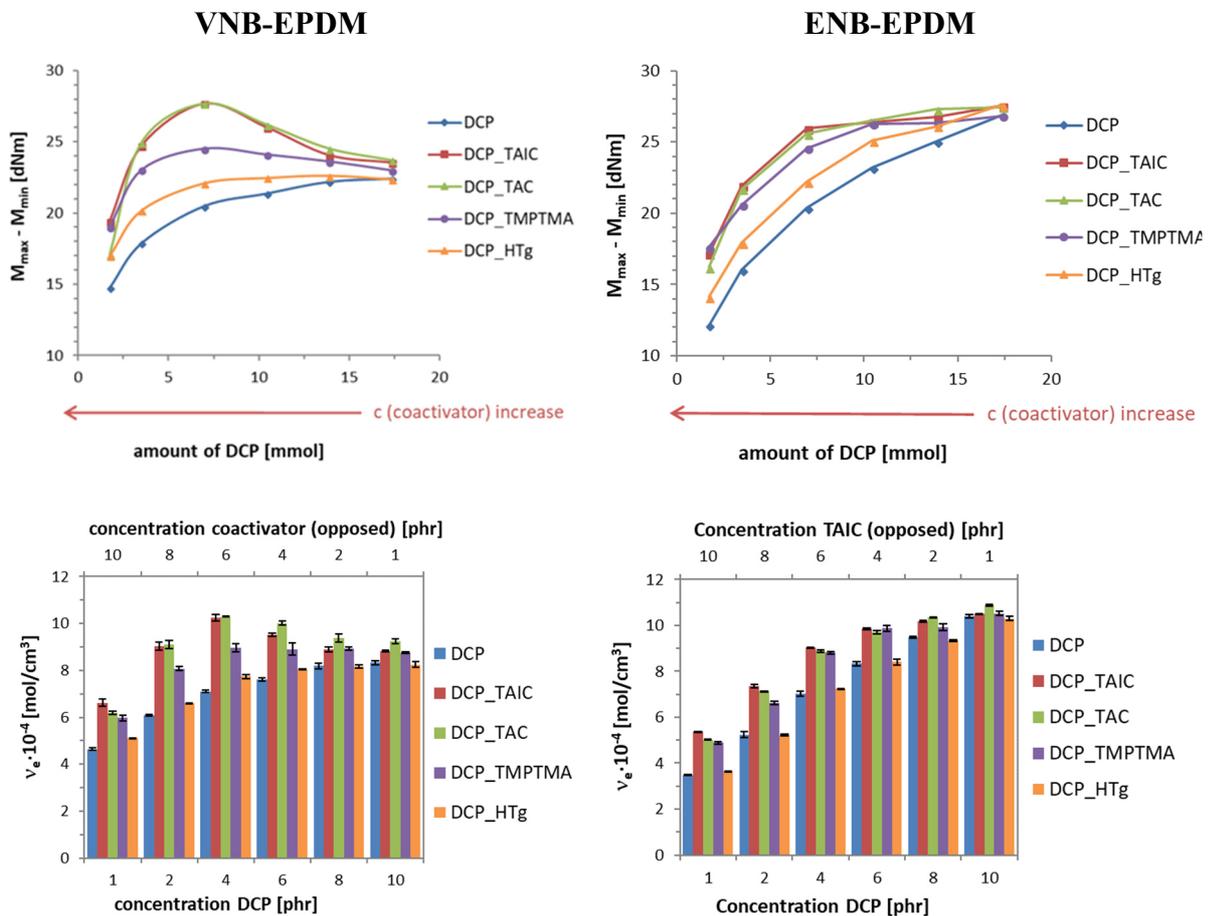


Abb. 36: Vergleich der Ergebnisse der Rheometer- und Quellungs-messungen für die gegensätzliche Konzentrationsreihe des VNB- und ENB-EPDM-Systems in Abhängigkeit von der DCP-Konzentration.

Die Vernetzungseffizienz ist beim VNB-Typ höher, wenn der Bereich geringer Peroxid-Konzentrationen betrachtet wird. Es werden größere Vernetzungsgrade mit geringerer Peroxid-Konzentration erreicht. Da die Doppelbindung im VNB-EPDM endständig und somit weniger sterisch gehindert ist, ist die Reaktivität der Additionsreaktionen höher gegenüber den internen Doppelbindungen [20]. Infolgedessen werden höhere Vernetzungsdichten mit geringerem Peroxid-Gehalt erreicht, was ein großer Vorteil des VNB-Typs ist. Darüber hinaus sinkt auch der

Restgehalt an Peroxid, demzufolge steigt die Alterungsstabilität an. Dieser Zusammenhang kann in der Dissertation von Klotz [95] nachgelesen werden.

Die höchsten Vernetzungsdichten im Bereich kleiner Peroxid- und größerer Coaktivator-Konzentrationen (Verhältnis Peroxid: Coaktivator – 1:10, 2:8, 4:6) werden mit TAIC und TAC erreicht. Dem folgt die Vernetzung mit dem Coaktivator TMPTMA und anschließend das HT. Hier ist kein Unterschied zwischen den Ter-Monomer-Einheiten zu verzeichnen. Ein Maximum in der Vernetzungsdichte bei reduziertem Peroxid- und höherem Coaktivator-Gehalt des ENB-EPDM kann nicht beobachtet werden. Aber ab dem Verhältnis 4 phr Peroxid zu 6 phr Coaktivator steigt die Vernetzungsdichte nur noch geringfügig an, bis sich anschließend ein Plateau ausbildet. Aus diesem Grund kann von einem optimalen Verhältnis von Peroxid zu Coaktivator von 2:3, so wie es beim VNB-Typ auch beobachtet wird, ausgegangen werden. Weiterhin kann anhand der Ergebnisse gezeigt werden, dass der Einbau der Coaktivatoren in das Polymernetzwerk zusätzliche Vernetzungsstellen ausbildet, da die relativen Vernetzungsdichten sowie die Drehmomentdifferenzen alle oberhalb der Werte der reinen Peroxid-Reihe liegen.

Nachstehend in Abb. 37 sind die Auswertungen der Zugversuche vergleichend zwischen ENB- und VNB-EPDM dargestellt. Die Werte für die Reißfestigkeit sowie die Reißdehnung nehmen für alle Systeme mit steigendem Vernetzungsgrad ab. Die Reißdehnungswerte für den VNB-EPDM sind bei geringen Peroxid-Konzentrationen niedriger als für den ENB-Typ, da dieser eine kleinere Vernetzungsdichte aufweist. Die höchsten Reißfestigkeiten und Reißdehnungen werden bei Vulkanisaten mit dem Coaktivator HTg beobachtet. Die niedrigere Vernetzungsdichte liegt vermutlich im Reißfestigkeits-Maximum. Alle andere Coaktivatoren sind höher vernetzt und weisen deshalb kleinere Werte auf. Die Spannungen bei 20 % Dehnung spiegeln die ermittelten Vernetzungsdichten wider. Es tritt ein Maximum beim VNB-Typ auf. Der ENB-EPDM weist ein Plateau im Bereich hoher Peroxid- und niedrige Coaktivator-Konzentrationen auf.

Zusammenfassend lassen sich folgende Ergebnisse festhalten. Die Unterschiede in der Vernetzungseffizienz zwischen dem VNB- und dem ENB-Typ können anhand der unterschiedlichen Reaktivitäten der end- bzw. internen Doppelbindung der Ter-Monomer-Einheit begründet werden. Durch die höhere Vernetzungseffizienz des VNB-EPDM werden höhere Vernetzungsdichten mit geringeren Peroxid-Gehalten erreicht. Dadurch ist der Restperoxid-Gehalt geringer, der wiederum positiven Einfluss auf die Alterungsstabilität der Materialien nimmt. Aufgrund der Produktionseinstellung von VNB-EPDM konnten keine weiteren Analysen durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde der VNB durch den ENB-EPDM, der wie oben beschrieben ähnliche Eigenschaften aufzeigt, ausgetauscht. Die folgenden Kapitel behandeln daher den Einfluss der Vernetzung auf den ENB-EPDM.

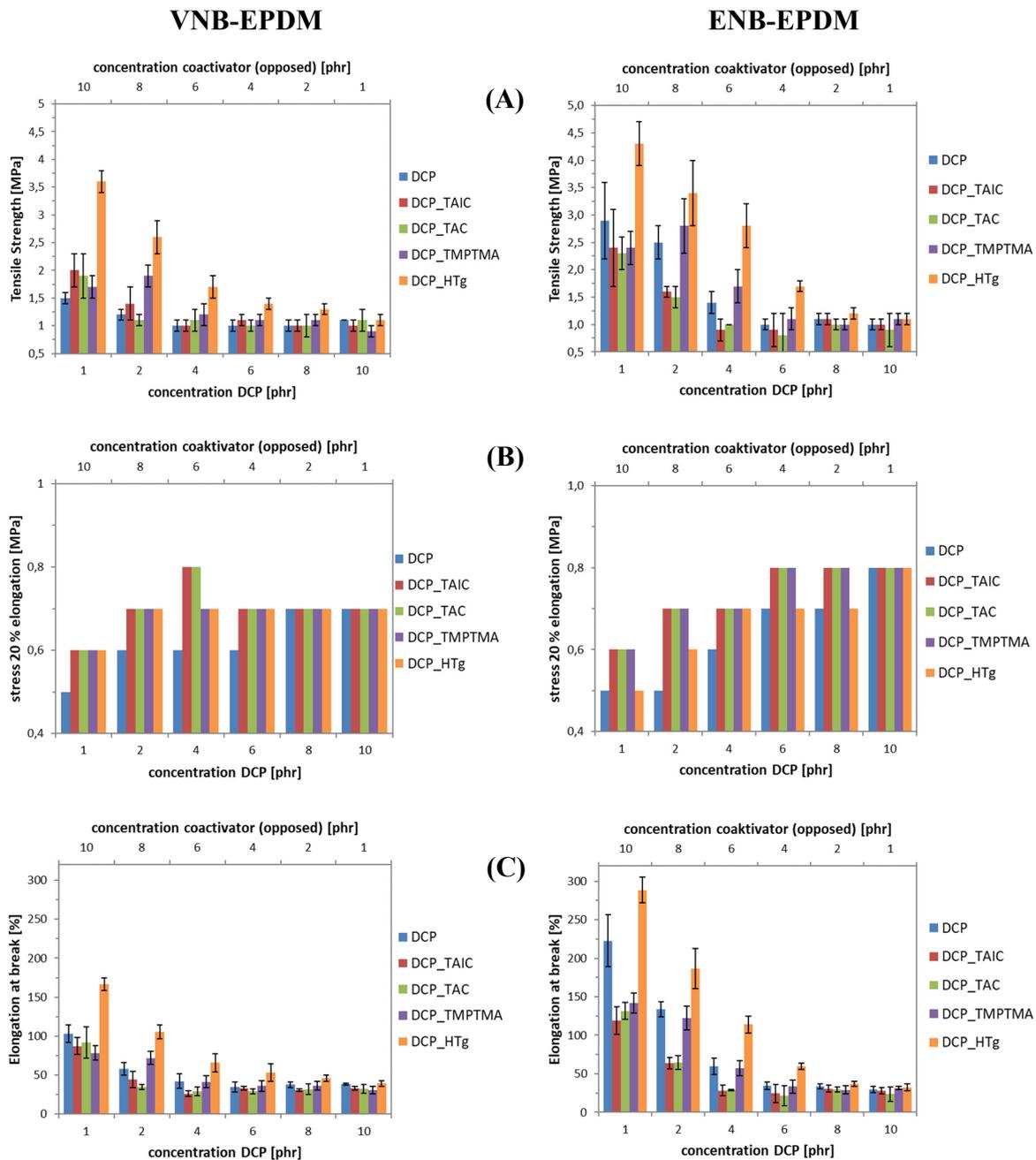


Abb. 37: Vergleich der Ergebnisse der Zugversuche für die gegensätzlichen Konzentrationsreihen des VNB- und ENB-EPDM-Systems in Abhängigkeit von der DCP-Konzentration: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 20 % Dehnung und C) Reißdehnung.

4.3. EPM

Um den Einfluss der Peroxid-/ Coaktivator-Systeme auf den Propylen-Gehalt zu untersuchen, wurden zwei EPM-Typen mit unterschiedlichen Propylen-Gehalt (= PP-Gehalt) verwendet (vgl. Kap. 3.1.1). Je höher der Ethylen-Gehalt im Kautschuk ist, desto mehr neigt er zur Kristallisation [1], [2], [12]. Das bedeutet, der EPM mit 29 % PP-Gehalt ist semi-kristallin, während der EPM mit 44 % PP-Gehalt amorph ist. Dies ist bei der Auswertung der Zugversuche mit zu berücksichtigen. Die Konzentrationen der ausgewählten Systeme sind in der Tab. 23 dargestellt. DHBP wurde der Stoffmenge des DCP und die Coaktivatoren wurden der Stoffmenge des TAIC angeglichen, so dass derselbe Doppelbindungsgehalt vorliegt. Nur das HTg wurde

aufgrund der hohen Molekularmasse in den bisherigen Konzentrationen eingesetzt. Weiterhin wurden Mischungen mit hoher Coaktivator-Konzentration nur mit dem DCP hergestellt, um den Einfluss des Coaktivator-Gehaltes auf den PP-Gehalt zu untersuchen.

Tab. 23: Eingesetzte Konzentrationen in phr für die EPM-Systeme mit 29 % und 44 % PP-Gehalt.

| Komponente | Reines Peroxid / phr | Geringe Coaktivator- Konzentration / phr | Hohe Coaktivator- Konzentration / phr |
|--------------------------|---|---|--|
| EPM (beide Typen) | 100 | 100 | 100 |
| DCP, rein | 2, 4, 6 | 2 | 2 |
| TAIC, rein | -- | 2 | 6 |
| DHBP | wurde der Stoffmenge des DCP angeglichen | | |
| Coaktivatoren | wurde der Stoffmenge des TAIC angeglichen (außer HTg) | | |

4.3.1. Einfluss des Peroxid- und des Coaktivator-Typs auf den Propylen-Gehalt

Zuerst soll der Einfluss des Peroxid- sowie des Coaktivator-Typs auf den PP-Gehalt untersucht werden. Dafür wurden Vulkanisate mit unterschiedlichen Peroxid-Gehalten sowie mit konstanter Peroxid- und Coaktivator-Konzentration (Peroxid2_Coaktivator2) hergestellt. Die Ergebnisse der Rheometer- (A) und Quellungsgradmessung (B) sind in Abb. 38 dargestellt. Beide Messmethoden zeigen dieselben Verläufe der Vernetzungsdichten für die jeweiligen Systeme und bestätigen die erhaltenen Ergebnisse, wobei der Quellungsgrad geringere Unterschiede in den maximalen Werten zwischen den EPM-Typen aufweist. Erklären lässt sich dieses Verhalten durch die unterschiedlichen Messmethoden. Im Rheometer werden Drehmomente, also die Veränderung des Verformungswiderstandes der Probe (physikalische Eigenschaften), gemessen, während bei der Quellung die chemische Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der Polymermatrix (Polaritäten der Substanzen) untersucht wird.

Mit steigendem PP-Gehalt sinkt der Wert für die Drehmomentdifferenzen und der Quellungsgrad steigt an. Dies liegt an der leichten Bildung des Polymerradikals am tertiären Kohlenstoffatom der Propylen-Gruppe. An dieser Position werden bevorzugt H-Abstraktionen aufgrund der geringen H-Bindungsenergie durchgeführt. Die Stabilität des Radikals gerade bei hohen Vulkanisationstemperaturen ist gering, weshalb das Gleichgewicht hin zu Reaktionen verschoben wird, die nicht zur Vernetzung beitragen wie z. B. Rekombinationen, Disproportionierung oder auch die bei Polypropylen stark vorkommende β -Spaltung [24], [31], [42]. Je höher also der Ethylen-Gehalt, desto geringer treten Kettenspaltungsreaktionen auf. Mit steigender Peroxid-Konzentration steigt auch die Vernetzungsdichte an. Die Vernetzungsdichte der höchsten Peroxid-Konzentration der DCP6-Probe ist für beide EPM-Typen größer als für das bifunktionelle Peroxid DHBP. Die Ergebnisse zeigen, dass der Vernetzungsgrad von DHBP4 auf DHBP6 nur geringfügig ansteigt. Dies verdeutlicht die Abbauprozesse bei höherem PP-Gehalt. Da DHBP eine höhere Konzentration an Radikalen bildet, werden mehr Polymerradikale

gebildet, die die Wahrscheinlichkeit der β -Spaltung erhöhen und so zur Reduzierung der Vernetzungsdichte beitragen.

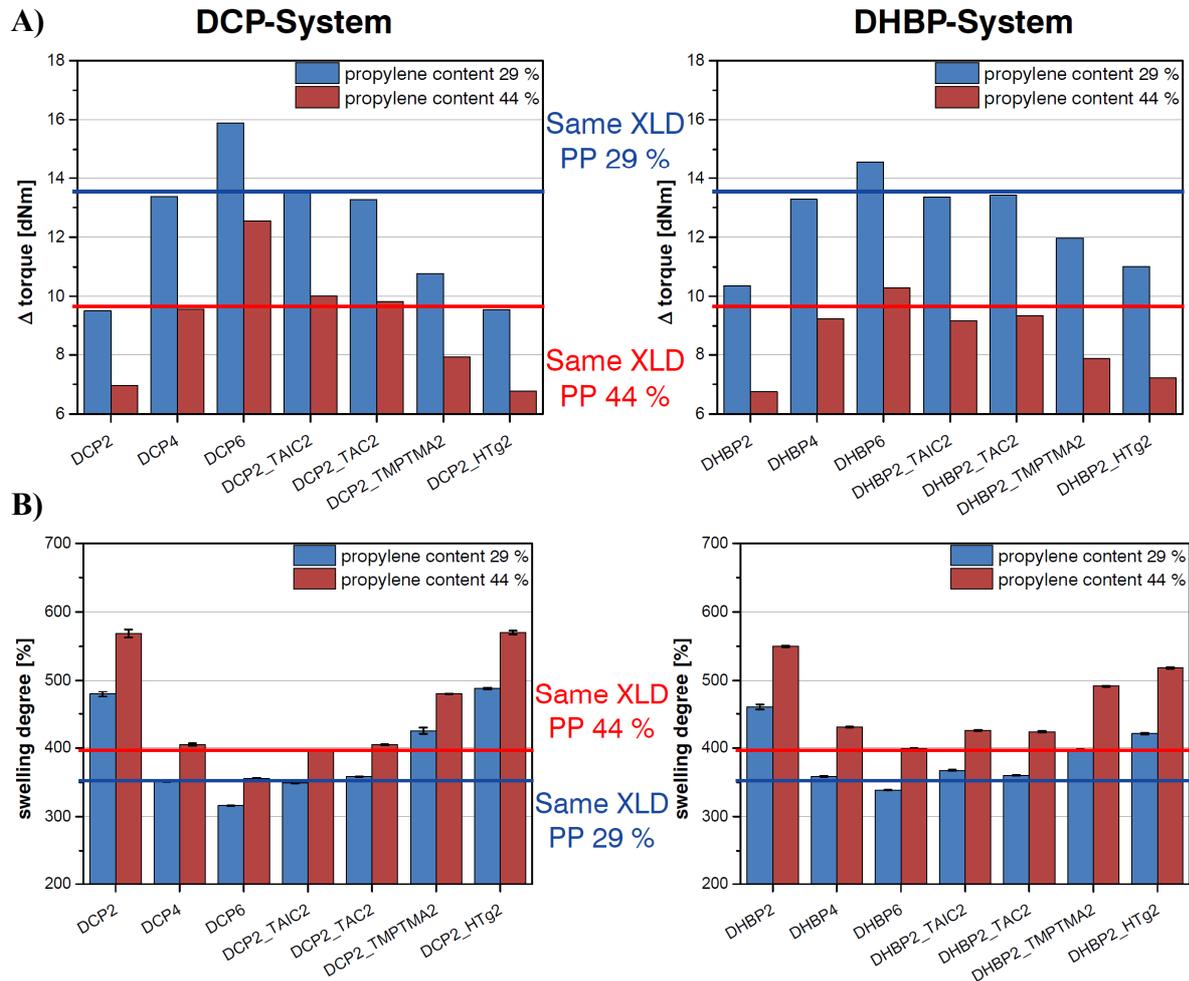


Abb. 38: Ergebnisse der Rheometer- (A) und Quellungsmessungen (B) in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Peroxid-/ Coaktivator-Systemen für die EPM-Typen mit 29 % und 44 % PP-Gehalt.

Weiterhin ist ein Anstieg der Vernetzungsdichte der EPM-Vulkanisate mit geringem PP-Gehalt von 29 % bei Verwendung von TMPTMA und HTg mit DHBP zu verzeichnen. Bei Einsatz des monofunktionellen Peroxides sind die Vernetzungsdichten der letztgenannten Systeme geringer. Das bedeutet, dass der Vernetzungsmechanismus mit Coaktivatoren von der Funktionalität der Peroxide und der gebildeten Radikalspezies abhängen, welche wiederum ein unterschiedliches Verhältnis von H-Abstraktion- zu Additionsreaktionen eingehen können [24].

Bei Betrachtung der Ergebnisse des Zugversuches in Abb. 39 fällt auf, dass die Reißfestigkeiten des EPM mit geringem PP-Gehalt weitaus größer im Vergleich zum EPM mit 44 % PP-Gehalt sind. Dies gilt für beide Peroxid-Systeme. Aufgrund der erwähnten semi-Kristallinität des EPM mit hohem Ethylen-Gehalt werden thermisch reversible physikalische Netzstellen (kleine kristalline Ethylen-Blöcke) ausgebildet, die diesen Verstärkungseffekt verursachen. [1], [2] Obwohl die Vernetzungsdichten der Systeme TMPTMA und HTg mit DHBP größer als mit DCP sind, kann eine geringere Reißfestigkeit der Systeme mit DHBP gegenüber mit DCP beobachtet werden. Somit liegen vermutlich die Vernetzungsgrade der Systeme mit DCP im Maximum des

Verlaufs der Reißfestigkeit in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte, während sich die Proben vernetzt mit DHBP bereits auf dem sinkenden Zweig dieses Kurvenverlaufs befinden. Die Reißdehnung sinkt ebenfalls mit steigender Vernetzungsdichte und weist kleinere Dehnungen der DHBP-Systeme auf. Die dazugehörigen Zug-Dehnungskurven sind im Anhang 8.1, Abb. 132 dargestellt.

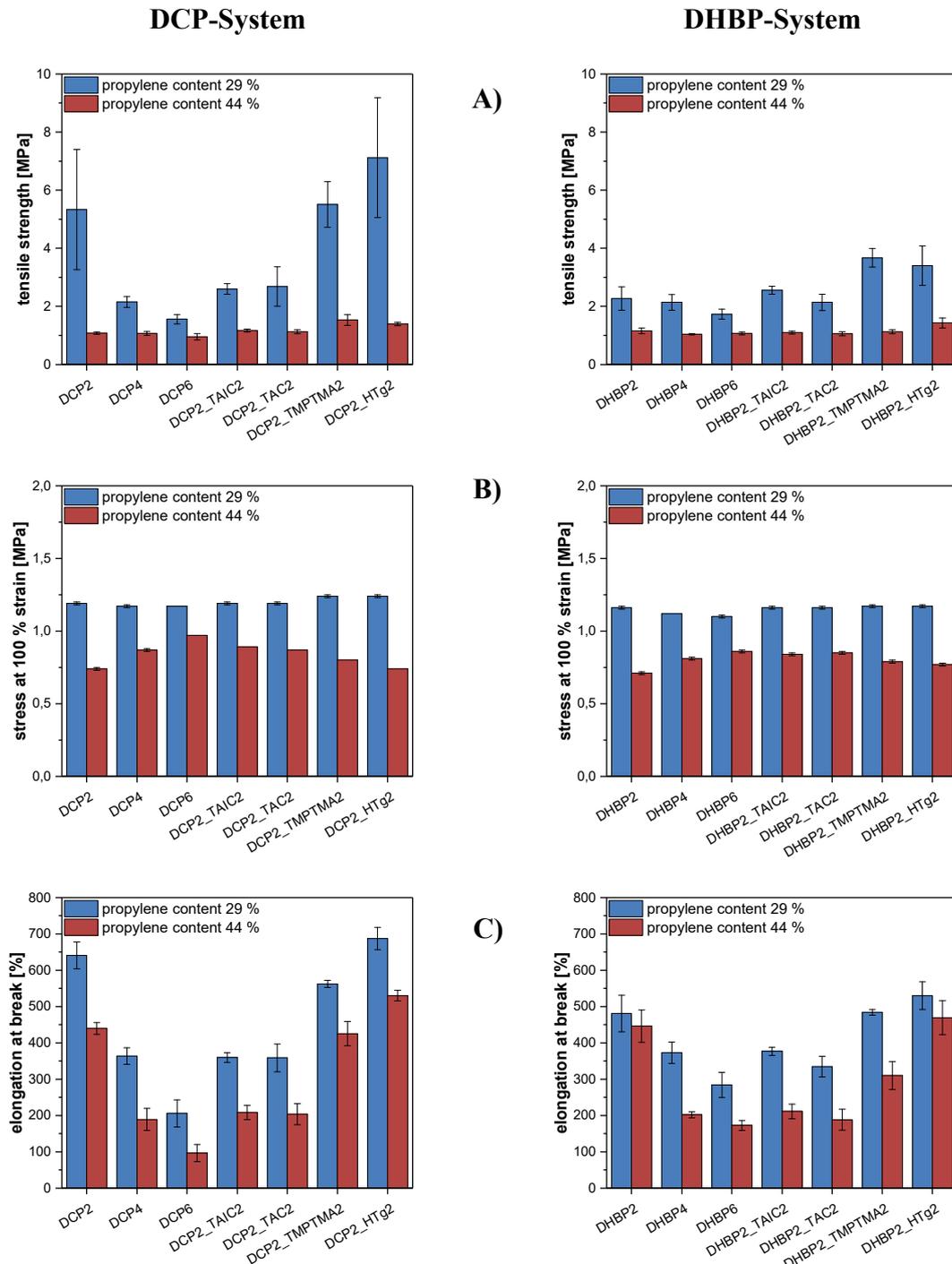


Abb. 39: Vergleich der Ergebnisse der Zugversuche für die EPM-Typen mit 29 % und 44 % PP-Gehalt in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Peroxid-/ Coaktivator-Systemen: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 100 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Beim Vergleich der Systeme mit gleichem Vernetzungsgrad (DCP4 = DCP2_TA(I)C2) sind die Reißfestigkeiten der Proben mit den Coaktivatoren TAIC und TAC minimal erhöht bei

gleich guter Reißdehnung, welches den positiven Coaktivator-Effekt bestätigt. Die Spannungen bei 100 % Dehnung weisen keine Auffälligkeiten auf. Sie liegen alle auf einem ähnlichen Spannungsniveau.

Bei den erhaltenen Ergebnissen konnte der Zusammenhang zwischen dem Peroxid-Typ und dem unterschiedlichen PP-Gehalt und deren Einfluss auf die Vernetzung von EPM nachgewiesen werden. Je höher der PP-Gehalt und die Funktionalität des Peroxides ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit der β -Spaltungen in der Polymerkette, was zu einem Sinken der Vernetzungsdichte führt. Weiterhin kann die Vernetzungsdichte durch das Verwenden von Coaktivatoren erhöht werden. Diese können zu einem höheren Anteil mit den Polymerradikalen zu aktiven Vernetzungsstellen reagieren, bevor Reaktionen, die nicht zur Vernetzung beitragen, ablaufen können. Belegt wird dieses Verhalten ebenfalls durch die nachfolgenden Untersuchungen in Abhängigkeit der Coaktivator-Konzentration.

4.3.2. Einfluss der Coaktivator-Konzentration auf den Propylen-Gehalt

Der Abb. 40 können die Drehmomentdifferenzen und Quellungsgrade in Abhängigkeit der Änderung der Coaktivator-Konzentration und deren Auswirkung auf den PP-Gehalt des EPM entnommen werden. Durch den Einsatz einer hohen Coaktivator-Konzentration (Peroxid2_Coaktivator6) steigt wie erwartet die Vernetzungsdichte für alle Systeme beider EPM-Typen an. Die Proben mit TAIC6 und TAC6 erreichen eine ähnliche Vernetzungsdichte wie das reine Peroxid-System mit 6 phr DCP, bei Einsatz einer geringeren Peroxid-Konzentration von 2 phr. Folglich müssen durch die Verwendung von Coaktivatoren zusätzliche Vernetzungsstellen geschaffen werden.

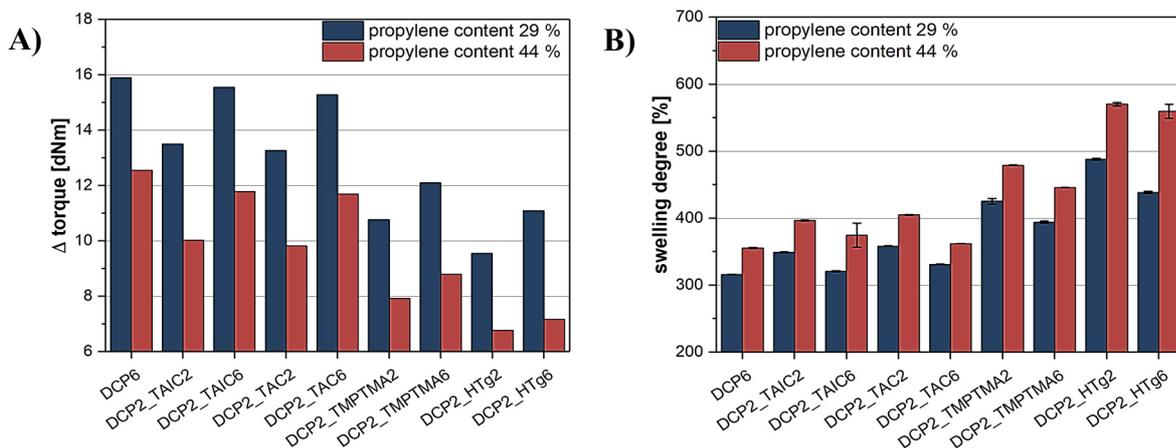


Abb. 40: Vergleich der Drehmomentdifferenzen (A) und des Quellungsgrades (B) der Peroxid-/ Coaktivator-Systeme in Abhängigkeit von der Coaktivator-Konzentration für den EPM-Typ mit 29 % und 44 % PP-Gehalt.

Bei Einsatz einer höheren Konzentration des Coaktivators HTg steigt die Vernetzungsdichte im EPM mit 29 % PP-Gehalt stärker an als mit 44 % PP-Gehalt. Die Drehmomentdifferenzen zeigen dabei einen größeren Unterschied im Vergleich zu den Ergebnissen der Gleichgewichtsquellung, was auf den Einfluss der Silica-Partikel zurückgeführt werden kann.

In Abb. 41 sind die Reißfestigkeit-, Spannungs- und Dehnungswerte der untersuchten Vulkanisate in Abhängigkeit der Coaktivator-Systeme dargestellt. Die dazugehörigen Zug-Dehnungskurven sind im Anhang 8.1, Abb. 133 zu finden.

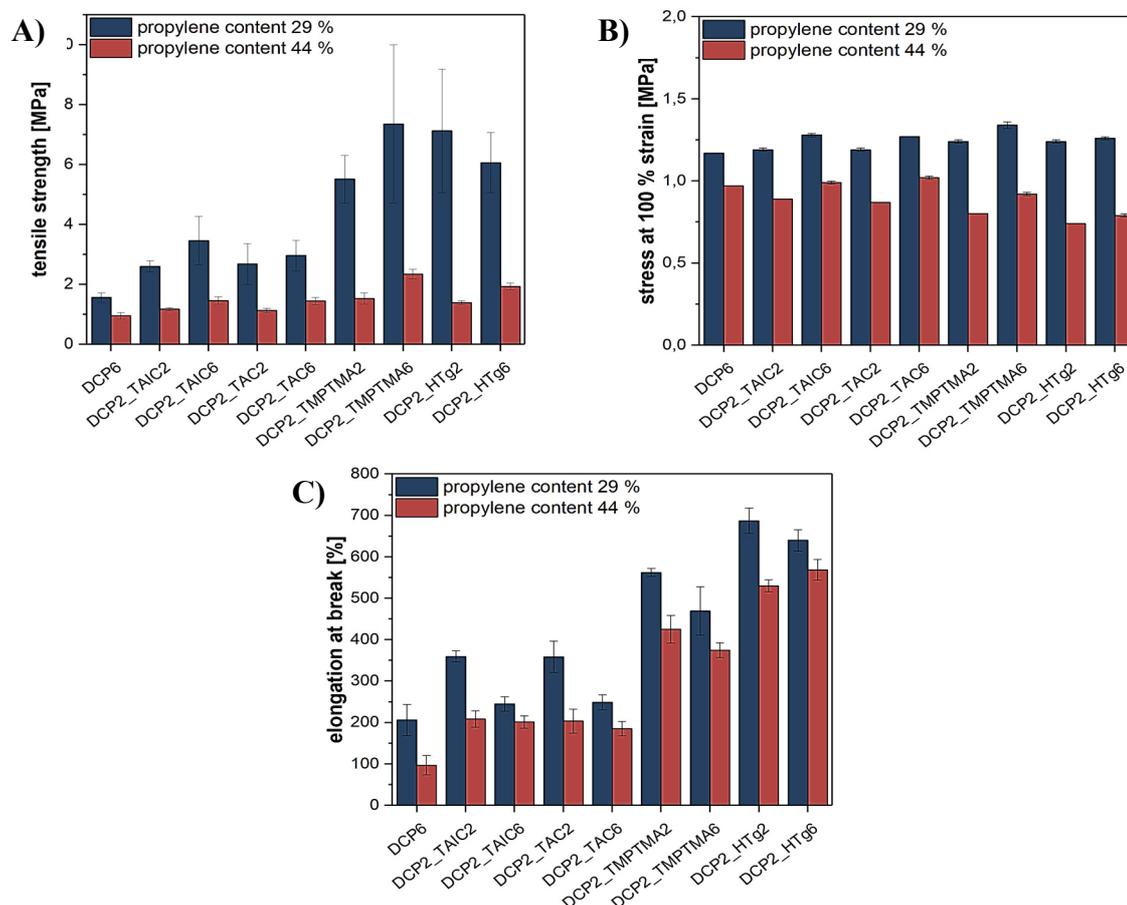


Abb. 41: Ergebnisse aus den Zugversuchen der EPM-Typen 29 % und 44 % PP-Gehalt in Abhängigkeit der Coaktivator-Konzentration: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 100 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Steigerung der Coaktivator-Konzentration (Steigerung der Vernetzungsdichte), die Reißfestigkeiten zu und die Reißdehnungen abnehmen. Auch die Spannungen bei 100 % Dehnung weisen höhere Werte für beide EPM-Typen auf. Im Vergleich mit den Werten der DCP6-Probe, welche den ähnlichen Vernetzungsgrad wie DCP2_TA(IC)6 aufweisen, können höhere Reißfestigkeits-, Reißdehnungs- und Spannungswerte bei 100 % Dehnung für die Coaktivatoren TAIC und TAC beobachtet werden.

Zusammenfassend konnte der positive Effekt der Vernetzungsdichtesteigerung sowie der verbesserten physikalischen Eigenschaften durch Erhöhung der Coaktivator-Konzentration in beiden EPM-Typen nachgewiesen werden. Durch einen größeren Coaktivator-Gehalt können mehr aktive Vernetzungsstellen gebildet werden. Dies wird durch die deutliche Steigerung der Reißfestigkeits- und Reißdehnungswerte der mit hoher Coaktivator-Konzentration vernetzten Probe DCP2_TA(IC)6 bestätigt. Denn im Vergleich mit den Werten des DCP6-Vulkanisats, welches die gleiche Vernetzungsdichte aufweist, liegen die Reißfestigkeiten und Reißdehnungen unterhalb der Werte der Coaktivatoren. Demzufolge muss die β -Spaltung der PP-Gruppen bei Einsatz von Coaktivatoren abnehmen.

4.4. ENB-EPDM

Aufgrund der Produktionseinstellung von VNB-EPDM konnten keine weiteren Analysen durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde der VNB durch den ENB-EPDM, der fast gleiche Eigenschaften aufweist (vgl. Kap. 3.1.1), ausgetauscht. Der Einfluss der Ter-Monomer-Komponente auf die Vernetzungseigenschaften von EPDM in Abhängigkeit verschiedener Peroxid-/ Coaktivator-Systeme wurde in Kapitel 4.2 behandelt. An dieser Stelle soll anhand der dort verwendeten gegensätzlichen Konzentrationsreihe untersucht werden, wie sich der Einfluss der Radikalspezies auf die Vernetzung mit Coaktivatoren im ENB-EPDM verhält. Dazu wird das monofunktionelle Peroxid DCP und das trifunktionelle Peroxid TTTP eingesetzt. Weiterhin wird ein Vergleich zwischen den Coaktivatoren HT und TAIC mit gleichem Doppelbindungsgehalt angestellt, um den Einfluss der Coaktivator-Struktur auf die Struktur der ausgebildeten Netzbögen zu untersuchen. Gleichzeitig wird der Einfluss der Silica-Partikel, die als Trägerstoff für die DL-Varianten (DryLiquid) der Coaktivatoren eingesetzt werden, auf die Vernetzungs- und Materialeigenschaften charakterisiert. Im Anschluss an diese Analysen werden angesichts der bisher erzielten Ergebnisse zwei neue Peroxid-/ Coaktivator-Systeme eingeführt, die die Konzentration einer Vernetzungskomponente (Peroxid oder Coaktivator) variieren, während die Andere konstant gehalten wird.

4.4.1. Einfluss der Radikalspezies auf die Vernetzungseigenschaften

Für die Untersuchung des Einflusses der Radikalspezies auf die Vernetzungs- und Materialeigenschaften wurden gegensätzliche Konzentrationsreihen – wie schon beim VNB-EPDM angewendet – mit DCP und TTTP hergestellt. Die eingesetzten Konzentrationen in mmol sowie phr sind für das ENB-EPDM-DCP-System im Anhang 8.1, Tab. 52 und für das TTTP-System in Tab. 53 zu finden. Bei der homolytischen Spaltung des letztgenannten Peroxides entstehen neben Methyl-Radikalen, auch Ethyl-Radikale, deren Energie zu gering ist um Protonen in der CH_2 -Polymerkette abzuspalten. Wie wir bereits beim VNB-EPDM (Kap. 4.2) belegen konnten, können die Ethyl-Radikale Protonen abstrahieren, genauer mit dem Proton am α -ständigen Kohlenstoffatom zu einer Doppelbindung reagieren. Die Fähigkeit der Radikale Protonen zu abstrahieren steigt dabei in der Reihe Ethyl < Methyl < R-O an (s. Kap. 2.2.2 und [24]). Dieses Verhalten will man sich zunutze machen, in dem Coaktivatoren im System einsetzt werden, um gezielt durch ihre Reaktion mit den Ethyl-Radikalen die Vernetzungsdichte zu erhöhen.

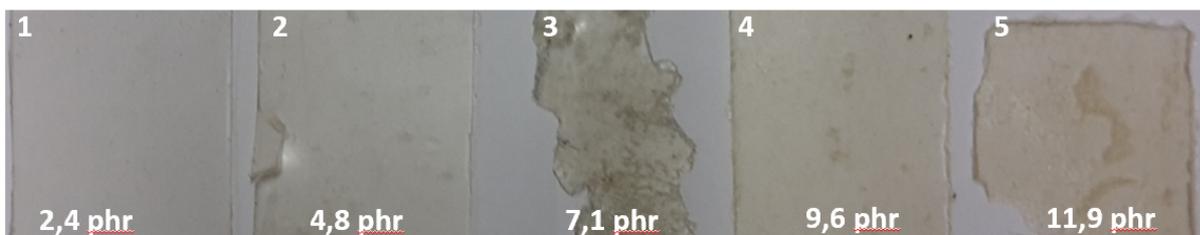


Abb. 42: Bilder der 2 mm Vulkanisatplatten des ENB-EPDM vernetzt bei einer Temperatur von 190 °C mit unterschiedlichen Konzentrationen an TTTP in phr.

Durch den Einsatz von Coaktivatoren können auf jeden Fall neben Reaktionen unterdrückt werden wie an den Bildern in Abb. 42 der Vulkanisat-Platten mit reinem TTTP zu sehen ist. Es bilden sich Blasen ab einer Konzentration von 2,4 phr TTTP aus. Zusätzlich konnte eine gewisse Klebrigkeit der Proben festgestellt werden. Diese Eigenschaften sind nicht mehr bei Einsatz von Coaktivatoren zu beobachten. Nur bei hohen TTTP-Gehalten lassen sich kleine Bläschen identifizieren, weshalb an entsprechenden Probekörpern keine Zugversuche durchgeführt werden konnten.

Die Ergebnisse der Rheometermessung, die in Abb. 43 dargestellt sind, bestätigen die zuvor aufgestellte Theorie der möglichen Reaktionen der Ethyl-Radikale. Wie deutlich zu erkennen ist, können durch Einsatz von Coaktivatoren wie TAIC und TAC die Vernetzungsdichten um fast 40 % gesteigert werden. Bei Verwendung von TMPTMA und HTg weisen die Drehmomentdifferenzen geringere Werte auf. Da TA(IC) resonanzstabilisierte interne Radikale durch Abstraktion des Protons am α -ständigen Kohlenstoffatom der Allyl-Gruppe bilden können und in der Lage sind H-Abstraktions- und Additionsreaktionen einzugehen, ist eine Steigerung der Vernetzungsdichte möglich.

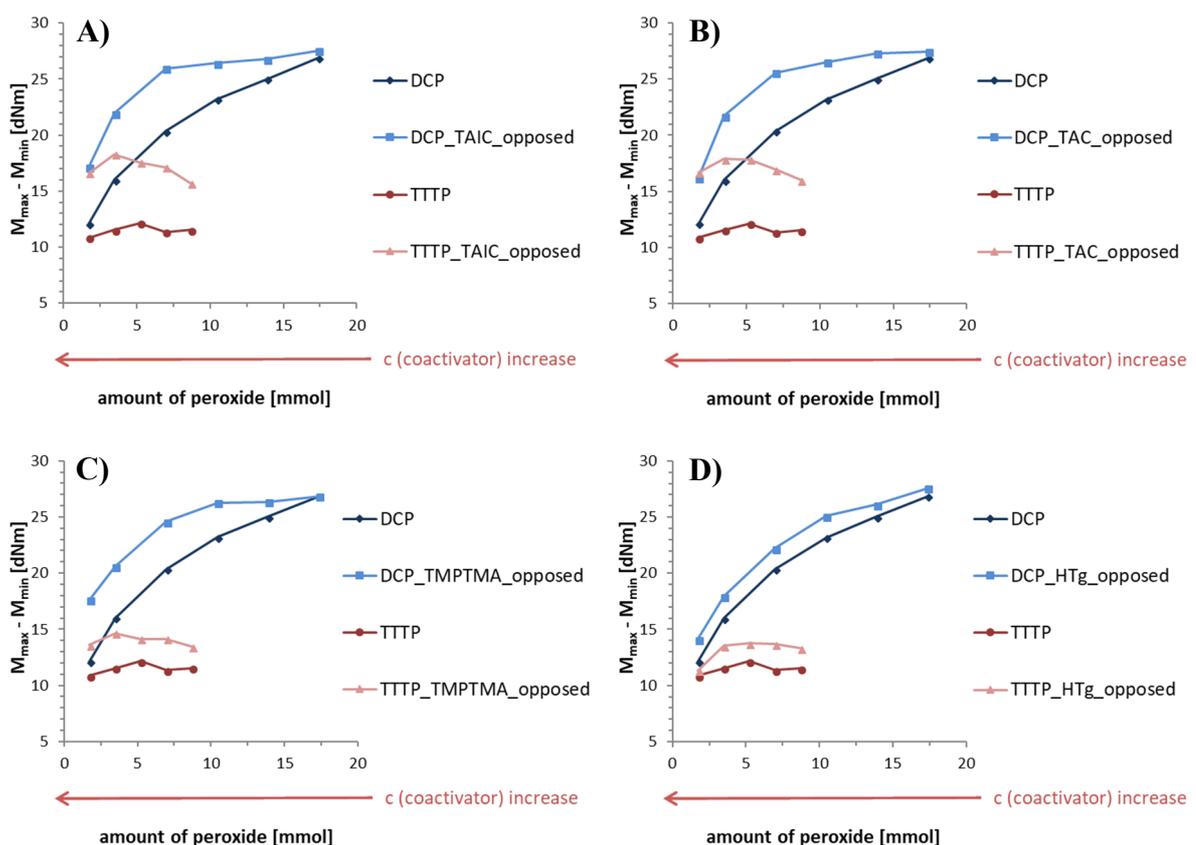


Abb. 43: Darstellung der Drehmomentdifferenzen des ENB-EPDM-Systems in Abhängigkeit des Peroxid-Typs und der Konzentration von DCP und TTTP für die Coaktivatoren TAIC (A), TAC (B), TMPTMA (C) und HTg (D).

Ebenfalls ist zu beobachten, dass ab einer TTTP-Konzentration von 3,5 mmol (4,8 phr) keine weitere Steigerung der Vernetzungsdichte erfolgt. Bei den Coaktivatoren TAIC, TAC und TMPTMA ist ein Sinken der Drehmomentdifferenzen zu verzeichnen. Im Vergleich mit dem monofunktionellen Peroxid, das Methyl- und Oxi-Radikale erzeugt (s. Angaben: AkzoNobel;

Zerfallsmechanismus von DCP, Abb. 8, Kap. 2.2.1), werden in diesen Systemen höhere Vernetzungsdichten beobachtet. Erklären lässt sich das Absinken der Vernetzungsdichten bei höheren Konzentrationen an TTTP durch so genannte „back biting“-Prozesse, die wiederum Reaktionen eingehen können, die nicht zur Vernetzung bzw. sogar zum Abbau beitragen. Die Quellungsgrade sowie die T_2 -Relaxationszeiten im Vergleich mit dem ENB-EPDM-DCP-System sind im Anhang 8.1, Abb. 134, dargestellt. Diese bestätigen die Ergebnisse und zeigen gleiche Kurvenverläufe für die Vernetzungsdichte auf.

Die Ergebnisse der physikalischen Charakterisierung der Vulkanisate mittels Zugversuche sind in Abb. 44 dargestellt. In diesen spiegeln sich die ermittelten Vernetzungsdichten wieder. Das TTTP-System weist geringere Reißfestigkeiten als das DCP-System auf. Ebenfalls sind die Spannungen bei 20 % Dehnung für die Vulkanisate mit TTTP kleiner als mit DCP (Vernetzungsdichte: TTTP < DCP). Darüber hinaus zeigen die Spannungswerte für das TTTP-System keine Unterschiede zwischen den Coaktivatoren. Proben mit HTg und TMPTMA zeigen in beiden Peroxid-Systemen die größten Reißdehnungswerte, da diese die niedrigsten Vernetzungsdichten im Vergleich zu TAIC und TAC aufweisen.

Auch wenn eine Steigerung der Vernetzungsdichten bei Verwendung von Coaktivatoren mit TTTP erzielt werden konnte, liegen diese weiterhin unterhalb derer mit DCP und DHBP. Aus diesen Gründen wurden weitere Analysen mit TTTP eingestellt. Der Einfluss der Radikalspezies auf die Vernetzungsdichte in Abhängigkeit des Coaktivator-Typs und der Konzentration konnte mit Hilfe des TTTP nachgewiesen werden. Coaktivatoren wie TAIC und TAC, die Wasserstoffabstraktions- sowie Additionsreaktionen eingehen können, bilden stabilere, resonanzstabilisierte Radikale aus, die für weitere Vernetzungsreaktionen zur Verfügung stehen. Hingegen die Systeme mit TMPTMA, welches eher in Addition als in Abstraktion reagiert, weisen geringere Vernetzungsgrade auf. Darüber hinaus verhindern die Coaktivatoren teilweise Nebenreaktionen der Peroxide, welches anhand der geringeren bis gar keine Bildung von Bläschen in den Elastomerplatten beobachtet werden konnte. Folglich nehmen sie Einfluss auf den Vernetzungsmechanismus sowie die entstehenden Nebenprodukte.

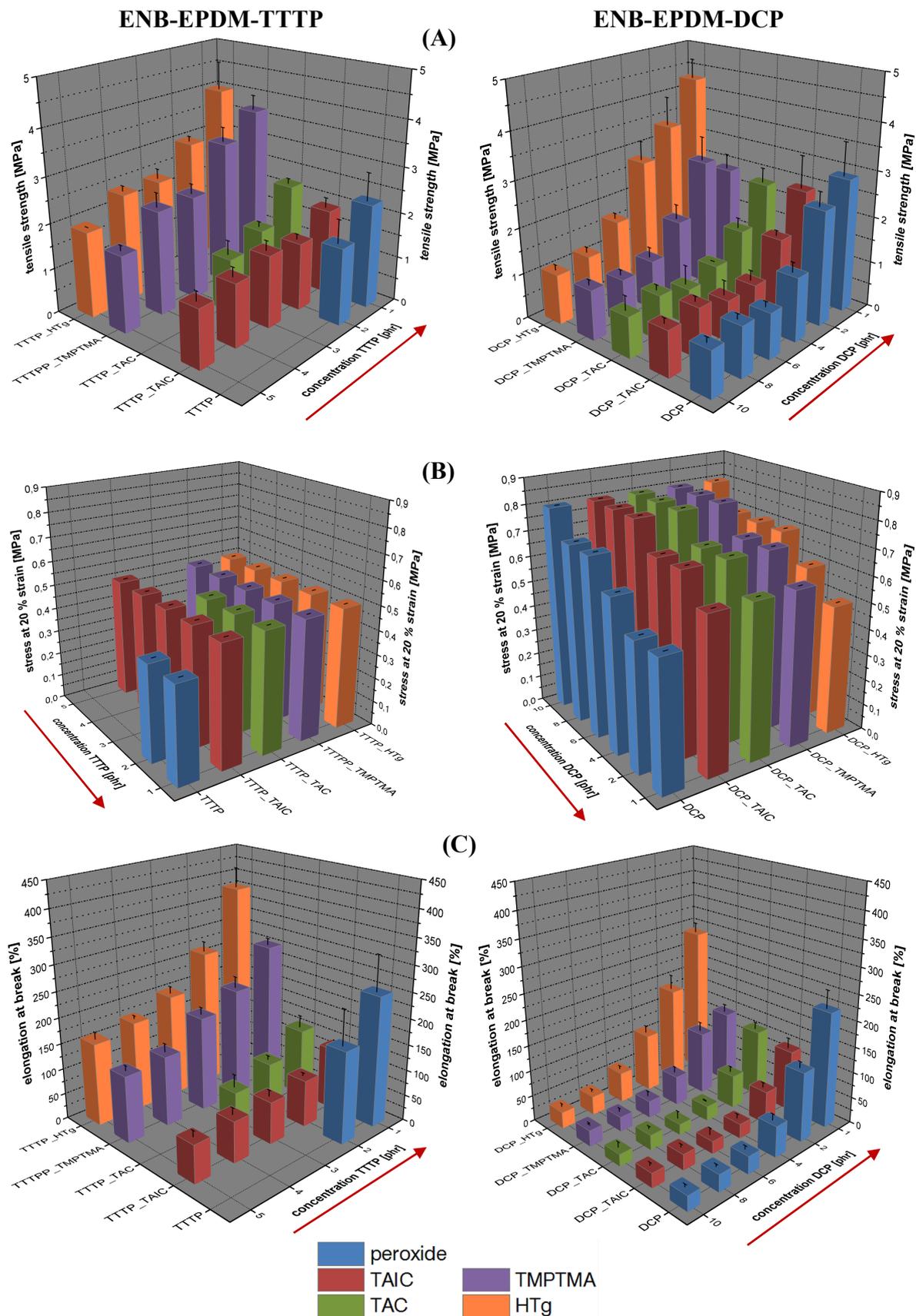


Abb. 44: Vergleich der Ergebnisse der Zugversuche für die gegensätzliche Konzentrationsreihe des ENB-EPDM-Systems in Abhängigkeit von der DCP- und TTTP-Konzentration (roter Pfeil: ansteigende Co-aktivator-Konzentration): A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 20 % Dehnung und C) Reißdehnung. (Eingesetzte Konzentrationen können dem Anhang 8.1, Tab. 52 und Tab. 53 entnommen werden.)

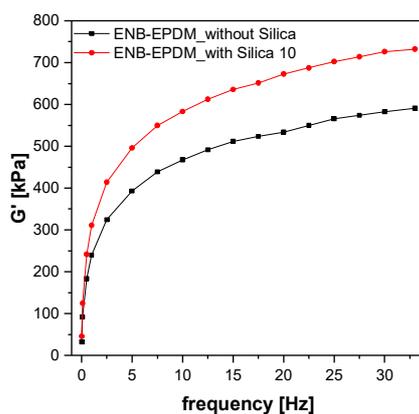
4.4.2. Einfluss von geträgerten Coaktivatoren

Um den Einfluss von geträgerten Coaktivatoren sowie den der reinen Silica-Partikel auf die Vernetzung und die Materialeigenschaften zu untersuchen, wurden ausgewählte Mischungen mit DCP, TAIC und HT hergestellt. Der Doppelbindungsgehalt des TAIC wurde dabei dem HT angeglichen, so dass hier zusätzlich ein Vergleich der unterschiedlichen Netzbögen-Struktur durch den Einsatz zweier unterschiedlich aufgebauter Coaktivatoren untersucht werden kann. Die Konzentrationen sind in Tab. 24 zusammengefasst.

Tab. 24: Eingesetzte Konzentrationen von DCP und HT bezogen auf 100 phr ENB-EPDM. Konzentration des TAIC wurde so angeglichen, dass es dem Doppelbindungsgehalt von HT entspricht.

| Peroxid/ Coaktivator | 1/10 | 4/6 |
|-----------------------|------|------|
| n (DCP) / mmol | 1,70 | 7,00 |
| m (DCP) / g | 0,47 | 1,90 |
| m (HTg, DL) / g | 6,72 | 4,04 |
| m (HT, rein) / g | 4,70 | 2,83 |
| m (Silica von HT) / g | 2,02 | 1,21 |
| Füllstoffgehalt / % | 4,30 | 2,60 |

Als erstes wurden unvulkanisierte ENB-EPDM-Mischungen mit und ohne dem reinem Silica-Trägerstoff hergestellt. Beide Mischungen durchliefen den gleichen Mischprozess. Anschließend wurden sie mittels Rubber Process Analyzer (RPA) untersucht. Die Parameter der Messung sowie die Ergebnisse sind in Abb. 45 dargestellt. Aufgezeichnet wurde der Speichermodul G' in Abhängigkeit von der Frequenz. Wie dem Graphen entnommen werden kann, steigt der Speichermodul der Mischung gefüllt mit 4,3 % Silica, die in 10 phr geträgertem Coaktivator enthalten sind, an. Das bedeutet die Steifigkeit des Systems wird durch die Silica-Partikel erhöht. Dies ist auch weiter unten an den Ergebnissen der Zugversuche zu beobachten.



RPA-Parameter:

- Frequenz: 0,05 - 33 Hz
- Temperatur: 100 °C
- Amplitude: 0,5 °

Abb. 45: Vergleich der Frequenzabhängigkeit des Speichermodules G' für nicht gefüllte und mit 4,3 % Silica gefüllte ENB-EPDM-Mischungen.

Anhand der Ergebnisse der Rheometer- (A), Quellungs- (B) und NMR-Analyse (C), dargestellt in Abb. 46, kann der Verstärkungseffekt der Silica-Partikel nachgewiesen werden. Proben die gefüllt sind, weisen höhere Drehmomentdifferenzen auf. Nur die HT-Proben zeigen die gleichen Werte für Einsatz von geträgerten oder nicht geträgerten Material. Im Vergleich mit den

Ergebnissen der Gleichgewichtsquellung ist ein höherer Vernetzungsgrad (kleinerer Quellungsgrad) zu beobachten. Aufgrund der schlechten Dispergierung des reinen HT in der Polymermatrix (Schmiereffekt im Innenmischer) liegen vermutlich größere Domänen vor, so dass sich eine geringere Anzahl an Vernetzungsstellen ausgebildet hat. Hingegen weisen die geträgerten HT-Systeme größere Vernetzungsdichten auf. Die T_2 -Relaxationszeiten bestätigen ebenfalls dieses Ergebnis. Durch die Trägerung des Coaktivators HT ist eine verbesserte Dispergierung möglich, welches sich positiv auf die Vernetzungsdichte auswirkt.

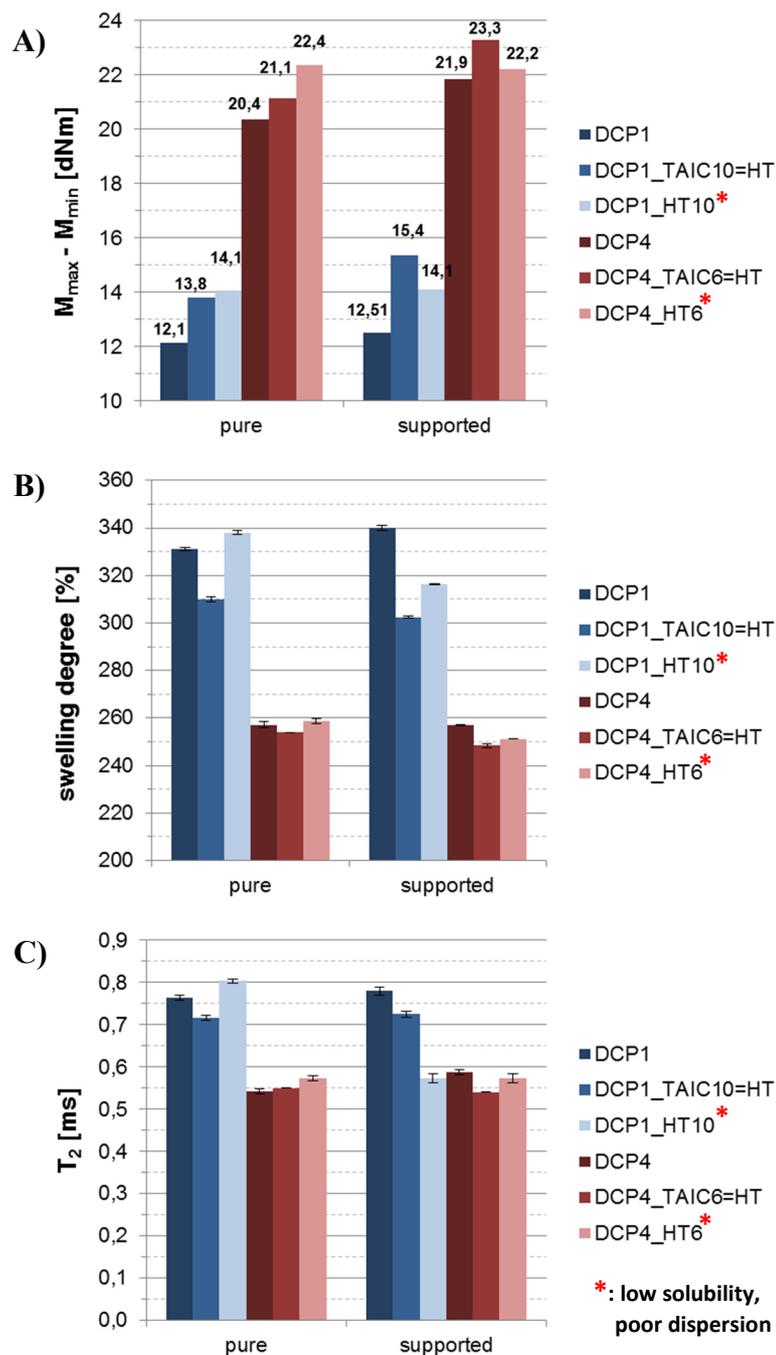


Abb. 46: Vergleich der Ergebnisse der Rheometer- (A), Quellungs- (B) und NMR-Analyse zwischen geträgerten und nicht geträgerten Coaktivatoren TAIC und HT des ENB-EPDM-DCP-Systems.

Die reinen Peroxid-Systeme (DCP1 und DCP4) weisen in den Drehmomentdifferenzen größere Werte auf, was für eine höhere Vernetzung sprechen würde. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Quellungsgrad- und NMR-Analyse zeigt sich, dass diese aber geringer vernetzt sind. Somit ist die Steigerung der Drehmomente auf den Verstärkungseffekt der Silica-Partikel zurück zu führen. Die durch homolytische Spaltung entstehenden Radikale werden mit der Oberfläche der Silica-Partikel reagieren. Folglich werden Radikale verbraucht, die nicht mehr zur Vernetzung beitragen. Geträgertes TAIC weist ebenfalls erhöhte Drehmomente im Vergleich zur Verwendung von reinem TAIC auf. Der Quellungsgrad sowie die T_2 -Zeiten der TAIC-Systeme zeigen gleiche Werte an. Hier ist ebenfalls der Verstärkungseffekt durch die Silica-Partikel zu erkennen.

Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass die Vernetzungseffizienz von TAIC größer als von HT ist. Die Vernetzungsdichten bei selben Doppelbindungsgehalt sind für das TAIC größer. Da das TAIC zu intra- und intermolekularen Cyclisierungsreaktionen neigt, erklärt dies die höhere Vernetzungsdichte, weil mehr Vernetzungsstellen ausgebildet werden. Die Systeme DCP4_TAIC6 und DCP4_HT6 weisen bei Einsatz der geträgerten Variante den gleichen Vernetzungsgrad auf. Dies wird deutlich anhand der sehr ähnlichen T_2 -Zeiten und dem gleichen Quellungsgrad. Im Vergleich mit den Ergebnissen aus den Zugversuchen, die in Abb. 47 zusammengefasst sind, weisen die gleich vernetzten Systeme gleiche Spannungen bei 20 % Dehnung auf. Interessant sind die erhöhten Werte für die Reißfestigkeit und die Reißdehnung für die Probe „DCP4_HT6-supported“ gegenüber der gleichvernetzten Probe mit TAIC. Zurück geführt werden kann dieses Verhalten auf die Struktur der Netzwerkbögen. Diese müssen mit dem HT-Coaktivator, der eine langkettige und höher molekulare Struktur aufweist, länger sein, was den Einfluss der Coaktivator-Struktur auf die Struktur der ausgebildeten Netzwerkbögen somit beweist.

Die erhaltenen Ergebnisse der erhöhten Reißfestigkeit, Spannung bei 20 % Dehnung und Reißdehnung beweisen den Einfluss der Silica-Partikel auf die physikalischen Materialeigenschaften. Dieser Verstärkungseffekt ist auf die größere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung zurück zu führen, welche in der einschlägigen Literatur beschrieben ist [1]. Aus diesem Grund wurde, wenn möglich, auf den Einsatz von geträgerten Coaktivatoren verzichtet, um den reinen Einfluss der durch Coaktivatoren ausgebildeten Netzwerkstrukturen auf die Materialeigenschaften zu identifizieren und zu charakterisieren.

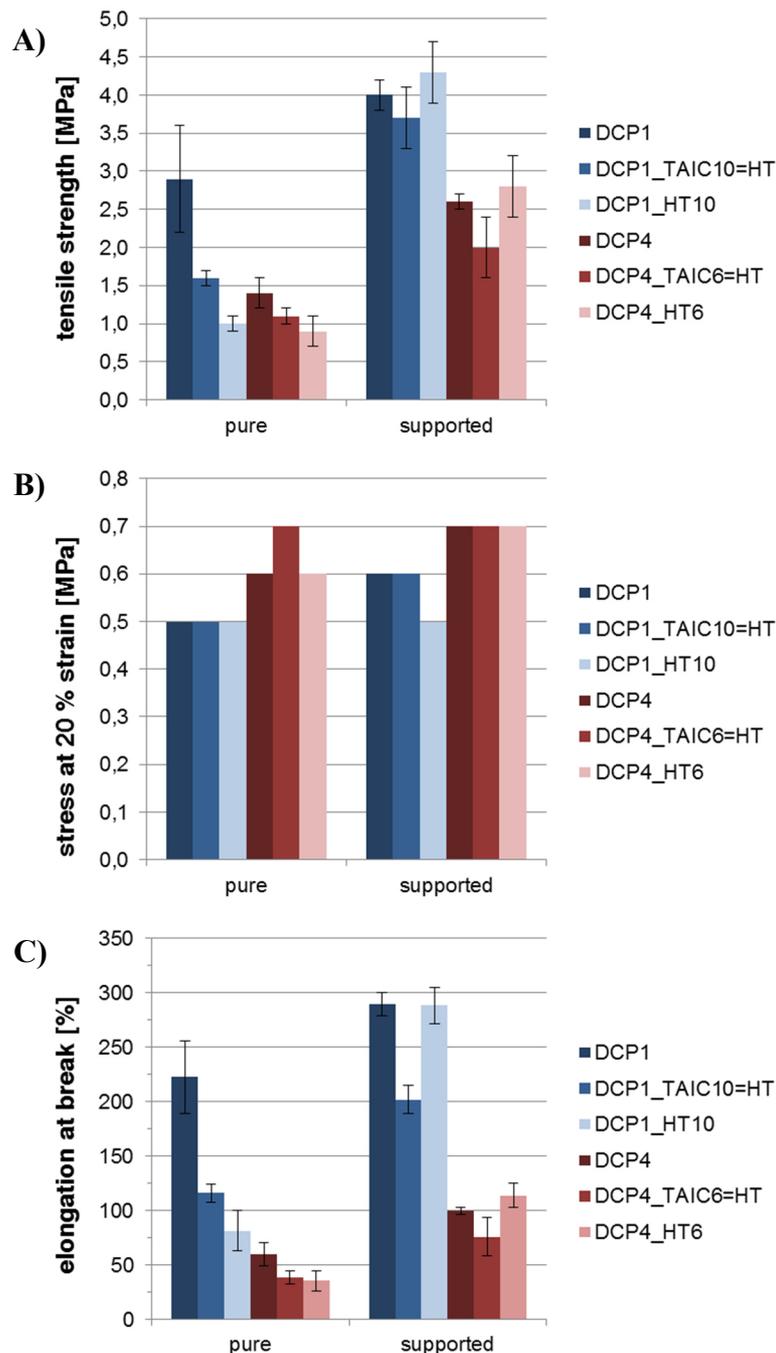


Abb. 47: Vergleich der Reißfestigkeit (A), der Spannung bei 20 % Dehnung (B) und der Reißdehnung (C) von ENB-EPDM-Vulkanisaten vernetzt mit DCP sowie geträgerten und nicht geträgerten Coaktivatoren TAIC und HT.

4.4.3. System 1: konstanter Peroxid- und variabler Coaktivator-Gehalt

Angesichts der bisher erzielten Ergebnisse werden an dieser Stelle zwei neue Peroxid-/ Coaktivator-Systeme vorgestellt, die die Konzentration einer Vernetzungskomponente (Peroxid oder Coaktivator) variieren, während die Andere konstant gehalten wird. Als erstes wird die Auswertung des Systems 1 mit konstantem Peroxid und variablen Coaktivator-Gehalt diskutiert. Die eingesetzten Stoffmengen in mmol sowie die Anteile in phr sind im Anhang 8.1, in Tab. 54 (DCP-System) und Tab. 55 (DHBP-System), aufgeführt. In der Abb. 48 ist der Vergleich der Ergebnisse aus der Rheometer- (A), Quellungs- (B) und NMR-Analyse (C) der

unterschiedlichen Peroxid-Typen in Abhängigkeit der Coaktivator-Konzentration des ENB-EPDM-Systems 1 dargestellt.

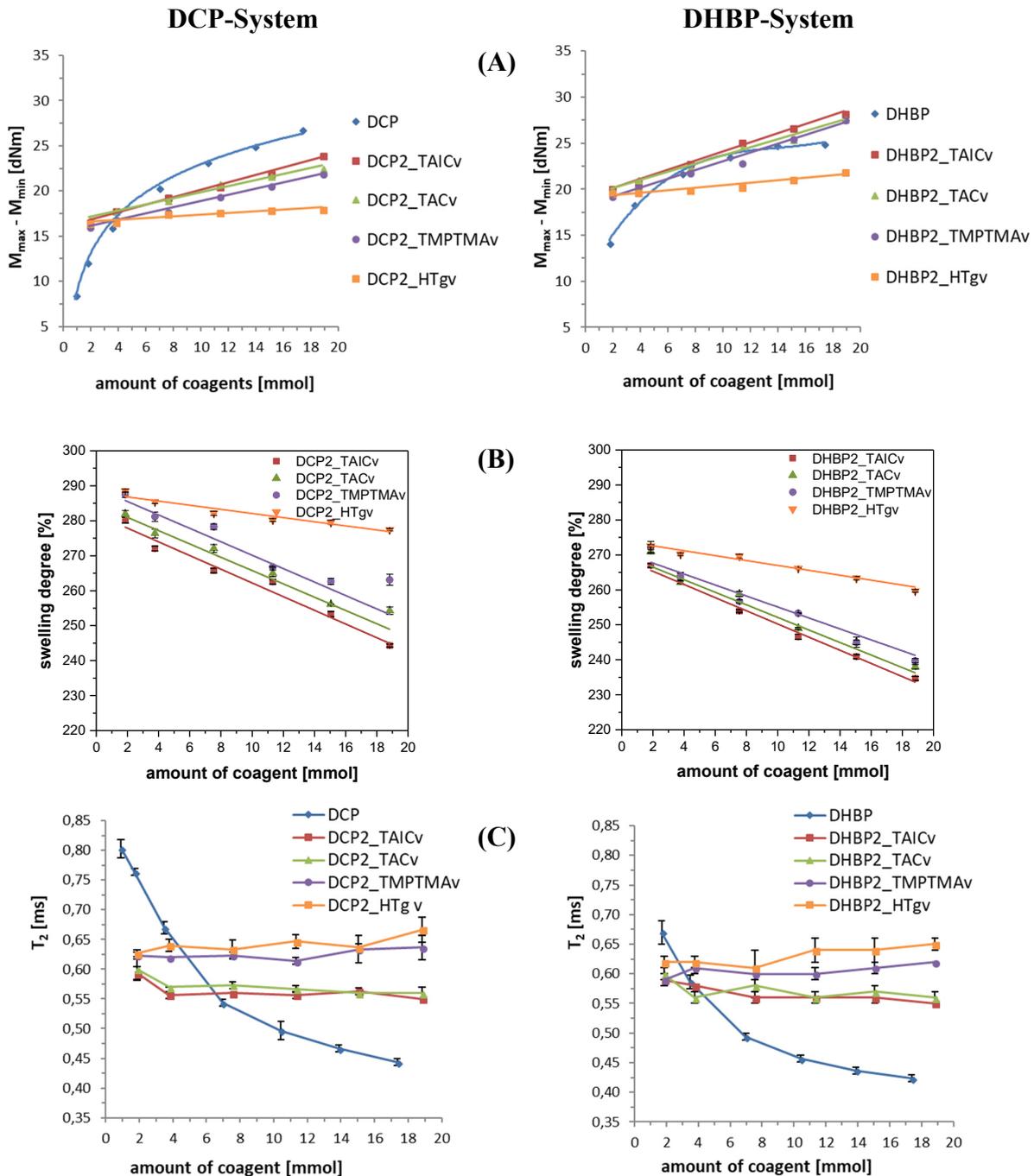


Abb. 48: Ergebnisse der Rheometer- (A), Quellungsgrad- (B) und NMR-Messung (C) in Abhängigkeit von der Coaktivator-Konzentration für das ENB-EPDM-System 1 mit DCP und DHBP.

Erwartungsgemäß steigen die Vernetzungsdichten aller Systeme mit höherem Coaktivator-Gehalt an. Auch weisen die Vulkanisate aufgrund der höheren Radikalkonzentration mit DHBP eine größere Vernetzungsdichte als mit dem monofunktionellen Peroxid DCP auf. Bei Betrachtung der reinen Peroxid-Systeme mit ENB-EPDM kann beobachtet werden, dass bei geringen Peroxid-Konzentrationen mit DHBP ein höherer Vernetzungsgrad im Vergleich zu DCP erzielt werden kann. Hingegen werden die „back biting“-Prozesse bei hohen Peroxid-Konzentrationen

im DHBP stärker und es weist eine geringere Vernetzungsdichte als DCP auf. Darüber hinaus ist die optimale Umsatztemperatur von DHBP 175 °C. Aufgrund des Vergleichs zwischen den Peroxiden und dem Einfluss des Coaktivators auf die Kinetik wurde bei 170 °C vulkanisiert. Der Radikalfluss (= erzeugte Radikale in einem bestimmten Zeitintervall) im DHBP ist darum geringer. Dies könnte ein weiterer Effekt auf die Vernetzungsdichteänderung sein.

Durch das Anpassen einer linearen Regression an die Drehmomentdifferenzen bzw. Quellungsgrade der Coaktivator-Systeme, kann die Vernetzungseffizienz, die die Anzahl der generierten Netzknoten pro Molekül Peroxid bzw. Coaktivator, ermittelt werden. Die Steigungen sowie der Determinationskoeffizient R^2 sind in nachstehender Tab. 25 aufgeführt.

Tab. 25: Steigungen der Geraden aus den Drehmomentdifferenzen und des Quellungsgrades des ENB-EPDM-Systems 1 mit den Peroxiden DCP und DHBP.

| Peroxid | Coaktivator | Steigung (Rheometer) | R^2 | Steigung (Quellung) | R^2 |
|---------|-------------|-------------------------|--------|------------------------|--------|
| DCP | TAIC | 0,412 | 0,9921 | -1,96 | 0,9775 |
| | TAC | 0,339 | 0,9817 | -1,90 | 0,9687 |
| | TMPTMA | 0,344 | 0,9956 | -1,92 | 0,8935 |
| | HTg | 0,097 | 0,8996 | -0,59 | 0,9174 |
| DHBP | TAIC | 0,500 | 0,9952 | -1,88 | 0,9875 |
| | TAC | 0,439 | 0,9914 | -1,79 | 0,9547 |
| | TMPTMA | 0,477 | 0,9859 | -1,57 | 0,9289 |
| | HTg | 0,135 | 0,9300 | -0,70 | 0,9624 |

Somit ergeben sich folgende Vernetzungseffizienzen:

DCP-System:

Rheometer: TAIC > TMPTMA \geq TAC > HTg

Quellung: TAIC > TMPTMA > TAC > HTg

DHBP-System:

TAIC > TMPTMA > TAC > HTg

TAIC > TAC > TMPTMA > HTg

Die Größe der Steigungen der ermittelten Geraden bestätigen ebenfalls, dass die Vernetzungseffizienz vom bifunktionellen DHBP größer als von DCP ist. Insgesamt ergibt sich die gleiche Reihung der Vernetzungseffizienzen für beide Peroxid-Systeme, wobei die Steigungen der Quellungsanalyse des DHBP-ENB-EPDM-Systems 1 einen Tausch zwischen TAC und TMPTMA aufzeigt. Die NMR-Spektroskopie weist im Vergleich zu den verwendeten Methoden eine konstante T_2 -Zeit über den gesamten Konzentrationsverlauf der Coaktivatoren auf. Zu erwarten wäre ein sinkender T_2 -Wert mit steigender Vernetzungsdichte, da die Protonenbeweglichkeiten des Systems durch die Vernetzung abnehmen. Diese bleiben aber mit dem Ansteigen des Coaktivator-Gehaltes konstant, was für eine höhere Beweglichkeit im System spricht. Das beobachtete Verhalten wird durch die Ergebnisse der entsprechenden Zugversuche des ENB-EPDM-Systems 1 in Abb. 49 bestätigt.

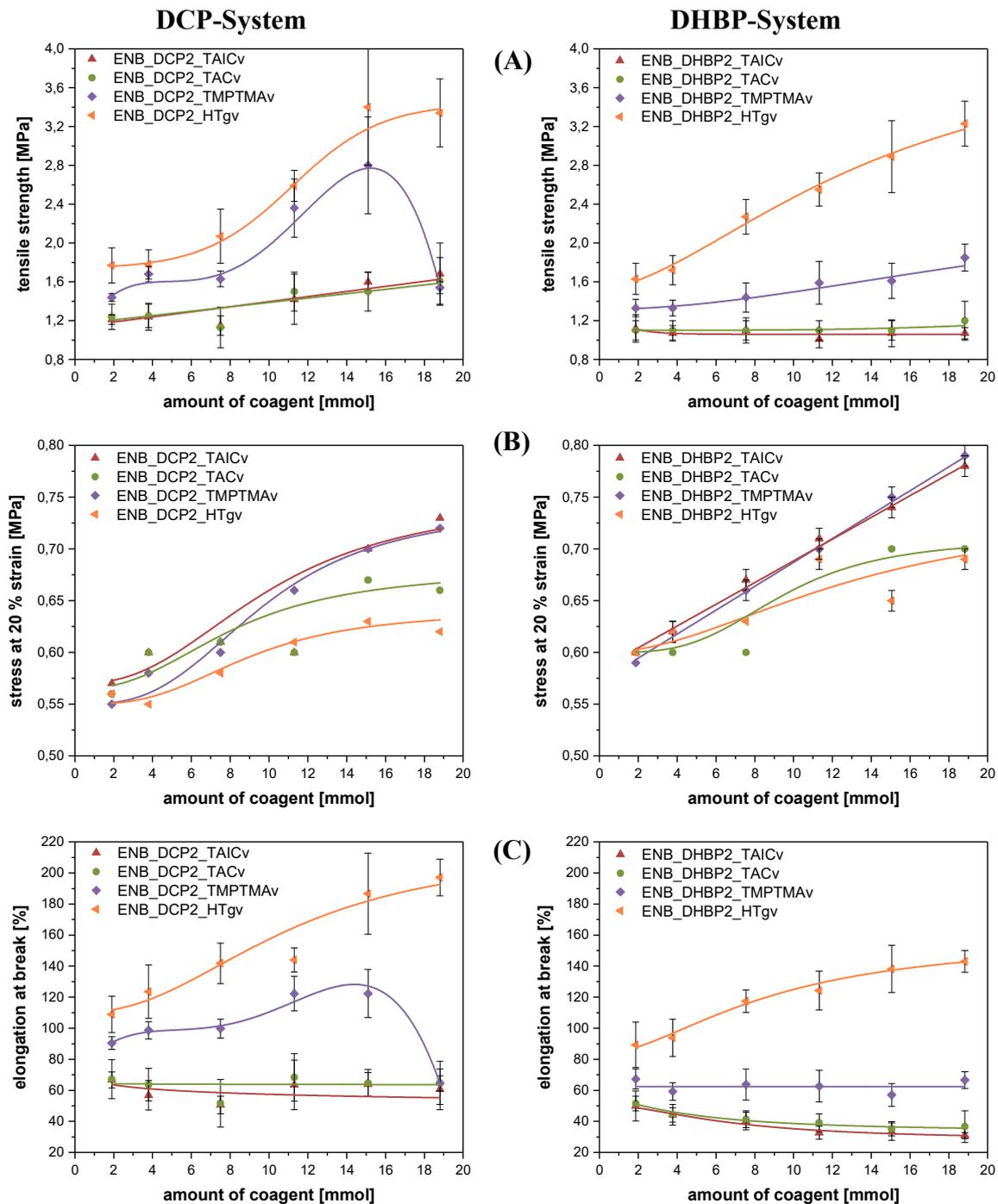


Abb. 49: Ergebnisse des Zugversuches für das ENB-EPDM-System 1 mit den Peroxiden DCP und DHBP in Abhängigkeit von der Coaktivator-Konzentration: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 20 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Obwohl die Vernetzungsdichte mit höherem Coaktivator-Gehalt ansteigt, bleiben die Reißdehnungen für TAIC- und TAC-Systeme vernetzt mit DCP konstant. Mit DHBP nehmen diese leicht ab. Bei den Coaktivatoren TMPTMA und HTg wird ein Ansteigen der Reißdehnung mit höherem Coaktivator-Gehalt bei gleichzeitigem Anstieg der Vernetzungsdichte beobachtet. HTg weist die größten Reißdehnungswerte im Vergleich zu den anderen Systemen auf. Jedoch muss hier auch der Einfluss der Silica-Partikel auf das Materialverhalten berücksichtigt werden, welches in Kap. 4.2.2 und 4.4.2 nachgewiesen wurde. Somit können Rückschlüsse auf die Struktur der Netzwerkbögen über die Struktur der Coaktivatoren geschlossen werden.

TMPTMA und HTg müssen langkettige Netzwerkbögen aufgrund der höheren Reißdehnung ausbilden, während TAIC und TAC eher dendritische, kürzere und engmaschigere Netzwerkbögen ausbilden müssen. So bestätigen diese Ergebnisse die getroffenen Aussagen in der Literatur [53], [68], [71], dass TAIC und TAC zu inter- und intramolekularen Cyclisierungsreaktionen und Polymerisierungen neigen, wodurch sich rigidere Netzwerke ausbilden. Ein weiterer Beleg für die Ausbildung solcher Netzwerkstrukturen findet sich in der Analyse der Löslichkeiten in der Kautschukmatrix. Diese nimmt im ENB-EPDM von TAC über TAIC und TMPTMA nach HT ab (vgl. 4.1.2). Aus diesem Grund müssen größere TMPTMA- und HT-Domänen im ENB-EPDM vorliegen, in denen es zu einer Reaktion zwischen Coaktivator-/Coaktivator-Molekülen kommt, die zu einer längeren Kette polymerisieren und dadurch die Netzwerkbögen zwischen den Polymerketten verlängern. Außerdem wirkt sich die Löslichkeit positiv auf die maximale Vernetzungsdichte aus. Je besser verteilt der Coaktivator ist, desto höhere Vernetzungsdichten werden erreicht. TAIC und TAC weisen die höchsten Vernetzungsdichten auf, danach folgen TMPTMA und HTg in der gleichen Reihenfolge wie das Löslichkeitsverhalten der Coaktivatoren in ENB-EPDM.

Mit steigender Vernetzungsdichte (steigender Coaktivator-Konzentration) ist auch ein Anstieg der Reißfestigkeiten und der Spannungen bei 20 % Dehnung zu beobachten. Die Werte der Reißdehnung und der Reißfestigkeit des DCP-Systems liegen dabei über denen des DHBP-Systems, da letztgenanntes stärker vernetzt ist. Die stärkere Vernetzung des DHBP-Systems äußert sich wiederum in den erhöhten Spannungen bei 20 % Dehnung. TAIC und TMPTMA erreichen die höchsten Spannungs- und Reißfestigkeitswerte bei gleich guter bzw. verbesserter Reißdehnung. TAIC und TAC zeigen eine Steigerung der Reißfestigkeit bei Verwendung von DCP als Peroxid. Bei DHBP weisen diese Coaktivatoren ein konstantes Reißfestigkeitsniveau auf. Der Einfluss der Peroxid-Konzentration auf die Vernetzungsdichte und die Materialeigenschaften werden im folgenden Kapitel behandelt.

4.4.4. System 2: variabler Peroxid- und konstanter Coaktivator-Gehalt

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Peroxid-Konzentration auf Coaktivator vernetzte Systeme behandelt werden. Dafür wird der Coaktivator-Gehalt konstant gehalten, während der Peroxid-Gehalt variiert wird. Die eingesetzten Stoffmengen in mmol sowie die Anteile in phr sind im Anhang 8.1, in Tab. 56 (DCP-System) und Tab. 57 (DHBP-System), aufgeführt. Die Ergebnisse der Vernetzungsdichtebestimmung sind in der nachstehenden Abb. 50 dargestellt. Alle verwendeten Methoden weisen die gleichen Kurvenverläufe für die Vernetzungsdichten der unterschiedlichen Coaktivator-Systeme sowie die gleichen Verhältnisse zueinander auf. Auch hier ist zu beobachten, dass bei Einsatz des bifunktionellen Peroxides DHBP höhere Vernetzungsdichten aufgrund höherer Radikalkonzentrationen erreicht werden. Die Begründungen wurden in den vorherigen Kapiteln diskutiert und sind diesen zu entnehmen. Die höchsten Vernetzungsgrade werden mit den Coaktivatoren TAIC und TAC erreicht. Dem folgen das TMPTMA- und das HTg-System. Somit werden die obigen Ergebnisse des Einflusses der Löslichkeit von den Coaktivatoren in der Polymermatrix bestätigt. Die Reihenfolge der maximal erreichten Vernetzungsdichten entspricht der Löslichkeitsreihenfolge der Coaktivatoren im ENB-EPDM: TAC > TAIC > TMPTMA > HTg (vgl. Kap. 4.1.2).

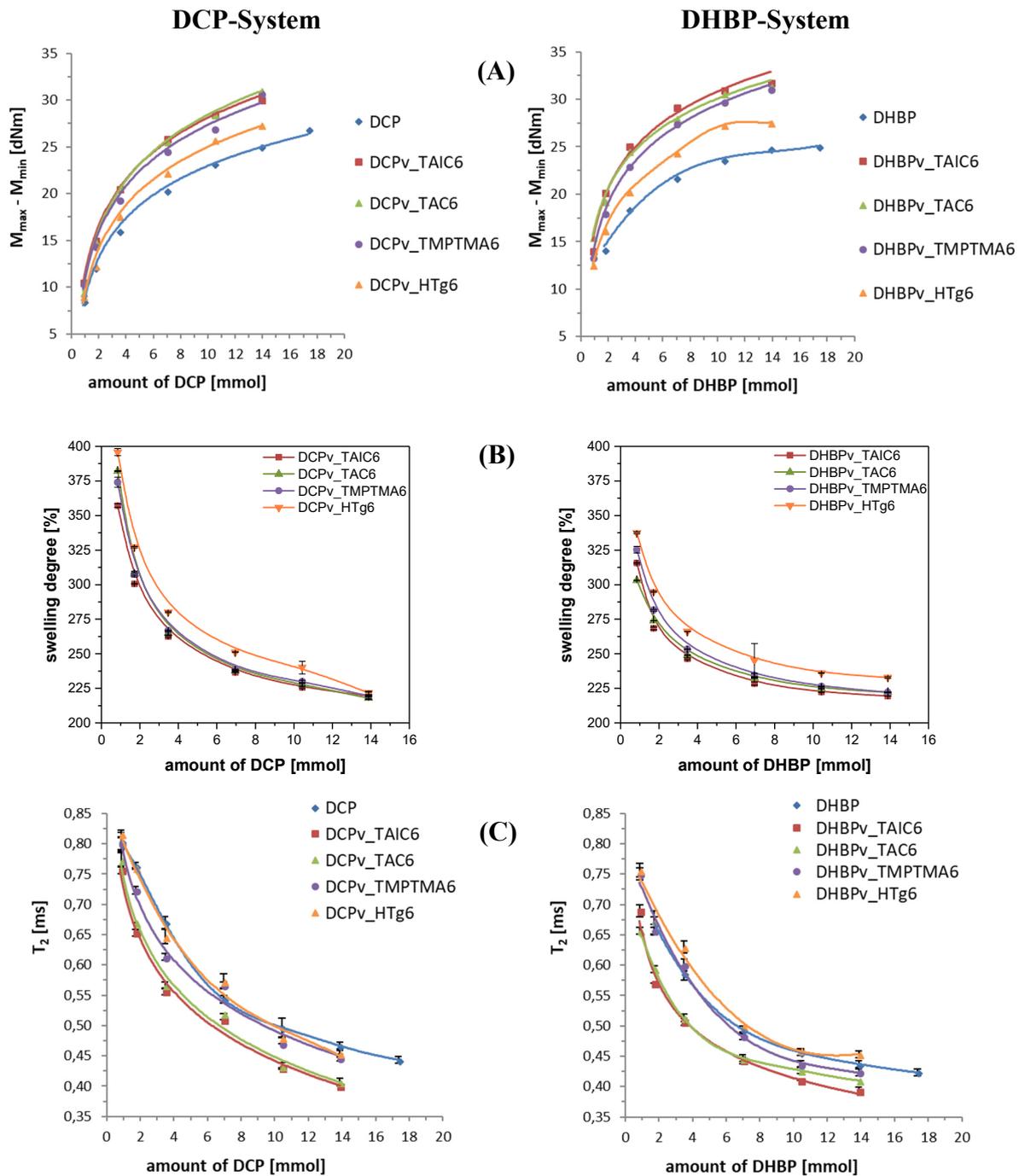


Abb. 50: Ergebnisse der Rheometer- (A), Quellungsgrad- (B) und NMR-Analyse (C) in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration für das ENB-EPDM-System 2 mit DCP und DHBP.

Darüber hinaus kann aus der Beobachtung geschlossen werden, dass höhere Radikalkonzentrationen nötig sind um entsprechend hohe Vernetzungsdichten zu erreichen. Bei konstantem Coaktivator-Gehalt und steigendem Peroxid-Gehalt liegen sämtlich gemessene Vernetzungsdichten oberhalb derer des reinen DCP- bzw. DHBP-Systems. Die Coaktivatoren bauen daher zusätzliche Vernetzungsstellen im Netzwerk auf. Verglichen mit dem System 1, in dem sehr hohe Vernetzungsdichten, welche denen der Peroxid-Systeme > 6 phr entsprechen, nicht durch hohe Coaktivator-Konzentrationen erreicht werden konnten (außer mit DHBP, höhere Radikalkonzentration). Daher kann über die Peroxid-Konzentration, die Konzentration an Polymerradikalen und somit die Anzahl an „grundlegenden“ Vernetzungsstellen kontrolliert werden. Vorteil

der Bildung zusätzlicher Netzknoten mit Hilfe der Coaktivatoren ist die nun mögliche Reduzierung des Peroxid-Gehaltes, die wiederum positive Wirkung auf die Alterungsstabilitäten (vgl. Kap. 4.6.5) der Materialien hat.

Der Einfluss des Peroxid-Gehaltes auf die Reißfestigkeit (A), die Spannung bei 20 % Dehnung (B) und die Reißdehnung (C) der Vulkanisate des ENB-EPDM-Systems 2 ist in der Abb. 51 dargestellt.

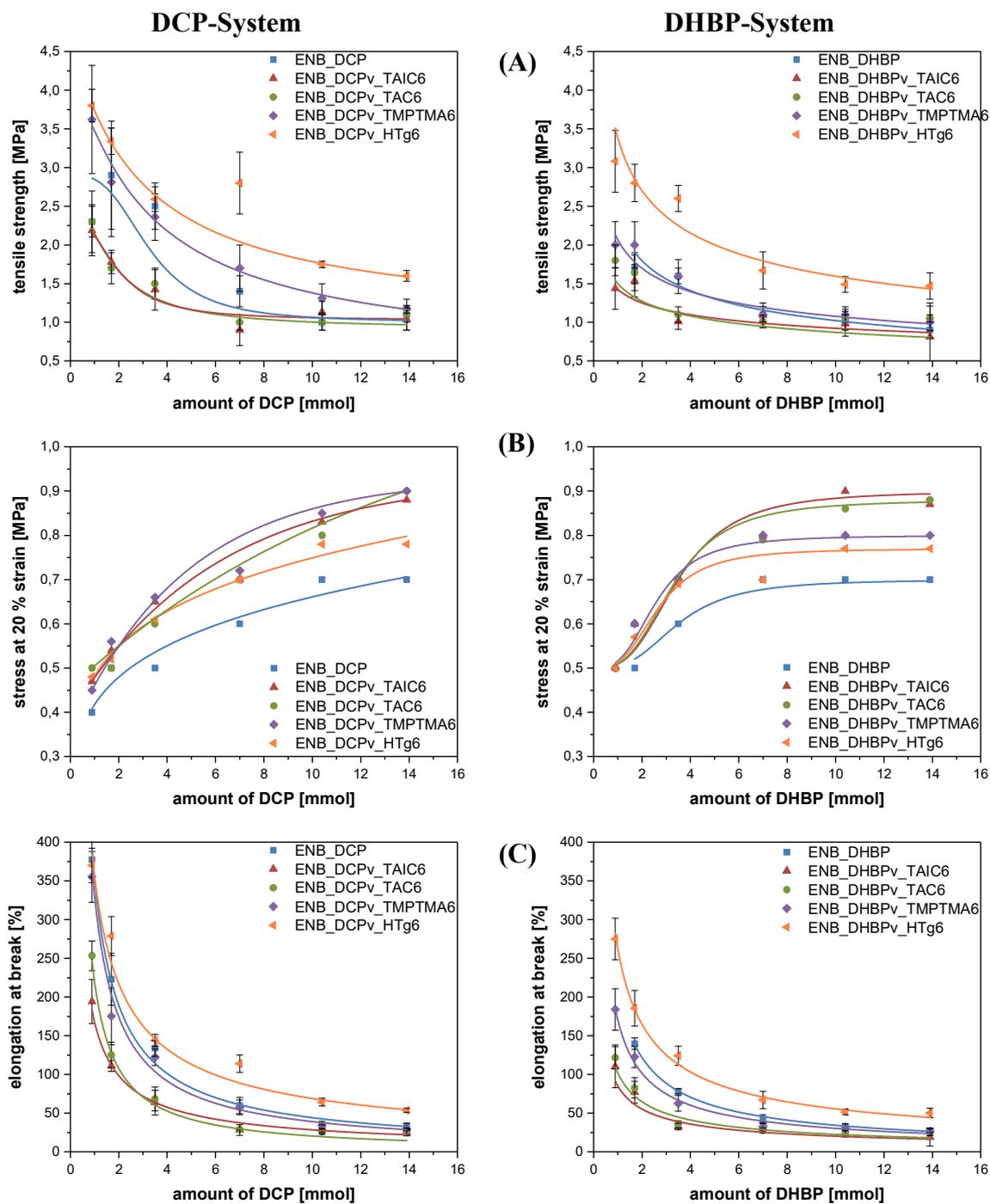


Abb. 51: Ergebnisse des Zugversuches für das ENB-EPDM-System 2 mit den Peroxiden DCP und DHBP in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 20 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Mit höherem Peroxid-Gehalt und konstanten Coaktivator-Gehalt müssen die Netzwerkbögen kürzer werden, da eine hohe Konzentration an Radikalen vorliegt, die vermutlich zu einem größeren Anteil an Rekombinationsreaktionen zwischen Radikal und Radikal beitragen. Bestätigt wird dies durch die sinkenden Reißfestigkeiten und Reißdehnungen mit steigendem Peroxid-Gehalt. Die stetig steigenden Spannungen bei 20 % Dehnung spiegeln dabei die ansteigenden Vernetzungsdichten der Systeme wider.

4.5. Einfluss des Peroxid- und Coaktivator-Typs auf die Kinetik der Vernetzungsreaktion von EPDM

Der Einfluss von Peroxid- und Coaktivator-Typen auf die Vernetzungskinetik des ENB-EPDM werden anhand der Systeme 1 und 2 behandelt. Da diese Konzentrationsreihen nur eine Komponente variieren und die jeweilige andere konstant halten, ist der jeweilige andere Einfluss ausgeschlossen. Zuerst soll das System 1 mit konstantem Peroxid-Gehalt und variablen Coaktivator-Gehalt betrachtet werden. Dazu wurden die Umsatzgeschwindigkeitskonstanten nach einem formalkinetischen Ansatz nach DIN 53529 bestimmt. Als erstes wird die Umsatzvariable x bestimmt, die direkt proportional zu der relativen Vernetzungsdichte ist und somit die Konzentrationen der Vernetzungsstellen definiert. Über die isotherme Rheometerkurve lässt sich diese über folgenden Ansatz ermitteln:

$$x = \frac{c_t}{c_{max}} = \frac{M_t - M_{min}}{M_{max} - M_{min}} \quad (12)$$

- x : Umsatz
- c_t : Konzentration der Vernetzungsstellen zur Zeit t
- c_{max} : Maximum der Konzentration der Vernetzungsstellen
- M_t : Drehmoment zur Zeit t / dNm
- M_{min} : Drehmoment-Minimum / dNm
- M_{max} : Drehmoment-Maximum / dNm

Anschließend wird die Ordnung n der Reaktion sowie die Umsatzgeschwindigkeitskonstante k mittels der DIN 53529 bestimmt. Um die Gesamtheit der Reaktionen zu erfassen, wurde ein Umsatzbereich von 10- 90% gewählt (nach DIN 53529: 30- 50 %). In Abb. 52 sind die Umsatzgeschwindigkeitskonstanten des ENB-EPDM-Systems 1 in Abhängigkeit von der Coaktivator-Konzentration dargestellt. Wie den Graphen entnommen werden kann, sind keine großen Unterschiede zwischen den Coaktivatoren zu erkennen. Auffällig ist die Zunahme der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten des HTg-Systems, wohin gegen die k -Werte der anderen Coaktivatoren mit steigender Konzentration sinken. Auch ist zu beobachten, dass die Umsatzgeschwindigkeitskonstanten des DHBP-Systems unterhalb der des DCP-Systems liegen. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen optimalen Vernetzungstemperaturen der Peroxide (DCP= 170 °C; DHBP= 175 °C) zurückführen. Wie in Kap. 4.4.1 bereits erwähnt, ist der Radikalfluss (= erzeugte Radikale in einem bestimmten Zeitintervall) des DHBP kleiner. Folglich werden pro Zeitintervall weniger Radikale erzeugt, die eine Vernetzungsreaktion eingehen können.

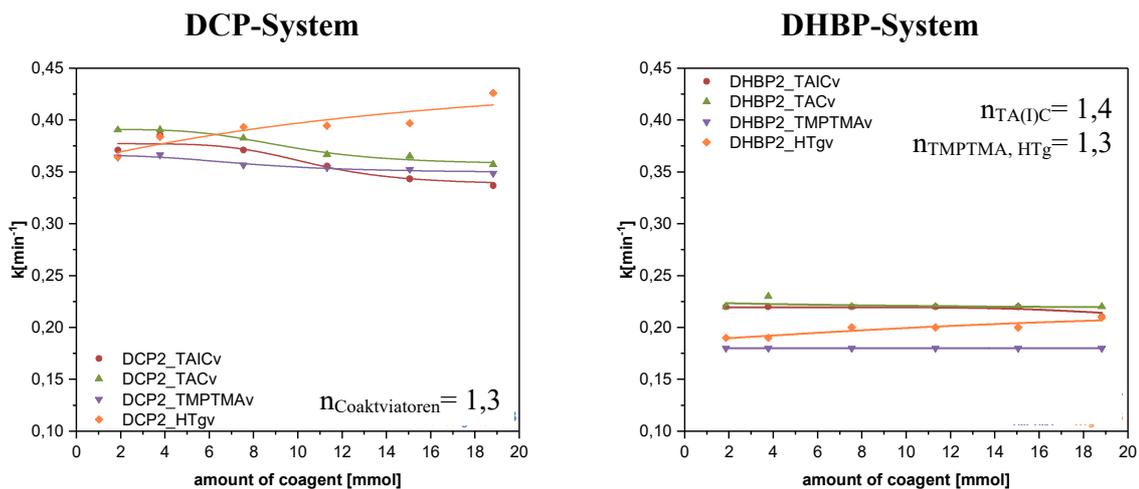


Abb. 52: Ermittelte Umsatzgeschwindigkeitskonstanten nach DIN 53529 in einem Umsatzbereich von 10 % bis 90 % des ENB-EPDM-Systems 1 in Abhängigkeit der Stoffmenge der Coaktivatoren.

Deutlich wird dies auch an den erhöhten t_{90} -Vulkanisationszeiten, die in Abb. 53 dargestellt sind. Ein Einfluss des Coaktivator-Typs anhand der Auswertung mittels DIN-Norm kann nicht festgestellt werden.

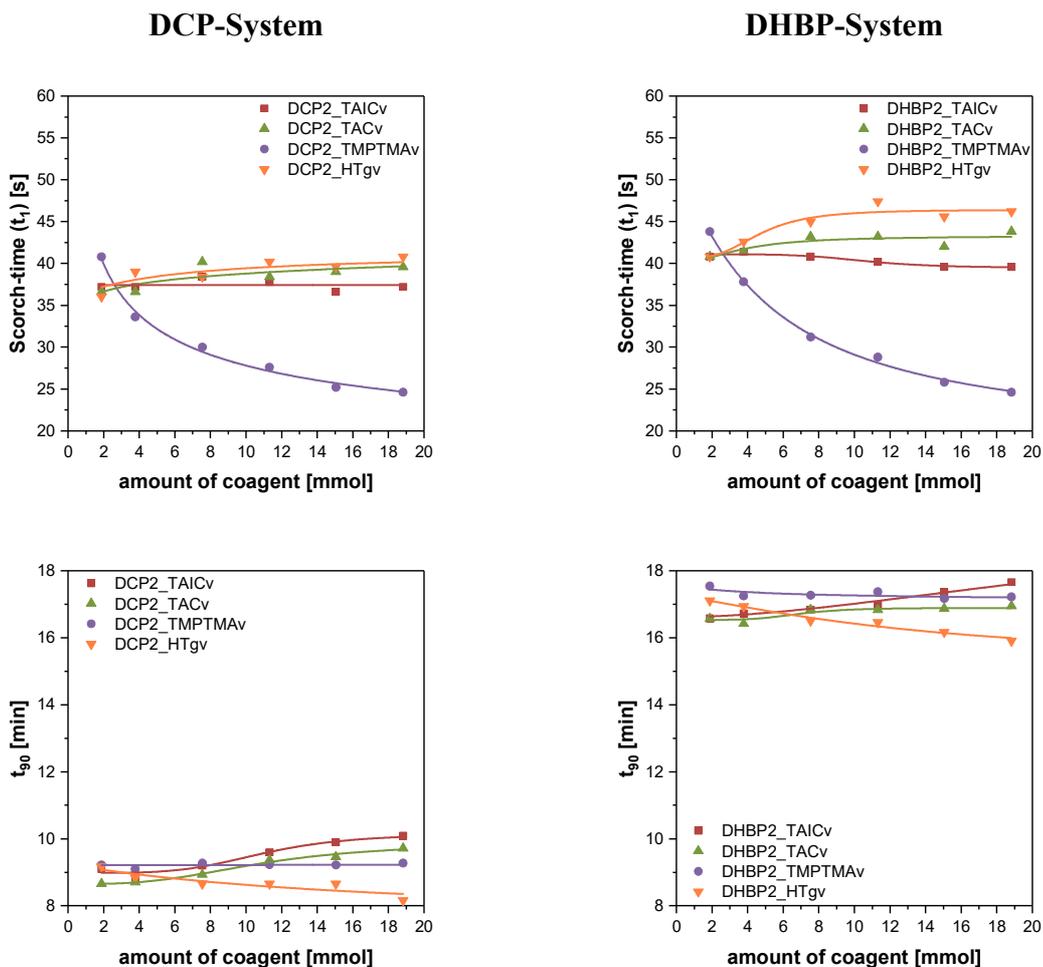


Abb. 53: Darstellung der aus den Rheometerkurven ermittelten Scorch- und t_{90} -Zeiten des ENB-EPDM-Systems 1 in Abhängigkeit der Stoffmenge der Coaktivatoren.

Die Auswirkungen des Coaktivator-Typs können mittels der Verläufe und ermittelten Zeiten der Rheometerkurven erfasst werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, werden die wichtigen Werte wie Scorch- und t_{90} -Zeiten in Abb. 53 zusammengefasst dargestellt. Dabei wird auf die Graphen der gesamten Rheometerkurven verzichtet. Als ein Beispiel werden die Ausschnitte der Rheometerkurven des ENB-EPDM-Systems 1 mit DHBP im Anhang 8.1, Abb. 135, gezeigt. Bei den erhaltenen Ergebnissen für das TMPTMA als Coaktivator-Typ I, der Einfluss auf die Vernetzungsdichte und die Vernetzungsgeschwindigkeit hat, zeigt sich für beide Peroxid-Typen, dass die Scorch-Zeit mit steigender Konzentration stark abnimmt. Die t_{90} -Zeiten der TMPTMA-Vulkanisate bleiben über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. Vulkanisate mit TAIC und TAC weisen gleichbleibende Scorch-Zeiten auf, während die t_{90} -Zeiten zusammen mit der Coaktivator-Konzentration ansteigen. Dieses Verhalten ist typisch für den Coaktivator-Typ II, der sich nur auf die Vernetzungsdichte auswirkt, aber keinen Einfluss auf die Vernetzungsgeschwindigkeit hat. Die HTg-Proben zeigen im Gegensatz zu den anderen Coaktivatoren einen sehr kleinen Anstieg in den Scorch-Zeiten und ein Sinken der t_{90} -Zeiten mit der Coaktivator-Konzentration, was unter wirtschaftlichen Aspekten ein entscheidender Punkt ist. Durch geringere Vulkanisationszeiten können die Zeiten des Produktionszyklus sowie die Energie der Produktion entsprechender Fertigteile reduziert werden.

Aus der Abb. 54, in der die Umsatzgeschwindigkeitskonstanten gegen die Peroxid-Konzentration des ENB-EPDM-Systems 2 aufgetragen wurden, sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Wie zu erwarten, steigen die Umsatzgeschwindigkeitskonstanten mit steigendem Peroxid-Gehalt an.

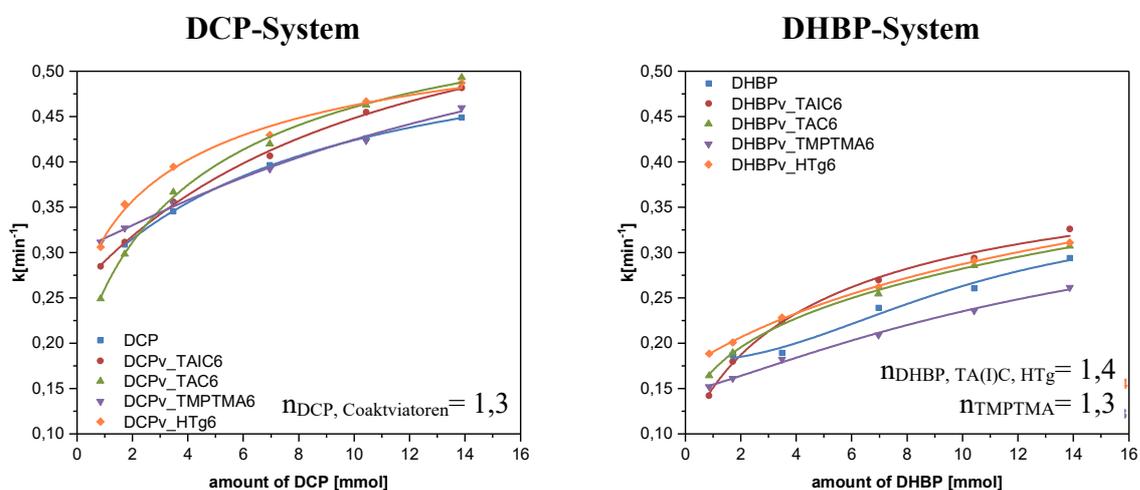


Abb. 54: Ermittelte Umsatzgeschwindigkeitskonstanten nach DIN 53529 in einem Umsatzbereich von 10 % bis 90 % des ENB-EPDM-Systems 2 in Abhängigkeit der Stoffmenge der Peroxide DCP und DHBP.

Erwartungsgemäß sinken die Scorch- und t_{90} -Zeiten mit steigender Peroxid-Konzentration, wie aus der Abb. 55 ersichtlich wird. Die Vulkanisate des Systems 2 mit TMPTMA weisen, wie in dem System 1 beobachtet werden konnte, die kleinsten Zeitwerte auf. Dies bestätigt den Einfluss des Coaktivator-Typs I auf die Vernetzungsgeschwindigkeit. Die Coaktivatoren TAIC und TAC weisen das Verhalten eines Coaktivator-Typs II auf. Hingegen können im kleinen Peroxid-Konzentrationsbereich der HTg-Vulkanisate höhere Scorch-Zeiten und niedrigere t_{90} -Zeiten beobachtet werden.

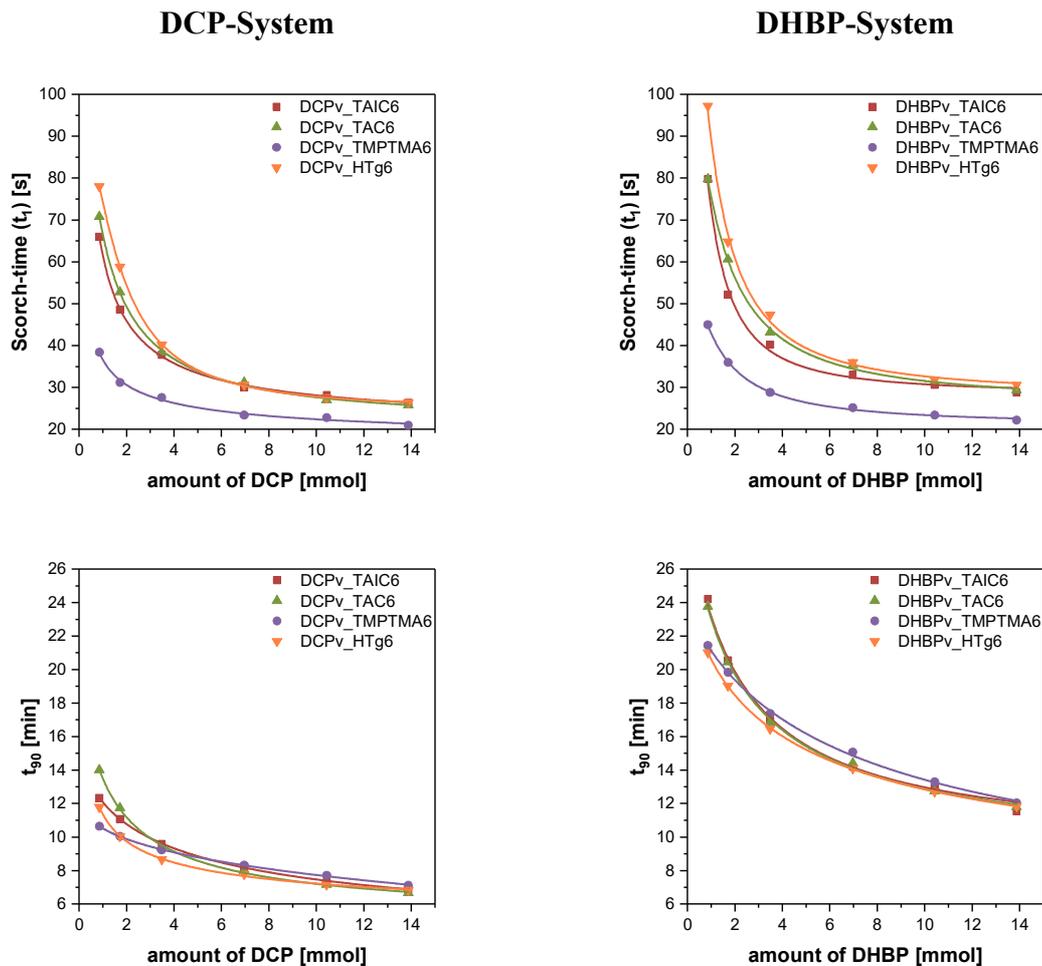


Abb. 55: Darstellung der aus den Rheometerkurven ermittelten Scorch- und t_{90} -Zeiten des ENB-EPDM-Systems 2 in Abhängigkeit der Stoffmenge der Peroxide DCP und DHBP.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass über den Coaktivator-Typ sowie über die Peroxid-Konzentration die Scorch-Zeit gesteuert werden kann. Je geringer der Peroxid-Gehalt, desto länger wird die Scorch-Zeit. Je größer der Gehalt an Typ I Coaktivator ist, desto geringer wird die Scorch-Zeit bei gleichbleibender t_{90} -Zeit. Weiterhin kann über die Temperatur und dem Peroxid-Typ und die damit einhergehende Wahl der optimalen Vernetzungstemperatur die t_{90} -Zeit gesteuert werden.

4.6. Alterungsverhalten ungefüllter ENB-EPDM-Systeme mit gleicher Vernetzungsdichte

Um den Einfluss der unterschiedlich ausgebildeten Netzknodenstrukturen der Coaktivatoren auf die Material- und Alterungseigenschaften zu charakterisieren, wurden für folgende Untersuchungen ausgewählte Systeme des ENB-EPDM-Kautschuks mit gleicher Vernetzungsdichte hergestellt. Dafür wurden die zuvor ermittelten Vernetzungsdichten mit dem System 1 und 2 abgeglichen um entsprechende Mischungen auszuwählen. Die Rezeptur aus Tab. 26 zeigt die ausgewählten Systeme für die Untersuchung des Restperoxid-Gehaltes, die Bestimmung des Einflusses der Coaktivatoren auf die Aktivierungsenergie der Vernetzungsreaktion und des Umsatzverhaltens. Mischungen 1 bis 4 weisen die gleiche Vernetzungsdichte auf wie in den folgenden Analysen gezeigt werden kann. Zusätzlich soll der Einfluss der Peroxid- sowie der

Coaktivator-Konzentration für TAIC und TAC betrachtet werden. Dafür wird in Mischung 5 und 6 der Peroxid-Gehalt erhöht (bei gleichem Coaktivator-Gehalt wie in den Mischungen 2 und 3), während in Mischung 7 und 8, die den gleichen Peroxid-Gehalt der Mischungen 2 und 3 besitzen, der Coaktivator-Gehalt erniedrigt wird. Die eingesetzten Stoffmengen in mmol sind im Anhang 8.1, Tab. 58, aufgeführt.

Tab. 26: Rezeptur der gleichvernetzten ENB-EPDM-Systeme zur Bestimmung des Restperoxid-Gehaltes.

| Mischung | 1 / phr | 2 / phr | 3 / phr | 4 / phr | 5 / phr | 6 / phr | 7 / phr | 8 / phr |
|----------|---------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|---------------|------------------------------|---------------|
| EPDM | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| DCP | 4,04 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 4,04 | 4,04 | 2,02 | 2,02 |
| TAIC | -- | 6,06 | -- | -- | 6,06 | -- | 2,02 | -- |
| TAC | -- | -- | 6,06 | -- | -- | 6,06 | -- | 2,02 |
| TMPTMA | -- | -- | -- | 11,42 | -- | -- | -- | -- |
| Name | DCP4 | DCP2_ TAIC6 | DCP2_ TAC6 | DCP2_ TMPTMA8 | DCP4_ TAIC6 | DCP4_ TAC6 | DCP2_ TAIC2 | DCP2_ TAC2 |
| System | Gleiche Vernetzungsdichte | | | | Hoher Peroxid-Gehalt | | Niedriger Coaktivator-Gehalt | |

Die Untersuchung der Materialalterung in Abhängigkeit des Coaktivator- und des Peroxid-Typs bei gleicher Vernetzungsdichte wird an den Vulkanisaten der Mischungen in Tab. 27 (DCP-System) und in Tab. 28 (DHBP-Systeme) durchgeführt. Wie bei den oben besprochenen Systemen wird ein Vernetzungsdichte-Vergleich diskutiert. Dem folgt die Charakterisierung des Alterungsverhaltens in Abhängigkeit von Peroxid- und Coaktivator-Typ bei gleicher Vernetzungsdichte mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie, Zugversuch und der Chemilumineszenz-Analyse zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Oxidation Induction Time (*kurz*: OIT), der den Beginn der Oxidationsreaktion wiedergibt und als Maß für die oxidative Stabilität des untersuchenden Materials zu sehen ist. Die eingesetzten Stoffmengen in mmol sind im Anhang 8.1, Tab. 59 und Tab. 60, aufgeführt.

Tab. 27: Rezeptur der gleichvernetzten ENB-EPDM-Systeme mit DCP für die Alterungsuntersuchung.

| Mischung | 9 / phr | 10 / phr | 11 / phr | 12 / phr | 13 / phr | 14 / phr |
|----------|---|-------------|----------------|---------------|------------------|---------------|
| EPDM | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| DCP | 2,02 | 4,04 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 |
| TAIC | -- | -- | 6,06 | -- | -- | -- |
| TAC | -- | -- | -- | 6,06 | -- | -- |
| TMPTMA | -- | -- | -- | -- | 11,42 | -- |
| Name | DCP2 | DCP4 | DCP2_ TAIC6 | DCP2_ TAC6 | DCP2_ TMPTMA8 | DCP2_ HTg6 |
| System | Gleiche Vernetzungsdichte der Proben 2- 6 | | | | | |

Tab. 28: Rezeptur der gleichvernetzten ENB-EPDM-Systeme mit DHBP für die Alterungsuntersuchung.

| Mischung | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|----------|---|-------|-----------------|----------------|-------------------|----------------|
| | / phr | / phr | / phr | / phr | / phr | / phr |
| EPDM | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| DHBP | 1,16 | 3,47 | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 |
| TAIC | -- | -- | 6,06 | -- | -- | -- |
| TAC | -- | -- | -- | 6,06 | -- | -- |
| TMPTMA | -- | -- | -- | -- | 11,42 | -- |
| Name | DHBP1 | DHBP3 | DHBP1_ TAIC6 | DHBP1_ TAC6 | DHBP1_ TMPTMA8 | DHBP1_ HTg6 |
| System | Gleiche Vernetzungsdichte der Proben 2- 6 | | | | | |

4.6.1. Vergleich der Vernetzungsdichten und Aktivierungsenergien der Vernetzungsreaktion

In der nachstehenden Abb. 56 sind die Ergebnisse der Rheometer- und Quellungsgradmessung der Mischungen 1-8 (Tab. 26) dargestellt. Sie zeigen, dass Vulkanisate mit derselben Vernetzungsdichte hergestellt werden konnten.

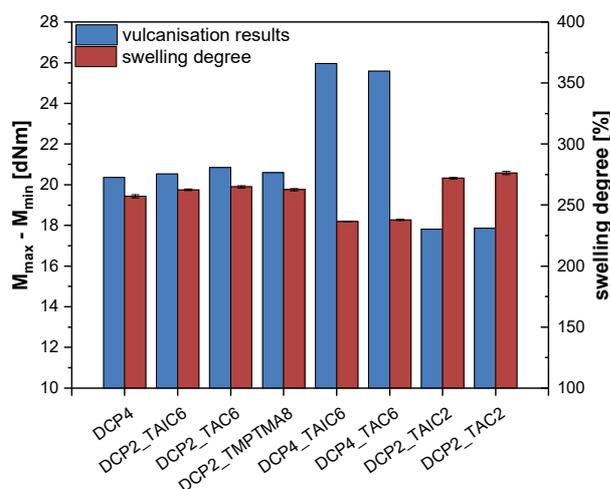


Abb. 56: Darstellung der Drehmomentdifferenzen und des Quellungsgrades der gleich vernetzten Systeme sowie der Systeme mit unterschiedlichen Peroxid- und Coaktivator-Gehalt (Mischungen 1-8, Tab. 26).

Wie zu sehen ist, konnten die Mischungen 1-4 (DCP4- DCP2_TMPTMA8) mit der gleichen Vernetzungsdichte mit unterschiedlichen Coaktivator-Typen hergestellt werden. Um den gleichen Vernetzungsgrad von 4 phr DCP bei halber Peroxid-Konzentration zu erreichen, müssen 6 phr TA(I)C und 11,4 phr TMPTMA (entspricht 8 phr TAIC bei gleichem Doppelbindungsgehalt) eingesetzt werden. Der Vernetzungsgrad steigt bei Einsatz von 4 phr DCP mit denselben Coaktivator-Gehalten von TAIC und TAC (DCP4_TA(I)C6) an. Die Drehmomentdifferenzen steigen ebenfalls an, während der Quellungsgrad sinkt. Andersherum bei sinkender Coaktivator-Konzentration, weisen die Mischungen 7 (DCP2_TAIC2) und 8 (DCP2_TAC2) kleinere Drehmomentdifferenzen und größere Quellungsgrade auf. Dabei ist der Unterschied in den

Messwerten der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden der Vernetzungsdichte zu vermerken. Das Rheometer zeigt größere Differenzen zwischen den Vernetzungsgraden gegenüber der Quellung auf. Dies konnte bei den bisherigen Analysen immer wieder festgestellt werden und ist den obigen Kapiteln zu entnehmen.

Anhand dieser Mischungen (1-6) wurden die Aktivierungsenergien für die Vernetzungsreaktion nach DIN 53529 bestimmt. Das Vorgehen wird im folgenden Text erläutert und die Ergebnisse im Anschluss diskutiert. Dabei wurde sich gezielt für den Einsatz von DCP als Peroxid entschieden, weil es monofunktionell ist und nach einem einfachen Mechanismus im Vergleich zu den anderen Peroxiden zerfällt (Abb. 8, Kap. 2.2.1). Für alle Mischungen aus Tab. 26 wurden Rheometerkurven bei verschiedenen Temperaturen (150, 160, 170 und 190 °C) aufgezeichnet. Beispielhaft sind diese für die Probe DCP4 (Mischung 1) in Abb. 57 dargestellt.

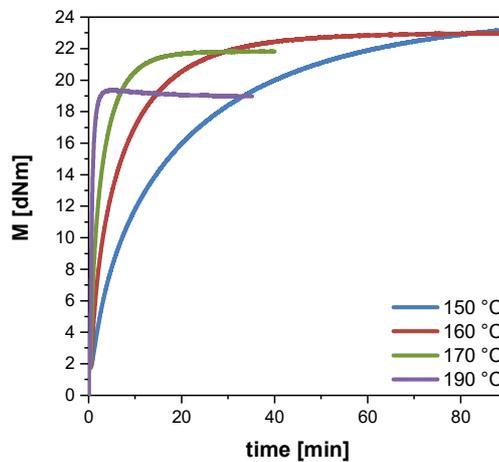


Abb. 57: Rheometerkurven der Mischung 1 (Tab. 26): ENB-EPDM_DCP4 in Abhängigkeit der Temperatur.

Wie zu sehen ist, sinkt der Vernetzungsgrad mit ansteigender Temperatur und die Scorch-Zeit wird kürzer. Durch höhere Temperaturen wird das kinetische Gleichgewicht hin zu den Abbauprozessen verschoben, weshalb der Vernetzungsgrad (das maximale Drehmoment) mit ansteigender Temperatur sinkt.

Als nächstes wurden die Umsatzgeschwindigkeitskonstanten im Umsatzbereich von 30-50 % bestimmt und gegen die reziproke Temperatur aufgetragen (vgl. Abb. 58, A). Die Steigung kann durch Anpassen einer linearen Regression ermittelt werden. Aus dieser berechnet sich die Aktivierungsenergie der Vernetzungsreaktion, die für die Mischungen 1-6 in Abb. 58 (B) dargestellt sind. Bei den erhaltenen Ergebnissen zeigt sich, dass kein Einfluss der Coaktivator-Konzentration noch des Typs auf die Aktivierungsenergie besteht. Die Werte befinden sich alle in einem sehr ähnlichen Niveau. Somit kann festgehalten werden, dass die Vernetzungsreaktion nur abhängig von dem Zerfall des Peroxides und der dafür benötigten Energie ist. Die Coaktivatoren haben nur Einfluss auf die Scorch- und t_{90} -Zeiten wie bereits in Kap. 4.5 gezeigt werden konnte.

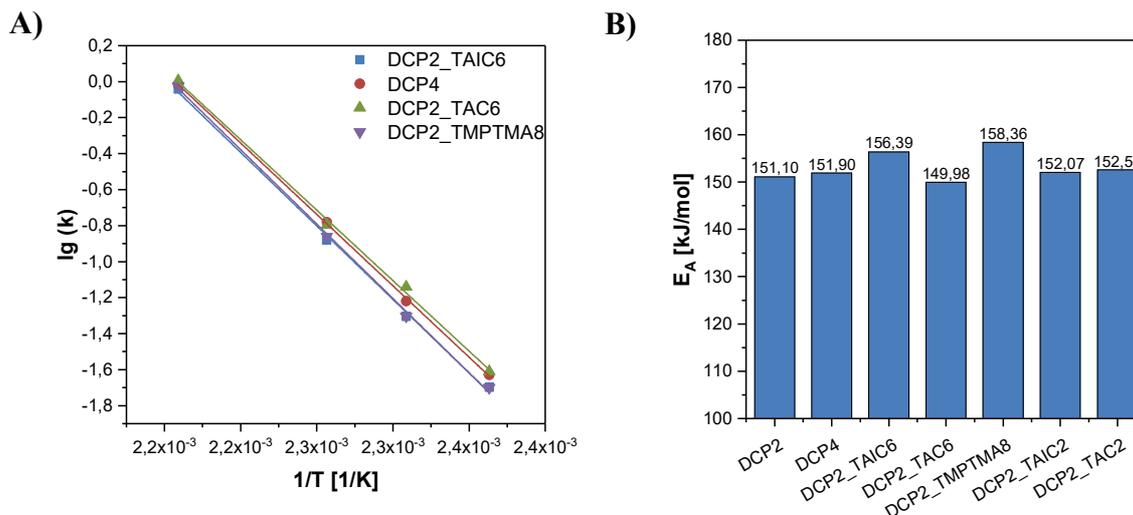


Abb. 58: Berechnung der Aktivierungsenergie der Vernetzungsreaktion in Abhängigkeit der gleich vernetzten Systeme sowie der Systeme mit unterschiedlichen Peroxid- und Coaktivator-Gehalt (Mischungen 1-8, Tab. 26): A) Beispiel für die Auftragung der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur, B) Aktivierungsenergien.

Die Materialalterung in Abhängigkeit des Coaktivator- und des Peroxid-Typs bei gleicher Vernetzungsdichte wird an den Vulkanisaten der Mischungen 9-20 durchgeführt. Diese sollen bis auf DCP2 und DHBP1 (als Vergleichswerte ohne Coaktivator) die gleichen Vernetzungsdichten aufweisen, um den reinen Einfluss der Coaktivator-Netzwerkstruktur auf die Alterung untersuchen zu können. Die Ergebnisse der Rheometer- und Quellungsgradmessung sind in der folgenden Abb. 59 dargestellt.

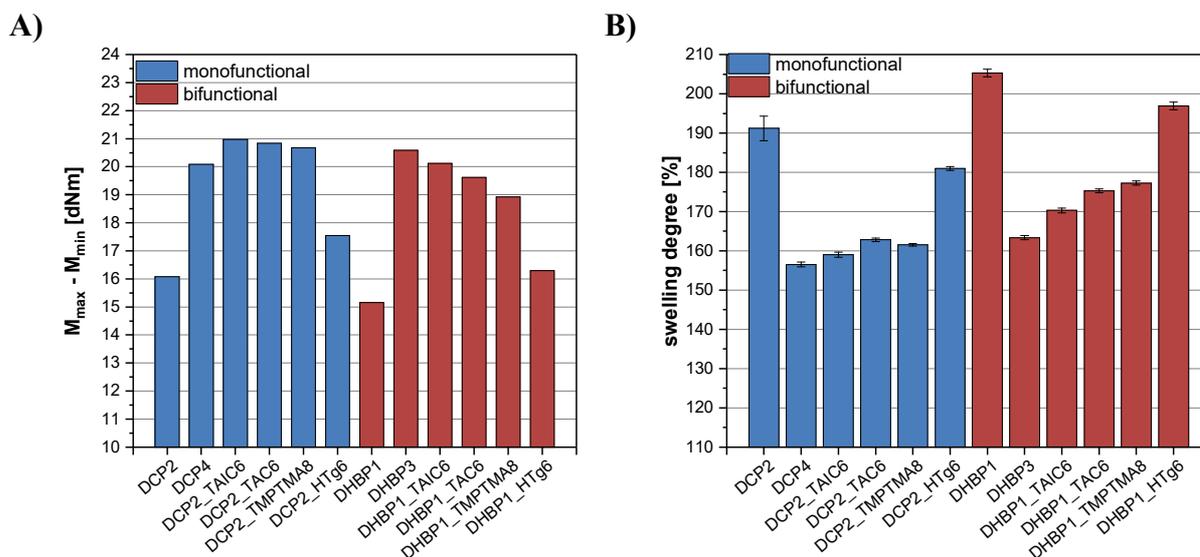


Abb. 59: Darstellung der Drehmomentdifferenzen (A) und des Quellungsgrades (B) der gleich vernetzten ENB-EPDM-Systeme in Abhängigkeit des Peroxid-Typs (Mischungen 9-20, Tab. 27 und Tab. 28).

Die Drehmomentdifferenzen sowie der Quellungsgrad bestätigen gegenseitig die eingestellten Vernetzungsdichten. Für das DCP-System (blau) konnten die gleichen Vernetzungsgrade erzielt werden. Das DHBP-System (rot) weist geringere Vernetzungsdichten als das DCP-System auf, obwohl die gleiche Radikalkonzentration (Einsatz der Hälfte der DCP-Stoffmenge; vgl.

Tab. 59 und Tab. 60, im Anhang 8.1) verwendet wurde. Die HTg-Proben weisen die geringsten Drehmomentdifferenzen und die höchsten Quellungsgrade im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren auf. Dies war zu erwarten, da es in einer geringeren Konzentration aufgrund der hohen Molekularmasse eingesetzt wurde. Insgesamt konnten bis auf kleine Abweichungen ähnliche Vernetzungsdichten für die unterschiedlichen Coaktivatoren (bis auf HTg) eingestellt werden, weshalb die Untersuchungen mit diesen Systemen fortgesetzt wurden. Der Vergleich der Alterung zwischen dem HTg und einem gleichvernetzten Coaktivator (TAIC) wird bei den gefüllten ENB-EPDM-Systemen in Kap. 4.7 behandelt.

4.6.2. Bestimmung des Restperoxidgehaltes von DCP

Der Restgehalt an nicht umgesetzten Peroxid kann als Starter für Alterungsreaktionen dienen [94], [95]. Aus diesem Grund soll der Restgehalt der t_{90} -vulkanisierten Proben sowie der Einfluss der Coaktivatoren auf diesen untersucht werden. Dafür wurden die unvulkanisierten sowie in entsprechenden Zeitschritten (t_0 , t_{10} , t_{20} , t_{40} , t_{60} und t_{90}) vulkanisierten 1 mm-Platten bei 170 °C gepresst und nach entsprechenden Zeitschritten aus der Presse genommen und um die Vernetzungsreaktion zu unterbrechen mit flüssigem Stickstoff herunter gekühlt. Anschließend wurden diese Proben mit Methanol kalt extrahiert, verdünnt und mittels HPLC-UV untersucht (vgl. Kap. 3.4.5 und 3.4.6). Durch Division der Peakflächen des DCP zum internen Standard, Di-tert-Butylbenzol, im UV-Chromatogramm und das kennen der Ausgangskonzentration von DCP durch Vermessen der unvulkanisierten Proben, kann der Restperoxidgehalt in % (RPC= residual peroxide content) ermittelt werden. Für das System mit gleichem Vernetzungsgrad sind die Restgehalte an Peroxid in Abhängigkeit von der Vulkanisationszeit in Abb. 60 (A) dargestellt.

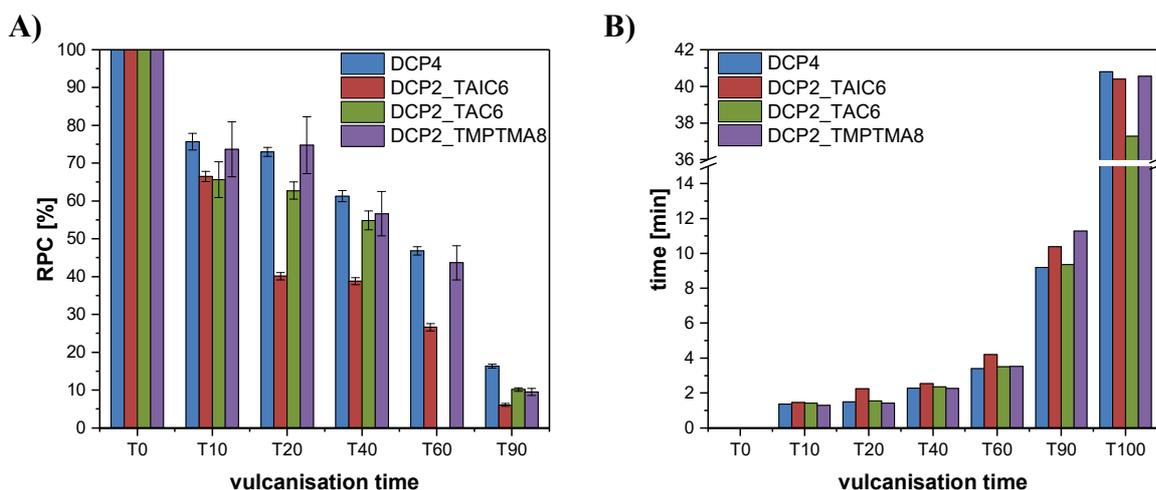


Abb. 60: Darstellung des Restperoxid-Gehaltes (A) der gleich vernetzten Proben sowie die dazugehörigen Vulkanisationszeiten (B) der entsprechenden Systeme (Mischungen 1-4, Tab. 26).

Mit steigender Vulkanisationszeit nimmt erwartungsgemäß der Peroxid-Gehalt in allen Vulkanisaten ab. Die Proben DCP2_TMPTMA8 und DCP4 zeigen ähnliche Abnahmen der DCP-Konzentration mit der Vulkanisationszeit. TAIC weist die geringsten Restgehalte an Peroxid auf. Im Vergleich mit den Vulkanisationszeiten, dargestellt in Abb. 60 (B), ist das Niveau jeder

Zeitstufe sehr ähnlich, so dass der Einfluss der Zeit ausgeschossen werden kann. Nur TAIC zeigt im Zeitbereich t_{10} - t_{60} größere Abweichungen, welches die geringeren DCP-Gehalte erklären würde. Aber selbst bei der Vulkanisationszeit t_{90} ist der RPG von DCP der kleinste Wert im Vergleich zu denen der anderen Systeme, obwohl TMPTMA z. B. eine höhere Vulkanisationszeit aufweist. In den späteren Analysen der gealterten Proben in diesem und im nächsten Kap. 4.7 zeigt sich, dass TAIC die geringsten Veränderungen mit der Alterungszeit durchläuft, was für eine entsprechende Alterungsstabilität spricht.

Aus den erhaltenen Ergebnissen aus Abb. 61, in denen die Abhängigkeit des Coaktivator- und des Peroxid-Gehaltes auf den Restperoxidgehalt untersucht wurde, ergibt sich, dass mit steigendem Coaktivator-Gehalt bei konstanter Peroxid-Konzentration (DCP2_TAIC6) der Restgehalt an Peroxid sinkt. Erhöht sich die Peroxid-Konzentration bei gleichbleibendem Coaktivator-Gehalt (DCP4_TAIC6), steigt der Restperoxidgehalt an. Dieses Verhalten kann im TAC-System (B) nicht beobachtet werden.

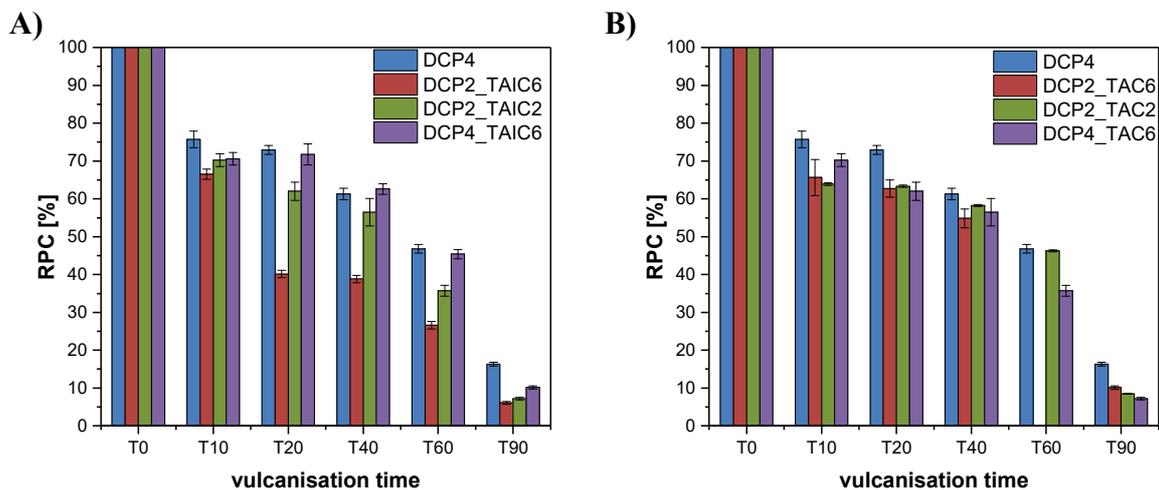


Abb. 61: Abhängigkeit des Restperoxid-Gehaltes von der Peroxid- und Coaktivator-Konzentration von den Systemen TAIC (A) und TAC (B) für die Vulkanisationszeiten t_0 - t_{90} (Mischungen 1-3 und 5-8, Tab. 26).

Insgesamt kann festgestellt werden, dass der Restperoxidgehalt vom Anfangsgehalt des Peroxides bestimmt wird und der Coaktivator kaum bis keinen Einfluss nimmt. Ist der Peroxid-Gehalt am Anfang hoch, so ist der Restperoxidgehalt im Vulkanisat ebenfalls höher als beim Einsatz geringerer Mengen. Vorteil des Einsatzes von Coaktivatoren bietet die Reduzierung des Peroxid-Gehaltes bei gleichbleibender Vernetzungsdichte. Somit sind die Restgehalte an Peroxid geringer, was sich folglich positiv auf die Alterungsstabilität auswirkt.

4.6.3. Untersuchung des Umsatzverhaltens der Coaktivatoren

Die hergestellten Vulkanisate für die Bestimmung des Restperoxidgehaltes wurden ebenfalls direkt nach der Vulkanisation klein geschnitten und heiß extrahiert sowie anschließend mittels GC-MS und ATR-FT-IR-Spektroskopie untersucht. Dabei soll qualitativ der Einbau der Coaktivatoren in das Netzwerk ermittelt sowie der Umsatz der Allyl-Gruppen mittels ATR-IR-Spektroskopie bestimmt werden. Die verwendeten Methoden sowie Parameter sind dem Kap. 3.4.5 und 3.4.6 zu entnehmen.

In Abb. 62 sind die extrahierbaren Bestandteile gegen die Vulkanisationszeit für die Systeme TAIC (A) und TAC (B) aufgetragen. Mit steigender Vulkanisationszeit nehmen die extrahierbaren Anteile der Vulkanisate ab. Bei steigender Peroxid- und Coaktivator-Konzentration steigen die prozentualen Werte der extrahierbaren Bestandteile an, sinken aber mit der Vulkanisationszeit auf ein ähnliches Niveau wie Proben mit geringen Anteilen an Peroxid- und Coaktivator ab. Dies bedeutet, dass der komplette Einbau der Coaktivatoren bereits nach kurzen Reaktionszeiten erfolgen muss.

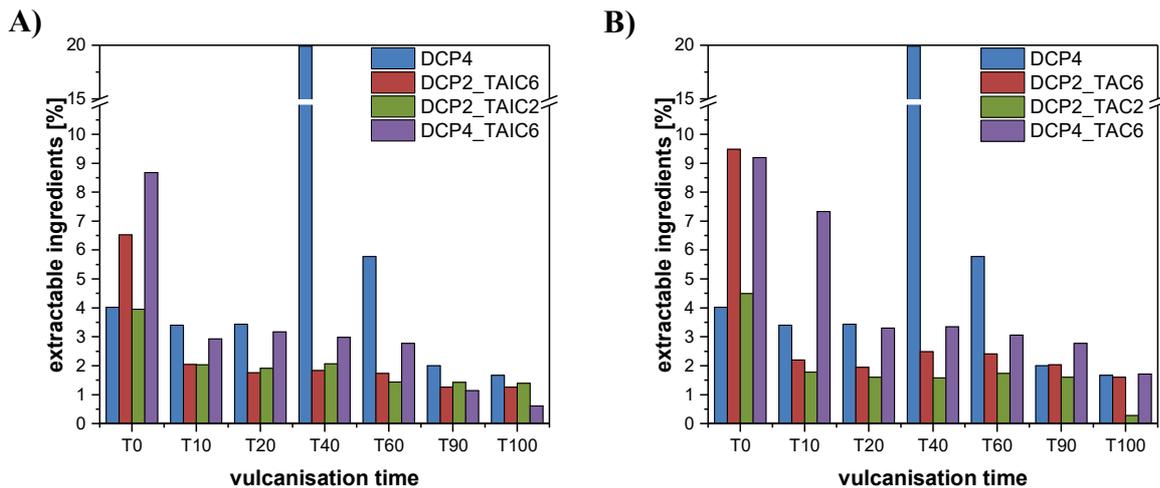


Abb. 62: Ergebnisse der Heißextraktion: Abhängigkeit der extrahierbaren Bestandteile von der Vulkanisationszeit der Systeme TAIC (A) und TAC (B) mit unterschiedlichen Peroxid- und Coaktivator-Gehalten (Mischungen 1-3 und 1-8, Tab. 26).

Dies wird bestätigt mittels GC-MS-Analyse der Extrakte. Die Ausschnitte der Chromatogramme sind in Abb. 63 beispielhaft für alle Proben für die Systeme DCP2_TAIC2 und DCP2_TAC2 in Abhängigkeit der Vulkanisationszeit dargestellt. Bereits nach einer Vulkanisationszeit von t_{20} (ca. 1,5 min) sind weder TAIC noch TAC im Extrakt detektierbar. Aus diesem Grund müssen die Coaktivatoren sehr schnell mit sich selbst und mit der Polymermatrix reagieren, da diese nicht mehr mittels Heißextraktion extrahiert werden konnten. Dies gilt für alle untersuchten Proben, die hier nicht weiter dargestellt werden.

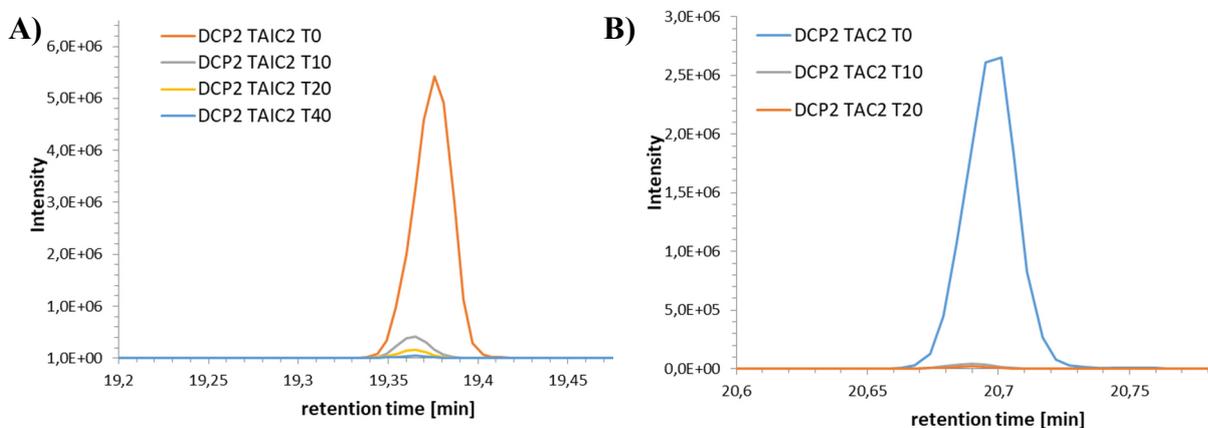


Abb. 63: Ausschnitt der GC-MS-Chromatogramme von der Heißextraktions-Analyse der Proben DCP2_TAIC2 (A) und DCP2_TAC2 (B) in Abhängigkeit von der Vulkanisationszeit.

Die Analyse mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie der heißextrahierten Vulkanisate sowie der Rohkautschukmischung selbst bestätigen ebenfalls den schnellen Einbau in das Polymernetzwerk. Da diese Methode nicht so hochauflösend und empfindlich wie die GC-MS-Analyse ist, wird ein kompletter Einbau in die Polymermatrix ab einer Vulkanisationszeit von t_{10} beobachtet. Die IR-Bandenverhältnisse in Abhängigkeit von der Vulkanisationszeit vor und nach der Heißextraktion sind in Abb. 64 dargestellt. Sie belegen die zuvor ermittelten Ergebnisse. Da nach einer so kurzen Vulkanisationszeit kein Coaktivator mehr extrahiert werden konnte, muss der Coaktivator auch sehr schnell mit sich selbst reagieren, da in einer so kurzen Zeit vermutlich die Anzahl an Polymerradikalen noch gering ist. Wenn der Coaktivator als vulkanisierte Domäne in der Polymermatrix vorliegt, ist ein Lösen aus dieser nicht mehr möglich. Wie in der Literatur [53], [56], [67] beschrieben, müssen parallele Reaktion der Coaktivatoren wie die Addition, also dem Grafting an die Polymerkette, und die Polymerisation mit sich selbst ablaufen.

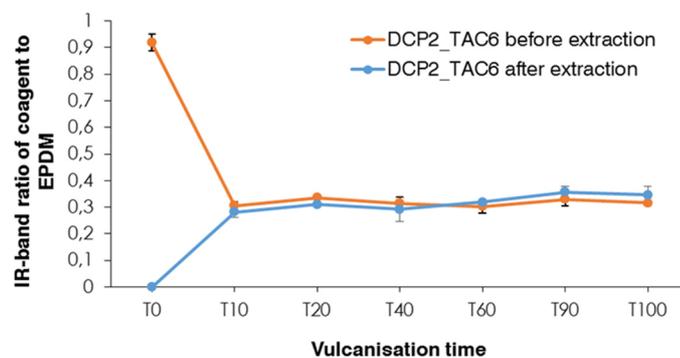


Abb. 64: IR-Bandenverhältnis der C=N Schwingungsbande von TAC bei 1566 cm⁻¹ zur Referenz-Polymerbande bei 2850 cm⁻¹ (CH₂-Schwingung) in Abhängigkeit von der Vulkanisationszeit.

Der Umsatz der Allyl-Gruppen der Coaktivatoren konnte nicht bestimmt werden, da unterschiedliche IR-Banden sich überlagern und somit eine genaue Identifikation der C=C bzw. der H-C=C Schwingungsbande nicht möglich ist.

4.6.4. Einfluss des Coaktivator-Typs auf den DVR

Die Auswertung des DVR wurde nach DIN ISO 815-1 durchgeführt. Die Parameter der Messung sind dem Kap. 3.4.4 zu entnehmen. Die Ergebnisse der DVR-Messung in Abhängigkeit der unterschiedlichen Systeme sind in Abb. 65 und Abb. 66 dargestellt. Es ist kein Einfluss vom Coaktivator-Typ oder dessen Konzentration zu beobachten. Alle Werte liegen im gegenseitigen Fehlerbereich. Damit ist der DVR abhängig von dem Vernetzungsgrad und den durch Peroxid gebildeten, kurzkettingen und irreversiblen Netzknotten. Die DVR-Werte der DCP-Systeme sind kleiner als die der DHBP-Systeme. Dies lässt sich mittels der minimal geringeren Vernetzung der DHBP-Systeme erklären, weshalb der DVR-Wert zunimmt.

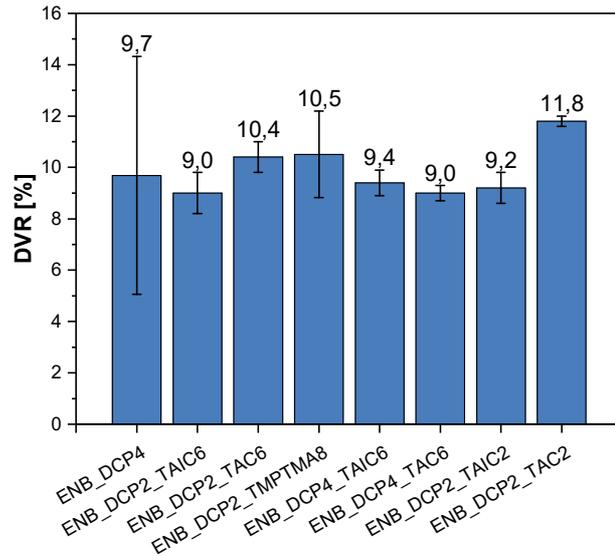


Abb. 65: Druckverformungsrest der gleich vernetzten Vulkanisate sowie der Systeme mit variablen Peroxid- bzw. Coaktivator-Gehalt aus der Tab. 26: Mischungen 1-8.

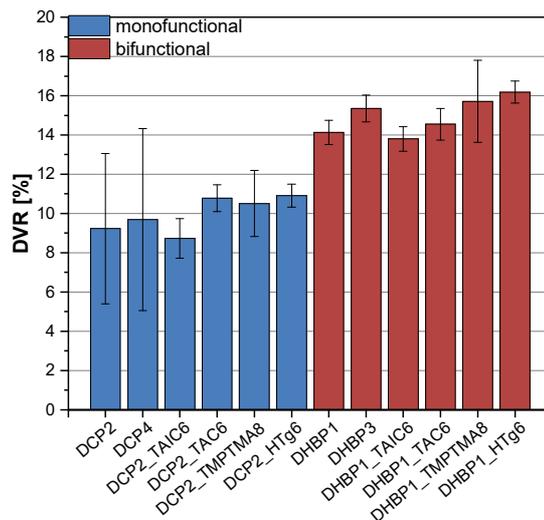


Abb. 66: Druckverformungsrest der gleich vernetzten Vulkanisate aus Tab. 27 und Tab. 28 (Mischungen 9-20) in Abhängigkeit vom Peroxid-Typ.

4.6.5. Charakterisierung des Alterungsverhaltens in Abhängigkeit vom Coaktivator-Typ

Für die Charakterisierung des Alterungsverhaltens der gleich vernetzten Elastomere (Mischungen 9-20) aus Tab. 27 und Tab. 28 werden Methoden wie die ATR-FT-IR-Spektroskopie zur Bestimmung des Oxidationsgrades des Materials, Zugversuche zur Bestimmung der Änderung der Materialeigenschaften und die Chemilumineszenz (CL) verwendet, mit deren Hilfe der thermisch-oxidative Abbau der Polymermatrix untersucht werden kann. Zuerst werden im

Folgenden die Ergebnisse der letztgenannten Methode diskutiert. Die Parameter sowie die CL-Messung an sich sind in Kap. 3.4.5 beschrieben. Der wahrscheinlichste Mechanismus für die Chemilumineszenz bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist der Russel-Mechanismus, der in Abb. 17, Kap. 2.5 dargestellt ist. Bei diesem entsteht durch die Disproportionierung von Alkylperoxy-Radikalen, welche bei der Alterung bzw. Oxidation der Polymermatrix gebildet werden, eine angeregte Carbonylspezies, die sich durch Emission eines Photons im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums stabilisiert. Die Auftragung der Intensität des emittierten Lichtes in Abhängigkeit von der Zeit ergibt die isotherme Chemilumineszenz-Kurve. [93], [95], [108] Diese sind beispielhaft für alle Systeme anhand der gleich vernetzten Proben mit DCP in Abb. 67 dargestellt.

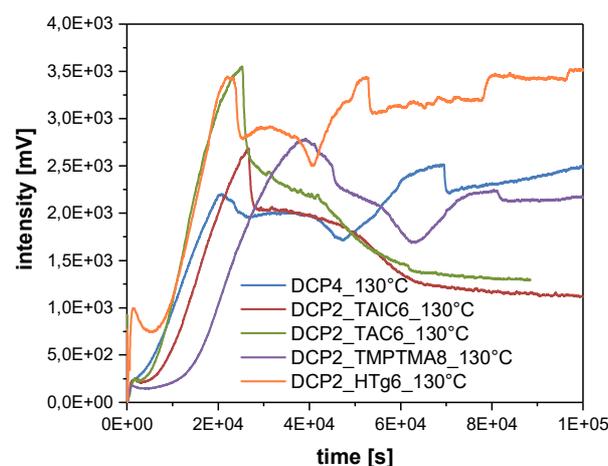


Abb. 67: Chemilumineszenzkurven der Vulkanisate mit gleichem Vernetzungsgrad gemessen bei einer Temperatur von 130 °C.

Durch das Anlegen einer Tangente an den linearen Teil der Messkurve wird ein Schnittpunkt mit der Basislinie erhalten, der den OIT-Wert (*engl.*: Oxidation Induction Time) wiedergibt. Dieser zeigt den Beginn der Oxidationsreaktion auf und den damit einhergehenden Anfang der Alterung des Materials. Somit ist er als Maß für die oxidative Stabilität des untersuchenden Materials zu sehen. Je größer der OIT-Wert ist, desto oxidationsstabiler ist auch das Material. Die erhaltenen OIT-Werte in Abhängigkeit vom Peroxid-Typ sind in nachstehender Abb. 68 dargestellt. Die reinen Peroxid-Systeme weisen mit höherem Gehalt einen niedrigen OIT-Wert auf, dass wiederum für eine schnelle Oxidation des Materials spricht. Ein entscheidender Grund ist der Restperoxidgehalt, der für eine stärkere Alterung bei höheren Peroxid-Anteilen im Kautschuk verantwortlich ist. [95] Die OIT-Werte der Vulkanisate mit DCP weisen einen geringeren OIT-Wert als die DHBP-Systeme auf. Beim Vergleich der t_{90} -Vulkanisationszeiten der unterschiedlichen Systeme, dargestellt in Abb. 68 (B), kann festgestellt werden, dass diese für die DHBP-Systeme doppelt so hoch sind wie für die Vulkanisate mit DCP. Demzufolge wäre ein Grund der geringere Restperoxidgehalt des DHBP, der nicht untersucht werden konnte, da dieses nicht UV-aktiv ist und dementsprechend nicht detektiert werden konnte. Weitere Gründe wären zum einen die höhere Halbwertszeit des DHBP (höhere optimale Vulkanisationstemperatur gegenüber dem DCP), wodurch der Radikalfluss langsamer als im DCP ist und folglich

weniger Radikale pro Zeiteinheit für die Oxidationsreaktion zur Verfügung stehen. Zum anderen entstehen unterschiedliche Radikalspezies bei der homolytischen Spaltung der Peroxide, die entsprechend andere Oxidationsreaktionen starten können.

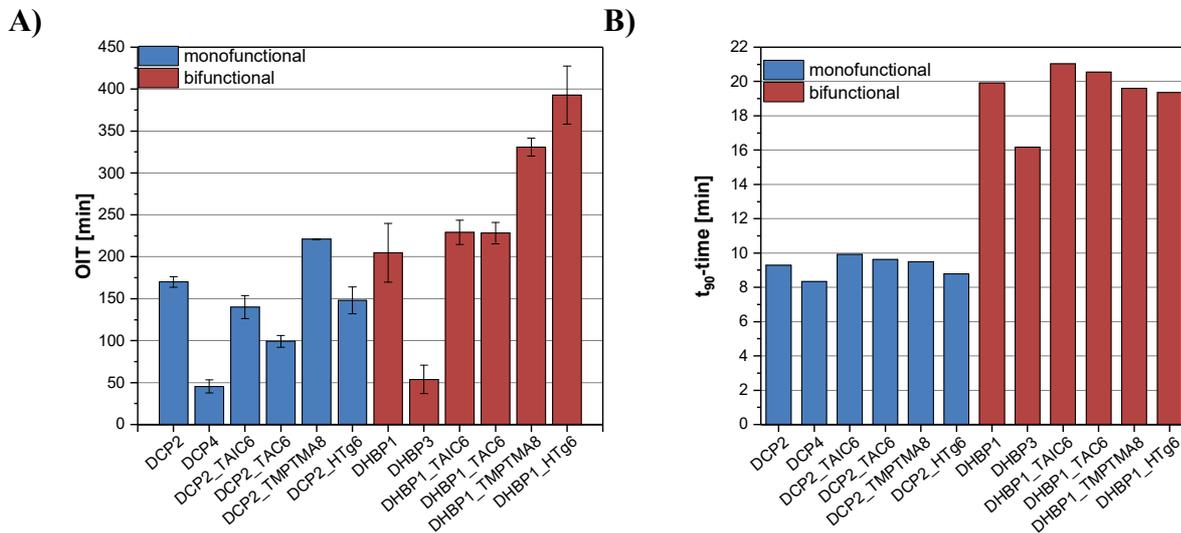


Abb. 68: Gemessene OIT-Werte (A) der Vulkanisate mit gleichem Vernetzungsgrad sowie die t_{90} -Zeiten (B) in Abhängigkeit des Peroxid-Typs der untersuchten Systeme.

Vulkanisate, die TMPTMA als Coaktivator enthalten, zeigen die höchsten OIT-Werte für beide Peroxide. Nur das HTg weist mit dem DHBP als Peroxid einen noch höheren OIT-Wert im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren auf. Diese Beobachtung wird ebenfalls bei der Untersuchung der Alterung auf die gefüllten Systeme gemacht. Das HTg zeigt bessere Alterungsstabilitäten in Verbindung mit dem Peroxid DHBP als mit DCP (vgl. Kap. 4.7.2). Der Grund für die höheren OIT-Werte des TMPTMA liegt vermutlich in der Struktur der Netzwerkbögen. Da TMPTMA eher zu Additionsreaktionen mit anschließendem Wasserstofftransfer neigt, müsste der Doppelbindungsgehalt geringer als beim TAIC und TAC sein, wodurch die Oxidationsstabilität aufgrund mehr gesättigter Gruppen ansteigt. Auch die Struktur selbst könnte einen Einfluss auf die Oxidation des Materials haben. Um dies abzuklären, müssen Modellsysteme mit entsprechender Vernetzung untersucht werden, damit Rückschlüsse auf die Struktur der Netzknoten geschlossen werden können. Dem Kap. 5, der Untersuchung mittels MCV, können weitere Ergebnisse zur Struktur der inter- und intramolekularen Coaktivator-Verbindungen entnommen werden, die diese Theorie zu den vorgeschlagenen, gesättigten Strukturen durch eingehende Additionsreaktionen unterstützen werden.

Beim Vergleich der OIT-Werte mit den bestimmten Restperoxidgehalt, die für die gleichvernetzten Systeme in Tab. 29 dargestellt sind, weisen die Coaktivatoren alle ein Gehalt von $\leq 10\%$ auf. Die Restgehalte an Peroxid von TMPTMA und TAC liegen im gegenseitigen Fehlerbereich. Das bedeutet, dass der Unterschied zwischen TAC und TMPTMA in den OIT-Werten nicht auf die Höhe des Restperoxidgehaltes zurückgeführt werden kann, sondern ein Effekt der unterschiedlich ausgebildeten Coaktivator-Netzwerkbögen sein muss, die entsprechend andere Alterungsstabilitäten aufweisen. Diese Feststellung wird durch die später

durchgeführten Prüfungen der Materialeigenschaften mittels Zugversuch und DMA sowie der MCV-Studie nachgewiesen.

Tab. 29: Ermittelter Restperoxidgehalt der nicht vernetzten Systeme der Mischungen 1-4 aus Tab. 26.

| System | Restperoxidgehalt / % |
|--------------|-----------------------|
| DCP4 | 16,34 ± 0,48 |
| DCP2_TAIC6 | 6,07 ± 0,40 |
| DCP2_TAC6 | 10,13 ± 0,47 |
| DCP2_TMPTMA8 | 9,50 ± 0,95 |

Um die Temperaturabhängigkeit der Chemilumineszenzreaktion/ Oxidationsreaktion sowie die Aktivierungsenergie dieses Prozesses zu bestimmen, wurden CL-Kurven der gleichvernetzten Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Dabei wurde sich auf die DCP-Systeme aufgrund der langen Messzeiten beschränkt. Beispielhaft für alle Systeme sind in der nachstehenden Abb. 69 die CL-Kurven der Proben DCP4 und DCP2_TAIC6 dargestellt.

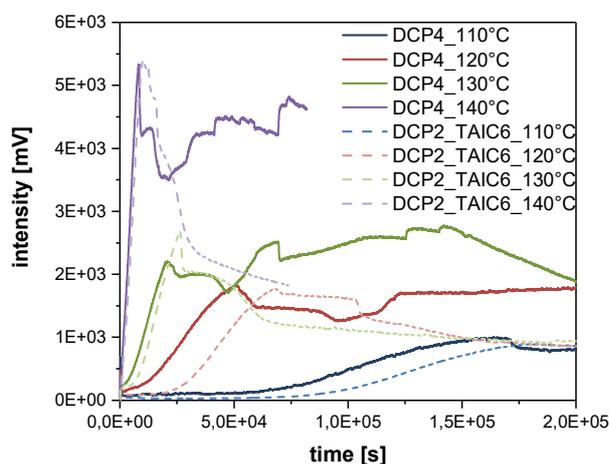


Abb. 69: Chemilumineszenz-Kurven der Proben DCP4 und DCP2_TAIC6 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Wie dem Graphen entnommen werden kann, verschieben sich die CL-Kurven bei Temperaturerhöhung in Richtung kürzerer Zeiten. Die Oxidationsreaktionen werden durch die Temperaturerhöhung verstärkt und das Gleichgewicht verschiebt sich hin zum Abbau der Polymermatrix. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die CL-Kurven von Systemen mit Coaktivatoren hin zu längeren Zeiten verschoben sind im Vergleich zur reinen Peroxid-Messreihe. Dies konnte anhand der bestimmten OIT-Werte, die für die Coaktivator-Systeme höher sind, festgestellt werden. Die ermittelten Intensitätsmaxima sowie die OIT-Werte für alle Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 70 dargestellt. Gemäß den bereits oben gemachten Beobachtungen, zeigt das TMPMTA-System die höchsten OIT-Werte, die mit Steigerung der Temperatur sehr stark abnehmen. Der OIT-Wert der reinen DCP4-Probe für die Temperatur 140 °C konnte nicht mehr bestimmt werden. Das Material ist in kürzester Zeit im Sauerstoffstrom oxidiert worden.

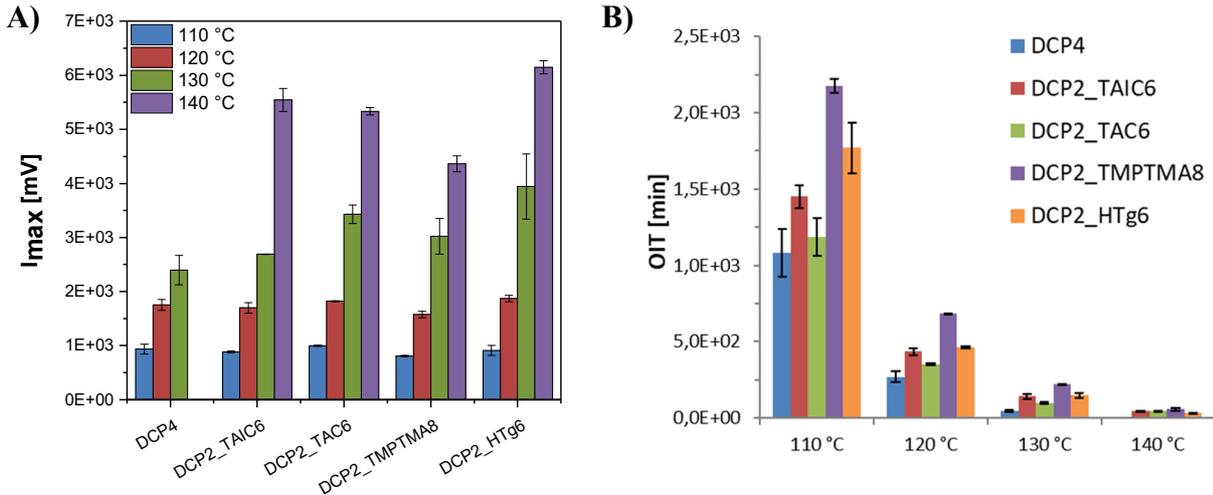


Abb. 70: Darstellung der maximalen Intensitäten der CL-Kurven (A) sowie der bestimmten OIT-Werte (B) in Abhängigkeit von der Temperatur für die gleichvernetzten Systeme.

Für die Vorhersage der OIT-Werte niedrigerer Temperaturen, können diese durch Auftragen des $\ln(OIT)$ gegen die reziproke Temperatur erhalten werden (vgl. Abb. 71, A). Die dazugehörigen Steigungen der Gerade sind in Tab. 30 zusammengefasst. Die ermittelten Steigungen quantifizieren den Zusammenhang zwischen dem Beginn der Oxidation und der Temperatur. Sie nehmen in folgender Reihenfolge zu: TAC < TAIC < TMPTMA < HTg < DCP. Dadurch werden die Änderungen des OIT-Wertes und somit der Beginn der Oxidation in Abhängigkeit der Temperatur deutlich.

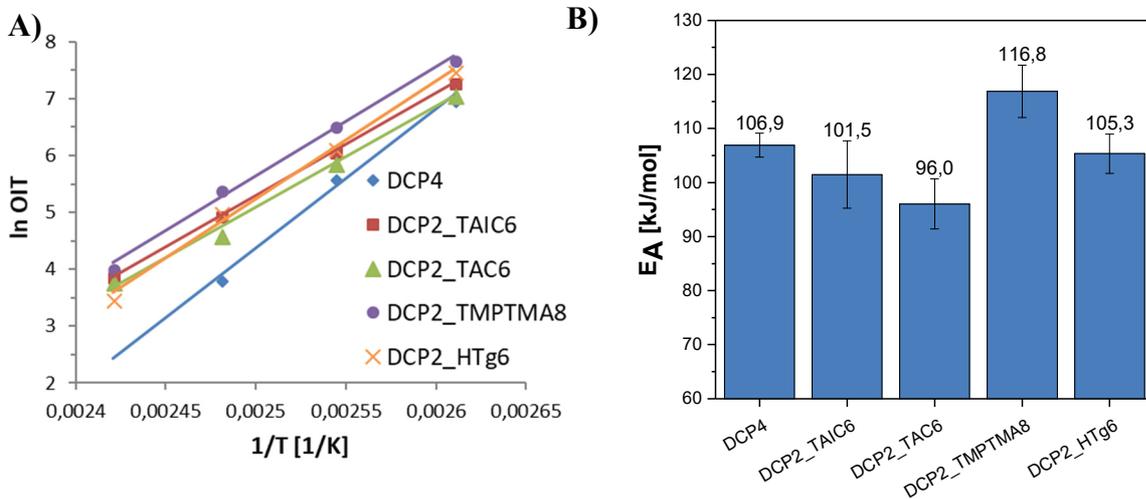


Abb. 71: Darstellung der Vorhersage des OIT-Wertes in Abhängigkeit der Temperatur (A) sowie die ermittelten Aktivierungsenergien der Chemilumineszenzreaktion (B) für die gleichvernetzten Systeme.

Tab. 30: Steigungen der linearen Regressionen der Auftragung $\ln(OIT)$ gegen $1/T$ in Abb. 71.

| System | Steigung | R ² |
|--------------|----------|----------------|
| DCP4 | 24434 | 0,9927 |
| DCP2_TAIC6 | 17996 | 1 |
| DCP2_TAC6 | 17683 | 0,9947 |
| DCP2_TMPTMA8 | 19193 | 0,9954 |
| DCP2_HTg6 | 20746 | 0,9954 |

Für das TMPTMA sinkt der OIT-Wert am stärksten ab und erreicht bei hohen Temperaturen das gleiche Niveau wie die Vulkanisate der anderen Coaktivatoren. Entsprechend höher liegt auch der Wert der Steigung.

Die Aktivierungsenergien der Chemilumineszenzreaktion, dargestellt in Abb. 71 (B), zeigen keine Auffälligkeiten. Wie bereits aus den Verläufen des OIT-Wertes deutlich wurde, zeigt das Vulkanisat vernetzt mit TMPTMA die höchste Aktivierungsenergie. Somit liegt der Beginn der Oxidationsreaktion der DCP2_TMPTMA8-Probe am spätesten. Zusammengefasst geben die CL-Untersuchungen den Beginn der Oxidation des Materials wieder. Durch geringeren Peroxid-Gehalt und das Hinzufügen von Coaktivatoren kann dieser weiter nach hinten verschoben werden. Aufschluss über die Änderungen der Eigenschaften des Materials sowie der Temperaturstabilität gibt diese Methode nicht wieder. Dafür werden folgende Alterungsuntersuchungen der verwendeten Materialien mit gleichem Vernetzungsgrad durchgeführt. Diese werden zeigen, dass das gealterte Vulkanisat mit TMPTMA im Vergleich zur ungealterten Referenz die stärksten Veränderungen der Eigenschaften wie Reißfestigkeit und Reißdehnung aufweist, obwohl der OIT-Wert des TMPTMA-Vulkanisats am höchsten ist.

Für die Untersuchung der thermisch-oxidativen Alterung auf die gleichvernetzten Vulkanisate (Mischungen 9-20) wurden S2-Zugstäbe aus den 2 mm-Elastomerplatten gestanzt und im Umluftwärmeschrank bei einer Temperatur von 130 °C für bestimmte Zeiten (0, 2, 8, 16, 24, 48, 72 und 168 h) unter Luft gelagert. Sie wurden mit einem Baumwollfaden am Gitterrost befestigt, so dass diese keinen Kontakt zu Metalloberflächen aufgrund katalytischer Prozesse haben. Nach entsprechender Alterungszeit wurden die S2-Zugstäbe aus dem Ofen geholt und bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden die Proben zeitnah mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie und Zugversuchen untersucht. In Abb. 72 sind beispielhaft für das DCP-System die Bilder der gealterten S2-Zugstäbe der Versuchsreihe mit DCP4 (A) und DCP2_TAIC6 (B) dargestellt.

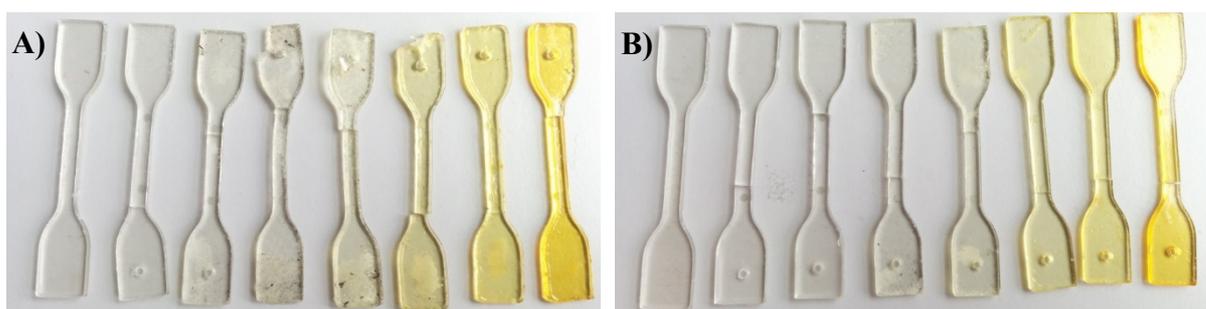


Abb. 72: Bilder der DCP4 (A) und DCP2-TAIC6 (B) S2-Zugstäbe in Abhängigkeit von der Alterungszeit von links nach rechts: 0 h bis 168 h, gealtert bei 130 °C.

In der folgenden Abb. 73 sind die Aufnahmen der S2-Zugstäbe beispielhaft für das DHBP-System der Proben DHBP3 (A) und DHBP1_TAIC6 (B) in Abhängigkeit von der Alterungszeit dargestellt.

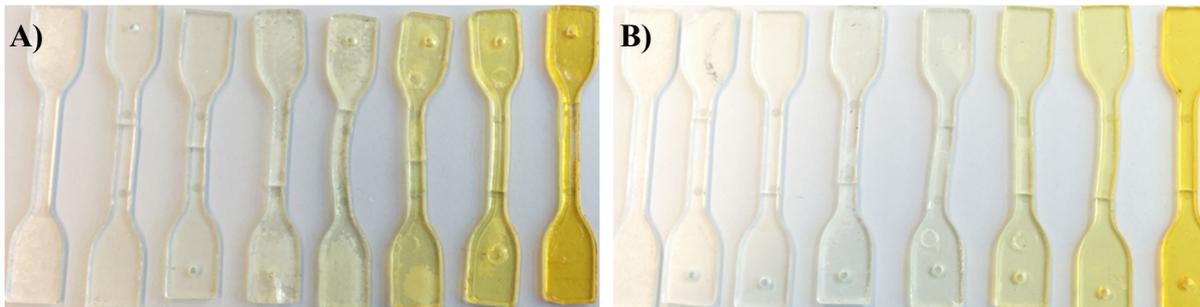


Abb. 73: Bilder der DHBP3 (A) und DHBP1_TAIC6 (B) S2-Zugstäbe in Abhängigkeit von der Alterungszeit von links nach rechts: 0 h bis 168 h, gealtert bei 130 °C.

Die S2-Zugstäbe vergilben mit fortschreitender Alterungszeit. Weiterhin ist auffällig, dass die Ränder der Proben mit Coaktivator für beide Peroxide über die gesamte Alterungszeit scharf ausgebildet sind. Hingegen weisen die Ränder der S2-Zugstäbe der reinen Peroxide keine scharfen Kanten auf. Diese werden mit steigender Alterungszeit runder. Sie verändern die Form aufgrund der Oxidationsprozesse. Um die Veränderungen der Materialien quantitativ zu beschreiben, wurde eine Klassifizierung zur Beschreibung der Materialänderungen nach der Arbeit von Klotz [95] erstellt (vgl. Tab. 31). Diese sind in Abhängigkeit von der Alterungszeit in Abb. 74 dargestellt.

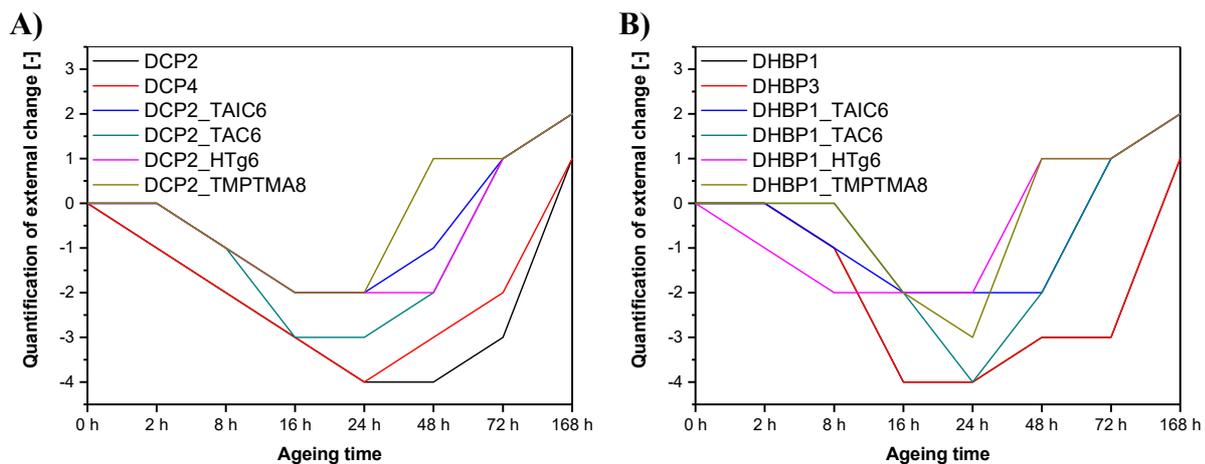


Abb. 74: Quantifizierte Veränderungen des Materials für das gleich vernetzte DCP-System (A) und DHBP-System (B) in Abhängigkeit von der Alterungszeit.

Tab. 31: Klassifizierung der Änderung der Materialeigenschaften.

| Nummer der Klassifizierung | Änderung im Material |
|----------------------------|--|
| 3 | spröde |
| 2 | leicht spröde |
| 1 | Beginn spröde zu werden / leicht klebrig |
| 0 | keine Änderungen |
| - 1 | sehr leicht klebrig |
| - 2 | leicht klebrig |
| - 3 | klebrig |
| - 4 | stark klebrig |

Wie für beide Peroxid-Systeme zu beobachten ist, nimmt die Klebrigkeit der Proben bis zu einem maximalen Wert zu. Mit fortschreitender Alterung ist der beginnende Prozess der Versprödung der Materialien zu beobachten. Die größte Klebrigkeit zeigen die Vulkanisate vernetzt mit reinem Peroxid. Der Grund sind die gegenläufigen Alterungsprozesse, die zum einen zu einer Versprödung der Vulkanisate durch Oxidation und Nachvernetzung führen, zum anderen zu einer Erweichung des Materials durch z. B. Kettespaltung (Erniedrigung der Vernetzungsdichte) führen. [94], [95], [112] Proben, die Coaktivator enthalten, zeigen eine spätere und nicht zu starke Erweichung des Materials. Bei fortschreitender Alterung weisen sie höhere Versprödungsgrade als die reinen Peroxide auf, was für eine stärkere Nachvernetzung des Materials spricht. Diese Beobachtung geht einher mit den Ergebnissen der ATR-FT-IR-Spektroskopie zur Bestimmung des Oxidationsgrades der Vulkanisate. In Abb. 75 sind die Bandenverhältnisse der C=O zur CH₃/CH₂-Schwingungsbande in Abhängigkeit von der Alterungszeit dargestellt. Die mit Coaktivatoren gleichvernetzten Vulkanisate (bis auf HTg) zeigen eine stärkere Zunahme der Carbonyl-Schwingungsbande mit ansteigender Alterungszeit im Vergleich zu den rein peroxidisch und mit HTg vernetzten Elastomere. Dabei weisen TMPTMA und TA(I)C die größten IR-Bandenverhältnisse bei einer Alterungszeit von 168 h auf. Somit werden diese Materialien am stärksten oxidiert.

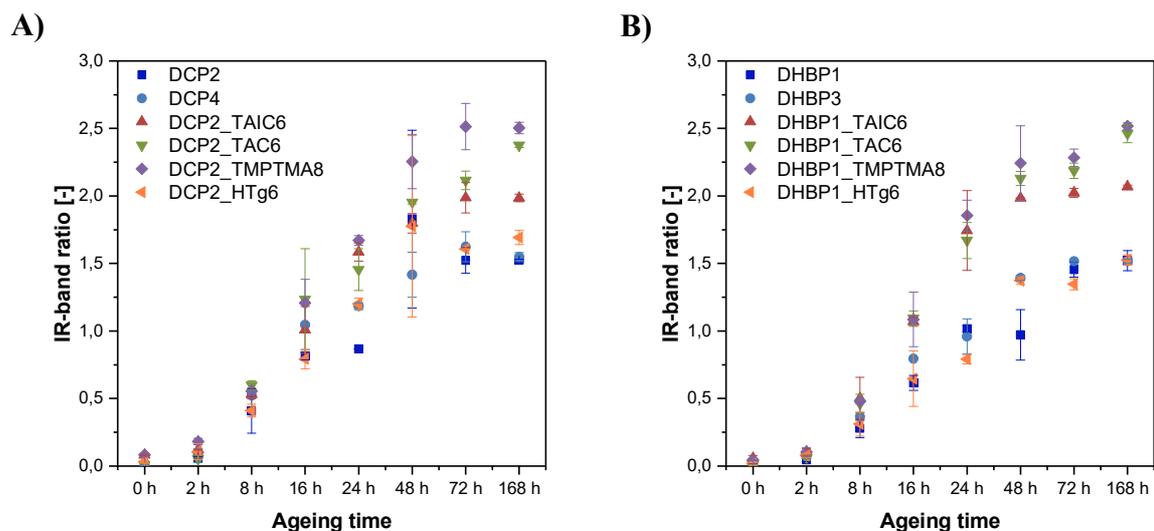


Abb. 75: ATR-FT-IR-Bandenverhältnisse von der C=O Schwingungsbande bei 1712 cm⁻¹ zur Polymer-Referenzbande bei 2852 cm⁻¹ für die gleichvernetzten Systeme mit DCP (A) und DHBP (B) in Abhängigkeit von der Alterungszeit. (Messung wurde nur an der Oberfläche der Proben durchgeführt.)

Ein Unterschied der IR-Bandenverhältnisse zwischen den Peroxid-Typen ist nicht zu verzeichnen. Somit muss der DLO-Effekt (*engl.*: Diffusion Limited Oxidation) bei Materialien vernetzt mit reinem Peroxid stärker ausgeprägt sein, da diese Systeme eine geringere Aufnahme an Sauerstoff in Form des Oxidationsproduktes (= Carbonyl-Gruppe) aufweisen. Es bildet sich durch die Oxidation eine härtere Oberflächenschicht aus, die für eine langsamere Diffusion von Sauerstoff in das Material verantwortlich ist, was wiederum für diese Theorie spricht. Die Messungen mittels Mikro-Indentor sowie die dynamisch-mechanische Analyse der gefüllten ENB-EPDM-Systeme mit gleichem Vernetzungsgrad in Kap. 4.7.2 bestätigen dies.

Die Ergebnisse der Zugversuche in Abhängigkeit von der Alterungszeit sind in Abb. 76 dargestellt. Wie erwartet sinkt die Reißfestigkeit mit der Alterungszeit für beide Peroxid-Systeme. Nach 168 h Alterung unter Luftatmosphäre bei 130 °C weisen alle Proben die gleichen Reißfestigkeiten auf. Die Reißdehnungen des DCP-Systems in Abb. 76 (B) zeigen ein Maximum der Reißdehnung nach einer Alterungszeit von 16 h. Somit ist ein Erweichen des Materials zu verzeichnen, dass sich auf die erwähnten Abbauprozesse durch Kettenspaltungen zurückführen lässt. Die Beobachtungen aus der Abb. 74, dass die Proben hohe Klebrigkeiten aufweisen, bestätigen dies. Es müssen freie Kettenenden aufgrund von Kettenspaltungen vorliegen, die diese Klebrigkeit verursachen. Die Reißdehnungen des DHBP-Systems weisen unterschiedliche Maxima auf. Das Vulkanisat mit TAIC zeigt ein Maximum der Dehnung bei 8 h. TAC und TMPTMA weisen ein Plateau im Bereich von 0 bis 8 h auf und danach sinkt die Reißdehnung stetig ab. Die HTg-Probe vernetzt mit DHBP besitzt einen konstanten Reißdehnungswert bis zur Alterung von 24 h. Erst danach sinkt die Reißdehnung ab.

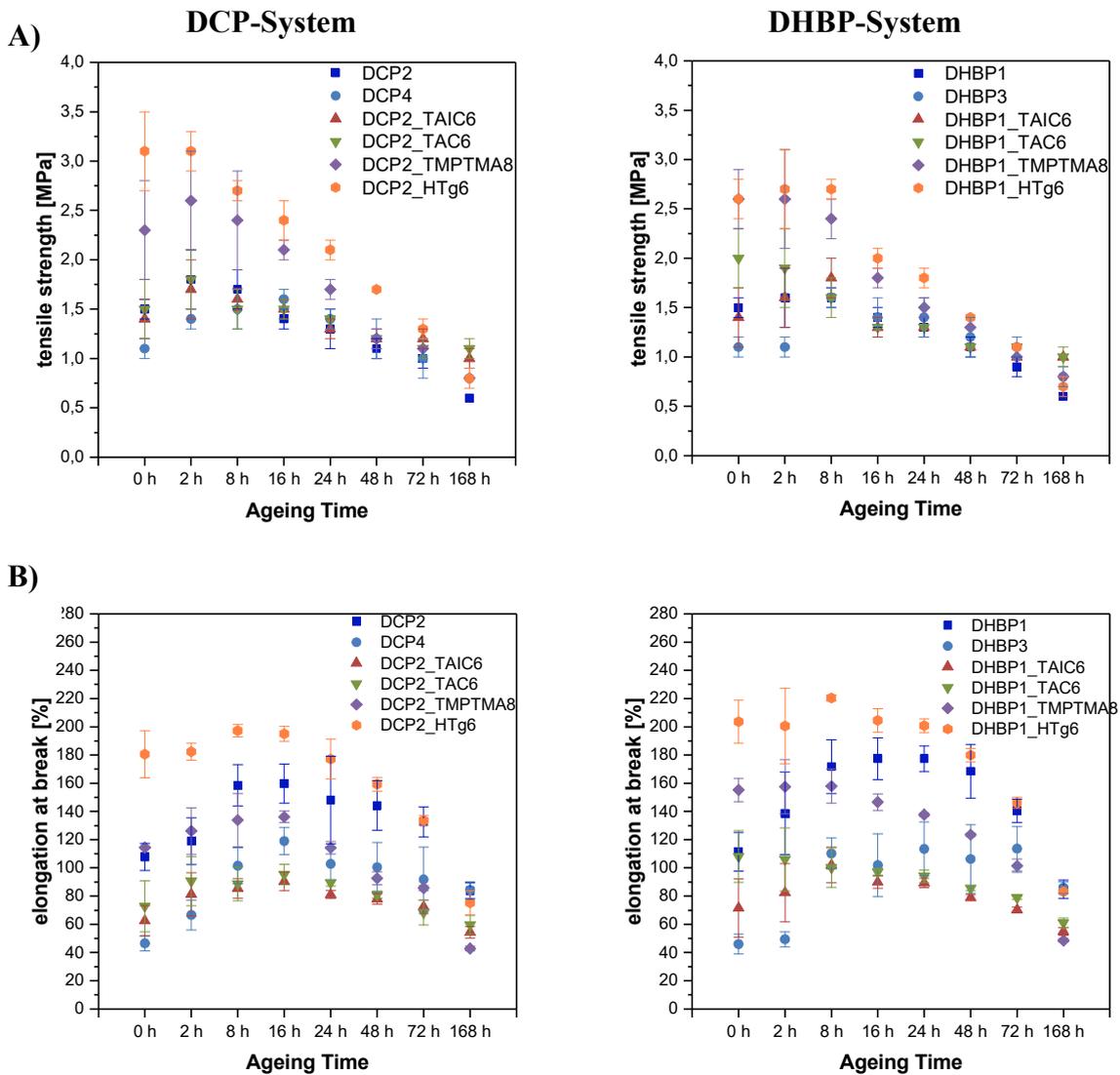


Abb. 76: Bestimmte Reißfestigkeit (A) und Reißdehnung (B) der gealterten gleichvernetzten Materialien für die Systeme DCP und DHBP in Abhängigkeit der Alterungszeit.

Bei dem Vergleich der Reißdehnungen der gleichvernetzten Systeme bei 0 h, zeigt sich der Einfluss der Coaktivatoren auf die Struktur der Netzbögen wie sie im Kap. 4.2 und Kap. 4.4 bereits nachgewiesen wurde. Für beide Peroxide ergibt sich folgende Reihung der Reißdehnungswerte in aufsteigender Reihenfolge: TAIC < TAC < TMPTMA < HTg. TMPTMA und HTg müssen aus diesem Grund längere Netzbögen zwischen den Polymerketten aufbauen, da die Dehnungen bei gleicher Vernetzungsdichte erhöht sind. Auch der Unterschied zwischen TAIC und TAC liegt begründet in der Polymerisation mit sich selbst. TAIC neigt stärker zu inter-/intramolekularen Cyclisierungsreaktionen [68], [71] und bildet daher ein rigideres Netzwerk als TAC und die anderen Coaktivatoren aus. (vgl. Kap. 4.4.3) Ein weiterer Grund für die Polymerisation von längererkettigen Netzwerken ist die unterschiedliche Löslichkeit der Coaktivatoren im ENB-EPDM. TMPTMA weist eine schlechtere Löslichkeit auf und demzufolge werden vermutlich Coaktivator-Domänen ausgebildet, in denen die Polymerisation mit sich selbst stattfindet. Die Größe solcher Coaktivator-Domänen beträgt für ein System: EPM vernetzt mit DCP und TriEDMA kleiner als 2 µm und wurde in der Arbeit von Dikland [53] mittels AFM-Analysen nachgewiesen.

4.7. Alterungsverhalten gefüllter ENB-EPDM-Systeme mit gleicher Vernetzungsdichte

Aufgrund der geringen Reißfestigkeiten und Reißdehnungen der ungefüllten ENB-EPDM-Vulkanisate sowie um den Einfluss eines Füllstoffs auf die gleichvernetzten Systeme zu untersuchen, wurden Mischungen hergestellt, die nach einem anwendungsorientierten Rezept gemischt wurden. Damit der gleiche Gehalt und die gleiche Verteilung des Füllstoffes N550 (mittelaktiver Ruß) in allen Mischungen gewährleistet ist, wurde ein Masterbatch mit 50 phr N550 und 0,5 phr PEG 4000 (Polyethylenglykol) hergestellt. Im Anschluss wurden nach den Rezepten, die in Tab. 32 (DCP) und Tab. 33 (DHBP) aufgeführt sind, die einzelnen Mischungen vulkanisiert (Ergebnisse der Rheometermessung: Anhang 8.1, Tab. 61). Um den Einfluss des Restperoxid-Gehaltes möglichst gering zu halten und die Probekörper unter praxisnahen Bedingungen zu testen, wurden diese getempert (vgl. Kap. 3.4.5). Auch wurde der gleiche Vernetzungsgrad eingestellt um den reinen Einfluss der unterschiedlich ausgebildeten Netzwerkstrukturen durch die Coaktivatoren untersuchen zu können.

Tab. 32: Rezepte der mit N550 gefüllten, gleichvernetzten ENB-EPDM-Systeme mit DCP.

| Mischung | 1 / phr | 2 / phr | 3 / phr | 4 / phr | 5 / phr | 6 / phr |
|---------------------|------------|---------------|--------------|-----------------|---------------|--------------|
| Masterbatch | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| DCP | 3,03 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 |
| TAIC | -- | 6,06 | -- | -- | 2,02 | -- |
| TAC | -- | -- | 6,06 | -- | -- | -- |
| TMPTMA, 95 % | -- | -- | -- | 11,42 | -- | -- |
| HTg | -- | -- | -- | -- | -- | 8,61 |
| Name | DCP3 | DCP2 TAIC6 | DCP2 TAC6 | DCP2 TMPTMA8 | DCP2 TAIC2 | DCP2 HTg6 |

Tab. 33: Rezepte der mit N550 gefüllten, gleichvernetzten ENB-EPDM-Systeme mit DHBP.

| Mischung | 7 / phr | 8 / phr | 9 / phr | 10 / phr | 11 / phr | 12 / phr |
|--------------|------------|----------------|---------------|------------------|----------------|---------------|
| Masterbatch | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| DHBP | 2,34 | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 |
| TAIC | -- | 6,06 | -- | -- | 2,02 | -- |
| TAC | -- | -- | 6,06 | -- | -- | -- |
| TMPTMA, 95 % | -- | -- | -- | 11,42 | -- | -- |
| HTg | -- | -- | -- | -- | -- | 8,61 |
| Name | DHBP2 | DHBP2 TAIC6 | DHBP2 TAC6 | DHBP2 TMPTMA8 | DHBP2 TAIC2 | DHBP2 HTg6 |

Da das HTg eine höhere Molekularmasse besitzt und nicht in so hohen Konzentrationen wie die anderen Coaktivatoren eingesetzt werden konnte, wurden zum Vergleich Proben mit TAIC (Mischung 5 und 6) hergestellt, die den gleichen Vernetzungsgrad wie die Systeme mit HTg (Mischung 6 und 12) besitzen. Wie in Kap. 3.4.5 beschrieben ist, wurde die Alterung in einem Umluftwärmeschrank bei 150 °C für 7 und 14 Tage (d) unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die langen Zeiten sowie die hohe Temperatur wurden ausgewählt, damit es zu einer vollständigen Oxidation und starken Veränderungen im Material kommt, um den Einfluss des Coaktivator-Typs eindeutig identifizieren zu können.

4.7.1. Untersuchungen der Netzbogendichte in Abhängigkeit des Coaktivator-Typs und der Alterungszeit

Zur Überprüfung, ob die gleichen Vernetzungsdichten eingestellt werden konnten, wurden die Vulkanisate der Mischungen 1-12 aus der Tab. 32 und der Tab. 33 mittels Rheometer (A), Gleichgewichtsquellung (B) und NMR-Relaxationszeitmessung (C) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 77 dargestellt. Wie daraus zu sehen ist, weisen die Systeme mit DCP/ DHBP, TAIC, TAC und TMPTMA (Mischungen 1-4 und 7-10) ähnliche Vernetzungsdichten auf, wobei die DHBP-Systeme etwas kleinere Vernetzungsdichten gegenüber den DCP-Systemen zeigen. Die Radikalkonzentration von DHBP (Hälfte der Stoffmenge an DCP) ist aufgrund der Bifunktionalität die gleiche wie bei DCP. Trotzdem sind die Vernetzungsgrade geringer, was auf keine 1:1 Umsetzung zurückgeführt werden kann. Für den Vergleich der Systeme ist dies aber nicht relevant und kann somit vernachlässigt werden. Es sollte jedoch vermerkt werden, dass die DHBP-Systeme geringer vernetzt sind, wenn der Vergleich der Materialeigenschaften diskutiert wird. Die Mischungen 1-4 und 7-10 bilden die hoch vernetzten Systeme. Die niedrig vernetzten Systeme sind die Mischung 5-6 und 11-12. Hier wurde der gleiche Vernetzungsgrad von TAIC zu HTg eingestellt um diese miteinander vergleichen zu können.

Die Quellungs- und NMR-Analysen aus Abb. 77 bestätigen diese Ergebnisse. Auffällig sind die Werte der relativen Vernetzungsdichte für die Vulkanisate mit TMPTMA. Bei beiden Peroxiden weisen diese gleiche bzw. leicht kleinere Werte auf, während die TMPTMA-Systeme die höchsten Drehmomentdifferenzen der Coaktivatoren besitzen. Ein Grund hierfür wäre ein Verstärkungseffekt durch die Ausbildung von größeren Coaktivator-Domänen von TMPTMA. Wie bereits nachgewiesen werden konnte, ist die Löslichkeit von TMPTMA in EPDM am

geringsten im Vergleich zu TAIC und TAC. Dieses polymerisiert in den Domänen und bildet auf diese Weise längere Netzwerkbögen aus (vgl. Kap. 4.4.3). Das würde auch die höheren Reißdehnungen sowie die erhöhten Protonenbeweglichkeiten nachgewiesen mittels NMR-Messung (höhere T_{21} -Relaxationszeit) erklären.

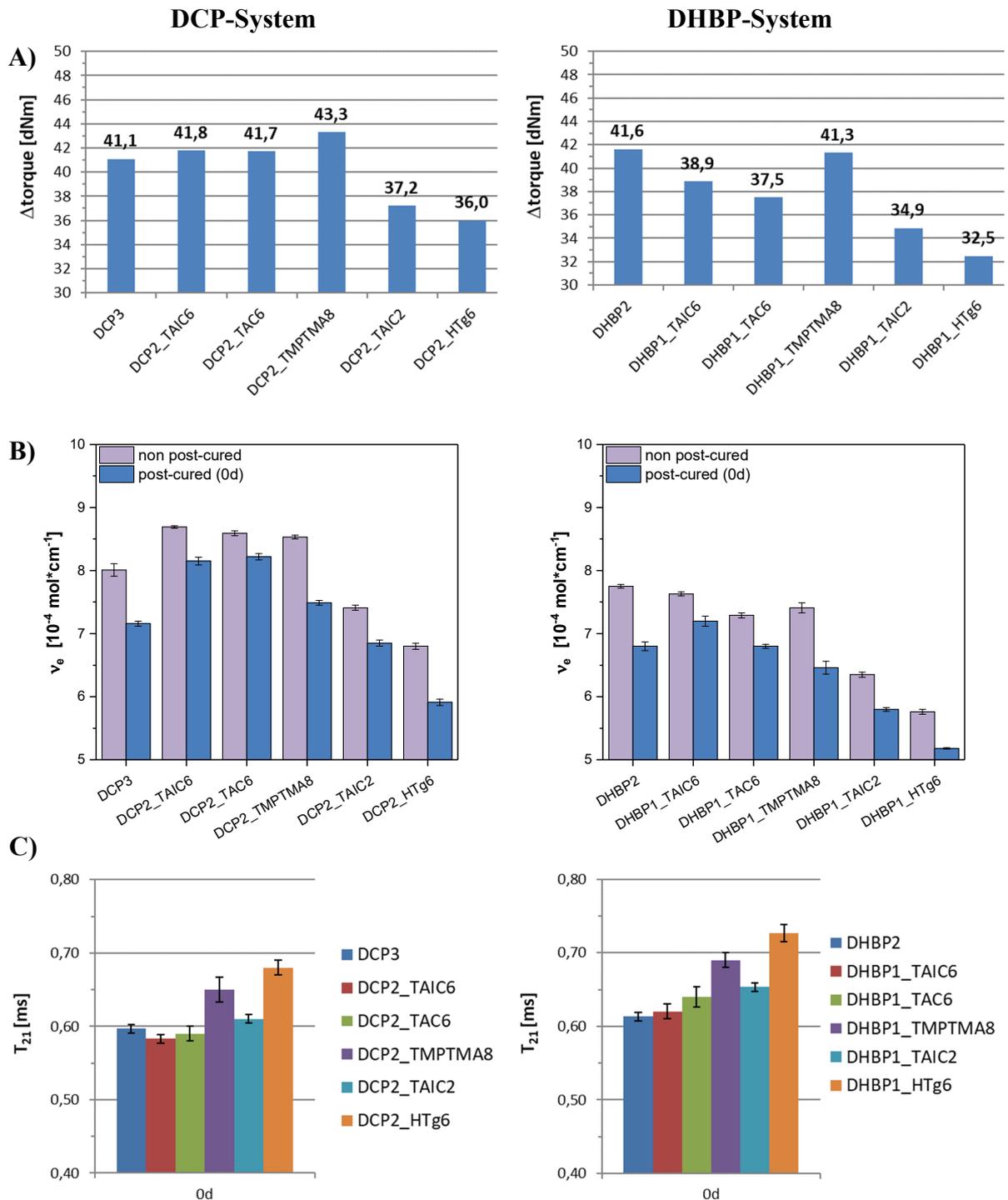


Abb. 77: Darstellung der Drehmomentdifferenzen (A), des Quellungsgrades (B) und der T_{21} -Relaxationszeit der gleichvernetzten ENB-EPDM-Systeme in Abhängigkeit des Peroxid-Typs mit DCP und DHBP.

Darüber hinaus kann für alle Systeme anhand der Gleichgewichtsquellung gezeigt werden, dass das Tempern der Materialien für ein Absinken der relativen Vernetzungsdichten verantwortlich ist. Somit findet bereits ein Abbau der Vernetzungsdichte durch den Temperprozess (Alterung

unter O₂-Einfluss) statt. Bei Betrachtung der relativen Vernetzungsdichte in Abhängigkeit von der Alterungszeit in Abb. 78 ist zu vermerken, dass für alle Systeme (außer DCP) mit höherer Lagerungszeit im Umluftwärmeschrank die Vernetzungsdichte zunimmt und bei der längsten Alterungszeit von 14 d den größten Wert aufweist. Nur DCP3 zeigt ein Sinken der Vernetzungsdichte bei 7 d Lagerung, was auf weitere Kettenspaltungsreaktionen zurück zu führen ist. Anschließend steigt der Vernetzungsgrad stark an, welches die einsetzende Nachvernetzung wiedergibt. [112] Bei Vergleich der beiden Peroxid-Typen kann eine niedrigere Vernetzungsdichte auch mit fortschreitender Alterung des DHBP-Systems gegenüber den Vulkanisaten mit DCP beobachtet werden. Wie die Veränderung der Vernetzungsdichte Einfluss auf die Materialeigenschaften nimmt, wird weiter unten im Text diskutiert und ist diesem zu entnehmen.

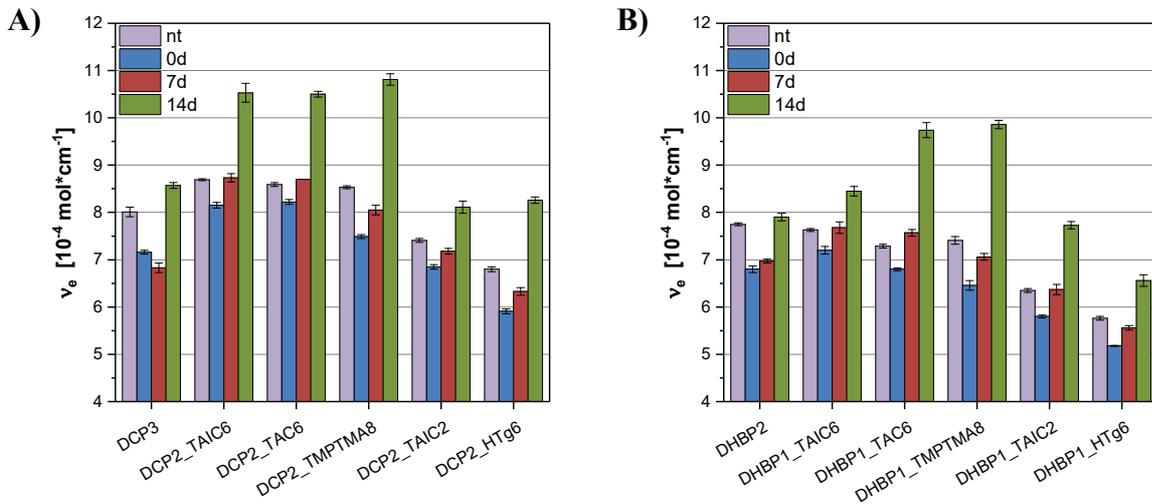


Abb. 78: Veränderung der relativen Vernetzungsdichten v_e mit der Alterungszeit für die gleichvernetzten Systeme mit DCP (A) und DHBP (B).

Die T₂₁-Relaxationszeiten der gleichvernetzten Systeme sind in der nachfolgenden Abb. 79 zusammengefasst worden. Sie bestätigen die Beobachtungen der Quellungsanalyse, dass mit fortschreitender Alterung die Vernetzungsdichte zunimmt, was sich in einem Sinken der T₂₁-Zeiten äußert.

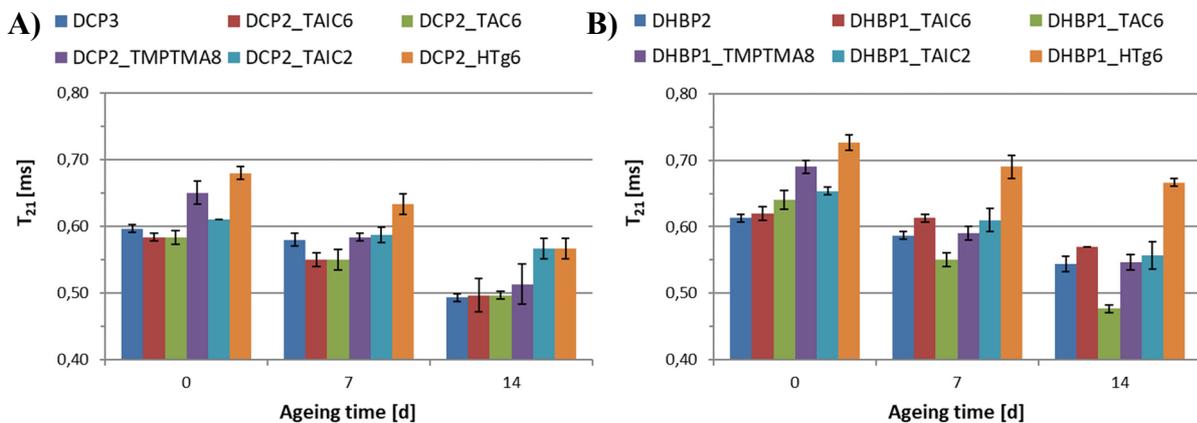


Abb. 79: Veränderungen der T₂₁-Relaxationszeiten mit der Alterungszeit für die gleichvernetzten Systeme mit DCP (A) und DHBP (B).

Die T_{22} -Relaxationszeitwerte, die die Beweglichkeit der Kettenenden wiedergeben, zeigen ebenfalls ein Absinken mit der Alterungszeit (vgl. Abb. 80, A).

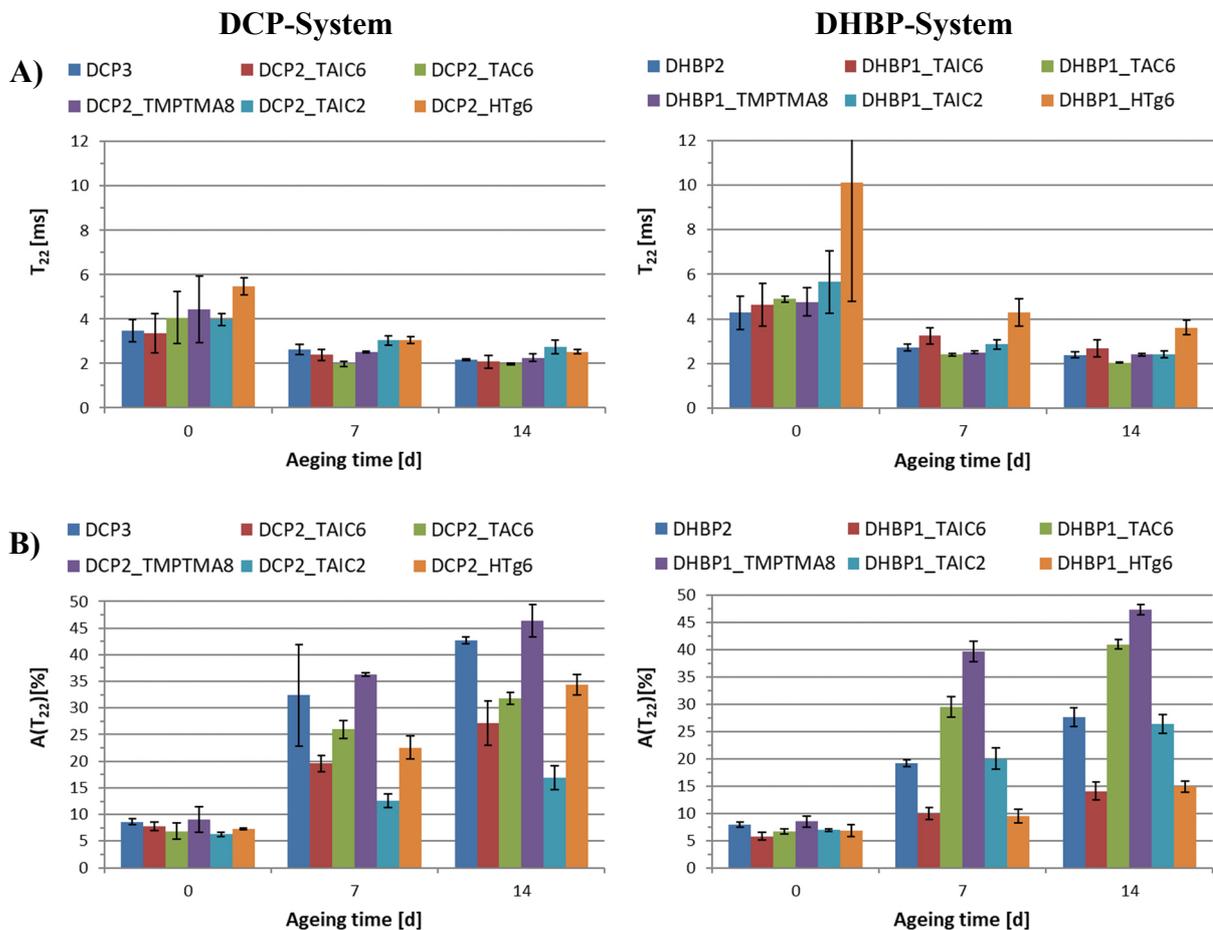


Abb. 80: Veränderungen der T_{22} -Relaxationszeiten (A) sowie der Anteil der T_{22} -Fits (B) in Abhängigkeit von der Alterungszeit für die gleichvernetzten Systeme mit DCP und DHBP.

Bei Betrachtung des Anteils des T_{22} -Fits an der Relaxationszeitkurve in Abb. 80 (B) fällt auf, dass dieser mit zunehmender Alterungszeit ebenfalls ansteigt. Das würde für eine höhere Anzahl an beweglichen Kettenenden sprechen. Die Nachvernetzung konnte aber bereits nachgewiesen werden und wird durch die Abnahme der T_{22} -Werte bestätigt. Somit spiegelt vermutlich der zunehmende Anteil des T_{22} -Fits die Kettenspaltung in der Polymerkette wider, die meist an den Propylen-Gruppen stattfindet. Dieses Ergebnis wurde auch in den Untersuchungen des EPM in Kap. 4.3 gefunden.

4.7.2. Einfluss der Alterung auf die Materialeigenschaften gefüllter Systeme

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Alterung auf die Materialeigenschaften der gefüllten, gleichvernetzten Vulkanisate in Abhängigkeit des Coaktivator-Typs und somit der unterschiedlich ausgebildeten Netzwerkstruktur untersucht werden. Die Ergebnisse der Shore A-Härtemessung weisen keine Auffälligkeiten auf und werden deshalb nicht weiter besprochen. Die Ergebnisse sind im Anhang 8.1 in Abb. 136 dargestellt. Die DVR-Werte ermittelt nach DIN ISO 815-1, dargestellt in Abb. 81, zeigen für beide Peroxid-Typen die gleichen Trends für die

Vulkanisate mit Coaktivator. Wie bereits bei den Ergebnissen der ungefüllten Systeme beobachtet werden konnte, ist der DVR unabhängig von der Coaktivator-Konzentration. Der Coaktivator-Typ selbst nimmt sehr wenig Einfluss wie anhand der Ergebnisse gezeigt werden kann.

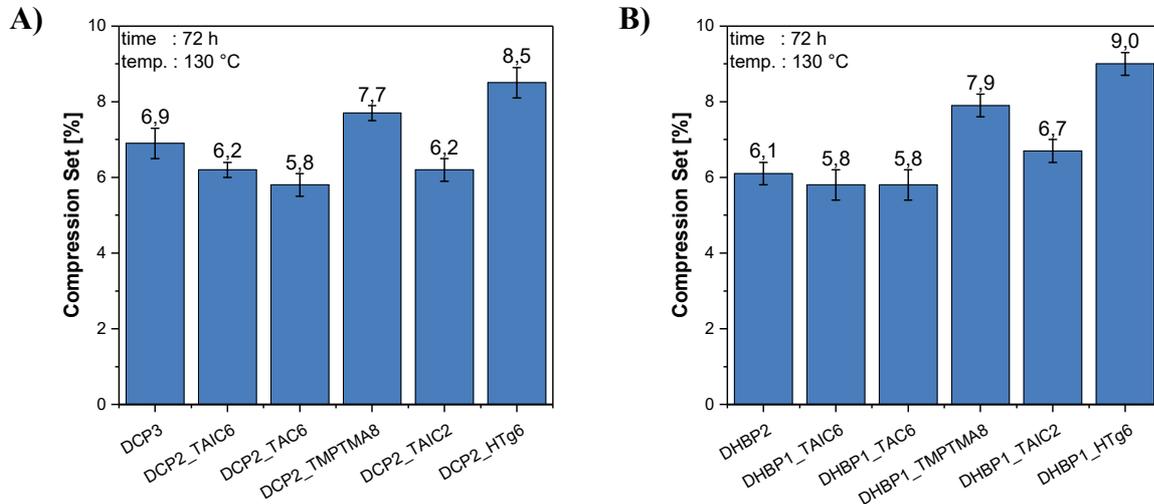


Abb. 81: Ergebnisse des Druckverformungsrestes der gefüllten, gleichvernetzten Vulkanisate mit DCP (A) und DHBP (B).

Die Reißfestigkeitswerte (A) sowie deren Änderung in Prozent (B) in Abhängigkeit von der Alterungszeit sind in Abb. 82 dargestellt. Die dazugehörigen Zugdehnungskurven sind im Anhang 8.1, Abb. 138, zu finden. Wie erwartet nehmen die Reißfestigkeiten aller Systeme für beide Peroxid-Typen mit steigender Alterungszeit ab. Dabei zeigt das Vulkanisat DHBP1_TAIC6 signifikante Unterschiede in der Reißfestigkeit bei höheren Alterungszeiten. Die DCP2_TAIC6-Probe ist geringfügig höher vernetzt, weist aber niedrigere Reißfestigkeiten auf. Die Änderung der Reißfestigkeit im Vergleich zum ungealterten Material sind in den Vulkanisaten mit TMPTMA im Vergleich zu den anderen hoch vernetzten Coaktivator-Systemen am höchsten. Wie bei den folgenden Analysen gezeigt wird, weisen diese die geringste Alterungsstabilität auf. Weiterhin kann in den niedrig vernetzten Systemen (DCP2/DHBP1_TAIC2 und DCP2/DHBP1_HTG6) eine höhere Reißfestigkeit des HTg beobachtet werden. Diese nimmt aber mit der Alterungszeit stark ab und sinkt auf das Niveau der Werte der TAIC2-Proben ab. Der Vergleich zwischen den Peroxiden der Vulkanisate mit HTg zeigt, dass die Änderung in der Reißfestigkeit (vgl. Abb. 82, B) bei Verwendung von DHBP als Peroxid geringer sind als beim äquivalenten DCP-System. Demzufolge finden bei Verwendung des bifunktionellen Peroxids in Verbindung mit HTg andere Alterungsreaktionen aufgrund der unterschiedlich gebildeten Radikalspezies statt, weshalb das HTg-Vulkanisat eine größere Alterungsstabilität zeigt. Bestätigt wird dieses Verhalten durch die dynamisch-mechanische Analyse, deren Ergebnissen später diskutiert werden.

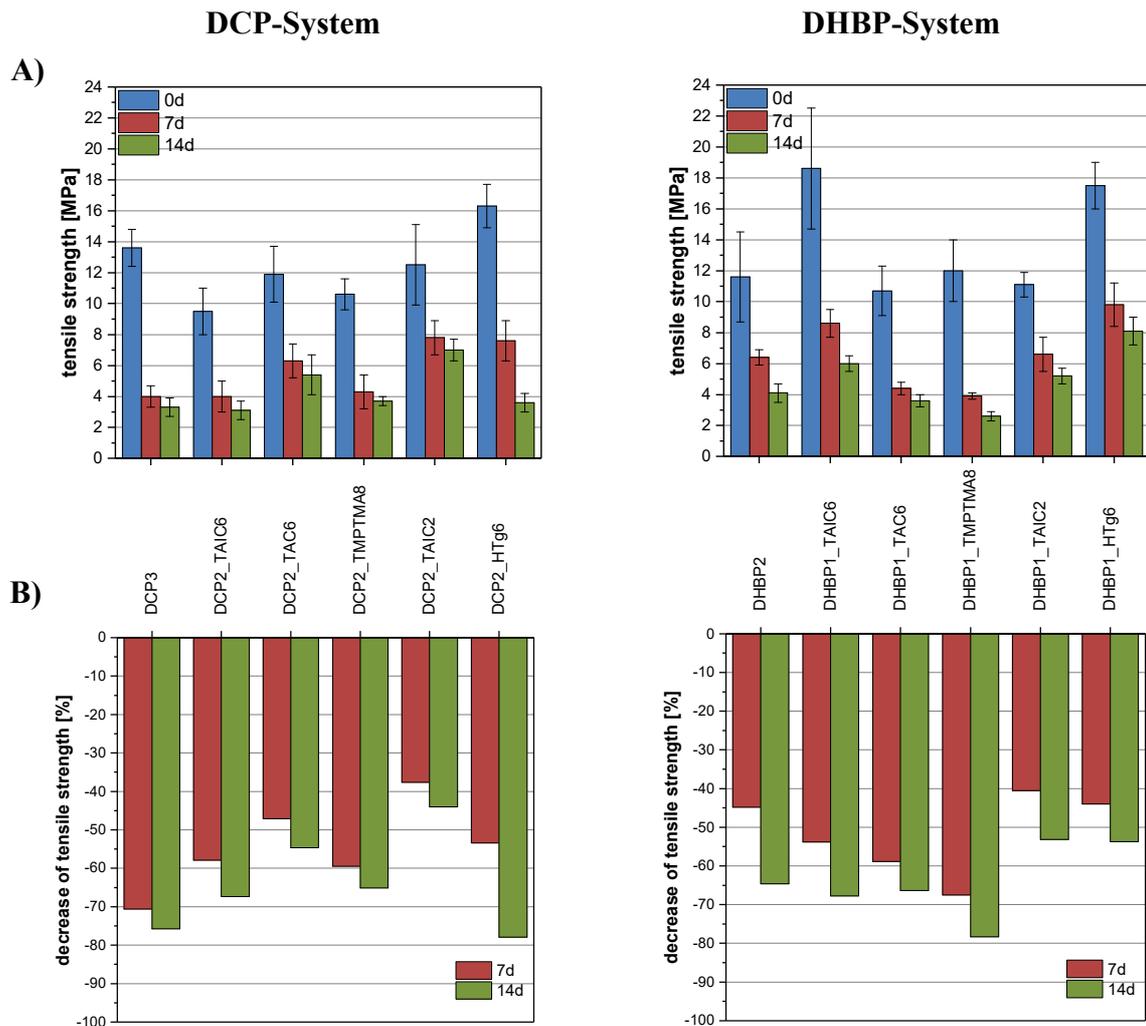


Abb. 82: Ergebnisse der Reißfestigkeit (A) sowie die Änderung der Reißfestigkeit in % (B) bezogen auf die Werte des nicht gealterten Vulkanisat (0 d) der ENB-EPDM_N550-Systeme mit DCP und DHBP.

In den Reißdehnungswerten sowie deren Änderung bezogen auf das ungealterte Material bei 0 h, dargestellt auf der nächsten Seite in Abb. 83 A und B, spiegelt sich das gleich Verhalten für die HTg-Vulkanisate wider. DHBP1_HTg6 weist im Vergleich zum äquivalent vernetzten DCP-System höhere Reißdehnungen auf, die bei zunehmender Alterung nicht so stark absinken, wie es bei den DCP-Vulkanisaten beobachtet werden kann. Die Änderung der Reißdehnung in Prozent (B) ist für DHBP1_HTg6 viel kleiner als für DCP2_HTg6. Die Vulkanisate mit TMPTMA zeigen hier ebenfalls wie bei der Reißfestigkeit die größten Änderungen der Reißdehnungen mit der Alterungszeit, was für eine geringe Stabilität dieser Materialien spricht. Im Gegensatz dazu weist das Vulkanisat DHBP1_TAIC6 die geringsten Änderungen in der Reißdehnung im Vergleich zu den Systemen mit selben Vernetzungsgrad. Somit muss dieses die höchste Alterungsstabilität im Vergleich zu den anderen Systemen besitzen, das durch spätere Analysen mittels DMA gezeigt werden kann.

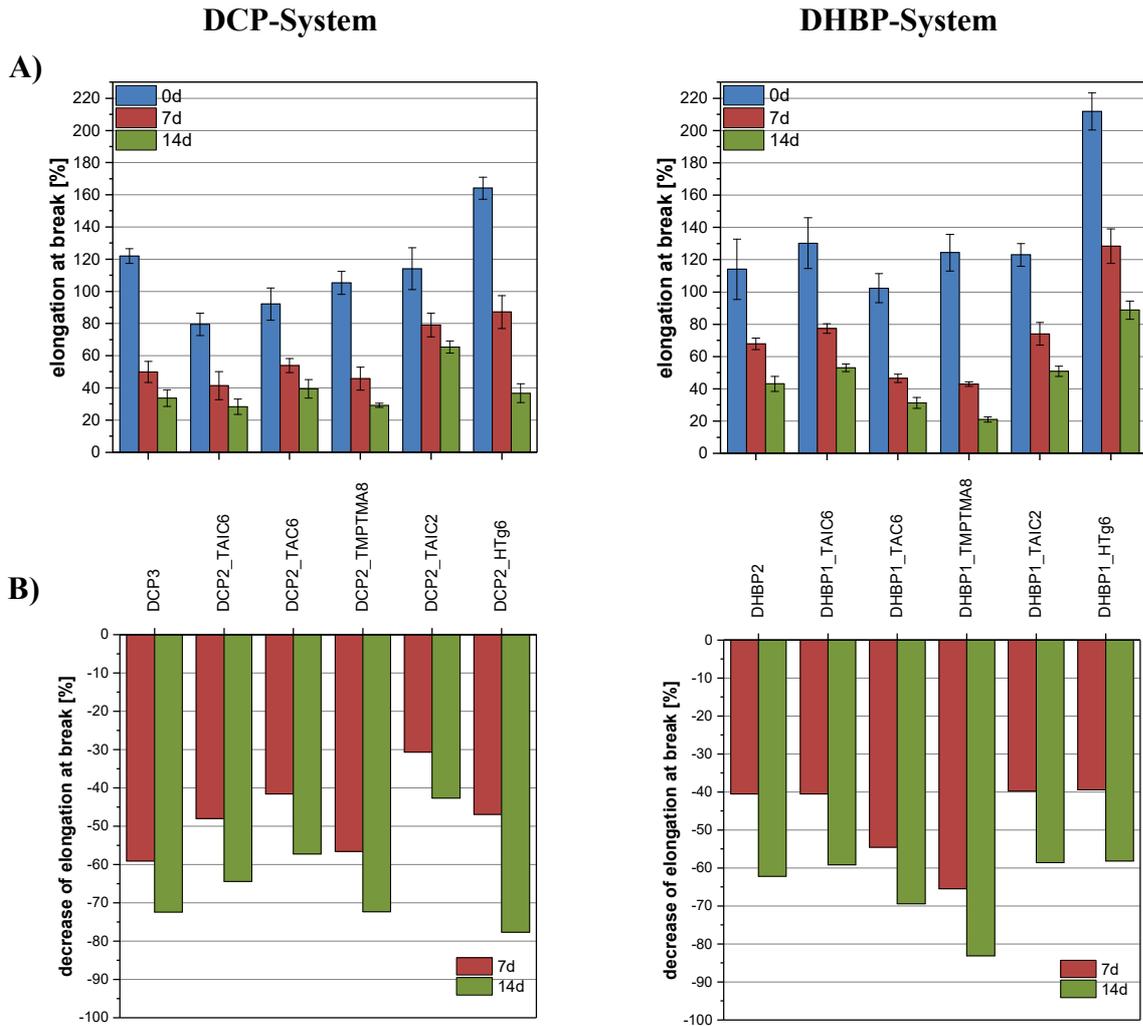


Abb. 83: Ergebnisse der Reißfestigkeit (A) sowie die Änderung der Reißdehnung in % (B) bezogen auf die Werte des nicht gealterten Vulkanisats (0 d) der ENB-EPDM_N550-Systeme in DCP und DHBP.

Die Ergebnisse der Weiterreißfestigkeit sind in der nachfolgenden Abb. 84 für das DCP- (A) und DHBP-System (B) dargestellt. Diese nehmen mit der Temperatur ab. Signifikante Unterschiede zwischen den Systemen sind nicht zu beobachten.

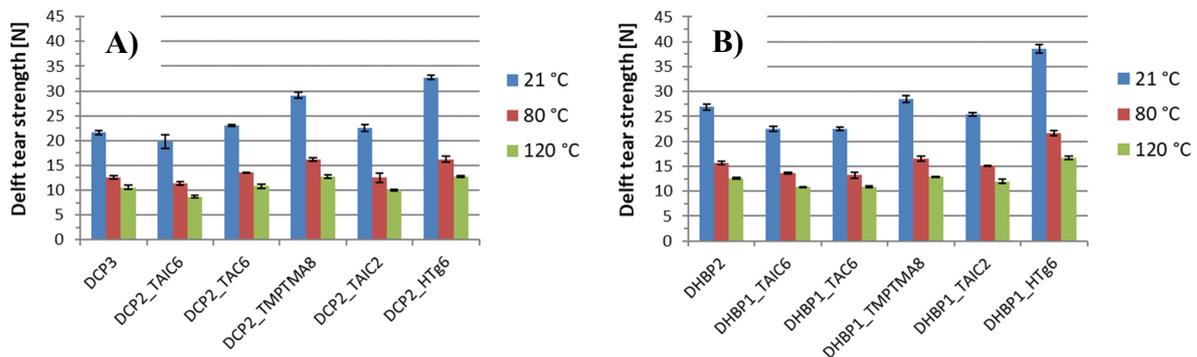


Abb. 84: Ergebnisse der Weiterreißfestigkeit nach DELFT des gleichvernetzten ENB-EPDM_N550-Systems in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Messung wurden von AkzoNobel durchgeführt.

TMPTMA weist hier im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren mit gleichem Vernetzungsgrad (hoch vernetztes System) die höchsten Werte auf. Ein Grund hierfür können die längeren Netzbögen zwischen den Polymerketten sein, die durch Zugversuche der ungefüllten Systeme

mit variablen Coaktivator-Gehalt (System 1, vgl. Kap. 4.4.3) nachgewiesen werden konnten. Die hohen Weiterreißfestigkeiten der Vulkanisate mit HTg werden vermutlich durch den Gehalt an Silica-Partikeln verursacht. Auch der niedrige Vernetzungsgrad der Vulkanisate kann für eine Steigerung der Weiterreißfestigkeit verantwortlich sein.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse der ungealterten (0 h) und der gealterten Vulkanisate (14 d) diskutiert, da hier der Unterschied der Materialeigenschaften am deutlichsten zu beobachten ist.

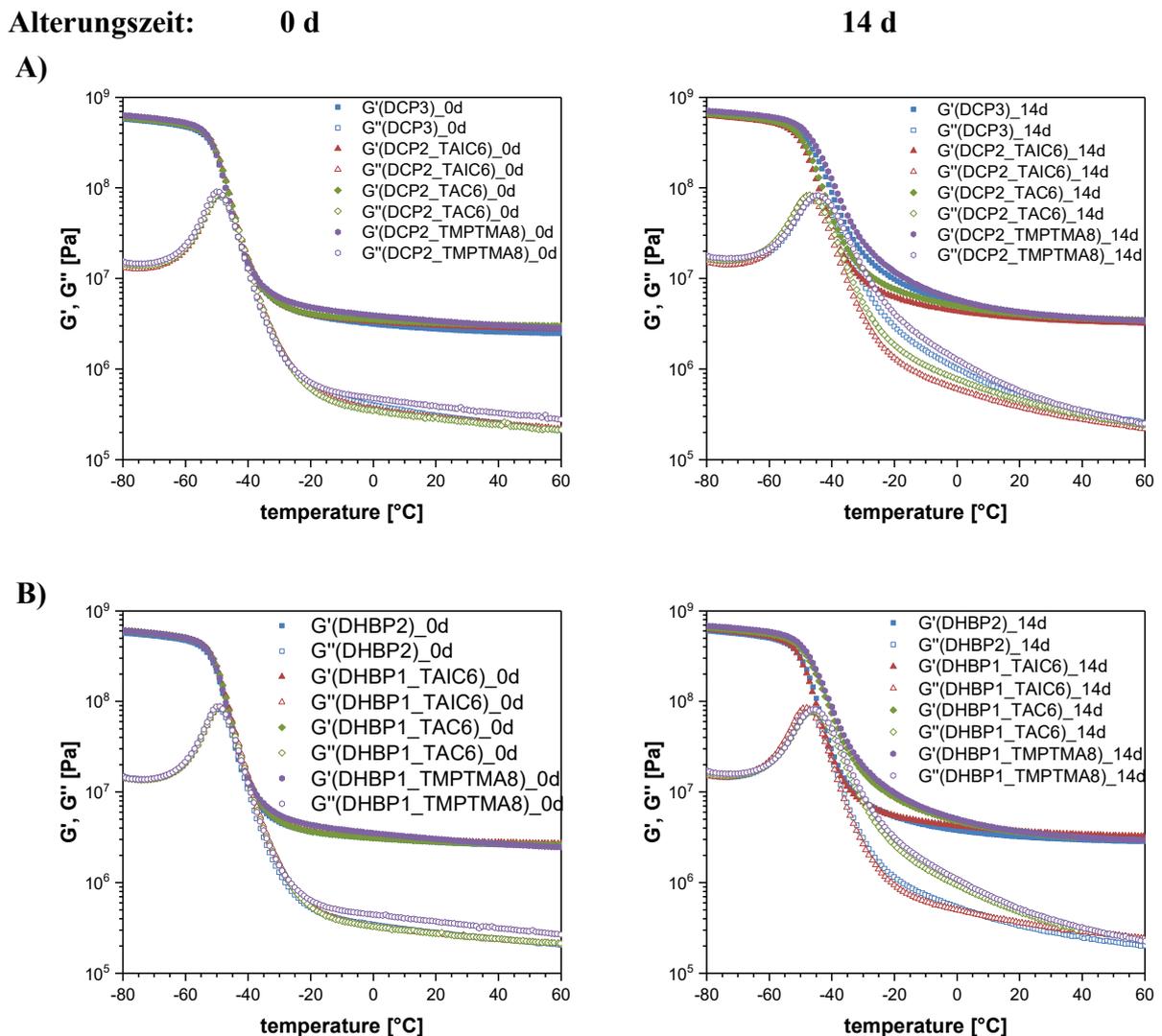


Abb. 85: Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse von ENB-EPDM_N550-System in Abhängigkeit von den Alterungsstufen 0 d und 14 d für die hoch vernetzten Systeme mit DCP (A) und DHBP (B).

Die Abb. 85 zeigt das Speichermodul G' sowie das Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Alterungszeit für die Systeme DCP (A) und DHBP (B). Wie zu erkennen ist, steigt die Steifigkeit der Systeme mit der Alterungszeit an. Die Änderungen der Steifigkeit, speziell bei Betrachtung des Speichermoduls, des DCP- sowie des DHBP-Systems sind am geringsten ausgeprägt bei Vulkanisaten mit TAIC. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den Zugversuchen, dass die Proben mit TAIC die höchsten Alterungsstabilitäten besitzen. Die Vulkanisate mit TMPTMA weisen die stärksten Änderungen des Speichermoduls im Temperaturbereich zwischen -50 °C und

bezogen auf die ungealterten Vulkanisate (Anhang 8.1, Abb. 139) sind bei Proben mit TMPTMA für beide Peroxid-Typen am höchsten und für DHBP1_HTg6 kleiner als für DCP2_HTg6 und belegen damit ebenfalls das zuvor beobachtete Verhalten.

Bei der DMA werden die Änderungen der Materialeigenschaften durch die Temperaturänderung gemessen, die wiederum nach dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip bestimmten Frequenzen entsprechen. Somit kann als weitere Methode die NMR-Spektroskopie herangezogen werden, die ebenfalls Materialeigenschaften wie die Beweglichkeiten im System frequenzabhängig messen kann. Die Graphen der NMR-Relaxationszeitkurven werden im Anhang 8.1 für das hoch (Abb. 140) sowie für das niedrig vernetzte System (Abb. 141) dargestellt. Sie zeigen die gleichen Verhältnisse und Verläufe wie die dynamisch-mechanische Analyse und beweisen den gegebenen Sachverhalt. Aus diesem Grund sind diese im Anhang aufgeführt und werden an dieser Stelle nicht weiter besprochen.

Um auszuschließen, dass weitere Effekte wie der DLO-Effekt das Materialverhalten beeinflussen, wurden die 2 mm-Streifenprobenkörper aus den vorherigen Messungen so geschnitten, dass von beiden Seiten eine Dicke von 0,5 mm abgetragen wurde, so dass die Streifenprobenkörper nach dem Schnitt eine Dicke von ca. 1 mm aufwiesen. Diese wurden erneut mit der DMA untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 87 für das DCP- (A) und das DHBP-System (B) dargestellt.

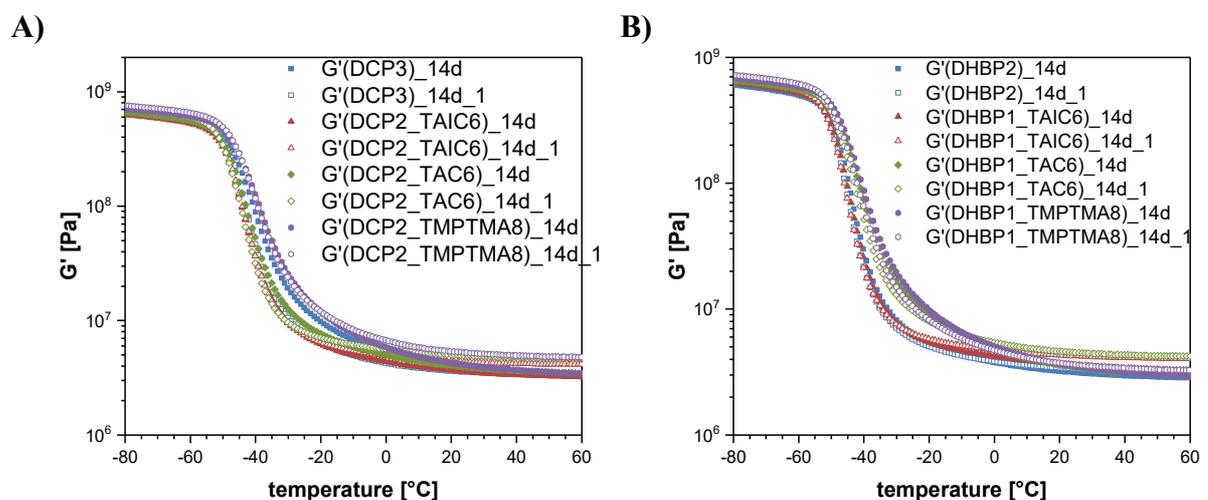


Abb. 87: Speichermodul der ENB-EPDM_N550-Systeme mit DCP (A) und DHBP (B) nach 14 d Alterung in Abhängigkeit von der Temperatur. Proben mit der Zahl 1 entsprechen den Probestreifenkörper, deren Oberflächen abgetragen und auf 1 mm Dicke geschnitten wurden.

Sie zeigen, dass auch nach Entfernung der oxidierten Schicht, welches mittels der ATR-FT-IR-Spektroskopie belegt werden konnte, die TMPTMA-Proben die größten Steifigkeiten aufweisen. Für die Systeme DHBP3, DCP2/DHBP1_TAIC6 und DCP2_TAC6 liegen die erhaltenen Messkurven über denen der ungeschnittenen Streifenprobenkörper. Damit ist bewiesen, dass der Effekt von der Vernetzungsdichte sowie der ausgebildeten Coaktivator-Netzwerke auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften aufgrund unterschiedlich stattfindender Alterungsprozesse und -stabilitäten herrührt.

Die Ergebnisse der Mikro-Indentormessung aus Abb. 88 belegen ebenfalls die Ergebnisse der DMA-Messungen der 1 mm geschnittenen Streifenprobekörper.

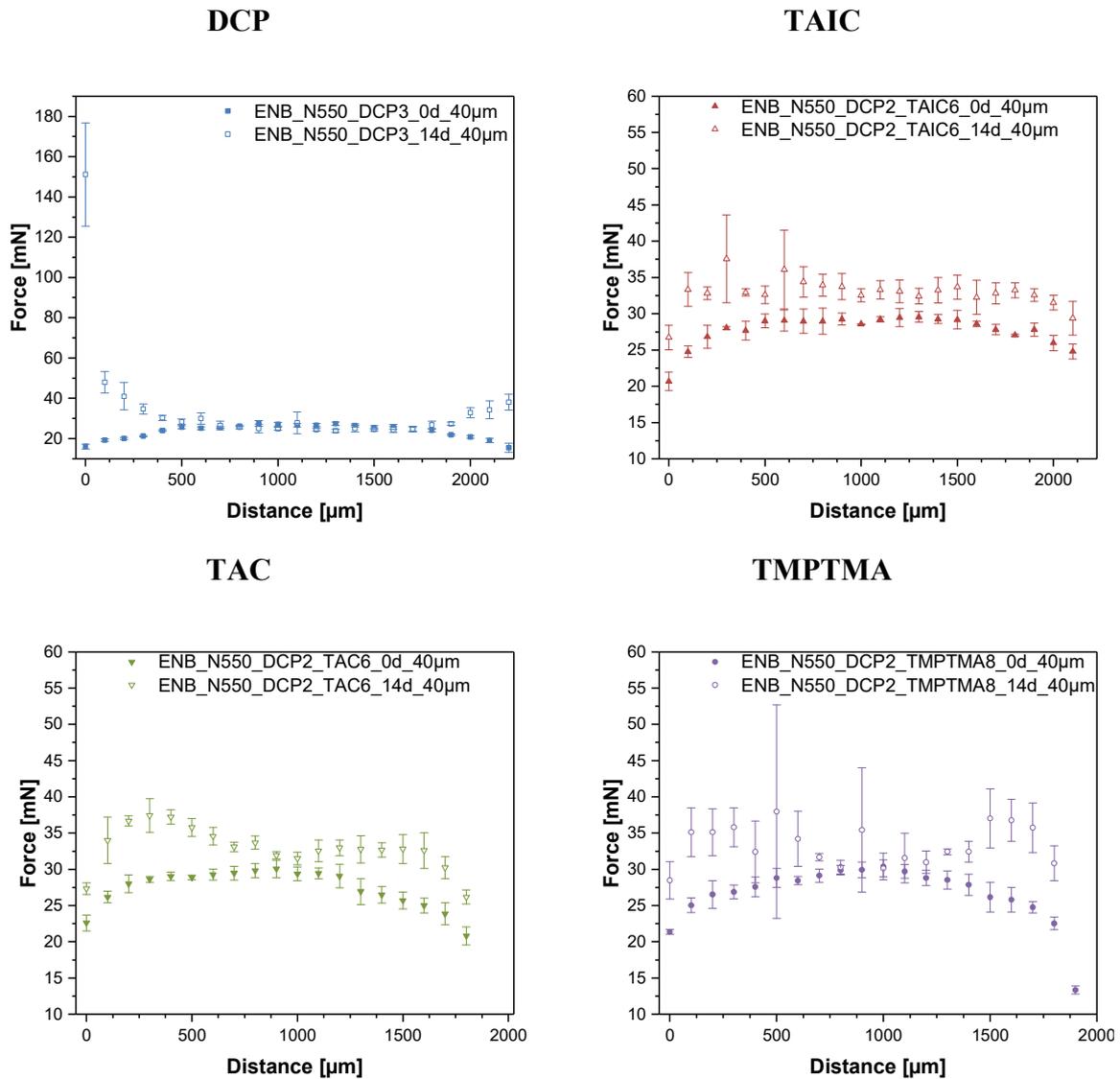


Abb. 88: Darstellung der Ergebnisse aus der Mikro-Indentormessung der gleichvernetzten ENB-EPDM_N550-Proben in Abhängigkeit von der Alterungszeit 0 d und 14 d. Gemessen wurde die Mikrohärtigkeit über den Probenquerschnitt. Mittels Glanzschnitt wurden die Probenoberflächen präpariert.

4.8. Zusammenfassung EPDM

Das Ziel des Projektes ist einen systematischen Beitrag zum Verständnis der Vernetzung von Spezialkautschuken mit gesättigter Hauptkette wie EPDM mit Peroxid-Coaktivator-Systemen unter qualitativen und quantitativen Aspekten zu leisten. Die stabile Vernetzung solcher Kautschuktypen wird mittels Peroxide erreicht. Aufgrund nachteiliger Eigenschaften der Vulkansate wie geringe Vernetzungseffizienz, geringe Elastizität und hohe Emissionen sollen zur Optimierung verschiedene Kombinationen von Peroxiden mit geeigneten Coaktivatoren eingesetzt werden. Teilziele liegen in der Erarbeitung umfassender Kenntnisse zu den Reaktionsmechanismen, den Kinetiken, den Löslichkeiten in der Polymermatrix und den Vernetzungseffizienzen von Coaktivatoren in Verbindung mit Peroxiden unterschiedlicher Funktionalitäten. Dabei spielen die ausgebildeten Netzknodenstrukturen eine entscheidende Rolle – die durch den Coaktivator-Typ bestimmt werden – und entsprechenden Einfluss auf die Materialeigenschaften nehmen. Eine umfassende Systematik zu den o. a. Aspekten fehlt teilweise und ist somit weiter zu entwickeln.

Um den Einfluss des Coaktivator- und Peroxid-Typs zu untersuchen wurden unterschiedliche Konzentrationsreihen eingesetzt, in denen entweder die Konzentrationen gegensätzlich erhöht wurden oder die Konzentration einer Vernetzungskomponente (Peroxid oder Coaktivator) variiert, während die Andere konstant gehalten wurde. Als Vergleich wurden ebenfalls Vulkansate mit reinen Peroxiden hergestellt. Die Ermittlung der Vernetzungsdichten dieser Vulkansate wurden mittels Rheometer, Gleichgewichtsquellung und NMR-Relaxationszeitmessung durchgeführt. Dabei ergaben sich folgende Reihungen der Vernetzungseffizienzen:

Reine Peroxide: DHBP > DCP > TTTP (Funktionalität: di > mono > tri)
Coaktivatoren: TAIC > TMPTMA > TAC > HTg (für DCP und DHBP)

Beim Vergleich der Methoden, ergeben sich ähnliche Verhältnisse und Verläufe der Vernetzungseffizienzen, die somit die Ergebnisse gegenseitig bestätigen. Nur die NMR-Relaxationszeitmessung zeigt bei Einsatz höherer Coaktivator-Konzentrationen größere Abweichungen. Obwohl der Vernetzungsgrad ansteigt, bleibt die T_2 -Relaxationszeit konstant. Ein Grund für diese Beobachtung ist die höhere Beweglichkeit im System durch die veränderte Netzknodenstruktur der Coaktivatoren, die durch weitere Analysen belegt werden konnte.

Der Einfluss der Radikalspezies, die durch die homolytische Spaltung der Peroxide entstehen, auf das Vernetzungsverhalten konnte ebenfalls gezeigt werden. Die Konzentration von höher funktionellen Peroxiden wie DHBP erzeugt eine größere Anzahl an Radikalen, die folglich zu einer höheren Vernetzungsdichte bei geringerem Gehalt beitragen. Zu hohe Konzentrationen sorgen für die Verlagerung des Gleichgewichtes hin zu Reaktionen, die entgegen der Vernetzungsreaktion wirken, wenn nicht sogar zum Abbau des Netzwerkes bzw. des Polymeren beitragen. Ein weiterer Einflussfaktor ist die beim Zerfall entstehende Radikalspezies. Diese muss eine entsprechend hohe Energie aufweisen um H-Abstraktionsreaktionen durchführen zu können. Im Beispiel von TTTP werden neben Methyl- auch Ethyl-Radikale erzeugt, die eine zu geringe Energie für die Abspaltung von Protonen ungesättigter Kohlenwasserstoffe

besitzen [24]. Diese können erst zur Vernetzung beitragen durch das Verwenden von Coaktivatoren, die in der Lage sind mit diesen Ethyl-Radikalen unter Abstraktions- oder Additionsreaktionen resonanzstabilisierte Radikale zu bilden, die wiederum erst dann für weitere Vernetzungsreaktionen zur Verfügung stehen. Vulkanisate mit TAIC und TAC weisen hier die größten Vernetzungsdichten in Verbindung mit TTTP im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren auf.

Anhand der Konzentrationsreihen mit konstantem Peroxid und variablen Coaktivator-Gehalt konnte der Einfluss der Konzentration sowie des Coaktivator-Typs auf die Vernetzungsdichte und -effizienz nachgewiesen werden. Bei Einsatz von kleinen Mengen Peroxid und höheren Coaktivator-Konzentrationen können hohe Vernetzungsdichten bei gleichbleibender Reißfestigkeit und Reißdehnung, die mit Coaktivatoren wie TMPTMA oder HTg sogar gesteigert werden konnte, hergestellt werden. Die Ergebnisse der Zugversuche bestätigen das beschriebene Verhalten. Darüber hinaus konnte an Vulkanisaten mit höherem Coaktivator-Gehalt und gleicher Vernetzungsdichte gezeigt werden, dass die verbesserten Reißdehnungen abhängig vom Coaktivator-Typ selbst sind. Die Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf die Strukturen der Netzwerkbögen ziehen, die durch Coaktivatoren wie TMPTMA und HTg aufgrund von Polymerisation des Coaktivators mit sich selbst langkettige Netzwerkbögen ausbilden, während TAIC und TAC eher dendritische, kürzere und engmaschigere Netzknodenstrukturen besitzen müssen. Ein weiterer Beleg der Ausbildung solcher Netzwerkstrukturen neben den erhöhten Reißdehnungen bei gleichem Vernetzungsgrad ist die ermittelte Löslichkeit der Coaktivatoren in der Polymermatrix ENB-EPDM. Die Löslichkeit nimmt in der gezeigten Reihenfolge ab: TAC > TAIC > TMPTMA > HT. Somit müssen größere TMPTMA- und HT-Domänen im ENB-EPDM aufgrund der geringeren Löslichkeit vorliegen, in denen es zu einer Reaktion zwischen Coaktivator-/ Coaktivator-Molekülen kommt, die dann zu einer längeren Kette polymerisieren und dadurch die Netzwerkbögen zwischen den Polymerketten verlängern. Der schnelle Einbau des Coaktivators in das Netzwerk konnte ebenfalls belegt werden. Mittels Heißextraktion und anschließender GC-MS-Analyse werden bereits nach der t_{20} -Vulkanisationszeit (ca. 1,5 min) keine Coaktivatoren im Extrakt detektiert. Demzufolge ist der Umsatz der Coaktivatoren so schnell, dass diese nicht nur mit erzeugten Polymerradikalen, sondern auch mit sich selbst reagiert haben müssen, da diese nicht mehr extrahiert werden konnten.

Unter Variation der Termonomer-Komponente des EPDM konnten die gleichen Vernetzungseigenschaften mit Coaktivatoren festgestellt werden. Der Vergleich zwischen VNB und ENB als Dien-Komponente ergab eine höhere Vernetzungsdichte des VNB-EPDM gegenüber dem ENB-Typ bei geringen Peroxid-Konzentrationen. Ein Grund hierfür ist die endständige Doppelbindung im VNB-Typ, die weniger sterisch gehindert ist und somit eine höhere Reaktivität in den Additionsreaktionen gegenüber den internen Doppelbindungen aufweist [15], [20]. Infolgedessen werden höhere Vernetzungsdichten mit geringerem Peroxid-Gehalt erreicht, was ein großer Vorteil des VNB-Typs ist. Weiterhin konnte ein optimales Verhältnis von Peroxid zu Coaktivator mittels der gegensätzlichen Konzentrationsreihe von 2(DCP):3 und von 2(DHBP):5 für einen maximalen Vernetzungsgrad gefunden werden.

Der Einfluss der geträgerten Coaktivatoren auf die Vernetzung sowie auf die Materialeigenschaften wurden ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass eine bessere Verteilung

durch die Verwendung der geträgerten Coaktivatoren erreicht werden kann, was sich in einer leicht höheren Vernetzungsdichte äußert. Wie zu erwarten war, wurde der Verstärkungseffekt des Silica-Trägerstoffes durch höhere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen ebenfalls belegt. Aus diesem Grund wurden für die Analysen entsprechend auf die geträgerten Varianten der Coaktivatoren verzichtet, so dass keine Einflüsse auf die Materialeigenschaften bestehen.

Um den Einfluss der Peroxid-/ Coaktivator-Systeme auf den Propylen-Gehalt zu untersuchen, wurden zwei EPM-Typen mit unterschiedlichen Propylen-Gehalt (= PP-Gehalt) verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass die β -Spaltung der PP-Einheiten durch höhere Funktionalitäten der Peroxide zunimmt. Durch den Einsatz von Coaktivatoren kann die Spaltung der PP-Einheiten reduziert werden, dass sich wiederum in einer höheren Vernetzungsdichte sowie verbesserten Materialeigenschaften wie Reißfestigkeit und Reißdehnung äußert.

Der Coaktivator-Typ und dessen Konzentration nehmen ebenfalls Einfluss auf die Kinetik der Vernetzungsreaktion. Mit Hilfe des Rheometers wurde nach DIN 53529 die Umsatzgeschwindigkeitskonstante sowie die benötigte Aktivierungsenergie bestimmt. Die Ergebnisse der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten zeigen keinen Unterschied zwischen Coaktivatoren oder dem reinen Peroxid. Auch die Aktivierungsenergien belegen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt von der homolytischen Spaltung des Peroxides abhängt. Ein Einfluss des Coaktivator-Typs anhand der Auswertung mittels DIN-Norm (Formalkinetik) kann nicht festgestellt werden. Die Auswirkungen des Coaktivator-Typs können aber mittels der Verläufe und ermittelten Zeiten der Rheometerkurven erfasst werden. Dabei kann festgehalten werden, dass über den Coaktivator-Typ sowie über die Peroxid-Konzentration die Scorch-Zeit gesteuert werden kann. Je geringer der Peroxid-Gehalt, desto länger wird die Scorch-Zeit. Je größer der Gehalt an Typ I Coaktivator ist, desto geringer wird die Scorch-Zeit bei gleichbleibender t_{90} -Zeit. Weiterhin kann über die Temperatur und dem Peroxid-Typ und die damit einhergehende Wahl der optimalen Vernetzungstemperatur die t_{90} -Zeit gesteuert werden. Somit bestätigten die erzielten Ergebnisse die Annahme der Typ I und II Coaktivatoren aus der Literatur [24], [56].

Die Untersuchungen der Systeme mit gleichem Vernetzungsgrad und unterschiedlichen Coaktivatoren ergaben, dass die Vernetzungsdichte einen höheren Einfluss auf den DVR hat als der Coaktivator selbst. So können durch Minimierung des Peroxid-Gehaltes bei höherer Coaktivator-Konzentration gleiche oder höhere Vernetzungsgrade eingestellt werden, die den DVR senken lassen. Die Analyse des Restperoxidgehaltes mittels HPLC-UV der gleichvernetzten Systeme zeigt, dass dieser unabhängig vom Coaktivator-Typ und -Gehalt ist. Je geringer der Einsatz an Peroxid ist, desto niedriger ist der Restperoxidgehalt nach der Vulkanisation. Da durch Einsatz von Coaktivatoren die Peroxid-Konzentration reduziert werden kann, wirkt sich dies positiv auf die Alterungsstabilitäten der Vulkanisate aus.

Die Charakterisierung des Alterungsverhaltens unter Verwendung der Chemilumineszenz-Messung an gleichvernetzten ungefüllten Systemen zeigte eine Erhöhung der OIT-Werte (= Maß für die Oxidationsstabilität) bei Einsatz von Coaktivatoren. Die höchsten OIT-Werte wurden von Vulkanisaten mit TMPTMA erreicht. Im Gegensatz dazu, konnte bei der Untersuchung der äquivalenten gleichvernetzten Vulkanisate (gefüllt mit 50 phr N550), die geringste

Alterungsstabilität nachgewiesen werden. Mit Hilfe der Analyse mittels Quellungen, Zugversuche, DMA und NMR konnte gezeigt werden, dass unter thermisch-oxidativen Bedingungen die Vulkanisate mit TAIC in Verbindung mit DHBP die höchsten Alterungsstabilitäten besitzen, da sie die geringsten Änderungen der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Alterungszeit aufweisen. Die Radikalspezies der Peroxide nimmt hier ebenfalls starken Einfluss auf die Beständigkeit. Die Vulkanisate mit HTg und DHBP im Vergleich zu den äquivalenten Proben vernetzt mit DCP zeigen eine höhere Alterungsbeständigkeit. Je nach Einsatz des Coaktivator-Typs muss daher entschieden werden, in welcher Kombination mit welchem Peroxid das Vulkanisat hergestellt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Coaktivatoren unter Reduzierung des Peroxid-Gehaltes entsprechend gleiche bzw. höhere Vernetzungsdichten bei gleichbleibenden Reißdehnungen und verstärkten Reißfestigkeiten sowie Spannungen bei 20 % Dehnung erreicht werden können. Diese sind jeweils abhängig von der Wahl des Coaktivator-Typs und der gewählten Konzentration. Durch die Reduzierung des Peroxid-Gehaltes werden die Alterungsstabilitäten sowie Materialeigenschaften verbessert. Darüber hinaus kann durch den Coaktivator-Typ Einfluss auf die Verarbeitungsparameter wie Scorch- und t_{90} -Zeiten genommen werden. Auch der Einfluss der Löslichkeit der Coaktivatoren in der Polymermatrix ist entscheidender Faktor bei der Ausbildung entsprechender Netzknodenstrukturen und muss für die jeweilige Anwendung angepasst werden.

4.8.1. Ausblick EPDM

Zur Fortsetzung der Untersuchung an Peroxid-/ Coaktivator-Vernetzungssystemen könnten die genauen Netzwerkmorphologien der unterschiedlichen Coaktivatoren gleichvernetzter Systeme und dessen strukturelle Einflüsse bestimmt werden. Mittels AFM-/ TEM-Methoden wäre die Aufklärung der Struktur der ausgebildeten Coaktivator-Domänen möglich. Dazu könnten Entmischungsversuche und weiter Löslichkeitsuntersuchungen durchgeführt werden. Anhand der aktuellen Ergebnisse zeigte sich der Einfluss auf die Endeingenschaften der Elastomere in Hinblick auf die Alterungsstabilität und die Vernetzungseffizienz. Über weitere mechanisch-dynamische Messmethoden könnte der Einfluss der Domänen, die sich wie Füllstoffe verhalten können, in Hinblick auf die Ermüdung und Rissbildung und folglich der Einfluss auf die Lebensdauer untersucht werden.

Von Interesse wäre auch die Kombination von Coaktivator-Typen im Verschnitt zu untersuchen, um ein optimales physikalisches Eigenschaftsbild unter Verbesserung des Verarbeitungsfensters wie der Anvulkanisations- und t_{90} -Zeiten zu erzielen. In diesem Zusammenhang ließe sich zusätzlich der Einfluss von Schwefelspender auf die mechanischen Eigenschaften untersuchen. Diese könnten durch möglich Umlagerungsprozesse zu einer Verbesserung der Weiterreißfestigkeit peroxidsch vernetzter Materialien beitragen.

Für ein weiteres vertiefendes Verständnis können die Untersuchungen mittels MCV optimiert werden. Weitere Details hierzu können dem Ausblick in Kap. 5.6.1 entnommen werden.

5. MCV: Ergebnisse und Diskussion

Die Struktur der Ergebnisse des vorliegenden Abschlussberichtes soll für das Verständnis an dieser Stelle kurz erläutert werden. Die folgenden Kapitel sind aufgeteilt nach der entsprechende Analyseverfahren. Mit Hilfe dieser werden die ablaufenden Vernetzungsreaktionen durch Identifizierung von Intermediaten und verschiedenen, gebildeten Vulkanisationsprodukten ausgearbeitet. Dem folgt eine Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Ergebnisse.

Um Einflussfaktoren auf die Reaktion ausschließen zu können, wurden im Rahmen dieses Projekts, die Modellsubstanz 4-Methylheptan, das Peroxid DCP sowie die Coaktivatoren in reiner Form verwendet. Darüber hinaus wurde unter Argon- und Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet um Nebenreaktionen zu minimieren und somit ausschließen zu können.

5.1. Auswertung der Beobachtungen

Bei der Durchführung der in Kap. 3.4.2 beschriebenen Versuche wurden die in Tab. 34 zusammengefassten Farb- und Zustandsänderungen beobachtet. In Abb. 89 sind die dazugehörigen Head-Space-Gläser der unterschiedlichen Proben als Bild dargestellt.

Tab. 34: Zusammenfassung der Beobachtungen in Farbveränderung und Zustand nach der Reaktion bei einer Temperatur von 170 °C nach 30 s Reaktionszeit.

| Proben | Farben | Zustand |
|--------------|-----------------------|-------------------------------|
| V2.2 | Farblos | flüssig |
| V4.1 | gelb-organge | flüssig |
| V5.1/VTAIC | weiß/ leicht gelblich | pulverförmig |
| V6.1 | weiß | pulverförmig |
| V7.1/VTMPTMA | weiß/ transparent | Pulverförmig/ Kristalle |
| V8.1/VHT | gelblich/ gelblich | fest-gumiartig, hoch vernetzt |



Abb. 89: Bilder der Head-Space-Gläser nach 30 s Reaktionszeit bei einer Temperatur von 170 °C (Ölbad) der untersuchten Proben V4.1, V5.1, V6.1, V7.1 und V8.1 (geordnet von links nach rechts).

Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die Umsetzung der Edukte bei einer Reaktionszeit von 30 s sehr schnell stattfindet. Bei Anwesenheit von Coaktivatoren konnte eine

explosionsartige Reaktion zu weißen pulverförmigen Produkten beobachtet werden. Aufgrund der Zustandsänderungen sind ebenfalls Rückschlüsse auf die stattfindenden Reaktionen möglich. Die Vernetzungsreaktion mit der Modells substanz sowie die Polymerisation der Coaktivatoren laufen, sobald die homolytische Spaltung des Peroxides eingesetzt hat, extrem schnell ab. Es müssen Produkte mit einer hohen molekularen Masse entstanden sein, die wiederum die geringe Löslichkeit dieser in den entsprechenden Lösungsmitteln für weitere Analysen erklären. Vermutlich ist die Reaktion der Coaktivatoren mit sich selbst gegenüber der Vernetzungsreaktion mit dem 4-Methylheptan bevorzugt. Dies werden die folgenden Analysen bestätigen.

5.2. Untersuchung der Vulkanisationsprodukte mittels spektroskopischer Methoden

5.2.1. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen

Die Ergebnisse der ^1H -NMR-Spektroskopie von der Umsetzung der Modells substanz 4-Methylheptan mit reinem DCP sind im Vergleich zu den Reinsubstanzen in Abb. 90 dargestellt. Daraus kann entnommen werden, dass keine weiteren chemischen Verschiebungen außer denen zwischen $\delta = 7-8$ ppm, die den Zerfallsprodukten des DCP (Acetophenon und α -Cumylalkohol) entsprechen, beobachtet werden können. Auch die Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Spektroskopie von V2.2 (20 min), dargestellt in Abb. 91, weisen keine neuen chemischen Verschiebungen auf und bestätigen dieses Ergebnis. Zum einen muss die Konzentration der Reaktionsprodukte sehr gering sein, so dass die Empfindlichkeit der NMR-Methode nicht ausreicht, um diese zu detektieren und zum anderen konnte beobachtet werden (vgl. Kap. 5.1), dass sich vermutlich höher molekulare Produkte gebildet haben, die somit eine geringe Löslichkeit in Methanol- d_4 aufweisen. Diese Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln bestätigt. Nur mit Hilfe der in Kap. 5.5 verwendeten GC- und LC-MS-Analyse konnten entsprechende Reaktionsprodukte identifiziert werden.

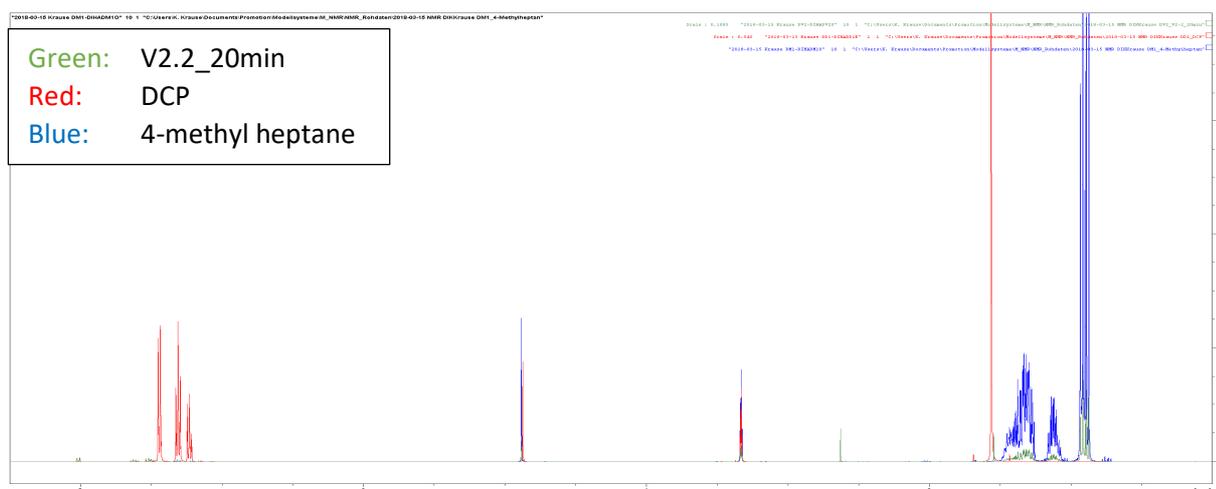


Abb. 90: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von reinem 4-Methylheptan (blau), reinem DCP (rot) und dem Produkt des Versuchs V2.2 (grün) mit einer Reaktionszeit von 20 min.

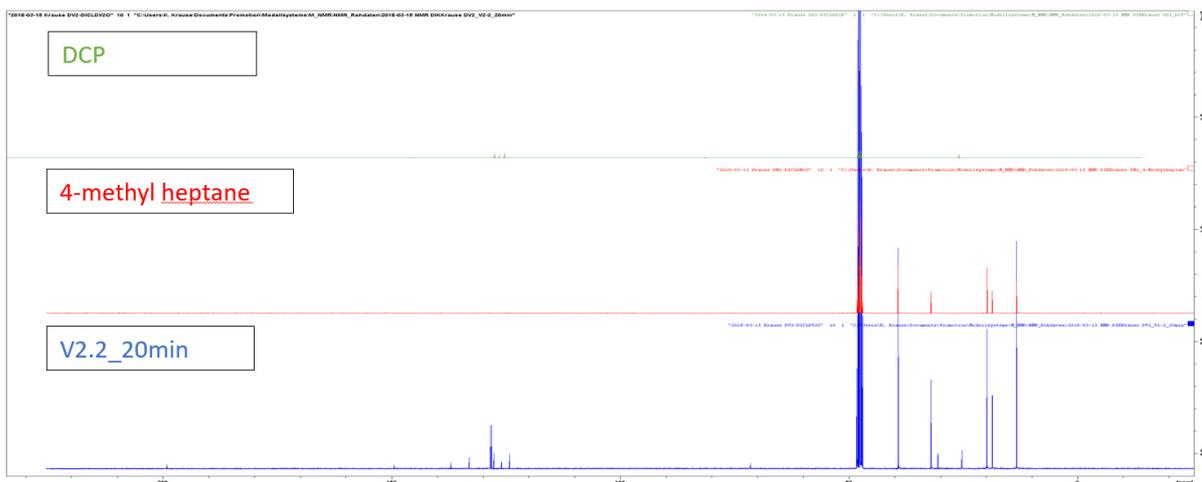


Abb. 91: Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von reinem 4-Methylheptan (rot), reinem DCP (grün) und dem Produkt des Versuchs V2.2 (blau) mit einer Reaktionszeit von 20 min.

Die gleichen Ergebnisse werden auch bei der ¹H/¹³C-NMR-Untersuchung der Probe V4.1 beobachtet. In Abb. 92 und Abb. 93 sind die dazugehörigen NMR-Spektren im Vergleich zu den reinen Umsetzungen von Allylphenylether bzw. 4-Methylheptan mit DCP dargestellt. Auch hier finden sich die Edukte sowie die Produkte des Zerfalls von DCP wieder. Neue chemische Verschiebungen von Vernetzungsprodukten konnten nicht identifiziert werden. Aus diesem Grund wurde die NMR-Analyse nicht an weiteren Proben durchgeführt.

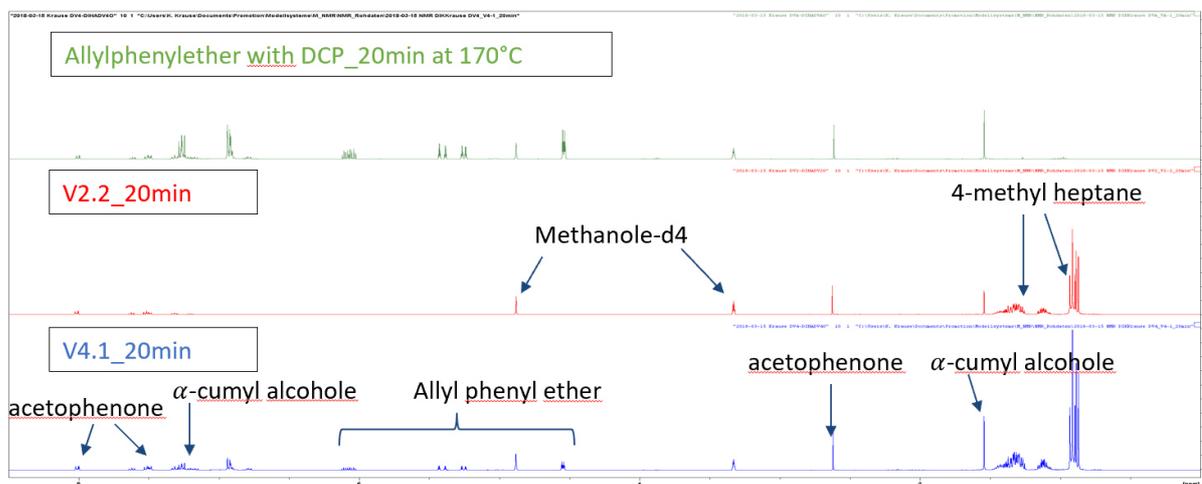


Abb. 92: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von reinem Allylphenylether umgesetzt mit DCP (grün), V2.2 (rot) und V4.1 (blau) bei einer Reaktionszeit von 20 min bei 170 °C.

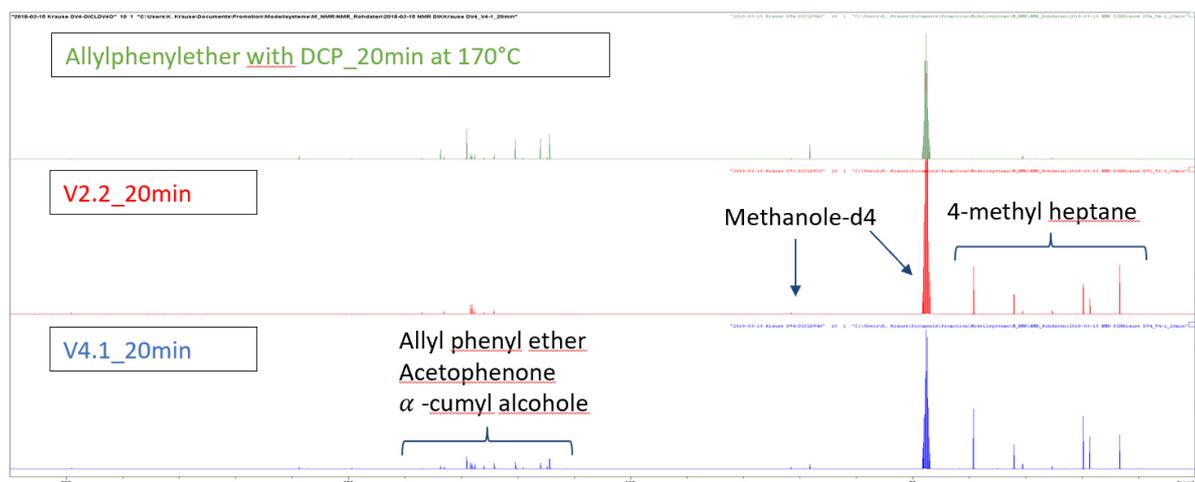


Abb. 93: Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von reinem Allylphenylether umgesetzt mit DCP (grün), V2.2 (rot) und V4.1 (blau) bei einer Reaktionszeit von 20 min bei 170 °C.

5.2.2. Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie

Bei der Untersuchung der Umsetzung der Modellsubstanz mit dem Peroxid DCP bei unterschiedlichen Reaktionszeiten von 5 bis 40 min konnten keine neuen IR-Banden identifiziert werden. Auch die Änderung der Scanrate (erhöht von 32 auf 512 Scans) wies keine neuen Erkenntnisse auf. Die Ergebnisse sind in Abb. 94 dargestellt. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Intensität der IR-Banden mit der Reaktionszeit abnimmt. Auch die Referenzbande bei 2958 cm⁻¹ wies minimale Änderungen auf. Durch das Normieren der IR-Spektren kann es daher zu Abweichungen kommen.

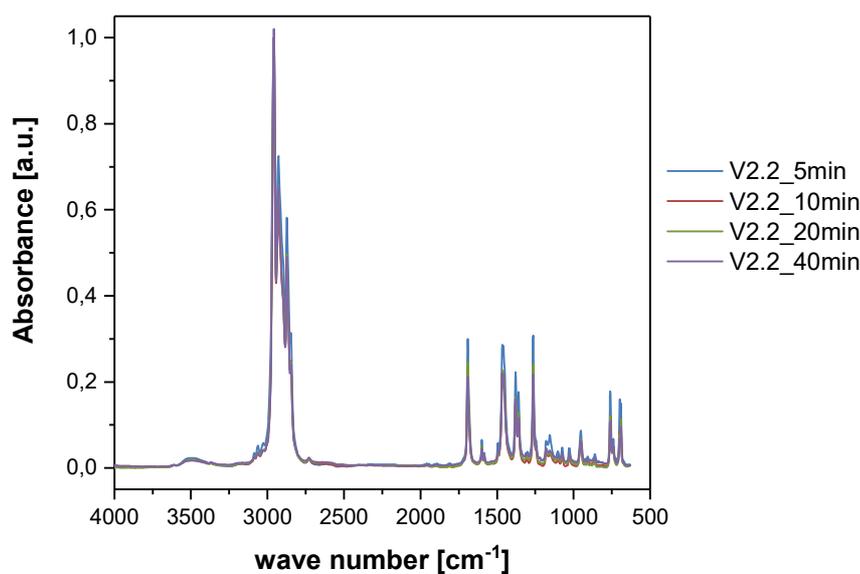


Abb. 94: Darstellung der normierten FT-IR-Spektren (Referenzbande= 2958 cm⁻¹) der Versuchsreihe V2.2 mit unterschiedlichen Reaktionszeiten von 5 bis 40 min.

Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse der Untersuchung der Versuchsreihe V4.1 (Umsetzung von der Modellsubstanz mit DCP und Allylphenylether) ebenfalls bestätigt. Die ausgewählte Referenzbande bei 2958 cm^{-1} weist auch hier Schwankungen auf. Der Vergleich der Intensität der IR-Banden von der Reaktionszeit 10 zu 20 zu 40 min zeigt ein An- und danach ein Absinken entsprechender Banden (vgl. Abb. 95). Daher wird bei der Untersuchung der MCV mit Coaktivatoren keine Normierung durchgeführt, sondern ein Vergleich zwischen den unterschiedlichen Versuchen mit und ohne Coaktivator vorgenommen. Trotzdem ist hervorzuheben, dass zwar keine neuen IR-Banden identifiziert werden können, aber eine völlige Abnahme der C-H Schwingungsbanden (R-CH=CH_2 ; $993\text{ u. }923\text{ cm}^{-1}$) sowie das Sinken der Intensität der C=C Schwingungsbande bei 1650 cm^{-1} nach 40 min Reaktionszeit beobachtet werden kann. Die Ergebnisse deuten auf eine stattfindende Reaktion des Allylphenylethers mit dem Peroxid DCP und der Modellsubstanz 4-Methylheptan hin.

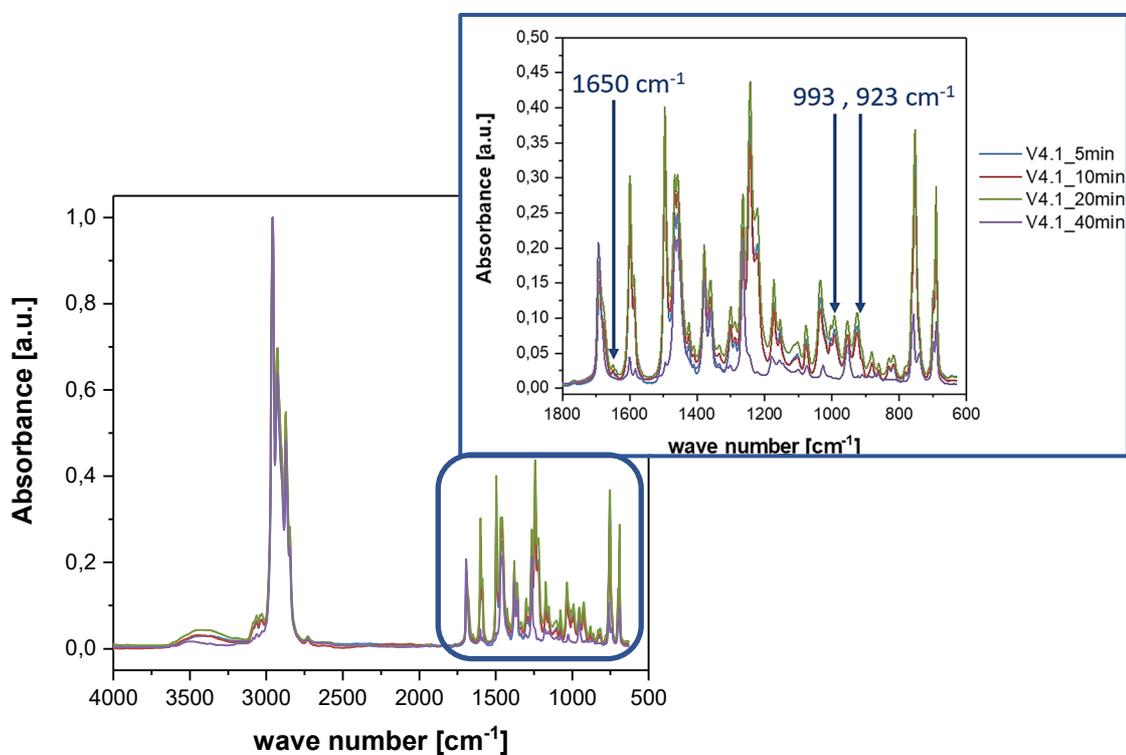


Abb. 95: Darstellung der normierten FT-IR-Spektren (Referenzbande = 2958 cm^{-1}) der Versuchsreihe V4.1 mit unterschiedlichen Reaktionszeiten von 5 bis 40 min.

In Abb. 96 ist der Vergleich der IR-Schwingungsbanden zwischen der Umsetzung der Modellsubstanz mit DCP und TAIC (unter V5.1_30s) und der Umsetzung von 4-Methylheptan nur mit DCP (unter V2.2_5min), dem reinen IR-Spektrum von TAIC (unter TAIC) und der Reaktion von TAIC mit DCP (unter VTAIC_20min) dargestellt. Bei den erhaltenen Ergebnissen zeigt sich, dass die C=C Schwingungsbande (1645 cm^{-1}) sowie die CH Schwingungsbanden der Allyl-Gruppe ($995\text{ u. }908\text{ cm}^{-1}$) von V5.1 und VTAIC im Vergleich zum IR-Spektrum des reinen TAIC abnehmen. Ein möglicher Grund hierfür kann die Bildung neuer Bindungen z.B. durch die Polymerisation der Coaktivatoren untereinander sowie die Reaktion mit der Modellsubstanz sein.

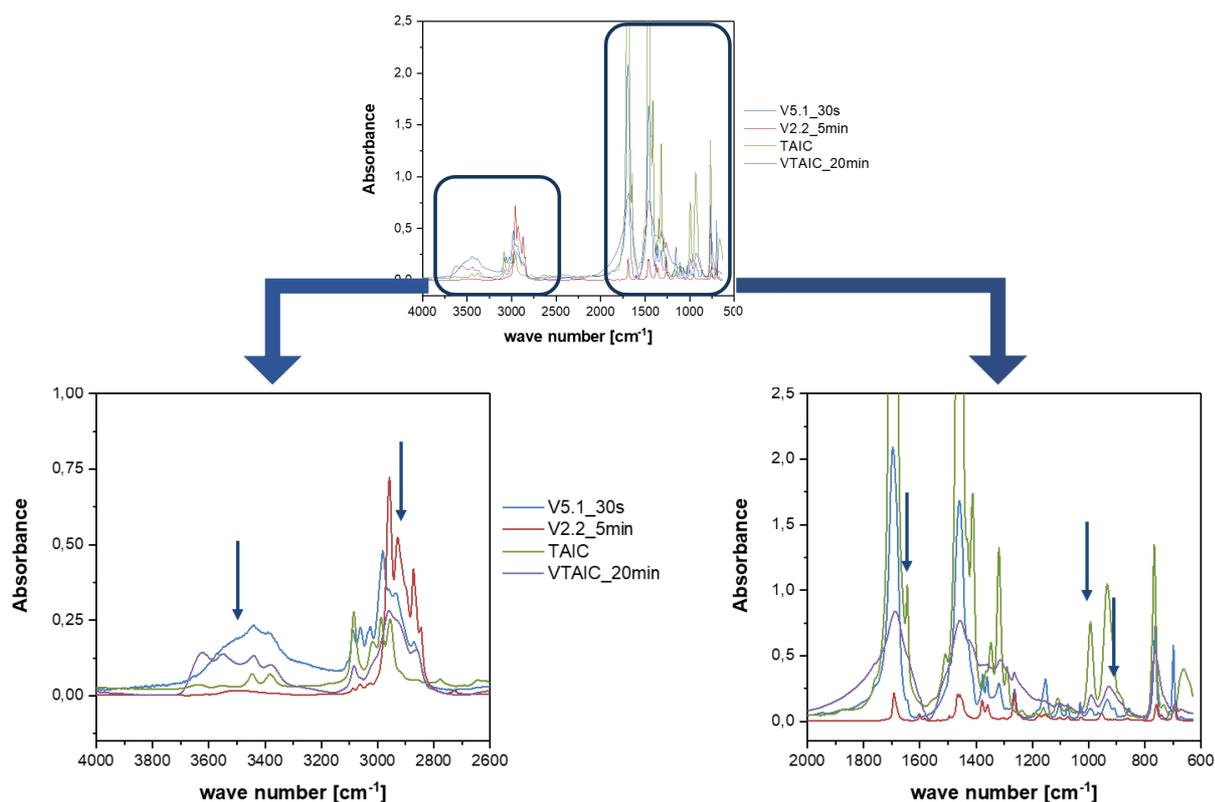


Abb. 96: Darstellung des Vergleichs der FT-IR-Spektren folgender Versuche V5.1 (Reaktionszeit= 30 s), V2.2 (5min), reines TAIC und VTAIC (20 min).

Weiterhin kann beobachtet werden, dass sich Wasserstoffbrückenbindungen im Bereich von $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ausbilden, die wiederum für neu ausgebildete intermolekulare Strukturen (z. B. die Polymerisation d. Coaktivatoren) sprechen, da die räumliche Nähe für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gegeben sein muss. Sehr auffällig ist diese Ausbildung bei den Versuchen mit dem Coaktivator TMPTMA (unter V7.1), da das IR-Spektrum der Reinsubstanz TMPTMA keine Wasserstoffbrückenbindungen zeigt, diese aber in V7.1 und der reinen Umsetzung von TMPTMA mit DCP (unter VTMPMTMA, s. Abb. 143 im Anhang 8.2.1) auftreten. Die Ergebnisse wurden für sämtliche Versuche mit den Coaktivator-Typen in Tab. 35 zusammengefasst. Die dazugehörigen IR-Spektren sind im Anhang 8.2.1 zu finden.

Tab. 35: Zusammenfassung der Veränderungen der IR-Schwingungsbanden der MCV mit den jeweiligen Coaktivatoren TAIC, TAC, TMPTMA und HT.

| Versuch | Ausbildung H-Brücken- bindung | Sinken d. Intensität d. C=C Schwin- gungsbande | Sinken d. Intensität d. CH Schwingungs- bande (R-CH=CH ₂) |
|---------|-------------------------------------|--|---|
| V5.1 | 3600 – 3200 | 1645 | 995 / 908 |
| V6.1 | 3600 – 3200 | 1648 | 993 |
| V7.1 | 3600 – 3200 | 1639 | 989 / 941 |
| V8.1 | 3600 – 3200 | 1639 | 941 |

Alle Versuche der Umsetzung von der Modellsubstanz mit den jeweiligen Coaktivatoren weisen in den entsprechenden IR-Spektren eine absinkende Intensität der C=C und

CH Schwingungsbanden sowie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen auf, was wie bereits oben beschrieben ein Hinweis auf die ablaufenden Reaktionen ist.

5.3. Ergebnisse der DSC-Analyse

Anhand der DSC-Analyse der Experimente mit den Coaktivatoren und der Modellsubstanz wird gezeigt werden, dass es zu einer Umsetzung dieser miteinander sowie zu einer intermolekularen Polymerisation der Coaktivatoren kommt. Die einzelnen Ergebnisse für das TAIC- sowie TAC-System sind in Abb. 97 dargestellt. Unter A bis C werden die jeweiligen DSC-Kurven der Reinsubstanz des jeweiligen Coaktivators (C) mit denen der reinen Umsetzung mit DCP (B) und der Umsetzung mit DCP und dem 4-Methylheptan (A) verglichen. Für die reine Umsetzung von TAC mit DCP (unter VTAC_20min) sind keine Ergebnisse verfügbar, da das TAC-Molekül sich vermutlich zersetzt und es folglich zu einer hohen Konzentration an gasförmigen Produkten kommt, die für eine Explosion des Head-Space-Glases verantwortlich sind. Dieser Versuch wurde öfters mit unterschiedlichen Konzentrationen an TAC wiederholt, bei denen es weiterhin zu Explosionen des „Vials“ gekommen ist.

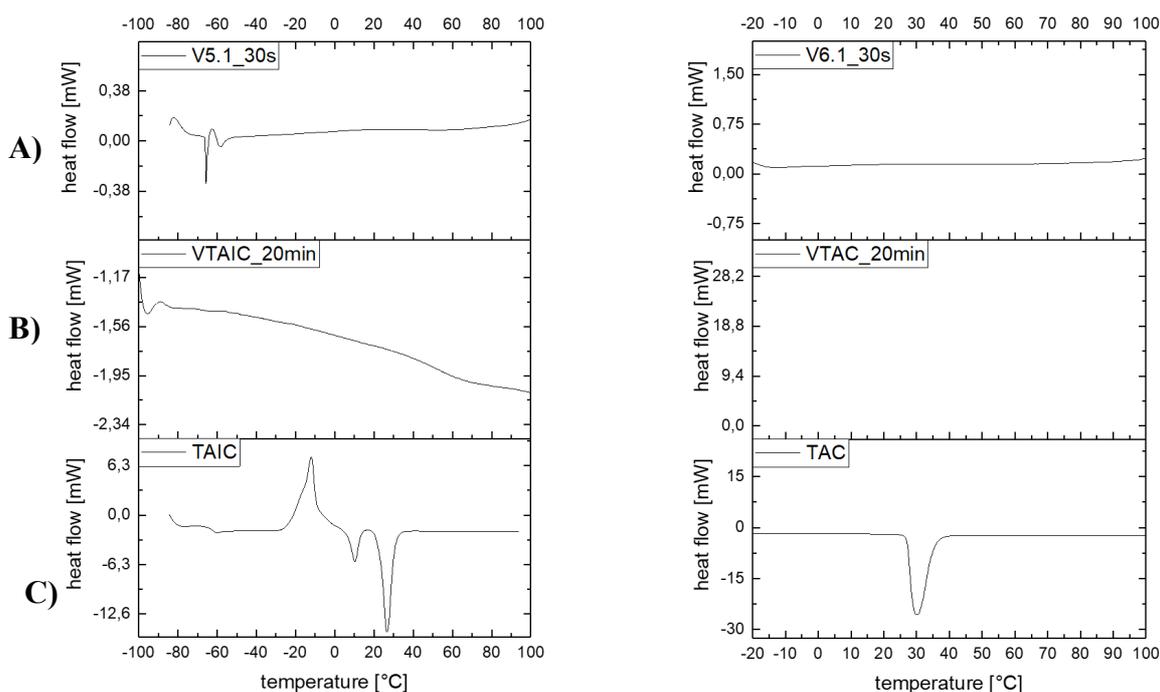


Abb. 97: Darstellung der DSC-Kurven von der Umsetzung des 4-Methylheptans mit DCP und dem jeweiligen Coaktivator (A), der reinen Umsetzung des Coaktivators mit DCP (B) und dem reinen Coaktivator (C) für die Versuche mit dem Coaktivator TAIC (links) und TAC (rechts, keine Ergebnisse für B – Vial-Explosion aufgrund v. Überdruck).

Bei den erhaltenen Ergebnissen aus Abb. 97 für das TAIC-System zeigt sich, dass eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur des Produktes aus der Reaktion von TAIC mit DCP (B) im Vergleich zum reinen TAIC von $-62,5\text{ °C}$ auf $52,4\text{ °C}$ beobachtet werden kann. Darüber hinaus ist der Glasübergangsbereich sehr breit, was wiederum für eine breite Molmassenverteilung des polymerisierten TAIC spricht. Rekrystallisation oder Schmelzpunkte treten weder in den DSC-Kurven von A noch von B auf. Das untersuchte Produkt aus der Reaktion mit der

Modellsubstanz, dem TAIC und dem Peroxid DCP (A) weist nach 30 s Reaktionszeit eine Glasübergangstemperatur von -60 °C auf, die im Vergleich zur Reinsubstanz TAIC hin zu höheren Temperaturen verschoben ist (s. Tab. 36). Folglich kann ein Restgehalt an TAIC festgestellt werden. Die Ergebnisse der GC-MS bzw. LC-MS Untersuchungen in Kap. 5.5 bestätigen dies. Im Gegensatz zum TAIC zeigt das TAC einen Schmelzpunkt (Smp.) bei $27,08\text{ °C}$. Dieser tritt im Produkt V6.1_30s nicht mehr auf, was wiederum für eine Reaktion zwischen der Modellsubstanz und dem TAC spricht. Die Konzentration von vernetzten bzw. polymeren Produkten nach 30 s Reaktionszeit ist vermutlich zu gering und die Methode ist nicht empfindlich genug um in diesem Fall Glasübergänge bei höheren Temperaturen beobachten zu können.

Tab. 36: Zusammenfassung der Glasübergangstemperaturen bzw. Schmelzpunkte (für TAC) der Proben V5.1 bis V8.1 sowie deren Reinsubstanzen und die Umsetzung dieser mit DCP (unter VCoaktivator).

| Probe | $T_g / \text{°C}$ | Probe | $T_g / \text{°C}$ |
|-------------|----------------------|---------------|-------------------|
| TAIC | -62,6 | TMPTMA | -62,5 |
| VTAIC_20min | 52,4 | VTMPTMA_20min | 57,4 |
| V5.1_30s | -60,0 | V7.1_30s | -60,5 |
| TAC | Smp.= 27,08 | HT | -82,7 |
| VTAC | Vial explodiert | VHT | -54,3 |
| V6.1_30s | kein T_g oder Smp. | V8.1_30s | -64,6 |

Die Ergebnisse der DSC-Untersuchung des TMPTMA- und HT-Systems, die in Abb. 98 dargestellt sind, weisen die gleichen Beobachtungen wie beim TAIC-System auf.

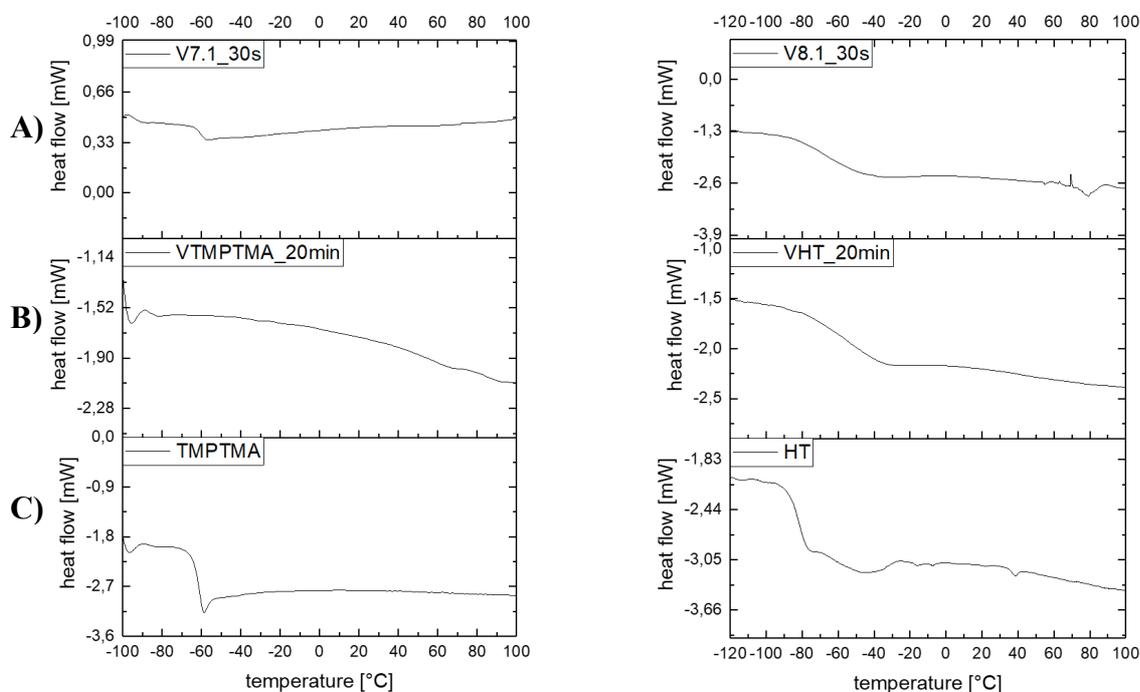


Abb. 98: Darstellung der DSC-Kurven von der Umsetzung des 4-Methylheptans mit DCP und dem jeweiligen Coaktivator (A), der reinen Umsetzung des Coaktivators mit DCP (B) und dem reinen Coaktivator (C) für die Versuche mit dem Coaktivator TMPTMA (links) und HT (rechts).

Die Glasübergangstemperatur im Vergleich zu den Reinsubstanzen von TMPTMA und HT (C) ist für die Umsetzung der Coaktivatoren mit DCP und der Modellsubstanz (A) hin zu höheren Temperaturen verschoben. Demzufolge muss es zu Vernetzungs- und Polymerisationsreaktionen der Coaktivatoren mit sich selbst und der Modellsubstanz kommen. Die gemessenen Glasübergangstemperaturen für alle Systeme sind in Tab. 36 zusammengefasst worden. Die jeweiligen Restgehalte der Reinsubstanzen in V7.1 und V8.1 können ebenfalls mittels GC- bzw. LC-MS (Kap. 5.5) nachgewiesen werden.

Die zu hohen Temperaturen verschobenen Glasübergänge der Umsetzung des reinen Coaktivators TMPTMA bzw. HT mit DCP (B) weisen auch hier auf höher molekulare, polymerisierte Produkte hin. Die Ergebnisse der im Kapitel zuvor durchgeführten FT-IR-Analyse der jeweiligen Systeme bestätigen dies. Die Intensitäten der C=C und CH Schwingungsbanden der Allyl-Gruppe sinken mit fortschreitender Reaktionszeit.

Zusammenfassend konnte anhand der DSC-Analyse der Umsetzung der Modellsubstanz mit den Coaktivatoren und dem Peroxid DCP gezeigt werden, dass es zu einer Reaktion zwischen diesen sowie zu einer intermolekularen Polymerisation der Coaktivatoren mit sich selbst kommt. Die breiten Glasübergänge der reinen Coaktivator-Systeme weisen dabei auf eine breite Molekularmassenverteilung der gebildeten Produkte hin. Mittels der im folgenden Kapitel angewandten Gelpermeationschromatographie sollen entsprechende polymerisierte Produkte untersucht werden.

5.4. Ergebnisse der GPC-Analyse

Bei der Analyse der Produkte aus den Coaktivator-Versuchen sowie der Produkte aus den Polymerisationsversuchen der Coaktivatoren mit DCP mittels Gelpermeationschromatographie konnten nur kleine molare Massen detektiert werden. Das Ergebnis für das Massenmittel der Molmasse für ausgewählte Systeme ist in Abb. 99 dargestellt.

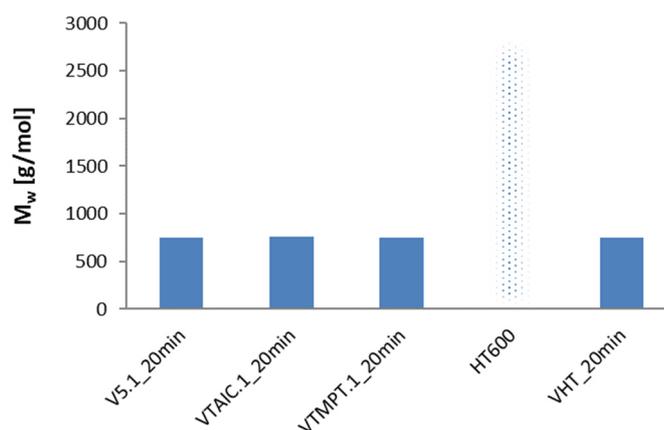


Abb. 99: Ergebnisse der GPC-Analyse der Umsetzung der Coaktivatoren mit dem Peroxid DCP sowie von verschiedenen Proben mit Coaktivator.

Sämtliche Proben, auch die nach 30 s Reaktionszeit (V5.1-V8.1), waren sehr schwerlöslich in THF. Es wurden Rückstände in den jeweiligen GPC-Gläsern gefunden. Die zuvor durchgeführten Analysen mittels IR und DSC bestätigen das Ergebnis, dass höher molekulare Produkte durch die Polymerisation entstanden sein müssen. Das Problem der Löslichkeit dieser Produkte wurde ebenfalls bei der Präparation der GC- und LC-MS Proben beobachtet. Aufgrund der sehr schnellen Polymerisation der Coaktivatoren, bilden sich in kürzester Zeit hohe molekulare Massen, die durch die engmaschige intermolekulare Vernetzung nicht gelöst werden können. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Untersuchungen mittels der GPC durchgeführt.

5.5. Untersuchung der Vulkanisationsprodukte mittels chromatographischer Methoden

Um die vernetzungsrelevanten Reaktionen an der Polymerkette zu untersuchen wurde speziell die GC- und LC-MS Analyse für die Auftrennung und Identifizierung von Intermediaten und verschiedenen, gebildeten Vulkanisationsprodukten verwendet. Mit Hilfe der spezifischen Massenfragmentierung der gebildeten Produkte in der Massenspektrometrie sollen in dieser Arbeit so Aussagen über den Aufbau und die Struktur dieser gewonnen werden.

5.5.1. GC-MS

Im Folgenden werden die Ergebnisse der GC-MS Chromatogramme der Umsetzung der Modellsubstanz 4-Methylheptan mit DCP, mit Allylphenylether sowie den Coaktivatoren einzeln und im Vergleich behandelt. Die GC-MS Chromatogramme der Probe V2.2 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sind in Abb. 100 dargestellt. Die Angabe der Retentionszeiten sowie der dazugehörigen Substanzen ermittelt über Vergleichsspektren sind in Tab. 62 im Anhang 8.2.2 zusammengefasst.

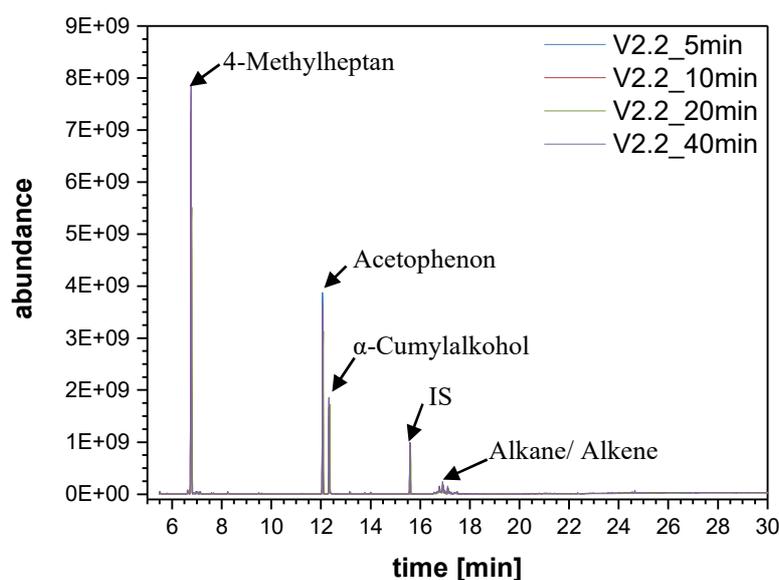


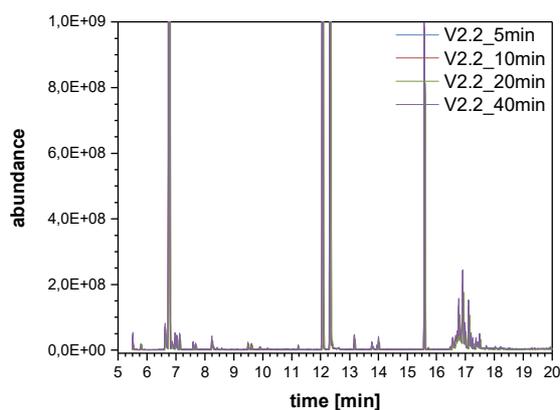
Abb. 100: Darstellung der TICC der Probe V2.2 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit 5, 10, 20 und 40 min.

Bei den Ergebnissen zeigt sich, dass der Umsatz des 4-Methylheptans mit DCP sehr gering ist. Auch nach 40 min Reaktionszeit wird die Modellsubstanz ($t_R = 6,97$ min) in Reinform in hoher Konzentration gefunden. Ein möglicher Grund kann der niedrige Siedepunkt von 117 °C [113] sowie der hohe Dampfdruck des 4-Methylheptans sein. Die MCV wird bei einer der Vulkanisationstemperatur von ENB-EPDM mit DCP festgelegten Temperatur von 170 °C durchgeführt, dadurch befindet sich das meiste des Reaktanten in der Gasphase und steht für die Umsetzung nicht zur Verfügung. Dies ist ein weiterer Grund dafür, dass weder bei der NMR- noch IR-Spektroskopie entsprechende chem. Verschiebungen bzw. Banden der neu gebildeten Produkte gefunden werden konnte.

Wie im Folgenden gezeigt wird, sind die oligomeren Produkte der Reaktion in einer sehr geringen Konzentration vorhanden, die nur aufgrund der hohen Empfindlichkeit der GC- und LC-MS Methode analysiert werden können. Neben der hohen Konzentration an 4-Methylheptan, können die Zerfallsprodukte des Peroxides DCP, Acetophenon ($t_R = 12,09$ min) und α -Cumylalkohol ($t_R = 12,36$ min), nachgewiesen werden. Die durch den Zerfall des DCP gebildeten Methyl-Radikale sind hoch reaktiv und reagieren mit der Modellsubstanz in einer unkontrollierten Reaktion zu unterschiedlich langkettigen Alkanen und Alkenen ($t_R = 16,5\text{--}17,5$ min), die im Massenspektrum nicht mehr unterschieden werden können (vgl. hierzu Abb. 101, A: vergrößertes TICC von der Probe V2.2). Innerhalb dieser Retentionszeiten kann mittels extrahiertem Ionenchromatogramm (EIC) von der Masse 226 g/mol , die dem Dimer des 4-Methylheptans und somit einer Vernetzungsstelle zwischen zwei Molekülen entspricht, bei einer Retentionszeit von $t_R = 17,25$ min nachgewiesen werden. Eine Unterscheidung durch die Massenfragmentierung, an welchem Kohlenstoffatomen diese Vernetzungsstelle ausgebildet wurde, kann hier aufgrund der Überlagerungen nicht vorgenommen werden.

In Abb. 101 C und D sind die Flächenverhältnisse ausgewählter Chromatogramm-Peaks (vgl. B) zum internen Standard (*p*-Di-*tert*-Butylbenzol) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ausgewertet worden. Der Vergleich der Häufigkeiten weist keine Systematik auf. Die Konzentrationen des 4-Methylheptans sinken von 5 nach 20 min und steigen anschließend bei einer Reaktionszeit von 40 min an. Begründen lässt sich diese Beobachtung durch den hohen Dampfdruck des 4-Methylheptans, wodurch es zu Konzentrationsschwankungen bei der Aufarbeitung der Produktlösungen und der Präparation für die GC-MS Analyse kommt.

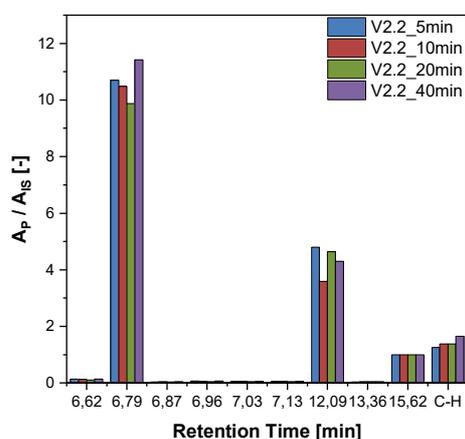
A)



B)

| Retention time / min | Substance |
|----------------------|------------------------------|
| 6,62 | 4-Methyl-2-hepten |
| 6,79 | 4-Methyl heptane |
| 6,87 | 3-Ethyl hexane |
| 6,96 | 4-Methylen-heptane |
| 7,03 | 4-Methyl-(2/3)-hepten |
| 7,13 | 4-Methyl-(2/3)-hepten |
| 12,09 | Acetophenone |
| 12,36 | α -Cumyl alcohole |
| 15,62 | p-Di-tert-Butyl benzene (IS) |
| 16,5-17,5 | Alkanes / Alkenes |
| 17,25 | Dimer 4-Methyl heptane |

C)



D)

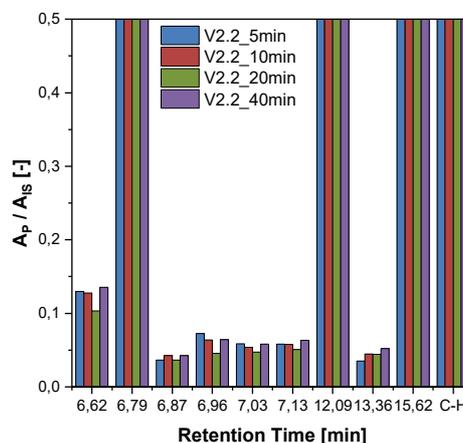


Abb. 101: A) Vergrößertes TICC von der Probe V2.2, B) Retentionszeiten ausgewählter Substanzen der Probe V2.2, C) Darstellung des Flächenverhältnisses ausgewählter Peas zum IS p-Di-tert-Butylbenzol ($t_R = 15,62$ min) der Probe V2.2 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, D) Vergrößerte Darstellung von C.

Bei der Umsetzung von 4-Methylheptan mit DCP und dem Allylphenylether (Probe V4.1) können ähnliche Reaktionsprodukte wie beim Versuch V2.2 identifiziert werden (vgl. Tab. 62, im Anhang 8.2.2). Das gesamte TICC für V4.1 in Abhängigkeit unterschiedlicher Reaktionszeiten ist im Anhang in Abb. 145 dargestellt. Auffällig ist, dass bei V4.1 keine Additionsprodukte der aus dem Zerfall des Peroxides DCP entstandenen Methylradikale mit der Modellschubstanz gefunden werden ($t_R = 7,5$ - $8,5$ min, vgl. Abb. 102 A: vergrößertes TICC). Im Gegensatz dazu werden Produkte der Additionsreaktion des Methylradikals an den Allylphenylether (Butylphenylether, $t_R = 13,91$ min) nachgewiesen. Die Angabe der Retentionszeiten der zusätzlich gefundenen Produkte, die mittels Vergleichsspektren identifiziert wurden, sind für V4.1 in Tab. 63 im Anhang 8.2.2 zusammengefasst. Somit ist die Addition der Methylradikale an die Doppelbindung des Allylphenylethers gegenüber der Addition an die Modellschubstanz 4-Methylheptan sowie die Reaktion mit dem Coaktivator selbst bevorzugt. Bestätigen lässt sich diese Annahme ebenfalls durch die Betrachtung der Flächenverhältnisse der Chromatogrammpeaks im Bereich der Retentionszeiten von 6,6 bis 7,1 min, dargestellt in Abb. 102 C und D. Die Konzentrationen

der ungesättigten Produkte des 4-Methylheptans sind bei Einsatz eines Coaktivators (hier: Allylphenylether, V4.1) geringer gegenüber der reinen Umsetzung mit DCP (V2.2).

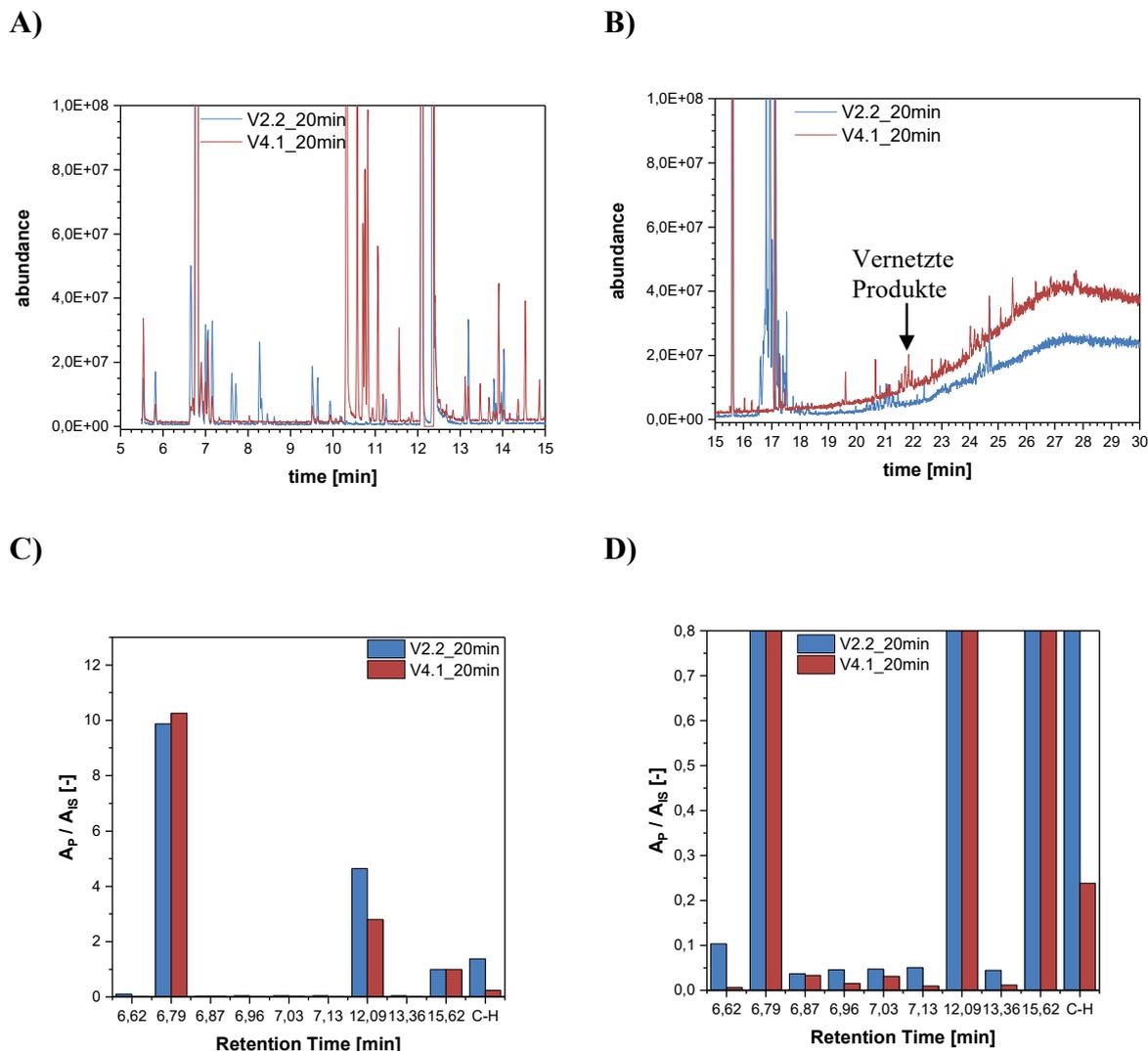


Abb. 102: A) Vergrößertes TIC im Bereich der Retentionszeiten von 5 bis 15 min von der Probe V2.2 im Vergleich zu V4.1 nach einer Reaktionszeit von 20 min, B) Vergrößertes TIC im Bereich der Reaktionszeiten von 15 bis 30 min von der Probe V2.2 im Vergleich zu V4.1 nach einer Reaktionszeit von 20 min, C) Darstellung des Flächenverhältnisses ausgewählter Peaks zum IS-p-Di-tert-Butylbenzol ($t_R = 15,62$ min) der Probe V2.2 im Vergleich zu V4.1 nach einer Reaktionszeit von 20 min, D) Vergrößerte Darstellung C.

Weiterhin kann der Abb. 102 C und D entnommen werden, dass die Reaktionsprodukte aus der homolytischen Spaltung des DCP, Acetophenon ($t_R = 12,09$ min) und α -Cumylalkohol ($t_R = 12,36$ min), bei Anwesenheit des Allylphenylethers in ihrer Konzentration sinken. Auch zeigt sich bei den erhaltenen Ergebnissen, dass die Anzahl sowie die Konzentration der bei der Reaktion entstandenen unterschiedlich langkettigen Alkanen und Alkenen ($t_R = 16,5-17,5$ min) durch den Einsatz des Allylphenylethers sinkt. Demzufolge bilden sich vermutlich weniger Nebenprodukte, da bestimmte Reaktionen durch Anwesenheit des Coaktivators bevorzugt ablaufen.

Darüber hinaus konnten neue Chromatogrammpeaks im Bereich der Retentionszeiten von 21,5 bis 22,4 min den Additionsprodukten des Allylphenylethers an die Modellsubstanz 4-Methylheptan zugewiesen werden (vgl. Abb. 102 B). Ein Ausschnitt des TICC von V4.1 des betrachteten Bereiches ist in Abb. 103 A dargestellt. Die entsprechend markierten Chromatogrammpeaks (A-E) konnten der Masse 248 g/mol, die dem Additionsprodukt aus Allylphenylether und dem 4-Methylheptan entspricht, zugeordnet werden. Die dazugehörigen Massenspektren sind in Abb. 146 im Anhang 8.2.2 dargestellt. Aufgrund der hohen Energie der Elektronenstoßionisation (EI) zerfallen die Additionsprodukte schnell und zeigen sehr ähnliche Massenfragmentierungen, so dass anhand dieser keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden können um Aussagen über den Aufbau und die Struktur zu gewinnen. Jedoch mit der Zuhilfenahme des extrahierten Ionenchromatogramms (EIC) der Masse 248 g/mol, dargestellt in Abb. 103 B, konnten die Kohlenstoffpositionen, an denen das Allylphenylether gebunden ist, bestimmt werden. Die Zuweisung der jeweiligen Kohlenstoffposition wird nachfolgend näher erläutert.

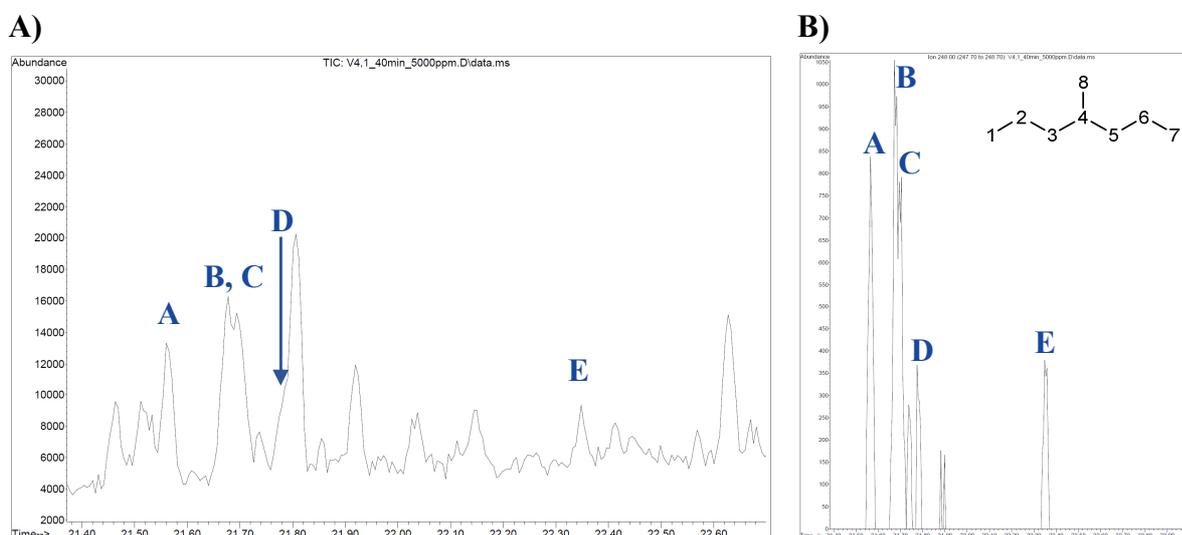
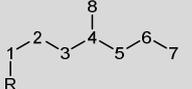
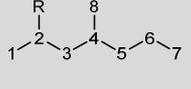
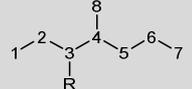
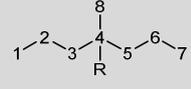
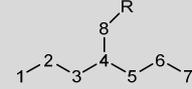


Abb. 103: Identifizierte GC-MS Chromatogrammpeaks der Addition von Allylphenylether an die Modellsubstanz 4-Methylheptan von der Probe V4.1 bei einer Reaktionszeit von 40 min: A) Ausschnitt des TICC von V4.1 im Bereich der Retentionszeiten von 21 bis 23 min, B) EIC von V4.1 der Masse $M=248$ g/mol.

Die Addition des Allylphenylethers an die Kohlenstoffposition 4 und 8 des 4-Methylheptans muss dem Peak A und D entsprechen, da das EIC keine doppelten Peaks aufweist. Durch Anbindung an diese Kohlenstoffpositionen entstehen keine Stereoisomere wie im Fall B, C und E, die den Kohlenstoffpositionen 2, 3 und 1 zugewiesen werden können. Diese bilden aufgrund der Symmetrie des 4-Methylheptans unterschiedliche Enantiomere aus, die durch diese Art der GC-MS Chromatographie nicht voneinander zu unterscheiden sind, da sie sehr ähnliche Retentionszeiten besitzen. Zusammengefasst wurden die Ergebnisse der Reaktion des Allylphenylethers mit DCP und 4-Methylheptan in der nachfolgenden Tab. 37. Der Reaktionsmechanismus der Addition des Allylphenylethers muss eine Wasserstoffabspaltung an der jeweiligen Kohlenstoffposition der Modellsubstanz vorausgehen. Da die Wahrscheinlichkeit der Wasserstoffabspaltung am tertiären Kohlenstoffatom hinsichtlich der geringeren Bindungsenergie von 380,7 kJ/mol [24] gegenüber der Bindungsenergie von einem sekundären (405,8 kJ/mol [24]) oder primären Wasserstoffatom (418,4 kJ/mol [24]) höher ist, entspricht der Peak A der Kohlenstoffposition 4 und der Peak D der Kohlenstoffposition 8. Durch bilden der

Flächenverhältnisse des jeweiligen Peaks zum internen Standard ($t_R = 15,62$ min, *p*-Di-*tert*-Butylbenzol) sowie dem anschließenden Dividieren durch die mögliche Anzahl der abspaltbaren Protonen der entsprechenden Kohlenstoffpositionen (*) ergeben sich die prozentualen Anteile der Anbindung des Allylphenylethers an die Modellsubstanz (vgl. Tab. 37). Diese bestätigen den in der Theorie angenommenen Wasserstoffabstraktionsmechanismus [24], [94] sowie die Zuweisung der Additionsprodukte der jeweiligen Chromatogrammpicks.

Tab. 37: Zusammenfassung der detektierten Massen und die damit zusammenhängenden Strukturen der Additionsprodukte von 4-Methylheptan mit dem Coaktivator Allylphenylether für die Probe V4.1 (M: molekulare Masse; R: Allylphenylether; *: Zahl der abspaltbaren Protonen entsprechender C-Positionen).

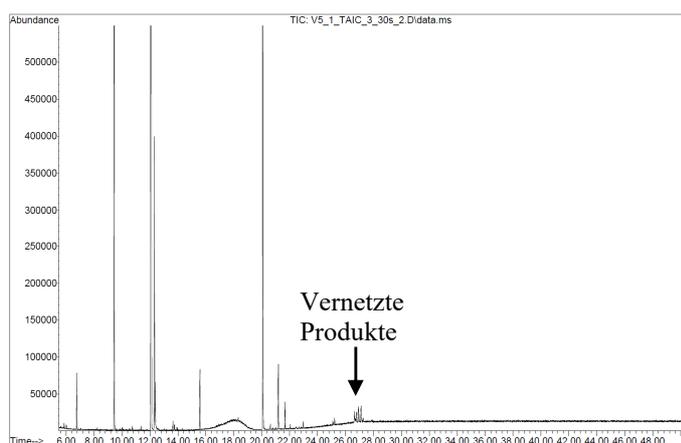
| Struktur |  |  |  |  |  |
|---|---|---|--|---|---|
| Retentionszeit / min | 22,35 | 21,68; 21,70 | 21,68; 21,70 | 21,57 | 21,78 |
| Peak | E | B, C | B, C | A | D |
| M - kalkuliert | 248, 149 | 248, 233, 163 | 248, 220, 177 | 248, 205 | 248, 149 |
| M - bestimmt | 248 | 248 | 248 | 248 | 248 |
| Verhältnis (A_P/A_{IS}) / % 5 min | 12,24/2* (6,12) | 53,98/4* (13,5) | 53,98/4* (13,5) | 22,43/1* (22,4) | 11,35/1* (11,4) |
| Verhältnis (A_P/A_{IS}) / % 40 min | 7,75/2* (3,88) | 56,46/4* (13,62) | 56,46/4* (13,62) | 23,18/1* (23,18) | 12,61/1* (12,61) |

Demnach findet die bevorzugte Additionsreaktion an der Kohlenstoffposition 4 (tertiäres C-Atom mit einer Anbindungswahrscheinlichkeit von 23,8 %) des 4-Methylheptans statt. Aus Gründen der oben beschriebenen bindungsenergetischen Verhältnisse bezüglich der Wasserstoffabstraktion können die restlichen Peaks entsprechend der jeweiligen Kohlenstoffposition zugeordnet werden. Peak E entspricht dem endständigen Kohlenstoffatom (Position 1 bzw. 7). Die Peaks B und C sind stark überlagert und können nicht differenziert werden, weshalb hier keine Zuweisung erfolgen kann. Diese entsprechen den Kohlenstoffpositionen 2, 3 bzw. 4, 5 im 4-Methylheptan. Weiterhin kann der Tab. 37 entnommen werden, dass sich mit ansteigen der Reaktionszeit von 5 auf 40 min die Flächenverhältnisse der Chromatogrammpicks der Kohlenstoffposition 1 bzw. 7 halbieren, während an den bevorzugten Position 2 und 3 (bzw. 5 und 6) sowie 4 und 8 weiter ansteigen.

Wie aus der einschlägigen Literatur [24], [53], [56], [65] bekannt ist, um nur einige Quellen zu nennen, läuft die Polymerisationsreaktion der Coaktivatoren sowie dessen Einbau in das Polymer Netzwerk sehr schnell ab. Die Ergebnisse der durchgeführten GC-MS- und FT-IR-Analysen der Heißextrakte der vulkanisierten ENB-EPDM-Produkte in Abhängigkeit der Vulkanisationszeit aus dem Kap. 4.6.3 und der hier durchgeführten DSC-Analyse (Kap. 5.3) bestätigen dies. Bereits nach einer Vulkanisationszeit von 1,5 min (entspricht t_{20} , Kap. 4.6.3) konnten keine Coaktivator-Edukte im Heißextrakt nachgewiesen werden. Auch die Beobachtungen der Umsetzung der Modellsubstanz mit den Coaktivatoren (vgl. Kap. 5.1) zeigen, dass nach ca. 30 s Reaktionszeit schlagartig ein weißer Feststoff entsteht, der ein Hinweis auf die Bildung von oligomeren Produkten ist. Aufgrund der erwähnten geringen Umsatzrate mit der

Modellsubstanz 4-Methylheptan sowie der zuvor beschriebenen schnellen intermolekularen Polymerisation der Coaktivator-Moleküle werden nur die Produkte der Reaktionen mit Coaktivator nach einer Reaktionszeit von 30 s betrachtet, da bei höheren Reaktionszeiten keine Additionsprodukte wegen der höheren Molekularmasse gefunden werden können.

Das TICC des Versuches V5.1 (Umsetzung von 4-Methylheptan mit DCP und TAIC) und die dazugehörigen Retentionszeiten der Additionsprodukte ist in Abb. 104 dargestellt. Die Zerfallsprodukte des DCP (Acetophenon: $t_R = 12,09$ min; α -Cumylalkohol: $t_R = 12,36$ min) und der Coaktivator TAIC ($t_R = 20,09$ min) werden aufgrund der geringen Reaktionszeit in hoher Konzentration gefunden.



| Retention time / min | Substance |
|----------------------|--|
| 20,09 | TAIC |
| 21,20 | TAIC + Me-radical + H (265 g/mol) |
| 21,68 | TAIC + 2 Me-radicals (279 g/mol) |
| 26,5-27,3 | Addition products of 4-methyl heptane + TAIC |

Abb. 104: GC-MS: Darstellung des TICC der Probe V5.1 nach einer Reaktionszeit von 30 s mit den dazugehörigen Retentionszeiten der Additionsprodukte aus Methylradikal, dem Coaktivator und der Modellsubstanz 4-Methylheptan.

Weiterhin konnten die Additionsprodukte des Coaktivators mit einem ($t_R = 21,20$ min) und zwei Methylradikalen ($t_R = 21,68$ min) mit den Massen 265 g/mol (Addition mit folgender Wasserstoffabstraktion 264+1 (H) g/mol) und 279 g/mol identifiziert werden. Die „Grafting“-Produkte, demnach die Addition des Coaktivators an die Modellsubstanz 4-Methylheptan, liegen in dem Retentionsbereich 26,5 bis 27,3 min. Das vergrößerte TICC der Probe V5.1 sowie die dazugehörigen Massenspektren der unterschiedlichen Additionsprodukte A bis E sind in der Abb. 105 auf der nächsten Seite dargestellt.

Mit Hilfe der kalkulierten sowie bestimmten Massen der Additionsprodukte der Modellsubstanz mit dem Coaktivator TAIC, konnten die Massenspektren und somit die Chromatogrammpicks der unterschiedlichen Grafting-Produkte zugeordnet werden. Folglich konnte die jeweilige Kohlenstoffposition, an dem die Addition des TAIC-Moleküls stattgefunden hat, bestimmt werden. In der Tab. 38 wurden die Ergebnisse zusammengefasst.

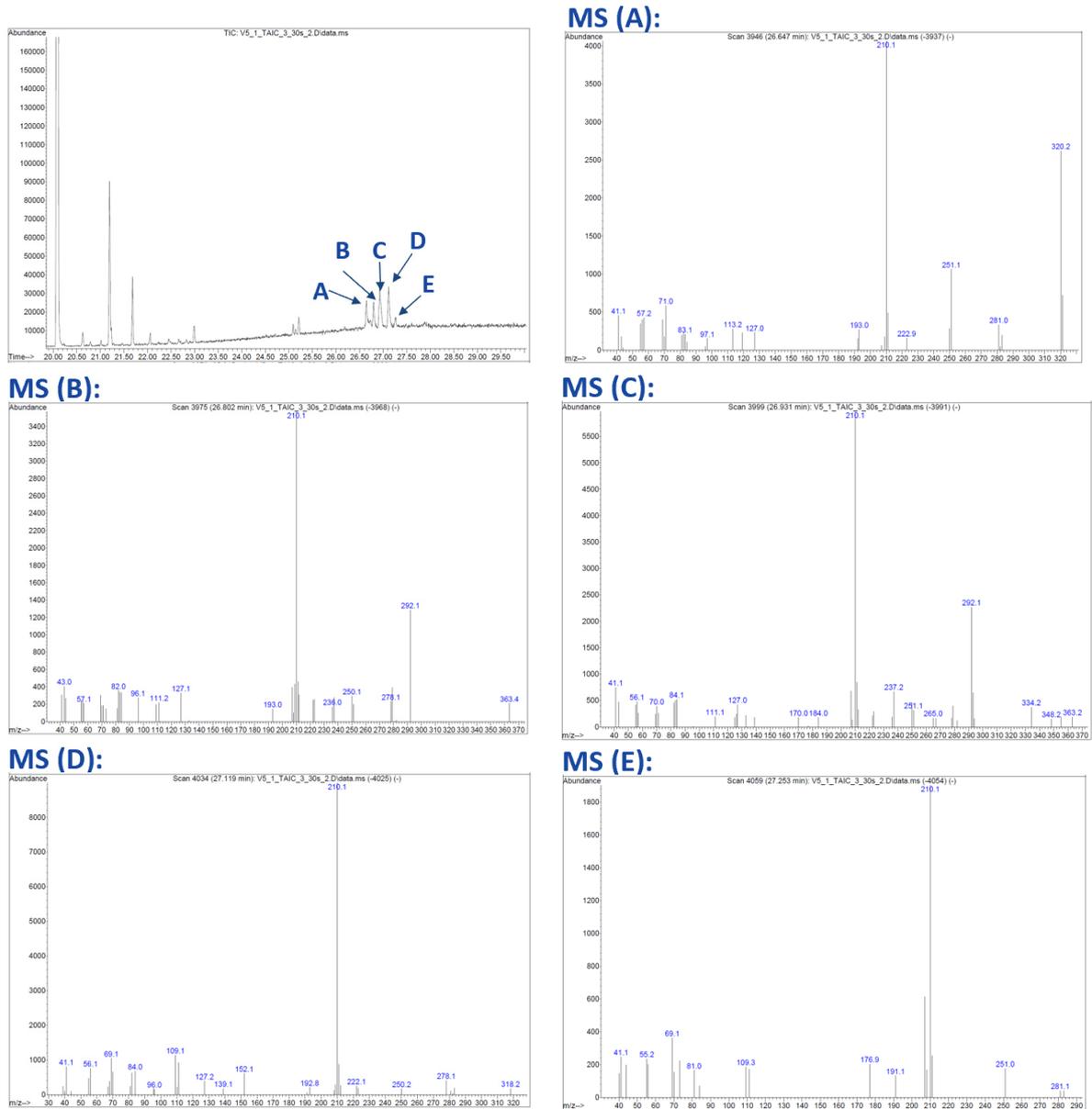


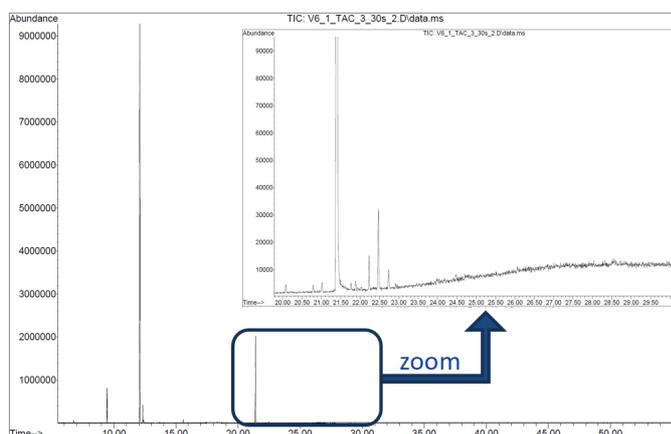
Abb. 105: GC-MS: Vergrößertes TICC der Probe V5.1 mit den jeweiligen Massenspektren der Additionsprodukte A bis E aus der Modellsubstanz 4-Methylheptan und dem Coaktivator TAIC.

Tab. 38: Zusammenfassung der detektierten Massen und die damit zusammenhängenden Strukturen der Additionsprodukte von 4-Methylheptan mit dem Coaktivator TAIC für die Probe V5.1 (M: molare Masse; R: TAIC; *: Zahl der abspaltbaren Protonen entsprechender C-Positionen).

| Struktur | | | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|----------|
| Retentionszeit / min | 27,12 | 26,80; 26,93 | 26,80; 26,93 | 22,65 | 27,25 |
| Peak | D | B, C | B, C | A | E |
| M - kalkuliert | 363, 278, 250 | 363, 348, 278 | 363, 334, 292 | 363, 320 | 363, 264 |
| M - bestimmt | 278, 250 | 363, 348, 278 | 363, 334, 292 | 320 | 251 |
| Verhältnis (A _P /A _{IS}) / % 30 s | 32,11/2* (16,06) | 52,24/4* (13,06) | 52,24/4* (13,06) | 15,65/1* (15,65) | -- |

Durch das Bilden der Flächenverhältnisse des jeweiligen Peaks zum internen Standard ($t_R = 15,62$ min) sowie dem anschließenden Dividieren durch die mögliche Anzahl der abspaltbaren Protonen der entsprechenden Kohlenstoffpositionen (*) ergeben sich die prozentualen Anteile der Anbindung des Coaktivators TAIC an die Modellspezies. Wie der Tab. 38 entnommen werden kann, findet die bevorzugte Additionsreaktion des Coaktivators an dem tertiären sowie dem endständigen Kohlenstoffatom statt und bestätigt damit die Ergebnisse aus dem Versuch V4.1 mit dem monofunktionellen Coaktivator Allylphenylether. Im Vergleich dazu ist auffällig, dass angesichts der sterischen Behinderung des größeren TAIC-Moleküls die Addition an den endständigen Kohlenstoffatomen 1 und 7 gegenüber den internen Positionen 2 und 3 (bzw. 5 und 6) bevorzugt ist.

Um den Effekt des Coaktivators TAC auf die peroxidische Vernetzung zu untersuchen, wurde die Modellspezies 4-Methylheptan mit DCP und TAC umgesetzt (V6.1). Das dazugehörige Chromatogramm mit den entsprechenden Retentionszeiten der vermutlichen Additionsprodukte ist in Abb. 106 dargestellt.



| Retention time / min | Substance |
|----------------------|---------------------|
| 21,40 | TAC |
| 22,23 | TAC + Me-radical? |
| 21,68 | TAC+ 2 Me-radicals? |
| 22,74 | not identified |

Abb. 106: GC-MS: Darstellung des TICC der Probe V6.1 nach einer Reaktionszeit von 30 s mit den dazugehörigen Retentionszeiten der Additionsprodukte aus Methylradikal, dem Coaktivator und der Modellspezies 4-Methylheptan.

Auch hier werden aufgrund der geringen Reaktionszeit die Zerfallsprodukte des DCP (Acetophenon: $t_R = 12,09$ min; α -Cumylalkohol: $t_R = 12,36$ min) und der Coaktivator TAC ($t_R = 21,40$ min) in hoher Konzentration gefunden. Unter der Annahme, dass sich TAC ähnlich dem TAIC verhält, sollten die Chromatogrammpeaks im Retentionsbereich 22,2 bis 22,8 min den Additionsprodukten aus TAC und der aus dem peroxidischen Zerfall entstehenden Methylradikale entsprechen. Ähnliche Peaks mit verschobenen Retentionszeiten werden auch bei der Probe V5.1 beobachtet. Die Massenspektren der in Abb. 106 aufgeführten Retentionszeiten sind im Anhang 8.2.2 in Abb. 147 dargestellt. Diese weisen ähnliche Fragmentierungsmuster und Massen auf, die folglich für einen ähnlichen strukturellen Aufbau sprechen. Jedoch können keine Molekülmassen dieser Additionsprodukte nachgewiesen werden. Darüber hinaus werden bei dieser Analyse keine weiteren Additionsprodukte zwischen TAC und der Modellspezies gefunden. Die hohe Energie der Elektronenstoßionisation ist vermutlich für die schnell ablaufende Fragmentierung der Moleküle der Additionsprodukte verantwortlich, so dass diese nicht im Massenspektrum wiedergefunden werden. Im folgenden Kapitel werden mit Hilfe der LC-MS Technik solche Additionsprodukte nachgewiesen.

Gleiches gilt für die Untersuchung der Umsetzung der Modellsubstanz mit DCP und TMPTMA unter dem Versuch V7.1. Wie aus Abb. 107 ersichtlich ist, können ebenfalls die Zerfallsprodukte des Peroxides DCP sowie der reine Coaktivator TMPTMA ($t_R = 23,68$ min) mit Hilfe des Massenspektrums identifiziert werden. Weder werden Additionsprodukte zwischen der Modellsubstanz und dem Coaktivator noch zwischen dem Coaktivator und der Methylradikale gefunden.

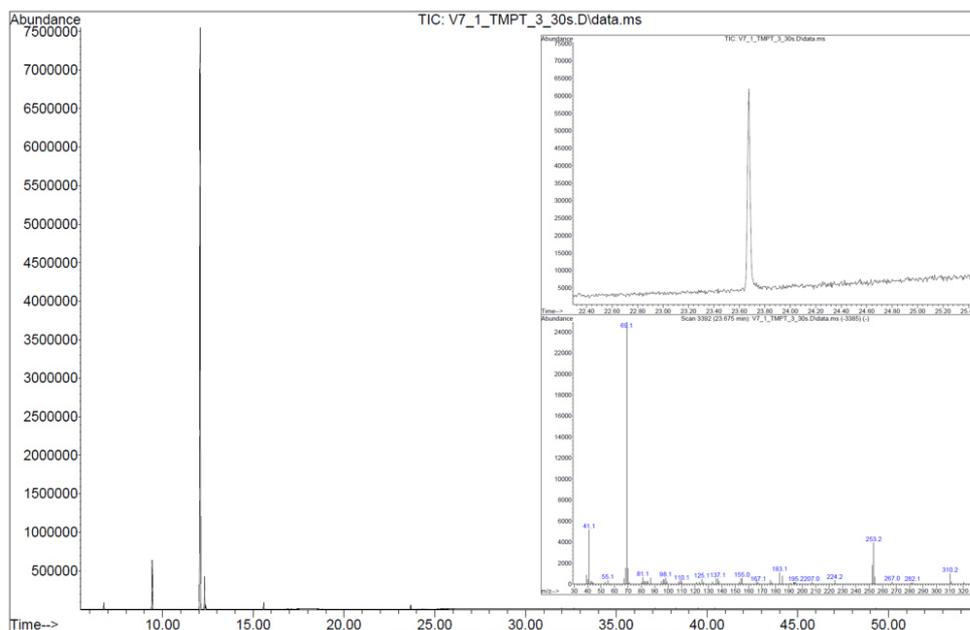


Abb. 107: GC-MS: Darstellung des TICC und des vergrößerten TICC der Probe V7.1 nach einer Reaktionszeit von 30 s sowie dem dazugehörigen Massenspektrum des reinen Coaktivators TMPTMA bei der Retentionszeit von 23,68 min.

Auffällig ist bei dem Vergleich der Peakverhältnisse von Coaktivator zum internen Standard, dass der Restgehalt des Coaktivators TMPTMA gegenüber dem der anderen Coaktivatoren TAIC und TAC geringer ist. Demzufolge läuft die intermolekulare Polymerisation des Coaktivators TMPTMA gegenüber der Addition an die Modellsubstanz bevorzugt ab. Bestätigt wird dies durch die Ergebnisse der LC-MS Analyse im folgenden Kapitel, die nur einfache Additionsprodukte des Coaktivators an 4-Methylheptan nachweist. Dimere oder höhermolekulare Oligomere wie sie bei TAIC und TAC gefunden werden, können nicht nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund ist die erwähnte schnelle Polymerisation des TMPTMA und die damit zusammenhängende höhere Molekularmasse, die mittels GC- und LC-MS nicht analysiert werden kann. Dazu kommt die geringe Löslichkeit dieser Produkte in den Lösungsmitteln Methanol bzw. Dichlormethan, welche für die Analyse verwendet wurden. Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen aus Kap. 4 der vulkanisierten Compounds mit konstantem Peroxid und variablen Coaktivatorgehalt untermauern diese These. Die Ergebnisse der Zugversuche zeigen beim Coaktivator TMPTMA im Vergleich zu TAIC und TAC, dass mit höherem Coaktivatorgehalt, neben der Zugfestigkeit, auch die Zugdehnung mit steigendem Vernetzungsgrad ansteigen. Somit müssen die intermolekularen Vernetzungsbrücken, welche aus polymerisierten Coaktivator-Domänen bestehen, länger aufgrund der hohen Konzentration des

Coaktivators sowie der schnellen Polymerisation mit sich selbst werden (s. Kap. 5.6: Zusammenfassung).

Bei der Untersuchung der Reaktion des Coaktivators HT mit DCP und der Modellsubstanz können nur niedermolekulare Bestandteile von diesem gefunden werden. Der Coaktivator HT ist ein Polymer, der eine hohe Molekularmasse aufweist, die mehr als 500 g/mol beträgt und aus diesem Grund mittels GC-MS nicht mehr analysiert werden kann. Das TICC der Probe V8.1 ist in Abb. 108 dargestellt.

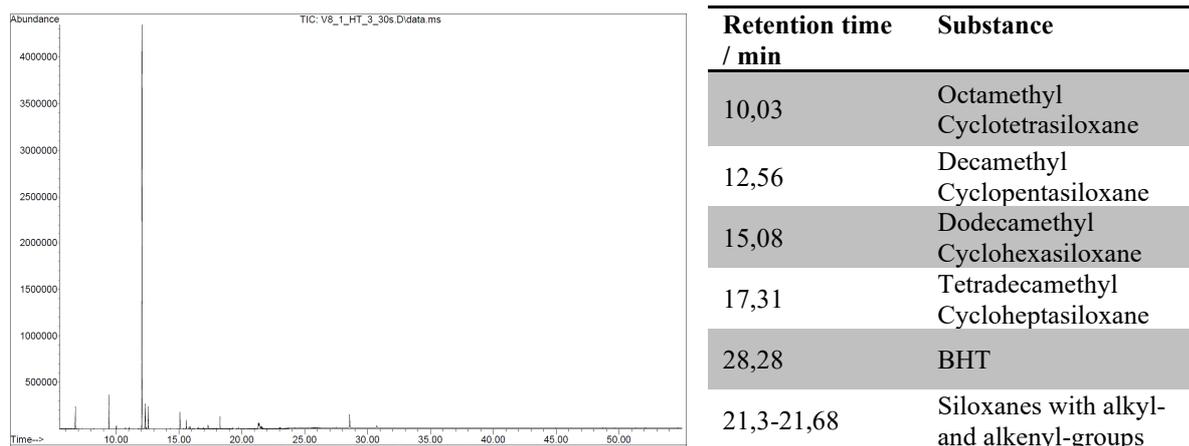


Abb. 108: GC-MS: Darstellung des TICC der Probe V8.1 nacheiner Reaktionszeit von 30 s mit ausgewählten Retentionszeiten und den dazugehörigen identifizierten Substanzen.

Auch hier werden wie bei den anderen Coaktivator-Systemen wegen der kurzen Reaktionszeit von 30 s hohe Konzentrationen der Zerfallsprodukte des DCP nachgewiesen. Im Bereich der Retentionszeiten von 21,30 bis 21,68 min können Additionsprodukte von höhermolekularen Siloxanen mit unterschiedlichen Alkyl- und Alkenyl-Gruppen identifiziert werden. Als ein Beispiel ist im Anhang 8.2.2 in der Abb. 148 ein Vergleich zwischen dem Massenspektrum von Decamethylcyclopentasiloxan und dem Massenspektrum der Probe V8.1 bei der Retentionszeit von 21,32 min dargestellt. Bei den erhaltenen Ergebnissen zeigt sich, dass der Molekülpeak von Decamethylcyclopentasiloxan hier wiedergefunden wird. Darüber hinaus sind Fragmentierungen von Alkyl- und Alkenyl-Gruppen zu sehen, die durch eine Additionsreaktion an das entsprechende Siloxan gebunden wurden.

Mittels der GC-MS Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Additionsreaktionen der Coaktivatoren Allylphenylether und TAIC an bestimmten Kohlenstoffatomen der Modellsubstanz 4-Methylheptan bevorzugt stattfinden. Höhermolekulare Produkte konnten nicht nachgewiesen werden. Mit Hilfe der im folgenden Kapitel verwendeten LC-MS Analyse, die eine „sanftere“ Ionisationstechnik – die Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) – verwendet, können Additionsprodukte wie Di- und Trimere der Coaktivatoren an die Modellsubstanz 4-Methylheptan nachgewiesen werden.

5.5.2. LC-MS

Die Untersuchung der Vernetzungsprodukte von 4-Methylheptan mit DCP (V2.2) wird hier nicht näher behandelt, da das 4-Methylheptan mittels der bei der LC-MS verwendeten APCI nicht ionisiert werden kann. Es werden höher molekulare Produkte im Massenspektrum gefunden, die aber keiner Struktur zugeordnet werden können. Auch die Umsetzung der Modellsubstanz mit DCP und dem monofunktionellen Allylphenylether weisen keine neuen Chromatogrammpeaks auf, die den in der GC-MS Analyse gefundenen Additionsprodukten entsprechen. Beispielfhaft ist das TICC mit den dazugehörigen Massenspektrum der Probe V4.1 in Abb. 149 im Anhang 8.2.3 dargestellt. Wie dieser entnommen werden kann, konnte nur die Reinsubstanz Allylphenylether bei einer Retentionszeit von 5,7 min identifiziert werden. Aus diesem Grund werden keine weiteren Analysen dieser beiden Systeme durchgeführt.

In der weiteren LC-MS Analyse wird sich, wenn nicht anders erwähnt, auf die Auswertung der positiven Ionenchromatogramme konzentriert, da die Vernetzungs-/ Additionsprodukte bei den mit Coaktivator untersuchten Modellsystemen in diesem Modus nachgewiesen werden konnten. Zum Vergleich sowie zur Identifizierung wurden die jeweiligen Reinsubstanzen ebenfalls analysiert, werden jedoch nicht weiter besprochen. Die jeweiligen UV-Chromatogramme und Massenspektren sind im Anhang 8.2.3 in Abb. 150 aufgeführt.

V5.1

Um den Effekt des Coaktivators TAIC auf die peroxidische Vernetzung zu untersuchen, wurde die Modellsubstanz 4-Methylheptan mit DCP und TAIC umgesetzt. Wie bereits die Ergebnisse der zuvor durchgeführten Analysen gezeigt haben, werden ebenfalls nach der kurzen Reaktionszeit die noch vorliegenden Reinsubstanzen TAIC ($t_R = 2,8$ min; $m/z = 249,38$) und das Peroxid DCP ($t_R = 9,9$ min) nachgewiesen. Aus dem HPLC-Chromatogramm sowie die dazugehörigen positiven und negativen TICC der Probe V5.1, die im Anhang 8.2.3 in der Abb. 151 dargestellt sind, kann entnommen werden, dass die „Vernetzungsprodukte“ der Modellvulkanisation aufgrund der kurzen Reaktionszeit in sehr geringer Konzentration auftreten. Die Chromatogrammpeaks weisen nur sehr geringe Intensitäten auf. In der nachfolgenden Abb. 109 ist das vergrößerte UV-Chromatogramm sowie das positive TICC der Probe V5.1 mit den dazugehörigen Massenspektren der identifizierten Produkte, gekennzeichnet mit A bis D, dargestellt. Diese Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse der mittels GC-MS (Kap. 5.5.1) identifizierten Additionsprodukte von der Modellsubstanz 4-Methylheptan mit dem Coaktivator TAIC. Bei der Retentionszeit von 10,8 min (Peak B) wird ein m/z von 361,7 nachgewiesen, welches dem einfachen Additionsprodukt aus 4-Methylheptan und TAIC entspricht. Weiterhin kann über diese Masse geschlossen werden, dass das TAIC-Molekül ungesättigt vorliegt, da die Wasserstoffabstraktion des α -ständigen Protons der Allylgruppe des TAIC gegenüber der Wasserstoffabstraktion des tertiären Protons des 4-Methylheptans bevorzugt ist. [24], [53] Aus diesem Grund muss der Wasserstoffabstraktion der beiden Moleküle eine Rekombination der entstandenen Radikale folgen. Der Reaktionsmechanismus der Ergebnisse aus der GC-MS Chromatographie weist auf eine Additionsreaktion mit folgender Wasserstoffabstraktion hin, da hier eine Masse von 363 g/mol (4-Methylheptan + TAIC, gesättigt) nachgewiesen werden konnte.

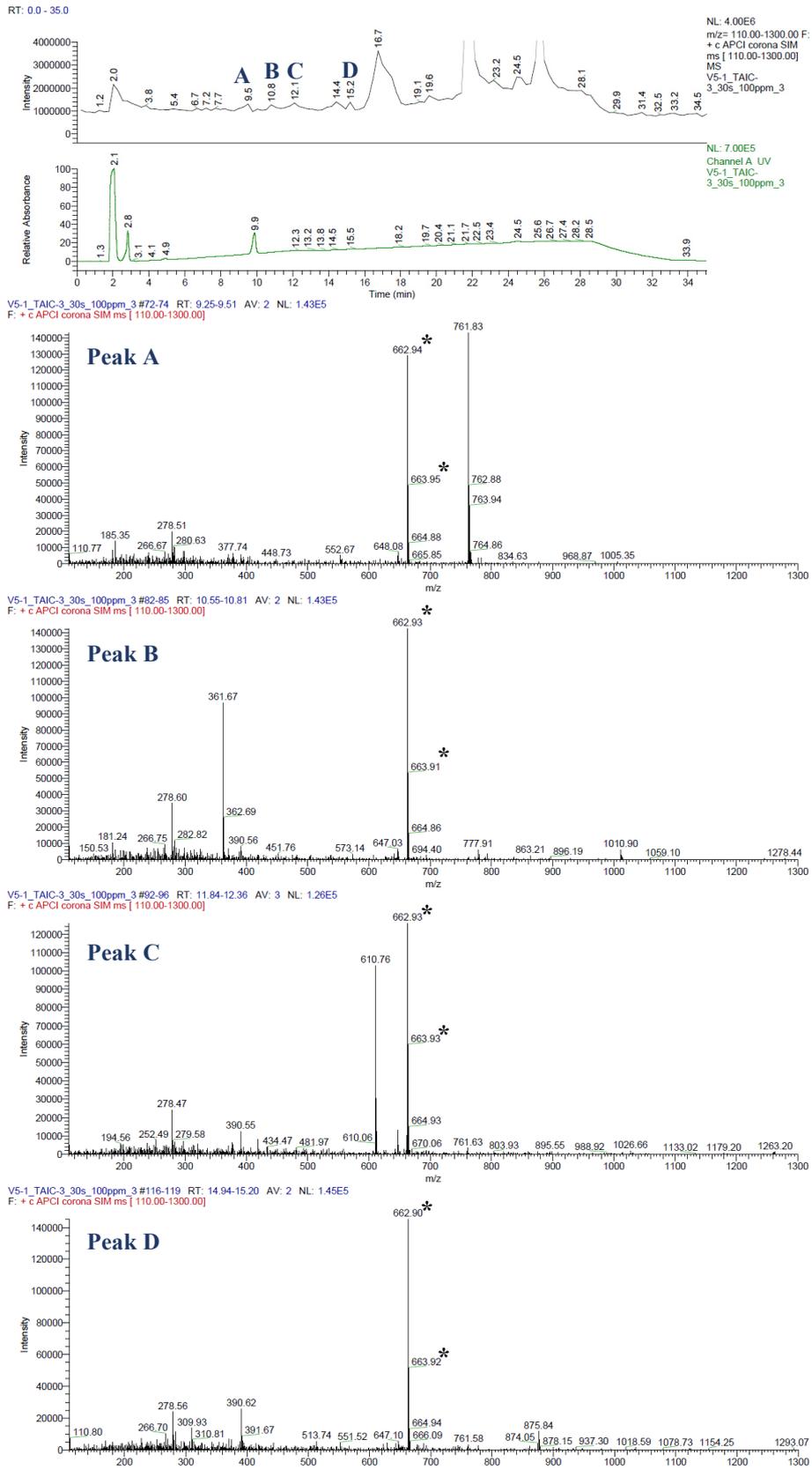


Abb. 109: LC-MS: Darstellung des TIC der Probe V5.1 mit den dazugehörigen Massenspektren der Additionsprodukte mit den Retentionszeiten: A) 9,5 min, B) 10,8 min, C) 12,1 min und D) 15,2 min (*: Hintergrundsignale).

Weiterhin können höhermolekulare Vernetzungsprodukte von 4-Methylheptan mit 2 (Peak C) bzw. 3 polymerisierten TAIC-Molekülen (Peak D) identifiziert werden. Dies zeigt, dass die intermolekulare Polymerisation der Coaktivator-Moleküle gegenüber der Vernetzungsreaktion mit der Modellsubstanz 4-Methylheptan bevorzugt abläuft. Darüber hinaus werden nach der kurzen Reaktionszeit Tri- (Peak A) und Tetramere (Peak B) des TAIC gefunden, die ebenfalls eine stark bevorzugte sowie schnelle Coaktivator-Polymerisation bestätigen. Der Start dieser Polymerisation muss demzufolge durch eine Addition der aus dem Peroxid-Zerfall entstandenen Methylradikale erfolgt sein, worauf die gefundenen Massen der Peaks A und B hinweisen. Die gesamten Ergebnisse von V5.1 sowie die dazugehörigen Additions- und Vernetzungsprodukte wurden in Tab. 39 zusammengefasst.

Tab. 39: LC-MS: Zusammenfassung der Retentionszeiten des Masse-/ Ladungsverhältnisses sowie die Zuweisung der jeweiligen Produkte für die Probe V5.1 (*: Anzahl der reagierten Moleküle).

| tr / min | m/z | Product |
|----------|---------------------|--|
| 2,8 | 249,8 | TAIC |
| 9,5 | 761,8; 762,8; 763,9 | (A) 3*TAIC + Me-radical |
| 10,8 | 361,7; 362,7 | (B) 4-methyl heptane + TAIC (unsaturated molecule) |
| 10,8 | 1010,9; 1011,9 | (B) 4*TAIC + Me-radical |
| 12,1 | 610,8 | (C) 4-methyl heptane + 2*TAIC (unsaturated molecule) |
| 14,4 | 884,9; 885,9; 886,9 | ? in all spectra |
| 15,2 | 875,8; 876,8 | (D) 4-methyl heptane + 3*TAIC + Me-radical |
| 16,7 | 418,6; 419,6 | ? in all spectra |
| 19,6 | 868,9; 869,9; 870,9 | ? in all spectra |

Bei den erhaltenen Ergebnissen zeigt sich, dass die identifizierten Vernetzungsprodukte zum Teil gesättigt und zum Teil ungesättigt vorliegen. Somit müssen Additions- und Wasserstoffabstraktionsreaktionen parallel ablaufen, wobei die Polymerisation und folglich die Additionsreaktion der Coaktivator-Moleküle gegenüber der Vernetzungsreaktion zur Modellsubstanz bevorzugt ist. Dies wird durch die nachgewiesenen höhermolekularen Additionsprodukte des Coaktivators TAIC bestätigt. Ein Vernetzungsknoten bestehend aus zwei 4-Methylheptan-Molekülen und einer Coaktivatorbrücke konnte nicht nachgewiesen werden.

V6.1

TAIC kann durch die Isomerisierung von TAC (Umlagerung unter katalysierten Bedingungen) gewonnen werden. Diese Strukturisomere verhalten sich sehr ähnlich. Bei näherer Betrachtung der Ergebnisse der LC-MS Analyse des Versuches V6.1, die Umsetzung der Modellsubstanz 4-Methylheptan mit DCP und TAC, werden ähnliche Additions- bzw. Vernetzungsprodukte gefunden. Das UV-Chromatogramm sowie die dazugehörigen positiven und negativen TICC sind in Abb. 110 dargestellt. Die Massenspektren mit den entsprechenden Retentionszeiten der Vernetzungsprodukte wurden der Übersicht halber im Anhang 8.2.3 in Abb. 152 aufgeführt. Die Ergebnisse sowie der jeweilig ermittelte, mögliche strukturelle Aufbau der Vernetzungsprodukte sind in Tab. 40 zusammengefasst worden.

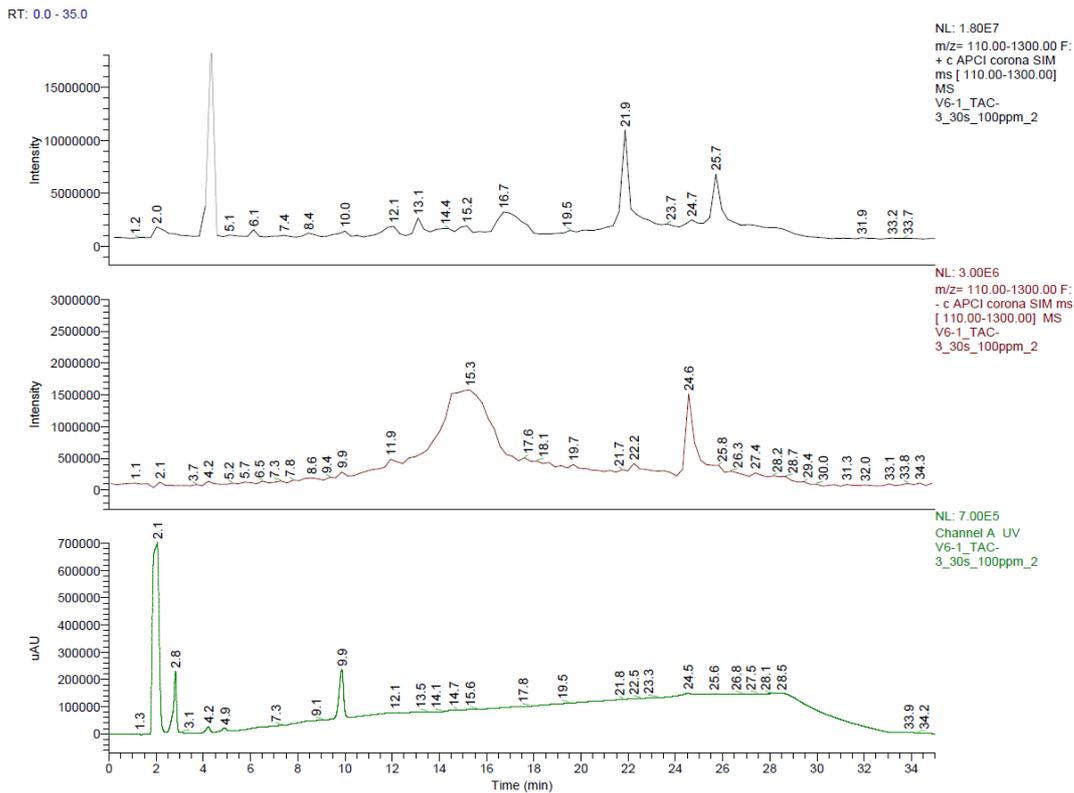


Abb. 110: Darstellung des HPLC-Chromatogramms sowie der positiven und negativen TICC der Probe V6.1.

Wie den Ergebnissen aus Tab. 40 zu entnehmen ist, werden bei der Modellvulkanisation mit TAC Dimere des Coaktivators (gesättigt und ungesättigt) gefunden ($t_R = 8,4$ und $10,0$ min). Auch kann das Additionsprodukt aus dem Coaktivator TAC und dem aus dem Peroxid-Zerfall stammenden Methylradikal bei einer Retentionszeit von $10,0$ min mittels Massenspektrum (vgl. Abb. 152) identifiziert werden.

Tab. 40: LC-MS: Zusammenfassung der Retentionszeiten, des Masse-/ Ladungsverhältnisses sowie die Zuweisung der jeweiligen Produkte für die Probe V6.1 (*: Anzahl der reagierten Moleküle).

| t_R / min | m/z | Product |
|-------------|---------------------|--|
| 4,3 | 249,5 | TAC |
| 6,1 | 265,6 | TAC + Me-radical |
| 8,4 | 496,5; 498,5 | 2*TAC (unsaturated; saturated) |
| 10,0 | 496,5 | 2*TAC |
| 10,0 | 514,6; 515,6 | 2*TAC + Me-radical |
| 12,1 | 361,6; 362,6 | 4-methyl heptane + TAC (unsaturated) |
| 13,1 | 363,8; 364,7; 361,7 | 4-methyl heptane + TAC (saturated) |
| 14,4 | 610,7 | 4-methyl heptane + 2*TAC (unsaturated) |
| 14,4 | 884,9; 885,9; 886,9 | ? in all spectra |
| 15,2 | 612,7; 610,7 | 4-methyl heptane + 2*TAC (saturated; unsaturated) |
| 16,7 | 418,6; 419,6 | ? in all spectra |
| 19,5 | 868,9; 869,9; 870,9 | ? in all spectra |
| 19,5 | 475,7 | Single crosslink: 2*4-methyl heptane + TAC (unsaturated) |

Demzufolge sollte das Methylradikal über eine Additionsreaktion an die Allyl-Gruppe des TAC binden ($M = 249,8 + 15$), dem eine Additionsreaktion eines zweiten Coaktivator-Moleküls mit nachfolgender Wasserstoffabstraktion ($M = 264,8 + 249,8 - 1 = 513,6 + H^+$) bzw. eine Rekombination mit einem TAC-Molekül, an dem zuvor eine Wasserstoffabstraktion stattgefunden hat ($M = 264,8 + 248,8 = 513,6 + H^+$), folgen. Ähnliche Polymerisationsreaktionen wurden beim TAIC-Modellversuch beobachtet. Es werden mehr Additionsprodukte der Coaktivatoren mit sich selbst als Vernetzungsprodukte bei einer so kurzen Reaktionszeit von 30 s identifiziert. Somit bestätigt sich, dass die intermolekulare Polymerisation der Coaktivatoren TAIC und TAC gegenüber der Vernetzungsreaktion mit dem 4-Methylheptan bevorzugt abläuft, da die Wasserstoffabstraktion des α -ständigen Protons der Allylgruppe des TA(I)C gegenüber der Wasserstoffabstraktion des tertiären Protons des 4-Methylheptans bevorzugt ist. Begründen lassen sich diese Reaktionen durch die in der Literatur [24] beschriebenen unterschiedlichen Bindungsenergien, die für die α -ständigen Protonen der Allyl-Gruppe geringer als für tertiäre Protonen sind. Ebenfalls werden Vernetzungsprodukte (gesättigt und ungesättigt) zwischen der Modellsubstanz 4-Methylheptan und TAC identifiziert ($t_R = 12,1; 13,1; 14,4; 15,2$ min). Diese wurden bei der Untersuchung mittels GC-MS Chromatographie für die Probe V6.1 nicht gefunden. Im Gegensatz zu den Modellversuchen mit TAIC konnte bei TAC eine einzelne Vernetzungsstelle ($m/z = 475,7; t_R = 19,5$ min) zwischen zwei Molekülen der Modellsubstanz 4-Methylheptan und dem Coaktivator TAC nachgewiesen werden. Eine Aussage über die Struktur der Vernetzungsstelle kann hier mit Hilfe des Molekülions nicht getroffen werden. Dies wäre nur über die Molekülfragmente, welche durch eine MS-MS Kopplung ermittelt werden könnten, möglich. Die Methode wurde im Verlauf der Arbeit nicht eingesetzt.

V7.1

Unter dem Versuch V7.1 wurde die Modellvulkanisation des Typ I Coaktivators TMPTMA mit DCP und 4-Methylheptan untersucht. Das UV-Chromatogramm sowie die dazugehörigen positiven und negativen TICC sind in Abb. 111 dargestellt. Die Massenspektren der Vernetzungsprodukte mit den jeweiligen Retentionszeiten wurden der Übersicht halber im Anhang 8.2.3 in Abb. 153 dargestellt. Die Ergebnisse sowie der jeweilig ermittelte, mögliche strukturelle Aufbau der Vernetzungsprodukte sind in Tab. 41 zusammengefasst worden.

Tab. 41: LC-MS: Zusammenfassung der Retentionszeiten, des Masse-/ Ladungsverhältnisses sowie die Zuweisung der jeweiligen Produkte für die Probe V7.1 (*: Anzahl der reagierten Moleküle).

| t_R / min | m/z | Product |
|-------------|---------------------|---|
| 6,2 | 338,3 | TMPTMA |
| 14,4 | 482,9 | 4-methyl heptane + TMPTMA + 2*Me-radicals |
| 14,4 | 884,9; 885,9; 886,9 | ? in all spectra |
| 16,7 | 418,6; 419,6 | ? in all spectra |
| 19,6 | 868,9; 869,9 | ? in all spectra |
| 19,6 | 567; 579; 609 | 2*4-methyl heptane + TMPTMA; ? |
| 20,3 | 581; 582; 567 | 2*4-methyl heptane + TMPTMA + Me-radical |

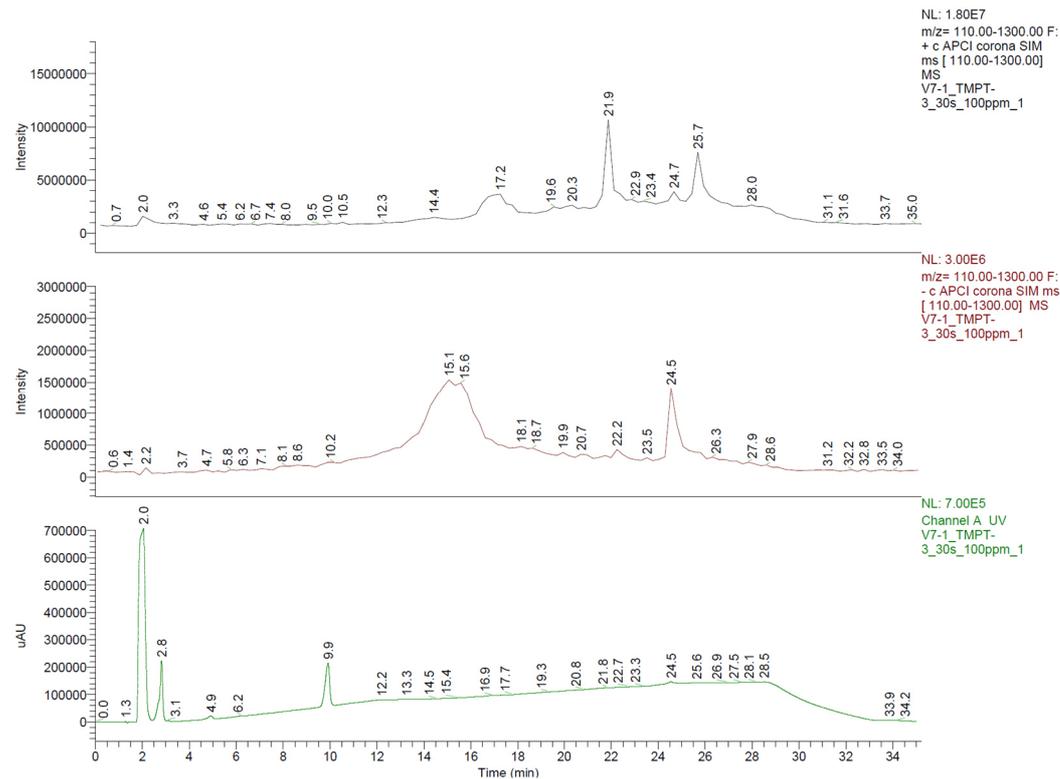


Abb. 111: Darstellung des HPLC-Chromatogramms sowie der positiven und negativen TICC der Probe V7.1.

Wie den Ergebnissen des V7.1 Versuches entnommen werden kann, werden keine höhermolekularen Polymerisationsprodukte von TMPTMA wie bei den zuvor betrachteten Modellvulkanisationen mit den Coaktivatoren TAIC und TAC (Di-, Tri- und Tetramere) identifiziert. Erklären lässt sich diese Beobachtung durch die schnelle Polymerisation über Additionsreaktionen des Coaktivators und die damit zusammenhängende Ausbildung hoher Molekularmassen, die nicht mehr in dem verwendeten Lösungsmittel DCM löslich sind. Die über die Peakverhältnisse bei der GC-MS Analyse nachgewiesene geringere Eduktkonzentration von TMPTMA im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren zeigt die schnelle intermolekulare Polymerisation des TMPTMA. Weiterhin bestätigt die T_g -Verschiebung, welche mittels DSC-Analyse aufgezeigt wurde, die Ausbildung höherer Molekularmassen. Auch die Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen aus Kap. 4 der vulkanisierten EPDM-Compounds mit konstantem Peroxid und variablen Coaktivatorgehalt sind ein Beweis für die schnelle Ausbildung polymerisierter Coaktivator-Domänen. Die mittels NMR nachgewiesenen hohen T_2 -Zeiten bei ansteigendem Vernetzungsgrad, die als Maß für eine hohe Beweglichkeit im Elastomer angesehen werden können, weisen auf die längerkettigen Coaktivator-Domänen, die als Vernetzungsbrücke dienen, hin. Als weiterer Beweis lassen sich die Ergebnisse der Zugversuche heranziehen, die eine gleichbleibende Zugdehnung bei steigender Vernetzung mit ansteigendem Coaktivator-Gehalt zeigen. Diese Ergebnisse decken sich auch mit denen der LC-MS Analyse. Das TMPTMA bildet mit dem 4-Methylheptan Vernetzungsprodukte ($t_R = 14,4; 19,6; 20,3$ min; vgl. Tab. 41), deren ermittelte Massen auf gesättigte Allyl-Gruppen durch Ausbildung eines Vernetzungsknoten hinweisen. Demzufolge reagiert das TMPTMA in einem Additionsmechanismus, während die Modellvulkanisationen mit TAIC und TAC gesättigte und ungesättigte Vernetzungsprodukte aufweisen und somit Additions- sowie Wasserstoffabstraktionsreaktionen eingehen können.

V8.1

Bei der Umsetzung des Coaktivators HT mit der Modellsubstanz 4-Methylheptan und dem Peroxid DCP konnten neue Chromatogrammpicks beobachtet werden. Das UV-Chromatogramm sowie die dazugehörigen positiven und negativen TICC der Probe V8.1 sind im Anhang 8.2.3 in Abb. 154 dargestellt. Die Retentionszeiten sowie ermittelten Masse-/Ladungsverhältnisse sind in der nachfolgenden Tab. 42 zusammengefasst.

Tab. 42: LC-MS: Zusammenfassung der Retentionszeiten, des Masse-/ Ladungsverhältnisses sowie die Zuweisung der jeweiligen Produkte für die Probe V8.1 (*: Anzahl der reagierten Moleküle).

| t_R / min | m/z | Product |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| 10,5 | 488; 489; 490; 470 | |
| 11,0 | 482; 483; 484 | Siloxane (Si5) + 4-methyl heptane |
| 12,6 | 556; 557; 538; | |
| 14,4 | 390,6; 391,6 | |
| 14,4 | 885; 886; 887 | ? in all spectra |
| 16,7 | 418,6; 419,6 | ? in all spectra |
| 19,5 | 868,9; 869,9, 870,9 | ? in all spectra |

Die LC-MS Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen aus der GC-MS Analyse überein. Es werden nur niedermolekulare Bestandteile von dem Coaktivator HT als Vernetzungsprodukt mit 4-Methylheptan ($t_R = 11,0$ min) gefunden. Das HT ist ein Polymer mit einer großen molekularen Masse. Die Vernetzungsprodukte liegen somit außerhalb des Analysebereiches der LC-MS Methode (≤ 2000 g/mol).

5.6. Zusammenfassung MCV

Die Verwendung von „Model-Compound Vulcanization“ (MCV) zur Analyse der ablaufenden chemischen Prozesse bei der Vulkanisation ist eine bewährte und nützliche Technik. Aufgrund der schlechten Löslichkeiten ist vulkanisiertes bzw. auch unvulkanisiertes Material zahlreichen analytischen Methoden hinsichtlich einer detaillierten Analyse bezüglich vernetzungsrelevanter Reaktionen an der Polymerkette nicht zugänglich. Hingegen sind Modellsubstanzen mit kleinem Molekulargewicht wie das hier verwendete 4-Methylheptan auch nach der Vulkanisation gut löslich und können daher mittels leistungsfähiger analytischer Verfahren wie z. B. der GC- und LC-MS Chromatographie gut untersucht werden. In dieser Arbeit wurde mit Hilfe der spezifischen Massenfragmentierung der gebildeten Produkte in der Massenspektrometrie Aussagen über den Aufbau und deren Strukturen gewonnen. Die gewählte Modellsubstanz – 4-Methylheptan – repräsentiert dabei die gesättigte Hauptkette des Polymers EP(D)M, wodurch nach Nieuwenhuizen [80] ein entsprechend ähnliches chemisches Verhalten wie das des Polymeren vorliegt, so dass die Ergebnisse der Modelluntersuchung auf die Vernetzungsreaktionen des EPDM übertragen werden können. Somit ist es Ziel dieser Arbeit einen systematischen Beitrag zum Verständnis der ablaufenden Reaktionen sowie ausgebildeten Vernetzungsstrukturen zu leisten und diese zu komplettieren.

Um den Einfluss der Coaktivatoren auf den peroxidischen Vernetzungsmechanismus zu untersuchen wurden unterschiedliche Coaktivator-Typen mit der Modellsubstanz 4-Methylheptan und dem Peroxid DCP umgesetzt. Um Nebenreaktionen zu unterdrücken wurden die Versuche in einem geschlossenen Glasgefäß unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die gebildeten Reaktionsprodukte wurden anschließend mit unterschiedlichen Methoden wie der FT-IR- und NMR-Spektroskopie, der DSC und GPC sowie der GC- und LC-MS Chromatographie analysiert. Mittels der zuvor genannten Analysemethoden konnte gezeigt werden, dass die Additions- bzw. Vernetzungsprodukte nur in sehr geringer Konzentration zu finden waren. Die möglichen Gründe werden weiter unten im Text erläutert. Die Edukte wie Dicumylperoxid bzw. dessen Zerfallsprodukte, 4-Methylheptan sowie die einzelnen Coaktivatoren wurden in höherer Konzentration in den Versuchsansätzen nachgewiesen. Die Ergebnisse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wiesen nur Reinsubstanzen sowie die Zerfallsprodukte des Peroxides DCP (Acetophenon und α -Cumylalkohol) auf. Neue chemische Verschiebungen wurden nicht gefunden. Zwar konnten auch in der FT-IR-Analyse keine IR-Schwingungsbanden neuer Bindungen nachgewiesen werden, dafür aber wurde die zeitliche Abnahme der Allyl-Schwingungsbanden ($\text{C}=\text{C}$ bzw. $\text{CH}=\text{CH}_2$) beobachtet. Diese weist auf eine Umsetzung der Coaktivatoren hin.

Der Vergleich der DSC-Analyse zwischen den Thermogrammen der Reinsubstanzen, der umgesetzten Coaktivatoren mit dem Peroxid DCP und dem Modellsystem zeigt, dass höhermolekulare Produkte in kurzer Reaktionszeit entstanden sein müssen. Es werden Verschiebungen der Glasübergangstemperaturen gemessen sowie das Fehlen von charakteristischen exo- bzw. endothermen Prozessen der Reinsubstanzen wie das Schmelzen oder die Kristallisation. Die Glasübergänge in den DSC-Kurven der reinen Coaktivatoren mit DCP zeigen breite Temperaturübergänge, die auf eine breite Molekularmassenverteilung der polymerisierten

Coaktivatoren hinweisen. Aufgrund der vermutlich engmaschigen Vernetzung sowie der geringen Löslichkeit dieser Produkte, wurden keine auswertbaren Ergebnisse mittels GPC-Analyse erhalten. Die Versuchsbeobachtungen der Modellvulkanisation, die explosionsartige Reaktion zu weiß/ gelblichen Feststoffen, bestätigen das schnelle Polymerisationsverhalten der Coaktivatoren. Wie aus der einschlägigen Literatur [24], [53], [56], [65] bekannt ist, um nur einige Quellen zu nennen, läuft die Polymerisationsreaktion der Coaktivatoren sowie dessen Einbau in das Polymernetzwerk sehr schnell ab. Die Ergebnisse der durchgeführten GC-MS- und FT-IR-Analysen der Heißextrakte der vulkanisierten ENB-EPDM-Compounds in Abhängigkeit der Vulkanisationszeit aus dem vorherigen Kap. 4 und der hier durchgeführten DSC-Analyse (Kap. 5.3) bestätigen dies. Bereits nach einer Vulkanisationszeit von 1,5 min (entspricht t_{20} , Kap. 4.6.3) konnten keine Coaktivator-Edukte im Heißextrakt nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurden die Reaktionszeiten der Coaktivator-Systeme auf 30 s beschränkt um entsprechende Reaktionsprodukte analysieren zu können. Weitere Gründe für die geringe Konzentration der Additions- bzw. Vernetzungsprodukte der Modellvulkanisation sind neben der geringen Löslichkeit aufgrund der engmaschigen Vernetzung sowie der hohen Molekularmassen auch der niedrige Siedepunkt von 117 °C [113] des 4-Methylheptans sowie dessen hoher Dampfdruck. Die Modellvulkanisation wird bei einer der Vulkanisationstemperatur von ENB-EPDM mit DCP festgelegten Temperatur von 170 °C durchgeführt, dadurch befindet sich das meiste des Reaktanten in der Gasphase und steht für die Umsetzung nicht zur Verfügung. Dies ist ein weiterer Grund dafür, dass weder bei der NMR- noch IR-Spektroskopie entsprechende chem. Verschiebungen bzw. IR-Banden der neu gebildeten Produkte gefunden werden konnte. Wie zuvor zusammengefasst wurde, sind die oligomeren Produkte der Reaktion in einer sehr geringen Konzentration vorhanden, die nur aufgrund der hohen Empfindlichkeit der GC- und LC-MS Methode analysiert werden konnten.

Anhand der GC-MS Chromatographie konnten Additionsprodukte des Allylphenylethers und des TAIC an die Modellsubstanz 4-Methylheptan nachgewiesen werden. Dabei kam der Vorteil der hohen Symmetrie des 4-Methylheptans als verwendete Modellsubstanz zum Tragen, da bei der Massenfragmentierung eine reduzierte Anzahl an Reaktionsprodukten entsteht. Über diese konnten die Kohlenstoffatome, an denen die Additionsreaktion bevorzugt stattfindet, bestimmt werden. Die Annahmen aus der Literatur [24], [53], [56], [65], [72] konnten somit bestätigt werden, dass aufgrund der geringen Bindungsenergie des Protons die Abspaltung und anschließende Addition des Coaktivators in tertiärer Position bevorzugt abläuft. Der Vergleich der über die Peakverhältnisse ermittelten Konzentrationen der Additionsprodukte des Allylphenylethers mit dem TAIC ergab auch, dass angesichts der sterischen Hinderung des größeren TAIC-Moleküls die Addition an den endständigen Kohlenstoffatomen 1 und 7 gegenüber den internen Positionen 2 und 3 (bzw. 5 und 6) bevorzugt ist. Darüber hinaus konnte bei der GC-MS Chromatographie festgestellt werden, dass weniger Alkane/ Alkene Produkte bei Einsatz von Coaktivatoren entstanden sind. Demzufolge reagieren die aus dem Peroxidzerfall stammenden Methylradikale eher mit den Coaktivatoren als mit der Modellsubstanz. Begründet liegt dieses Verhalten in der geringeren Bindungsenergie der in α -Position befindlichen Protonen der Allylgruppe der Coaktivatoren, die leichter abgespalten werden können und resonanzstabilisierte Radikale bilden. Bei den Modellversuchen mit den jeweiligen Coaktivatoren TAC, TMPTMA

und HT konnten keine Additionsprodukte sowie höhermolekulare Produkte nachgewiesen werden.

Im Gegensatz dazu konnte mittels der verwendeten LC-MS Analyse, die eine „sanftere“ Ionisationstechnik – die Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) – verwendet, Additionsprodukte wie Di- und Trimere der Coaktivatoren über die entsprechenden Molekülionen an die Modellsubstanz 4-Methylheptan nachgewiesen werden. Die Coaktivatoren TAIC und TAC weisen gesättigte und ungesättigte Vernetzungsprodukte auf, während der Coaktivator TMPTMA nur als gesättigtes Vernetzungsprodukt vorliegt. Demzufolge gehen TAIC und TAC Additions- sowie Wasserstoffabstraktionsreaktionen ein. Das TMPTMA reagiert in einem Additionsmechanismus und bindet, nach der zuvor stattfindenden Wasserstoffabstraktion an der Modellsubstanz, an diese an. Die Additionsprodukte der Methylradikale an die Coaktivatoren bestätigen die Bevorzugung der Reaktion nach dem Additionsmechanismus. Die Methylradikale dienen hier als Starter der Polyaddition, die für die Ausbildung der Coaktivator-Domänen in der Kautschukmatrix verantwortlich ist. Die Größe dieser Domänen werden durch den Coaktivator-Typ sowie dessen Polymerisationsverhalten bestimmt. Die über die Peakverhältnisse bei der GC-MS Analyse nachgewiesene geringere Eduktkonzentration von TMPTMA im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren TA(I)C zeigt die schnelle intermolekulare Polymerisation des TMPTMA. Weiterhin bestätigt die T_g -Verschiebung, welche mittels DSC-Analyse aufgezeigt wurde, die Ausbildung höherer Molekularmassen. Auch die Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen aus Kap. 4 der vulkanisierten EPDM-Compounds mit konstantem Peroxid und variablen Coaktivatorgehalt sind ein Beweis für die schnelle Ausbildung polymerisierter Coaktivator-Domänen. Die mittels NMR nachgewiesenen hohen T_2 -Zeiten bei ansteigendem Vernetzungsgrad, die als Maß für eine hohe Beweglichkeit im Elastomer angesehen werden können, weisen auf die längerkettigen Coaktivator-Domänen, die als Vernetzungsbrücke dienen, hin. Als weiterer Beweis lassen sich die Ergebnisse der Zugversuche aus Kap. 4 heranziehen, die eine gleichbleibende Zugdehnung bei steigender Vernetzung mit ansteigendem Coaktivator-Gehalt zeigen. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen der LC-MS Analyse.

Im Rahmen dieser Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Addition der Coaktivatoren an bestimmten C-Positionen der Modellsubstanz, folglich im EPDM, bevorzugt werden. Die mögliche Anbindung an die entsprechende Kohlenstoffposition wird über die Bindungsenergien der Protonen sowie vom sterischen Aufbau des Coaktivators bestimmt. Weiterhin zeigt sich bei den erhaltenen GC- und LC-MS Ergebnissen, dass Addition- bzw. Wasserstoffabstraktionsreaktionen je nach Coaktivator-Typ mehr oder weniger bevorzugt stattfinden. Diese haben Einfluss auf die Ausbildung der Coaktivator-Domänen, die im Elastomer als Vernetzungsbrücken dienen. Die Domänengröße sowie Netzknotenstruktur ist dabei abhängig von dem Coaktivator, dessen Polymerisations- und Löslichkeitsverhalten. Die unterschiedlich ausgebildeten Coaktivator-Netzknöten nehmen wiederum Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Elastomers. Anhand des Coaktivator TMPTMA soll dies kurz erläutert werden. TMPTMA weist eine geringere Löslichkeit (Kap. 4.1.2) gegenüber TAIC und TAC im EPDM auf. Dies bedeutet, dass vor der Vernetzung bereits größere TMPTMA-Domänen als bei TA(I)C vorliegen müssen.

Durch die Additionsreaktion des Coaktivators TMPTMA kommt es zur Ausbildung von größeren Netzknoten (Coaktivator-Domänen), denn wie bereits oben beschrieben wurde, ist die Polymerisation des TMPTMA mit sich selbst bevorzugt und läuft entsprechend schnell gegenüber der Vernetzungsreaktion ab. Dadurch werden länger-kettige Netzknoten gebildet, die sich in einer verbesserten Zugdehnung bei ansteigender Vernetzungsdichte (vgl. Messreihe: konstanter Peroxid-, variabler Coaktivator-Gehalt, Kap. 4.4.3) äußern. Die hier erhaltenen Ergebnisse werden aus den vorangegangenen Untersuchungen im Kap. 4 damit bestätigt.

5.6.1. Ausblick MCV

Aufgrund des geringen Siedepunktes und hohen Dampfdrucks der verwendeten Modellsubstanz 4-Methylheptan kam es zu einer geringen Umsetzung in entsprechende Additions-/Vernetzungsprodukte. Die Reaktion wurde bei Vulkanisationsbedingungen, die dem verwendeten Peroxid DCP (optimale Zersetzung bei einer Temperatur von 170 °C) angepasst wurde, durchgeführt. Aus diesem Grund befand sich die Modellsubstanz in der Gasphase und stand nur in geringer Konzentration für die Reaktion zur Verfügung. Somit müsste bei weiteren Versuchen ein Peroxid mit geringerer Zerfallstemperatur als die Siedetemperatur des 4-Methylheptans gewählt werden. Um die Ausbeute zu steigern sollte darüber hinaus als Reaktionsgefäß eine abgeschmolzene Glasampulle, die mit einem inerten Gas gefüllt werden kann, verwendet werden. Dadurch findet eine Gleichgewichtsverschiebung durch höhere Drücke und niedrige Temperaturen statt. Durch die möglichen geringeren Temperaturen werden die Reaktionszeiten länger. Dies hat den Vorteil, dass die Polymerisation der Coaktivatoren langsamer ablaufen wird, um so eine bessere Löslichkeit der gebildeten oligomeren Produkte zu gewährleisten. Die möglich ablaufenden Vernetzungsreaktionen lassen sich so besser kontrollieren.

6. FKM: Ergebnisse und Diskussion

Der Inhalt eines jeden Kapitels wurde bereits am Anfang in Kapitel 4 beschrieben. An dieser Stelle soll auf die Besonderheiten und den Aufbau des FKM-Kapitels sowie die verwendeten Konzentrationsreihen eingegangen werden. Für die Untersuchung des Einflusses von Coaktivatoren auf die Materialeigenschaften wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt (vgl. Tab. 43). In der gegensätzlichen Konzentrationsreihe wurde die Peroxid-Konzentration erhöht, während die Coaktivator-Konzentration gesenkt wurde, um die Existenz eines optimalen Peroxid-/ Coaktivator-Verhältnisses zu überprüfen. Als Vergleich wurden in der 2. Versuchsreihe beide Konzentrationen parallel erhöht. Wichtig zu erwähnen ist, dass sich die Verhältnisse der Konzentrationsreihen auf das phr-Verhältnis zwischen DCP und TAIC beziehen. Alle anderen Coaktivatoren und Peroxide wurde im gleichen Stoffmengenverhältnis eingesetzt (gleicher Doppelbindungsgehalt der Coaktivatoren) um diesen Einfluss ausschließen zu können. Die eingesetzten Stoffmengen und Anteile in phr sind im Anhang 8.3 in Tab. 64 und Tab. 65 zu finden.

Tab. 43: Gegensätzliche und parallele Konzentrationsreihe für die FKM-Typen P757 und P457.

| Kautschuk | Peroxid | Coaktivator | Verhältnis Peroxid:Coaktivator | | | | | |
|-----------|---------|-------------|--|-----|-----|-----|-----|-------|
| | | | gegensätzliche / parallele Reihe (phr bezogen auf DCP und TAIC) | | | | | |
| P757/P457 | DCP | TAIC | 1:10 | 2:8 | 4:6 | 6:4 | 8:2 | 10:1 |
| | | TAC | 1:1 | 2:2 | 4:4 | 6:6 | 8:8 | 10:10 |
| | | TMPTMA | | | | | | |
| | DHBP | TAIC | 1:10 | 2:8 | 4:6 | 6:4 | 8:2 | |
| | | TAC | 1:1 | 2:2 | 4:4 | 6:6 | 8:8 | |
| | | TMPTMA | | | | | | |

Im Anschluss an diese Analysen werden angesichts der erzielten Ergebnisse mittels gegensätzlicher und paralleler Konzentrationsreihe zwei neue Peroxid-/ Coaktivator-Systeme eingeführt, die die Konzentration einer Vernetzungskomponente (Peroxid oder Coaktivator) variieren, während die Andere konstant gehalten wird. Aufgrund der schlechteren Eigenschaften und der hohen Konzentrationen an Bläschen durch hohe Peroxid-Konzentrationen, wird die Diskussion der Ergebnisse auf die Ergebnisse der letztgenannten neuen Peroxid-/Coaktivator-Systeme beschränkt. Die eingesetzten Stoffmengen in mmol sowie die Anteile in phr sind im Anhang 8.3, in Tab. 66 bis Tab. 68 für System 1 (konstanter Peroxid- und variabler Coaktivator-Gehalt) und in Tab. 69 bis Tab. 71 für System 2 (variabler Peroxid- und konstanter Coaktivator-Gehalt) aufgeführt. Es wurden Versuche mit dem Coaktivator HT 600 durchgeführt, welche zu keinem Erfolg bei der Vernetzung von FKM führen, weshalb die Untersuchungen zu diesem Coaktivator eingestellt wurden.

6.1. Untersuchung der Löslichkeit

Für die folgenden Untersuchungen wurde der FKM-Typ P757 mit 0,5 phr DCP und 1 phr TAIC bei 170 °C auf t_{90} vulkanisiert. Es wurde so wenig Vernetzer-System verwendet um eine möglichst geringe Vernetzungsdichte und demzufolge gute Diffusion der Lösungsmittel/ Coaktivatoren in die Polymermatrix zu gewährleisten. Die Präparation für die Löslichkeitsanalysen erfolgte immer nach dem gleichen Schema. Als erstes wurden die gering vernetzten Proben in Aceton bei Raumtemperatur für 4 Tage gequollen um Produkte der Vernetzung, Alterungsschutzmittel im Kautschuk sowie das restliche Peroxid zu entfernen. Anschließend wurden die Proben unter Vakuum bei 40 °C zurück getrocknet und für die entsprechenden Analysen eingesetzt.

6.1.1. Ermittlung des δ -Parameters von FKM

Die Gleichgewichtsquellung von gering vernetzten Kautschuken kann eingesetzt werden, um den Hildebrandt'schen Löslichkeitsparameter (δ) für den zu untersuchenden Kautschuk zu ermitteln. Dafür wurden die vorher präparierten Proben, wie bereits oben beschrieben, in Lösungsmitteln mit unterschiedlichen δ -Parametern gequollen (s. Tabelle in Abb. 112). Das weitere Vorgehen wurde in Kap. 4.1 besprochen und ist diesen zu entnehmen. Durch Auftragung des Quellungsgrades gegen die δ -Parameter des jeweiligen Lösungsmittels ergibt sich ein Kurvenverlauf, der mit einem Polynom 2. Ordnung gefittet werden kann. Das Maximum dieser Kurve gibt den Löslichkeitsparameter des Kautschuks wieder. In Abb. 112 sind die Ergebnisse des Quellungsgrades für den FKM P757 dargestellt.

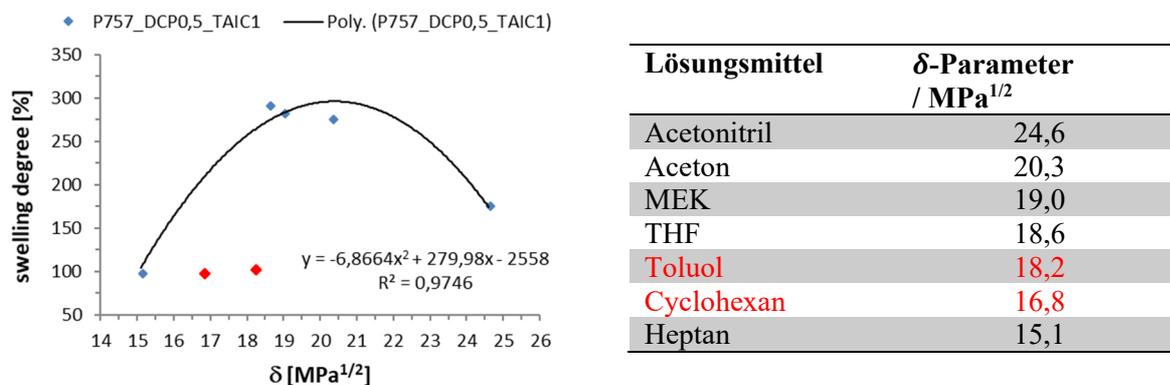


Abb. 112: Auftragung des Quellungsgrades gegen die δ -Parameter der Lösungsmittel für den FKM P757 sowie die δ -Parameter der verwendeten Lösungsmittel [7].

Es ergibt sich ein Maximum bei $\delta = 20,4 \text{ MPa}^{1/2}$ für den FKM P757. Die δ -Parameter der Lösungsmittel Toluol und Cyclohexan wurden nicht mit in das Polynom 2. Ordnung einberechnet. Wegen der schlechten Wechselwirkung mit der polaren Polymermatrix aufgrund ihrer unpolaren Struktur ist die Quellung des FKM nicht möglich. Wie aus der Literatur bekannt ist [1], [38], löst sich FKM in polaren Lösungsmitteln wie kurzkettige Ether und Ketone besser. Dies wird durch diesen Versuch mittels Gleichgewichtsquellung bestätigt. Der δ -Parameter ist höher als der des EPDM mit $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$, dass die erwartet höhere Polarität des FKM bestätigt. Dies

ist auch in der Abfolge der Löslichkeiten der Coaktivatoren zu beobachten, die im nachfolgenden Kapitel untersucht wird.

Aufgrund der höheren Ungenauigkeit der Bestimmung wurde der χ -Parameter zur Berechnung der relativen Vernetzungsdichte nicht berechnet. Das Maximum des Fit-Verlaufes liegt zu höheren Werten verschoben. Die Lösemittel Aceton, MEK und THF zeigen aber alle den gleichen Quellungsgrad für P757. Aus diesem Grund wird in den folgenden Analysen weiterhin der Quellungsgrad verwendet, der sich umgekehrt proportional zur Vernetzungsdichte verhält und für den Vergleich dieser Studien ausreicht.

6.1.2. Ermittlung der Löslichkeit der Coaktivatoren in der Polymermatrix

Um die Löslichkeit der Coaktivatoren in der Polymermatrix (hier: FKM – P757) zu bestimmen, wurden die bereits oben erwähnten gering vernetzten Proben in den verschiedenen Coaktivatoren bei 45 °C gequollen. Die erhöhte Temperatur wurde gewählt, damit alle Coaktivatoren als Flüssigkeit vorliegen. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tab. 44 dargestellt.

Tab. 44: Ergebnisse der Quellung in P757 vernetzt mit 0,5 phr DCP und 1 phr TAIC in den verwendeten Coaktivatoren bei einer Temperatur von 45 °C.

| Coaktivator | Quellungsgrad / % | Abweichung / % |
|-------------|-------------------|----------------|
| TAIC | 102,38 | 0,11 |
| TAC | 105,42 | 0,31 |
| TMPTMA | 122,46 | 1,07 |

Es ergab sich folgende Reihenfolge der Löslichkeiten in FKM P757 bei 45 °C:

$$\text{TMPTMA} > \text{TAC} > \text{TAIC}.$$

Somit nimmt die Polarität steigend von TAC über TAIC nach TMPTMA zu und bestätigt damit die Löslichkeitsuntersuchungen im ENB-EPDM, der die umgekehrte Reihung der Löslichkeit der Coaktivatoren aufweist. Vergleichend mit den Strukturen der einzelnen Coaktivatoren (s. Abb. 22, Kap. 3.2.2) war dieses Ergebnis ebenfalls zu erwarten, da die Anzahl an polaren Gruppen wie Carbonyl- und Ester-Gruppen hin zum TMPTMA ansteigen.

6.2. Einfluss des Peroxid- und Coaktivator-Typs auf die Kinetik der Vernetzungsreaktion von FKM

Der Einfluss von Peroxid- und Coaktivator-Typen auf die Vernetzungskinetik des FKM P757 werden anhand der Systeme 1 und 2 behandelt. Da diese Konzentrationsreihen nur eine Komponente variieren und die jeweilige andere konstant halten, ist der jeweilige andere Einfluss ausgeschlossen. Anhand der Auswertung mittels DIN-Norm können keine Auffälligkeiten der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten, dargestellt im Anhang 8.3, Abb. 155, festgestellt werden. Mit steigendem Coaktivator-Gehalt sinken die k -Werte ab und mit Zunahme der Peroxid-Konzentration steigen sie an. Eine Reihung der k -Werte der Coaktivatoren nach der Größe ergibt: TAIC > TAC > TMPTMA. Ein Einfluss des Coaktivator-Typs anhand dieser Auswertung kann

nicht festgestellt werden, weshalb diese nicht weiter diskutiert werden. Wie bereits beim ENB-EPDM-System beobachtet werden konnte, können die Auswirkungen des Coaktivator-Typs mittels der Verläufe und ermittelten Zeiten der Rheometerkurven erfasst werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, werden die wichtigen Werte wie Scorch- und t_{90} -Zeiten zusammengefasst dargestellt. Dabei wird auf die Graphen der gesamten Rheometerkurven verzichtet. Als Beispiel sind die Ausschnitte der Rheometerkurven der Vulkanisate von P757 mit 0,5 phr DCP und unterschiedlichen Konzentrationen an TAIC, TAC und TMPTMA in Abb. 113 dargestellt.

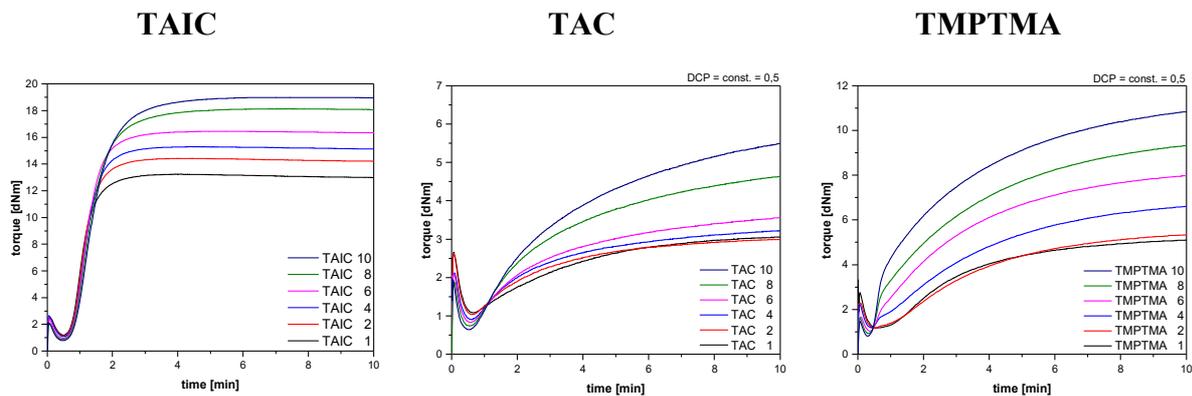


Abb. 113: Ausschnitte der Rheometerkurven des P757 vernetzt mit 0,5 phr DCP bei einer Temperatur von 170 °C in Abhängigkeit von der Coaktivator-Konzentration.

Wie den Graphen entnommen werden kann, ändern sich die Scorch-Zeiten für den Coaktivator-Typ II (TAIC und TAC) nicht. Im Gegensatz dazu wird die Scorch-Zeit durch ansteigende TMPTMA-Konzentration zu kürzeren Zeiten verschoben. Da der Peroxid-Gehalt an DCP konstant gehalten wurde, ist hier eindeutig der Einfluss dem Coaktivator-Typ zu zuweisen. Aus Gründen der Analyse des Systems 2 wurden optimale Verhältnisse zwischen Coaktivator und Peroxid gefunden. Diese Peroxid-Konzentrationen wurden im System 1 als konstant gesetzt und sind für die Coaktivator-Systeme unterschiedlich. Trotzdem ist ein Vergleich zwischen den Coaktivator-Typen möglich, da die Tendenzen eindeutig beobachtet werden können und durch den konstanten Peroxid-Gehalt kein Einfluss auf die untersuchten Parameter bestehen.

Die Scorch- und t_{90} -Zeiten in Abhängigkeit der Coaktivator-Konzentration des Systems 1 sind in der Abb. 114 zusammengefasst worden. Die Ergebnisse bestätigen das zuvor beobachtete Verhalten der Coaktivatoren in ENB-EPDM. Als Coaktivator-Typ I wird beim TMPTMA ein Sinken der Scorch-Zeit mit höherem Gehalt beobachtet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit ENB-EPDM erhöht sich gleichzeitig die t_{90} -Zeit der Mischungen mit TMPTMA im FKM. TAIC und TAC weisen gleiches Verhalten wie im ENB-EPDM auf. Mit zunehmendem Gehalt bleibt die Scorch-Zeit konstant bei geringem Ansteigen der t_{90} -Zeit. Die kürzesten t_{90} -Zeit werden dabei von Mischungen mit TAIC bei geringem Peroxid-Gehalt erreicht. Auch der Anstieg mit der Konzentration ist sehr gering gegenüber den anderen Coaktivatoren.

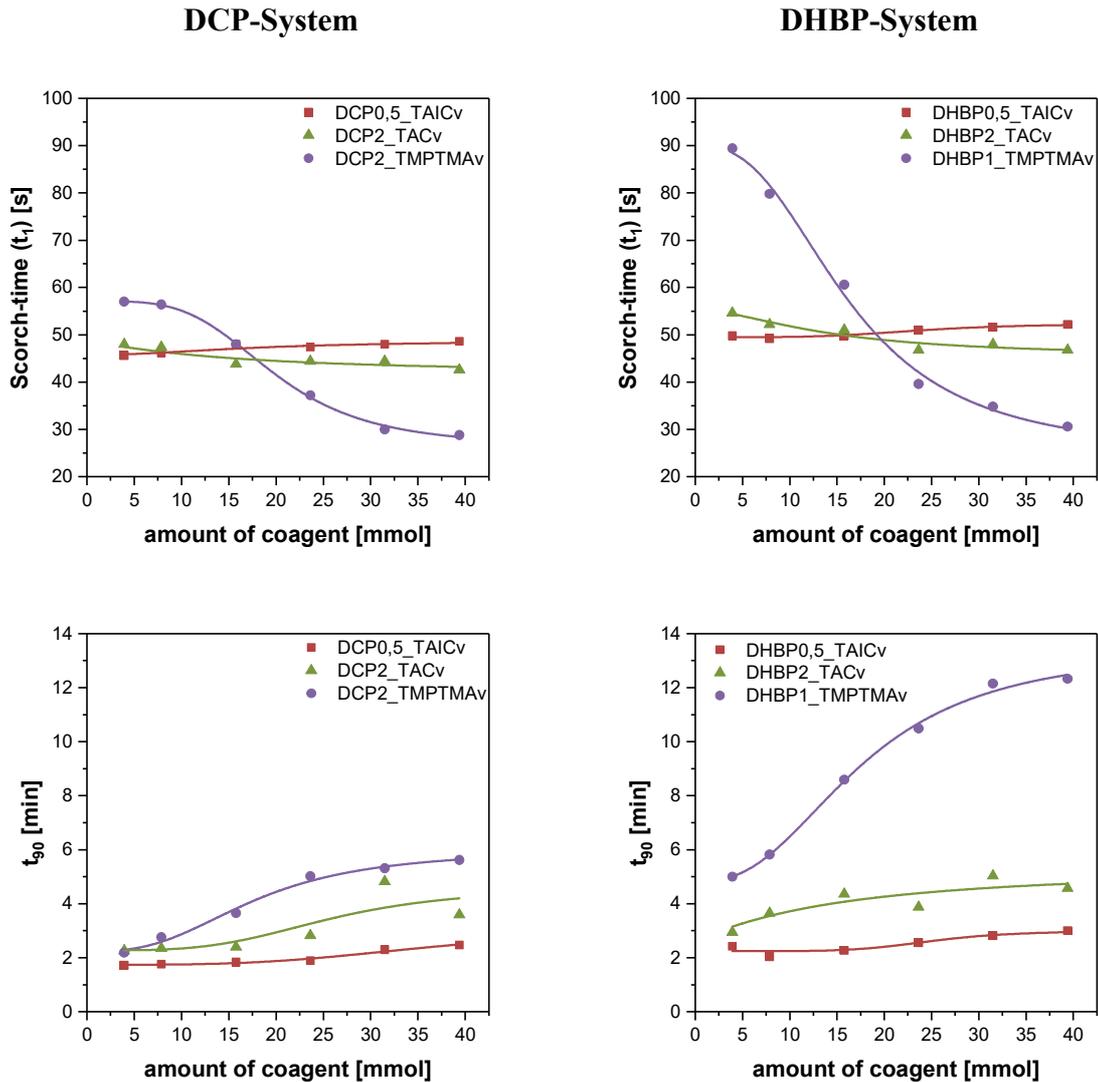


Abb. 114: Darstellung der aus den Rheometerkurven ermittelten Scorch- und t_{90} -Zeiten des P757-Systems 1 in Abhängigkeit der Stoffmenge der Coaktivatoren.

In Zusammenhang mit dem System 2 wurden ebenfalls Vulkanisate mit TTTP, dem trifunktionellen Peroxid, untersucht. Da diese Vulkanisate sehr schlechte Eigenschaften wie Bläschenbildung und geringe Vernetzungseffizienz, wie im späteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird, aufweisen, wird dieses System nur am Rand behandelt. Erwartungsgemäß sinken die Scorch- und t_{90} -Zeiten mit steigender Peroxid-Konzentration, wie aus der Abb. 115 ersichtlich wird. Die Vulkanisate des Systems 2 mit TMPTMA weisen, wie in dem System 1 beobachtet werden konnte, die kleinsten Scorch-zeiten bei kleinen Peroxid-Konzentrationen auf. Dies bestätigt den Einfluss des Coaktivator-Typs I auf die Vernetzungsgeschwindigkeit. Nur bei Verwendung von TTTP als Peroxid kann dies nicht beobachtet werden. Insgesamt sinkt die Scorch- und t_{90} -Zeit bei zunehmender Peroxid-Konzentration ab. TAIC weist im System 2 die niedrigsten t_{90} -Zeiten im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren auf. Wie aus dem nächsten Kapitel entnommen werden kann, zeigt das TAIC auch die besten Vernetzungseigenschaften in Verbindung mit geringen Peroxid-Gehalten. Unter wirtschaftlichen Aspekten betrachtet, ist somit das TAIC die beste Wahl bei gleichbleibender Scorch- und ansteigender t_{90} -Zeit für kurzzeitige Produktionsprozesse.

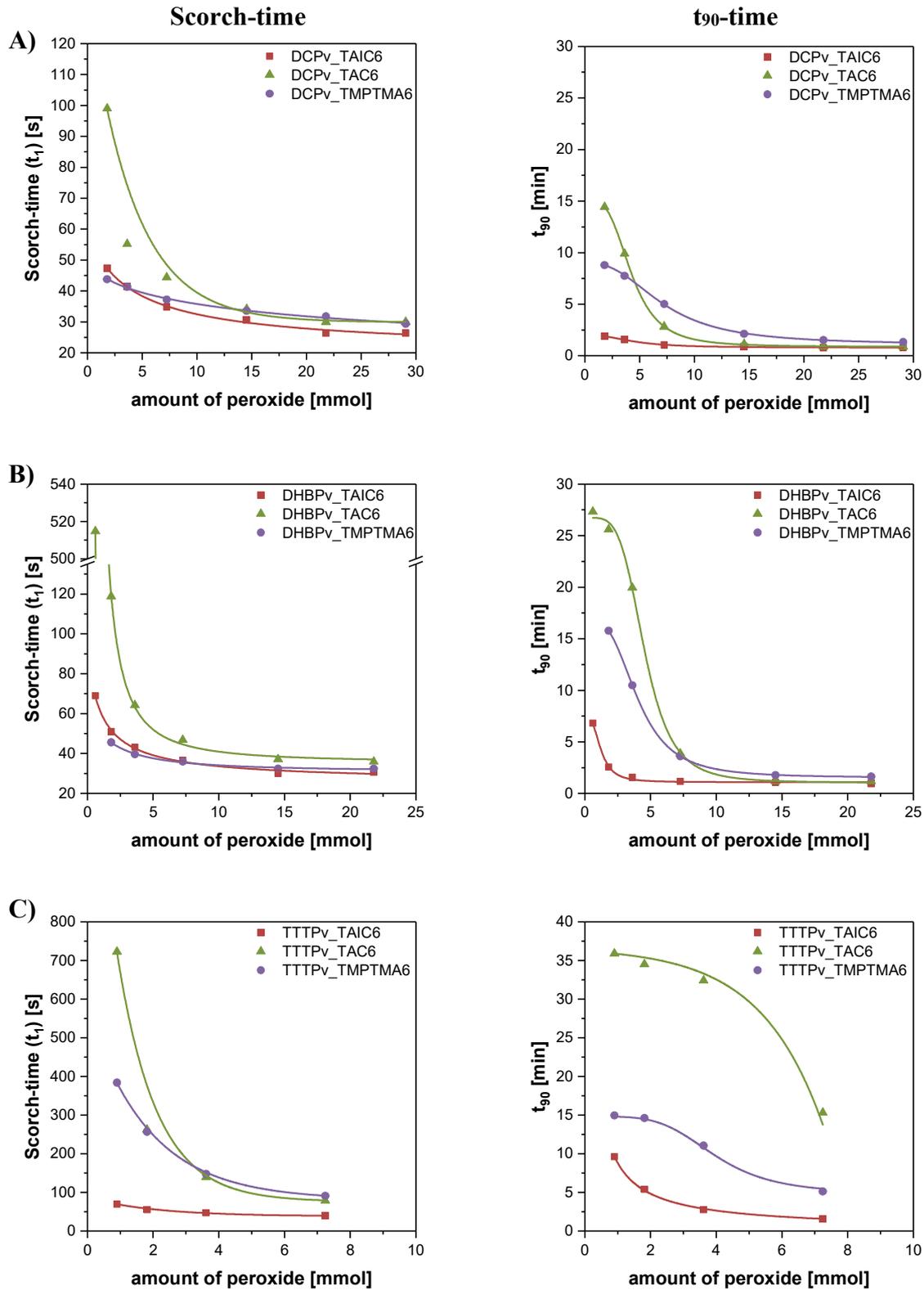


Abb. 115: Darstellung der aus den Rheometerkurven ermittelten Scorch- und t_{90} -Zeiten des P757-Systems 2in Abhängigkeit der Stoffmenge der Peroxide A) DCP, B) DHBP und C) TTTP.

6.3. Vernetzungsdichte und -effizienz

Dieses Kapitel befasst sich mit den erreichten Vernetzungsdichten und -effizienzen in Abhängigkeit des Coaktivator- und Peroxid-Typs sowie den Einfluss der Konzentrationen der jeweiligen Komponente. Dazu werden zuerst die FKM-Typen P757 und P457 mittels gegensätzlicher und paralleler Konzentrationsreihe untersucht. Hierbei soll der Einfluss des „Cure-Site-Monomers“ (CSM) auf die Vernetzungsdichte ermittelt werden. Angesichts der erzielten Ergebnisse werden die neuen Peroxid-/Coaktivator-Systeme 1 und 2 eingeführt. Das letztgenannte System soll hier zuerst betrachtet werden, da entsprechende optimale Peroxid-Konzentrationen ermittelt werden konnten, die im System 1 Anwendung finden. Ein Vergleich mit den reinen Peroxiden ist nicht möglich, da der FKM P757 nicht vulkanisiert werden kann. Anhand der Abb. 116 ist ein Sinken der Drehmomentdifferenzen mit steigender Peroxid-Konzentration zu verzeichnen.

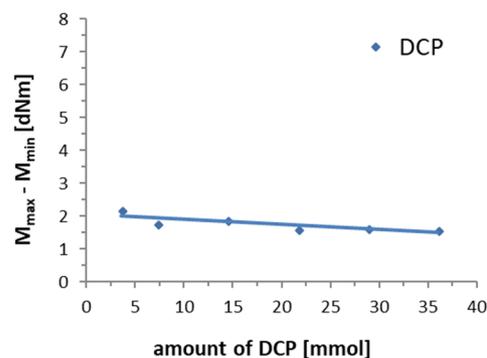


Abb. 116: Drehmomentdifferenzen der Vernetzung von P757 mit reinem DCP bei einer Konzentration von 1 bis 10 phr gemessen bei 170 °C.

Bei Betrachtung der FKM-Typen P757 und P457 fällt auf, dass mit steigendem Cure-Site-Monomer-Gehalt, der bei P457 um 10 % erhöht ist, die Mooney-Viskosität um 20 Einheiten fällt (vgl. 3.1.2), das für eine geringere molare Masse des P457 sprechen kann. Im Vergleich mit der Struktur wird deutlich, dass sich diese CSM-Einheiten vermutlich an den Enden der jeweiligen Polymerketten des FKM befinden. Nur über diese findet durch Abspaltung der Iod-CSM-Gruppe die Vernetzung statt [25]. Dies wäre eine Erklärung für die geringen Drehmomentdifferenzen. Durch die Zugabe von DCP werden die Iod-Gruppen abgespalten und es kommt zur „Vernetzung“. Da diese für eine Verknüpfung von Polymerkettenanfang/ -ende zu Kettenanfang/ -ende herstellt, steigt die molare Masse aufgrund der Segmentverlängerung an. Durch höhere Gehalte an DCP kann es zu Spaltungsreaktionen und „back biting“-Prozessen kommen, die den Abbau fördern. Demzufolge sinkt die molare Masse wieder ab und das Drehmoment fällt ebenfalls ab. Zur Vernetzung dieser Art von FKM sind Coaktivatoren notwendig, die entsprechende Netzknotten ausbilden und so die Vernetzungseffizienz steigern können.

6.3.1. Einfluss des CSM-Gehalts

Durch Einsatz von zwei FKM-Typen mit unterschiedlichem CSM-Gehalt ($P757 < P457$) soll anhand der gegensätzlichen und parallelen Konzentrationsreihe bei gleichem Doppelbindungsgehalt der Coaktivatoren der Einfluss des CSM-Gehaltes auf die Vernetzungsdichte untersucht werden. Der Vergleich der Ergebnisse der Drehmomentdifferenzen mittels Rheometer sind in Abb. 117 dargestellt.

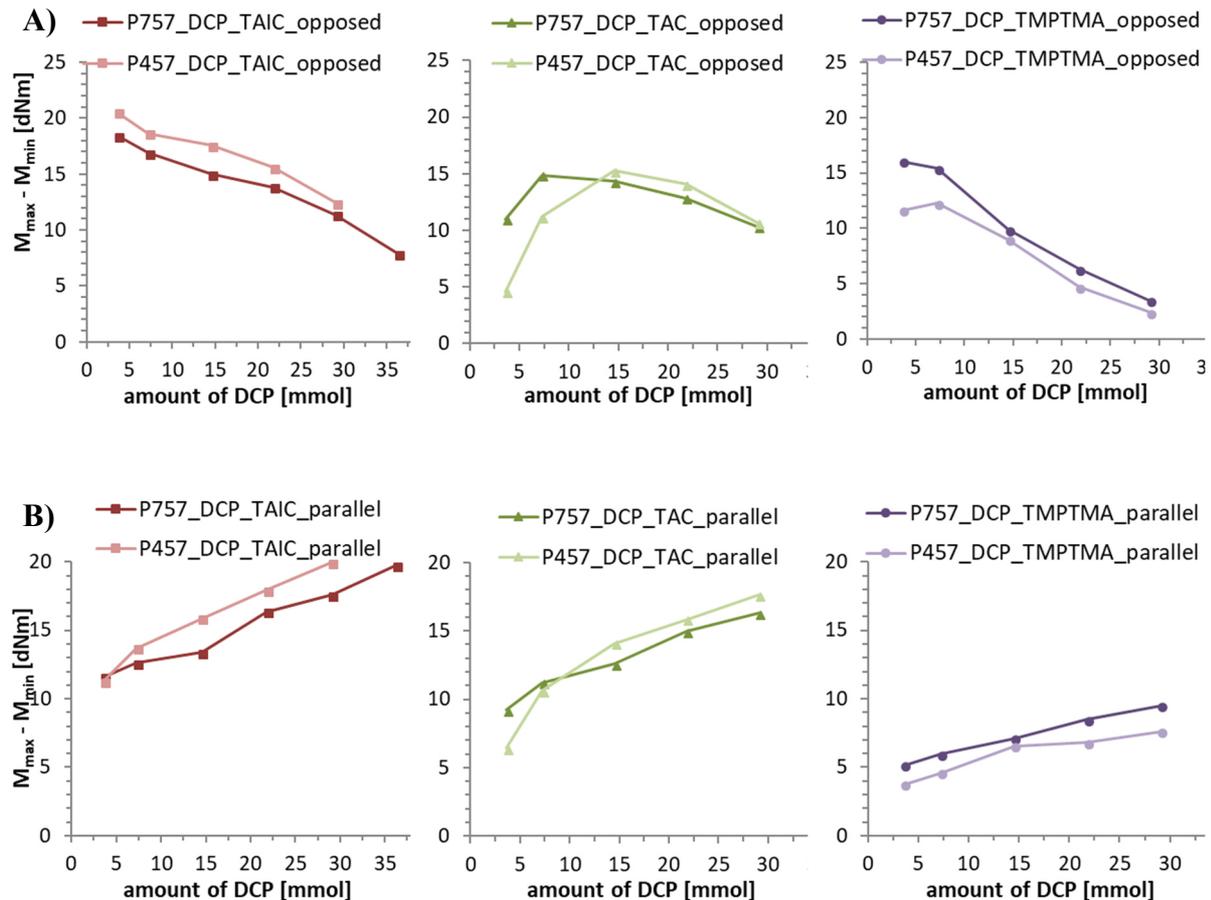


Abb. 117: Vergleich der Drehmomentdifferenzen der Vulkanisate von P757 und P457 vulkanisiert mit DCP und den Coaktivatoren TAIC, TAC und TMPTMA bei 170 °C für die gegensätzliche (A) und parallele (B) Konzentrationsreihe.

Wie erwartet ist ein höherer Vernetzungsgrad bei den P457-Vulkanisaten mit höherem CSM-Gehalt zu beobachten. Dies gilt aber nur für die gegensätzliche und parallele Konzentrationsreihe mit TAIC. Der Coaktivator TAC weist in der gegensätzlichen Konzentrationsreihe erst bei Einsatz höherer Peroxid-Konzentrationen eine höhere Vernetzungsdichte mit dem P457 auf. Auch in der parallelen Konzentrationsreihe ist erst ab einer Konzentration von 4 phr DCP ein Anstieg der Vernetzungsdichte von P457 oberhalb der des P757 zu verzeichnen. Im Unterschied dazu sind die Drehmomentdifferenzen von P457 mit TMPTMA kleiner als die äquivalenten Mischungen mit P757. Dies gilt für beide Konzentrationsreihen mit TMPTMA. Auffällig ist die Reihung der Coaktivatoren nach Höhe der Drehmomentdifferenzen: TAIC > TAC > TMPTMA. Diese ist entgegengesetzt der Löslichkeit in FKM P757. Somit sind bei dem

Coaktivator mit der höchsten Löslichkeit, dem TMPTMA, geringere Vernetzungsdichten zu verzeichnen. Im Gegensatz zum EPDM ist eine geringere Löslichkeit der Coaktivatoren in der Polymermatrix vorteilhafter und ergibt höhere Vernetzungsgrade. Es ergibt sich eine Vernetzungseffizienz für die parallelen Systeme von TAIC > TAC > TMPTMA.

Die Gleichgewichtsquellungen der Vulkanisate von P757 und P457 bestätigen die Ergebnisse der Drehmomentdifferenzen. Sie sind in Abb. 118 dargestellt. Die Vulkanisate mit TAIC weisen die geringsten Quellungsgrade im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren auf. Folglich besitzen sie die höchsten Vernetzungsdichten.

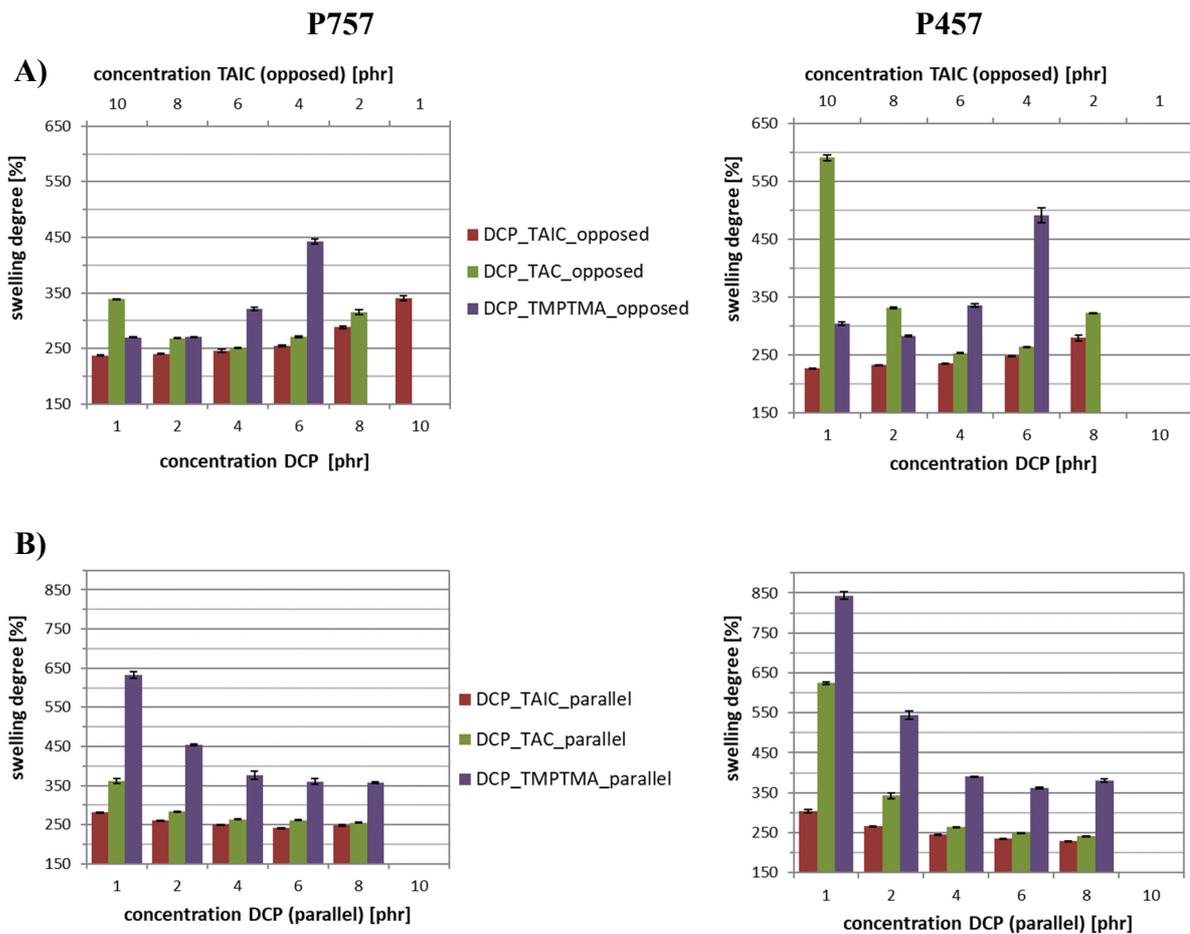


Abb. 118: Darstellung der Quellungsgrade für die FKM-Typen P757 und P457 in Abhängigkeit von der Peroxid- und Coaktivator-Konzentration für die gegensätzliche (A) und die parallele (B) Konzentrationsreihe.

Die Vulkanisate mit TMPTMA weisen die größten Quellungsgrade auf. Bei Vergleich der extrahierbaren Bestandteile, berechnet aus der Gleichgewichtsquellung in Abb. 119 (A), ist zu beobachten, dass sehr gering vernetzte Proben mit TMPTMA und TAC einen höheren Gewichtsverlust aufweisen. Bei Analyse des verwendeten Lösungsmittels aus der Gleichgewichtsquellung sind C-F-Schwingungsbanden zu finden wie in Abb. 119 (B) dargestellt ist. Demzufolge löst sich der FKM im Lösungsmittel Aceton, wenn die Vernetzungsdichte zu gering ist (Drehmomentdifferenz < 6 dNm, Quellungsgrad > ca. 450 %). Das Bild, in derselbigen Abbildung, bestätigt diese Ergebnisse. Die Proben sind so gering vernetzt, dass sie ein Gel bilden und fast zerfallen.

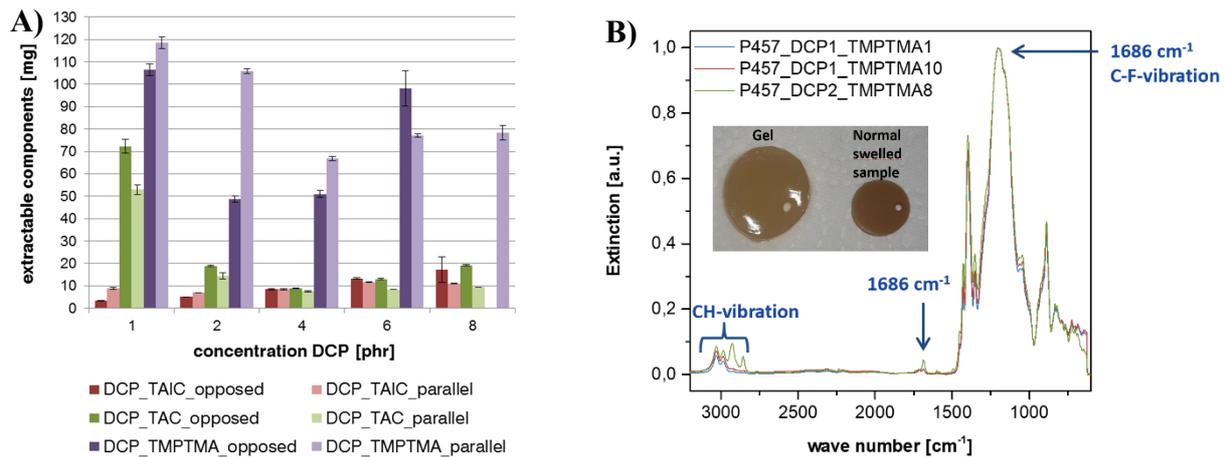


Abb. 119: A) Extrahierbare Bestandteile der gegensätzlichen und parallelen DCP-FKM-Systeme bei der Gleichgewichtsquellung und B) ATR-FT-IR-Spektrum (Na-Kristall) des verwendeten Lösungsmittels bei der Gleichgewichtsquellung.

Angesichts der erhaltenen Ergebnisse ist die Vernetzungsdichte abhängig von der Coaktivator-Konzentration, nicht vom Peroxid-Gehalt. Dies gilt aber nur für den Coaktivator TAIC. TAC und TMPTMA zeigen Maxima in den Drehmomentdifferenzen und Quellungsgraden der gegensätzlichen Konzentrationsreihe. Somit muss es eine optimale Peroxid-Konzentration für die Vernetzung mit diesen Coaktivatoren geben. Um dieses Verhalten zu untersuchen wurde die neuen Konzentrationsreihen entwickelt, die in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert werden.

6.3.2. System 2: variabler Peroxid- und konstanter Coaktivator-Gehalt

Durch das Variieren einer Vernetzungskomponente, während die andere konstant gehalten wird, kann der Einfluss der jeweiligen Komponente untersucht werden. Im System 2 soll der Einfluss des Peroxid-Typs sowie der Radikalspezies auf die Vernetzung mit Coaktivator ermittelt werden. Auch das TTTP als Peroxid kam hier zum Einsatz. Dies zeigt die größten Vernetzungsdichten in Verbindung mit dem Coaktivator TAIC. Mit TAC und TMPTMA werden sehr geringe Vernetzungsdichten ausgebildet wie anhand der Ergebnisse aus Abb. 157 im Anhang 8.3 gezeigt werden kann. Da die Vernetzungsgrade zu gering sind, wurden die Analysen der TTTP-Vulkanisate mit TAC und TMPTMA eingestellt. Bei Bestimmung der Zug-Dehnungs-Eigenschaften (s. Kap. 6.4) werden entsprechend nur die Vulkanisate mit TAIC im Vergleich zu den anderen Peroxid-Typen diskutiert um den Einfluss unterschiedlicher Radikalspezies zu analysieren.

Die Ergebnisse der Rheometer- (A) und Quellungsgradmessung (B) für die Peroxide DCP und DHBP sind in Abb. 120 zusammengefasst. Bei geringen Peroxid-Konzentrationen werden gleiche Vernetzungsgrade mit DCP und DHBP erreicht. Mit zunehmenden Peroxid-Gehalt kann beobachtet werden, dass die Systeme mit DCP höhere Vernetzungsdichten als mit DHBP ergeben. Ein Grund für dieses Verhalten sind die erwähnten „back biting“ Prozesse aufgrund der höheren Radikalkonzentration. Die Bifunktionalität des DHBP erzeugt doppelt so viele Radikale wie das DCP, die wiederum Reaktionen eingehen können, die nicht zur Vernetzung beitragen bzw. den Abbau des Netzwerkes fördern. Dies äußert sich in der geringeren Vernetzungsdichte. Im Vergleich mit den anderen Kautschuken, in denen DHBP in geringen

Konzentrationen aufgrund der höheren Radikalkonzentration höhere Vernetzungsdichten ausgebildet hat, ist hier nicht zu beobachten. In den späteren Analysen zum Einfluss auf die Materialeigenschaften mittels Zugversuche (vgl. Kap. 6.4) können Unterschiede zwischen den Peroxiden charakterisiert werden.

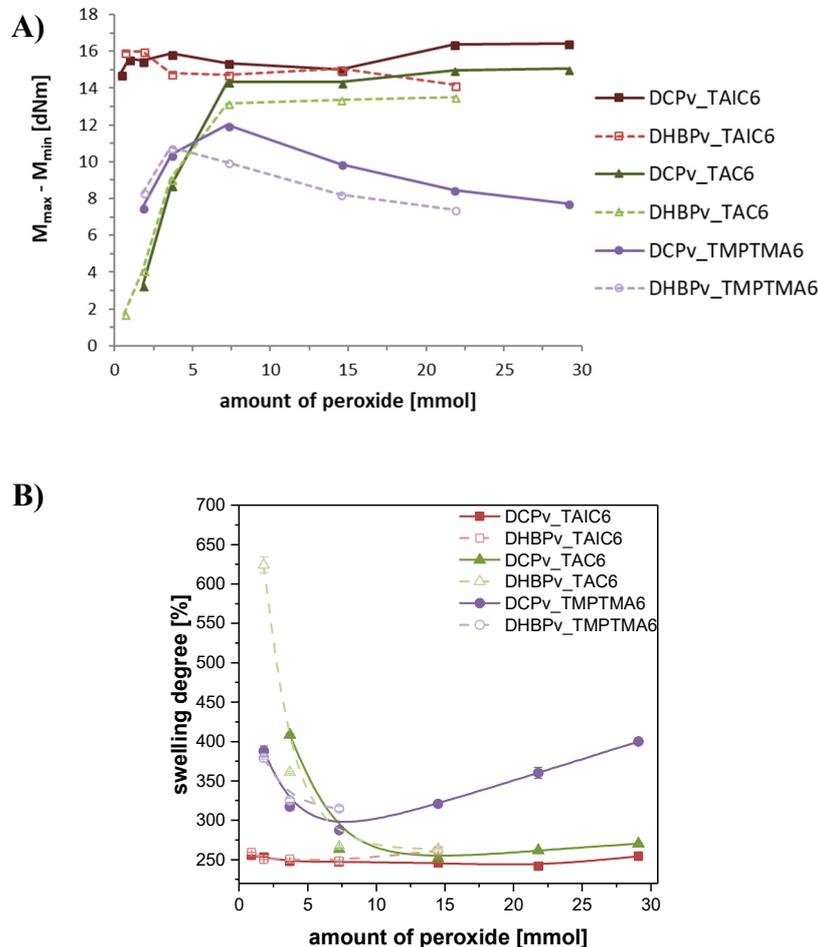


Abb. 120: Darstellung der Drehmomentdifferenzen (A) und des Quellungsgrades (B) in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration für das P757-System 2 mit den Peroxiden DCP und DHBP.

Wie schon bereits bei der Untersuchung der gegensätzlichen Konzentrationsreihe festgestellt werden konnte, benötigt das TAIC-System nur geringe Mengen an Peroxid um hohe Vernetzungsdichten auszubilden. Diese verändern sich bei zunehmenden Peroxid-Gehalt nicht. Die Vernetzung ist aus diesem Grund nur von dem Coaktivator-Gehalt abhängig. TAC und TMPTMA zeigen ein Maximum in den Kurvenverläufen zur Ermittlung der Vernetzungsdichte in Abb. 120. TAC weist ab einer Konzentration von 2 phr DCP und dem äquivalenten Gehalt an DHBP (gleiche Stoffmengen) ein Plateau in den Drehmomentdifferenzen sowie den Quellungsgraden auf. Somit ist eine Mindestkonzentration an Peroxid für die Vernetzung von P757 mit TAC nötig. TMPTMA besitzt ein Maximum für DCP bei 2 phr (7,3 mmol) und für DHBP bei 1,16 phr (3,6 mmol). Dies ergibt ein Verhältnis von Peroxid zu Coaktivator für das TMPTMA-System von: DCP = 1:3,1 mmol und DHBP = 1:6,6 mmol. Anhand der Verhältnisse wird der Einfluss der Bifunktionalität des Peroxides bestätigt. DHBP kann zweimal so viel Coaktivator umsetzen. Die Quellungsgrade von DHBP-TAC/TMPTMA höherer Peroxid-Gehalte sind nicht mit aufgetragen, da die Vulkanisatplatten viele Blasen sowie eine gewisse

Klebrigkeit aufweisen und das Ergebnis entsprechend verfälscht werden würde. Mit Hilfe der ATR-FT-IR-Messungen der Oberfläche zur Schnittfläche, dargestellt im Anhang 8.3, Abb. 156, kann das Ausblühen von DCP und TAIC bei sehr hohen Konzentrationen bewiesen werden, weshalb nur noch je nach Coaktivator Peroxid-Konzentrationen bis zu 8phr eingesetzt worden.

6.3.3. System 1: konstanter Peroxid- und variabler Coaktivator-Gehalt

Die ermittelten optimalen Peroxid-Konzentrationen aus System 2 wurden hier als konstant gesetzt und der Coaktivator-Gehalt variiert. Somit kann der Einfluss des Coaktivator-Typs sowie dessen Konzentration auf die Vernetzungsdichte untersucht werden. Darüber hinaus können der Einfluss der Radikalspezies und die Funktionalität der Peroxide charakterisiert werden. In der nachfolgenden Abb. 121 sind die Ergebnisse der Drehmomentdifferenzen sowie des Quellungsgrades dargestellt.

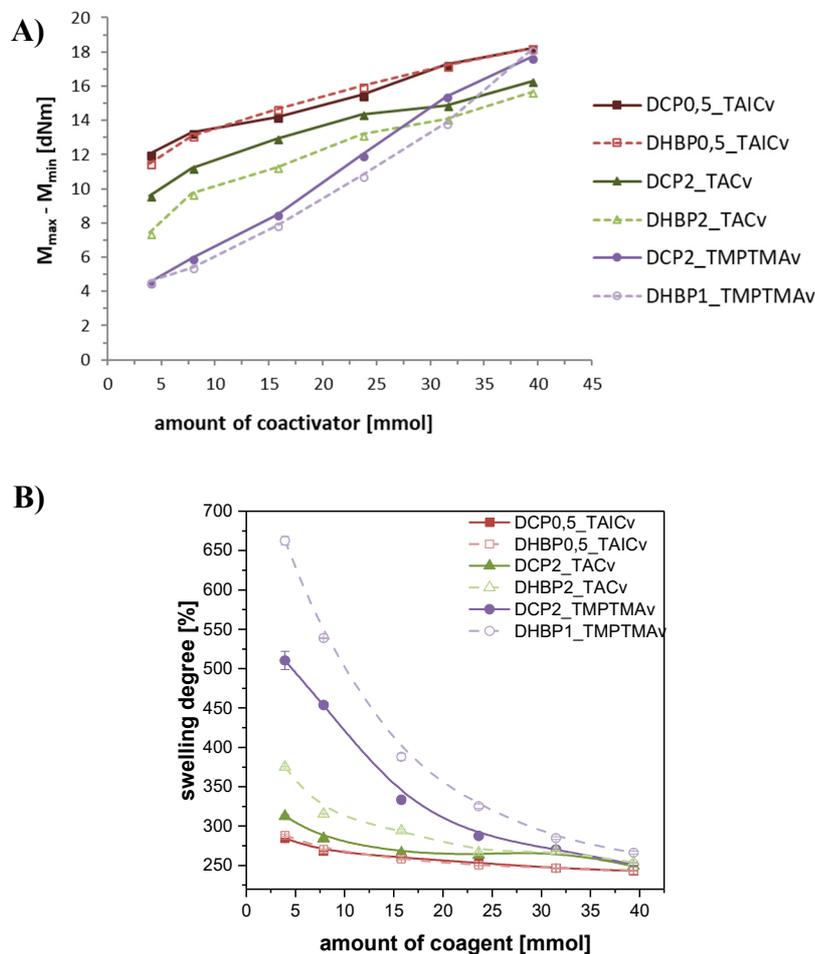


Abb. 121: Darstellung der Drehmomentdifferenzen (A) und des Quellungsgrades (B) in Abhängigkeit von der Coaktivator-Konzentration für das P757-System 1 mit den Peroxiden DCP und DHBP.

Das gleiche Verhalten wie im System 2 wird beobachtet. Die Vulkanisate mit TAIC zeigen keine Unterschiede in den Vernetzungsdichten zwischen den unterschiedlichen Peroxid-Systemen. Hingegen weisen TAC und TMPTMA geringere Drehmomentdifferenzen sowie höhere Quellungsgrade bei Verwendung des DHBP auf. Es werden folglich höhere Vernetzungsdichten mit dem monofunktionellen DCP erreicht. Bei sehr hohen Gehalten an Coaktivator

erreichen alle Systeme ähnliche Vernetzungsdichten. Beim Vergleich der Methoden zur Analyse der Vernetzungsdichte zeigen die Rheometer-Werte einen linearen Verlauf, während die Quellungsgrade der TAC- und TMPTMA-Systeme eher exponentiell abnehmen. Somit kann die Vernetzungseffizienz nur anhand der Drehmomentdifferenzen ermittelt werden. Die Steigungen der Gerade sind in Tab. 45 zusammengefasst.

Tab. 45: Steigungen der Geraden aus den Drehmomentdifferenzen des P757-Systems 1 mit den Peroxiden DCP und DHBP.

| System | c(DCP) / phr | Steigung (DCP) | R ² | c(DHBP) / phr | Steigung (DHBP) | R ² |
|--------|-----------------|-------------------|----------------|------------------|--------------------|----------------|
| TAIC | 0,51 | 0,168 | 0,9788 | 0,58 | 0,173 | 0,9964 |
| TAC | 2,02 | 0,157 | 0,9534 | 2,33 | 0,190 | 0,9826 |
| TMPTMA | 2,02 | 0,404 | 0,9951 | 1,16 | 0,359 | 0,9972 |

Aus diesen Steigungen können folgende Vernetzungseffizienzen für die Peroxide DCP und DHBP ermittelt werden:

DCP-System:

TMPTMA > TAIC > TAC

DHBP-System:

TMPTMA > TAC > TAIC

Auffällig ist, dass die Steigungen für die Coaktivatoren TAIC und TAC für DHBP größer als für DCP sind und TMPTMA mit DCP eine größere Vernetzungseffizienz aufweist. Ein Grund hierfür wäre der Einfluss der Radikalspezies auf die Vernetzungsreaktionen. Je nach Radikalenergie werden eher Additions- oder H-Abstraktionsreaktionen eingegangen. Ein weiterer Grund liegt in der Reaktion der Coaktivatoren mit sich selbst. TAIC und TAC können H-Abstraktions- und Additionsreaktionen eingehen, da sie resonanzstabilisierte Radikale bilden können. Hingegen das TMPTMA aufgrund seiner Struktur eher in Addition reagiert, da bei H-Abstraktion endständige resonanzstabilisierte Radikale erzeugt werden würden, deren Energie höher sein würde als die intern gebildeten Radikale bei TAIC und TAC.

6.4. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften

Wie bereits in Kap. 6.3 erwähnt, weisen alle Proben mit hoher Konzentration an Peroxid Bläschen auf. Am stärksten ausgeprägt sind die Bläschen bei Peroxid-Gehalten über 6 phr je nach Wahl des Peroxides und Coaktivators (vgl. Abb. 158, Anhang 8.3). In den P757-TTTP-Vulkanisaten sind aufgrund der geringen Reinheit des TTTP bereits ab 4,76 phr Blasen zu beobachten. Aus Gründen der Verfälschung der Ergebnisse der Zugversuche wurden im Folgenden nur Vulkanisate ohne Bläschen gemessen. Die TTTP-Vulkanisate mit TAC und TMPTMA wurden wegen der geringen Vernetzungsdichten nicht weiter untersucht, wie dem Kap. 6.3 entnommen werden kann.

6.4.1. System 2: variabler Peroxid- und konstanter Coaktivator-Gehalt

Zuerst soll der Einfluss der Radikalspezies auf die Materialeigenschaften untersucht werden. Hierfür werden die Reißfestigkeiten, Spannungen bei 200 % Dehnung und Reißdehnungen, dargestellt in Abb. 122, in Abhängigkeit von dem Peroxid-Typ DCP, DHBP und TTTP bei gleichem TAIC-Gehalt betrachtet.

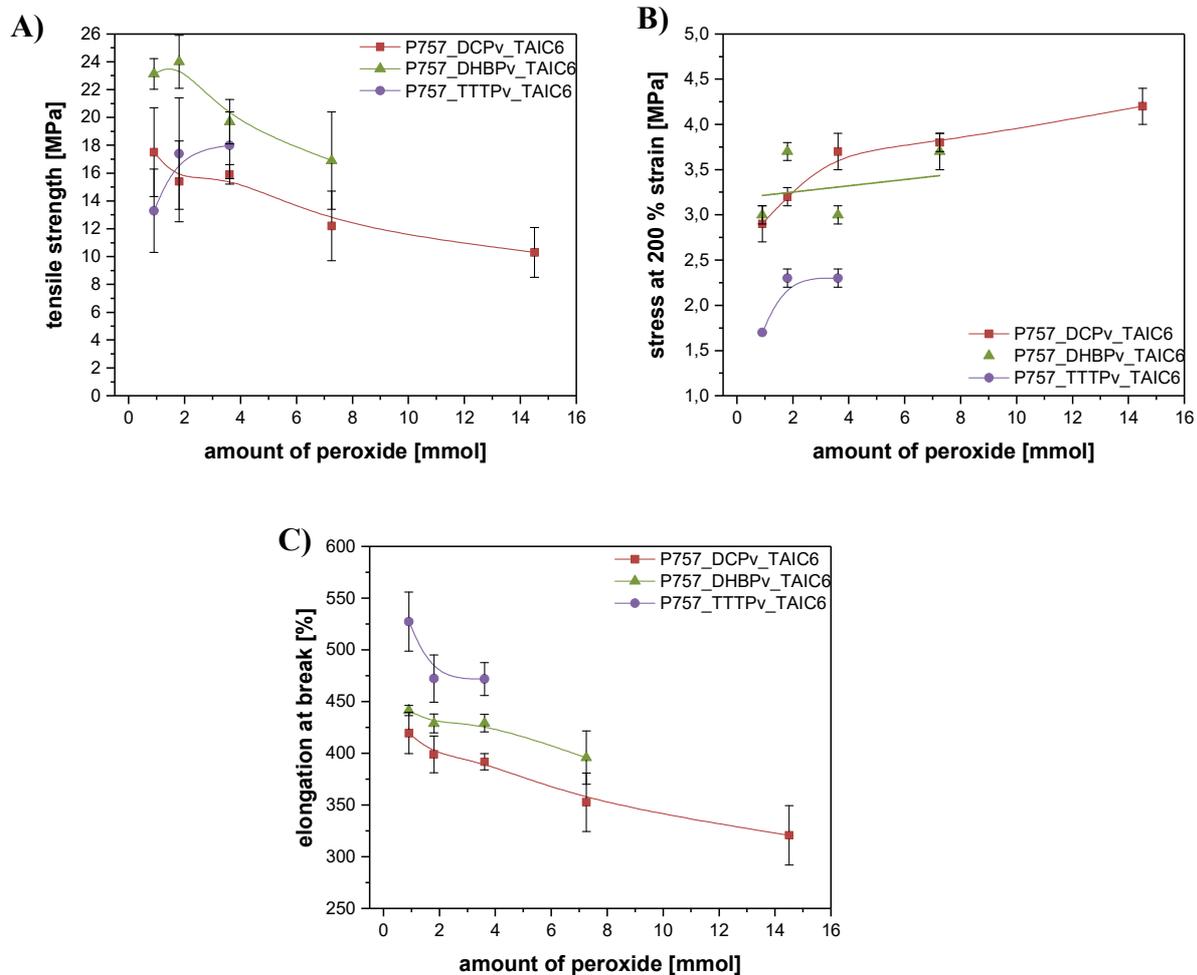


Abb. 122: Ergebnisse des Zugversuches für das P757-System 2 mit den Peroxiden DCP, DHBP und TTTP bei konstanter TAIC-Konzentration in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 200 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Bei den erhaltenen Ergebnissen zeigt sich, dass mit steigendem Peroxid-Gehalt die Reißfestigkeit sowie die Reißdehnungen sinken. Nur TTTP mit TAIC weist ein Anstieg in den Reißfestigkeitswerten auf. Die Spannungen bei 200 % Dehnung spiegeln die Vernetzungsdichten wider. DCP und DHBP besitzen einen sehr ähnlichen Vernetzungsgrad und zeigen entsprechend gleiche Spannungen. Das TTTP-System ist am geringsten vernetzt und weist wie erwartet die größten Dehnungen und geringsten Spannungen bei 200 % Dehnung auf. Interessant ist der Unterschied in den Reißfestigkeiten und Dehnungen zwischen den Peroxiden DCP und DHBP. Bei fast gleicher Vernetzungsdichte sind die Reißfestigkeiten sowie Dehnung bei Vulkanisaten mit DHBP größer als mit DCP, welches den Einfluss der Radikalspezies auf die Ausbildung der Netzknotenstruktur bestätigt.

Die Ergebnisse der Zugversuche des Systems 2 im Vergleich der unterschiedlichen Coaktivatoren in Abhängigkeit von den Peroxiden DCP und DHBP und deren Konzentrationen sind in Abb. 123 dargestellt.

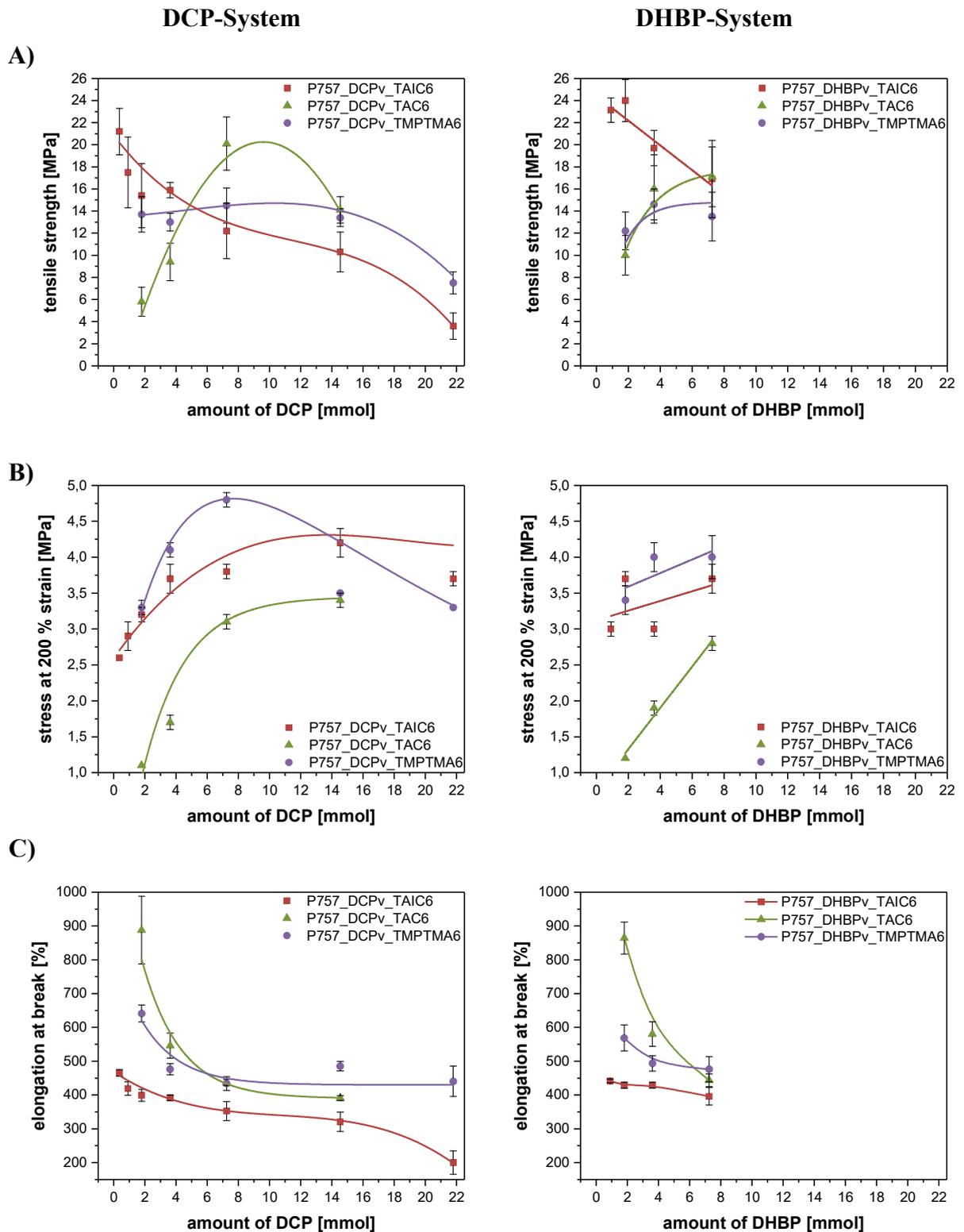


Abb. 123: Ergebnisse des Zugversuches für das P757-System 1 mit konstantem Coaktivator-Gehalt in Abhängigkeit von den Peroxid-Konzentrationen DCP und DHBP: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 200 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Bei Einsatz hoher Peroxid-Mengen sinken die Reißfestigkeiten sowie Reißdehnungen für alle Systeme. Vermutlich werden die Netzwerkbögen kürzer aufgrund höherer Radikalkonzentrationen, die die Wahrscheinlichkeit der Kombination erhöhen und somit würden rigidere Netzknoten entstehen, was die sinkenden Reißdehnungen bei abnehmender Vernetzungsdichte (TMPTMA) bzw. konstanter Vernetzungsdichte (TAIC, TAC ab 2 phr Peroxid) erklären würde. Auch der Einfluss der Radikalspezies auf die Netzwerkstruktur kann beobachtet werden. So weisen die Systeme TAIC und TAC in Verbindung mit dem Peroxid DHBP eine höhere Reißfestigkeit im Vergleich zu äquivalenten Vulkanisaten mit DCP auf. TMPTMA zeigt die gleichen Werte der Reißfestigkeit. Obwohl die Vernetzungsdichte von TMPTMA am geringsten ist, zeigen die Vulkanisate die höchsten Spannungen bei 200 % Dehnung auf. Das Maximum der Vernetzungsdichte von TMPTMA mit DCP ist in den Werten ebenfalls bei den gleichen Verhältnissen aufzufinden. Dieser Verstärkungseffekt durch das TMPTMA konnte auch im ENB-EPDM beobachtet werden und könnte auf die ausgebildeten Netzknoten zurückgeführt werden, die wie als eine Art „Füllstoff“ verstärkend wirken können. TAIC und TAC zeigen diese Eigenschaften nicht. Insgesamt können die höchsten Reißfestigkeiten bei den geringsten Dehnungen (ca. 350 %) der TAIC-Systeme aufgrund des höheren Vernetzungsgrades beobachtet werden. Es werden nur kleine Peroxid-Mengen für die Vernetzung benötigt um ein entsprechendes Eigenschaftsbild zu erhalten.

6.4.2. System 1: konstanter Peroxid- und variabler Coaktivator-Gehalt

An dieser Stelle soll der Einfluss des Coaktivator-Typs und dessen Gehalt auf die Materialeigenschaften untersucht werden, in dem die Peroxid-Konzentration konstant gehalten wird, während der Coaktivator-Gehalt stetig zunimmt. Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Abb. 124 dargestellt. Wie den Graphen der Reißfestigkeit (A) entnommen werden kann, steigt diese mit zunehmendem Gehalt an Coaktivator für beide Peroxid-Systeme an. Gleichzeitig nimmt mit steigender Vernetzungsdichte (steigender Coaktivator-Gehalt) die Reißdehnung (C) ab, die bei hohen Coaktivator-Konzentrationen die gleichen Werte für alle Systeme erreicht. In Abhängigkeit des Peroxid-Typs ist zu beobachten, dass die Dehnungen für Vulkanisate mit DHBP größer als mit DCP sind, das auf die geringe Vernetzungsdichte zurückgeführt werden kann. Ebenso sind die größten Dehnungen bei kleinen bis mittleren Konzentrationen bei dem Coaktivator-System mit TMPTMA zu verzeichnen. Bei Betrachtung der Spannungen bei 200 % Dehnung fällt auf, dass die Spannungen für TMPTMA-Systeme hoher Konzentrationen die größten Werte erreichen. Im Gegensatz dazu weisen TAIC und TAC geringere Spannungen bei höheren Vernetzungsdichten auf. Dies bestätigt die bereits oben beschriebene Theorie des Verstärkungseffektes durch die gebildeten Netzknotenstrukturen des TMPTMA bei höheren Coaktivator-Gehalten. Wie auch im ENB-EPDM-Kapitel gezeigt werden konnte, bilden Coaktivatoren bei höheren Konzentrationen Netzwerk-Domänen aus, die entsprechenden Einfluss auf die Materialeigenschaften nehmen.

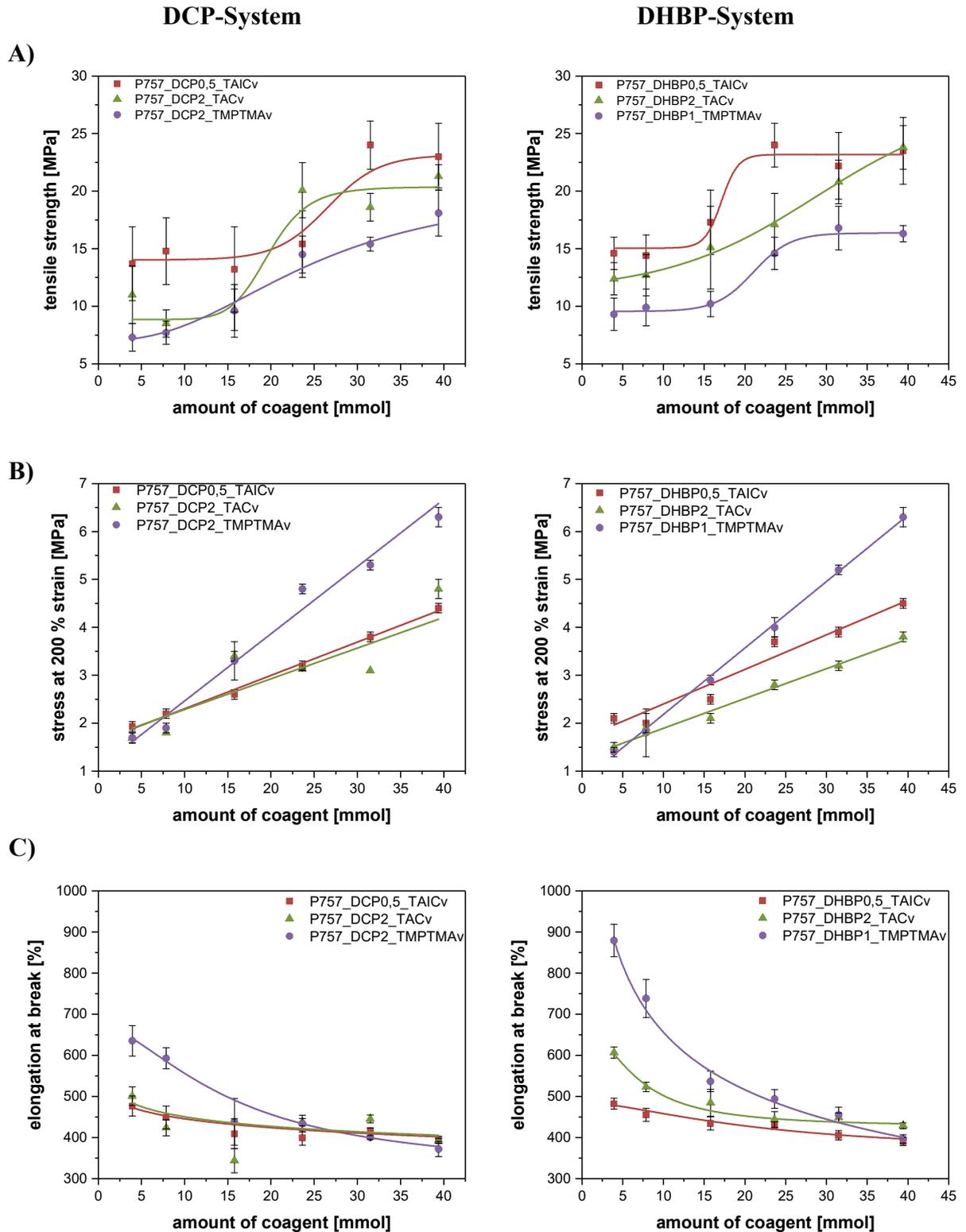


Abb. 124: Ergebnisse des Zugversuches für das P757-System 1 mit konstantem Peroxid-Gehalt in Abhängigkeit von der Coaktivator-Konzentration: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 200 % Dehnung und C) Reißdehnung.

6.5. Systeme mit gleicher Vernetzungsdichte

Um den Einfluss der unterschiedlich ausgebildeten Netzknotenstrukturen der Coaktivatoren auf die Materialeigenschaften zu bestimmen, wurden für folgende Untersuchungen ausgewählte Systeme des P757-Kautschuks mit gleicher Vernetzungsdichte hergestellt. Dafür wurden die zuvor ermittelten Vernetzungsdichten mit dem System 1 und 2 abgeglichen um entsprechende Mischungen auszuwählen. Für jeden der Coaktivatoren wurde dabei die optimale Peroxid-Konzentration anhand des Systems 2 ermittelt. Die Rezepturen der ausgewählten Mischungen sind in Tab. 46 dargestellt.

Tab. 46: Rezeptur der gleichvernetzten P757-Systeme mit DCP (2, 3, 5 und 7) sowie Variation des Peroxid- und Coaktivator-Gehaltes für Mischungen 1- 4. Mischung 8: Kombination der Coaktivatoren TAIC und TMPTMA.

| Mischung | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|--------------|----------------|-----------------|------------------------|
| | / phr | / phr | / phr | / phr | / phr | / phr | / phr | / phr |
| P757 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| DCP | 0,50 | 0,50 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 |
| TAIC | 1,01 | 4,04 | 4,04 | 6,06 | -- | -- | -- | 3,03 |
| TAC | -- | -- | -- | -- | 6,06 | -- | -- | -- |
| TMPTMA | -- | -- | -- | -- | -- | 8,58 | 11,43 | 1,43 |
| Name | DCP0,5 TAIC1 | DCP0,5 TAIC4 | DCP2 TAIC4 | DCP2 TAIC6 | DCP2 TAC6 | DCP2 TMPTA6 | DCP2 TMPTMA8 | DCP2 TAIC3 TMPT1 |

Darüber hinaus wurde der Peroxid- und Coaktivator-Gehalt von TAIC in den Mischungen 1- 4 an entsprechende Verhältnisse der anderen Coaktivatoren angepasst um Einflüsse ausschließen zu können. Auch wurde ein gemischtes System mit TAIC und TMPTMA hergestellt um den Einfluss des Füllstoffeffektes vom TMPTMA (höhere Spannungen bei 22 % Dehnung, erhöhte Reißdehnung) zu bestimmen und eventuell für die Optimierung der Systeme nutzen zu können. Da die Alterung des FKM selbst bei hohen Temperaturen sehr lange dauert, wurden im Rahmen dieses Projektes sich für das Tempern als Vergleich entschieden. An diesen Proben soll der Einfluss der Temperatur auf die gleichvernetzten Systeme untersucht werden.

6.5.1. Einfluss des Coaktivator-Typs auf die Kinetik der Vernetzungsreaktion

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Vernetzungsreaktion mittels Rheometer ist in Kap. 4.6.1 beschrieben und kann diesem entnommen werden. Wie bereits beim EPDM zu sehen ist, sinkt beim P757 ebenfalls der Vernetzungsgrad mit ansteigender Temperatur und die Scorch-Zeit wird kürzer. Durch höhere Temperaturen wird das kinetische Gleichgewicht hin zu den Abbauprozessen verschoben, weshalb der Vernetzungsgrad (das maximale Drehmoment) mit ansteigender Temperatur sinkt. Anhand der Probe DCP2_TAIC4 in Abb. 125 (A) ist beispielhaft dieses Verhalten dargestellt. Durch die Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen kann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie der Vernetzungsreaktion berechnet werden. Die berechneten Werte sind in Abb. 125 (B) für alle Systeme aus Tab. 46 zusammengefasst worden.

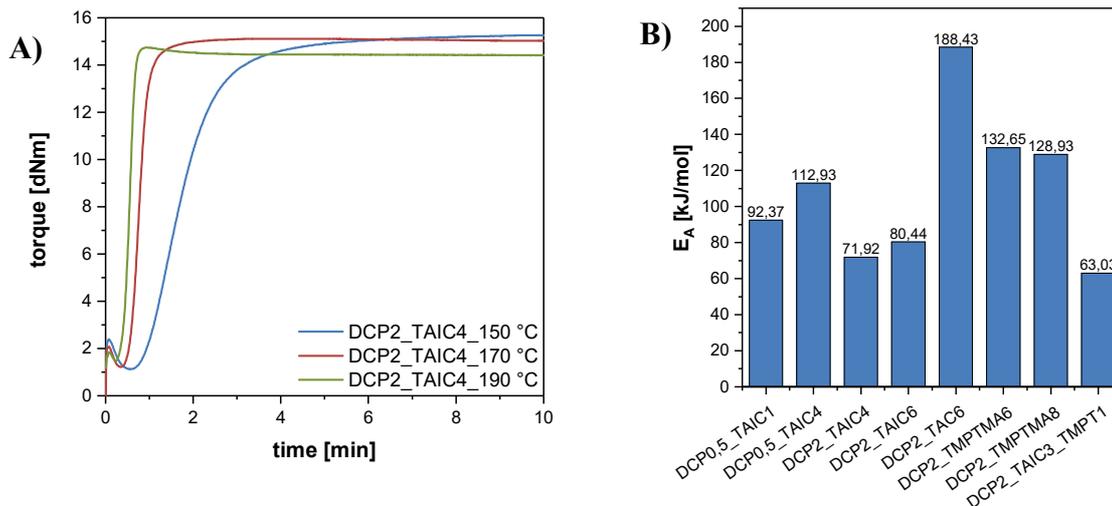


Abb. 125: A) Rheometerkurven der Probe DCP2_TAIC4 in Abhängigkeit von der Temperatur und B) Bestimmte Aktivierungsenergien der Vernetzungsreaktion der gleichvernetzten P757-Vulkanisate.

Wie erwartet ist der Einfluss des Coaktivators auf die Vernetzungsreaktion größer als beim ENB-EPDM. In den Analysen der Vernetzungsdichte und -effizienz (vgl. Kap. 6.3) konnte gezeigt werden, dass der Vernetzungsgrad und die Vernetzung selbst vom Coaktivator-Typ abhängig ist. Dieser Einfluss ist hier ebenfalls zu beobachten. Mit ansteigendem TAIC-Gehalt steigt die Aktivierungsenergie an. Bei gleichzeitiger Erhöhung des Peroxid-Gehaltes sinkt die Aktivierungsenergie. Der letztgenannte Effekt ist dabei stärker dominierend. Die Aktivierungsenergien der Vulkanisate mit TAC und TMPTMA weisen die höchsten Werte auf. Diese Beobachtung geht einher mit den Ergebnissen aus Kap. 6.2, in der gezeigt werden konnte, dass für Systeme mit TAC und TMPTMA höhere t_{90} -Zeiten ermittelt wurden. Somit gibt die Aktivierungsenergie die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit des Vulkanisationsprozesses und der Vernetzung wieder. Das gemischte System mit TAIC und TMPTMA zeigt die geringsten Werte für die Aktivierungsenergie. Dieses hat auch im Vergleich zu den anderen Coaktivator-Systemen mit 1 min die kleinste t_{90} -Zeit, welches die Ergebnisse zuvor nochmals bestätigt.

6.5.2. Vergleich der eingestellten Vernetzungsdichten

Die Einstellung des gleichen Vernetzungsgrades für FKM ist schwierig, da der Coaktivator starken Einfluss auf das Vernetzungsverhalten nimmt sowie optimale Peroxid-Konzentrationen für TAC und TMPTMA bestehen. Mit Hilfe der Systeme 1 und 2 wurden die entsprechenden Systeme für diese Analyse ausgewählt. Die Ergebnisse der durchgeführten Rheometer- und Quellungsanalyse sind in Abb. 126 zusammengefasst. Die TMPTMA8-Probe weist im Vergleich zu den anderen Proben die höchste Drehmomentdifferenz auf. Der Unterschied zu den anderen Systemen in den Quellungsgraden ist nicht so hoch wie die ermittelte Drehmomentdifferenz, dass wiederum den Verstärkungseffekt bestätigt. Dieser wird ebenfalls bei der Ermittlung der physikalischen Kennwerte der Vulkanisate beobachtet. Weiterhin wird, dass mit der Temperung der Proben in Gegenwart von Luft die Vernetzungsdichten abnehmen (Alterungseffekt). Dabei zeigen die Systeme mit TAC und TMPTMA die größten Veränderungen auf, die für ein thermisch instabileres Netzwerk sprechen.

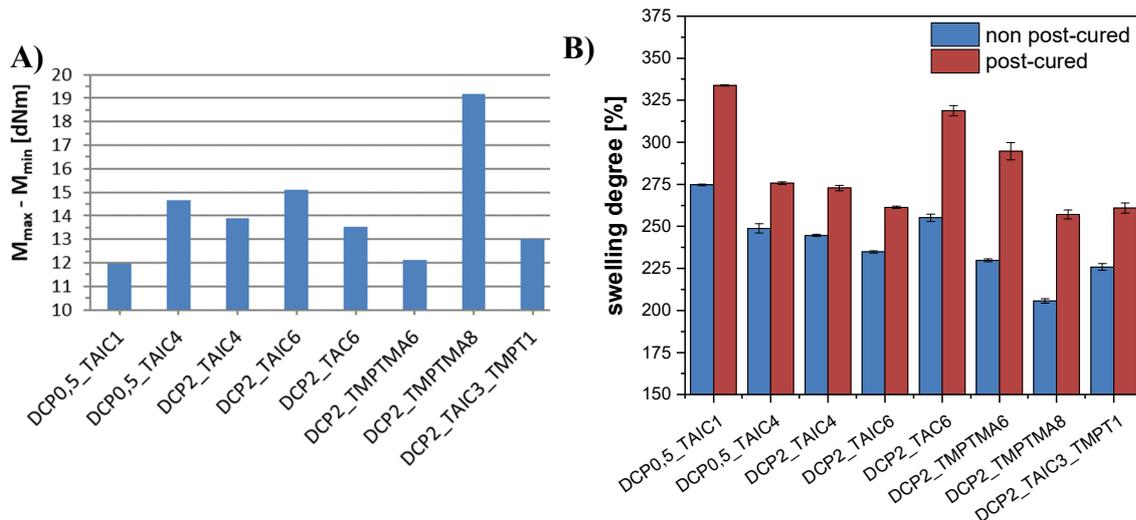


Abb. 126: Darstellung der Drehmomentdifferenzen (A) und des Quellungsgrades (B) in Abhängigkeit der untersuchten, gleichvernetzten Systeme mit dem FKM-Typ P757.

Die gleichen Vernetzungsdichten konnten für folgende Systeme hergestellt werden:

- nicht-getempert: DCP0,5/2_TAIC4 und DCP2_TAC6
- nicht-getempert: DCP2_TAIC6 und DCP2_TMPTMA6
- getempert: DCP2_TAIC6, DCP2_TMPTMA8 und DCP2_TAIC3_TMPT1.

6.5.3. Einfluss des Coaktivator-Typs auf die physikalischen Eigenschaften

Die Shore A-Härtemessung bestätigen die Ergebnisse des Vernetzungsgrades sowie den Verstärkungseffekt der TMPMTA-Vulkanisate. Diese weisen, wie aus Abb. 127 ersichtlich ist, die höchsten Härtewerte auf. Die Shore A-Härten der weiteren Systeme ähneln sich sehr stark und lassen keine großen Unterschiede erkennen. Anhand des TAIC- und TMPTMA-Systems kann festgestellt werden, dass mit steigendem Coaktivator-Gehalt die Härte zunimmt.

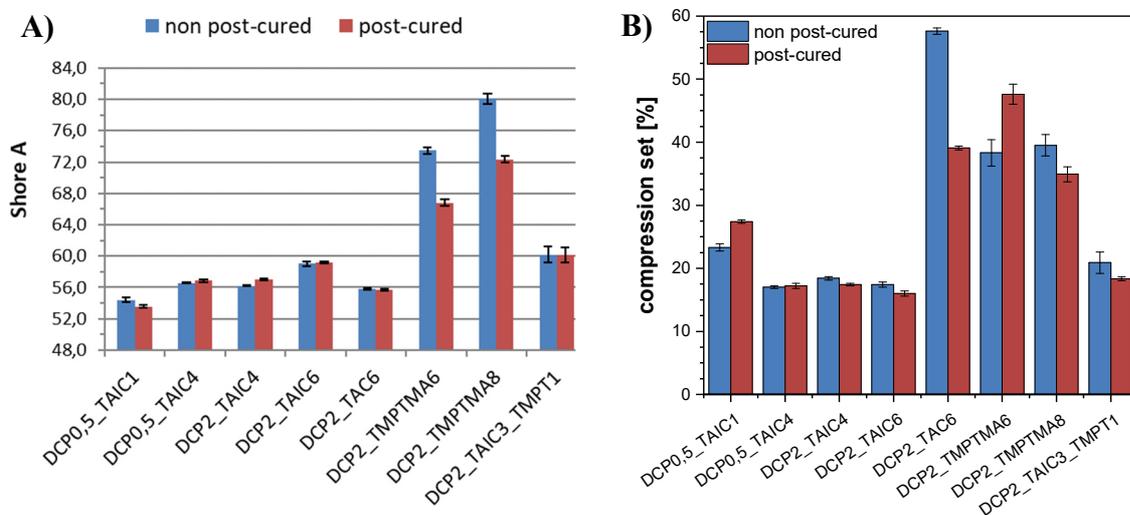


Abb. 127: Darstellung der Shore A-Härte (A) sowie des DVR (B) der getemperten und nicht-getemperten, gleichvernetzten P757-Systeme mit DCP. DVR: 200 °C, 72 h bei 25 % Verformung.

Die erhaltenen Ergebnisse der DVR-Prüfung, dargestellt in Abb. 127 (B), zeigen, dass die Coaktivator-Struktur und somit die Struktur der Netzknoten großen Einfluss auf den DVR haben. Vulkanisate mit TAIC weisen die geringsten DVR-Werte im Vergleich zu den anderen Systemen auf. Weiterhin kann beobachtet werden, dass mit steigendem Coaktivator-Gehalt der DVR sinkt. Die Temperung der TAIC-Proben zeigen kaum Einfluss auf den DVR. Die Vulkanisate mit TAC und TMPTMA hingegen zeigen Änderungen aufgrund des Temperns. Der DVR der DCP2_TAC6-Probe verbessert sich und sinkt um 20 % ab. TMPTMA6 zeigt einen Anstieg und TMPTMA8 ein Abnehmen des DVR-Wertes. Im gemischten System mit TAIC und TMPTMA dominiert die TAIC-Struktur. Die Probe zeigt gleiche Werte für den DVR wie die äquivalenten Mischungen ohne TMPTMA.

Der Einfluss der Temperung sowie des Coaktivator-Typs auf die Temperung sind anhand der Ergebnisse der Zugversuche in Abb. 128 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Temperung einen geringen Effekt auf die Reißdehnung der TAIC-Vulkanisate trotz der Änderung des Vernetzungsgrades hat. Dagegen weisen TAC und TMPTMA höhere Reißdehnung der getemperten Proben auf und bestätigen damit die zuvor festgestellte thermische Instabilität der Vulkanisate. Die Reißfestigkeiten und Spannungen bei 200 % Dehnung zeigen die gleichen Resultate, mit Temperung sinken die erwähnten Parameter. Auch bestätigt der Vergleich zwischen DCP0,5_TAIC4 und DCP2_TAIC4 die Aussagen über den Einfluss des Peroxid-Gehaltes aus Kap. 6.4, dass mit Steigerung des Peroxid-Gehaltes die Reißfestigkeit ab und die Spannung bei 200 % Dehnung zunimmt. Durch Temperung dieser Materialien werden verbesserte Reißfestigkeiten sowie Spannungen beobachtet. Bei Vergleich der Proben DCP0,5/2_TAIC4 und DCP2_TAC6 (nicht-getempert) mit gleichem Vernetzungsgrad ist kein Unterschied zu verzeichnen. Nur die Reißfestigkeiten der DCP0,5-TAIC4-Proben sind höher als der anderen beiden Systeme aufgrund des geringeren Peroxid-Gehaltes.

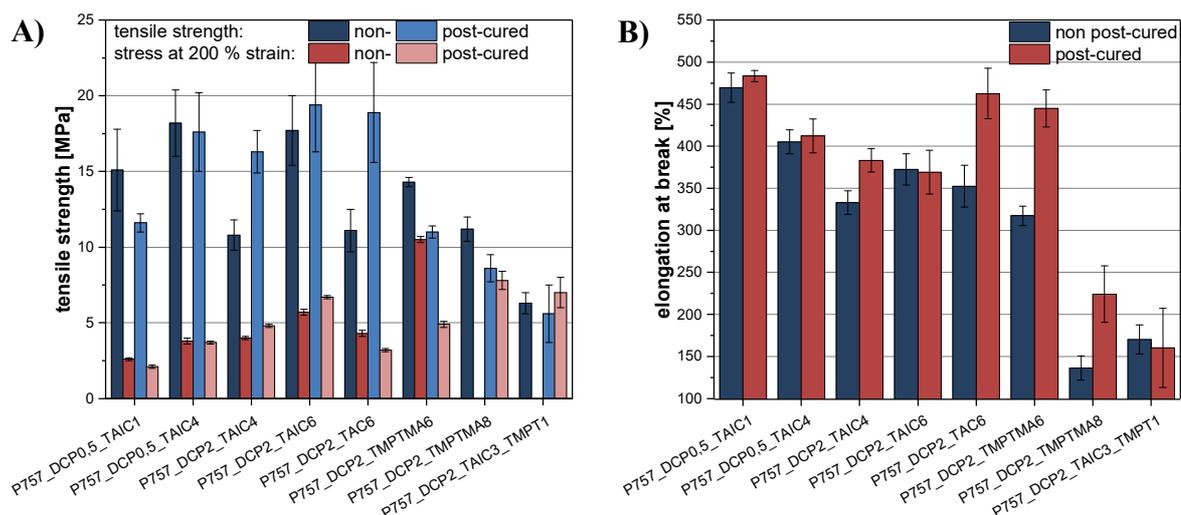


Abb. 128: Vergleich der Reißfestigkeiten und Spannungen bei 200 % Dehnung (A) sowie der Reißdehnungen (B) der gleichvernetzten P757-Vulkanisate zwischen getemperten und nicht-getemperten Proben.

Das gemischte System zeigt den erwünschten Effekt, dass mit Zugabe von TMPTMA die Spannung bei 200 % Dehnung gesteigert werden konnte. Dies belegt, dass die Netzknoten in FKM mit TMPTMA Domänen bilden muss, die wie ein Füllstoff verstärkend wirken. Auf der anderen

Seite zeigen diese Domänen aber auch ein Verhalten wie Fehlstellen in der Netzwerkstruktur, weshalb die Reißfestigkeiten sowie Reißdehnungen stark abnehmen. Somit kann festgehalten werden, dass die Vernetzung mit TAIC thermisch stabile Netzwerke erzeugen, die hohe Reißfestigkeiten bei gleich guten Reißdehnungen aufweisen. Die Temperung wirkt sich ebenfalls positiv auf die Materialeigenschaften aus und verbessert die Spannungen bei 200 % Dehnung.

6.6. Zusammenfassung FKM

Der Einfluss von verschiedenen Coaktivator-Typen und Peroxiden mit unterschiedlichen Funktionalitäten wurde auf die Materialeigenschaften untersucht. Aus den durchgeführten Analysen ergeben sich folgende zusammengefasste Ergebnisse. Zuerst wurden anhand zweier Konzentrationsreihen (gegensätzlich und parallel) das Vernetzungsverhalten am FKM untersucht. Dabei wurden unterschiedliche FKM-Typen eingesetzt um den Einfluss des CSM-Gehalts (Cure-Site-Monomer: Iod) auf die Vernetzungsdichte zu charakterisieren. Die Ermittlung der Vernetzungsdichte dieser Vulkanisate wurden mittels Rheometer und Gleichgewichtsquellung durchgeführt. Wie erwartet zeigten die Ergebnisse, dass die Vernetzungsdichte durch Verwendung von P457, der einen höheren CSM-Gehalt von 10 % gegenüber dem äquivalenten FKM-Typ P757 aufweist, gesteigert werden kann. Bei Einsatz von reinem Peroxid fanden keine Vernetzungsreaktionen statt. Ein Grund hierfür sind die vermuteten endständigen CSM-Gruppen in den FKM-Polymerketten. Bei Abspaltung der Iod-Gruppe kommt es somit zum Anwachsen der Polymerkettenlänge, also der molekularen Masse, die für ein minimales Ansteigen der Drehmomentdifferenzen verantwortlich ist. Eine Vernetzung mit reinem Peroxid konnte nicht beobachtet werden. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass ein optimales Verhältnis von Peroxid zu Coaktivator für die FKM-Typen bestehen muss, da diese Maxima in den Kurvenverläufen der Vernetzungsdichten in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration aufweisen.

Durch Einführung zwei weiterer Konzentrationsreihen, bei der die Konzentration einer Vernetzungskomponente (Peroxid oder Coaktivator) variiert, während die Andere konstant gehalten wurde, konnte der Einfluss der jeweiligen variierten Komponente bestimmt werden. Um die Existenz eines Maximums zu überprüfen wurde als erstes ein konstanter Coaktivator-Gehalt verwendet (gleiche Stoffmengen der Coaktivatoren = gleicher Gehalt an Doppelbindungen) und die Peroxid-Konzentration variiert (System 2). Dabei zeigte sich, dass TAIC nur geringe Mengen an Peroxid benötigt um hohe Vernetzungsgrade zu erreichen. Die Vulkanisate mit TAC weisen ein Plateau in der Vernetzungsdichte ab einer Konzentration von ca. 2 phr auf. Somit ist für die Vernetzung mit TAC ein minimaler Peroxid-Gehalt nötig um entsprechende Vernetzungsgrade zu erreichen. Das TMPTMA zeigt ein optimales Verhältnis von Peroxid zu Coaktivator auf. Für das monofunktionelle Peroxid DCP ergibt sich ein Verhältnis von 1:3,1 (P:C). Für das bifunktionelle Peroxid DHBP ist das Verhältnis 1:6,6 (P:C). Das bedeutet, dass aufgrund der höheren Radikalkonzentration beim Zerfall des DHBP mehr TMPTMA-Moleküle bei niedriger Peroxid-Konzentration von DHBP in das Netzwerk eingebaut werden können. Trotzdem weisen die Vernetzungsdichten mit DHBP bei Verwendung der Coaktivatoren TAC und TMPTMA kleinere Werte gegenüber der Vernetzung mit DCP auf. Vulkanisate mit TAIC zeigen den gleichen Vernetzungsgrad. Mit Hilfe des Systems 1 (konstanter Peroxid- und variabler Coaktivator-Gehalt) wurden folgende Vernetzungseffizienzen gefunden.

DCP-System:

TMPTMA > TAIC > TAC

DHBP-System:

TMPTMA > TAC > TAIC

Durch Gleichgewichtsquellungen wurden die Löslichkeiten der Coaktivatoren in der FKM-Polymermatrix ermittelt. Diese entsprechen den ermittelten Vernetzungseffizienzen. Die Löslichkeit nimmt von TAIC über TAC zu TMPTMA zu. Sie zeigen damit die umgekehrte Löslichkeit in dem unpolaren ENB-EPDM, der eine aufsteigende Löslichkeit von TMPTMA < TAIC < TAC aufweist. Der Vergleich der ermittelten δ -Parameter der Kautschuke bestätigt die höhere Polarität des FKM ($\delta = 20,4 \text{ MPa}^{1/2}$) gegenüber dem ENB-EPDM ($\delta = 16,8 \text{ MPa}^{1/2}$) und somit die erhaltenen Löslichkeiten.

Der Coaktivator-Typ und dessen Konzentration nehmen ebenfalls Einfluss auf die Kinetik der Vernetzungsreaktion. Mit Hilfe des Rheometers wurde nach DIN 53529 die Umsatzgeschwindigkeitskonstante sowie die benötigte Aktivierungsenergie bestimmt. Mit ansteigendem TAIC-Gehalt steigt die Aktivierungsenergie an. Bei gleichzeitiger Erhöhung des Peroxid-Gehaltes sinkt die Aktivierungsenergie. Der letztgenannte Effekt ist dabei stärker dominierend. Die Aktivierungsenergien der Vulkanisate mit TAC und TMPMTA weisen die höchsten E_A -Werte und die längsten t_{90} -Vulkanisationszeiten auf. Somit gibt die Aktivierungsenergie die Geschwindigkeit des Vulkanisationsprozesses und der Vernetzung wieder, die bei Verwendung von TAIC als Coaktivator am geringsten sind. Die Auswirkungen des Coaktivator-Typs können aber mittels der Verläufe und ermittelten Zeiten der Rheometerkurven erfasst werden. Dabei kann festgehalten werden, dass bei Einsatz des Coaktivator-Typs I (TMPTMA) ein Sinken der Scorch-Zeit mit höherem Gehalt beobachtet werden kann. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit ENB-EPDM erhöht sich gleichzeitig die t_{90} -Zeit der FKM-Mischungen mit TMPTMA. TAIC und TAC weisen gleiches Verhalten wie im ENB-EPDM auf. Mit zunehmendem Gehalt bleibt die Scorch-Zeit konstant bei geringem Ansteigen der t_{90} -Zeit. Die kürzesten t_{90} -Zeiten werden dabei von Mischungen mit TAIC bei geringem Peroxid-Gehalt erreicht. Je geringer dieser ist, desto länger wird die Scorch- und t_{90} -Zeit. Je größer der Gehalt an Typ I Coaktivator ist, desto geringer wird die Scorch-Zeit bei steigender t_{90} -Zeit.

Bei den erhaltenen Ergebnissen der Zugversuche zeigt sich, dass mit steigender Peroxid-Konzentration (System 2) die Reißdehnung sowie die Reißfestigkeit bei ansteigender Spannung bei 200 % Dehnung stark abnimmt. Dabei spiegeln die Spannungswerte die Vernetzungsdichten der Vulkanisate wider. Das Maximum im Verlauf der Vernetzungsdichten von TMPTMA kann hier in den höchsten Spannungen bei 200 % Dehnung wiedergefunden werden. Hingegen steigen beim variablen Coaktivator-Gehalt die Reißfestigkeit sowie die Spannungswerte mit zunehmender Coaktivator-Konzentration und konstantem Peroxid-Gehalt (System 1) an. Die Reißdehnung sinkt mit dem ansteigenden Vernetzungsgrad, bleibt aber auch bei hohen Vernetzungsdichten (hohen Coaktivator-Gehalten) auf einem guten Dehnungsniveau. Weiterhin konnte der „Füllstoffeffekt“ des TMPTMA im FKM wie im EPDM beobachtet werden. Bei Einsatz von höheren Konzentrationen an TMPTMA ist eine Verstärkung in den Drehmomentdifferenzen sowie in der Shore A-Härte und den Spannungen bei 200 % Dehnung zu verzeichnen. Ein Grund hierfür ist vermutlich die Ausbildung von Coaktivator-Domänen, die mit in das Netzwerk eingebaut werden und den entsprechenden Verstärkungseffekt aufgrund höherer Polymer-TMPTMA-Wechselwirkung (chemische Anbindung) verursachen. Die Mischungen mit kombinierten Coaktivatoren TAIC und TMPTMA zeigen ebenfalls den Verstärkungseffekt des

TMPTMA. Dies belegt, dass die Netzknoten in FKM mit TMPTMA Domänen bilden muss, die wie ein Füllstoff verstärkend wirken. Auf der anderen Seite zeigen diese Domänen im gemischten System aber auch ein Verhalten wie Fehlstellen in der Netzwerkstruktur, weshalb die Reißfestigkeiten sowie Reißdehnungen des gemischten Systems stark abnehmen.

Zusammenfassend konnte der Einfluss der Coaktivator-Typen auf die Netzwerkstruktur nachgewiesen werden. Durch Einsatz von Coaktivatoren ist der FKM-Kautschuk P757 auch erst vernetzbar. Vorteile der Coaktivatoren sind die verbesserten physikalischen Materialeigenschaften bei Einsatz geringer Mengen an Peroxid. TAIC benötigt im Vergleich zu den anderen Coaktivatoren nur geringe Mengen Peroxid zur Aktivierung der Vernetzungsreaktion. Die Vulkanisate mit TAIC weisen die höchsten Vernetzungsdichten bei einer guten thermischen Stabilität, die durch Temperversuche bestätigt werden konnte, im Vergleich zu TAC und TMPTMA auf. Auch können durch geringe Mengen an TAIC gute DVR-Werte erzielt werden.

6.6.1. Ausblick FKM

Im Gegensatz zum EPDM, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist die peroxidische Vernetzung von FKM nur mit Coaktivatoren möglich. Die besten Ergebnisse erzielte der Einsatz von TAIC. Weitere Coaktivator-Typen könnten im Vergleich ergänzend getestet werden. Darüber hinaus könnten Verschnitte von Coaktivatoren in unterschiedlichen Konzentrationen systematisch auf das Vernetzungsverhalten sowie die Ausbildung von bestimmten Netzwerkmorphologien und deren Einfluss auf das physikalische Eigenschaftsbild untersucht werden. In diesem Zusammenhang könnten die Löslichkeiten durch Entmischungsversuche von Coaktivatoren näher erforscht werden. Außerdem könnte der hier verfolgte Ansatz unterschiedlicher CSM-Komponenten in verschiedenen FKM-Typen ausgeweitet werden. Dazu müsste die Vernetzungsdichte und -Effizienz in Abhängigkeit der Coaktivator-Typen und FKM-Typen mit unterschiedlichen CSM ermittelt werden. Durch folgende Alterungsuntersuchungen wären Aussagen über den Einfluss der unterschiedlich ausgebildeten Netzwerkstrukturen möglich. Über weitere mechanisch-dynamische Messmethoden könnte der Einfluss der Domänen, die sich wie Füllstoffe verhalten können, in Hinblick auf die Ermüdung und Rissbildung und folglich der Einfluss auf die Lebensdauer untersucht werden.

Im Interesse aktueller Forschung steht weiterhin die Untersuchung der Ausbildung von Coaktivator-Netzwerken und deren Domänen. Diese könnten mittels der Model-Compound Vulcanization durch Einsatz niedermolekularer Substanzen als reaktive Polymereinheit des FKM näher untersucht werden um den Vernetzungsmechanismus dahingehend zu erweitern. Bisher gibt es nur wenig Untersuchungen im Bereich der Fluorkautschuke. Erfahrungen aus der MCV-Studie von EPDM in dieser Arbeit könnten übertragen werden.

7. Literaturverzeichnis

- [1] F. Röthemeyer und F. Sommer, *Kautschuk Technologie*, 3. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2013. doi: 10.3139/9783446437609.
- [2] M. D. Lechner, K. Gehrke, und E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 4. Auflage. Basel: Birkhäuser Verlag, 2010. doi: 10.1007/978-3-7643-8891-1.
- [3] K. Berghus u. a., *Handbuch für die Gummi-Industrie*, 2. Ausgabe. Leverkusen: Bayer AG, 1991.
- [4] C. Goodyear, „Goodyear’s Verfahren zur Fabrication von Gegenständen aus Kautschuk und Gutta-percha.“, *Polytechnisches Journal*, Bd. 139, Nr. XC, S. 376–390, 1856.
- [5] U. Eisele, *Introduction to Polymer Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1990.
- [6] D. W. Van Krevelen und K. Te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4. Auflage. Amsterdam: Elsevier B. V., 2009. doi: 10.1016/B978-0-08-054819-7.X0001-5.
- [7] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*. New York: Springer New York, 2007. doi: 10.1007/978-0-387-69002-5.
- [8] W. Hofmann und H. Gupta, *Handbuch der Kautschuktechnologie - Elastomerrohstoffe*, Band 1. Ratingen: Dr. Gupta Verlag, 2009.
- [9] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, und T. Hirth, *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*, 8. Auflage. Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-16173-5.
- [10] G. Natta, „Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963“, *Angewandte Chemie*, Bd. 76, Nr. 13, S. 553–566, Juli 1964, doi: 10.1002/ange.19640761303.
- [11] K. Ziegler, „Folgen und Werdegang einer Erfindung Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963“, *Angewandte Chemie*, Bd. 76, Nr. 13, S. 545–553, Juli 1964, doi: 10.1002/ange.19640761302.
- [12] F. P. Baldwin und G. VerStrate, „Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 45, Nr. 3, S. 709–881, Mai 1972, doi: 10.5254/1.3544730.
- [13] M. Galimberti, G. Baruzzi, I. Camurati, O. Fusco, F. Piemontesi, und M. Vianello, „Die Bedeutung der metallorganischen Katalysatoren für die kommerzielle Entwicklung von EP(D)M“, *GAK*, Bd. 51, Nr. 7, S. 570–578, 1998.

- [14] M. W. Aarts und L. Fanichet, „Polyolefin Elastomers made with Constrained Geometry Catalysts (CGCT) for the Rubber Industry“, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe : KGK* ;, Bd. 48, Nr. 7–8, S. 497–502, 1995.
- [15] M. van Duin, M. Dees, und H. G. Dikland, „Advantages of EPDM rubber products with a third monomer. Part I: Improved peroxide curing efficiency in window gasket applications“, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe : KGK* ;, Bd. 61, Nr. 5, S. 233–243, 2008.
- [16] M. Dees, H. G. Dikland, M. van Duin, und C. Twigg, *Keltan ACE High-VNB Products for Peroxide Cure Applications*. Utrecht: VKRT Meeting, 2009.
- [17] M. C. Baier, M. A. Zuideveld, und S. Mecking, „Post-Metallocene in der industriellen Polyolefinproduktion“, *Angewandte Chemie*, Bd. 126, Nr. 37, S. 9878–9902, Sep. 2014, doi: 10.1002/ange.201400799.
- [18] G. van Doremaele, M. van Duin, M. Valla, und A. Berthoud, „On the Development of Titanium κ 1-Amidinate Complexes, Commercialized as Keltan ACE™ Technology, Enabling the Production of an Unprecedented Large Variety of EPDM Polymer Structures“, *J Polym Sci A Polym Chem*, Bd. 55, Nr. 18, S. 2877–2891, 2017, doi: 10.1002/pola.28634.
- [19] G. VerStrate, „Ethylen-Propylen-Elastomers in Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.“, Vol. 6., H. Mark und C. Overberger, Hrsg., New York: Wiley & Sons, 1998.
- [20] M. van Duin und H. G. Dikland, „Effect of Third Monomer Type and Content on Peroxide Crosslinking Efficiency of EPDM“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 76, Nr. 1, S. 132–144, März 2003, doi: 10.5254/1.3547729.
- [21] F. P. Baldwin, P. Borzel, C. A. Cohen, H. S. Makowski, und J. F. Van de Castle, „The Influence of Residual Olefin Structure on EPDM Vulcanization“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 43, Nr. 3, S. 522–548, Mai 1970, doi: 10.5254/1.3547272.
- [22] R. C. Keller, „Peroxide Curing of Ethylene-Propylene Elastomers.“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 61, Nr. 2, S. 238–254, 1988. doi: 10.5254/1.3536185.
- [23] H. G. Dikland, „Influence of Chemical Composition and Molecular Structure of EPDM on Peroxide Crosslinking Efficiency“, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe : KGK* ;, Bd. 49, Nr. 6, S. 413–417, 1996.
- [24] P. R. Dluzneski, „Peroxide Vulcanization of Elastomers“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 74, Nr. 3, S. 451–492, Juli 2001, doi: 10.5254/1.3547647.
- [25] A. L. Moore, *Fluoro[1] A. L. Moore, Fluoroelastomers handbook : the definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: William Andrew;, 2006. *elastomers handbook : the definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: William Andrew;, 2006.

- [26] J. C. Montermoso, „Fluorine-Containing Elastomers“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 34, Nr. 5, S. 1521–1552, Nov. 1961, doi: 10.5254/1.3540290.
- [27] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15 Ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1999.
- [28] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. in Baker lectures 1948. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953. [Online]. Verfügbar unter: <https://books.google.de/books?id=CQ0EbEkT5R0C>
- [29] C. Wrana, *Polymerphysik*, 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2014. doi: 10.1007/978-3-642-45076-1.
- [30] J. Jin, J. W. M. Noordermeer, W. K. Dierkes, und A. Blume, „The Effect of Silanization Temperature and Time on the Marching Modulus of Silica-Filled Tire Tread Compounds“, *Polymers (Basel)*, Bd. 12, Nr. 1, 2020, doi: 10.3390/polym12010209.
- [31] L. D. Loan, „Mechanism of Peroxide Vulcanization of Elastomers“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 40, Nr. 1, S. 149–176, 1967, doi: 10.5254/1.3539040.
- [32] M. Akiba und A. S. Hashim, „Vulcanization and crosslinking in elastomers“, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, Bd. 22, Nr. 3, S. 475–521, 1997, doi: 10.1016/S0079-6700(96)00015-9.
- [33] J. Ja', J. Kružela'k, K. Kružela, K. Kružela'k, R. S. ' Ykora, und I. Hudec, „VULCANIZATION OF RUBBER COMPOUNDS WITH PEROXIDE CURING SYSTEMS“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 90, Nr. 1, S. 60–88, 2017, doi: 10.5254/rct.16.83758.
- [34] AkzoNobel Polymer Chemicals BV, „Mechanism of thermal decomposition of Perkadox®BC“, Datenblatt, 2016.
- [35] AkzoNobel Polymer Chemicals BV, „Mechanism of thermal decomposition of Trigonox®101“, Datenblatt, 2016.
- [36] AkzoNobel Polymer Chemicals BV, „High pressure decomposition studies of Trigonox®301“, Datenblatt, 2016.
- [37] W. Scheele, „Kinetic Studies of the Vulcanization of Natural and Synthetic Rubbers“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 34, Nr. 5, S. 1306–1401, Nov. 1961, doi: 10.5254/1.3540285.
- [38] J. Brandrup, E. H. Immergut, und E. A. Grulke, *Polymer Handbook. Fourth Edition*, 4. Auflage. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

- [39] G. L. M. Vroomen, G. Visser, und J. Gehring, „Electron beam curing of EPDM“, *Rubber World; (United States)*, Bd. 205:2, S. 23–32, 1991.
- [40] L. D. Loan, „Crosslinking efficiencies of dicumyl peroxide in unsaturated synthetic rubbers“, *J Appl Polym Sci*, Bd. 7, Nr. 6, S. 2259–2268, 1963, doi: 10.1002/app.1963.070070624.
- [41] L. González, A. Rodríguez, A. Marcos, und C. Chamorro, „Crosslink Reaction Mechanisms of Diene Rubber with Dicumyl Peroxide“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 69, Nr. 2, S. 203–214, Mai 1996, doi: 10.5254/1.3538365.
- [42] T. Yamazaki und T. Seguchi, „Electron spin resonance study on chemical-crosslinking reaction mechanisms of polyethylene using a chemical agent. VI. Effect of α -methyl styrene dimer“, *J Polym Sci A Polym Chem*, Bd. 39, Nr. 13, S. 2151–2156, 2001, doi: 10.1002/pola.1191.
- [43] L. D. Loan, „Peroxide crosslinking of ethylene–propylene rubber“, *J Polym Sci A*, Bd. 2, Nr. 7, S. 3053–3066, 1964, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020704>.
- [44] M. Duin, R. Orza, R. Peters, und V. Checkik, „Mechanism of Peroxide Crosslinking of EPDM Rubber“, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe : KGK ;*, Bd. 62, S. 458, 2009.
- [45] R. Peters *u. a.*, „Low-molecular-weight model study of peroxide cross-linking of ethylene–propylene–diene rubber using gas chromatography and mass spectrometry: II. Addition and combination reactions“, *J Chromatogr A*, Bd. 1201, Nr. 2, S. 151–160, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.067>.
- [46] R. A. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. van Duin, und M. A. J. Michels, „Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS 13C NMR Spectroscopy“, *Macromolecules*, Bd. 42, Nr. 22, S. 8914–8924, Nov. 2009, doi: 10.1021/ma9016482.
- [47] M. Dees, M. van Duin, C. Twigg, und H. G. Dikland, „High/very high molecular weight EPDM with 5-vinyl-2-norbornene as third monomer“, *Rubber World; (United States)*, Bd. 240, Nr. 5, S. 13–24, 2009.
- [48] K. Fujimoto und K. Wataya, „The study of polymers by high-temperature ATR spectroscopy“, *J Appl Polym Sci*, Bd. 13, Nr. 12, S. 2513–2526, 1969, doi: <https://doi.org/10.1002/app.1969.070131201>.
- [49] G. Kojima und H. Wachi, „Vulcanization of a Fluoroelastomer Derived from Tetrafluoroethylene and Propylene“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 51, Nr. 5, S. 940–947, Nov. 1978, doi: 10.5254/1.3535779.
- [50] D. Apotheker und P. J. Krusic, „US Patent 4,035,565“, 1977

- [51] D. Apotheker, J. B. Finlay, P. J. Krusic, und A. L. Logothetis, „CURING OF FLUORO-ELASTOMERS BY PEROXIDES.“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 55, Nr. 4, S. 1004–1018, Sep. 1982, doi: 10.5254/1.3535910.
- [52] A. L. Logothetis, „Chemistry of fluorocarbon elastomers“, *Prog Polym Sci*, Bd. 14, Nr. 2, S. 251–296, 1989, doi: [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(89\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90003-8).
- [53] H. G. Dikland, „Coagents in peroxide vulcanisations of EP(D)M rubber“, Dissertation: University of Twente, Enschede, Niederlande, 1992.
- [54] S. K. Henning und R. Costin, „Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents“, *Rubber World; (United States)*, Bd. 233, S. 28–35, 2006.
- [55] P. O. Tawney, W. J. Wensch, S. Van Der Burg, und D. I. Relyea, „Vulcanization with maleimides“, *J Appl Polym Sci*, Bd. 8, Nr. 5, S. 2281–2298, 1964, doi: <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080524>.
- [56] S. K. Henning und R. Costin, „Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxide and Coagents I: Coagent Structure - Property Relationships“, *167th Technical Meeting of Rubber Division, ACS, San Antonio*, S. 1–18, 2005.
- [57] J. C. García-Quesada und M. Gilbert, „Peroxide crosslinking of unplasticized poly(vinyl chloride)“, *J Appl Polym Sci*, Bd. 77, Nr. 12, S. 2657–2666, 2000, doi: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000919\)77:12%3C2657::AID-APP130%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000919)77:12%3C2657::AID-APP130%3E3.0.CO;2-G).
- [58] J. Class, *Rubber World; (United States)*, Bd. 220, Nr. 5, 1999.
- [59] S. K. Henning, „Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents III: Blending Coagents to Optimize Processing, Vulcanization and the Physical Properties of Rubber Compounds“, *176th Fall Technical Meeting, ACS, Pittsburgh*, S. 1–18, 2009.
- [60] R. R. Babu, N. K. Singha, und K. Naskar, „Dynamically vulcanized blends of polypropylene and ethylene octene copolymer: Influence of various coagents on thermal and rheological characteristics“, *J Appl Polym Sci*, Bd. 117, Nr. 3, S. 1578–1590, 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/app.32023>.
- [61] R. R. Babu, N. K. Singha, und K. Naskar, „Dynamically vulcanized blends of polypropylene and ethylene octene copolymer: Influence of various coagents on mechanical and morphological characteristics“, *J Appl Polym Sci*, Bd. 113, Nr. 5, S. 3207–3221, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/app.30000>.
- [62] S. K. Henning, „The Use of Coagents in the Radical Cure of Elastomers“, *Proceedings of the 56th IWCS, Lake Buena Vista*, S. 587–593, 2007.

- [63] S. J. Oh und J. L. Koenig, „Studies of Peroxide Curing of cis-1,4-Polyisoprene/Diallyl Phthalate Blends by Spectroscopic Techniques“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 72, Nr. 2, S. 334–342, Mai 1999, doi: 10.5254/1.3538805.
- [64] F. R. de Risi und J. W. M. Noordermeer, „Effect of Methacrylate Co-Agents on Peroxide Cured PP/EPDM Thermoplastic Vulcanizates“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 80, Nr. 1, S. 83–99, März 2007, doi: 10.5254/1.3548170.
- [65] Z. H. Murgić, J. Jelenčić, und L. Murgić, „The mechanism of triallylcyanurate as a co-agent in EPDM peroxide vulcanization“, *Polym Eng Sci*, Bd. 38, Nr. 4, S. 689–692, 1998, doi: <https://doi.org/10.1002/pen.10233>.
- [66] P. Laurenson, E. Fanton, G. Roche, und J. Lemaire, „Etude en phase polymere de la reticulation chimique du polyethylene basse densite“, *Eur Polym J*, Bd. 17, Nr. 9, S. 989–997, 1981, doi: [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(81\)90226-3](https://doi.org/10.1016/0014-3057(81)90226-3).
- [67] H. G. Dikland, R. J. M. Hulskotte, L. van der Does, und A. Bantjes, „Interactions of various liquids with EPDM peroxide vulcanizates cured in the presence of coagents“, *Polymer Bulletin*, Bd. 30, Nr. 4, S. 477–480, 1993, doi: 10.1007/BF00338483.
- [68] T. M. M. T. K. Akira Matsumoto Hiroyuki Inoue und H. Saito, „Comparison of Gelation in the Free-Radical Polymerization of Triallyl Isocyanurate and its Isomer Triallyl Cyanurate“, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, Bd. 26, Nr. 9, S. 1279–1289, 1989, doi: 10.1080/00222338908052048.
- [69] A. Matsumoto *u. a.*, „Further discussion of steric effect on the radical polymerization of triallyl isocyanurate as compared with its isomer triallyl cyanurate: polymerization and copolymerization of corresponding trimethyllyl compounds“, *Eur Polym J*, Bd. 35, Nr. 2, S. 195–199, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00131-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00131-1).
- [70] A. Matsumoto *u. a.*, „Difference in temperature effect on the polymerizations between triallyl isocyanurate and its isomer triallyl cyanurate“, *Eur Polym J*, Bd. 36, Nr. 4, S. 673–677, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00129-9](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00129-9).
- [71] A. Matsumoto *u. a.*, „Further Discussion on Correlation between Brittleness and Inhomogeneous Network Structure of Cross-Linked Resins Originating in Specific Polymerization Behavior of Triallyl Isocyanurate“, *Macromolecules*, Bd. 41, Nr. 21, S. 7938–7945, Nov. 2008, doi: 10.1021/ma800974s.
- [72] H. G. Dikland, T. Ruardy, L. van der Does, und A. Bantjes, „New Coagents in Peroxide Vulcanization of EPM“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 66, Nr. 5, S. 693–711, Nov. 1993, doi: 10.5254/1.3538338.
- [73] M. M. Alvarez Grima, „Novel Co-Agents For Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers“, Dissertation: University of Twente, Enschede, Niederlande, 2007.

- [74] K. H. Meyer und W. Hohenemser, „Contribution à l'étude de la réaction de vulcanisation“, *Helv Chim Acta*, Bd. 18, Nr. 1, S. 1061–1066, 1935, doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.193501801150>.
- [75] P. J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. van Duin, und W. J. McGill, „Thiuram- and Dithiocarbamate-Accelerated Sulfur Vulcanization from the Chemist's Perspective; Methods, Materials and Mechanisms Reviewed“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 70, Nr. 3, S. 368–429, Juli 1997, doi: 10.5254/1.3538436.
- [76] P. Versloot, J. G. Haasnoot, P. J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. van Duin, und J. Put, „Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins, Part V: Double Bond Isomerization during Accelerated Sulfur Vulcanization as Studied by Model Olefins“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 70, Nr. 1, S. 106–119, März 1997, doi: 10.5254/1.3538411.
- [77] F. K. Lautenschlaeger, „Model Compound Vulcanization—Part I. Basic Studies“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 52, Nr. 2, S. 213–231, Mai 1979, doi: 10.5254/1.3535213.
- [78] F. K. Lautenschlaeger und P. Zeeman, „Model Compound Vulcanization—Part II. Comparison of Accelerators“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 52, Nr. 5, S. 1030–1043, Nov. 1979, doi: 10.5254/1.3535251.
- [79] G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta, und B. van Baarle, „Zinc Loaded Clay as Activator in Sulfur Vulcanization: A New Route for Zinc Oxide Reduction in Rubber Compounds“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 77, Nr. 2, S. 336–355, Mai 2004, doi: 10.5254/1.3547827.
- [80] P. J. Nieuwenhuizen, J. G. Haasnoot, und J. Reedijk, „Model-Compound Vulcanization - An Established Technique for the Next Century“, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe : KGK* ;, Bd. 53, Nr. 3, S. 144–152, 2000.
- [81] E. M. Dannenberg, M. E. Jordan, und H. M. Cole, „Peroxide crosslinked carbon black polyethylene compositions“, *Journal of Polymer Science*, Bd. 31, Nr. 122, S. 127–153, 1958, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1203112215>.
- [82] J. A. Cornell, A. J. Winters, und L. Halterman Jr., „Mechanism of Rubber Coagent Peroxide Cure System“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 43, Nr. 3, S. 613–623, Mai 1970, doi: 10.5254/1.3547277.
- [83] R. Fujio, M. Kitayama, N. Kataoka, und S. Anzai, „Effects of Sulfur on the Peroxide Cure of EPDM and Divinylbenzene Compounds“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 52, Nr. 1, S. 74–83, März 1979, doi: 10.5254/1.3535209.
- [84] A. J. Zielinska, „Cross-Linking and Modification of Saturated Elastomers Using Functionalized Azides“, Dissertation: University of Twente, Enschede, Niederlande, 2011.

- [85] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, 1. Aufl. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. doi: 10.1007/978-3-642-80305-5.
- [86] M. Santoso, Y. Navarro Torrejón, U. Giese, und R. H. Schuster, „Untersuchung thermischer und oxidativer Alterungsprozesse“, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe : KGK* ;, Bd. 61, Nr. 6, S. 306–311, 2008.
- [87] J. L. Bolland, „Kinetics of olefin oxidation“, *Q. Rev. Chem. Soc.*, Bd. 3, Nr. 1, S. 1–21, 1949, doi: 10.1039/QR9490300001.
- [88] L. Bateman, „Olefin oxidation“, *Q. Rev. Chem. Soc.*, Bd. 8, Nr. 2, S. 147–167, 1954, doi: 10.1039/QR9540800147.
- [89] W. L. Hawkins, „Mechanisms contributing to the autoxidation of hydrocarbon polymers“, *Polym Eng Sci*, Bd. 5, Nr. 3, S. 196–199, 1965, doi: <https://doi.org/10.1002/pen.760050319>.
- [90] J. C. Ambelang, R. H. Kline, O. M. Lorenz, C. R. Parks, C. Wadelin, und J. R. Shelton, „Antioxidants and Antiozonants for General Purpose Elastomers“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 36, Nr. 5, S. 1497–1541, Nov. 1963, doi: 10.5254/1.3539652.
- [91] N. M. Huntink, R. N. Datta, und J. W. M. Noordermeer, „Addressing Durability of Rubber Compounds“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 77, Nr. 3, S. 476–511, Juli 2004, doi: 10.5254/1.3547833.
- [92] G. A. Russell, „Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Alkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals1“, *J Am Chem Soc*, Bd. 79, Nr. 14, S. 3871–3877, Juli 1957, doi: 10.1021/ja01571a068.
- [93] L. Zlatkevich, *Luminescence Techniques in Solid-State Polymer Research*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1989.
- [94] K. Nakayama, T. Watanabe, Y. Ohtake, und M. Furukawa, „Influence of residual peroxide on the degradation of peroxide-crosslinked ethylene–propylene–diene rubber“, *J Appl Polym Sci*, Bd. 108, Nr. 4, S. 2578–2586, 2008, doi: <https://doi.org/10.1002/app.27894>.
- [95] S. Klotz, „Charakterisierung der Alterungsstabilität peroxidisch vernetzter Elastomere“, Dissertation: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität, Hannover, Deutschland, 2015.
- [96] Y. Aoyagi, „Aging processes of sealing materials“, Dissertation: Gottfried-Wilhelm-Leibniz Universität, Hannover, Deutschland, 2018.
- [97] E. A. Snijders, A. Boersma, B. van Baarle, und J. Noordermeer, „Effect of third monomer type and content on the UV stability of EPDM“, *Polym Degrad Stab*, Bd. 89, Nr. 2, S. 200–207, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.003>.

- [98] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, und J. Lacoste, „Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation“, *Polym Degrad Stab*, Bd. 60, Nr. 2, S. 321–331, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00087-6).
- [99] DIN e. V., „DIN 53529-1:1983-03: Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Vulkanometrie“.
- [100] DIN e. V., „DIN 53529-2:1983-03: Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Vulkanometrie, Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes und reaktionskinetische Auswertung von Vernetzungsisothermen“.
- [101] W. Kuhn, „NMR-Mikroskopie - Grundlagen Grenzen und Anwendungsmöglichkeiten“, *Angewandte Chemie*, Bd. 102, Nr. 1, S. 1–118, 1990.
- [102] W. Kuhn, P. Barth, S. Hafner, G. Simon, und H. Schneider, „Material Properties Imaging of Cross-Linked Polymers by NMR“, *Macromolecules*, Bd. 27, Nr. 20, S. 5773–5779, Sep. 1994, doi: [10.1021/ma00098a035](https://doi.org/10.1021/ma00098a035).
- [103] V. M. Litvinov und M. van Duin, „Real-Time ¹H NMR Relaxation Study of EPDM Vulcanization“, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe: KGK*, Bd. 55, Nr. 9, S. 460–463, 2002.
- [104] H.-M. Issel, „Thermodynamische und rheologische Steuerung der Materialeigenschaften von Elastomersystemen durch trans-Poly(octylen)“, Dissertation: Gottfried-Wilhelm-Leibniz Universität, Hannover, Deutschland, 1993.
- [105] G.-Y. Li und J. L. Koenig, „A Review of Rubber Oxidation“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 78, Nr. 3, S. 355–390, Juli 2005, doi: [10.5254/1.3547889](https://doi.org/10.5254/1.3547889).
- [106] M. Hesse, H. Meier, und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2005.
- [107] K. Camman, *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*, 1. Aufl. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2001.
- [108] M. A. Santoso, „Qualitative und Quantitative Untersuchungen zur thermisch-oxidativen Alterung von Kautschuken mittels Chemilumineszenz“, Dissertation: Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität, Hannover, Deutschland, 2011.
- [109] M. Santoso, U. Giese, und R. H. Schuster, „Investigations on Initial Stage of Aging of Tire Rubbers by Chemiluminescence Spectroscopy“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 80, Nr. 5, S. 762–776, Nov. 2007, doi: [10.5254/1.3539415](https://doi.org/10.5254/1.3539415).
- [110] V. Peterseim, „Quantitative Betrachtung der Verträglichkeit von Kautschuken und Untersuchung zur Rußdistribution und -dispersion“, Dissertation: Gottfried-Wilhelm-Leibniz Universität, Hannover, Deutschland, 1995.

- [111] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*, 2. Aufl. London, New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- [112] O. Güven, *Crosslinking and Scission in Polymers*. Dordrecht/ Boston / London: Springer Science, Kluwer Academic Publisher, 1990. doi: 10.1007/978-94-009-1924-2.
- [113] TCI Deutschland GmbH, „Sicherheitsdatenblatt 4-Methylheptan“, 2017. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.tcichemicals.com/de/de/>

8. Anhang

8.1. EPDM

Zu Kap. 4.2 VNB-EPDM:

Tab. 47: Gegensätzliche Konzentrationsreihe des VNB-EPDM-DCP-Systems.

| System Peroxid/Coaktivator | 1/10 | 2/8 | 4/6 | 6/4 | 8/2 | 10/1 |
|---|-------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| n (DCP, rein) / mmol | 1,7 | 3,5 | 7,0 | 10,4 | 13,9 | 17,4 |
| Anteile (DCP, 99 %) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 18,8 | 15,1 | 11,3 | 7,5 | 3,8 | 1,9 |
| Anteile (TA(IC) / phr | 10,10 | 8,08 | 6,06 | 4,04 | 2,02 | 1,01 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 13,9 | 11,1 | 8,3 | 5,5 | 2,8 | 1,4 |
| Anteile (TMPTMA, 90 %) / phr | 11,11 | 8,88 | 6,66 | 4,44 | 2,22 | 1,11 |
| m (HT, geträgert) / g | 6,72 | 5,38 | 4,04 | 2,70 | 1,35 | 0,67 |
| Anteile (HT, geträgert) / phr | 14,32 | 11,45 | 8,61 | 5,74 | 2,87 | 1,42 |

Tab. 48: Parallele Konzentrationsreihe des VNB-EPDM-DCP-Systems.

| System Peroxid/Coaktivator | 1/1 | 2/2 | 4/4 | 6/6 | 8/8 | 10/10 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| n (DCP, rein) / mmol | 1,7 | 3,5 | 7,0 | 10,4 | 13,9 | 17,4 |
| Anteile (DCP, 99 %) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 1,9 | 3,8 | 7,5 | 11,3 | 15,1 | 18,8 |
| Anteile (TA(IC) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 1,4 | 2,8 | 5,5 | 8,3 | 11,1 | 13,9 |
| Anteile (TMPTMA, 90 %) / phr | 11,11 | 8,88 | 6,66 | 4,44 | 2,22 | 1,11 |
| m (HT, geträgert) / g | 0,67 | 1,35 | 2,70 | 4,04 | 5,38 | 6,72 |
| Anteile (HT) / phr | 1,42 | 2,87 | 5,74 | 8,61 | 11,45 | 14,32 |

Tab. 49: Gegensätzliche Konzentrationsreihe des VNB-EPDM-DHBP-Systems.

| System Peroxid/Coaktivator | 1/10 | 2/8 | 4/6 | 6/4 | 8/2 | 10/1 |
|--|-------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| n (DHBP, rein) / mmol | 1,6 | 3,2 | 6,5 | 9,7 | 13,0 | 16,2 |
| Anteile (DHBP, 92 %) / phr | 1,08 | 2,17 | 4,35 | 6,52 | 8,70 | 10,87 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 18,8 | 15,1 | 11,3 | 7,5 | 3,8 | 1,9 |
| Anteile (TA(I)C) / phr | 10,10 | 8,08 | 6,06 | 4,04 | 2,02 | 1,01 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 13,9 | 11,1 | 8,3 | 5,5 | 2,8 | 1,4 |
| Anteile (TMPTMA, 90 %) / phr | 11,11 | 8,88 | 6,66 | 4,44 | 2,22 | 1,11 |
| m (HT, geträgert) / g | 6,72 | 5,38 | 4,04 | 2,70 | 1,35 | 0,67 |
| Anteile (HT) / phr | 14,32 | 11,45 | 8,61 | 5,74 | 2,87 | 1,42 |

Tab. 50: Parallele Konzentrationsreihe des VNB-EPDM-DHBP-Systems.

| System Peroxid/Coaktivator | 1/1 | 2/2 | 4/4 | 6/6 | 8/8 | 10/10 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| n (DHBP, rein) / mmol | 1,6 | 3,2 | 6,5 | 9,7 | 13,0 | 16,2 |
| Anteile (DHBP, 92 %) / phr | 1,08 | 2,17 | 4,35 | 6,52 | 8,70 | 10,87 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 1,9 | 3,8 | 7,5 | 11,3 | 15,1 | 18,8 |
| Anteile (TA(I)C) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 1,4 | 2,8 | 5,5 | 8,3 | 11,1 | 13,9 |
| Anteile (TMPTMA, 90 %) / phr | 11,11 | 8,88 | 6,66 | 4,44 | 2,22 | 1,11 |
| m (HT, geträgert) / g | 0,67 | 1,35 | 2,70 | 4,04 | 5,38 | 6,72 |
| Anteile (HT) / phr | 1,42 | 2,87 | 5,74 | 8,61 | 11,45 | 14,32 |

Tab. 51: Konzentrationsreihe des VNB-EPDM-Systems in Abhängigkeit des Peroxid-Typs: DCP, DHBP und TTTP. Zur Verhinderung der Blasenbildung wurde 5 phr Silitin N85 dem TTTP-System hinzugesetzt.

| System | 0,5 phr | 1 phr | 2 phr | 4 phr | 6 phr | 8 phr | 10 phr |
|---------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| n (DCP, rein) / mmol | 0,7 | 1,7 | 3,5 | 7,0 | 10,4 | -- | -- |
| n (TTTP, rein) / mmol | -- | 1,7 | 3,5 | 7,0 | 10,4 | 13,9 | 17,4 |
| n (DHBP, rein) / mmol | -- | 1,6 | 3,2 | 6,5 | 9,7 | 13,0 | 16,2 |

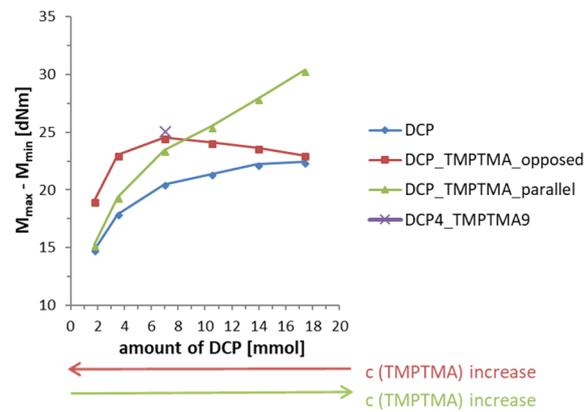


Abb. 129: Drehmomentdifferenzen des VNB-EPDM-TMPTMA-Systems.

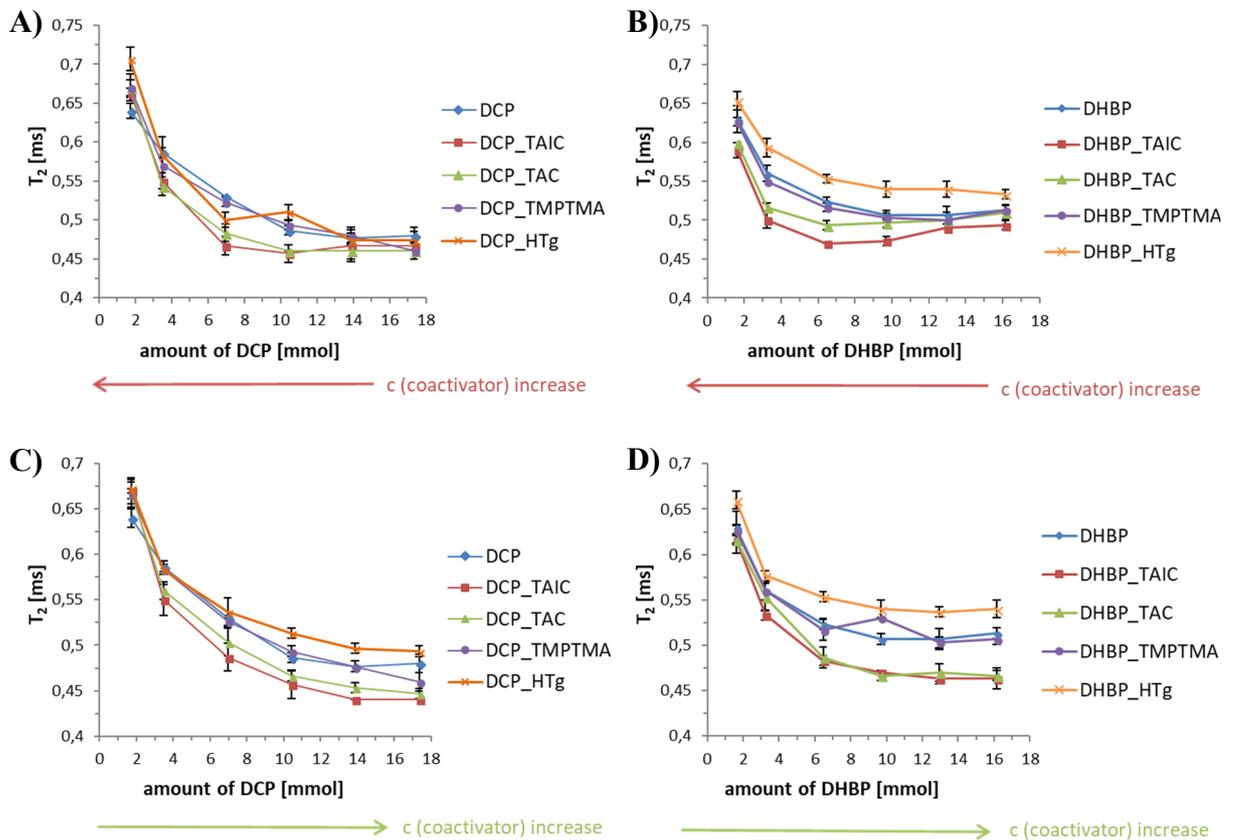


Abb. 130: T₂-Relaxationszeiten des VNB-EPDM-Systems von der gegensätzlichen Konzentrationsreihe mit DCP (A) und DHBP (B) sowie von der parallelen Konzentrationsreihe mit DCP (C) und DHBP (D).

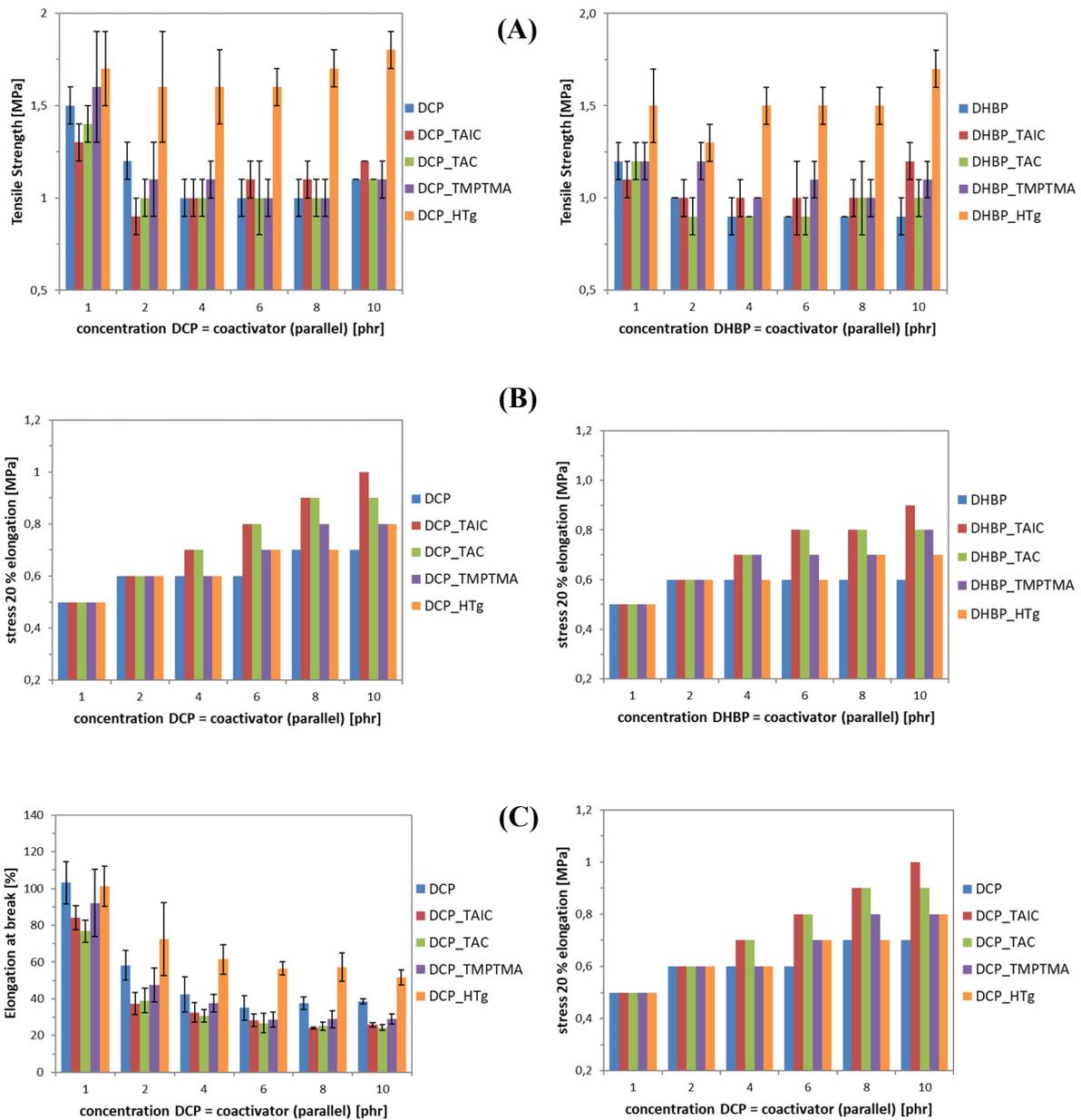


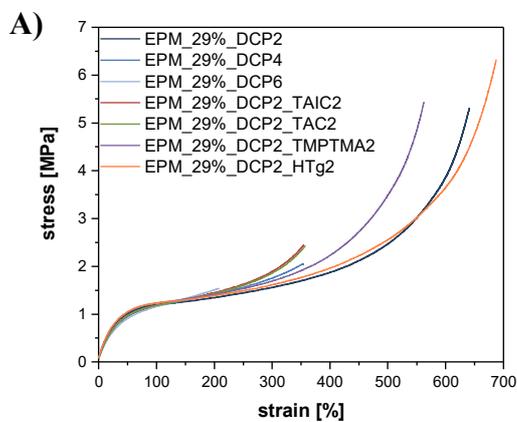
Abb. 131: Ergebnisse des Zugversuches für die parallele Konzentrationsreihe des VNB-EPDM-Systems in Abhängigkeit vom Peroxid-Typ DCP und DHBP: A) Reißfestigkeit, B) Spannung bei 20 % Dehnung und C) Reißdehnung.

Tab. 52: Gegensätzliche Konzentrationsreihe des ENB-EPDM-DCP-Systems mit angeglicherer Stoffmenge.

| System Peroxid/Coaktivator | 1/10 | 2/8 | 4/6 | 6/4 | 8/2 | 10/1 |
|---|-------|-------|------|------|------|-------|
| n (DCP, rein) / mmol | 1,7 | 3,5 | 7,0 | 10,4 | 13,9 | 17,4 |
| Anteile (DCP, 99 %) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,05 | 6,07 | 8,07 | 10,09 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 18,8 | 15,1 | 11,3 | 7,5 | 3,8 | 1,9 |
| Anteile (TA(D)C) / phr | 10,10 | 8,08 | 6,06 | 4,04 | 2,02 | 1,01 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 18,8 | 15,1 | 11,3 | 7,5 | 3,8 | 1,9 |
| Anteile (TMPTMA, 90 %) / phr | 15,07 | 12,05 | 9,06 | 6,04 | 3,02 | 1,49 |
| m (HT, geträgert) / g | 6,72 | 5,38 | 4,04 | 2,70 | 1,35 | 0,67 |
| Anteile (HT, geträgert) / phr | 14,32 | 11,45 | 8,61 | 5,74 | 2,87 | 1,42 |

Zu Kap. 4.3 EPM:

EPM mit 29 % PP-Gehalt



EPM mit 44 % PP-Gehalt

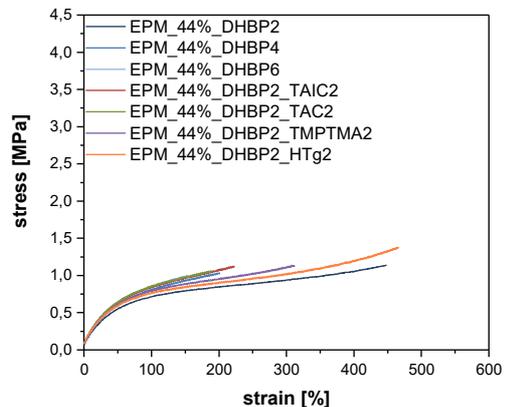
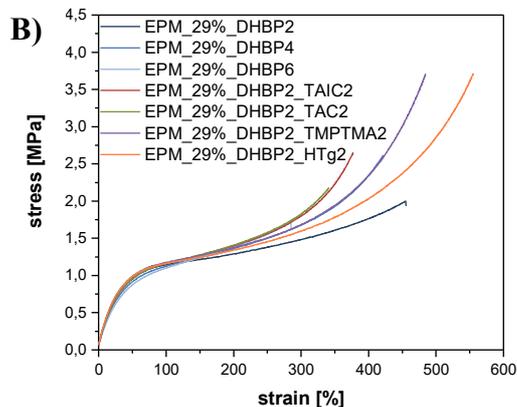
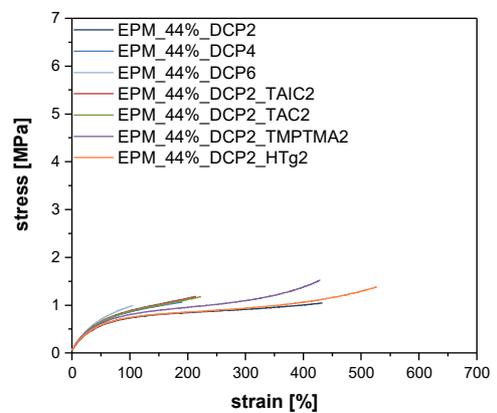


Abb. 132: Zug-Dehnungskurven des EPM vernetzt mit DCP (A) und DHBP (B) in Abhängigkeit des PP-Gehaltes.

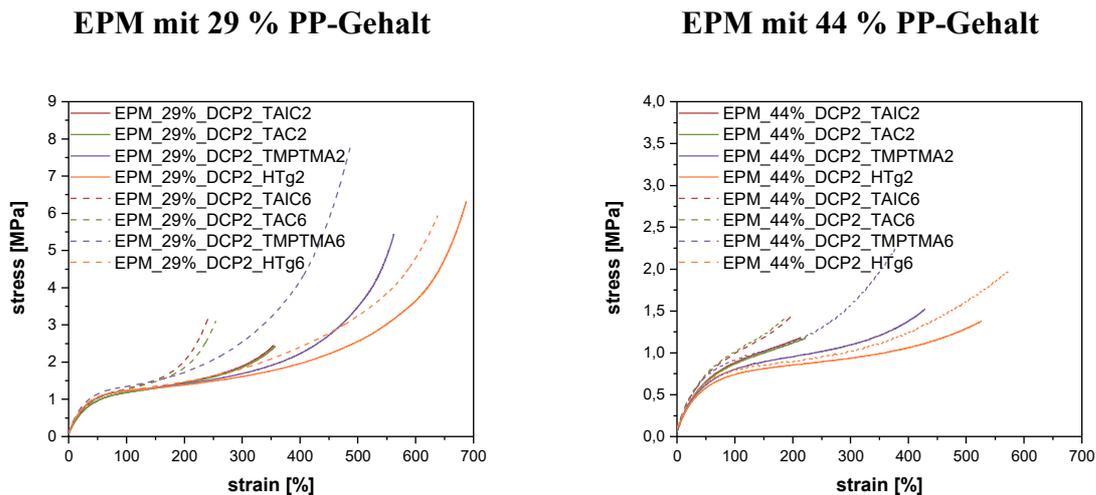


Abb. 133: Zug-Dehnungskurven des EPM mit 29 % und 44 % PP-Gehalt in Abhängigkeit der Coaktivator-Konzentration.

Zu Kap. 4.4 ENB-EPDM:

Tab. 53: Gegensätzliche Konzentrationsreihe des ENB-EPDM-TTTP-Systems mit angeglicherer Stoffmenge.

| System Peroxid/Coaktivator | 1/10 | 2/8 | 3/7 | 4/6 | 5/5 |
|---|-------|-------|-------|------|------|
| n (TTTP, rein) / mmol | 1,7 | 3,5 | 5,2 | 7,0 | 8,7 |
| Anteile (TTTP, 41 %) / phr | 2,4 | 4,8 | 7,1 | 9,6 | 11,9 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 18,8 | 15,1 | 13,2 | 11,3 | 9,4 |
| Anteile (TA(I)C) / phr | 10,10 | 8,08 | 7,07 | 6,06 | 5,05 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 18,8 | 15,1 | 13,2 | 11,3 | 9,4 |
| Anteile (TMPTMA, 90 %) / phr | 15,07 | 12,05 | 10,55 | 9,06 | 7,54 |
| m (HT, geträgert) / g | 6,72 | 5,38 | 4,71 | 4,04 | 3,36 |
| Anteile (HT, geträgert) / phr | 14,32 | 11,45 | 10,02 | 8,61 | 7,16 |

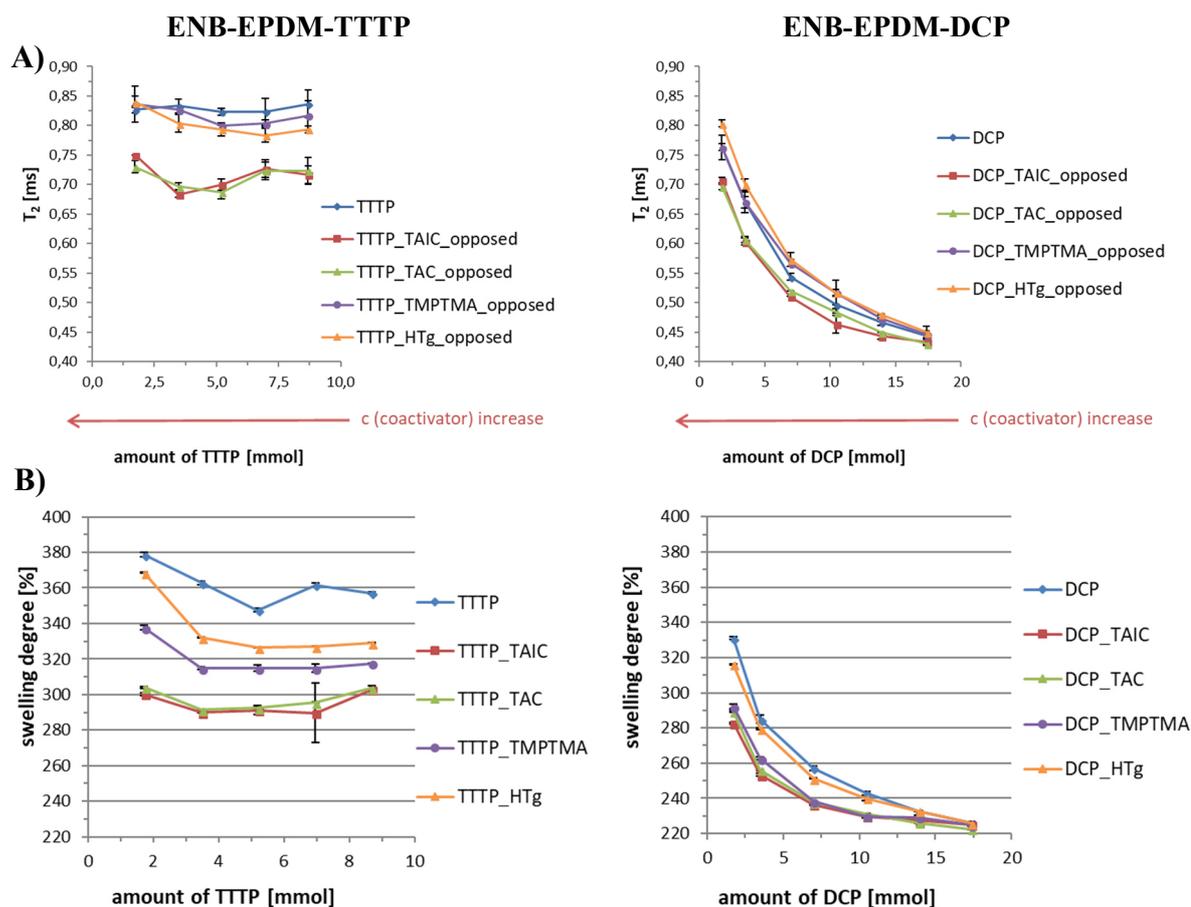


Abb. 134: Ergebnisse der Rheometer- (A) und Quellungsgradmessungen (B) in Abhängigkeit von der Konzentration der Peroxide TTTP und DCP für das System ENB-EPDM.

Tab. 54: Konzentrationsreihe des ENB-EPDM-DCP-Systems 1 mit konstantem Peroxid- und variablen Coaktivator-Gehalt.

| System Peroxid/Coaktivator | 2/1 | 2/2 | 2/4 | 2/6 | 2/8 | 2/10 |
|----------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| n (DCP, rein) / mmol | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| Anteile (DCP, 99 %) / phr | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 1,9 | 3,8 | 7,5 | 11,3 | 15,1 | 18,8 |
| Anteile (TA(IC) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 1,9 | 3,8 | 7,5 | 11,3 | 15,1 | 18,8 |
| Anteile (TMPTMA, 95 %) / phr | 1,42 | 2,86 | 5,72 | 8,59 | 11,42 | 14,28 |
| m (HT, geträgert) / g | 0,67 | 1,35 | 2,70 | 4,04 | 5,38 | 6,72 |
| Anteile (HT, geträgert) / phr | 1,42 | 2,87 | 5,74 | 8,61 | 11,45 | 14,32 |

Tab. 57: Konzentrationsreihe des ENB-EPDM-DHBP-Systems 2 mit variablen Peroxid- und konstantem Coaktivator-Gehalt.

| System Peroxid/Coaktivator | 0,5/6 | 1/6 | 2/6 | 4/6 | 6/6 | 8/6 |
|---|-------|------|------|------|------|------|
| n (DHBP, rein) / mmol | 0,9 | 1,7 | 3,5 | 7,0 | 10,4 | 13,9 |
| Anteile (DHBP, 92 %) / phr | 0,58 | 1,16 | 2,34 | 4,68 | 7,02 | 9,33 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 11,3 | 11,3 | 11,3 | 11,3 | 11,3 | 11,3 |
| Anteile (TA(IC) / phr | 6,06 | 6,06 | 6,06 | 6,06 | 6,06 | 6,06 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 11,3 | 11,3 | 11,3 | 11,3 | 11,3 | 11,3 |
| Anteile (TMPTMA, 95 %) / phr | 8,59 | 8,59 | 8,59 | 8,59 | 8,59 | 8,59 |
| m (HT, geträgert) / g | 4,04 | 4,04 | 4,04 | 4,04 | 4,04 | 4,04 |
| Anteile (HT, geträgert) / phr | 8,61 | 8,61 | 8,61 | 8,61 | 8,61 | 8,61 |

Zu Kap. 4.5, Kinetik des ENB-EPDMs in Abhängigkeit der Systeme 1 und 2:

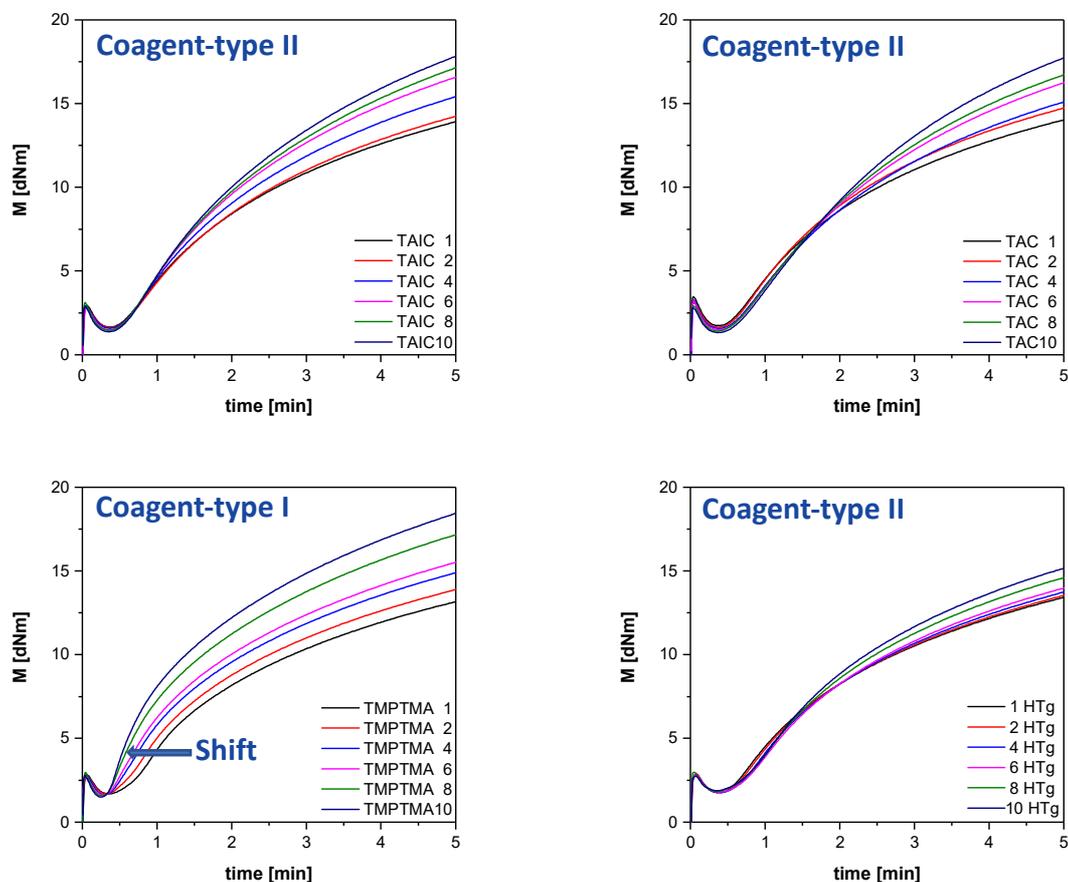


Abb. 135: Ausschnitt der Rheometerkurven des ENB-EPDM-Systems 1 mit dem Peroxid DHBP in Abhängigkeit von der Coaktivator-Konzentration.

Zu Kap. 4.6, Ungefüllte ENB-EPDM-Systeme mit gleicher Vernetzungsdichte:

Tab. 58: Eingesetzte Stoffmengen (100 %) der gleichvernetzten, ungefüllten ENB-EPDM-Systeme zur Bestimmung des Restperoxid-Gehaltes.

| Mischung | 1 / mmol | 2 / mmol | 3 / mmol | 4 / mmol | 5 / mmol | 6 / mmol | 7 / mmol | 8 / mmol |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| DCP | 7,0 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 7,0 | 7,0 | 3,5 | 3,5 |
| TAIC | -- | 11,3 | -- | -- | 11,3 | -- | 3,8 | -- |
| TAC | -- | -- | 11,3 | -- | -- | 11,3 | -- | 3,8 |
| TMPTMA | -- | -- | -- | 15,1 | -- | -- | -- | -- |

Tab. 59: Eingesetzte Stoffmengen (100 %) der gleichvernetzten, ungefüllten Mischungen mit ENB-EPDM und DCP für die Alterungsuntersuchung.

| Mischung | 9 / mmol | 10 / mmol | 11 / mmol | 12 / mmol | 13 / mmol | 14 / mmol |
|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| DCP | 3,5 | 7,0 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 7,0 |
| TAIC | -- | -- | 11,3 | -- | -- | -- |
| TAC | -- | -- | -- | 11,3 | -- | -- |
| TMPTMA | -- | -- | -- | -- | 15,1 | -- |
| HTg | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

Tab. 60: Eingesetzte Stoffmengen (100 %) der gleichvernetzten, ungefüllten Mischungen mit ENB-EPDM und DHBP für die Alterungsuntersuchung.

| Mischung | 15 / mmol | 16 / mmol | 17 / mmol | 18 / mmol | 19 / mmol | 20 / mmol |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| DHBP | 1,7 | 5,2 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| TAIC | -- | -- | 11,3 | -- | -- | -- |
| TAC | -- | -- | -- | 11,3 | -- | -- |
| TMPTMA | -- | -- | -- | -- | 15,1 | -- |
| HTg | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

Zu Kap. 4.7, Alterung von gefüllten ENB-EPDM-Systemen mit gleicher Vernetzungsdichte:

Tab. 61: Parameter aus der Rheometermessung für die gleichvernetzten ENB-EPDM_N550-Systeme mit DCP und DHBP.

| Peroxide | Probe | t ₁₀ / min | t ₉₀ / min | Scorch-Zeit / min | ΔDrehmoment / dNm |
|----------|---------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| DCP | DCP3 | 0,58 | 8,35 | 0,41 | 41,1 |
| | DCP2_TAIC6 | 0,75 | 9,68 | 0,48 | 41,8 |
| | DCP2_TAC6 | 0,79 | 9,62 | 0,49 | 41,7 |
| | DCP2_TMPTMA8 | 0,46 | 8,49 | 0,34 | 43,3 |
| | DCP2_TAIC2 | 0,70 | 8,76 | 0,47 | 37,2 |
| | DCP2_HTg6 | 0,74 | 8,28 | 0,47 | 36,0 |
| DHBP | DHBP2 | 0,93 | 18,66 | 0,56 | 41,6 |
| | DHBP1_TAIC6 | 1,37 | 22,68 | 0,74 | 38,9 |
| | DHBP1_TAC6 | 1,49 | 22,76 | 0,78 | 37,5 |
| | DHBP1_TMPTMA8 | 0,66 | 19,70 | 0,46 | 41,3 |
| | DHBP1_TAIC2 | 1,25 | 21,50 | 0,72 | 34,9 |
| | DHBP1_HTg6 | 1,35 | 19,53 | 0,70 | 32,5 |

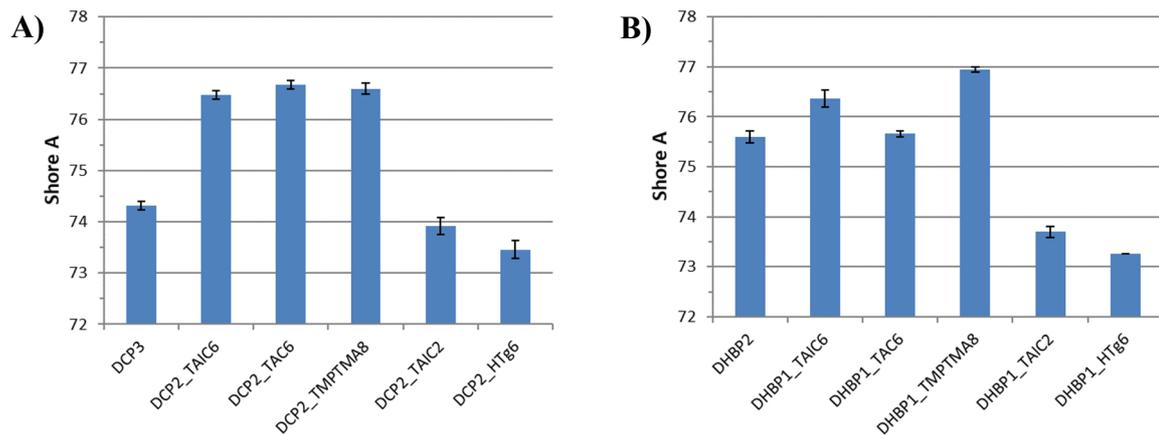


Abb. 136: Shore A-Härtemessung der gefüllten, gleichvernetzten ENB-EPDM-Systeme mit DCP (A) und DHBP (B) nach der Temperung.

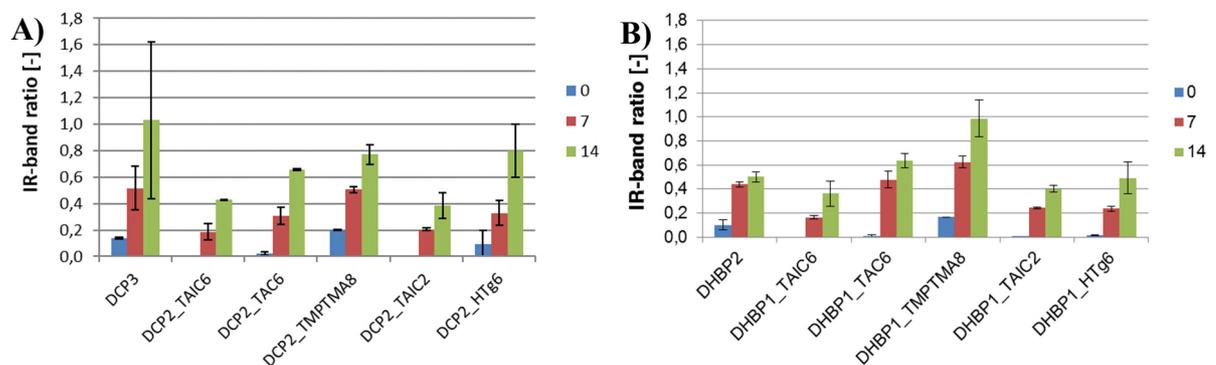


Abb. 137: ATR-FT-IR-Bandenverhältnisse von der C=O Schwingungsbande bei 1711 cm⁻¹ zur Polymer-Referenzbande bei 2850 cm⁻¹ für die gefüllten, gleichvernetzten ENB-EPDM_N550-Systeme mit DCP (A) und DHBP (B) in Abhängigkeit von der Alterungszeit.

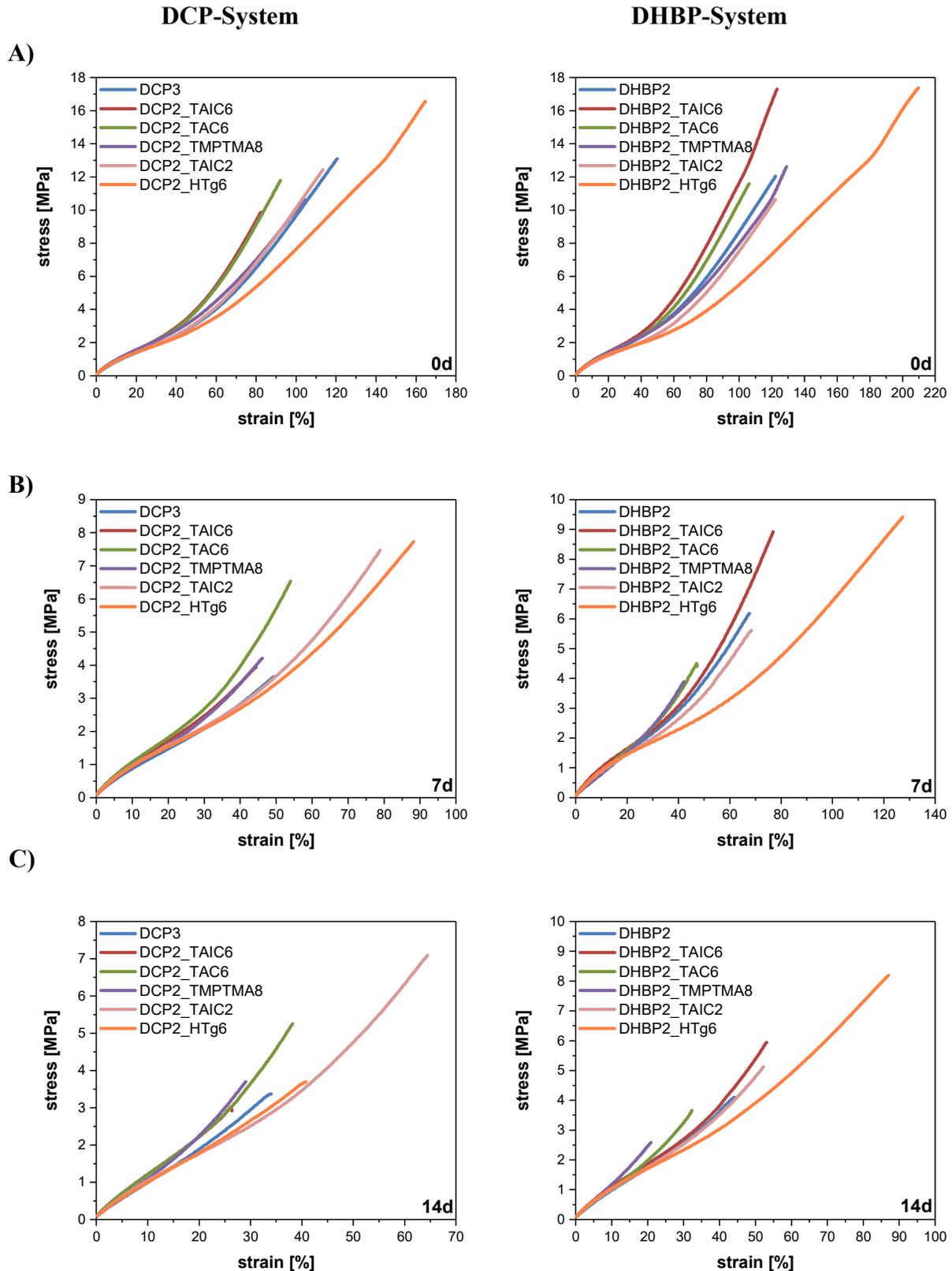


Abb. 138: Zugdehnungskurven der gleichvernetzten ENB-EPDM_N550-Systeme mit DCP und DHBP in Abhängigkeit von der Alterungszeit A) 0 d, B) 7 d und C) 14 d.

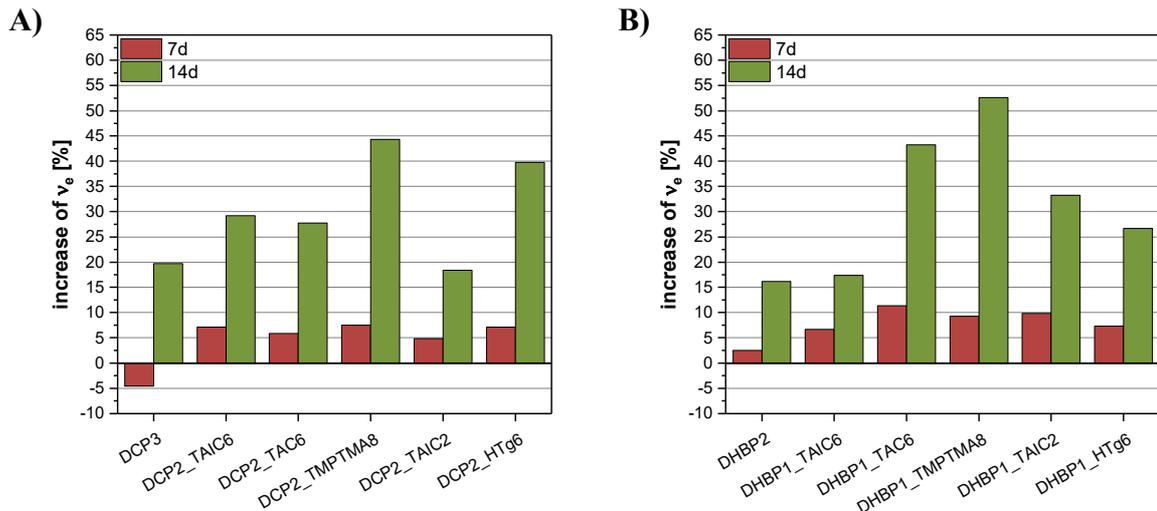
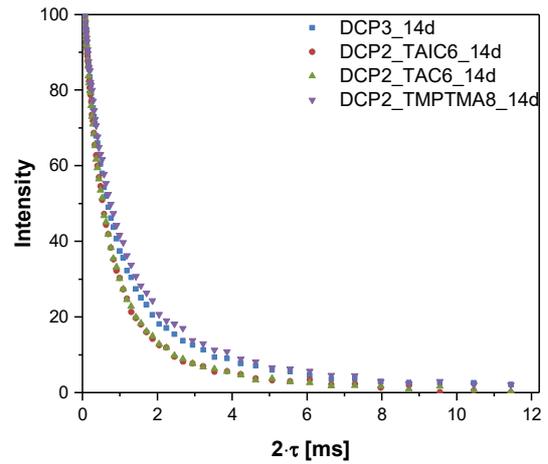
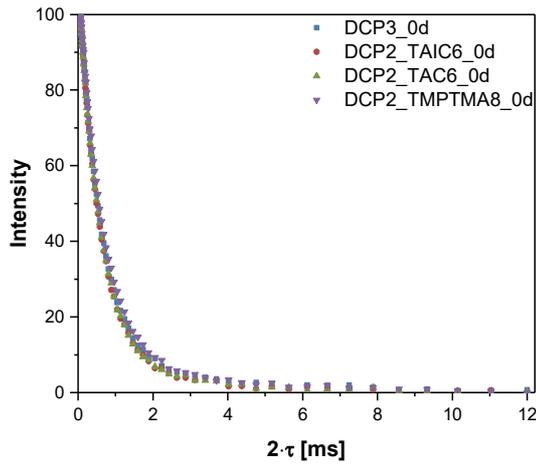


Abb. 139: Änderungen der relativen Vernetzungsdichte der gleichvernetzten ENB-EPDM_N550-Systeme mit DCP (A) und DHBP (B) bezogen auf den Wert des ungealterten Vulkanisats (0 d).

Alterungszeit: **0 d**

14 d

A)



B)

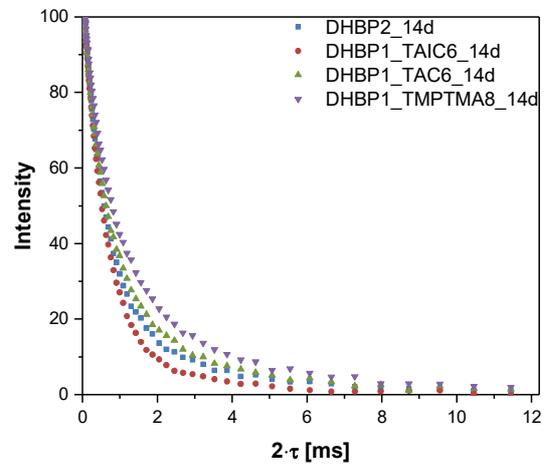
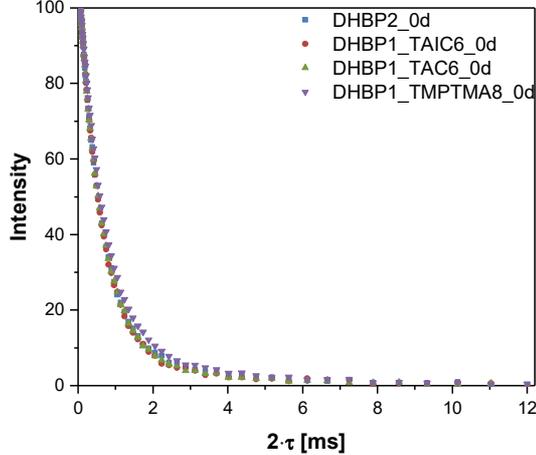
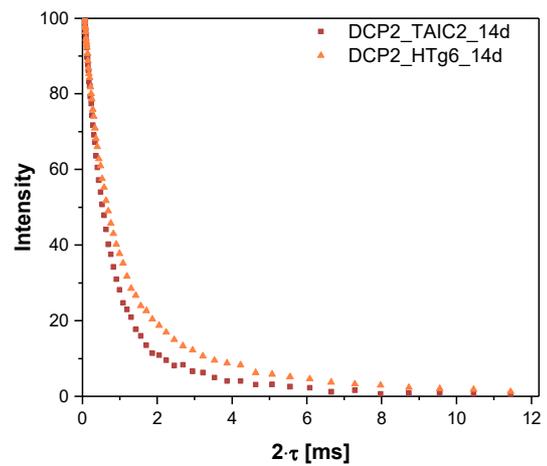
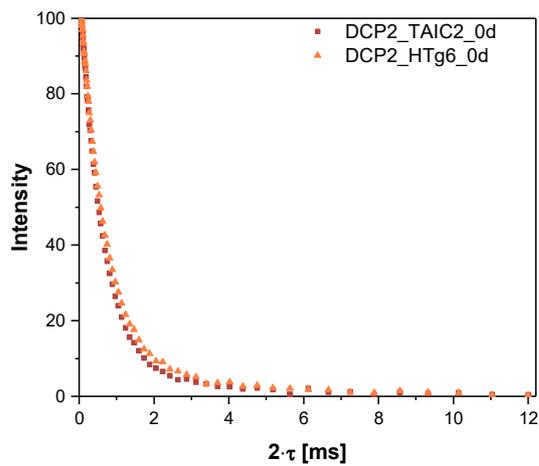


Abb. 140: NMR-Relaxationszeitkurven der hoch vernetzten ENB-EPDM_N550-Systeme mit DCP (A) und DHBP (B) in Abhängigkeit von der Alterungszeit 0 d und 14 d.

Alterungszeit: **0 d****14 d**

A)



B)

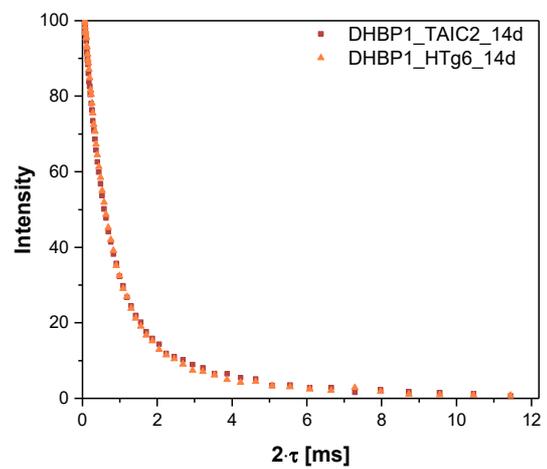
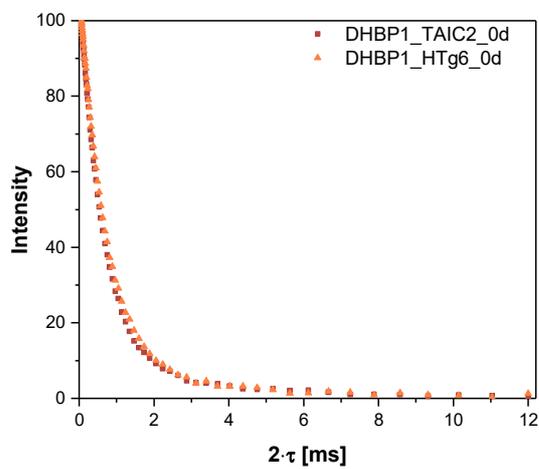


Abb. 141: NMR-Relaxationszeitkurven der niedrig vernetzten ENB-EPDM_N550-Systeme mit DCP (A) und DHBP (B) in Abhängigkeit von der Alterungszeit 0 d und 14 d.

8.2. MCV

8.2.1. FT-IR-Spektren

Zu Kap. 5.2.2:

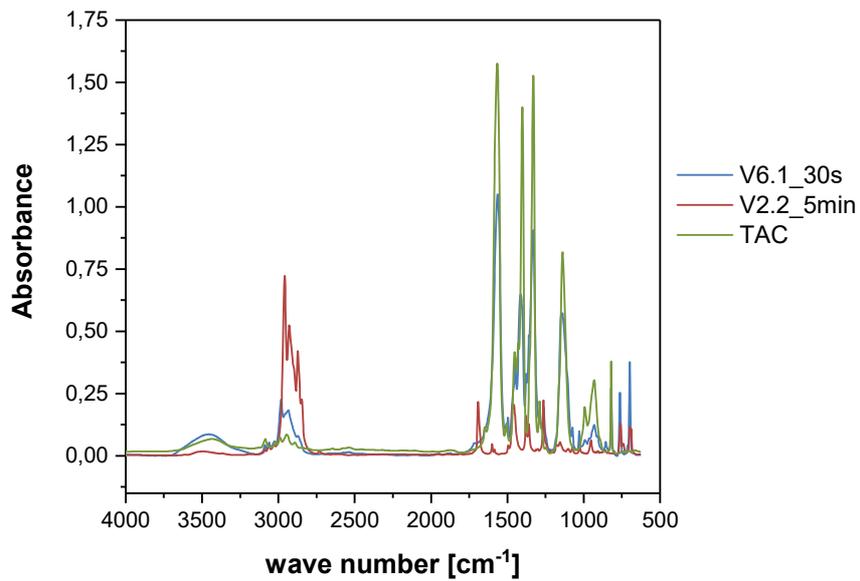


Abb. 142: Vergleich der IR-Spektren von V6.1 mit einer Reaktionszeit von 30 s mit V2.2 (5 min) und dem reinen TAC.

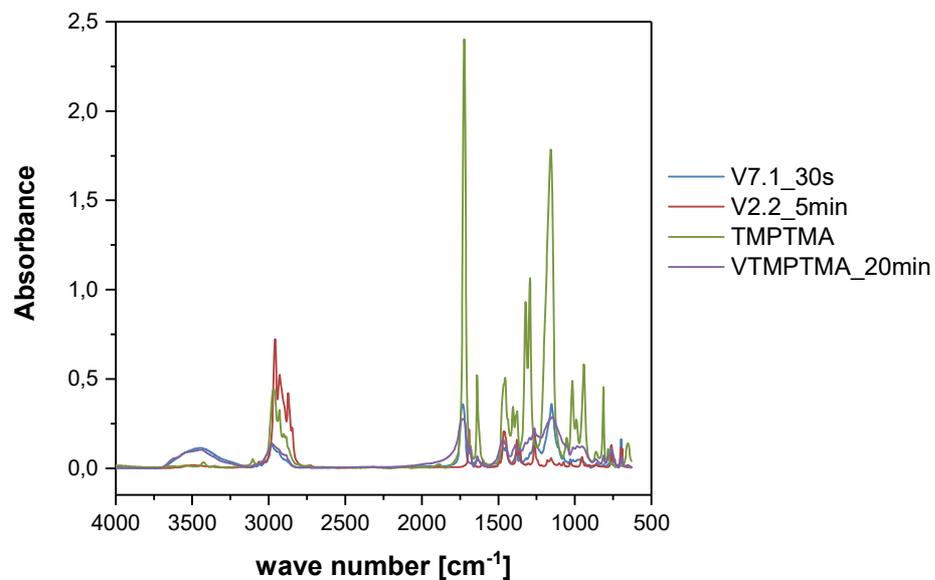


Abb. 143: Vergleich der IR-Spektren von V7.1 mit einer Reaktionszeit von 30 s mit V2.2 (5 min), dem reinen TMPTMA sowie dem Versuch VTMTMA (reines TMPTMA umgesetzt mit DCP, Reaktionszeit 20 min).

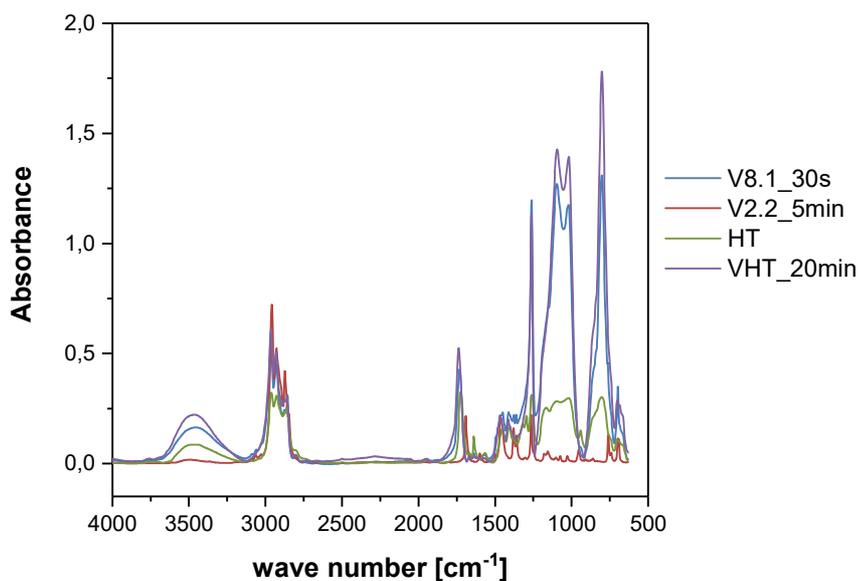


Abb. 144: Vergleich der IR-Spektren von V8.1 mit einer Reaktionszeit von 30 s mit V2.2 (5 min), dem reinen HT sowie dem Versuch VHT (reines HAT umgesetzt mit DCP, Reaktionszeit 20 min).

8.2.2. GC-MS Auswertung

Zu Kap. 5.5.1:

Tab. 62: Retentionszeiten der identifizierten Substanzen aus dem GC-MS Chromatogramm der Probe V2.2 und V4.1 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit 5, 10, 20 und 40 min.

| Retention time / min | Substance |
|----------------------|---|
| 6,62 | 4-Methyl-2-heptene |
| 6,79 | 4-Methyl heptane |
| 6,87 | 3-Ethyl hexane |
| 6,96 | 4-Methylen-heptane |
| 7,03 | 4-Methyl-(2/3)-hepten |
| 7,13 | 4-Methyl-(2/3)-hepten |
| 7,59 | 2,4-Dimethyl heptane (nicht in V4.1) |
| 7,68 | 4,4-Dimethyl heptane (nicht in V4.1) |
| 8,24 | 2,4-Dimethyl heptane (nicht in V4.1) |
| 8,29 | 4-Methyl octane (nicht in V4.1) |
| 9,52 | 4-Methyl-4-heptanol |
| 9,64 | 4-Methyl-2-heptanone |
| 12,09 | Acetophenone |
| 12,36 | α -Cumyl alcohole |
| 15,62 | p-Di-tert-Butyl benzene (IS) |
| 16,5-17,5 | Alkanes / Alkenes |
| 21,5-22,4 | new products (s. Kap. 5.5.1, nur in V4.1) |

Tab. 63: Retentionszeiten der zusätzlich identifizierten Substanzen aus dem GC-MS Chromatogramm der Probe V4.1 im Vergleich zu V2.2 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit 5, 10, 20 und 40 min.

| Retention time / min | Substance |
|----------------------|---|
| 10,32 | Phenole |
| 10,57 | α -Methyl styrene |
| 10,7-11,6 | 4-Methylheptan + propyl/propene-group of allyl phenyl ether |
| 13,91 | Butyl phenyl ether (allyl phenyl ether + Me-radical) |
| 13,96 | 2-Allyl phenol |
| 21,5-22,4 | new products (s. Kap. 5.5.1) |

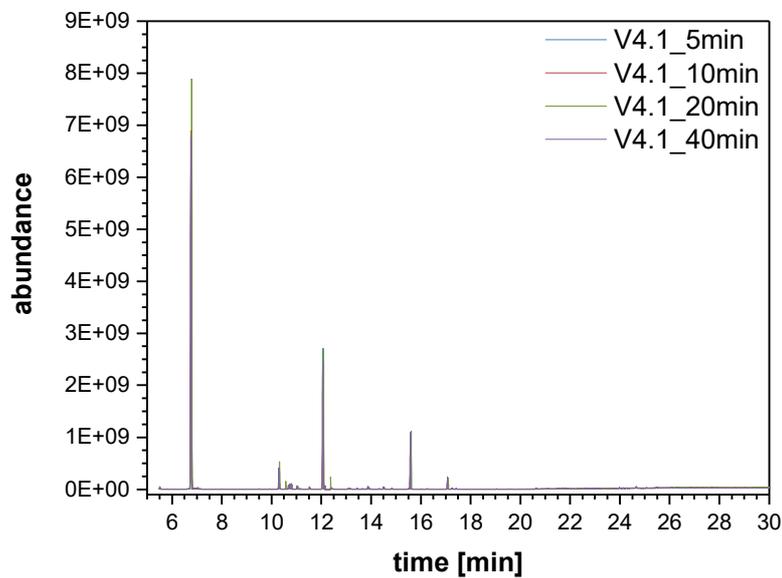


Abb. 145: Darstellung des TICC der Probe V4.1 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit 5, 10, 20 und 40 min.

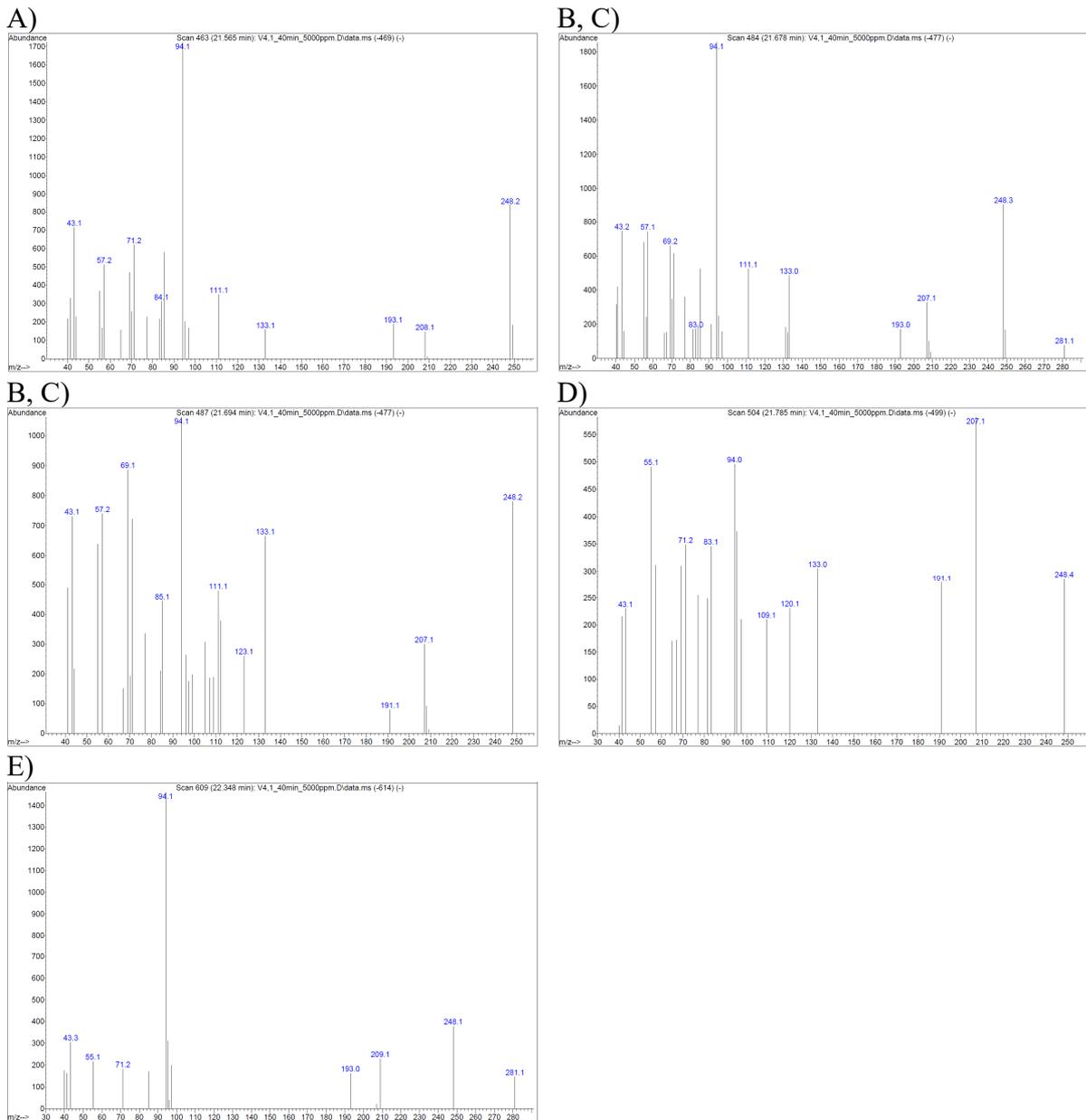


Abb. 146: Zugeordnete Massenspektren im Bereich der Retentionszeiten von 21,5 bis 22,4 min der Additionsprodukte von der Modellsubstanz 4-Methylheptan und dem Coaktivator Allylphenylether der Versuchsreihe V4.1 bei einer Reaktionszeit von 40 min: A) $t_R=21,57$ min; B, C) $t_R=21,68$; $21,70$ min; D) $t_R=21,78$ min und E) $t_R=22,35$ min.

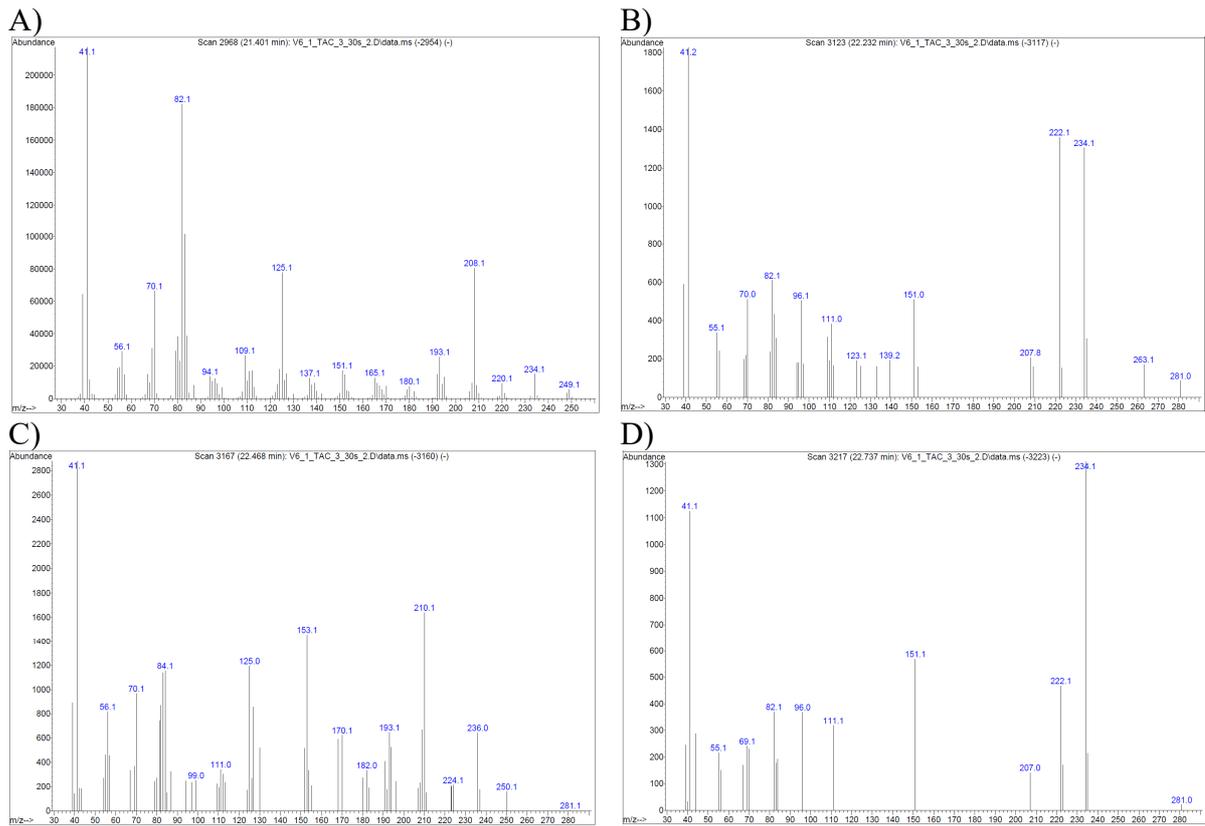


Abb. 147: Massenspektren der Probe V6.1 der entsprechenden GC-MS Chromatogrammpeaks mit den Retentionszeiten: A) 21,40 min, B) 22,23 min, C) 22,47 min und D) 22,74 min).

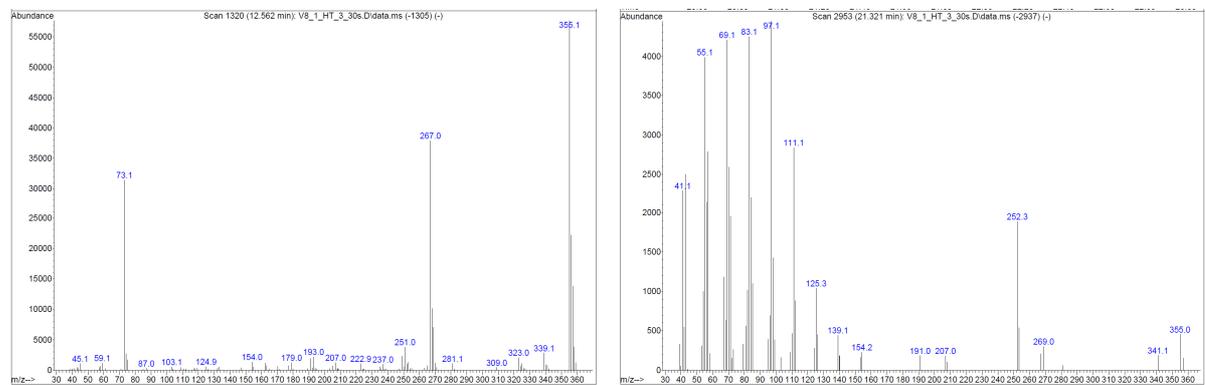


Abb. 148: Vergleich des Massenspektrums von Decamethylcyclopentasiloxan (links) mit dem Massenspektrum der Probe V8.1 bei einer Retentionszeit von 21,32 min (rechts).

8.2.3. LC-MS Auswertung

Zu Kap. 5.5.2:

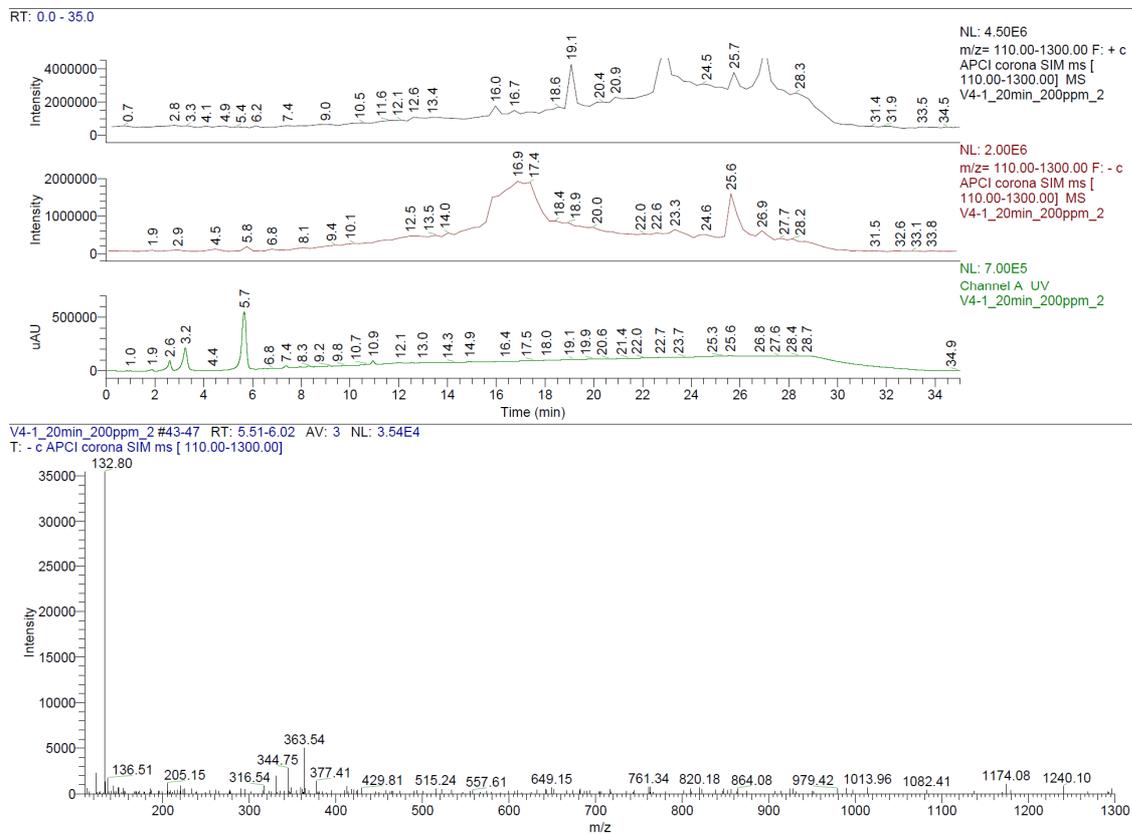


Abb. 149: LC-MS: Darstellung des TICC von der Probe V4.1 bei einer Reaktionszeit von 20 min sowie das dazugehörige Massenspektrum bei einer Retentionszeit von 5,7 min: m/z (Allylphenylether)= 132,8.

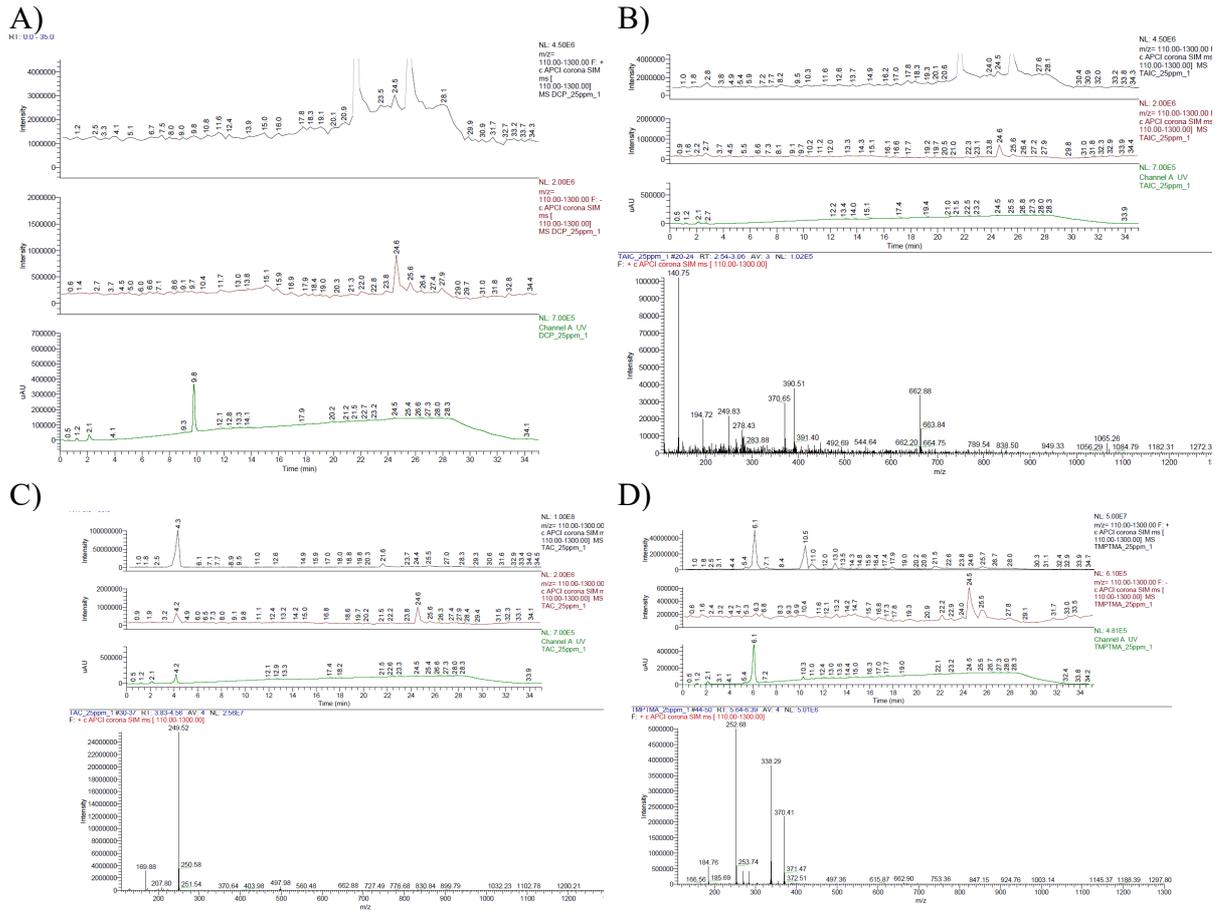


Abb. 150: UV-Chromatogramme sowie die dazugehörigen positiven und negativen TICC der LC-MS Analyse der Reinstanzen von A) DCP (kein MS aufgrund des Peroxidzerfalls), $t_R=9,9$ min; B) TAIC, $t_R=2,8$ min, $m/z=249,8$; C) TAC, $t_R=4,3$ min, $m/z=249,5$; D) TMPTMA, $t_R=6,1$ min, $m/z=338,3$.

RT: 0.0 - 35.0

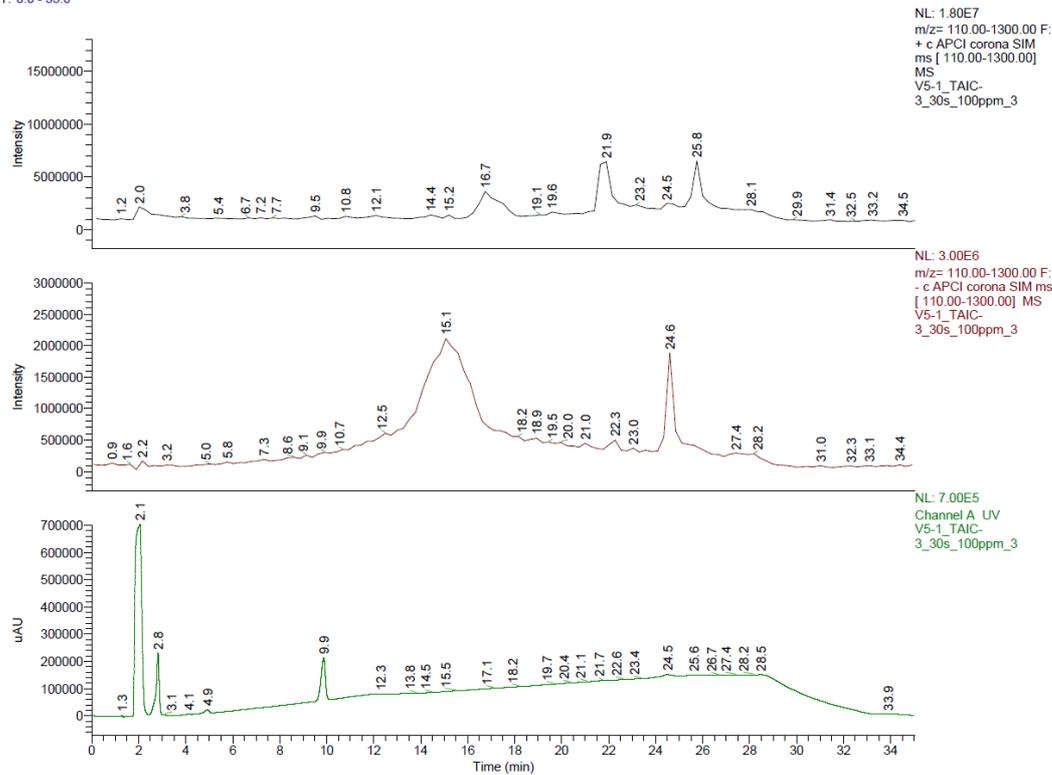


Abb. 151: Darstellung des HPLC-Chromatogramms sowie der positiven und negativen TICCs der Probe V5.1.

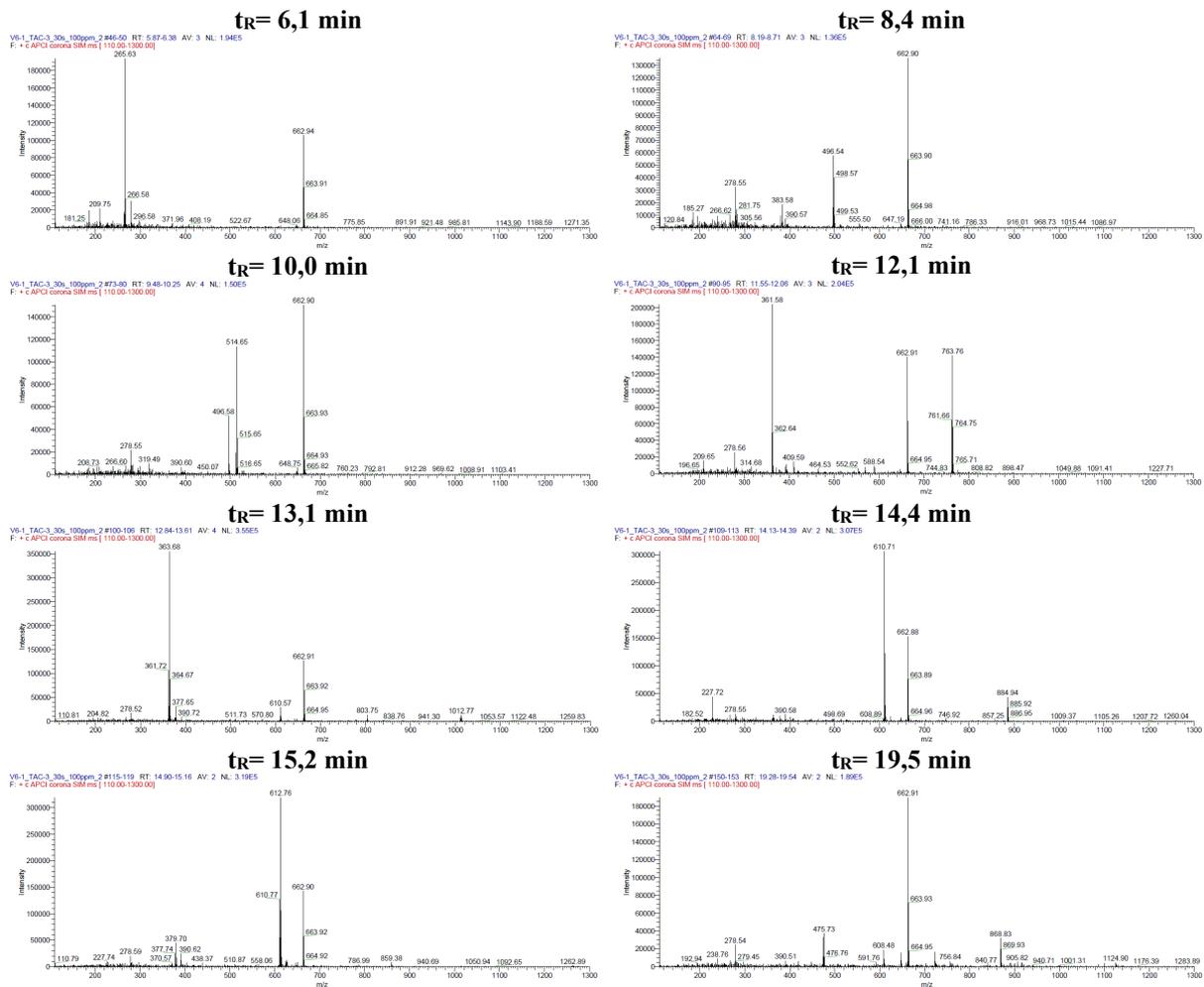


Abb. 152: Massenspektren der Probe V6.1 mit den entsprechenden Retentionszeiten der Vernetzungsprodukte.

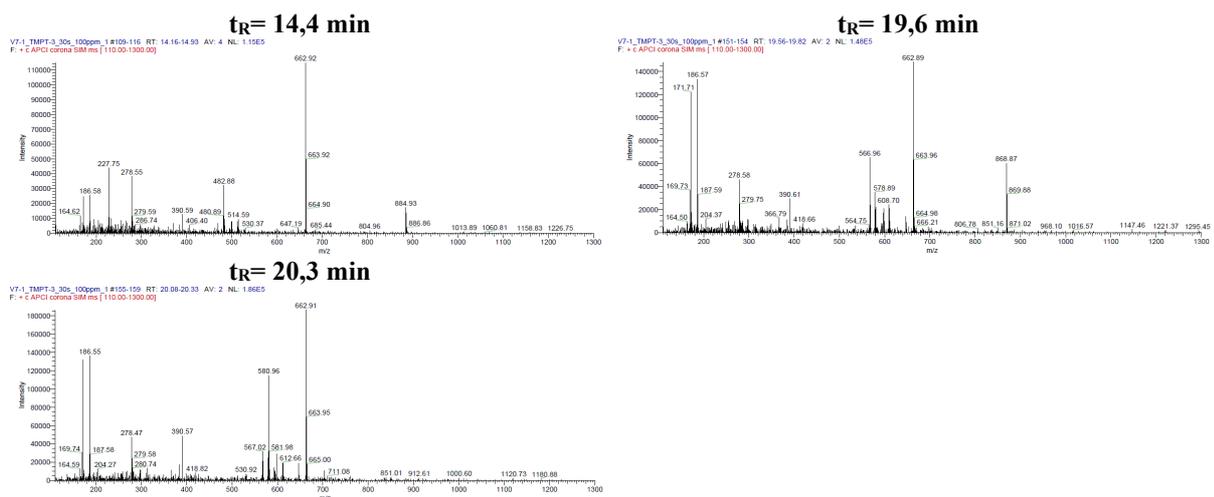


Abb. 153: Massenspektren der Probe V7.1 mit den entsprechenden Retentionszeiten der Vernetzungsprodukte.

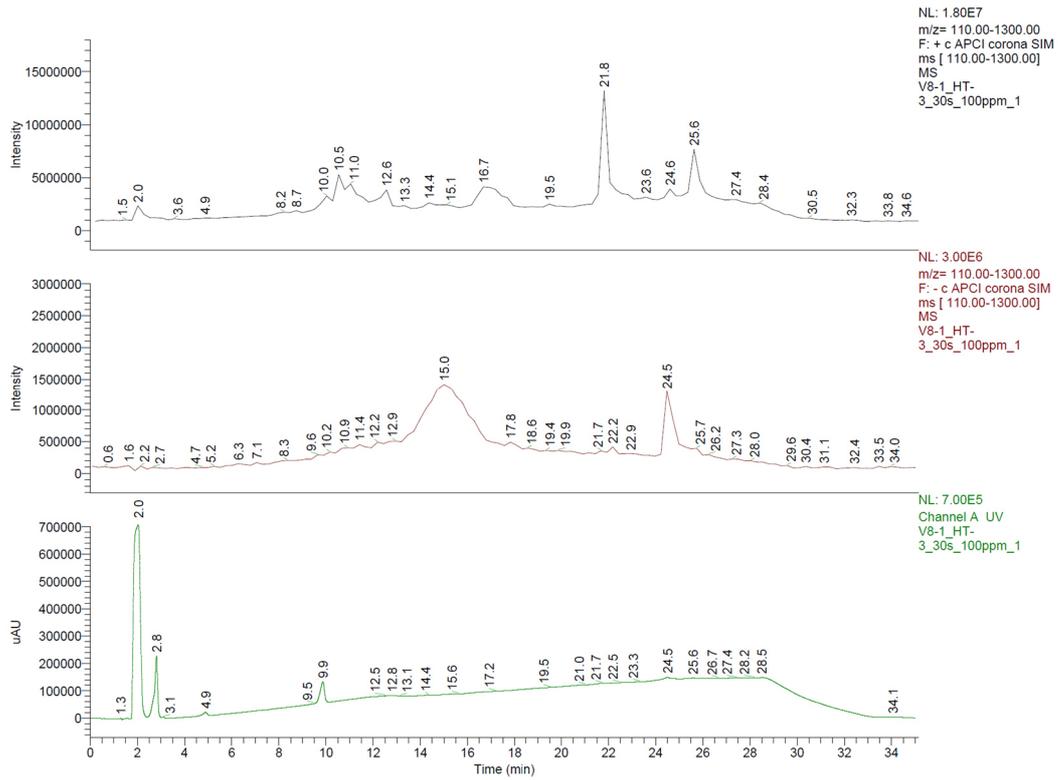


Abb. 154: Darstellung des HPLC-Chromatogramms sowie der positiven und negativen TICC der Probe V8.1.

8.3. FKM

Tab. 64: Gegensätzliche Konzentrationsreihe mit dem Peroxid DCP für die FKM-Typen P757 und P457.

| System Peroxid/Coaktivator | 1/10 | 2/8 | 4/6 | 6/4 | 8/2 | 10/1 |
|--|-------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| n (DCP, rein) / mmol | 3,6 | 7,3 | 14,5 | 21,8 | 29,1 | 36,3 |
| Anteile (DCP, 99 %) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 39,4 | 31,5 | 23,7 | 15,8 | 7,9 | 4,0 |
| Anteile (TA(I)C) / phr | 10,10 | 80,08 | 6,06 | 4,04 | 2,02 | 1,01 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 39,4 | 31,5 | 23,7 | 15,8 | 7,9 | 4,0 |
| Anteile (TMPTMA, 90 %) / phr | 15,08 | 12,06 | 9,05 | 6,03 | 3,01 | 1,51 |

Tab. 65: Parallele Konzentrationsreihe mit dem Peroxid DCP für die FKM-Typen P757 und P457.

| System Peroxid/Coaktivator | 1/1 | 2/2 | 4/4 | 6/6 | 8/8 | 10/10 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| n (DCP, rein) / mmol | 3,6 | 7,3 | 14,5 | 21,8 | 29,1 | 36,3 |
| Anteile (DCP, 99 %) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |
| n (TA(I)C, rein) / mmol | 4,0 | 7,9 | 15,8 | 23,7 | 31,5 | 39,4 |
| Anteile (TA(I)C) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |
| n (TMPTMA, rein) / mmol | 4,0 | 7,9 | 15,8 | 23,7 | 31,5 | 39,4 |
| Anteile (TMPTMA, 90 %) / phr | 1,51 | 3,01 | 6,03 | 9,05 | 12,06 | 15,08 |

Tab. 66: Konzentrationsreihe des Systems 1 für P757 mit DCP, DHBP und TAIC als Coaktivator.

| System Peroxid/Coaktivator | 0,5/1 | 0,5/2 | 0,5/4 | 0,5/6 | 0,5/8 | 0,5/10 |
|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| n (DCP, rein) / mmol | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Anteile (DCP, 99 %) / phr | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| n (DHBP, rein) / mmol | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Anteile (DHBP, 92 %) / phr | 0,58 | 0,58 | 0,58 | 0,58 | 0,58 | 0,58 |
| n (TAIC, rein) / mmol | 4,0 | 7,9 | 15,8 | 23,7 | 31,5 | 39,4 |
| Anteile (TAIC, 99 %) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |

Tab. 67: Konzentrationsreihe des Systems 1 für P757 mit DCP, DHBP und TAC als Coaktivator.

| System Peroxid/Coaktivator | 2/1 | 2/2 | 2/4 | 2/6 | 2/8 | 2/10 |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| n (DCP, rein) / mmol | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 |
| Anteile (DCP, 99 %) / phr | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 |
| n (DHBP, rein) / mmol | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 |
| Anteile (DHBP, 92 %) / phr | 2,33 | 2,33 | 2,33 | 2,33 | 2,33 | 2,33 |
| n (TAC, rein) / mmol | 4,0 | 7,9 | 15,8 | 23,7 | 31,5 | 39,4 |
| Anteile (TAC, 99 %) / phr | 1,01 | 2,02 | 4,04 | 6,06 | 8,08 | 10,10 |

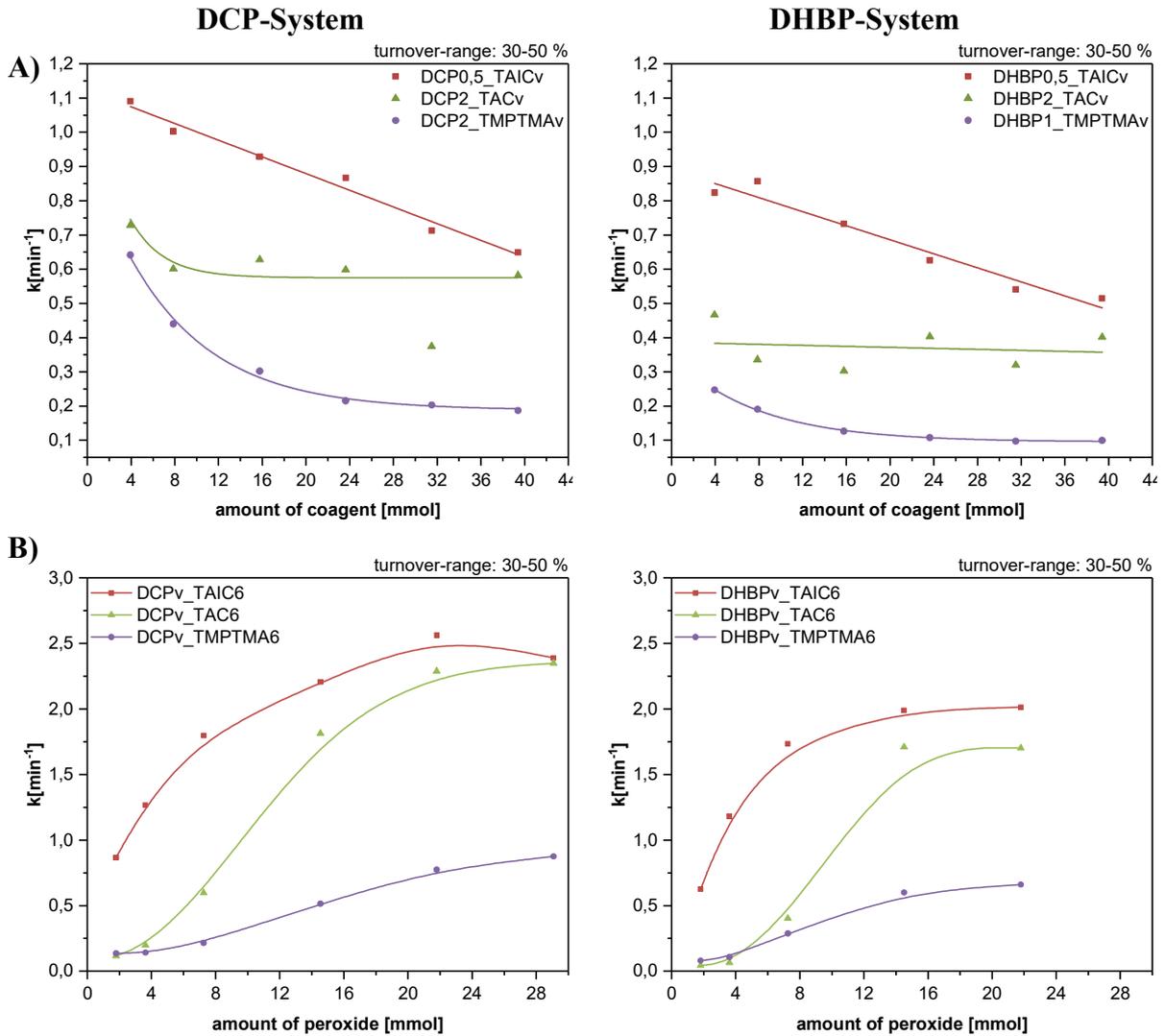


Abb. 155: Ermittelte Umsatzgeschwindigkeitskonstanten nach DIN 53529 in einem Umsatzbereich von 30 % bis 50 % des P757-Systems 1 (A) und des Systems 2 (B) in Abhängigkeit von der Stoffmenge der Coaktivatoren bzw. der Peroxide.

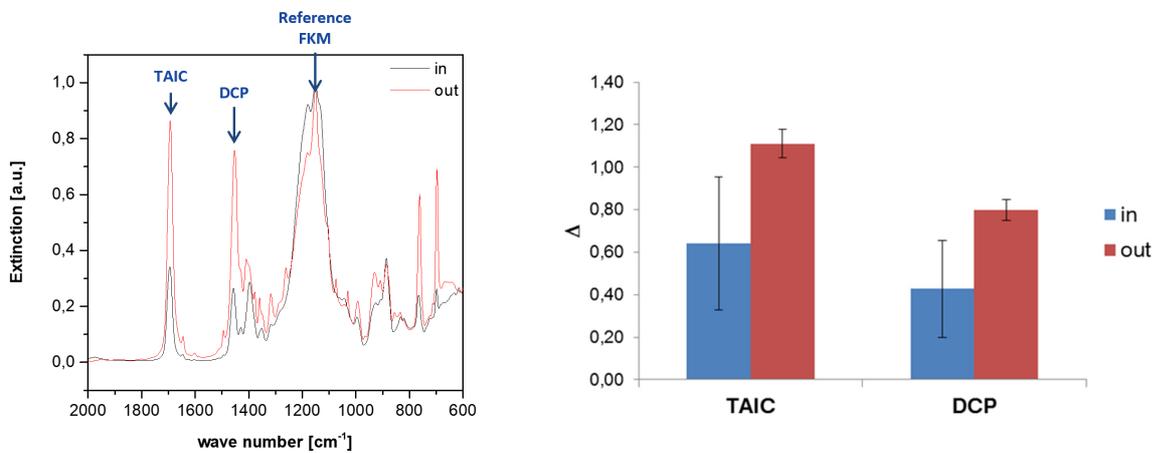


Abb. 156: ATR-FT-IR-Spektrum der Oberfläche der Probe P757 mit 10 phr DCP und TAIC zur Schnittfläche sowie deren Verhältnisse.

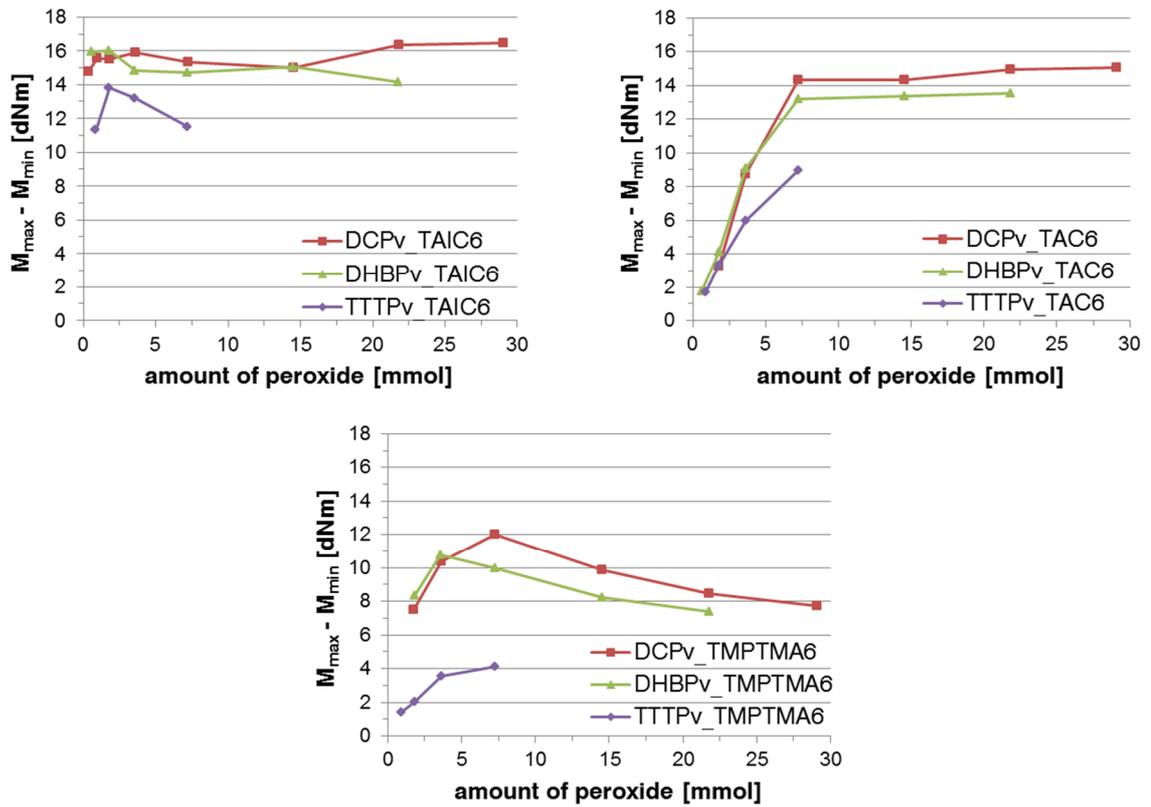


Abb. 157: Drehmomentdifferenzen des P757-Systems 2 in Abhängigkeit von der Stoffmenge der Peroxide DCP, DHBP und TTTP.



Abb. 158: Bilder der Proben P757_DCP6_TAIC6 nach der Vulkanisations.

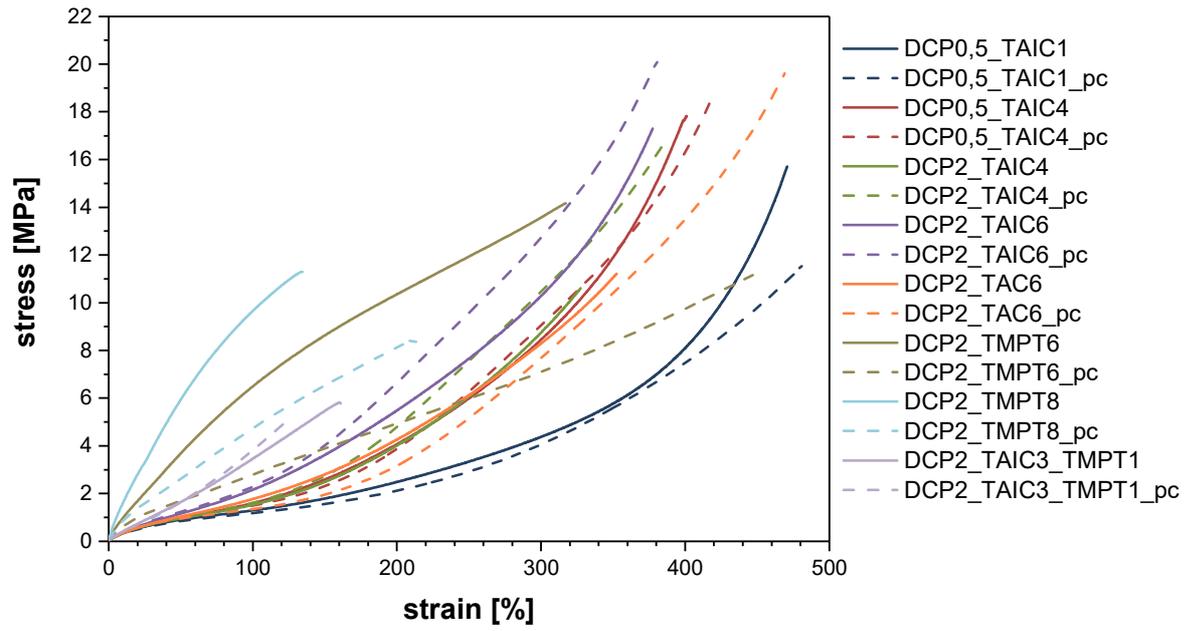


Abb. 159: Zugdehnungskurven der un- und getemperten (pc) gleichvernetzten P757-Systeme mit DCP.

9. Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

| Abkürzung | Bedeutung |
|-------------------|---|
| Abb. | Abbildung |
| ACE TM | Advanced Catalysis Elastomers |
| APCI | Atmospheric Pressure Chemical Ionization |
| ATR | Abgeschwächte Totalreflexion |
| cal | Calorien |
| CL | Chemilumineszenz |
| CSM | Cure-Site-Monomer |
| d | Tage |
| DCP | Dicumylperoxid |
| DCPD | Dicyclopentadien |
| DHBP | 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan |
| DIN | Deutsches Institut für Normung |
| DL | DryLiquid, geträgerte Materialien |
| DLO | Diffusion Limited Oxidation |
| DMA | Dynamisch-mechanische Analyse |
| DMB | 2,3-Dimethyl-2-buten |
| DSC | Differential-Scanning-Calorimetry/ Dynamische Differenzkalorimetrie |
| DVR | Druckverformungsrest |
| EI | Elektronenstopionisation |
| EIC | Extracted Ion Chromatogram |
| ENB | Ethyliden-2-norbornen |
| EP(D)M | Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk |
| EPM | Ethylen-Propylen-Kautschuk |
| FKM | Fluorkautschuk |
| FT | Fourier-Transformation |
| g | gramm |
| GC-MS | Gaschromatographie mit Massendetektor |
| Gew.-% | Gewichtsprozent |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| h | Stunden |
| HD | 1,4-Hexadien |
| HFP | Hexafluorpropylen |
| HPLC | High-Pressure-Liquid-Chromatography |
| HT(g) | Organosilicon, g: geträgert |
| Hz | Hertz |
| IR | Infrarot |
| IS | Interner Standard |
| ISO | International Organization for Standardization |
| J | Joule |
| K | Kelvin |

| | |
|--------|---|
| Kap. | Kapitel |
| L | Liter |
| LC-MS | Liquid-Chromatography mit Massendetektor |
| m | Meter |
| MCV | Model-Compound Vulcanization |
| MDR | Moving Die Rheometer |
| min | Minuten |
| mol | Mol |
| Mol-% | Molprozent |
| N | Newton |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| OIT | Oxidation Induction Time |
| p | primär |
| Pa | Pascal |
| phr | parts per hundred rubber |
| PMVE | Perfluormethylvinylether |
| PP | Polypropylen |
| ppm | parts per million |
| R.X.X. | Reaktionsgleichung, X: Zahlen |
| RPG | Restperoxidgehalt |
| s | Sekunden |
| sek | sekundär |
| Tab. | Tabelle |
| TAC | Triallylcyanurat |
| TAIC | Triallylisocyanurat |
| tert | tertiär |
| TFE | Tetrafluorethylen |
| TICC | Total Ion Chromatogram |
| TMPTMA | Trimethylpropantrimethacylat |
| TTPP | 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxononan |
| UV | Ultraviolett |
| V | Volt |
| VDF | Vinylidienfluorid |
| VNB | 5-Vinyliden-2-Norbornen |
| XLD | Crosslinking density |

| Symbol | Bedeutung |
|--------------------|--|
| h_0 | Anfangshöhe |
| h_1 | Endhöhe |
| h_S | Verformungshöhe |
| A_0 | Ausgangskonzentration |
| A_1 | Endkonzentration |
| A_{IS} | Konzentration Interner Standard |
| E_A | Aktivierungsenergie |
| M_{max} | Drehmoment Maximum |
| M_{min} | Drehmoment Minimum |
| M_t | Drehmoment Zeitpunkt t |
| T_2 | Spin-Spin-Relaxationszeit |
| V_0 | Molvolumen |
| c_x | Konzentration x |
| m_{LM} | Masse Lösungsmittel |
| m_x | Masse x |
| $t_{1/2}$ | Halbwertszeit |
| t_R | Retentionszeit |
| t_X | Umsatzzeit |
| t_i | Induktionszeit |
| t_{vulc} | Vulkanisationszeit, vulc: 1-99 |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl |
| ν_e | rel. Vernetzungsdichte |
| ν_r | Volumenanteil Polymer |
| χ_{12} | Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter |
| $^{\circ}\text{C}$ | Grad Celsius |
| F | Kraft |
| R | Gaskonstante |
| SH | Substrat |
| T | Temperatur |
| T_G | Glasübergangstemperatur |
| $M(t)$ | Magnetisierung zur Zeit t |
| Q | Quelldruck |
| k | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante |
| t | Zeit |
| δ | Hildebrand'scher Löslichkeitsparameter |
| λ | Wellenlänge |
| ρ | Dichte |
| τ | Zeitlicher Abstand (NMR) |

10. Curriculum Vitae

P E R S Ö N L I C H E D A T E N

Kevin Krause

*1. November 1987, Hannover / Deutschland

B e r u f s e r f a h r u n g

| | |
|--------------------------|--|
| Seit November 2022 | Meteor GmbH, Bockenem Leiter Mischungsentwicklung |
| Juli 2020 – Oktober 2022 | Meteor GmbH, Bockenem Werksleiter Extrusion |
| August 2018 – Juni 2020 | Toyoda Gosei Meteor GmbH, Bockenem Mischungsentwickler |
| März 2014 – Juni 2018 | Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V., Hannover Wissenschaftl. Mitarbeiter und Doktorand |
| Januar – März 2014 | Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V., Hannover Wissenschaftl. Mitarbeiter |

A u s b i l d u n g

| | |
|-------------|---|
| 2024 | Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Erwarteter Promotionsabschluss, Thema: „Effektive Vernetzung von Hochleistungskautschuken mit optimierten physikalischen Eigenschaften“ |
| 2011 – 2013 | Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Master of Science in Material- und Nanochemie |
| 2007 – 2011 | Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Bachelor of Science in Chemie |
| 2000 – 2007 | Kaethe – Kollwitz – Gymnasium, Hannover Abitur |

11. Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Die vorliegende Arbeit lag seitens der Projektpartner unter Geheimhaltung und konnte nicht in Veröffentlichungen publiziert werden. Ein Teil der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden mit der freundlichen Genehmigung der Projektpartner veröffentlicht:

K. Krause und U. Giese, „Influence of Coagent/ Peroxide Systems on the Crosslinking of Special-Purpose Types of Rubber with optimized physical properties”, *International Rubber Conference*, Kitakyushu, Japan, 2016. (Vortrag, IRCO Student Paper Award)

K. Krause und U. Giese, „Analysis of Peroxide/ Coagent Crosslinking Mechanism in EP(D)M using Model-Compound Vulcanization”, *Kautschuk Herbst Kolloquium*, Hannover, Deutschland, 2018. (Abstract)

U. Giese und K. Krause, „Role and mechanisms of coagents in peroxide crosslinking of specialty rubbers optimizing the properties”, *International Rubber Conference*, Haikou, China, 2023. (Vortrag)

U. Giese and K. Krause, „Role and mechanisms of coagents in peroxide crosslinking optimizing the properties”, *RubberCon*, Edingburgh, Scotland, 2023. (Vortrag)