

Loughborough University
Institutional Repository

*Verstaerkung verschiedener
Elastomere mit Kaolin und
Optimierung des
Schwefelvernetzungssystems
[Kaolin reinforcement of
some rubbers and
optimization of the sulphur
cure system]*

This item was submitted to Loughborough University's Institutional Repository by the/an author.

Citation: SHEIKH, S.H. and ANSARIFAR, A., 2017. Verstaerkung verschiedener Elastomere mit Kaolin und Optimierung des Schwefelvernetzungssystems [Kaolin reinforcement of some rubbers and optimization of the sulphur cure system]. GAK Gummi, Fasern, Kunststoffe, 5 (2017), pp. 323-330.

Additional Information:

- This paper appears here with the kind permission of the publisher. It is also available at <https://www.gupta-verlag.com/magazines/gak-gummi-fasern-kunststoffe>. This paper is written in German.

Metadata Record: <https://dspace.lboro.ac.uk/2134/25194>

Version: Published

Publisher: © Dr. Gupta Verlag

Rights: This work is made available according to the conditions of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International (CC BY-NC-ND 4.0) licence. Full details of this licence are available at: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Please cite the published version.

GAK *Gummi* FASERN Kunststoffe

Fachmagazin für die Polymerindustrie

Kieselsäure/Silan-Reaktionsmechanismus

Hochdispergierbare Kieselsäure

Anwendung von Recyclingruß

CIIR/MLG-Nanocomposites

Verstärkung mit Kaolin

SAVE
THE DATE

27. - 28.09.17

DESMA
Open
House
2017

SmartFace

SmartTraining

SmartTrace

SmartRemain

SMART
CONNECT 4.0[®]

DESMA

DESMA 4.0

PRODUKTE UND PROZESSE
VERNETZEN.

Nähere Informationen zu unseren Industrie 4.0
Produkten unter: www.smartconnect4u.biz



Your experts in rubber and
silicone injection moulding.

24/7

Verstärkung verschiedener Elastomere mit Kaolin und Optimierung des Schwefelvernetzungssystems

S. H. Sheikh, A. Ansarifar

Zur Verbesserung von Härte, Zugfestigkeit, Reißdehnung, gespeicherter Energiedichte bei Riss, Weiterreißwiderstand und Youngschem Modul wurden in schwefelvernetzten Mischungen auf Basis NR, BR und EPDM große Mengen Kaolin (China Clay) eingesetzt. Um die Polarität der Kaolinoberfläche zu reduzieren und die Absorption von Feuchtigkeit, die sich nachteilig auf die Vulkanisation hätte auswirken können, wurde sie mit 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan (MPTS) vorbehandelt. Bei NR verbesserten sich mit Zugabe von Kaolin Härte und Youngscher Modul, Zugfestigkeit sowie Weiterreißwiderstand blieben unverändert und die übrigen Eigenschaften verschlechterten sich. Mit Kaolin stieg auch die Mischungsviskosität, Scorchzeit und optimale Vulkanisationszeiten nahmen jedoch ab. Aus dem Einmischen des Kaolins in das Polymer resultierte ebenfalls die höchste jemals für eine schwefelvulkanisierte NR-Mischung offiziell veröffentlichte Vulkanisationsgeschwindigkeit. Bei BR und EPDM profitierten die meisten Eigenschaften einschließlich der Mischungsviskosität signifikant von der Kaolinzugabe zum Polymer. Daraus ergab sich die Schlussfolgerung, dass Kaolin in NR als einfacher bzw. nicht verstärkender, in BR und EPDM aber als hochverstärkender Füllstoff wirkt. Insbesondere profitierten Scorchzeit, optimale Vulkanisationszeiten und Vulkanisationsgeschwindigkeiten für BR sehr, während Kaolin in EPDM, abgesehen von der Scorchzeit, die optimale Vulkanisationszeit und die Vulkanisationsgeschwindigkeit negativ beeinflusste. Die Kaolinzugabe steigerte die Vernetzungsdichte von NR, beeinträchtigte sie dagegen bei BR und EPDM. Nach den ersten Ergebnissen erscheint Kaolin hinsichtlich der Verstärkung von Elastomeren als brauchbare Alternative zu Ruß und Kieselsäure/Silan-Systemen.

A large amount of kaolin (China clay) was used to reinforce the hardness, tensile strength, elongation at break, stored energy density at break, tear resistance, and Young's modulus of some sulphur-cured NR, BR and EPDM. The kaolin surface had been pre-treated with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) to reduce its polarity and prevent it from adsorbing moisture which could have been detrimental to the cure of the rubbers. For NR, the hardness and Young's modulus improved, tensile strength and tear resistance were unchanged and the remaining properties deteriorated when kaolin was added. The viscosity increased and the scorch and optimum cure times decreased with kaolin. The highest cure rate ever reported for a sulphur-cured NR-based compound was achieved when kaolin was mixed with the rubber. For BR and EPDM, most of the properties including the viscosity gained significantly from the presence of kaolin in the rubbers. It was concluded that kaolin was an extending or non-reinforcing filler for NR, and highly reinforcing for BR and EPDM. Notably, the scorch and optimum cure times and cure rate of BR benefitted so much, whereas with the exception of the scorch time, the optimum cure time and cure rate of EPDM were adversely affected by kaolin. The addition of kaolin increased the crosslink density of NR but had a detrimental effect on the crosslink density of BR and EPDM. The early indications are that kaolin is a viable alternative to carbon black and silica/silane systems in rubber reinforcement.

1 Einleitung

Typische Kautschukmischungen für kommerzielle Produkte wie etwa NR-basierende Deckmischungen für Förderbänder bestehen

Dr. Ali Ansarifar
m.a.ansarifar@lboro.ac.uk
Senior Lecturer in Polymer Engineering in the
Materials Department

Saad H. Sheikh
Polymer Group, Materials Department

Loughborough University,
Leicestershire, Großbritannien

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

einschließlich des Vulkanisationssystems und des verstärkenden Füllstoffs aus bis zu elf unterschiedlichen chemischen Bestandteilen. Das Vulkanisationssystem setzt sich aus Schwefel, drei Beschleunigern (primären und sekundären) sowie primären und sekundären Aktivatoren (Zinkoxid bzw. Stearinsäure), die insgesamt einen Mengenanteil um die 10 phr ausmachen, zusammen [1]. Als verstärkender Füllstoff dient Ruß [1]. Chemische Vulkanisationsmittel und feste Füllstoffe sind in jeder Kautschukmischung unverzichtbar. Die Ersteren verleihen dem vulkanisierten Gummi die Formstabilität, die Letzteren die dynamisch-mechanischen Eigenschaften, die für die Leistung, die Belastbarkeit und die Lebensdauer des Endprodukts unter Betriebsbedingungen essenziell sind [2, 3].

Der übermäßige Einsatz chemischer Vulkanisationsmittel ist schädlich für Gesund-

heit, Sicherheit und Umwelt. Laut der europäischen Richtlinie 67/548/EWG wirkt Zinkoxid sehr toxisch auf im Wasser lebende Organismen und kann längerfristig schädliche Wirkungen in Gewässern haben. Obgleich die toxikologischen Eigenschaften von Stearinsäure noch nicht vollständig untersucht worden sind, gibt es genug Hinweise, die ein größeres gesundheitliches Gefährdungspotenzial dieser Substanz vermuten lassen. Dazu gehören beispielsweise Augenirritationen, gefolgt von chemisch ausgelöster Bindehautentzündung, und Hautreizungen, die zu weiteren Schädigungen führen können, falls eine Aufnahme über die Haut erfolgt. Im letzteren Fall können Magen und Darm betreffende Irritationen resultieren, die Übelkeit und Erbrechen verursachen. Auch kann die Inhalation von Stearinsäure chemische Pneumonitis hervorrufen, die schlimmstenfalls tödlich verläuft [4]. Stea-

rinsäure ist zusätzlich als hoch entflammbar klassifiziert [4]. Beide Chemikalien, Zinkoxid und Stearinsäure, werden für die Vulkanisation mit Schwefel in extremer Weise als Aktivatoren verwendet [1, 5]. Weiterhin können Ruße hochtoxisch sein und ein erhebliches, mit ihrem Einsatz in Kautschukmischungen verbundenes Gesundheitsrisiko darstellen [6]. Aus diesem Grund existiert der Bedarf, Ruß durch weniger gefährliche Füllstoffe zu ersetzen.

Kaolin, auch als China Clay bekannt, ist ein mineralisches Material, das ein aussichtsreiches Potenzial als verstärkender Füllstoff in Kautschukmischungen aufweist. Es besitzt im Gegensatz zur sphärischen von Ruß eine plättchenförmige Struktur (**Abb. 1**). An der Kaolinoberfläche befinden sich OH-Gruppen (aus dem $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), die ihre Polarität verursachen und auch zur Adsorption von Feuchtigkeit führen. Die Kaolinoberfläche wird häufig mit Silanen behandelt, um die Dispergierbarkeit der Füllstoffteilchen in Kautschuk zu verbessern [7]. Frühere Studien, in denen der Einsatz von Kaolin in NR untersucht wurde, zeigten vielversprechende Ergebnisse. So wurde etwa in einer Untersuchung eine kleine Menge Kaolin, 10 phr, mit dem Natriumsalz eines Kautschuksamenöls (SRSO, sodium salt of rubber seed oil) modifiziert und in NR eingemischt [8]. Die Kautschukmischung mit dem SRSO-modifizierten Kaolin vulkanisierte schneller als eine Referenzmischung mit unmodifiziertem Kaolin. Darüber hinaus zeigte die Mischung mit dem modifizierten Kaolin eine erhebliche Zunahme im Hinblick auf Zugmodul, Zugfestigkeit und Reißdehnung, mithin ein Hinweis auf das mögliche Potenzial des behandelten Kaolins als organomodifizierter Nanofüllstoff. Mit 20–50 phr salinisch modifiziertem Kaolin verstärkte NR-Nanocomposites demonstrierten im Vergleich zu reinem NR sehr beeindruckende mechanische Eigenschaften und höhere thermische Stabilität. Härte und Zugeigenschaften verbesserten sich mit Zunahme des Anteils an modifiziertem Kaolin und das Optimum der Zugfestigkeit wurde bei höchstem Füllstoffgehalt erzielt [9]. In einer neueren Forschungsarbeit [10] entwickelten der Autor und weitere Kollegen unter Einsatz eines mit 3-Mercaptopropyl-trimethoxy-silan (MPTS) vorbehandelten Kaolins ein neues Verfahren, das die Reaktion des

im MPTS an der Kaolinoberfläche vorhandenen Schwefels mit dem NR verbesserte. Die betroffene Kautschukmischung wurde nach Zusatz weiteren Schwefels vulkanisiert und ihre mechanischen Eigenschaften bestimmt. Die Härte und der Youngsche Modul verbesserten sich merklich, während die Zugfestigkeit nur marginal stieg. Andere Eigenschaften wie Scorchzeit, optimale Vulkanisationszeiten und Vulkanisationsgeschwindigkeit profitierten ebenfalls vom Einsatz des Kaolins im Elastomer. Alles wies darauf hin, dass sich Kautschukmischungen mit Kaolin vielversprechend verstärken lassen und sich dabei auch größere Vorteile für das Vulkanisationsverhalten ergeben.

Das Ziel der hier vorgelegten Vorstudie bestand in der Optimierung der Härte und der mechanischen Eigenschaften verschiedener, kommerziell wichtiger Elastomere durch hohe Füllung mit MPTS-vorbehandeltem Kaolin. Dabei wurde auch der Einfluss des Kaolins auf Mischungsviskosität und Vulkanisationseigenschaften untersucht. Außerdem wurde in der Studie eine ungewöhnliche Methode zur Ermittlung der für die Schwefelvulkanisation von Kautschuken exakt benötigten Menge an chemischen Vulkanisationsmitteln verwendet.

2 Experimentelles

2.1 Materialien

Es wurden folgende Kautschuke eingesetzt: SMRL (1,4-cis-Gehalt 98 Gew.-%),

Buna CB24 von Bayer, Newbury, Großbritannien (1,4-cis-Gehalt 96 Gew.-%, nicht ölgestreckt), EPDM Keltan 6251A, Lanxess, Niederlande (48 Gew.-% Ethylen, 9-Gew.-% ENB, 13 Gew.-% Öl). Als verstärkender Füllstoff diente Mercap 100, Imerys Ceramics, USA. Bei Mercap 100 handelt es sich um Kaolin (China Clay, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit der Füllstoffteilchen war deren Oberfläche MPTS-vorbehandelt. Der Schwefelanteil in MPTS ist niedriger als 2 Gew.-%. Mercap 100 besitzt eine sehr niedrige Teilchengröße von etwa 0,3 µm und eine spezifische Oberfläche von 25 m²/g (laut Imerys gemessen durch Stickstoffadsorption). Das Mercap-Kaolin selbst enthält ungefähr 90 ppm Schwefel, der hauptsächlich aus Spuren sekundär vorhandener Mineralien, vornehmlich Pyrit FeS₂ mit einem Schmelzpunkt von 1 100 °C, stammt.

Die neben den Kautschuken und dem Kaolin eingesetzten Rohmaterialien waren: elementarer Schwefel als Vulkanisationsmittel von Solvay, Hannover, Santocure TBBS (N-t-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid, ein verzögert einsetzender Ultrabeschleuniger mit einem Schmelzpunkt von 105 °C) von Sovereign Chemicals, USA, Zinkoxid (ZnO, als Aktivator) von Harcros Durham Chemicals, Durham, Großbritannien, Stearinsäure (als Aktivator) von Anchor Chemicals Ltd., Großbritannien, Santoflex 13 (6PPD, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, ein Alterungsschutzmittel mit einem Schmelzbereich von 45–51 °C) von Taminco BVBA (Eastman Chemical), Gent, Belgien.

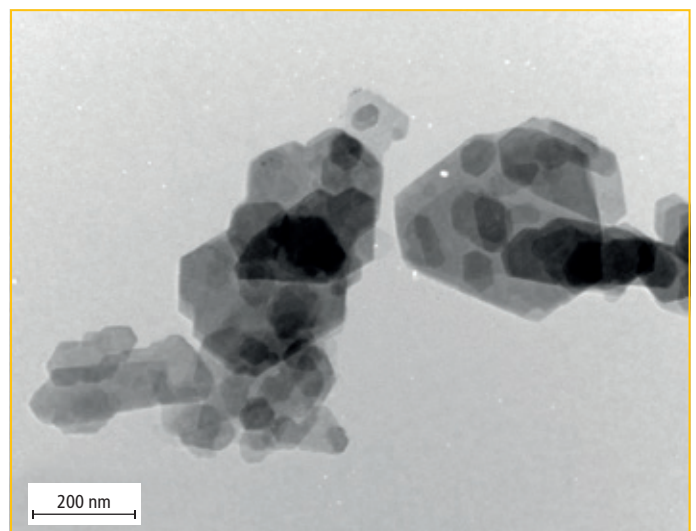


Abb. 1:
TEM-Foto von Kaolin-
teilchen

2.2 Mischungsherstellung

Die Mischungsherstellung erfolgte in einem Haake Rheocord 90, Berlin, einem kleinen Labormischer mit gegenläufigen Rotoren und einem Kammervolumen von 78 cm³, in dem die Kautschuke mit den chemischen Ingredienzien zusammengemischt wurden. Die Temperatur der Banburyrotoren und der Mischkammer lag bei Start bei Umgebungstemperatur (23 °C) und die Rotordrehzahl bei 45 min⁻¹. Der Füllfaktor betrug 0,6. Für die Steuerung des Mischprogramms und die Datenspeicherung wurde die Software Polylab-Monitor 4.17 benutzt. Zur Anfertigung der ungefüllten NR-, BR- und EPDM-Mischungen wurde zunächst der Kautschuk zugegeben und 1 min mastiziert, danach Schwefel, TBBS, ZnO, Stearinsäure und Alterungsschutzmittel hinzugefügt und weitere 12 min gemischt. Die Herstellung der kaolingefüllten Mischungen verlief ähnlich. Die Zugabe des Kaolins erfolgte 3 min nach Mischbeginn. Mit einer Gesamtmischzeit von 13 min wurde eine vollständige Dispersion

Abb. 2: REM-Foto zur Illustration der guten Dispersion der Kaolinteilchen in der Kautschukmatrix – Aufnahme der NR-Mischung mit 60 phr Kaolin nach 13 min Mischzeit

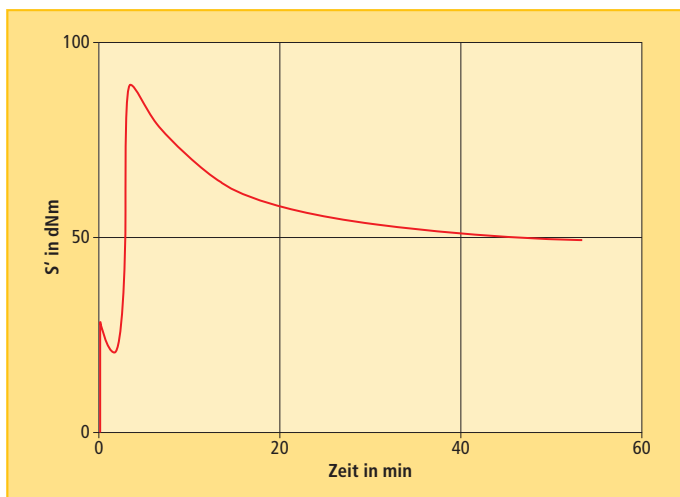
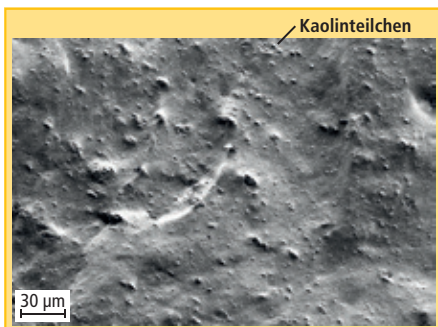


Abb. 3: Typische Rheometerkurve (Drehmoment als Funktion der Zeit) bei 160 °C – Daten der NR-Mischung mit 4 phr Schwefel, 3,5 phr TBBS, 0,2 phr ZnO und 140 phr Kaolin

der Kaolinteilchen in der Kautschukmatrix erzielt (**Abb. 2**). Die Temperatur der Mischungen lag während des Mischprozesses bei 58–62 °C.

2.3 Ermittlung der optimalen Menge an chemischen Vulkanisationsmitteln

Schwefel wird intensiv für die Vulkanisation einer breiten Palette industrieller Gummipartikel eingesetzt. So enthält beispielsweise das Vulkanisationssystem einer Karkassenmischung eines Gürtelreifens auf Basis NR 5 phr [11], einer Schuhsohlenmischung auf Basis SBR/BR 2 phr [12] oder eines EPDM-Compounds für Standarddichtungen 1 phr Schwefel [13]. Hier in dieser Vorstudie wurden für NR 1 und 4 phr, für BR 0,5 und 1 phr sowie für EPDM 1 phr Schwefel verwendet. Um den Schwefel leichter mit der Kautschukmatrix unter Bildung von Netzstellen umzusetzen, wurde TBBS zugefügt. Der Anteil an TBBS wurde dabei stufenweise von 0,25 auf 4,5 phr erhöht. Dafür wurden insgesamt 47 Mischungen hergestellt. Zur Verbesserung der Wirksamkeit des TBBS hinsichtlich der Vulkanisation wurde außerdem ZnO als primärer Aktivator (für Schwefel/TBBS) eingesetzt und sein Anteil in den verschiedenen Mischungen stufenweise von 0 auf 5 phr angehoben, was zu insgesamt 44 Mischungsversuchen führte. Darüber hinaus wurden nochmals insgesamt 22 Mischungen angefertigt, um den Einfluss von Stearinsäure als sekundärem Aktivator (für Schwefel/TBBS/ZnO) auf die Vulkanisationseigenschaften zu testen. Um die für die Steigerung der Vulkanisationseffizienz benötigte Stearinsäuremenge zu ermitteln, wurde ihr Anteil im Bereich von 0 bis 2,5 phr variiert.

2.4 Bestimmung der Mischungsviskosität, der Vulkanisationseigenschaften, der Härte und der mechanischen Eigenschaften

Die Messung der Viskosität, der Vulkanisationseigenschaften, der Härte und der mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Gummimischungen erfolgte gemäß den in den British Standards festgelegten Verfahren:

- Viskosität – nach BS 1673, Teil 3 (1969), unter Einsatz eines Mooneyviskosimeters von Wallace Instruments, Surrey, Großbritannien, Resultate angegeben in Mooneyeinheiten (ME)
- Vulkanisationseigenschaften – nach BS 1673, Teil 10 (1977, unter Einsatz eines ODR (Schwingscheibenrheometers) von Monsanto, Swindon, Großbritannien, bei 160 ± 2 °C. Aus den Rheometerkurven wurden die Scorchzeit t_{s2} , das ist die Zeit bis zum Einsetzen der Vulkanisation, und die optimale Vulkanisationszeit t_{95} , das ist die Zeit für 95 % Vulkanisationsumsatz, berechnet. Ebenso wurde ΔM , das ist die Differenz zwischen maximalem und minimalem Drehmomentwert der Rheometerkurve der geprüften Mischung, errechnet (**Abb. 3**), woraus sich Hinweise auf Änderungen der Vernetzungsdichte bei Vergleich der verschiedenen Mischungen ergeben. Zur weiteren Auswertung wurde anschließend ΔM als Funktion des Gehalts an TBBS, ZnO und Stearinsäure grafisch dargestellt.
- Vulkanisationsgeschwindigkeitsindex (CRI, cure rate index) – BS 903, Teil A60, Abschnitt 60.1 (1996). Wie der Name sagt, ist der CRI ein Maß für die Vulkanisationsgeschwindigkeit der geprüften Mischung.
- Härte – BS 903, Teil A26 (1995) unter Einsatz eines Härtetesters Shore A-Durometer von The Shore Instrument & MFG, Co., New York, USA. Prüfkörper waren zylindrische Proben von 6 mm Dicke mit einem Durchmesser von 15 mm. Die Prüftemperatur lag bei 23,5 °C.
- Spannungs-Dehnungseigenschaften (Zugfestigkeit, Reißdehnung, gespeicherte Energiedichte bei Riss und Youngscher Modul) – BS 903, Teil A2 (1995) unter Einsatz einer Zugprüfmaschine LR50K plus von Lloyd Instruments, Bognor Regis,

Großbritannien. Zur Steuerung, Verarbeitung und Speicherung der Testdaten wurde die Software Lloyd Nexygen 4.5.1 genutzt. Die Prüfkörper waren Standardprüfhanteln. Die Testtemperatur betrug 22 °C, die Traversenvorschubgeschwindigkeit 100 mm/min.

- Weiterreißwiderstand – BS 903, Teil A3 (1995), unter Einsatz einer Zugprüfmaschine LR50K plus von Lloyd Instruments, Bognor Regis, Großbritannien. Die Prüfkörper waren Hosenproben. Die Testtemperatur betrug 23 °C (Umgebungstemperatur), der Reißwinkel 180°, die Traversenvorschubgeschwindigkeit 50 mm/min.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Optimale Schwefelvulkanisationssysteme für NR, BR und EPDM

Abbildung 4 zeigt ΔM als Funktion des TBBS-Anteils in den NR-Mischungen mit 1 phr und 4 phr Schwefel. Für die Mischung mit 1 phr Schwefel erhöhte sich ΔM durch Steigerung des TBBS-Gehalts auf 1,5 phr von 5 auf 23 dNm. Das Drehmoment nahm danach bis zu einem TBBS-Gehalt von 3,5 phr kontinuierlich bis auf 32 dNm zu, jedoch mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit. Die Zugabe von 1,5 phr TBBS reichte aus, den Schwefel unter Bildung von Vernetzungsstellen mit dem Kautschuk umzusetzen. Für die Mischung mit 4 phr Schwefel erhöhte sich ΔM durch Steigerung des TBBS-Gehalts von 0,5 auf 3,5 phr von 24 auf 41 dNm. Bei zusätzlicher stufenweiser Einarbeitung von 1 phr TBBS stieg ΔM langsam auf 43 dNm. Demnach reichten in diesem Fall 3,5 phr

TBBS vollkommen aus, den Schwefel mit dem Kautschuk umzusetzen.

Zur Verbesserung der Vulkanisationseffizienz der Schwefel und TBBS enthaltenden NR-Mischungen wurde ZnO zugefügt (Abb. 5). Für die NR-Mischung mit 1 phr Schwefel und 1,5 phr TBBS reichten 0,2 phr ZnO zur Erhöhung der Wirksamkeit des TBBS, wie aus der Zunahme des ΔM -Werts von 21 auf 26 dNm abzulesen ist. Demgegenüber nahm der ΔM -Wert bei Anhebung des ZnO-Anteils auf 0,5 phr wesentlich langsamer auf 33 dNm zu. In ähnlicher Weise erreichte die NR-Mischung mit 4 phr Schwefel und 3,5 phr TBBS ihren optimalen ΔM -Wert mit nur 0,2 phr ZnO. Die weitere Anhebung des ZnO-Anteils reichte nur zu einer marginalen Verbesserung von ΔM . Bemerkenswert ist also, dass schon geringe ZnO-Gehalte von nur 0,2 phr die Effizienz von TBBS für die Vulkanisation in erheblichem Ausmaß verbessern, leicht ablesbar an der Änderung des ΔM (Abb. 5).

Stearinsäure ist eine Fettsäure, die in der Schwefelvulkanisation als Co-Aktivator zusammen mit ZnO verwendet wird. Sie fungiert auch als Weichmacher sowie internes Gleitmittel zwischen den Polymerketten und un-

terstützt die Dispersion fester Mischungsadditive im Kautschuk. Bei ihrer Reaktion mit ZnO bildet sich Zinkstearat, ein essenzieller Vulkanisationsaktivator [14]. In der NR-Mischung mit 1 phr Schwefel, 1,5 phr TBBS und 0,2 phr ZnO wurde die Menge an Stearinsäure von 0 bis 2,5 phr variiert, um die Dispersion und Löslichkeit von ZnO zu erhöhen und damit die Effizienz der Vulkanisationsreaktion des Kautschuks zu optimieren. Abbildung 6 zeigt ΔM als Funktion der Stearinsäuremenge in der Mischung. Der Einsatz der Stearinsäure bot keinerlei Vorteil im Hinblick auf den ΔM -Wert, denn er blieb konstant bei etwa 27 dNm. Damit wird uneingeschränkt klar, dass ZnO ein sehr effektiver Primäraktivator hinsichtlich der Verbesserung der Performanz des TBBS auch in Abwesenheit sekundärer Aktivatoren wie Stearinsäure ist.

Abbildung 7 zeigt ΔM als Funktion des TBBS-Gehalts in der BR-Mischung mit 0,5 bzw. 1 phr Schwefel. Für die Mischung mit 0,5 phr Schwefel erhöhte sich ΔM durch Steigerung des TBBS-Gehalts auf 1,75 phr von 25 auf 45 dNm, nahm dann aber mit dem Erreichen von 3 phr TBBS nicht mehr weiter zu. Der Anteil von 1,75 phr TBBS reichte aus, den Schwefel unter Bildung von Netzbrücken mit

Abb. 4: ΔM als Funktion des TBBS-Gehalts für NR-Mischungen mit unterschiedlichem Schwefelgehalt

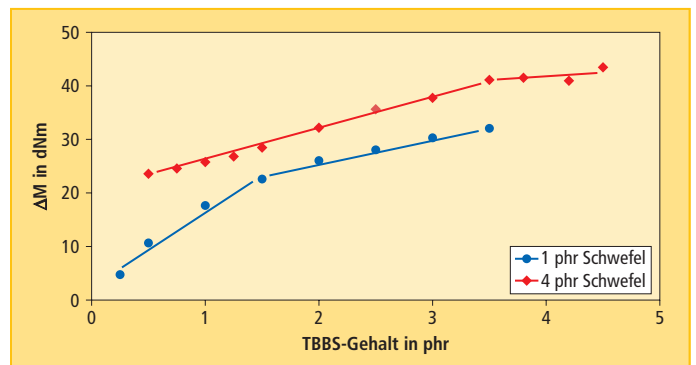


Abb. 5: ΔM als Funktion des ZnO-Gehalts für NR-Mischungen mit unterschiedlichem Schwefel- und TBBS-Anteil

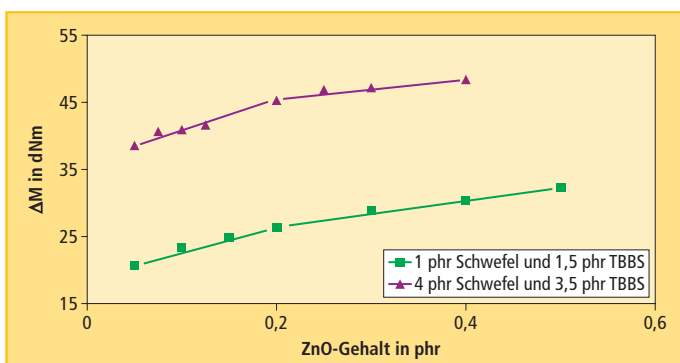
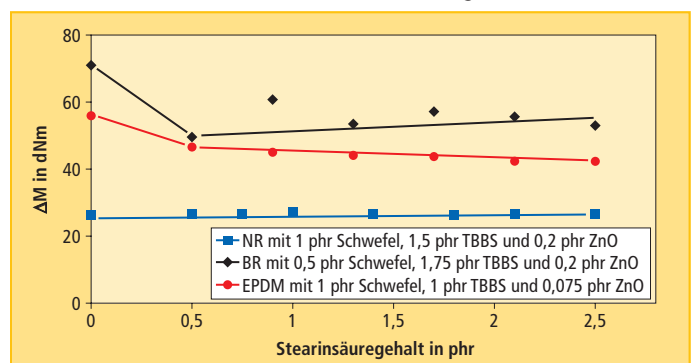


Abb. 6: ΔM als Funktion des Stearinsäuregehalts für Mischungen mit unterschiedlichem Schwefel- und TBBS-Anteil in Gegenwart von ZnO



dem BR umzusetzen. Für die BR-Mischung mit 1 phr Schwefel erhöhte sich ΔM durch Anhebung des TBBS-Gehalts von 0,5 auf 3 phr von 39 auf 61 dNm. Die stufenweise Einarbeitung von weiteren 0,8 phr TBBS ließ den ΔM -Wert nahezu unverändert. Zweifellos genügten demnach für die Umsetzung des Schwefels mit dem Kautschuk 3 phr TBBS.

Der BR-Mischung mit Schwefel und TBBS wurde nachfolgend Zinkoxid zugefügt, um die Vulkanisationseffizienz zu verbessern. Für die Mischung mit 0,5 phr Schwefel und 1,75 phr TBBS reichten schon 0,2 phr ZnO zur Erhöhung der Wirksamkeit des TBBS, worauf die Zunahme des ΔM -Werts von 62 auf 71 dNm hindeutet. Die Erhöhung des ZnO-Gehalts auf 0,35 phr führte zu keiner weiteren Verbesserung, da ΔM bei etwa 72 dNm verblieb (Abb. 8). Der ΔM -Wert für die BR-Mischung mit 1 phr Schwefel und 3 phr TBBS erreichte mit 0,2 phr ZnO nahezu schon sein Optimum von 92 dNm und stieg nach Zugabe von weiteren 0,25 phr ZnO nur noch marginal auf 94 dNm. Bemerkenswert ist, dass der ΔM -Wert der BR-Mischung mit 0,5 phr Schwefel, 1,75 phr TBBS und 0,2 phr ZnO

nach Einarbeitung von 0,5 phr Stearinsäure zunächst sprunghaft von 71 auf 50 dNm abfiel, dann mit Zugabe von 0,9 phr Stearinsäure wieder auf 61 dNm anstieg und anschließend mit weiterer Stearinsäurezugabe, bis 2,5 phr, im Mittel bei 55 dNm verharrte. Offensichtlich wirken sich kleine Mengen von bis zu 0,5 phr Stearinsäure nachteilig auf die Vernetzungsdichte des BR-Kautschuks aus, wie sich am Abfall des ΔM -Werts ablesen lässt (Abb. 6).

Abbildung 9 illustriert die Abhängigkeit des ΔM -Werts vom TBBS-Gehalt der EPDM-Mischung mit 1 phr Schwefel. Der ΔM -Wert stieg mit der Anhebung des TBBS-Anteils von 0,25 auf 1 phr steil von 26 auf 42 dNm an. Die nachfolgende Steigerung der TBBS-Menge auf 3,8 phr zeitigte keine Verbesserung des ΔM -Werts mehr. Allem Anschein nach ist 1 phr TBBS für die Umsetzung des Schwefels mit dem EPDM genug. Zur Erhöhung der Wirksamkeit des TBBS wurde anschließend ZnO eingemischt. ΔM nahm von 41 dNm bei 0 phr ZnO mit 0,075 phr ZnO merklich auf 56 dNm zu. Danach verlangsamte sich mit weiterer ZnO-Zugabe der ΔM -Anstieg signifikant und erreichte bei 0,4 phr ZnO 67 dNm

(Abb. 10). Es ist bemerkenswert, dass eine so kleine Menge von 0,075 phr ZnO einen derart großen Einfluss auf die Performanz des Vulkanisationssystems ausübt, wie am signifikanten Anstieg des ΔM -Werts leicht erkennbar. Durch Einarbeitung von 0,5 phr Stearinsäure in die EPDM-Mischung mit 1 phr Schwefel, 1 phr TBBS und 0,075 phr ZnO sank der ΔM -Wert von 56 dNm auf 47 dNm und nahm nachfolgend mit zusätzlichem Einmischen von Stearinsäure, bis zu 2,5 phr, langsam immer weiter bis auf 42 dNm ab (Abb. 6). Die Vernetzungsdichte profitierte, wie der Verlauf des ΔM -Werts zeigt, nicht von der Stearinsäurezugabe.

Nach Abschluss der zuvor beschriebenen Messungen wurden für die weiteren Untersuchungen drei Vulkanisationssysteme ausgewählt:

- für NR – 4 phr Schwefel, 3,5 phr TBBS, 0,2 phr ZnO
- für BR – 0,5 phr Schwefel, 1,75 phr TBBS, 0,2 phr ZnO
- für EPDM – 1 phr Schwefel, 1 phr TBBS, 0,075 phr ZnO

Abb. 7: ΔM als Funktion des TBBS-Gehalts für BR-Mischungen mit unterschiedlichem Schwefelgehalt

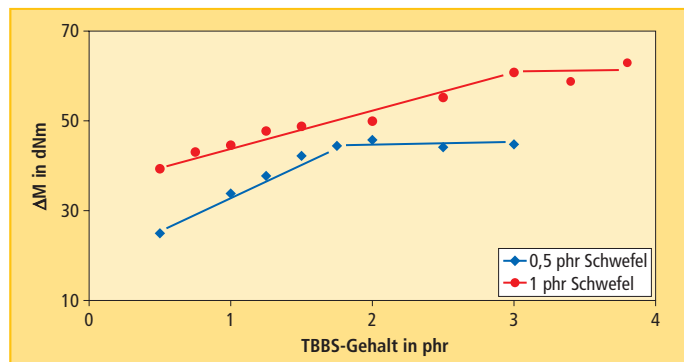


Abb. 8: ΔM als Funktion des ZnO-Gehalts für BR-Mischungen mit unterschiedlichem Schwefel- und TBBS-Anteil

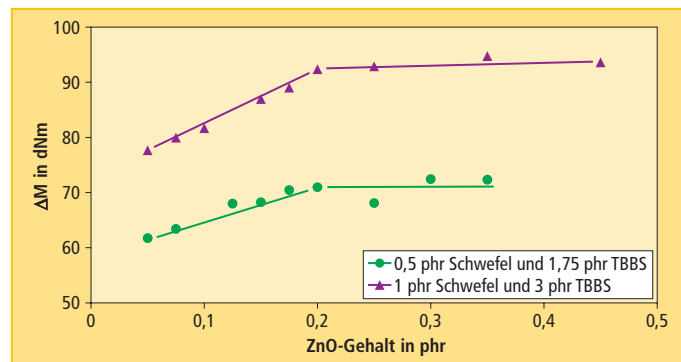


Abb. 9: ΔM als Funktion des TBBS-Gehalts für die EPDM-Mischung mit 1 phr Schwefel

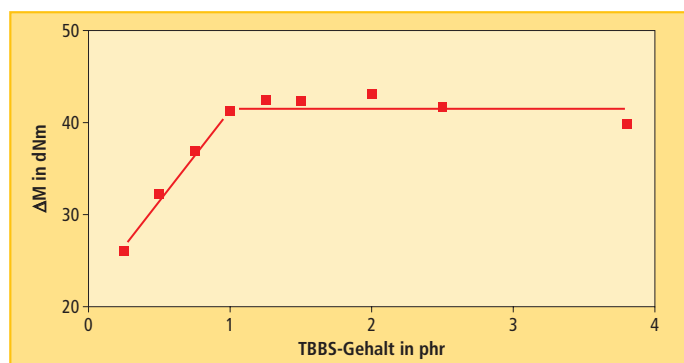
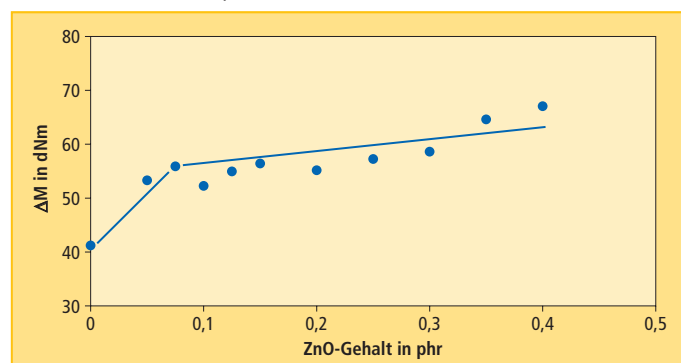


Abb. 10: ΔM als Funktion des ZnO-Gehalts für die EPDM-Mischung mit 1 phr Schwefel und 1 phr TBBS



Zum Schutz der Mischungen gegen umweltbedingte Alterung wurde ebenfalls 1 phr Alterungsschutzmittel (6PPD) zugefügt. Es sollte beachtet werden, dass das Vulkanisationssystem jeweils nur drei Bestandteile enthielt, nämlich Schwefel, TBBS und ZnO. Im Fall des NR machten sie insgesamt 7,7 phr, für BR 2,45 phr und für EPDM nur 2,075 phr aus. Dies stellt eine signifikante Reduzierung sowohl der Anzahl als auch der Menge an Chemikalien für das Vulkanisationspaket dar. Neben den chemischen Vulkanisationsmitteln wurden auch unterschiedliche Mengen Kaolin als Füllstoff eingemischt, bei NR 60 und 140 phr, bei BR sowie EPDM 60 phr (Tab. 1, Mischungen 1 – 7). Diese Rezepte wurden wie schon beschrieben gemischt und anschließend die Mischungsviskosität und die Vulkanisationseigenschaften bestimmt. Nach Vulkanisation bei 160 °C wurden Härte, Zugeigenschaften und Weierreißwiderstand gemessen.

3.2 Einfluss des Kaolins auf Mischungsviskosität und Vulkanisationseigenschaften von NR, BR und EPDM

Die Einarbeitung von Kaolin beeinflusste die Viskosität und Vulkanisationseigenschaften der verschiedenen Mischungen in Teilbereichen nicht in gleicher Weise. Die Viskosität der NR-Mischung nahm mit 140 phr Kaolin von 44 auf 85 ME zu (Abb. 11). Ein ähnlicher Trend ließ sich für BR und EPDM mit jeweils 60 phr Kaolin (Tab. 1) beobachten, denn die Viskosität stieg von 42 auf 66 ME bzw. von 70 auf 89 ME an. Das war im Prinzip zu erwarten, da das Einmischen von Füllstoffen in Rohkautschuke grundsätzlich die Mischungsviskosität erhöht [15].

Scorchzeit t_{s2} und optimale Vulkanisationszeit t_{95} der NR-Mischung mit 140 phr Kaolin verkürzten sich von 4,7 auf 2,1 min bzw. von 8,3 auf 3,1 min (Abb. 12). Die Vulkanisationsgeschwindigkeit profitierte von der Kaolinzugabe erheblich, wie der CRI zeigt. Er stieg von 27,8 (0 phr Kaolin) auf 100 min^{-1} (140 phr Kaolin) (Abb. 13). Dies war die höchste jemals für eine schwefelvulkanisierte NR-Mischung offiziell veröffentlichte Vulkanisationsgeschwindigkeit (Abb. 3). Wie schon vorher erwähnt, ist ΔM ein Indikator für Änderungen der Vernetzungsdichte von Mischungen. Beim Anheben des Kaolingehalts der NR-Mischung von 0 auf 140 phr erhöhte sich deren ΔM von 43 auf

69 dNm, was auf eine deutliche Zunahme der Vernetzungsdichte in der Mischung hindeutet (Abb. 14).

In der BR-Mischung verkürzte die Zugabe von Kaolin Scorchzeit t_{s2} und optimale Vulkanisationszeit t_{95} von 11,3 auf 3,5 min bzw. von 47,5 auf 12,5 min. Der CRI verbesserte sich ebenfalls, nämlich von 2,8 auf $11,1 \text{ min}^{-1}$. Das Kaolin hatte jedoch eine negative Auswirkung auf die Vernetzungsdichte der Mischung, da der ΔM -Wert von 72 auf 56 dNm (Tab. 1) abnahm.

In der EPDM-Mischung sank durch Kaolin die t_{s2} von 6,2 auf 2,6 min, die t_{95} stieg aber überraschend von 21,5 auf 40 min. Die Vul-

Tab. 1: Rezepturen, Mooney-Viskosität und Vulkanisationseigenschaften der NR-, BR- und EPDM-Mischungen

Bestandteil	Mischungs nr. / phr						
	1	2	3	4	5	6	7
NR*	100	100	100	–	–	–	–
BR*	–	–	–	100	100	–	–
EPDM*	–	–	–	–	–	100	100
Schwefel	4	4	4	0,5	0,5	1	1
TBBS	3,5	3,5	3,5	1,75	1,75	1	1
ZnO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,075	0,075
Santoflex 13 (6PPD)	1	1	1	1	1	1	1
Kaolin	0	60	140	0	60	0	60
Mooney-Viskosität ML(1+4) 100 °C in ME	44	52	85	42	66	70	89
Rheometerdaten / 160 °C							
M_L in dNm	12	15	20	15	19	16	19,5
M_H in dNm	55	79	89	87	75	71	64
ΔM in dNm	43	64	69	72	56	55	44,5
t_{s2} in min	4,7	3,2	2,1	11,3	3,5	6,2	2,6
t_{95} in min	8,3	4,8	3,1	47,5	12,5	21,5	40
CRI in min^{-1}	27,8	62,5	100	2,8	11,1	6,5	2,7

*Die Viskosität der Rohkautschuke NR, BR und EPDM lag bei 89, 46 bzw. 88 ME

Abb. 11: Mooney-Viskosität als Funktion des Kaolingehalts der NR-Mischungen 1–3 (Tab. 1)

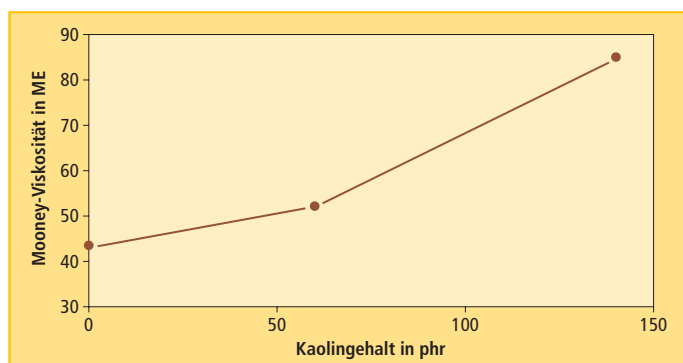
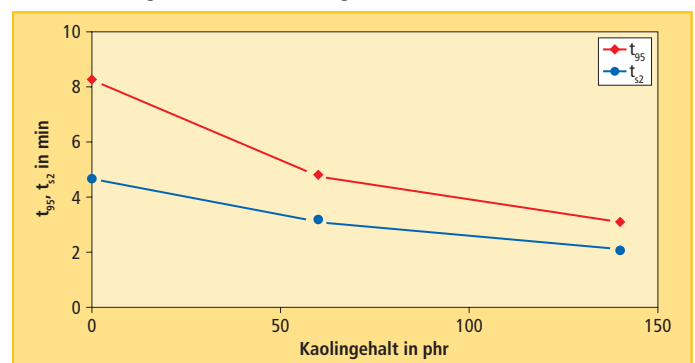


Abb. 12: Optimale Vulkanisationszeit t_{95} und Scorchzeit t_{s2} jeweils als Funktion des Kaolingehalts der NR-Mischungen 1–3 (Tab. 1)



kanisationsgeschwindigkeit nahm ab, wie der starke Abfall des CRI von 6,5 auf 2,7 min⁻¹ zeigt. Die Mischung verlor an Vernetzungsdichte, wie sich aus der Reduzierung des ΔM -Werts von 55 auf 44,5 dNm ergibt (**Tab. 1**). Dies deckt die schädliche Auswirkung des Kaolins auf die Vernetzungsdichte sowohl von BR als auch von EPDM auf.

3.3 Einfluss des Kaolins auf Härte und mechanische Eigenschaften der NR-, BR- und EPDM-Vulkanisate

Tabelle 2 fasst die Daten zu Härte und mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate zusammen. Diese Eigenschaften profitierten in hohem Ausmaß von der Kaolinzugabe und Erhöhung des Anteils an Kaolin. Die Härte der NR-Mischung stieg durch 60 phr Kaolin um 64 % und dieser Trend setzte sich mit Erreichen von 140 phr Kaolin um weitere 28 % Härtezunahme fort. In ähnlicher Weise nahm auch der Youngsche Modul mit 60 phr Ka-

olin um 170 % und mit 140 phr Kaolin um weitere 148 % zu. Dies entsprach den Erwartungen, da sozusagen bei Ersatz eines Teils des Weichgummis durch Füllstoff der Gummi härter wird und damit den Anstieg des Youngschen Moduls verursacht. Die Zugfestigkeit und der Weiterreißwiderstand blieben unverändert, während sich die Reißdehnung und die gespeicherter Energiedichte bei Riss durch das Einmischen von 140 phr Kaolin um insgesamt 65 bzw. 34 % verschlechterten.

Für die BR- und die EPDM-Eigenschaften war der Einsatz von Kaolin sehr vorteilhaft. Mit dem Einmischen von 60 phr Kaolin erhöhte sich die Härte der BR-Mischung um 23 %, die der EPDM-Mischung um 34 %. Weiterhin nahmen die Zugfestigkeit, die Reißdehnung und der Youngsche Modul bei BR um 759, 256 bzw. 114 % zu. Die Auswirkung des Kaolins auf die EPDM-Eigenschaften war noch beeindruckender. Bei EPDM nahmen nämlich die Zugfestigkeit,

die Reißdehnung und der Youngsche Modul um 964, 332 bzw. 71 % zu. Die mit dem Reiben verbundenen Eigenschaften verbesserten sich ebenfalls ganz substantiell. Bei BR stiegen die gespeicherte Energiedichte bei Riss und der Weiterreißwiderstand um 2 442 bzw. 536 %. Die entsprechenden Werte bei EPDM waren 3 133 und 1 479 %.

Offensichtlich ist Kaolin für den spannungsinduziert kristallisierenden NR ein einfacher bzw. nicht verstärkender, aber für den nicht kristallisierenden BR bzw. EPDM ein hochverstärkender Füllstoff. Da Kaolin eine plättchenförmige Struktur aufweist (**Abb. 1**), darf man annehmen, dass sein Verstärkungsmechanismus für Kautschuk von dem der sphärischen Teilchen eines Rußes oder einer Kieselsäure abweicht. Die Resultate legen nahe, dass spannungsinduziert kristallisierende Kautschuke wie NR weniger von dem Kaolineinsatz als nichtkristallisierende wie etwa BR oder EPDM profitieren. Der genaue Mechanismus der Verstärkungswirkung wird derzeit noch untersucht.

Tab. 2: Härte und mechanische Eigenschaften der NR-, BR- und EPDM-Vulkanisate

Eigenschaft	Mischungs-nr.						
	1	2	3	4	5	6	7
Härte in Shore A	33	54	69	44	54	41	55
Wertebereich in Shore A	32–35	51–55	68–70	43–44	54–56	41–42	55–56
Zugfestigkeit in MPa	22	22	20	1,7	14,6	1,4	14,9
Wertebereich in MPa	21–22	21–22	18–21	1,5–1,8	14,5–15,5	1,3–1,7	14,7–17,5
Reißdehnung in %	1 667	997	587	250	889	350	1 512
Wertebereich in %	1 645–1 669	994–999	577–628	239–283	878–950	333–370	1 492–1 651
Youngscher Modul in MPa	1,0	2,7	6,7	1,4	3,0	1,4	2,4
Wertebereich in MPa	1,0–1,1	2,3–3,2	5,8–11,6	1,4–1,7	2,8–3,0	1,3–1,4	1,8–2,7
Gespeicherte Energiedichte bei Riss in MJ/m ³	90	90	59	2,4	61	3,0	97
Wertebereich in MJ/m ³	90–91	86–91	54–65	2,4–3,0	60–70	2,9–3,7	96–121
Weiterreißwiderstand in kN/m	13	13	14	1,1	7	1,9	30
Wertebereich in kN/m	11–15	11–20	11–20	0,76–1,7	4,6–11,5	1,3–2,0	26–32

4 Fazit

Aus der hier vorgelegten Studie lassen sich vorrangig folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Mit einer ungewöhnlichen Methodik ließen sich bei gegebenem Schwefelgehalt exakt die optimalen Mengen an TBBS-Beschleuniger und ZnO-Aktivator für die Vulkanisation von NR, BR und EPDM ermitteln. Dadurch konnte vollständig auf die Verwendung von Stearinsäure als Additiv im Vulkanisationssystem verzichtet

Abb. 13: Vulkanisationsgeschwindigkeitsindex CRI als Funktion des Kaolingehalts der NR-Mischungen 1–3 (Tab. 1)

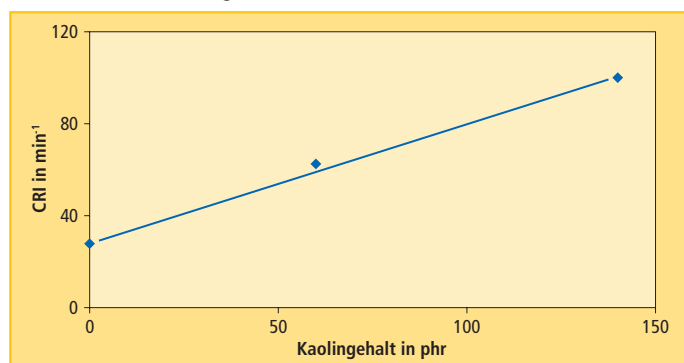
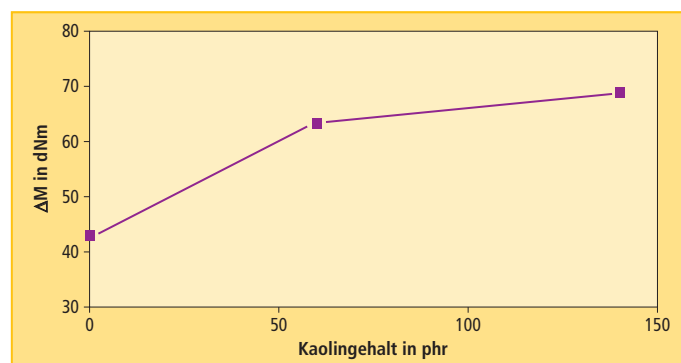


Abb. 14: ΔM als Funktion des Kaolingehalts der NR-Mischungen 1–3 (Tab. 1)



werden. Für ZnO ergab sich ein Anteil von 0,075–0,2 phr als ausreichend.

- Kaolin ist für den spannungsinduziert kristallisierenden NR ein einfacher bzw. nicht verstärkender, für die nicht kristallisierenden Kautschuke BR und EPDM aber ein hochverstärkender Füllstoff.

Darüber hinaus wird erwartet, dass sich durch die Reduzierung des Einsatzes der Chemikalien Arbeitsschutzbedingungen verbessern, Kosten senken und Schäden für die Umwelt minimieren lassen. Die Verwendung von MPTS-behandeltem Kaolin in Verbindung mit dem beschriebenen Verfahren zur genauen Bestimmung der für die Schwefelvulkanisation benötigten Vulkanisationsmittelmengen gibt ein geeignetes Hilfsmittel für die Entwicklung „grüner“ Kautschukmischungen für industrielle Anwendungsbereiche an die Hand. Es resultieren also Hinweise, dass Kaolin für

die Gummiverstärkung einen idealen Ersatz für Ruß und Kieselsäure/Silan-Systeme darstellt, zumindest für nicht kristallisierende Kautschuke.

5 Literatur

- [1] P. A. Ciullo, N. Hewitt, *The Rubber Formulary*, Noyes Publications, New York, 1999, 91
- [2] F. Saeed, A. Ansarifar, R. J. Ellis, Y. Haile-Meskel, M. S. Irfan, *J. Appl. Poly. Sci.* 123 (2012), 1518
- [3] M. J. Wang, *Rubber Chem. Technol.* 71 (1998), 520
- [4] <http://www.westliberty.edu/health-and-safety/files/2012/08/Stearic-Acid.pdf> (aufgerufen am 17.04.2017)
- [5] P. S. Brown, M. Porter, A. G. Thomas, *International Rubber Conference*, Stuttgart, Juni 1985
- [6] J. Hallett, G. Moninot, *The 7th International Conference on Rubber Chemicals, Compounding and Mixing*, Wien, Dezember 2010
- [7] E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.* 48 (1975), 410
- [8] R. Sukumar, A. R. R. Menon, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008), 3476
- [9] Q. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, *Appl. Mech. Mater.* 164 (2012), 142
- [10] S. H. Sheikh, A. Ansarifar, *Tire Technol. Inter., The Annual Review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology*, 2015, 96
- [11] P. A. Ciullo, N. Hewitt, *The Rubber Formulary*, Noyes Publications, New York, 1999, 79
- [12] P. A. Ciullo, N. Hewitt, *The Rubber Formulary*, Noyes Publications, New York, 1999, 147
- [13] P. A. Ciullo, N. Hewitt, *The Rubber Formulary*, Noyes Publications, New York, 1999, 275
- [14] L. Bateman, C. C. Moore, M. Porter, B. Saville, *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances*, Oxford, MRPRA, 1963, 1429
- [15] S. Ostad-Movahed, K. A. Yasin, A. Ansarifar, M. Song, S. Hameed, *J. Appl. Poly. Sci.* 109 (2008), 869

Impressum

Herausgeber

Dr. Heinz B. P. Gupta

Anschrift

Dr. Gupta Verlag
Am Stadion 3b,
40878 Ratingen
Ust. Nr. DE 157894980

Tel. +49 2102 9345-0
Fax +49 2102 9345-20

E-Mail info@gupta-verlag.de

Internet www.gak.de

Redaktion

Dr. Ernst Debie (Chefredakteur, v. i.S.d.P.)
Dr. Stephanie Waschbüsch
(Stellvertretende Chefredakteurin)
Dr. Heinz B. P. Gupta
Dr. Isabella Kappner
Dipl.-Biol. Markus Linden
Robert Müller
Dr. Christine Rüdiger

in memoriam Dipl.-Chem. Frank A. Gupta †

Freie Mitarbeiter

Prof. Dr. Dr. Günter Grundke (GG)
Gert F. Hartmann (GFH)
Siegfried Heimlich (SH)
Dr. Franz Otto (FO)
Dr. Horst-E. Toussaint (HET)

Redaktionsassistent

Patrizia Schmidt
Tel. +49 2102 9345-12

Abonnements

Noemi Jäger
Tel. +49 2102 9345-18

Anzeigen

Indira Gupta, Julian Bäumer
Tel. +49 2102 9345-15

Layout

Ulrich Gewehr, Max Godenrath
Tel. +49 2102 9345-18

Erscheinungsweise:

12 Ausgaben 2017
Postvertriebsnummer 4637
ISSN 0176-1625

Bankverbindungen

Deutsche Postbank AG
IBAN DE95 3004 0000 0858 7982 00
BIC COBADEFFXXX

Commerzbank Düsseldorf
IBAN DE43 3007 0024 0470 7170 00
BIC DEUTDE33HAN

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen. Oft handelt es sich um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht ausdrücklich als solche gekennzeichnet sind.

Abonnement-, Bezugs- und Lieferbedingungen:

Jahresabonnementpreis 280,- EUR (zzgl. Versandkosten). Einzelheft 30,- EUR (Inlandspreise verstehen sich inkl. der jeweils gültigen Mehrwertsteuer). Bestellungen nehmen der Verlag und alle Buchhandlungen im In- und Ausland entgegen. Eine neue Abonnementbestellung gilt zunächst nur für das laufende Kalenderjahr. Das Abonnement verlängert sich automatisch, wenn nicht sechs Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres schriftlich gekündigt wird. Die Abonnementgelder werden jährlich im Voraus in Rechnung gestellt und bei Teilnahme am Lastschriftverfahren automatisch abgebucht. Sollte die Fachzeitschrift aus Gründen, die nicht vom Verlag zu vertreten sind, nicht geliefert werden können, besteht kein Anspruch auf Nachlieferung oder Erstattung vorausbezahlter Bezugsgelder. Gerichtsstand für Vollkaufleute ist Ratingen, für alle Übrigen gilt dieser Gerichtsstand, sofern Ansprüche im Wege des Mahnverfahrens geltend gemacht werden.

Urheber- und Verlagsrecht:

Mit Namen oder Signum des Verfassers gekennzeichnete Artikel sind nicht unbedingt die Meinung der Redaktion. Unverlangte Manuskripte werden nur zurückgesandt, wenn Rückporto beigefügt ist. Der Verlag setzt voraus, dass der Autor Inhaber der Urheber- und Verwertungsrechte hinsichtlich sämtlicher Bestandteile der Einsendung ist, also auch bezüglich miteingesandter Abbildungen, Tabellen usw. Mit Annahme des Manuskripts gehen das Recht der Veröffentlichung sowie die Rechte zur Übersetzung, zur Vergabe von Nachdruckrechten, zur elektronischen Speicherung in Datenbanken, zur Herstellung von Sonderdrucken, Fotokopien und Mikrokopien an den Verlag über. Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der durch das Urheberrechtsgesetz festgelegten Grenzen ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig.

