

## **Einführungsskriptum zur Laborübung: Vulkanisation**

CHE.170 - LU und Exkursion Chemische Technologie

Sommersemester 2021



# **Kunststoffverarbeitung**

Autoren: D. Hengg; überarbeitet und ergänzt von S. Gangl,  
U. Meyer, W. Kern, A. Knall und S. Strasser

Aktuelle Version (2021) von R. Pommer und B. Prem

Betreuung der Übung: Reinhold Pommer

reinhold.pommer@pccl.at

**Institut für Chemische Technologie von Materialien**

der Technischen Universität Graz

8010 Graz, Stremayrgasse 9

# Inhalt

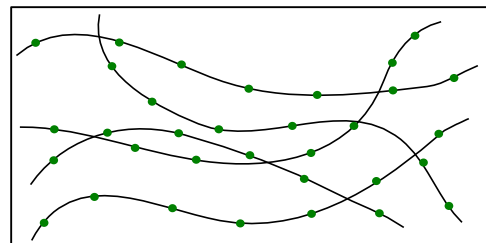
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Vulkanisation von Kautschuk</b> .....	<b>5</b>
2.1 Schwefelvulkanisation.....	5
2.2 Peroxidvernetzung .....	6
2.3 Vulkanisationsbedingungen .....	6
2.4 Kautschukmischung.....	6
2.5 Vulkanisationstechniken .....	7
2.6 Weitere Vulkanisationstechniken .....	7
<b>3. Kautschukadditive</b> .....	<b>7</b>
3.1 Vernetzungskemikalien.....	8
3.1.1 Schwefelvernetzung.....	8
3.1.2 Vulkanisation mit Peroxiden .....	8
3.2 Alterungsschutzmittel.....	8
3.3 Füllstoffe.....	9
3.3.1 Füllstoffarten .....	10
3.4 Pigmente .....	11
3.5 Weichmacher .....	11
3.6 Weitere Additive.....	12
<b>4. Untersuchung von Kautschuken</b> .....	<b>13</b>
4.1 Untersuchung des Mischprozesses: Laborkneteter .....	13
4.2 Viskosimetrie und Rheologie .....	13
4.3 Härtemessung (Shore-A).....	15
4.4 Zugversuch .....	15
<b>5. Literatur</b> .....	<b>17</b>
<b>6. Praktische Übung</b> .....	<b>18</b>
Sicherheitshinweise .....	18
6.1 Übersicht.....	18
6.2 Herstellen verschiedener Mischungen mittels Laborkneteter .....	19
6.3 Zugabe von Vernetzungskemikalien am Walzwerk.....	20
6.4 Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens.....	20
6.5 Vulkanisation in der Heizpresse .....	21
6.6 Auswertung der rheologischen Untersuchungen.....	21

## 1. Einleitung

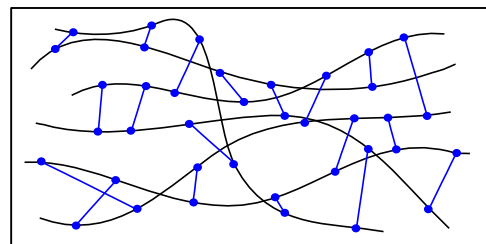
Als **Kautschuke** werden unvernetzte, aber vernetzbare Polymere bezeichnet, deren Glasübergangstemperaturen unterhalb der Gebrauchstemperatur liegen, und die bei Raumtemperatur gummielastische Eigenschaften zeigen. Im eigentlichen Sinne sind Kautschuke Rohmaterialien, welche durch Vernetzung (Vulkanisation) zu einem Endprodukt verarbeitet werden. Chemisch leicht vernetzte Kautschuke (Elastomere) werden auch Gummi oder Vulkanisate genannt.

Generell werden Kunststoffe in **Thermoplaste**, **Elastomere** oder **Duromere** (Duroplaste) unterteilt:

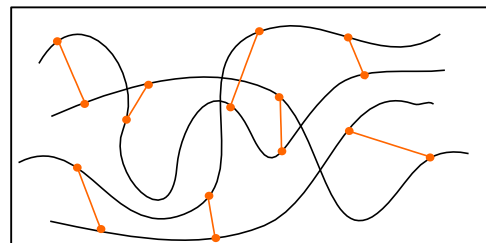
**Thermoplaste** sind chemisch unvernetzte Kunststoffe, in denen lineare oder verzweigte Ketten (kristallin oder amorph) nebeneinander vorliegen. Die Ketten sind thermisch verformbar, schmelzbar und teilweise löslich.



**Duromere (Duroplaste)** liegen als engmaschig vernetzte Makromoleküle mit kovalenten Querverbindungen vor. Sie sind hart, glasartig, thermisch nicht verformbar, praktisch unlöslich und nicht schmelzbar.



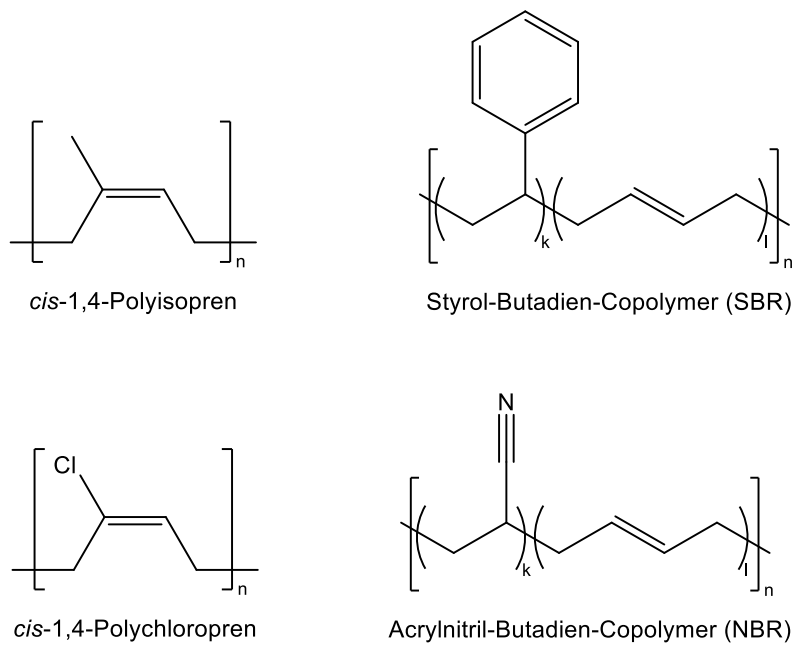
**Elastomere** sind im Vergleich zu den Duromeren sehr weitmaschig kovalent vernetzt und bilden elastisch verformbare „Knäuel“. Sie sind dehnbar jedoch formfest, quellbar und wie die Duromere nicht schmelzbar.



**Abb. 1** Schematische Darstellung von Thermoplasten, Duromeren und Elastomeren.

### Wichtige Kautschuktypen:

- Naturkautschuk (NR, rund 98% aus *cis*-1,4-Polyisopren)
- Polyisopren (IR)
- Polychloropren (CR)
- Polybutadien (BR)
- Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)
- Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)
- Ethylen-Propylen-Kautschuke (EPR)
- Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke (EPDM)
- Polyurethan-Kautschuke
- Silikon-Kautschuke, etc.



**Abb. 2** Chemische Strukturen von diversen Kautschuktypen.

Die wesentliche Eigenschaft von Elastomeren ist ihre ausgeprägte Kautschuk- oder Gummielastizität. Durch Zusatz verschiedenster Additive (Weichmacher, Füllstoffe, Alterungsschutzmittel, etc.) werden die Verarbeitbarkeit und Mischbarkeit der Kautschuke verbessert, die Vernetzung gesteuert und insbesondere die Eigenschaften des Endproduktes stark beeinflusst.

## 2. Vulkanisation von Kautschuk

Als Vulkanisation bezeichnet man den chemischen Prozess, bei welchem die Primärpolymere des Rohmaterials über ihre funktionellen Stellen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden werden. Je nach Beschaffenheit des Polymers kommen dabei verschiedene Vulkanisationsarten zu Einsatz. Neben der klassischen **Schwefelvulkanisation** erfolgt die Vernetzung von Kautschuken häufig auch über die **Peroxidvernetzung**, mit **Metalloxiden** oder energiereicher Strahlung.

### 2.1 Schwefelvulkanisation

Nach wie vor wird die Schwefelvulkanisation als bevorzugte Vernetzungsmethode für Dienkautschuke (NBR, SBR, NR, etc.) eingesetzt. Unter erhöhter Temperatur bzw. erhöhtem Druck werden dabei durch zugesetzten Schwefel charakteristische inter- als auch intramolekulare Schwefelbrücken gebildet. Durch die Vernetzung erlangt der Kautschuk Eigenschaften eines Elastomers und wird schließlich als Vulkanisat oder Gummi bezeichnet. Für die Verarbeitung ist es wichtig, dass die Kautschukmischung bis zur Formgebung (z.B. durch Extrusion oder Pressen) ausreichend fließfähig bleibt, d.h. das Material nicht „anvulkanisiert“.

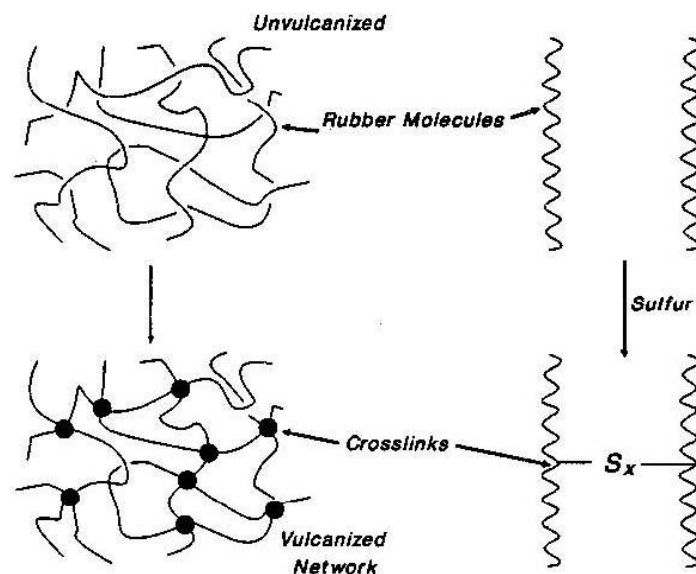


Abb. 3 Schema der Schwefelvernetzung.<sup>[1]</sup>

Der charakteristische chemische Vorgang bei der Vulkanisation ist eine Vernetzung. Nach wie vor wird die Vulkanisation mit Schwefel am Häufigsten angewandt. Dabei entstehen Schwefelbrücken zwischen den Polymerketten (siehe Abb. 6). Bei der "Vulkanisation" mit Peroxiden oder durch Bestrahlung hingegen, erzeugt man im Polymer radikalische Stellen, die unter Vernetzung kombinieren.

## 2.2 Peroxidvernetzung

Neben der Vulkanisation mit Schwefel ist die Peroxidvernetzung eine weitere, häufig eingesetzte Variante. Sie wird u.a. für Kautschuke eingesetzt, die keine Doppelbindungsfunktionen enthalten und somit nicht mit Schwefel vernetzt werden können (z.B. Silikonkautschuke, EPM, ...).

Bis auf wenige Ausnahmen funktioniert die Vernetzung mit Peroxiden prinzipiell auch mit Dienkautschuken. Wegen der vergleichsweise hohen Kosten für die Vernetzungschemikalien ist sie jedoch selten wirtschaftlich.

## 2.3 Vulkanisationsbedingungen

Die Vulkanisation ist eine chemische Reaktion, deren Temperaturabhängigkeit mit der experimentellen Aktivierungsenergie zu beschreiben ist. Kautschuk besitzt nur eine schlechte Wärmeleitfähigkeit, so dass bei dicken Formteilen oft lange Zeiten zum Ausvulkanisieren benötigt werden. Bei gegebener Zusammensetzung der Mischung ist die Zeit, die bei einer bestimmten Temperatur bis zum gleichmäßigen Ausvulkanisieren notwendig ist, anzugeben. Wird über diese Zeit hinaus vulkanisiert, sinkt der Vernetzungsgrad wieder ("Reversion"), es gibt also für eine gegebene Temperatur eine optimale Reaktionszeit. Jeder Kautschuktyp kann nur bis zu einer maximalen Temperatur eingesetzt werden, da sich andernfalls die Eigenschaften der Formteile verändern. Man vulkanisiert im Allgemeinen im Temperaturbereich von 100 bis 200 °C.

## 2.4 Kautschukmischung

Eine Besonderheit bei der Vulkanisationstechnologie ist, dass die zu vernetzenden Mischungen oft bis zu 20 Bestandteile enthalten können. Es ist üblich, die Zusammensetzung auf 100 Gewichtsteile Polymer zu beziehen (**phr = parts per 100 parts rubber**).

Als Polymer wird entweder Naturkautschuk ("smoked sheet" nach dem Gewinnungsverfahren des natürlichen Polyisoprens) oder synthetischer Kautschuk (Butadien/Styrol-Kautschuke, cis-1,4-Polybutadien, etc.) eingesetzt. Als Kautschuk kann auch eine Stamm-Mischung eines ölgestreckten Produktes verwendet werden (elastomer-extender masterbatch). Als Verarbeitungshilfsstoff (processing aid) dienen z.B. öllösliche Sulfonsäuren.

Stearinsäure und Zinkoxid ("Zinkweiß", zinc oxide) sollen als Beschleuniger (accelerator) und Aktivator wirken. Als Weichmacher (softener) wird beispielsweise eine Ölmischung zugesetzt. Phenyl- $\beta$ -naphthylamin wird als Antioxidans zugegeben und ein substituiertes *p*-Phenylendiamin soll die Funktion eines Ozonschutzmittels haben. Ruß dient als verstärkender Füllstoff (carbon black as reinforcing filler) und Schwefel wird als Vernetzungsmittel (Vulkanisationsmittel, vulcanizing agent) eingesetzt. Durch Zusatz eines Vulkanisationsbeschleunigers (accelerator) erfolgt einerseits schnellerer Umsatz mit dem Polymer und andererseits wird dieses chemisch verändert. Als Beschleuniger (Vulkazit) werden Benzothiazolsulfenamid-Derivate eingesetzt. Schließlich gibt es auch noch Verzögerer (retarder), die ein Anspringen der chemischen Reaktion vor dem erwünschten Zeitpunkt verhindern sollen.

Bei der Ausarbeitung von Kautschukmischungen geht es darum, empirisch die bestgeeignete Zusammensetzung zu finden. Eine wissenschaftliche Begründung für die Notwendigkeit des einen oder anderen Zusatzes ist nicht immer gegeben. Den genauen Rezepturen von erfolgreichen Mischungen werden von deren Erfindern geheim gehalten.

## 2.5 Vulkanisationstechniken

Die Vulkanisation wird meist in Stahlformen ausgeführt, wobei man die Kautschukmischung in die Vertiefung einer zweiteiligen Form (= **compression molding**) einfüllt (etwas mehr als notwendig). Beim Zusammenpressen der beiden Formteile in einer beheizten Presse, fließt der geringe Überschuss der Masse in Überlaufrinnen oder durch spezielle Schlitze ab. Dadurch ist der Innenraum der Form luftfrei.

Etwas komplizierter ist das "**transfer molding**"-Verfahren. Hier wird die unvulkanisierte Mischung von einem Teil der Form in die eigentliche Formhöhlung gepresst. Diese Form erleichtert die Herstellung von kompliziert gestalteten Formteilen sowie das Einbetten von Einlagen.

Das Spritzformen ("**injection molding**") wurden aus der Verarbeitung thermoplastischer Massen übernommen. Hier wird das Material mit einer Extruderschnecke in den Hohlraum der Form gebracht.

## 2.6 Weitere Vulkanisationstechniken

Eine weitere Möglichkeit ist die s.g. "offene" Vulkanisation. Der wesentliche Nachteil hier ist, dass das Material dem chemischen Angriff des Luftsauerstoffs bei erhöhter Temperatur ausgesetzt ist. Die Umsetzung kann in heißer Luft erfolgen, z.B. bei dünnen Artikeln wie Ballons. In geschlossenen Behältern (Autoklaven) kann die Erwärmung mit Dampf erfolgen; dies kommt z.B. für Kabel in Frage. Eine Wärmeübertragung ist auch durch direkten Kontakt mit heißem Wasser möglich (z.B. für Hartgummi mit viel Schwefel). Dies sind beispielsweise geeignete Vulkanisationstechniken für Tauchartikel. Bei diesen wird die Form (aus Aluminium, Porzellan, Stahl) zuerst in ein Flockungsmittel und dann in eine Kautschukdispersion (Latex) getaucht. Diese Methode wird z.B. auch für Gummihandschuhe und Gummistrümpfe angewandt.

Bei kontinuierlichen Vulkanisationsprozessen erfolgt die Vulkanisation durch Erwärmen, wenn der Gummiartikel bereits geformt ist, so beispielsweise bei der Herstellung von Schläuchen und Drahtummantelungen. Das extrudierte Material wird z.B. in einem heißen Flüssigkeitsbad, einer heißen Wirbelschicht (aus kleinen Glaskugeln) oder in Dampfrohren erwärmt. Beim "Rotacure"-Prozess hingegen presst ein endloses Stahlband den Gummiartikel gegen eine große heiße Trommel.

### 3. Kautschukadditive

Additive sind Stoffe, die Polymermischungen zugesetzt werden, um deren Eigenschaften wie gewünscht zu verändern. Hierbei kommen eine Vielzahl an verschiedenen Produktklassen bzw. Chemikalien zum Einsatz.

Um Additive einwandfrei in einen Kautschuk einarbeiten zu können, muss dieser in ausreichend geringer Viskosität vorliegen. Ist dies nicht der Fall, müssen langkettige Kautschukmoleküle durch mechanische Einwirkung zerkleinert werden. Durch diese sogenannte Mastikation wird der Kautschuk in der Regel vor dem Mischungsvorgang plastifiziert. Ein mechanischer Abbau des Naturkautschuks findet beispielsweise am **Walzwerk** oder im **Laborkneiter** (Innenmischer) statt. Aufgrund der hohen Scherkräfte werden die Moleküle „zerrissen“ und eine Rekombination der entstandenen Molekülradikale wird durch Luftsauerstoff unterbunden.

#### 3.1 Vernetzungschemikalien

Je nach Art der Vulkanisation kommen verschiedenste Vernetzungsreagenzien zum Einsatz.

##### 3.1.1 Schwefelvernetzung

Die Vulkanisation mit **Schwefel** ( $S_8$ ) bzw. mit **Schwefel Spendern**, wie z.B. Dithiodimorpholin (DTDM) oder 2-(4-Morpholinodithio)benzothiazol (MBSS) wird immer noch am häufigsten für alle Dienkautschuke angewandt. Der Vorteil dieser Methode ist die größere Verarbeitungssicherheit, da Schwefel erst bei höheren Temperaturen abgegeben wird. Der Zusatz von Vulkanisationsbeschleunigern und Aktivatoren soll der Reaktionsträgheit entgegenwirken.

**Vulkanisationsbeschleuniger:** 2-Mercaptobenzothiazol (MBT), Tetramethyldiuramdisulfid (TMTD), 2-Mercaptobenzthiazol (MBT), Tetramethyldiuramdisulfid, Xanthogenate, Guanidine, etc. Durch diese Beschleuniger werden die Vulkanisationszeiten stark reduziert und die Eigenschaften der Vulkanisate verbessert.

**Aktivatoren:** Viele Beschleuniger benötigen zusätzliche Aktivatoren, wobei ZnO am häufigsten zum Einsatz kommt. Das System Kautschuk-Schwefel-Beschleuniger-ZnO wird zusätzlich durch Stearinsäure oder Zinkstearat verbessert.

##### 3.1.2 Vulkanisation mit Peroxiden

Polymere mit vollständig gesättigten Ketten, bzw. ohne Doppelbindungen in den Seitengruppen können mit Peroxiden vernetzt werden. Beispiele für Vernetzungsreagenzien sind etwa Dicumylperoxid oder 2,4-Dichlor(benzoyl)peroxid.

#### 3.2 Alterungsschutzmittel

Um chemische Alterungsprozesse in Kunststoffen bei der Lagerung, Verarbeitung und



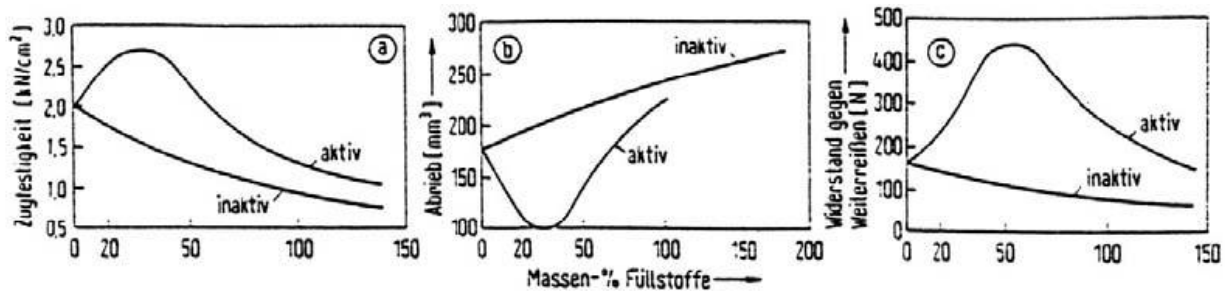
Anwendung zu unterbinden, werden Stabilisatoren zugesetzt (ca. 1-2 Gew.%). Diese sollen verhindern, dass sich die Eigenschaften des Produktes verschlechtern. Die Beständigkeit des Gummiartikels gegenüber verschiedensten Einflüssen wie z.B. hohe Verarbeitungs-, Gebrauchs- oder Lagertemperaturen, langandauernde Einwirkung von Sauerstoff oder Ozon, sowie Lichteinstrahlung wird vom Grundpolymer, dem Vernetzungssystem und den zugesetzten Stabilisatoren bestimmt. Ungesättigte Polymere nehmen bei der Lagerung an Luft Sauerstoff auf, der von entstehenden Polymerradikalen angelagert wird und als Peroxidradikal weiterreagiert. Bei höheren Temperaturen zerfallen Polymere ganz allgemein. Bei Elastomeren zeigt sich die Alterung in Form von Verhärtung und Ermüdungsrissen bei periodischer Belastung.

Stabilisatoren können unterschiedlich auf Abbauprozesse einwirken, entweder indem niedermolekulare Zersetzungsprodukte "abgebunden" oder besonders reaktionsfähige Zentren im Polymeren blockiert werden. Weiters finden Antioxidantien, die mit freien Radikalen reagieren bzw. diese deaktivieren und Chelatbildner, die abbaukatalysierende Metallverbindungen komplexieren, Verwendung. Auch Substanzen, die einfallendes Licht innerhalb einer geringen Schichtdicke absorbieren, werden eingesetzt (Ruß, Pigmente und spezielle UV-Absorber).

Als färbende Ermüdungs- und Ozonschutzmittel werden N-substituierte p-Phenylendiamine verwendet. Nicht verfärbende Schutzmittel wären z.B. alkylierte Phenole oder Benzofuranderivate. 2,4,6-substituierte Phenole schützen einerseits vor Sauerstoff- und Wärmeeinwirkung und andererseits vor Bewitterungsrißbildung, sowie teilweise gegen Schwermetallvergiftung. Weitere Alterungsschutzmittel sind Peroxiddeaktivatoren, wie tertiäre Amine und Phosphine und UV-Absorber, wie o-Hydroxybenzophenone oder 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole.

### 3.3 Füllstoffe

Füllstoffe tragen nicht nur zur Verbilligung von Kautschukmischungen bei, sondern wirken auch, je nach Füllstoff und Zusatzmenge, mehr oder weniger verstärkend auf den Kautschuk. Unter anderem werden Eigenschaften wie Festigkeit, Spannungswert und Einreißwiderstand erhöht, während andere Eigenschaften, wie z.B. die Bruchdehnung verringert werden. Verstärkende Füllstoffe werden auch als **aktive Füllstoffe** bezeichnet. Die Aktivität des Füllstoffes ist von der Teilchengröße, der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen, sowie deren chemischer Zusammensetzung abhängig. Aufgrund der Oberflächengestalt der Füllstoffteilchen kann auch eine "Verankerung" am Polymer eintreten, so z.B. ist bei Ruß die Bildung von chemischen Bindungen durch Anlagerung von Polymerradikalen an chinoide Gruppierungen der Rußoberfläche möglich. Die optimale Wirkung der Füllstoffe wird ermittelt, indem die Eigenschaftsveränderungen der Gummiartikel mit verschiedenen Füllgraden untersucht werden. **Inaktive Füllstoffe** zeigen eine stetige Eigenschaftsänderung mit zunehmendem Füllstoffgrad, wohingegen sich bei aktiven Füllstoffen ein Maximum oder Minimum ausbildet (siehe Abb. 4).



**Abb. 4** Einfluss von aktiven und inaktiven Füllstoffen **a)** auf die Zugfestigkeit, **b)** auf das Abriebverhalten und **c)** auf den Weiterreißwiderstand von Naturkautschuk.

Ein Maß für die Füllstoffaktivität ist auch die Temperatur bei der Mischungsherstellung, sowie die Viskosität der Mischung. Je stärker die Viskosität mit zunehmender Füllung ansteigt, umso aktiver ist der Füllstoff. Wird ein Füllstoff-Kautschukgemisch extrahiert, so kann ein hoher Prozentanteil des Kautschuks nicht mehr vom Füllstoff abgetrennt werden ("bound rubber"), was ebenfalls als Maß für die Aktivität dient.

### 3.3.1 Füllstoffarten

Eine grobe Einteilung der Füllstoffe erfolgt einerseits in Ruße und andererseits in helle Verstärkerfüllstoffe wie kolloidale Kieselsäuren, Ca- und Al-Silikate, Tonerden, Kaoline, Kreide, Talkum, Metalloxide und Metallcarbonate. Grundsätzlich gehören die Ruße, sowie die kolloidalen Kieselsäuren und die meisten fein verteilten Silikate zu den mittel- bis hochaktiven Füllstoffen, wohingegen Kreide zu den inaktiven Füllstoffen zählt. Außerdem werden auch organische Füllstoffe, wie z.B. Styrolharze zugemischt und des Weiteren zählt man Gewebe und Fasern, wie z.B. Kohle- oder Glasfasern, ebenso zu den Füllstoffen.

#### Ruße

Die Ruße sind nach dem ASTM-Schema vor allem nach ihrem Iod-Absorptionsverhalten (Index für Größe und Aktivität der Oberfläche) und nach ihrer Struktur eingeteilt.

Hochstrukturuße werden in der Mischung gut verteilt und bewirken neben erhöhter Mischungsviskosität auch einen hohen Spannungswert, erhöhte Härte und verbesserte Verschleißbeständigkeit des Vulkanisates. Sie gehören damit zu den **aktiven Füllstoffen**.

Niederstrukturuße zeichnen sich durch geringen Wärmehaushalt bei dynamischer Beanspruchung, durch hohe Zug- und Weiterreißfestigkeit, sowie durch gute Biegereißbeständigkeit und niedrige Spannungswerte aus.

#### Helle Füllstoffe:

Kolloidale Kieselsäuren sind **hochaktive Verstärkerfüllstoffe**, die durch Fällung aus Alkalisilikat-Lösungen erhalten werden. Bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche erhält man ähnliche Werte wie für rußverstärkte Vulkanisate, allerdings ist der Abrieb um ca. 15-20% größer, Spannungswert und Härte sind jedoch meist geringer. Um die Verarbeitung zu erleichtern, werden Silane als Bindungsvermittler zugemischt.

ZnO hat selbst bei höherer Dosierung den geringsten Einfluss auf den Elastizitätsabfall des Vulkanisates und wird daher als Füllstoff für hochelastische Vulkanisate, wie z.B. Federelemente verwendet. Kaolin und Kreide sind **inaktive Füllstoffe**, die in großer Menge zur Verbilligung von sowohl hellen als auch russgefüllten Mischungen verwendet werden.

### **Organische Füllstoffe**

Styrolharze, Phenoplaste (nicht auskondensierte Phenoplaste vom Novolak-Typ) und PVC (für Nitrilkautschuk) werden verschiedenen Kautschuken zugesetzt, um beispielsweise Härte oder Zugfestigkeit zu erhöhen (bei SBR mit 50-90% Styrolharzanteil).

### **3.4 Pigmente und Farbstoffe**

Kautschuke werden mit organischen und anorganischen Pigmenten eingefärbt. Diese müssen den thermischen Belastungen während der Verarbeitung standhalten, außerdem darf das Pigment nicht aus dem Fertigteil „ausblühen“. Die organischen Pigmente zeichnen sich durch ihre hohe Leuchtkraft aus, sind aber in ihren Alterungserscheinungen den anorganischen Pigmenten unterlegen. Weiters sind anorganische Pigmente hitzebeständiger und im Allgemeinen gegen chemische Einflüsse resistenter. Verwendet werden vor allem (ca. 80% der Pigmente) Titandioxid (weiß), CdS und Eisenoxide (gelb), Chromoxide (grün), Azo-Pigmente und Phthalocyanine (blau). Im Vergleich zu Pigmenten sind Farbstoffe in ihrem Medium löslich bzw. können chemisch gebunden sein.

### **3.5 Weichmacher**

Neben den Füllstoffen kommt den Weichmachern in Kautschukmischungen mengenmäßig die größte Bedeutung zu. Für den Zusatz von Weichmachern gibt es verschiedenste Gründe:

- Herabsetzung des Elastomergehaltes durch hohe Weichmacheranteile, d.h. Streckung des Polymers (Extenderöle, Mineralöle)
- Verbesserung der Füllstoffverteilung in der Kautschukmischung
- Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung ohne die Vulkanisationseigenschaften beeinträchtigen
- Beeinflussung physikalischer Eigenschaften, wie Dehnbarkeit und Elastizität, sowie Erniedrigung der Glasübergangstemperatur und Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit

Der chemische Einbau von weichmachenden Gruppen in das Polymer wird als *innere Weichmachung* bezeichnet. *Äußere Weichmacher* werden aufgrund ihrer Wechselwirkung mit dem Kautschuk in zwei Gruppen eingeteilt:

#### **Primäre Weichmacher**

*Primäre Weichmacher* haben eine lösende Wirkung auf den Kautschuk und fördern das viskose Fließen. Sie quellen in den Kautschuk ein und verleihen der unvulkanisierten Mischung geringere Viskosität und dem Vulkanisat im Allgemeinen hohe Elastizität.

## Sekundäre Weichmacher

*Sekundäre Weichmacher* sind wenig oder gar nicht lösend und wirken zwischen den Molekülen wie ein Gleitmittel. Die Verformbarkeit der Mischung und die Verteilung der Füllstoffe werden verbessert, ohne die Viskosität der Mischung zu stark zu beeinflussen.

Ob ein Weichmacher primär oder sekundär wirkt, hängt von der Art des Kautschuks ab. So sind z.B. hochsiedende Petroleumdestillate primäre Weichmacher für Natur- und SBR-Kautschuke, jedoch sekundäre für Nitrilkautschuk. Die verwendeten Weichmacher müssen hohe Siedepunkte und geringe Dampfdrücke bei der Verarbeitungstemperatur aufweisen und sollten außerdem chemisch inert sein. *Natürliche Weichmacher* sind Mineralöle (mengenmäßig von größter Bedeutung), Fette und Öle, Harze und Steinkohlenteerpech. Die *synthetischen Weichmacher* sind meist primäre Weichmacher und werden zwischen 5 und 30 phr zugesetzt. Weit verbreitete und billige Weichmacher sind Phthalsäureester, wie z.B. Dibutyl- und Dioctylphthalsäureester.

## 3.6 Weitere Additive

**Treibmittel** sind zur Herstellung poröser Gummiartikel interessant. Verwendet werden organische Verbindungen, wie z.B. Azodicarbamid.

**Trennmittel** werden in die Kautschukmischung eingearbeitet, um leichtes Ablösen von der Vernetzungsform zu gewährleisten, sowie eine bessere Oberflächenbeschaffenheit des Vulkanisates zu garantieren. Als Formtrennmittel werden Seifenlösungen, Mineralöle, Wachse, Silikonöle und -fette, aber auch Formpuder wie Talkum verwendet.

**Gleitmittel** sollen eine Schmierung an der Grenzfläche zwischen Werkzeug und Schmelze bewirken, darf jedoch nach der Verwendung nicht ausblühen oder fettige Ablagerungen bilden. Eingesetzt werden Mineralöle, Fettalkohole, Fettsäuren, Seifen und Fettsäureester.

**Antistatika** verhindern die elektrostatische Aufladung von Kunststoffoberflächen, was z.B. für Transportbänder essenziell ist. Antistatika wirken vorwiegend durch Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit, dies wird z.B. durch Zugabe von hygroskopischen Zusätzen, wie quartären Ammoniumsalzen, erreicht. Neben den hygroskopischen Substanzen wird u.a. Ruß zur Erhöhung der Innenleitfähigkeit eingearbeitet.

**Flammschutzmittel** werden zugesetzt, um das Verbrennen von Kunststoffformteilen zu verhindern. Diese können den Verbrennungsprozess auf zwei Arten verhindern: Einerseits, indem die anfängliche Pyrolyse des Kunststoffs zugunsten der Bildung schwer entflammbarer Produkte oder einer Kohleschicht (wirkt als Schutzschicht), beeinflusst wird und andererseits durch die Bildung von gasförmigen Produkten, die den Verbrennungsvorgang durch Sauerstoffentzug ersticken oder eine radikalische Kettenreaktion inhibieren. Zu den wirksamen Substanzklassen gehören anorganische Zusatzstoffe wie Antimontrioxid, Ammoniumphosphat und Zinkborat. Ferner werden organische Halogenverbindungen als reaktive Flammschutzmittel, wie z.B. Tetrabormethylen oder chlorierte Paraffine („Chlorwaxes“) eingebaut.

## 4. Untersuchung von Kautschuken

Um Aussagen über die Verarbeitbarkeit eines Kautschuks oder eines „compounds“ (Mischung eines Kautschuks mit den Zuschlagstoffen) treffen zu können, wird üblicherweise eine Reihe an verschiedenen anwendungstechnischen Untersuchungen durchgeführt, welche z.T. auch im Laborkurs behandelt werden.

### 4.1 Untersuchung des Mischprozesses: Laborkneter

Der Brabender Plasticorder besteht aus einer Dynamometereinheit (Drehmomentdynamometer mit elektronischer Drehzahlregelung und Drehmomentermittlung), dem Messkneter (thermostatisierbarer Kneterblock), einer Einfüllvorrichtung, den Kneterschaufeln sowie einem Interface und einem Computer zur Auswertung der Messdaten.

Drehmoment und Temperatur der Mischung in der Mischkammer werden über die Versuchszeit bei konstanter Drehzahl der Schaufeln ermittelt. Dadurch erhält man die direkte Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. Durch Variation von Drehzahl und Temperatur können praxisnahe Bedingungen simuliert werden. Weiters kann der Einfluss von Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachern usw. auf die Verarbeitbarkeit untersucht werden.

Zusätzlich liefert der Laborkneter folgende Ergebnisse:

- Simulation von Knetprozessen unter Änderung verschiedener Parameter wie Temperatur und Schergeschwindigkeit
- Bestimmung der Wirkungsweise unterschiedlicher Mischungsbestandteile auf den Knetprozess (Viskosität)
- Ermittlung des Plastifizierverhaltens
- Bestimmung der Scher- und Wärmestabilität
- Ermittlung der Weichmacheraufnahme mit Bestimmung der Absorptionszeit
- Bestimmung der Formgebungszeit bis zur Anvulkanisation
- Ermittlung des Fließ- und Anvulkanisationsverhaltens von Elastomermischungen

Exakte Messungen der Viskosität der Mischungen sind mit dem Laborkneter nicht möglich, da unter praxisnahen Bedingungen gemessen wird. Es kommt zur Überlagerung von mehreren, sich unterschiedlich auswirkenden Prozessen, wie z.B. der Bindungsspaltung durch hohe Scherkräfte und Sauerstoffeinfluss und der Viskositätserniedrigung durch den Temperaturanstieg usw. Für wissenschaftliche Viskositätsmessungen werden Viskosimeter herangezogen, die wiederum für praxisbezogene Aussagen weniger geeignet sind.

### 4.2 Viskosimetrie und Rheologie

Die Rheologie beschreibt die Messung von Fließeigenschaften und die viskoelastischen Eigenschaften von Materialien. Wird ein Werkstoff verformt, so setzt er dieser äußerlichen Formänderung einen Widerstand entgegen, den man allgemein als seine Viskosität bezeichnet.

Die (*dynamische*) Viskosität oder *Zähigkeit*  $\eta$  ist als Verhältnis der Schubspannung zur Schergeschwindigkeit definiert (Newtonsches Gesetz).

Der Kehrwert  $1/\eta$  wird Fluidität genannt.

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}} \quad (I)$$

$\tau_w$  .... Schubspannung  
 $\dot{\gamma}$  .... Schergeschwindigkeit

Bei *Newtonschen Flüssigkeiten* ist die Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Beim Fließen durch eine Kapillare mit dem Radius  $R$  und der Länge  $L$  unter dem Druck  $p$  wirkt auf eine Flüssigkeit eine Kraft  $F_F$ , welcher die Reibungskraft  $F_R$  entgegenwirkt. Im stationären Zustand gilt  $F_F = F_R$  und es folgt für die Schubspannung (gilt für Kapillarrand):

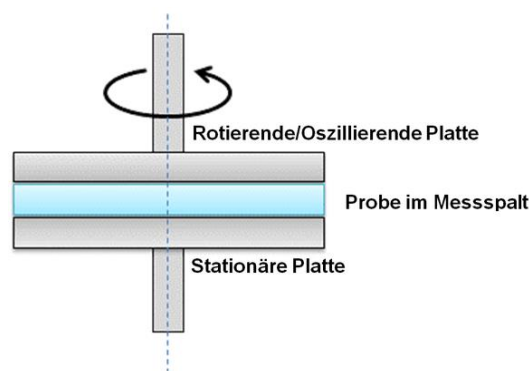
$$\tau_w = \frac{R * p}{2 * L} \quad (II)$$

Die *unkorrigierte (scheinbare)* Viskosität errechnet sich zu:

$$\eta_{app} = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}} \quad (III)$$

## Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens

Im Zuge des Praktikums werden die hergestellten Kautschukmischungen hinsichtlich ihrer Vulkanisationseigenschaften durch Messungen mit einem Rotationsviskosimeter untersucht. Hierbei handelt es sich um ein sogenanntes Platte-Platte-Rheometer. Eine kleine Probenmenge wird dabei zwischen zwei temperierten Platten einer periodischen Wechselbeanspruchung (Torsion) mit konstanter Winkelamplitude bei konstanter Temperatur unterzogen. Die Scherung entspricht dabei der Torsion der rotierenden bzw. oszillierenden Platte:

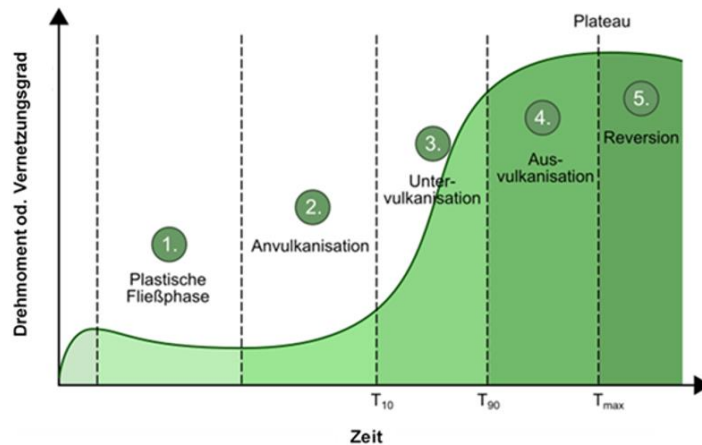


**Abb. 5** Schematische Seitenansicht eines Torsionsrheometers.<sup>[11]</sup>

Die Temperatur wird dabei so gewählt, dass eine chemische Vernetzung der Probe abläuft. Das sich im Verlauf der Vulkanisation ändernde Drehmoment wird gemessen und durch einen x/t-Schreiber als Vernetzungsisotherme registriert. Eine Präzise Messung des Motorfeedbacks als Reaktion auf die sich ändernde Viskosität des Materials ermöglicht die Ermittlung des Drehmoments zur Ableitung des „in-phase stress“ ( $S'$  in dNm) sowie des „out-of-phase stress“ ( $S''$ ). (Die Bezeichnung der ausgegebenen Parameter ist oft gerätespezifisch!)

Als Messergebnis liefert die Rheometermessung quantitative als auch qualitative Informationen wie etwa:

- Viskositätskurve bzw. Fließkurve (Änderung der Viskosität/des Drehmoments durch Temperatur, Frequenz oder Zeit)
- Fließ- und Relaxationsverhalten
- Dämpfungseigenschaften, Verlust- und Speichermodul, Verlustfaktor



**Abb. 6** Typische Vulkanisationskurve (Drehmoment vs. Zeit) mit charakteristischem Verlauf. [12]

### 4.3 Härtemessung (Shore-A)

Unter der Härte eines Werkstoffes wird allgemein der Widerstand verstanden, den ein Körper dem Eindringen eines härteren Körpers entgegensetzt. Die einzelnen Verfahren werden durch Definition der Form des Eindringkörpers, der notwendigen Kraft und der Auswertungsmethode eindeutig festgelegt.

Für Weichgummi wird die Methode *Shore-A* zur Härteprüfung eingesetzt. Dafür steht ein Handmessgerät (Firma Zwick, Ulm, D) zur Verfügung, das mit stoßfreier Auflagefläche auf den mindestens 6 mm dicken Probekörper gedrückt wird. Ist der Probekörper dünner als 6 mm, können mehrere Prüfkörper übereinandergelegt werden. Der Eindringkörper ist ein Kegelstumpf und wird von einer Feder (Anpresskraft 12,5 N) in den Probekörper gedrückt und die Eindringtiefe wird auf der Messuhr angezeigt.

### 4.4 Zugversuch

Der Zugversuch ist ein Beispiel für ein quasistatisches Prüfverfahren, bei dem eine langsame, bis zum Bruch des Probekörpers ansteigende Belastung erfolgt.

Die durch kleine Kräfte an Polymerwerkstoffen verursachten Deformationen sind bei Kurzzeitbeanspruchungen reversibel. Die Gesamtverformung eines Polymerwerkstoffes setzt sich aus linear elastischer, linear viskoelastischer, nichtlinear viskoelastischer und plastischer Verformung zusammen. Bei linear elastischer Verformung werden die Verknüpfungen des Molekülverbandes nicht aufgehoben, in diesem Bereich der reversiblen Dehnung gilt das Hookesche Gesetz. Bei der linear viskoelastischen Verformung finden molekulare Umlagerungen statt; wobei diese Dehnung reversibel, jedoch zeit- und temperaturabhängig

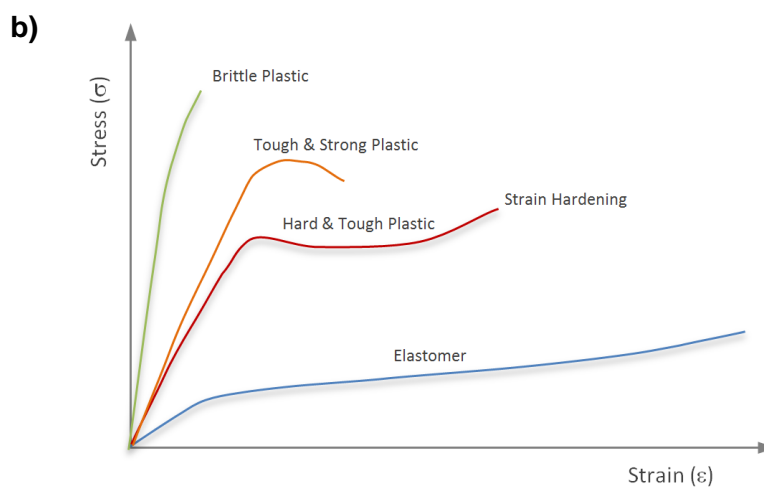
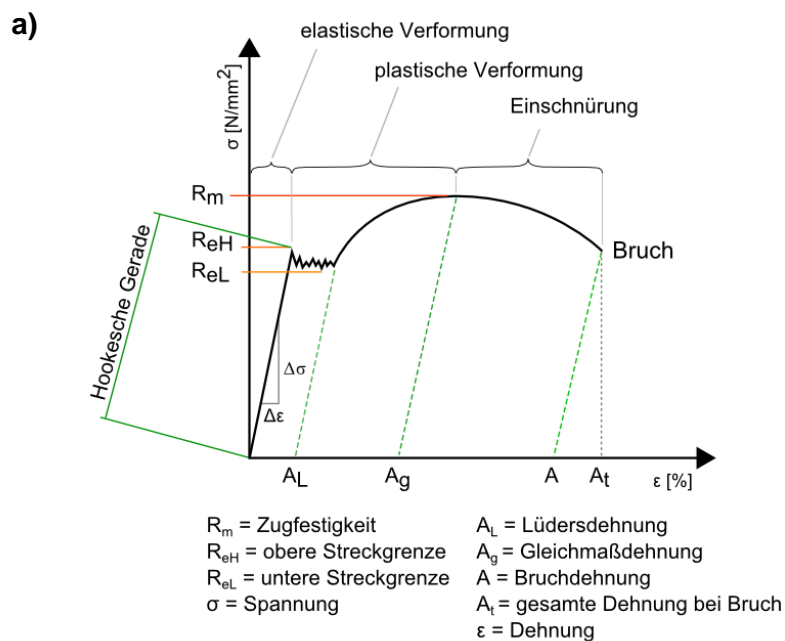
ist. Irreversible Deformation tritt bei nicht-linearer viskoelastischer Verformung auf, da molekulare Haftpunkte gelöst werden.

Bei einer einwirkenden Kraft  $F$  ergibt sich einerseits bezogen auf den Anfangsquerschnitt  $A_0$  die **Spannung**  $\sigma$  und andererseits die **Dehnung**  $\varepsilon$  als resultierende Verlängerung  $\Delta L$  bezogen auf eine definierte Anfangsmesslänge  $L_0$  des Probekörpers:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad [N/mm^2] \quad (IV)$$

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} * 100\% \quad (V)$$

Durch Auftragung von  $\sigma$  (y-Achse) gegen  $\varepsilon$  (x-Achse) ergibt sich das für einen Werkstoff charakteristische Spannungs-Dehnungs-Diagramm:



**Abb. 7** Beispiel für ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm **a)** und charakteristische Kurven für verschiedene Kunststofftypen **b)**.<sup>[12,13]</sup>



## Ermittlung des Elastizitätsmoduls aus dem Zugversuch:

Das Elastizitätsmodul (E-Modul) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Spannungszunahme  $\Delta\sigma$  eines Probekörpers unter Zugbeanspruchung und der dadurch bedingten Zunahme der Dehnung  $\Delta\varepsilon$ .

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad [N/mm^2] \quad (VI)$$

## 5. Literatur, Sonstige Quellen

- [1] Erman, B.; Mark, J. E.; Roland, C. M. **(2013)**: The science and technology of rubber. 4. ed. Amsterdam: Elsevier Acad. Press.
- [2] Röthemeyer, F.; Sommer, F. **(2013)**: Kautschuk-Technologie. Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte. 3., neu bearb. und erw. Aufl. München: Hanser.
- [3] Wagner, U. **(1983)**: H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker (Eds.): Winnacker/Küchler, Chemische Technologie, Band 6, Organische Technologie II, 4. Aufl. Carl Hanser Verlag
- [4] Hofmann, W. **(1989)**: Rubber technology handbook. Rev. version of "Kautschuk-Technologie". Munich: Hanser.
- [5] Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T. **(2012)**: Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen. 8., neu bearb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer
- [6] Elias, H.-G. **(2009)**: Makromoleküle. Band 1; Hoboken: Wiley-VCH
- [7] Abts, G. **(2019)**: Einführung in die Kautschuktechnologie. 2., neu bearbeitete Auflage. München: Hanser.
- [8] Schnetger, J. **(2004)**: Lexikon der Kautschuktechnik. 3., völlig neu bearb. und erw. Aufl. Heidelberg: Hüthig.
- [9] Hummel K., Stelzer F.: Vorlesungsskriptum zu "Organische Technologie und Makromolekulare Chemie"
- [10] Dick, J. S. **(2014)**: Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance. 2. Aufl. s.l.: Carl Hanser Fachbuchverlag.
- [11] <https://www.skz.de/de/forschung/technischeausstattung1/pruefverfahren/rheolog-eigenschaften/4277.Rotationsrheometer.html> (Zugriff am 31.08.2020).
- [12] <http://www.maschinenbau-wissen.de/skript3/werkstofftechnik> (Zugriff am 31.08.2020).
- [13] <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Stress-Strain%20Behavior.html> (Zugriff am 31.08.2020).

## 6. Praktische Übung

Unter Berücksichtigung der aktuellen COVID-19 Sicherheitsmaßnahmen wird die Übung im Sommersemester 2021 digital per Videokonferenz abgehalten!

Im Rahmen dieser werden die benötigten Materialien, Arbeitsmittel sowie die im Skript beschriebenen Herstellungsschritte und Charakterisierungsmethoden bzw. Messergebnisse (6.1 bis 6.6) durchbesprochen und diskutiert.

Für die selbstständige Auswertung werden anschließend Datensätze zur Verfügung gestellt.

### Sicherheitshinweise

- Die Benutzung der Geräte darf ausschließlich unter Aufsicht der Betreuer dieser Übung erfolgen!
- An Maschinen mit drehenden Teilen (Walzwerk und Innenmischer) darf nie alleine gearbeitet werden – eine zweite Person muss aus Sicherheitsgründen stets anwesend sein. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Hand nicht in den Walzenspalt bzw. die Mischkammer gerät.
- Die Betriebsanweisungen dieser Geräte sind zu beachten!
- Beim Betrieb des Torsionsrheometers und der Heizpresse darf während des Schließvorganges nie mit der Hand zwischen die Heizplatten gegriffen werden. Beim Arbeiten an Geräten mit heißen Oberflächen und Materialien sind entsprechende Hitzeschutzhandschuhe zu tragen.
- Bei Unklarheiten und Problemen, sowie vor der Inbetriebnahme der Geräte stets den Betreuer der Übung konsultieren!

## 6.1 Übersicht

Im Rahmen der Laborübung sollen Kautschukmischungen basierend auf Naturkautschuk (NR) bzw. Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) hergestellt werden.

Die hierfür durchzuführenden Schritte sind:

- Verkneten der Materialien (Kautschuk, Additive, etc.) mittels Labor-Innenmischer (Brabender Plasticorder PL 2000)
- Aufmischen/Untermischen der Vernetzungschemikalien am Walzwerk (Polymix 110 L)
- Vulkanisation der Materialien mit einer elektrischen Heizpresse
- Parallel: Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens mittels Rheometer

## 6.2 Herstellen verschiedener Mischungen mittels Laborkneteter

Die in den Punkten 3.3 – 3.5 beschriebenen Additive können mittels Laborkneteter in eine Polymermatrix eingemischt werden. Es sollen die Einflüsse auf die so hergestellten Kautschukmischungen überprüft werden. Dabei können die Einarbeitungszeit sowie die daraus resultierenden Ergebnisse der aufgewandten Energie zur Verblendung in den Kautschuk diskutiert werden.

### Vorbereitung der Proben

Pro Mischung 45-50 g Kautschuk (**NR oder SBR**); je Kautschuktype 4 Proben und Additive:  
Mögliche Varianten:

- A** + 15 phr Kreide
  - B** + 15 phr Ruß
  - C** + vorbereitetes Gemenge aus (10 phr Ruß + 10 phr Mineralöl/Weichmacher)
  - D** + vorbereitetes Gemenge aus (40 phr Ruß + 10 phr Mineralöl/Weichmacher)
- (phr = parts per 100 parts rubber)

Je Gruppe werden vier (bis sechs) Mischungen hergestellt. Die herzustellenden Varianten werden zu Beginn der Übung ausgewählt.

### Einstellungen am Brabender:

Thermostattemperatur: 75 °C  
Mischzeit: 8 min  
Drehzahl: 75 U/min

### Auswertung:

Der Verlauf der aufgenommenen Drehmoment- und Temperaturkurven ist zu diskutieren:

- Was bedeutet ein Anstieg bzw. Abfall von Temperatur?
- Welche Rückschlüsse auf die Art der Füllstoffe (aktiv/passiv) können gezogen werden?

Es werden die Einarbeitungsenergien und -zeiten bestimmt – die Daten können z.B. tabellarisch oder als Balkendiagramme dargestellt werden. Bei den Kombinationen Füllstoff/Weichmacher wird die Reihenfolge der Einarbeitung hinsichtlich Zeit und Energieaufwand diskutiert; was ist wirtschaftlich am sinnvollsten? (Ruß + Solvent, sowie Solvent + Ruß Kurven werden zur Verfügung gestellt)

### 6.3 Zugabe von Vernetzungschemikalien am Walzwerk

Mithilfe einer Walze (Servitec Polymix 110 L) werden die Kautschukmischungen für die Vulkanisation weiterverarbeitet. Nach dem Kneten am Brabender werden den hergestellten Proben der beiden Kautschuktypen folgende Vernetzungschemikalien zugesetzt:

- + 0.5 bis 2 phr **Schwefel**
- + 1 bis 2 phr **DPG** (Diphenylguanidin)
- + 1 bis 2 phr **MBTS** (Mercaptobenothiazol disulfid) oder **TMTD** (Tetramethylthiuram disulfid)

### 6.4 Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens

Am Torsionsrheometer werden Vulkanisationskurven für die jeweiligen Materialien bei bestimmten Temperaturen aufgezeichnet. Sowohl eine NR- als auch eine SBR-Variante werden zur Bestimmung und zum Vergleich der Aktivierungsenergien bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen vernetzt:

- NR:** 10 min bei 130, 140, 150 °C (ev. 160 °C)
- SBR:** 15 min bei 160, 170 und 180 °C

## 6.5 Vulkanisation in der Heizpresse

Die hergestellten Mischungen sollen in verschiedenen Probenformen in der Heizpresse vulkanisiert werden, nachdem am Torsionsrheometer die optimale Vulkanisationstemperatur und -zeit ermittelt wurde.

Achtung: Die Formen sind nach erfolgter Vulkanisation in der Heizpresse **SEHR HEISS (HANDSCHUHE!)** und kurz in kaltem Wasser abzukühlen (Vorsicht, es kann spritzen!).

Anschließend sollen die hergestellten Materialien miteinander verglichen und einer **Härteprüfung (Shore A)** unterzogen werden. Hierfür wird die Härte mit dem Shore A-Prüfgerät an mindestens drei verschiedenen Stellen gemessen.

## 6.6 Auswertung der rheologischen Untersuchungen

Die aufgezeichneten Vulkanisationskurven (Auftragung von  $S'$  gegen Zeit) sind zu diskutieren:

- Verlauf der Kurven; Unterschiede zwischen NR und SBR bzw. Einfluss der Füllstoffe?
- Unterschiedlicher Verlauf bei verschiedenen Temperaturen?
- Bestimmung der Unter-, Über- und optimalen Vulkanisation, Reversion? (Vgl. Abb. 6)

### Berechnung der Aktivierungsenergie sowie der Geschwindigkeitskonstanten

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wird zuerst die Umsatzkurve aus der Vulkanisationskurve bestimmt. Da die Drehmomentzunahme direkt proportional zur Vernetzungsdichtenzunahme ist, kann der *Umsatz zum Zeitpunkt t* aus dem Quotienten von  $S_t - S_{min}$  und  $S_{max} - S_{min}$  ermittelt werden (=Drehmoment zum Zeitpunkt t, minimales Drehmoment, maximales Drehmoment).

Dies entspricht dem Ergebnis aus der Vernetzungsdichte zum Zeitpunkt t dividiert durch die maximale Vernetzungsdichte.

$$x_t = \frac{S_t - S_{min}}{S_{max} - S_{min}} \quad (\text{VII})$$

Mithilfe der Umsatzkurve kann die Vulkanisationsgeschwindigkeit einer Probe bei einer bestimmten Temperatur ermittelt werden. Für eine Vernetzung bei einer bestimmten Temperatur gilt, dass die Rate, mit der die Vernetzungsstellen gebildet werden, von der Vernetzungsdichte sowie von der Geschwindigkeitskonstante k abhängen. Folgender Zusammenhang ist in den Gleichungen (VIII), (IX) und (X) dargestellt. Für Vulkanisationskurven ohne Maximum wird für  $S_{max}$  der höchste noch gemessene Drehmomentwert  $S_{\infty}$  eingesetzt.

$$\frac{dx}{dt} = k * f(x) \quad \text{(VIII)}$$

$$f(x) = 1 - x \quad \text{(IX)}$$

Die Kinetik der Schwefelvulkanisation entspricht üblicherweise keiner ganzzahligen Ordnung, für die Auswertung kann jedoch zu Vereinfachung eine Reaktion erster Ordnung angenommen werden, wodurch sich ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = k * (1 - x_t) \quad \text{(X)}$$

Nach Integration der Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich folgender linearer Zusammenhang:

$$- \ln(1 - x_t) = k * t \quad \text{(XI)}$$

Durch Auftragung von  $-\ln(1-x_t)$  gegen die **Zeit** in Sekunden erhält man die **Geschwindigkeitskonstante k** als Steigung. Der Zusammenhang von Temperatur und Geschwindigkeitskonstante ist in der Arrheniusgleichung ersichtlich:

$$k = A * e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \text{(XII)}$$

Durch Integration ergibt sich die folgende Gleichung der Form  $y=kx+d$ :

$$\ln(k) = \frac{-E_A}{R} * \frac{1}{T} + \ln(A) \quad \text{(XIII)}$$

Im Versuch werden die Vulkanisationen für die jeweilige Mischung bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Daher kann durch die **Auftragung von  $\ln(k)$  gegen  $1/T$**  die Aktivierungsenergie aus der Steigung durch Einbezug der Gaskonstante ermittelt werden.

Die so erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergien von NR und SBR sollen miteinander, sowie mit Daten aus der Literatur verglichen werden.