

## Einführungsskriptum zur Übung Vulkanisation



Autoren: Dominik Hengg; überarbeitete und ergänzte Version von Stefanie Gangl, Ursula Meyer, Wolfgang Kern, Astrid Knall, Simone Strasser und Sebastian Dunst

Betreuung der Übung: Sebastian Dunst

[dunst@tugraz.at](mailto:dunst@tugraz.at)

**Institut für Chemische Technologie  
von Materialien**

der Technischen Universität Graz  
A-8010 Graz, Stremayrgasse 9

# Inhalt

1. Einleitung.....	3
2. Kautschukadditive .....	3
2.1. Vernetzungskemikalien .....	3
2.1.1. Vulkanisation mit Schwefel.....	3
2.1.2. Vulkanisation mit Peroxiden .....	4
2.2. Alterungsschutzmittel .....	4
2.3. Füllstoffe und Pigmente.....	5
2.3.1. Füllstoffarten .....	5
2.3.2. Pigmente.....	6
2.4. Weichmacher.....	6
2.4.1. Primäre Weichmacher .....	7
2.4.2. Sekundäre Weichmacher .....	7
2.5. Weitere Zuschlagstoffe.....	7
3. Untersuchung von Kautschuken .....	8
3.1. Brabender Laborkneter.....	8
3.2. Hochdruck-Kapillar-Rheometer (Fa. Göttfert) .....	9
3.3. Torsionsvulkameter (Prescott).....	10
3.3.1. Vulkanisationsverhalten von Kautschuken .....	10
3.4. Eigenschaftsprüfung von Kautschukvulkanisaten .....	10
3.4.1. Härtemessung (Shore-A).....	10
3.4.2. Zugversuch .....	10
4. Vulkanisation von Kautschuk .....	14
4.1. Die Mischung.....	14
4.2. Vulkanisationsbedingungen.....	15
4.3. Vulkanisationstechniken: Formen.....	15
4.3.1. Weitere Vulkanisationstechniken.....	15
4.4. Allgemeines über Reifen .....	16
4.4.1. Reifenproduktion.....	16
5. Literatur .....	18
6. Praktische Übung .....	19
6.1. Sicherheitshinweise .....	19
6.2. Herstellen verschiedener Mischungen am Walzwerk.....	19
6.3. Vulkanisation am Torsionsrheometer .....	20
6.4. Vulkanisation in der Heizpresse .....	20
6.5. Auswertung.....	20

# 1. Einleitung

*Kautschuke* sind unvernetzte Polymere, deren Glasübergangstemperaturen unterhalb der Gebrauchstemperatur liegen. Sie sind somit *Thermoplaste* und können bei höheren Temperaturen und/oder dem Einfluss von deformierenden Kräften formgebend verarbeitet werden. Chemisch leicht vernetzte Kautschuke werden *Elastomere* (Gummi) genannt.

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 Fertigproduktes stark beeinflusst.

**Wichtige Kautschuktypen:** Polyisopren, Polybutadien, Polychloropren, Styrol/Butadien-Kautschuke (SBR), Nitrilkautschuke, Ethylen/Propylen-Kautschuke, Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuke (EPDM), Polyurethan-Kautschuke, Silikon-Kautschuke, etc.

## 2. Kautschukadditive

Um Additive einwandfrei in einen Kautschuk einarbeiten zu können, darf dieser nicht in zu hoher Viskosität vorliegen. Andernfalls müsste die Viskosität durch Verkleinerung der Moleküle gesenkt werden. Durch diese sog. *Mastikation* wird der Kautschuk in der Regel vor dem Mischungsvorgang plastifiziert (auf Walzwerken oder im Innenmischer bzw. Knetter).

Einerseits findet ein mechanischer Abbau des Naturkautschuks am Walzwerk (oder im Knetter) statt, da aufgrund der hohen Scherkräfte die Kautschukketten zerrissen werden. Die Rekombination der entstandenen Molekülradikale wird durch den Luftsauerstoff unterbunden. Die rein mechanische Mastikation nimmt mit steigender Temperatur ab und wird von einem zunehmenden Anteil rein oxidativer Spaltung überlagert. Diese oxidative Mastikation kann durch Chemikalien stark beschleunigt werden.

### 2.1. Vernetzungchemikalien

Die Vulkanisation ist eine Vernetzungsreaktion, bei der die Makromoleküle des Kautschuks über Vernetzungsbrücken miteinander verbunden werden. Durch die Vernetzung geht der Kautschuk vom *thermoplastischen* in den *elastischen* Zustand über. Für die Verarbeitung ist es wichtig, dass die Kautschukmischung bis zur Formgebung (z.B. durch Extrusion) ausreichend fließfähig bleibt, d.h. das Material nicht anvulkanisiert ist.

#### 2.1.1. Vulkanisation mit Schwefel

Die Vulkanisation mit Schwefel bzw. mit Schwefel Spendern wie z.B. Dithiodimorpholin (DTDM) oder 2-(4-Morpholinodithio)benzothiazol (MBSS) wird immer noch am häufigsten für alle Dien-Kautschuke angewandt. Der Vorteil dieser Methode ist die größere Verarbeitungssicherheit, da Schwefel erst bei höheren Temperaturen abgegeben wird. Die Vulkanisation findet in geschlossenen Formen oder offen bei erhöhter Temperatur (zw. 100 und 200 °C) statt. 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 Vulkanisationsbeschleuniger benötigen zusätzliche Aktivatoren, wobei ZnO der wichtigste ist. Das System Kautschuk-Schwefel-Beschleuniger-ZnO wird zusätzlich durch Stearinsäure oder Zinkstearat verbessert.

Die *Kaltvulkanisation* erfolgt durch Behandlung mit Schwefelmonochlorid ( $S_2Cl_2$ )

### 2.1.2. Vulkanisation mit Peroxiden

Peroxide wie z.B. Dicumylperoxid oder 2,4-Dichlor(benzoyl)peroxid, werden vor allem bei der Vulkanisation von Kautschuken die keine Doppelbindungen enthalten, verwendet.

## 2.2. 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.

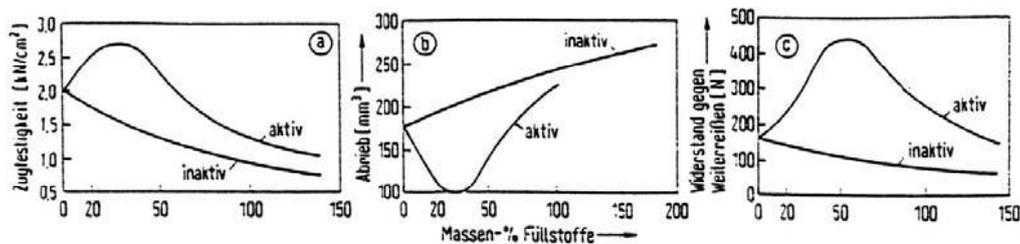
Ungesättigte Polymere nehmen bei der Lagerung an Luft Sauerstoff auf, der von entstehenden Polymerradikalen angelagert wird und als Peroxidradikal weiterreagiert. Bei höheren Temperaturen zerfallen Polymere ganz allgemein. Bei Elastomeren zeigt sich die Alterung in Form von Verhärtung und Ermüdungsrissen 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.

## 2.3. Füllstoffe und Pigmente

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 erniedrigt 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. 1).



**Abb. 1.** 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.

### 2.3.1. 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. Hochstrukturruße werden in der Mischung gut verteilt und bewirken neben erhöhter Mischungviskosität auch einen hohen Spannungswert, erhöhte Härte und verbesserte Verschleißbeständigkeit des Vulkanisates.

Niederstrukturuße zeichnen sich durch geringen Wärmehaufbau 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).

### *2.3.2. Pigmente*

Kautschuke werden mit organischen und anorganischen Pigmenten eingefärbt (Zusatzmenge 0,001 - 5 Gew.%). Die Pigmente 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).

## **2.4. 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)
- 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:

### 2.4.1. 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.

### 2.4.2. 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 Gew.% zugesetzt. Weit verbreitete und billige Weichmacher sind Phthalsäureester, wie z.B. Dibutyl- und Dioctylphthalsäureester. Weiters werden Phosphorsäureester, Zitronensäureester, Adipinsäure- und Sebacinsäureester, Polyether sowie Polythioether zugesetzt.

## 2.5. Weitere Zuschlagstoffe

**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 essentiell 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 2 Arten verhindern: Einerseits, indem die anfängliche

Pyrolyse des Kunststoffes 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.

### **3. Untersuchung von Kautschuken**

Um Aussagen über die Verarbeitbarkeit eines Kautschuks oder eines "compounds" (Mischung eines Kautschuks mit den Zuschlagstoffen) treffen zu können, werden verschiedene Untersuchungen durchgeführt.

#### **3.1. Brabender Laborkneteter**

Der Brabender Laborkneteter besteht aus einer Dynamometereinheit (Drehmomentdynamometer mit elektronischer Drehzahlregelung und Drehmomentermittlung), dem Messkneteter (thermostatisierbarer Kneteterblock), einer Einfüllvorrichtung, den Kneterschaukeln, einem Interface und einem Computer zur Auswertung der Messdaten.

Drehmoment und Temperatur der Mischung in der Kneteterkammer werden über die Versuchszeit bei konstanter Drehzahl der Schaukeln ermittelt. Dadurch erhält man die direkte Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. Durch Variation von Drehzahl und Temperatur in der Kneteterkammer können praxisnahe Bedingungen simuliert werden. Weiters kann der Einfluss von Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachern usw. auf die Verarbeitbarkeit untersucht werden. Zusätzlich liefert der Laborkneteter 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 Laborkneteter 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 Viskositätsniedrigung durch den Temperaturanstieg usw.

Für wissenschaftliche Viskositätsmessungen werden Viskosimeter herangezogen, die wiederum für praxisbezogene Aussagen weniger geeignet sind.

### 3.2. Hochdruck-Kapillar-Rheometer (Fa. Göttfert)

Aussagen über die rheologischen Eigenschaften der Kautschuke bzw. den Einfluss verschiedener Zuschlagstoffe auf die Fließeigenschaften können u.a. durch Messungen mit einem Kapillar-Rheometer getroffen werden. Im Hinblick auf die konstruktive und technologische Auslegung von Verarbeitungsmaschinen und die Werkzeugentwicklung (besonders in der Spritzgusstechnik) sind derartige Untersuchungen wesentlich.

Das Gerät besteht aus einem thermostatisierten Heizkanal, der über vier Heizkreise auf konstanter Temperatur gehalten wird und an dessen unterem Ende eine austauschbare Düse sitzt. Über einen von oben in den Heizkanal eintauchenden, hydraulisch betriebenen Stempel wird die Kautschukprobe in den Heizkanal eingebracht und während der Messung durch die Düse ausgepresst. Zur Auswertung dient ein Schreiber bzw. eine photozellengesteuerte Zeitmessung. Die (*dynamische*) Viskosität oder Zähigkeit  $\eta$  ist als Verhältnis der Schubspannung zur Schergeschwindigkeit definiert (Newtonsches Gesetz). Der Kehrwert  $1/\eta$  wird Fluidität genannt.

$$\eta = \frac{\tau_w}{\gamma}$$

$\tau_w$  .... Schubspannung (Verhältnis von angreifender Scherkraft  $K$  zu Berührungsfläche  $A$  zwischen 2 Schichten)  
 $\gamma$  .... Schergeschwindigkeit (Geschwindigkeitsgefälle senkrecht zur Fließrichtung)

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  $F_f = \pi R^2 p$ . Dieser Kraft wirkt die Reibungskraft  $F_R = 2\pi R L \tau_w$  entgegen. Im stationären Zustand gilt  $F_f = F_R$  und es folgt für die Schubspannung (gilt für Kapillarrand):

$$\tau_w = \frac{R * p}{2 * L}$$

Durch Integration der Strömungsgeschwindigkeit und des Strömungsvolumens über den Kapillarradius und Verknüpfung des Ergebnisses mit dem Newtonschen Gesetz und der Gleichung für die Schubspannung ergibt sich für die maximale Schergeschwindigkeit am Kapillarrand:

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

$Q$ .... Volumsstrom

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

$$\eta_{app} = \frac{\tau_w}{\gamma}$$

### 3.3. Torsionsvulkameter (Prescott)

#### 3.3.1. Vulkanisationsverhalten von Kautschuken

Im Zuge des Praktikums werden Kautschukproben hinsichtlich ihrer Vulkanisationseigenschaften durch Vermessung am Torsionsvulkameter untersucht. Die Probe, die in einer geschlossenen, temperierten Kammer den Rotor umgibt, wird einer periodischen Wechselbeanspruchung (Torsion) mit konstanter Winkelamplitude ( $\pm 1^\circ$ ) unterzogen ( $T = \text{konst.}$ ). Das sich im Verlauf der Vulkanisation ändernde Drehmoment wird gemessen und durch einen  $x/t$ -Schreiber als Vernetzungsisotherme registriert (siehe Abb. 2).

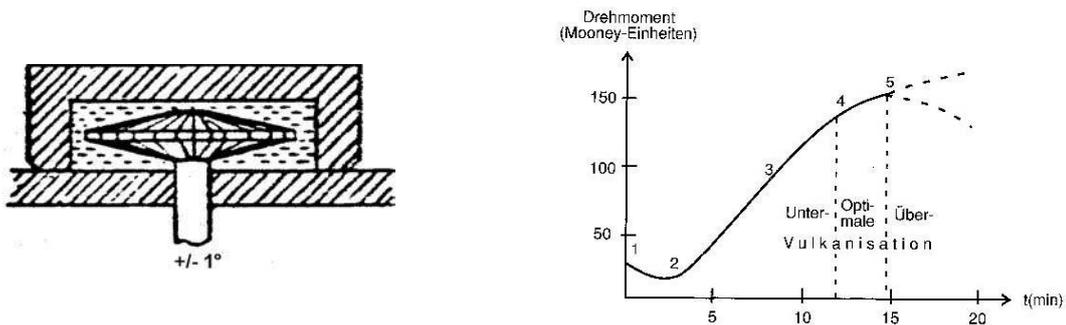


Abb. 2. Seitenansicht des Torsionsvulkameters (links) und prinzipieller Verlauf der Vulkanisationskurve (rechts)

### 3.4. Eigenschaftsprüfung von Kautschukvulkanisaten

Die Prüfkörper werden durch Vulkanisation in einer Aluminiumform auf der Heizpresse hergestellt und anschließend untersucht.

#### 3.4.1. 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 übereinander gelegt werden. Der Eindringkörper ist ein Kegelstumpf und wird von einer Feder (Anpresskraft 10 N) in den Probekörper gedrückt und die Eindringtiefe wird auf der Messuhr angezeigt.

#### 3.4.2. 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.

Beim Zugversuch wird das Spannungs-Dehnungsverhalten eines Prüfkörpers bei einer einachsigen Zugbeanspruchung bis zum Bruch untersucht. Die während des Zugversuchs auf den Probekörper einwirkende Kraft wird in Abhängigkeit von der Längenänderung als *Kraft-Verlängerungsdiagramm* registriert.

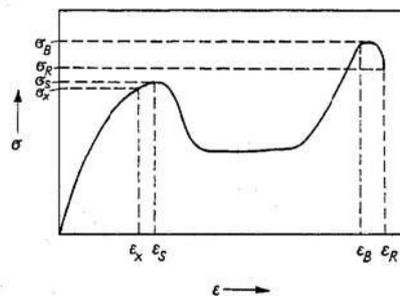
Bei einer einwirkenden Kraft  $F$  ergibt sich bezogen auf den Anfangsquerschnitt  $A_0$  die *Spannung*  $\sigma$

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \text{ Nmm}^2$$

Die resultierende Verlängerung  $\Delta L$  bezogen auf eine definierte Anfangsmesslänge  $L_0$  des Probekörpers wird als *Dehnung*  $\varepsilon$  bezeichnet.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} * 100\%$$

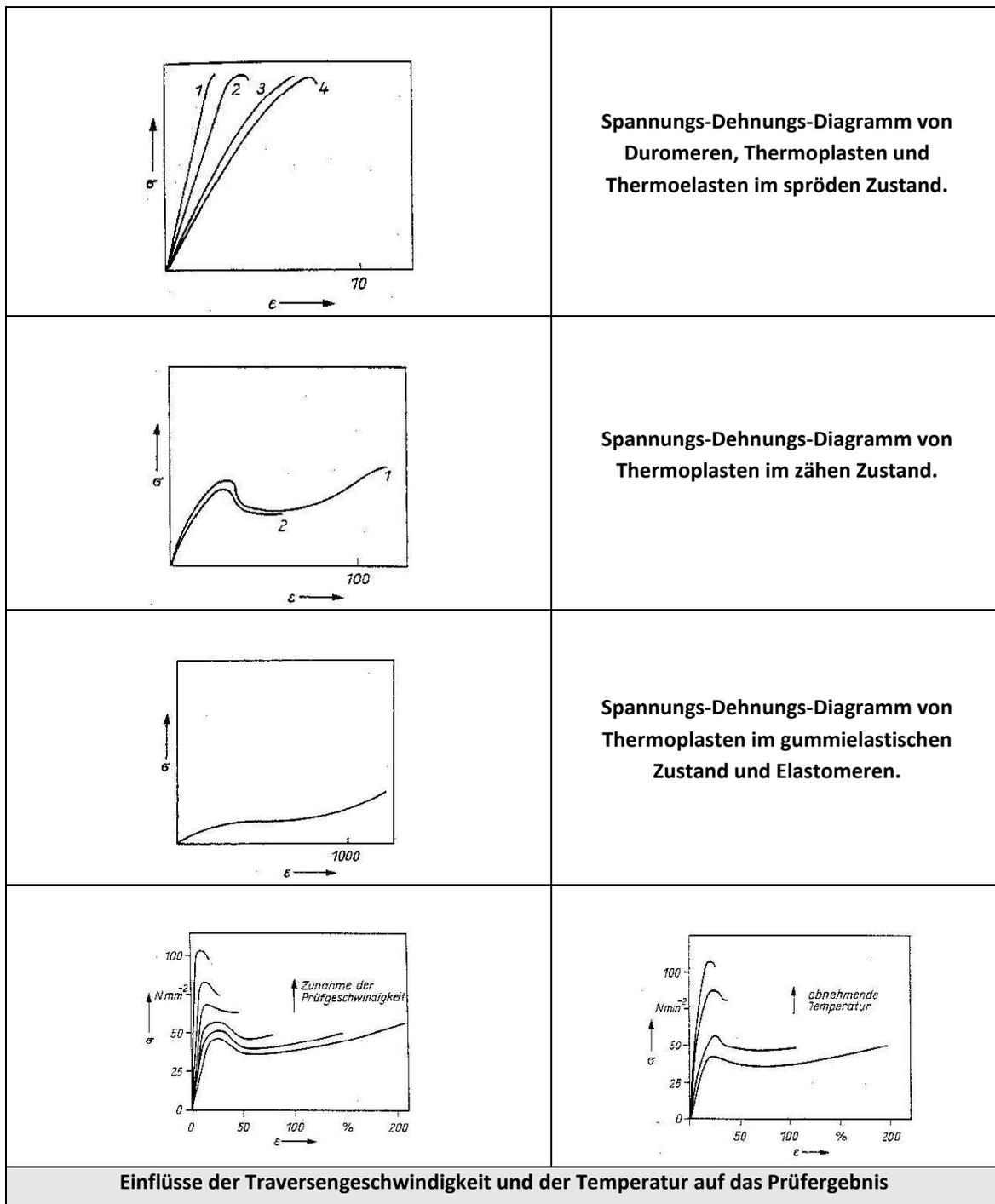
Durch Umrechnung auf Spannung und Dehnung ergibt sich aus dem Kraft-Verlängerungsdiagramm das identische *Spannungs-Dehnungs-Diagramm* (siehe Abb. 3).



**Abb. 3.** Spannungs-Dehnungs-Diagramm (schematisch)

<i>Streckspannung</i> $\sigma_s$	<i>Streckdehnung</i> $\varepsilon_s$
$\sigma_s = \frac{F_s}{A_0} \text{ Nmm}^2$	$\varepsilon_s = \frac{L_2 - L_0}{L_0} * 100\%$
<i>Zugfestigkeit</i> $\sigma_b$	<i>Streckdehnung</i> $\varepsilon_b$
$\sigma_b = \frac{F_{\max}}{A_0} \text{ Nmm}^2$	$\varepsilon_b = \frac{L_{F_{\max}} - L_0}{L_0} * 100\%$
<i>Reißfestigkeit</i> $\sigma_r$ (Bruch der Probe)	<i>Reißdehnung</i> $\varepsilon_r$
$\sigma_r = \frac{F_R}{A_0} \text{ Nmm}^2$	$\varepsilon_r = \frac{L_R - L_0}{L_0} * 100\%$

Für Kautschuke sind kleine Festigkeiten und sehr hohe Dehnungen (< 1000%) charakteristisch (siehe Abb. 4).



**Abb. 4.** Spannungs-Dehnungs-Diagramme einiger Kunststofftypen

## Ermittlung des Elastizitätsmoduls aus dem Zugversuch:

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

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \text{ Nmm}^2$$

Wesentlich für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls ist die Einhaltung einer festgelegten Verformungsgeschwindigkeit. Der E-Modul wird im linear-elastischen und linear-viskoelastischen Bereich gemessen. Um die Prüfverfahren vergleichbar zu machen, wird die Verformungsgeschwindigkeit auf 1%/min (das entspricht dem Verhältnis der Traversengeschwindigkeit des ziehenden Spannkopfes zur Probenkörperlänge zwischen den Einspannklemmen) festgelegt und die Auswertung auf den Dehnungsbereich zwischen 0,05 und 0,25% begrenzt.

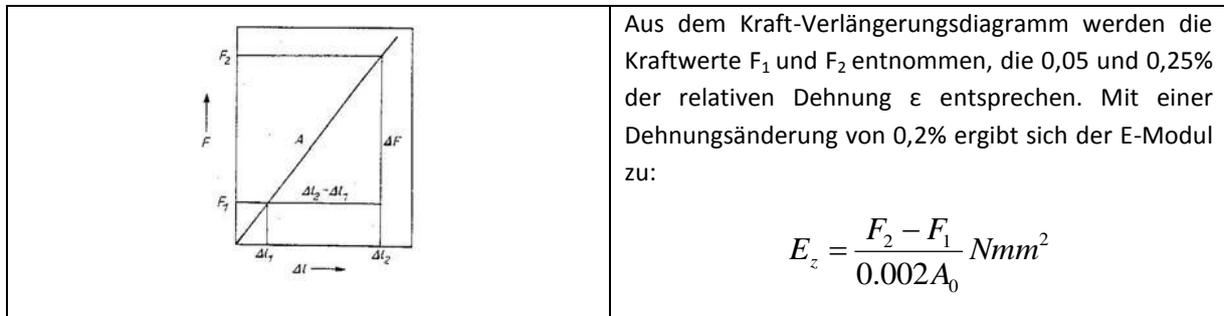


Abb. 5. Kraft-Verlängerungsdiagramm zur graph. Ermittlung des E-Moduls beim Zugversuch

## 4. Vulkanisation von Kautschuk

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.

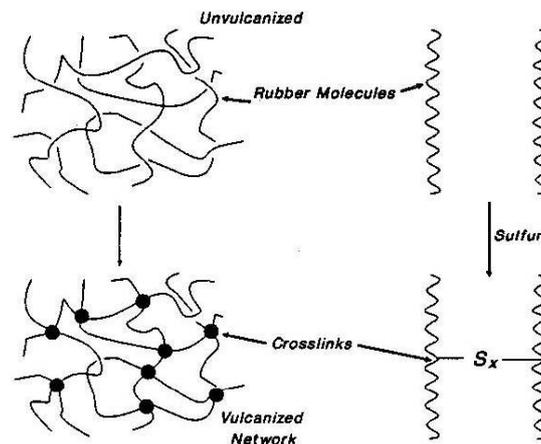


Abb. 6. Schema der Schwefel-Vernetzung

### 4.1. Die Mischung

Verwirrend an der Vulkanisationstechnologie ist, dass hier oft von Mischungen ausgegangen wird, die bis zu 20 Bestandteile enthalten können. Es ist üblich, die Zusammensetzung auf 100 Gewichtsteile Polymer zu beziehen (**p<sub>hr</sub> = 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. Die genauen Rezepturen von erfolgreichen Mischung werden von deren Erfindern geheim gehalten.

## 4.2. 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.

## 4.3. Vulkanisationstechniken: Formen

Die Vulkanisation wird meist in Stahlformen ausgeführt, wobei man die Kautschukmischung in die Vertiefung einer zweiteiligen Form 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.

Komplizierter als diese "compression mold" ist die "transfer mold". Hier wird die unvulkanisierte Mischung von einem Teil der Form in die eigentliche Formhöhle gepresst. Diese Form erleichtert die Herstellung von kompliziert gestalteten Formteilen sowie das Einbetten von Einlagen. Die Spritzformen ("injection mold") wurden aus der Verarbeitung thermoplastischer Massen übernommen. Hier wird das Material mit einer Extruderschnecke in den Hohlraum der Form gebracht.

### 4.3.1. Weitere Vulkanisationstechniken

Man kann auch "offen" vulkanisieren. 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. Bei der Kaltvulkanisation werden dünne Gummiartikel durch Behandlung mit Schwefelmonochlorid ( $S_2Cl_2$ ) vernetzt. Entweder taucht man die Mischung in eine  $S_2Cl_2$ -Lösung, oder behandelt sie mit  $S_2Cl_2$ -Dampf.

## 4.4. Allgemeines über Reifen

Ein großer Teil des Kautschuks wird in der Reifenindustrie für Kraftfahrzeuge, Fahrräder, landwirtschaftliche Geräte oder Flugzeuge verarbeitet.

Die Bereifung mit Luftschlauch besteht aus den Elementen Reifen ("Decke") als Festigkeitsträger und Schutzhülle und dem darin liegenden Luftschlauch, der als Behälter für die aufzunehmende Luft, den eigentlichen Lastträger, dient. Die Felge bildet den Abschluss des Reifenhohlraumes und die Verbindung zum Rad, sie hat den festen Sitz des Reifens zu gewährleisten. Bei schlauchloser Bereifung ist an Stelle des Luftschlauches im Innern des Reifens eine einvulkanisierte "Gummidichtseele" vorhanden. Hier muss die Felge den Luftraum, den der schlauchlose Reifen mit ihr bildet, vollkommen nach außen abdichten.

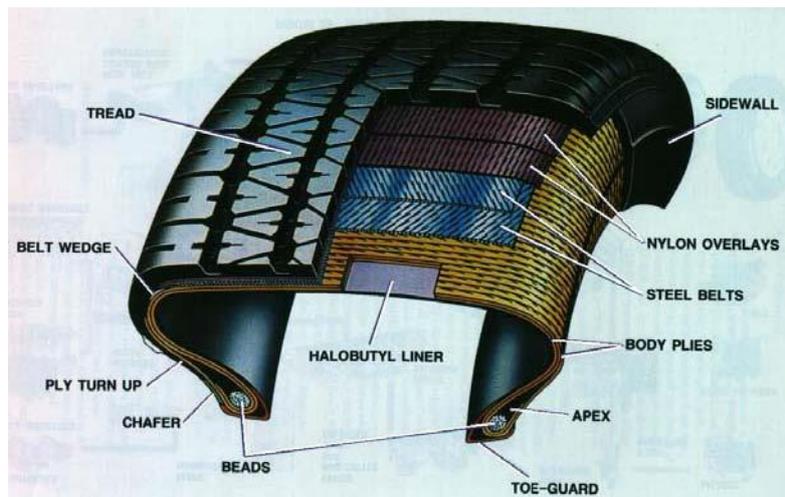


Abb. 7. Querschnitt eines Reifens mit Luftschlauch

Abbildung 7 zeigt den Querschnitt eines Reifens mit Luftschlauch. Der Reifen wird unterteilt in:

- den Unterbau (Karkasse), dient als Festigkeitsträger und besteht aus mehreren gummierten Kordgewebelagen
- die Wulstkerne, bestehen aus zu einem Bündel vereinigten Stahldrähten
- die Gewebelagen, verankern und geben dem Reifen festen Sitz auf der Felgenschulter
- den Zwischenbau, besteht aus einem Weichgummipolster und einem weitmaschigen Gewebe, soll harte Stöße dämpfen und damit die Karkasse schützen
- und den Protektor (Lauffläche) mit dem Seitengummi, wobei die Lauffläche profiliert ist und den Kraftschluss zur Straße herstellt.

### 4.4.1. Reifenproduktion

Zur Reifenproduktion werden meist zwei Polymere verwendet, nämlich Naturkautschuk (cis-1,4-Polyisopren) und "Buna" (ursprünglich ein mit Natrium aus Butadien hergestelltes Polybutadien, jetzt auch Bezeichnung für anders gewonnene Copolymere aus Butadien, z.B. mit Styrol). Der Rohkautschuk wird mit einer Schnitzelmaschine bzw. dem Kautschukspalter zerkleinert. Anschließend wird er durch Erwärmen und mechanische Beanspruchung auf Walzwerken abgebaut ("mastiziert"), d.h. sein mittleres Molekulargewicht wird verringert.

Danach werden die Polymere mit weiteren Bestandteilen (u.a. Wachsen, Öl, Zinkweiß (ZnO) und Ruß) in einem Knetter vermischt. Anschließend werden auf einem Walzwerk Schwefel als Vulkanisationsmittel und die Beschleuniger zugegeben. Dabei muss die Temperatur der Walzen so

niedrig sein, dass die Umsetzung nicht schon während des Mischvorganges einsetzt. Danach wird die Mischung abgekühlt und gelangt in das Mischungslager.

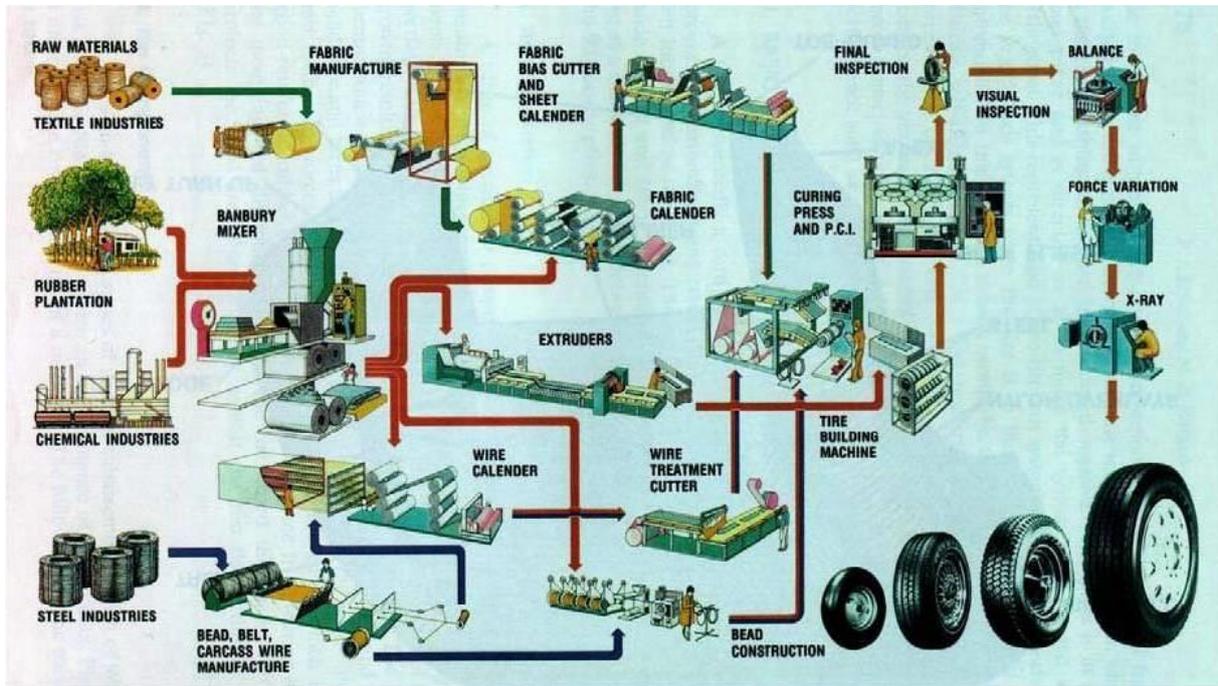


Abb. 8. Schema einer Reifenproduktionsanlage

Auf einer Reifen-Wickelmaschine werden aus solchen Mischungen Kordgewebe und Draht der Reifenrohlinge hergestellt. Nach dem Vorwärmen auf dem Walzwerk wird der Mischung mit einem Extruder (Spritzgussmaschine) das Profil des Laufstreifens (Protektor) gegeben. Der Laufstreifen wird in einem Wasserbad gekühlt und dann für den Reifenrohling zugeschnitten. Der Draht wird in einer Kabelspritzmaschine mit Gummi umhüllt. Eine Anzahl von Einzeldrähten wird aufgespult und gelangt als Wulstring (Drahtkern) zur Reifenwickelmaschine, deren wichtigster Bestandteil eine Trommel ist, um die die verschiedenen Bestandteile gelegt werden. Der fertige Rohling ist tonnenförmig, hat also noch nicht die Gestalt der fertigen Reifen.

Der Rohling wird in einer "Bombier"-Maschine in der Mitte (also im Bereich der späteren Lauffläche) ausgebeult, sodass anschließend ein Heizschlauch eingelegt werden kann. Dieser ist ein dickwandiger Gummi-Hohlkörper, dessen Kontur der Innenkontur des fertigen Reifens entspricht. Durch die Steifheit des Heizschlauchs legt sich der Rohling um diesen herum und kann seine vorherige flache Form nicht mehr annehmen. Der mit dem Heizschlauch versehene Reifenrohling wird in eine beheizte Metall-Form (ca. 150 °C) eingelegt und aufgeblasen (ca. 20 bar), sodass der rohe Reifen gegen die Formwand gedrückt wird. Bei erhöhter Temperatur setzt sich das Schwefel/Beschleuniger-Gemisch schnell mit dem Polymer um und vernetzt die Ketten. Der fertige Reifen wird der Reifenendkontrolle zugeführt und auf etwaige Herstellungsfehler untersucht. Laufend werden Reifen aus der ständigen Kontrolle entnommen und auf dem Prüfstand unter extremen Laufbedingungen erprobt. Reifen für schnelllaufende Fahrzeuge werden statisch ausgewuchtet.

## 5. Literatur

- W. Hoffmann                      Kautschuktechnologie, Genter Verlag Stuttgart, 1980
- R. Gächter, H. Müller            Taschenbuch der Kautschuk-Additive, Carl Hanser Verlag München    Wien, 1979
- Winnacker                        Chemische Technologie, Band 6, Organische Technologie II, Küchler Carl Hanser Verlag München Wien, 1982
- H.G. Elias                         Makromolekulare Chemie, Hüthig u. Wepf Verlag, Basel-Heidelberg
- H. Schmiedel                     Handbuch der Kunststoffprüftechnik, Carl Hanser Verlag München Wien, 1992
- K. Hummel, F. Stelzer            Vorlesungsskriptum zu "Organische Technologie und Makromolekulare Chemie"
- Mark, Erman, Erich               Science and Technology of Rubber, Academic Press, San Diego-Toronto, 1994
- Echte                                Handbuch der Technischen Polymerchemie, VCH, Weinheim, 1993
- J. Schnetger                      Lexikon der Kautschuk-Technik, Hüthig Buch Verlag Heidelberg, 1991
- P. A. Ciullo, N. Hewitt            The Rubber Formulary, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, 1999

## 6. Praktische Übung

### 6.1. Sicherheitshinweise

Die Benutzung der Geräte darf ausschließlich unter Aufsicht der Betreuer dieser Übung erfolgen!

Während des Einarbeitens von Kieselsäure sollte eine Feinstaubmaske getragen werden!

Beim Arbeiten am Walzwerk unbedingt darauf achten, dass die Hand nicht in den Walzenspalt gerät!  
Am Walzwerk darf nie alleine gearbeitet werden. Eine zweite Person muss aus Sicherheitsgründen stets anwesend sein!

Beim Betrieb der Torsionsrheometers und der Heizpresse darf während des Schließvorganges nie mit der Hand zwischen die Heizplatten gegriffen werden. Eine zweite Person muss aus Sicherheitsgründen stets anwesend sein!

Bei Unklarheiten und Problemen, sowie vor der Inbetriebnahme der Geräte stets den Betreuer der Übung konsultieren!

### 6.2. Herstellen verschiedener Mischungen am Walzwerk

Die unter den Punkten 3.3, 3.4.1 und 4 im theoretischen Teil behandelten Themen sollen im Zuge der praktischen Laborübung durchgeführt werden.

Mithilfe einer Walze (Servitec Polymix 110 L) werden verschiedene Kautschukmischungen hergestellt und anschließend untersucht und vulkanisiert. Der Einfluss der verschiedenen Zusätze auf die Verarbeitbarkeit und Vulkanisationseigenschaften des Polymers wird am Torsionsrheometer untersucht.

#### Proben

Jede Gruppe stellt 4 verschiedene Proben (SBR oder NR) her, wobei sich eine Probe nur im verwendeten Kautschuk unterscheiden soll, um einen Vergleich ziehen zu können.

Am Walzwerk werden ca. 100 g eines vulkanisationsfähigen Kautschukgemisches hergestellt:

ca. 75 g Buna 1500 (SBR-Kautschuk) bzw. NR

- + 30-40 phr Füllstoff (Kreide/Ruß)
- + 2 phr Schwefel
- + 2 phr MBTS (Mercaptobenothiazol Disulfid)
- + 2 phr DPG (Diphenylguanidin)
- + ev. Solvent Raffinat (max. 20 phr)

**Die Zusammensetzung der Mischung sollte variiert werden und zusätzlich können Farben eingemischt werden.**

### 6.3. Vulkanisation am Torsionsrheometer

Am Torsionsvulkameter werden Vulkanisationskurven bei drei verschiedenen Temperaturen (je nach Kautschuk, entweder bei 140, 150 und 160 °C für NR bzw. bei 160, 170 und 180 °C für SBR) erstellt.

### 6.4. Vulkanisation in der Heizpresse

Zwei der hergestellten Mischungen sollen in verschiedenen Formen 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 in kaltem Wasser abzukühlen (**Vorsicht, es kann spritzen!**).

Anschließend sollen die hergestellten Materialien untereinander verglichen und einer Härteprüfung (*Shore A*) unterzogen werden.

### 6.5. Auswertung

Der Verlauf der aufgezeichneten Vulkameterkurven ist zu diskutieren (Verlauf, Unterschiede je nach Mischung bzw. Kautschuk). Es werden die Einknetenergien und optimale Einarbeitungszeiten bestimmt. Aus den Vulkameterkurven sind mindestens sechs Werte für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten heranzuziehen und daraus wird anschließend die Aktivierungsenergie ermittelt.

#### Berechnung der Aktivierungsenergie sowie den Geschwindigkeitskonstanten

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wird zuerst die Umsatzkurve aus der Vulkameterkurve bestimmt. Da die Drehmomentzunahme direkt proportional zur Vernetzungsdichtenzunahme ist, kann die Umsatzkurve aus dem Quotienten von  $S_t - S_{min}$  und  $S_{max} - S_{min}$  ermittelt werden. Dies entspricht dem Ergebnis aus der Vernetzungsdichte zum Zeitpunkt  $t$  dividiert durch die maximale Vernetzungsdichte.

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

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 II, III und IV dargestellt. Für Vulkanisationskurven ohne Maximum wird für  $S_{max}$  der höchste noch gemessene Drehmomentwert als  $S_{\infty}$  eingesetzt.

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

$$f(x) = 1 - x \quad (III)$$

Es ergibt sich eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k * (1 - x) \quad (IV)$$

Nach Integration der Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich folgender linearer Zusammenhang:

$$-\ln(1 - x) = k * t \quad (V)$$

Durch Auftragung von  $-\ln(1-x)$  gegen die Zeit in Sekunden erhält man die Geschwindigkeitskonstante  $k$  als Steigung.

Der Zusammenhang von Temperatur und Geschwindigkeitskonstante ist in der Arrheniusgleichung ersichtlich:

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

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

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

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.