



Indira Zahirović, BSc

Einfluss von Kobaltsalzen auf die Gummi-Messing Haftung sowie deren thermische Alterung

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Technische Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gregor Trimmel

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Graz, 2014

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

AFFIDAVIT

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Kurzfassung

Viele Gummiprodukte werden durch vermessingte Stahldrähte verstärkt. Eine solche mechanische Verstärkung kommt sehr häufig in Radialreifen, aber auch bei Handläufern und Hydraulikschläuchen zum Einsatz. Die Gummi-Messing-Haftung ist somit von großer Bedeutung und gewährleistet neben der Verstärkung auch eine gute Formstabilität und Belastbarkeit der Produkte. Dabei entsteht die Haftung durch eine Sulfidierung der Messingoberfläche während der Vulkanisation, wobei eine Cu_xS -Haftschicht gebildet wird.

Ziel dieser Arbeit war es den Einfluss von unterschiedlichen Kobaltsalzen auf die Gummi-Messing-Haftung, sowie deren thermische Alterung zu untersuchen. Dafür wurden fünf verschiedene Kobaltsalze (Co-Stearat, Co-Resinat, Co-Naphthenat, Co-Neodecanoat und Co-Boroacrylat) verwendet. Zuerst wurde der vermessingte Stahldraht auf seine elementare Zusammensetzung und Morphologie untersucht. Des Weiteren wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet um die Haftschicht zu analysieren. Bei dem ersten Versuch handelt es sich um die sogenannte Squalen-Methode. Dabei wird Squalen, eine niedermolekulare Modellsubstanz für Naturkautschuk, dazu verwendet, um die Sulfidierungsreaktion am vermessingten Stahldraht zu simulieren. In der zweiten Methode wurden reale Haftschichten untersucht. Dies wurde durch den Olefin-Metathese-Abbau des Gummis vom Draht ermöglicht. Die Drahtoberflächen nach dem Squalen-Versuch, sowie die freigelegten Drahtoberflächen der realen Systeme wurden mit verschiedenen analytischen Methoden charakterisiert. Dafür wurde die Licht- und Fokusvariationsmikroskopie, sowie die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiven Röntgenanalyse (REM-EDX) verwendet. Reale Systeme ermöglichen zudem auch den Einfluss von Kobaltsalzen auf die Haftung und thermische Alterung zu studieren.

Die Ergebnisse der beiden Methoden wurden miteinander verglichen. Zudem konnten die analysierten Gummi-Messing-Haftschichten mit den physikalischen Eigenschaften vom Gummi, sowie die Haftwerte der realen Proben zu Vergleich herangezogen werden.

Abstract

Brass-coated steel wire is often used to strengthen rubber products. This rubber-brassed adhesion is very important for the mechanical strengthening of many rubber products, such as radial tires and hydraulic hoses. It also offers good forming stability of the products. This occurs through formation of Cu_xS adhesion layer and is formed during sulfur vulcanization of natural rubber.

The aim of this thesis was to investigate the influence of different cobalt salts on rubber-brass adhesion. For the purpose of this research, five different cobalt salts (Co-Stearate, Co-Resinate, Co-Naphtenate, Co-Neodecanoate and Co-Boroacylate) were used together with different variations of cobalt amount. First the morphological and elementary composition of brass-coated steel wire was explored. Additionally two different methods were used to analyze the undercoating. The first method is also known as the "Squalene experiment". In this case, squalene, which is low molecular compound from natural rubber, is used for investigation of sulfidation reaction on brass-coated steel wire. The actual adhesion layers are investigated in the second method. That was done with olefin metatheses reaction to separate rubber from wire. The wire surface after the squalene experiment and the exposed wire surfaces of actual adhesion layers could be analyzed with different analytical methods. For this reason light microscopy, focus variation microscopy and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (REM-EDX) was applied. Real adhesion layers enable studies and characterizations through influence of cobalt salts of adhesion and thermal ageing.

The results of both methods were compared. The analyzed rubber-brass adhesion layers were used to compare the physical properties of rubber. The gained adhesion values were also compared with values of actual adhesion layers.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Gregor Trimmel bedanken, der mir die Gelegenheit gab, meine Masterarbeit zu schreiben und ein Teil seiner Arbeitsgruppe zu werden. Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meinem Betreuer Mag. Simon Leimgruber für seine hilfreichen Anregungen und Kritiken während meiner Masterarbeit.

Zusätzlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern vom Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM), vor allem bei den Kolleginnen und Kollegen meiner Arbeitsgruppe, für die positive Atmosphäre und hilfreichen Diskussionen bedanken.

Außerdem möchte ich mich beim Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL) und der Semperit Technische Produkte GmbH für die finanzielle Unterstützung bedanken. Besonders bedanken möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern, Dr. Armin Holzner und Dr. Roman Hochenauer für die hilfreichen Diskussionen meiner Ergebnisse und den wertvollen Hinweisen.

Meinem Freund, Dipl.-Ing. Samir Kopačić, möchte ich für die alltägliche Unterstützung und Hilfe während der gesamten Studienzzeit danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt abschließend meiner Familie, die mir das Studium hier in Graz ermöglichte und mir stets helfend zur Seite stand.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	8
1. EINLEITUNG	9
Aufgabenstellung.....	11
2. THEORIE.....	12
2.1. Gummi-Messing-Haftung.....	12
2.2. Aufbau von Kautschukmischungen	14
2.3. Haftungsmechanismus von Kautschuk am vermessingten Stahldraht	15
2.4. Einfluss von Kobaltsalzen auf die Gummi-Messing-Haftung	19
2.5. Alterung der Gummi-Messing-Haftschrift	22
3 EXPERIMENTELLES	24
3.1 Geräte und Chemikalien	24
3.2 Verwendete Kobaltsalze	25
3.3 Charakterisierungsmethoden	26
3.3.1 Lichtmikroskop	26
3.3.2 Fokusvariationsmikroskop	26
3.3.3 Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiven Röntgenanalyse (REM-EDX)	26
3.4 Squalen-Versuche.....	27
3.5 Herstellung von T-Testblöcken	30
3.6 Olefin-Metathese-Abbau.....	32
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
4.1 Vermessingter Stahldraht.....	33
4.2 Squalen-Versuche.....	35
4.2.1 Squalen-Versuche mit Co-Stearat	35
4.2.2 Squalen-Versuche mit Co-Resinat	38
4.2.3 Squalen-Versuche mit Co-Naphthenat	40
4.2.4 Squalen-Versuche mit Co-Neodecanoat.....	42
4.2.5 Squalen-Versuche mit Co-Boroacylat	44
4.2.6 Vergleich der Licht- und REM-Bilder nach den Squalen-Versuchen.....	46
4.2.7 EDX-Werte nach den Squalen-Versuchen.....	48
4.3 Physikalische Eigenschaften des Gummis und deren Ausziehkräfte.....	50
4.4 Vergleich der Haftschriften im Naturkautschuk- und Squalen-Versuch	55
4.4.1 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen ohne Kobaltsalz.....	57
4.4.2 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Stearat.....	59
4.4.3 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Resinat	61

4.4.4 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Naphthenat	63
4.4.5 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Neodecanoat	64
4.4.6 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Boroacylat	66
4.5 Vergleiche der Naturkautschuk-Proben	67
5 ZUSAMMENFASSUNG	69
Literaturverzeichnis	72
Tabellenverzeichnis.....	74
Abbildungsverzeichnis.....	75

Abkürzungsverzeichnis

6PPD	N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin
BG	Bedeckungsgrad
CBS	Cyclohexylbenzothiazol sulfenamid
DCBS	N-dicyclohexylbenzothiazol 2-sulfenamid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
IPPD	N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin
keV	Kiloelektronenvolt
MBS	2-morpholinothiobenzothiazol
MBT	2-mercaptobenzothiazol
MBTS	2,2'-dithiobenzothiazol
NK	Naturkautschuk
phr	Parts per hundred rubber
REM	Rasterelektronenmikroskop

1. EINLEITUNG

Die Gummi-Metall-Haftung stellt ein wichtiges Thema bei vielen technischen Gummiartikeln dar. So werden viele Gummiprodukte, beispielsweise Radialreifen, Förderbänder oder Hydraulikschläuche durch Stahleinlagen in Form von Stahlcord verstärkt. Um eine gute Leistungsfähigkeit und Lebensdauer dieser Produkte zu gewährleisten, ist es besonders wichtig eine gute Haftung zwischen Metall und Gummi dauerhaft zu gewährleisten. Durch eine Plattierung der Stahlcorde mit Zink oder mit einer Legierung, meistens Messing, wird die Haftung verbessert. Ein vermessingter Stahldraht kann während einer Vulkanisation sulfidiert werden, wobei sich eine Cu_xS -Haftschicht bildet.

Die Einführung von Radialreifen ermöglichte Fortschritte von modernen Systemen und veränderte so für immer die Automobilindustrie. Ein PKW-Reifen mit einem Gewicht von 10 kg besteht aus 0,7 kg Stahlcord, während ein LKW-Reifen bis zu 8,5 kg Stahldraht und 12,2 kg Stahlcord enthält. [1]

Die Nachfrage und der Verkauf neuer Reifen zeigten auch im Jahre 2013 einen Umsatz in Milliardenhöhe. Zu den umsatzstärksten Reifenherstellern zählen vor allem Bridgestone Corp. (31,2 Mrd. \$), Michelin (26,8 Mrd. \$), Goodyear Tire & Rubber Co. (18,9 Mrd. \$) und Continental AG (13 Mrd. \$), dessen Umsätze einige Milliarden US-Dollar erzielten.[2]

Die Statistik der Absatzzahlen der verkauften PKW- und Bus-Reifen in 2010 ist in Abbildung 1 nach Regionen erfasst (siehe Abbildung 1). Fast die Hälfte (43 %) des Gesamtmarktes der Reifen wurden in Asien verkauft.[3]

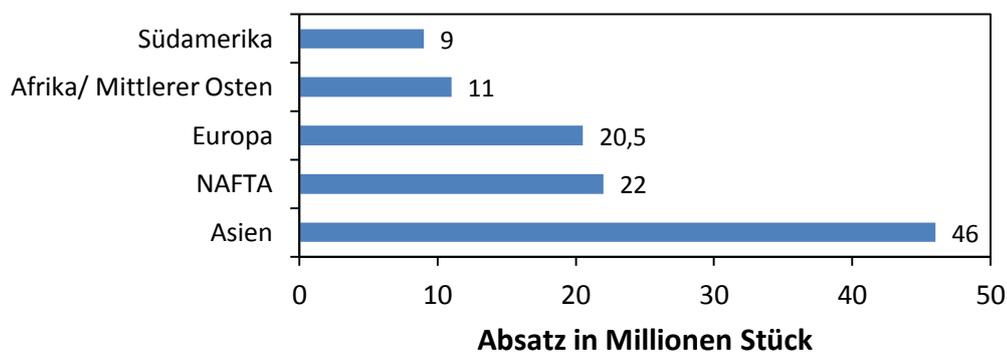


Abbildung 1: Weltweiter Absatz von Reifen im Jahr 2010 nach Regionen[3]

Weil die Nachfrage nach leistungsstarken Reifen weltweit rasant steigt, ist es wichtig die Haftung von Gummi am Metall zu erhöhen, um somit die Qualität des fertigen Produktes wesentlich zu verbessern.

Die Gummi-Messing-Haftung wird seit vielen Jahren erforscht. Trotzdem ist es nach vielen veröffentlichten Untersuchungen nicht gelungen diesen Haftprozess völlig zu verstehen. Da noch viele Fragen bezüglich der Haftung ungeklärt sind, bleibt dies auch zukünftig ein interessantes Forschungsthema.

Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss von Kobaltsalzen auf die Gummi-Messing-Haftung, sowie deren thermische Alterung untersucht werden. Verschiedene Kobaltsalze, welche einen Einfluss auf die Gummi-Messing-Haftung haben könnten, sollten in unterschiedlichen Konzentrationen zur Kautschukmischung zugegeben werden, um deren Auswirkung auf die Haftung und thermische Alterung zu überprüfen. Ergebnisse solcher Forschungen können helfen den Haftmechanismus von Gummi und Messing besser zu verstehen und somit Probleme, die bei verstärkten Gummiprodukten auftreten, zu überwinden.

Grundsätzlich besteht die Arbeit aus drei Teilen:

Im ersten Teil sollte der vermessingte Stahldraht durch Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie verbunden mit energiedispersiven Röntgenspektroskopie (REM-EDX) untersucht werden, um die unbehandelte Drahtoberfläche zu charakterisieren.

Im zweiten und dritten Teil dieser Arbeit sollten die vermessingten Drähte mit zwei unterschiedlichen Methoden behandelt und anschließend miteinander verglichen werden. In beiden verwendeten Methoden sollte die Haftung der Gummi-Messing-Haftschrift in Abhängigkeit vom Kobaltsalz untersucht werden. Dafür sollten fünf unterschiedliche Kobaltsalze (Co-Stearat, Co-Resinat, Co-Naphthenat, Co-Neodecanoat und Co-Boroacylat) untersucht werden.

Bei der Squalen-Methode handelt es sich um ein Modellsystem, bei dem ein niedermolekulares, dem Naturkautschuk ähnliches System (Squalen) verwendet wird. In der zweiten Methode sollten Naturkautschukproben in Form von T-Tests hergestellt und mittels Olefin-Metathese abgebaut werden. Der Metathese-Abbau ermöglicht mit Hilfe eines Katalysators den vernetzten Kautschuk chemisch abzubauen und somit zur Haftgrenzfläche ohne mechanische Einwirkung zu gelangen. Zudem ermöglichen Naturkautschukproben die Ausziehungskraft zu messen und die Gummieigenschaften zu bestimmen. Des Weiteren sollte die thermische Alterung der Gummi-Messing-Haftung in Gegenwart von Kobaltsalzen bei den Naturkautschukproben untersucht werden.

2. THEORIE

2.1. Gummi-Messing-Haftung

Der Stahldraht bildet auf seiner Oberfläche eine poröse Schicht von Eisenoxiden, diese fördern die Korrosion und verhindern dadurch die Gummi-Metall-Haftung. Daher kann der Stahldraht alleine nicht verwendet werden und muss wegen der schnellen Oxidierung schon während seiner Herstellung mit einer metallischen Schutzschicht überzogen werden. Für diesen Zweck wird meistens Zink bzw. Messing auf den Draht aufgebracht, welche mit dem Schwefelvernetzungssystem reagieren. Zink eignet sich vor allem gut für Drähte bei denen der Korrosionsschutz eine große Rolle spielt. Messing dagegen wird öfter verwendet, da es sich besser zum Ziehen der Drähte während der Drahtherstellung eignet und zudem auch noch billiger ist. Die Auftragung der Schichten erfolgt galvanisch, so dass nach dem Ziehvorgang eine dünne Schicht entsteht.[4]

Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, unterscheidet sich die Messingschicht von innen nach außen. Die oberste Schicht ist sehr dünn und besteht aus Cu_2O . Darunter befindet sich eine deutlich dickere Zinkoxidschicht in der Kupfer eingelagert ist. Diese wird durch die Oxidation von Zink an der Oberfläche gebildet. Darunter befindet sich Zinkoxid vermischt mit Messing und schlussendlich reines Messing.[5,6]

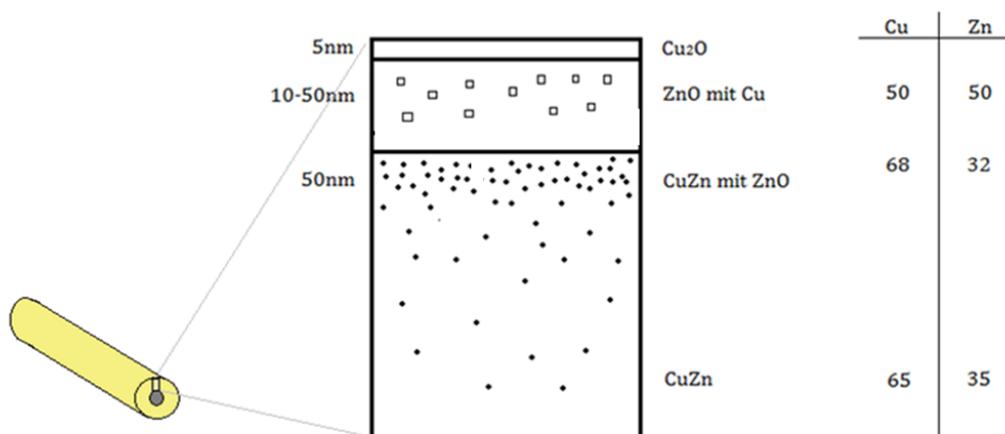


Abbildung 2: Zusammensetzung der Messingoberfläche[5]

Während der Vulkanisation von Kautschuk bildet sich am vermessingten Stahldraht eine Schicht von Sulfiden bestehend aus Kupfersulfid und einem geringen Gehalt an Zinksulfid (siehe Abbildung 3). Dies geschieht noch während der Scorchzeit. Dabei dif-

fundiert Kupfer, Zink sowie freie Elektronen zur Metalloberfläche und reagieren dort mit dem aktiven Schwefel aus der Kautschukmischung.[7] Am Anfang wird vorwiegend Zinksulfid gebildet, welcher anschließend mit nichtstöchiometrischen Kupfersulfiden ($\text{Cu}_{x \rightarrow 1,8}\text{S}$) überwachsen wird.[8, 9] Die nichtstöchiometrische Kupfersulfid-Schicht wächst in Form von Dendriten in den Gummi, bevor der Kautschuk quervernetzt.[10] Die Ausbildung der dendritischen Kristalle und das Fließen der Kautschukmischung in die dendritischen Zwischenräume mit anschließender Vernetzung des Gummis findet daher gleichzeitig statt.[7]

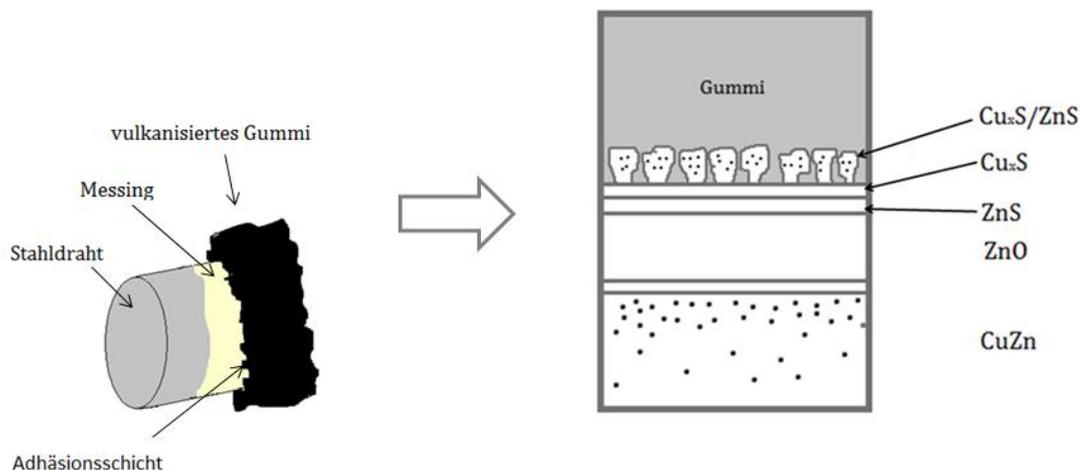


Abbildung 3: Vulkanisation von Kautschuk gegen ein vermessingtes Stahldraht [6]

Dieser Vorgang bzw. die Sulfidierung läuft am Anfang sehr langsam ab, da die Migration und Diffusion aufgrund unterschiedlicher Cu^+ - und Zn^{2+} -Ionenradien gehindert ist und so die Kupferionen nur sehr langsam durch die Zinksulfidschicht wandern. Bei der Migration von Kupferionen zur Kupfersulfidschicht wird die Diffusionsgeschwindigkeit aufgrund der nichtstöchiometrischen $\text{Cu}_{x \rightarrow 1,8}\text{S}$ viel höher. Die Kupfersulfidschicht wird so lang verdichtet bis alle Kupfereinlagerungen aus der ZnO-Schicht verbraucht sind. Somit spielt die Menge vom eingelagerten Kupfer in der ZnO-Schicht eine wichtige Rolle bei der Sulfidierung.[11]

Fulton berichtete, dass eine dünne Zinksulfidschicht erforderlich ist damit sich eine optimale Cu_xS -Schicht bildet. Eine zu dicke ZnS-Schicht würde das Fließen von Kupferionen vollständig unterbrechen, während ein Fernbleiben dieser zu einem unbegrenzten Fließen von Kupferionen führen würde.[12]

Wie genau die Haftung entsteht, wurde bis heute nicht geklärt. Unterschiedliche wissenschaftliche Berichte gehen von einer kovalenten Bindung aus.[13,14] Van Ooij [15] dagegen berichtete, dass es sich hierbei um eine rein mechanische Haftung handelt wobei die kovalente Bindung von keiner großen Bedeutung ist. Dies kann auch dadurch bestätigt werden, dass für eine gute Haftung eine minimale Dicke der Cu_xS -Schicht erforderlich ist. Würde es sich hierbei um eine kovalente Bindung handeln, würde die Dicke der Cu_xS -Schicht nicht relevant sein und eine Cu_xS -Monoschicht ausreichen.[15,16]

2.2. Aufbau von Kautschukmischungen

Kautschukmischungen können aus einem oder mehreren Kautschuken und dem Vernetzungssystem bestehen. Je nach Auswahl, werden Eigenschaften wie die Wärme-, Kälte-, Alterungs- und Witterungsbeständigkeit festgelegt. Auch das Verhalten gegenüber anderen Medien kann dadurch bestimmt werden. Ein Vernetzungssystem hingegen bestimmt die Vernetzungsdichte, sowie die Strukturen und das Alterungsverhalten. Des Weiteren besteht die Kautschukmischung aus Zuschlagsstoffen und Additiven wie Füllstoffen, Weichmachern und Alterungsschutzmitteln (siehe Tabelle 1). Um die physikalischen Eigenschaften zu verbessern, können zusätzlich verstärkende Füllstoffe zugegeben werden. Diese können mechanische, als auch viskoelastische Eigenschaften wie Reißfestigkeit und Abrieb positiv beeinflussen. Weichmacher dagegen begünstigen die Elastomereigenschaften und das Verarbeitungsverhalten, während durch eine Zugabe von Alterungsschutzmitteln die Lebensdauer vom Gummi erhöht wird. [17]

Tabelle 1: Bestandteile einer Kautschukmischung mit Anteilen einer möglichen Rezeptur[17]

Mischungsbestandteil		Anteil in phr
Kautschuk		100
Füllstoffe		0-100
Weichmacher		0-100
Chemikalien	Verarbeitungswirkstoffe	0-5
	Alterungschutzmittel	1-5
	Ozonschutzwachs	0-3
	Zinkoxid	3-5
	Aktivator (Stearinsäure)	1
	Beschleuniger	0,5-8
	Schwefel	5-0,5

In Tabelle 1 sind die einzelnen Bestandteile einer Kautschukmischung und die Zugabemengen einer Gesamt Rezeptur dargestellt. In der Gummiindustrie werden Mischungsrezepte immer auf 100 Teile Gesamtkautschuk (phr = parts per hundred parts rubber) bezogen. Je nach Anwendungszweck und benötigten Anforderungen können bei der Herstellung von elastomeren Werkstoffen bis zu 20 Bestandteile beigemischt werden. Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Harze, flammhemmende Stoffe und Haftmittel sind wichtige Bestandteile und somit in vielen Gummiprodukten zu finden.[17]

2.3. Haftungsmechanismus von Kautschuk am vermessingten Stahldraht

Nach Van Ooij [18] spielen Beschleuniger, vor allem Sulfenamid-Beschleuniger, eine wichtige Rolle bei der Bildung einer Adhäsionsgrenzfläche. Durch die Zugabe eines Sulfenamid-Beschleunigers wird eventuell 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) und/oder Dibenzothiazylsulfid (MBTS) gebildet. Diese wirken als Sulfurierungs-Agenzien und führen zur Bildung von Cu_xS . Van Ooij verwendete in seinem Model der Gummi-Messing-Haftung einen N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid (CBS) Beschleuniger und teilt

dabei den Mechanismus der Haftung zwischen Gummi und dem vermessingten Stahldraht in fünf Stufen auf.[19]

1. Stufe : Bildung aktiver Zwischenprodukte

a. Wechselwirkung zwischen Beschleuniger und Kautschuk

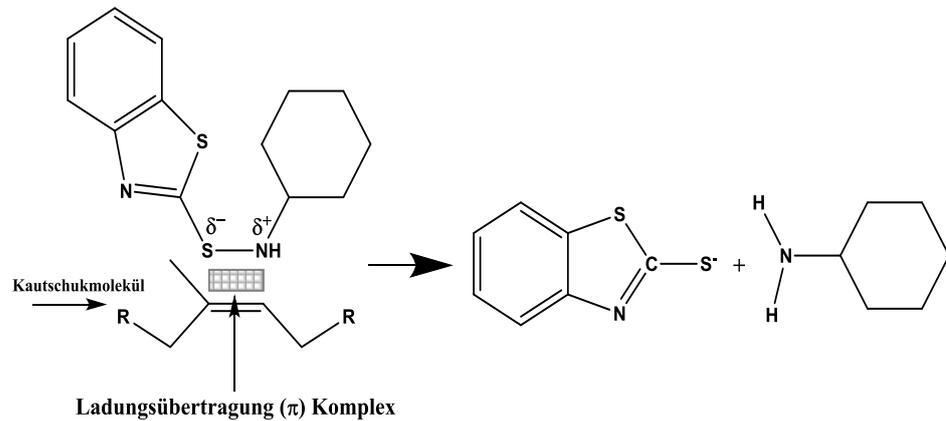


Abbildung 4: Wechselwirkung zwischen Beschleuniger und Kautschuk

Durch die hohe Elektronendichte des π -Orbitals wird die S-N-Bindung polarisiert und so die Spaltung dieser Bindung beschleunigt. Dabei geht die negative Ladung wegen der Größe des S-Atoms und durch die Resonanzdelokalisierung der Ladung zum Sulfenamid.[18]

b. Bildung von MBT bzw. MBTS

Nach der Spaltung vom Sulfenamidbeschleuniger wird 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) gebildet. Dieses reagiert mit einem zweiten Sulfenamid und bildet 2,2'-Dithiobenzothiazol (MBTS).

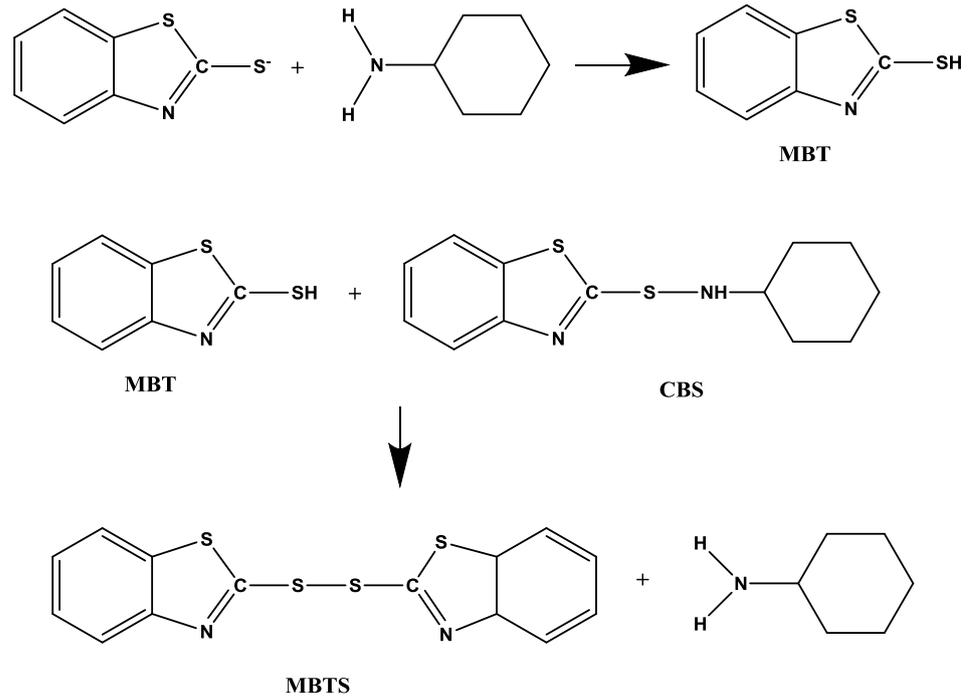


Abbildung 5: Bildung von MBT bzw. MBTS

c. Bildung von Sulfurierenden-Komplexen mit Zn^{2+} -Ionen

Das gebildete MBTS reagiert mit Zinkionen und bildet ein sulfurierendes Komplex als Zwischenprodukt.

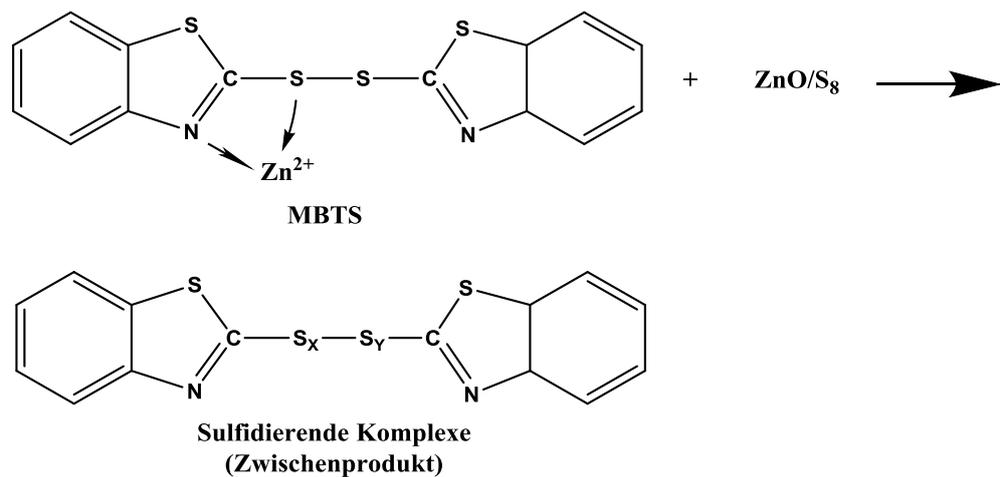


Abbildung 6: Bildung von sulfurierenden-Komplexen mit Zn^{2+} -Ionen

2. Stufe: Aktivierung der Metalloberfläche mit Stearinsäure und Adsorption von Beschleunigerfragmenten

Stearinsäure löst teilweise die Oberflächenoxide und ermöglicht so eine Adsorption von MBT oder MBTS auf der Drahtoberfläche.

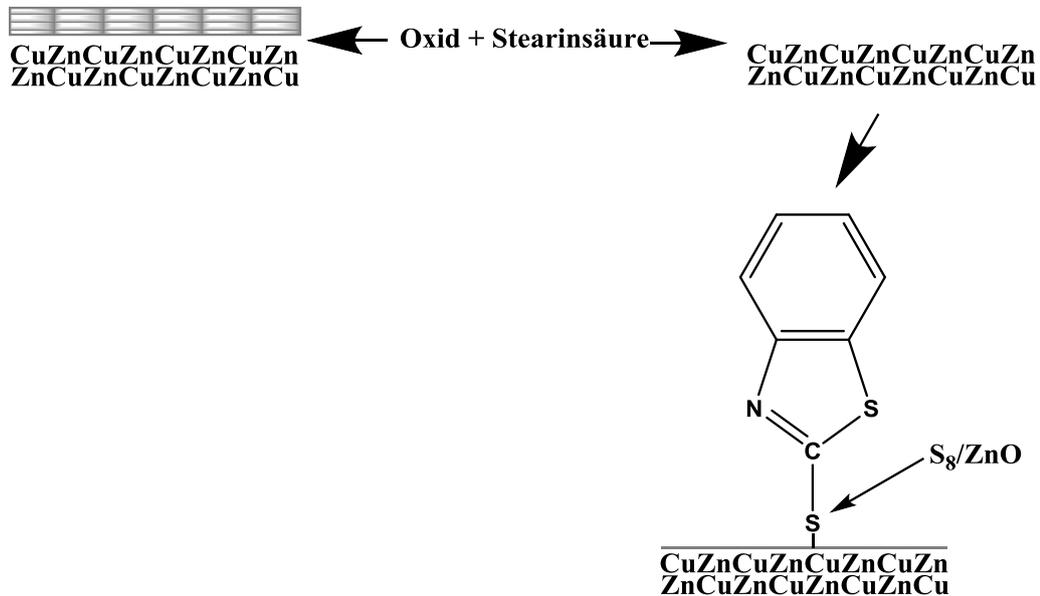


Abbildung 7: Aktivierung der Metalloberfläche und Adsorption von Beschleunigerfragmenten

3. Stufe: Komplex Anlagerung und Sulfid-Wachstum

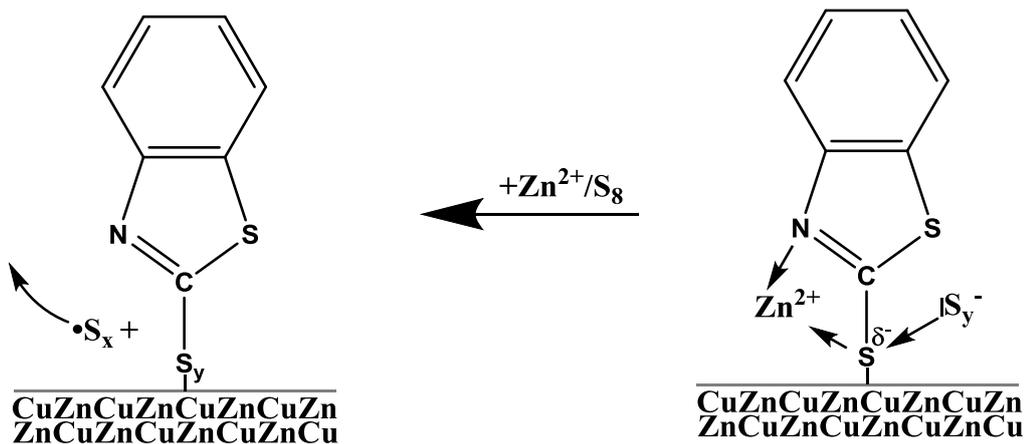


Abbildung 8: Komplex Anlagerung

In der dritten Stufe werden die ringförmigen S₈-Moleküle von den Metall-Schwefel-Bindungen geöffnet. Das entstandene Radikal kann nun mit einem Kautschukmolekül reagieren oder auf der Metalloberfläche absorbieren um mit dem diffundierten Kupfer zu reagieren. Durch diesen Mechanismus wird die

Cu_xS -Schicht gebildet, solange bis kein MBT (Beschleuniger) mehr vorhanden ist. Danach erfolgt die Sulfidierung.

4. **Stufe:** Sulfidwachstum, wobei die Sulfide solange wachsen bis der Kautschuk vollständig vernetzt wird.
5. **Stufe:** Vernetzung vom Kautschuk

In der letzten Stufe kommt es zur Vernetzung vom Kautschuk, welcher sich durch eine dichte Vernetzung an der entstandenen rauen Cu_xS -Schicht physikalisch bindet und so für eine gute Haftung sorgt.

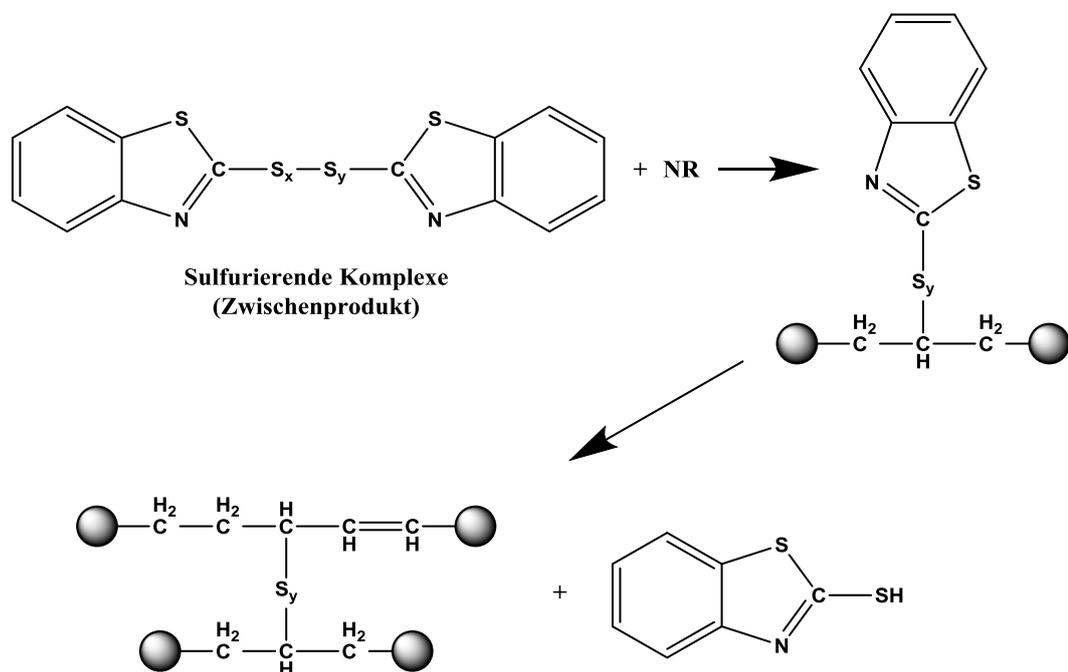


Abbildung 9: Vernetzung vom Kautschuk

2.4. Einfluss von Kobaltsalzen auf die Gummi-Messing-Haftung

Der Einfluss von Kobaltsalzen auf die Vulkanisierungsrate, chemische Eigenschaften vom Gummi, sowie die Adhäsion zwischen Gummi und Metall ist von großer Bedeutung und wurde schon von vielen Forschungsgruppen studiert. Geforscht wird auch an neuen Additiven, die das Kobaltsalz ersetzen könnten. Das organische Co-Salz wird üblicherweise in kleinen Mengen von 0,2-2 phr zur Gummi-Rezeptur zugegeben.[20,21,22] Es gibt eine große Anzahl an Kobaltsalzen (siehe Abbildung 10), die

verwendet werden können. Kobalt-Stearat, -Resinat, -Naphthenat, -Neodecanoat, -Boroacylat und -Decanoat werden oft als Haftvermittler angewendet. Je nachdem, wie das Salz aufgebaut ist bzw. wie viel Kobalt es enthält, werden kleinere oder größere Mengen an Kobaltsalz benötigt.

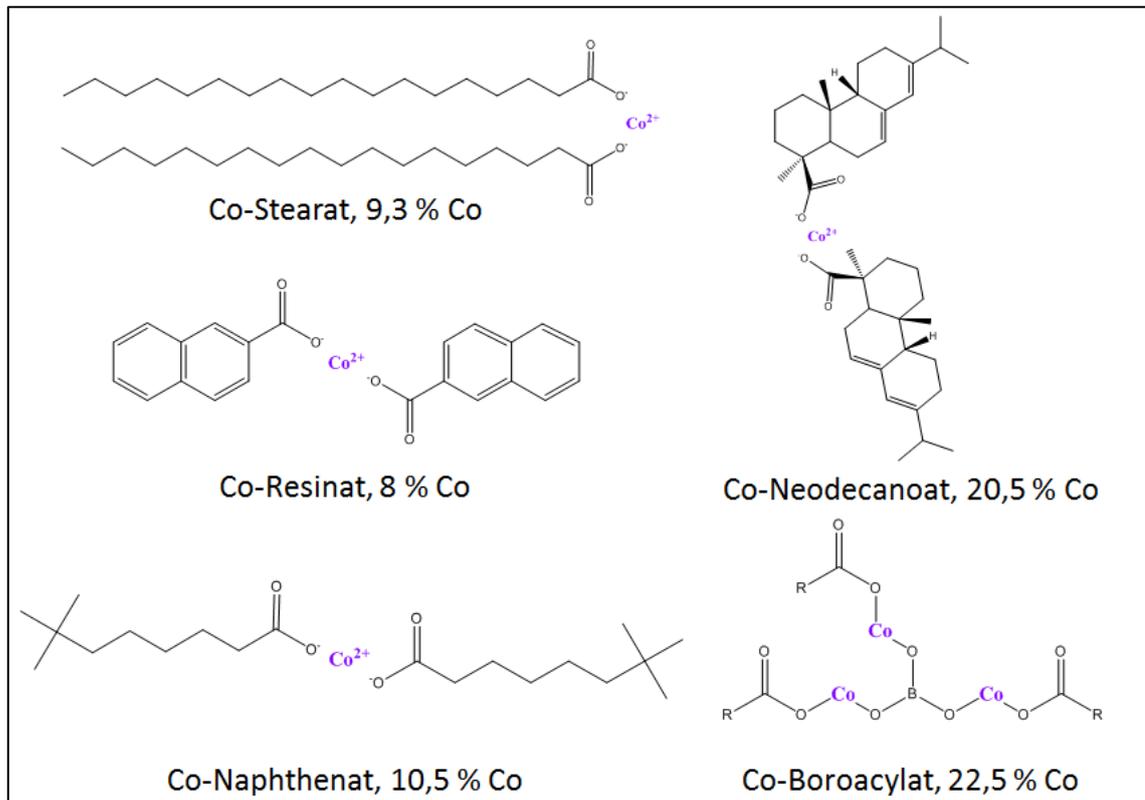


Abbildung 10: Strukturen von kobalthaltigen Haftvermittlern

Unterschiedliche Haftmittel, auf Basis von Kobalt, wurden in vielen Studien untersucht. Dabei wurden das Metall und das Anion im Kobaltsalz variiert. Jeon schilderte, dass schon eine Zugabe von 2 phr Kobaltsalzen eine Auswirkung auf die physikalischen Eigenschaften des Gummis ausübt. So reduzierte sich die Vulkanisationsgeschwindigkeit, Zugfestigkeit und Dehnung. Zudem erhöht sich durch eine Zugabe auch die Vernetzungsdichte und folgend auch die Härte der Kautschukmischung. [23,24]

Viele Studien zeigten auch, dass es durch einen Zusatz von Kobaltsalzen zu einer Modifizierung der Haftgrenzschicht kommt. In allen Studien konnte beobachtet werden, dass in der Haftgrenzfläche wo die Zink und Kupfer-Ionen diffundieren Kobalt-Ionen eingebaut sind. Viele Studien zeigen zudem auch, dass sich Kobalt während der Vulkanisation in Form von Co^{3+} in der ZnO-Schicht noch vor dem Eintreten der Sulfidierung

einbaut. Durch die Anlagerung von positiv geladenen Co^{3+} -Ionen wird die Diffusionsrate von Zn^{2+} -Ionen reduziert. Demzufolge wird die ZnS-Bildung auf der Haftschrift reduziert und die CuS-Bildung verbessert.[25,26] Der Einfluss von kobalthaltigen Haftvermittlern wurde auch von Hotaka [27] untersucht. Er berichtete, dass es zwei Arten von Kupfersulfiden in der Haftschrift gibt. Einerseits das CuS welches vorwiegend bei Verbindungen ohne Kobalt gebildet wird und dem Cu_2S , welches hauptsächlich für die Adhäsion verantwortlich ist. Die Sulfidschicht besteht hauptsächlich aus Cu_2S , bei Verbindungen die Kobalt enthalten. Hotaka berichtete auch, dass Kobalt die Reaktion von CuS zu Cu_2S begünstigt.

Das Kobaltsalz wird vor allem als Adhäsionspromotor bei Kautschukmischungen verwendet. Dabei ist nicht das Kobaltsalz sondern nur das Kobalt-Ion für die Haftung verantwortlich.[24] Manche Studien zeigten jedoch auch, dass neben dem Einfluss vom Kobalt-Ion auch das Anion von wichtiger Bedeutung ist. Kobalt-Stearat zeigt im Vergleich zu Kobaltboryoacrylat eine deutlich schlechtere Haftung. Die Zugabe von Kobaltstearat erhöhte entweder nur ganz leicht die Haftung oder zeigte noch schlechtere Ergebnisse als im Vergleich zu Proben ohne Kobaltsalz. Kobaltboryoacrylat hingegen verbesserte deutlich die Hafteigenschaften und die Kristallinität, zudem zeigte es auch deutlich bessere Ergebnisse gegenüber der Alterungsbeständigkeit.[25,26,28] Beim Kobaltstearat ist das Anion sehr schwach am Kobalt-Ion gebunden und somit leicht zu trennen. Zudem wirkt es korrosiv und kann die Zinkoxid-Schicht angreifen. Außerdem zeigt das Stearat auch Beschleuniger aktivierende Wirkung, weshalb es schneller zur Vernetzung kommt und somit die Sulfidierung der Messingoberfläche verkürzt wird.[28] Im Gegensatz dazu verhindert Kobaltboryoacrylat die Korrosion und ist aktiver wodurch mehr Kobalt eingebaut werden kann.

Während einer Alterung schreitet die Reaktion an der Haftgrenzschicht fort. Dabei werden die Sulfidschicht und die Zinkoxidschicht immer dicker. Zudem wird die Sulfidschicht spröder und bricht leichter ab. Durch die Zugabe von Kobalt wird diese Reaktion deutlich verlangsamt. Kobalt hat daher einen positiven Einfluss auf die Alterung der Haftschrift und verlängert dadurch die Haftung. Kobalt besitzt zudem die Eigenschaft die Größe der Mikrostruktur auf der Haftschrift zu kontrollieren. Des Weiteren wurde beobachtet, dass durch die Zugabe von Kobalt zur Kautschukmischung während einer

Alterung weniger kristalline und spröde Strukturen gebildet werden. Daher wird in Gegenwart von Kobaltsalz die Kristallinität geringer gehalten und somit das Abbrechen der Mikrostruktur verhindert.[25]

2.5. Alterung der Gummi-Messing-Haftschrift

Der Abbau der Gummi-Messing-Haftung kann durch verschiedene Prozesse verursacht werden, wie zum Beispiel durch die thermische Alterung oder eine elektrochemische Korrosion. Während der thermischen Alterung kommt es zu einer Kombination aus Gummiabbau, sowie zu einer Abschwächung der Haftung bzw. einem Abbau der Haftschrift.[25,29]

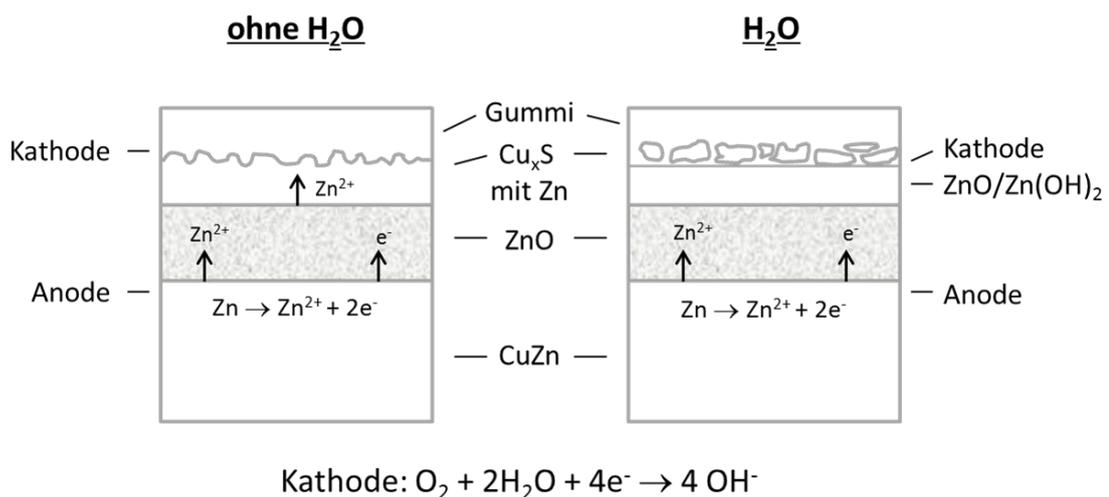


Abbildung 11: Alterung der Gummi-Messing-Haftschrift[32]

Bei einer kationischen Diffusion (siehe Abbildung) migriert Kupfer durch die ZnS- und Cu_xS-Schicht, um die bestehende Cu_xS-Schicht zu verdicken.[25,30,31,32] Nach einer bestimmten Größe bricht diese, wodurch die Gummi-Metall-Haftung schwächer wird. Nachdem die Cu_xS-Schicht aufhört zu wachsen, diffundieren die Zn²⁺-Ionen durch die Haftschrift und bilden ZnO/Zn(OH)₂. Die Diffusion von Zn²⁺-Ionen in trockenem Umfeld verläuft meistens langsam. Dagegen wird in leicht feuchten Bedingungen dieser Prozess durch den großen Feuchtigkeits- bzw. Sauerstoffgehalt beschleunigt. Nach van Ooij ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung der Zn²⁺-Ionen an der

Anode, die zur Oberflächenschicht diffundieren und die Cu_xS -Schicht mit ZnS und Zn(OH)_2 überladen. Ein solcher Prozess wird Entzinkifizierung genannt und wird als Hauptgrund für das Versagen der Haftung betrachtet. Des Weiteren ist die Leitfähigkeit der ZnO - und Cu_xS -Schicht von großer Bedeutung bei der Bildung der Zn(OH)_2 -Schicht. Auch ein niedriger Kupfergehalt im Messing kann zu einer besseren Haftung während der Alterung führen.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Geräte und Chemikalien

Tabelle 2: Verwendete Geräte

Lichtmikroskop	Olympus BX60; Olympus E-520 Kamera
Fokusvariationsmikroskop	Alicona Imaging GmbH
REM	Tescan Vega 3
EDX	Oxford Instruments, INCAx-act
Sputter Anlage	Cressington 108 Auto sputter coater
Zugmaschine	Zwick/Roell Z2.5 Universalprüfmaschinen
Ofenpresse	Bucks Maschinenbau GmbH

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Lieferant	Reinheit
Squalen	Sigma Aldrich	> 98 %
Toluol	Sigma Aldrich	99,9 %
1-Octen	Fluka	97 %
Katalysator (cis-dichloro-(κ ² (C,O)-(2-iso-propylester-5-methoxybenzylidene)-(1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene)-ruthenium)	k. A.	>98 %
Naturkautschuk	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
PISEC-Draht	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
naphthenisches Öl (GRAVEX)	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Schwefel	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Zinkoxid	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Stearinsäure	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
N-dicyclohexylbenzothiazol 2-sulfenamid (DCBS)	Semperit Technische Produkte GmbH	Technisch
Ruß N550	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Cobalt Stearat 9,3 %	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Cobalt Resinat 8 %	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Cobalt Naphtenat 10,5 %	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Cobalt Neodecanoat 20,5 %	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Cobalt Boro Acylat 22,5 %	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Cobalt Decanoat 17 %	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch
Cobalt Octoat 10 %	Semperit Technische Produkte GmbH	technisch

3.2 Verwendete Kobaltsalze

Für das Modellsystem Squalen, sowie für reale Systeme mit Naturkautschuk wurde der Einfluss von Kobalt auf die Gummi-Messing-Haftung, und deren thermische Alterung untersucht. Hierfür wurde zuerst eine Probe ohne Kobaltsalz hergestellt, anschließend wurden Proben mit Konzentrationen von 1, 2, 3 und 4 phr Co-Stearat vorbereitet. Die restlichen Kobaltsalze wurden an die jeweiligen Kobaltmengen im Co-Stearat angepasst (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Eingesetzte Kobaltmengen für die Squalen- und Naturkautschuk-Versuche

Co-Menge [mg]	19	37	56	74
Co-Stearat (9,5 % Co) [phr]	1	2	3	4
Co-Resinat (8 % Co) [phr]	1,16	2,33	3,49	4,65
Co-Naphthenat (10,5 % Co) [phr]	0,89	1,77	2,66	3,54
Co-Neodecanoat (20,5 % Co) [phr]	0,45	0,91	1,36	1,82
Co-Boroacylat (22,5 % Co) [phr]	0,41	0,83	1,24	1,65

Da fast alle untersuchten Kobaltsalze als Granulat vorlagen, wurden diese mit einem Mörser zu Pulver zerrieben und in Vials verpackt.

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Lichtmikroskop

Für die optische Charakterisierung und die Bestimmung des Bedeckungsgrades wurde ein Lichtmikroskop der Marke Olympus BX60 mit einer Olympus E-520 Kamera verwendet. Dabei wurden die Bilder bei voller Lichtstärke aufgenommen. Alle Drahtoberflächen wurden bei 400- und 1000-fachen Vergrößerung abgebildet.

3.3.2 Fokusvariationsmikroskop

Die 3D-Struktur der Drahtoberfläche wurde zunächst mit einem Fokusvariationsmikroskop von Alicona Imaging GmbH untersucht. Um die Oberflächenmorphologie zu verdeutlichen, wurden die erhaltenen 3D-Aufnahmen vierfach in z-Richtung gestreckt. Durch die Option „Form Abziehen“ wurde die Zylinder-Form des Drahtes von der Oberfläche abgezogen. Die so erhaltenen Aufnahmen wurden zehnfach in z-Richtung gestreckt, um die Rauheit der Drahtoberfläche hervorzuheben.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiven Röntgenanalyse (REM-EDX)

Die Mikrostrukturen der Drahtoberfläche wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) von Tescan Vega 3 untersucht. Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) von Oxford Instruments, INCAx-act, wurde die Haftschrift anschließend auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht. Die Analysen wurden bei einer Elektronenenergie von 20 keV durchgeführt.

Für die EDX-Messungen wurden die Proben ohne Vorbehandlung auf ein Kohlenstoffband gelegt und vermessen. Beim Messen wurde darauf geachtet, dass genau die Mitte des Drahtes abgerastert wird. Die Oberflächen der Proben wurden anschließend für die REM-Aufnahmen mit Gold beschichtet, wofür ein Cressington 108 *Auto sputter coater* verwendet wurde. Die EDX-Werte wurden auf Cu=100 Atom% normiert, da an-

genommen wurde, dass sich der Kupfergehalt in Summe nicht ändert und somit sich Kupfer gut als interner Standard eignet. Eisen konnte nicht gewählt werden, da es sich beim vermessigten Stahldraht um keine homogene vermessigte Schicht handelt. Durch die Drahtherstellung ist die Schichtdicke von Messing nicht überall gleich und somit variiert auch der Eisen-Wert. Der Zinkanteil ändert sich während der Sulfidierung und kann daher ebenfalls nicht als interner Standard verwendet werden.

Tabelle 5: Einstellungen für REM-EDX-Messung

	REM	EDX
Arbeitsabstand	5-6 mm	15 mm
Auflösung	14-7	17
Vergrößerung	2.000x, 10.000x, 30.000x	2.000x

3.4 Squalen-Versuche

Um den Einfluss von Kobalt auf die Gummi-Messing-Haftschrift besser zu verstehen, wurde Squalen, eine niedermolekulare Modellsubstanz von Naturkautschuk, verwendet. Weil Squalen flüssig ist, können die Drahtoberflächen nach beendeter Reaktion direkt untersucht werden. Die Strukturformel von Squalen ist in Abbildung 12 ersichtlich.

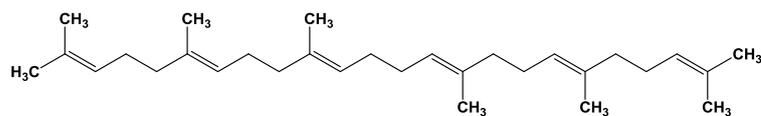


Abbildung 12: Struktur des Squalen-Moleküls (C₃₀H₅₀)

Die Squalen-Mischung enthält Squalen, naphthenisches Öl (GRAVEX), Zinkoxid, Stearinsäure, Schwefel, DCBS, Kobaltsalz, Alterungsschutz (6PPD und IPPD), Ruß N550 und Kobaltsalze, welche in fünf unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt wurden.

Tabelle 6: : Zusammensetzung der Squalen-Mischungen

	[phr]	[g]
Squalen	100	20
Gravex	6	1,2
ZnO	7	1,4
Stearinsäure	1	0,2
S	6,25	1,25
DCBS	0,7	0,14
Carbon Black N550	10	2
Co-Salz	0-74 mg Co	
Alterungsschutz:		
[1] 6PPD	0,5	0,1
[2] IPPD	0,5	0,1

Der vermessingte Draht wurde in 10 cm lange Stücke zugeschnitten und mit einem in Toluol getränkten Tuch gereinigt. Squalen und das naphthenische Öl wurden vorgelegt, mit einem Rührknochen versehen und auf 160°C erwärmt (Tabelle 6). Dabei sollte eine ausreichende turbulente Strömung erzeugt werden, um eine gleichmäßige Umspülung am Draht zu gewährleisten. Zudem sollte das Ausfällen des Zinkoxids verhindert werden. Danach wurden Stearinsäure, Zinkoxid, DCBS und Schwefel dazugegeben und gut verrührt. Das entsprechende Kobaltsalz und der Ruß wurden der Lösung zugesetzt und für eine weitere Minute gerührt. Danach wurden die gereinigten Drähte für 20 Minuten in die Lösung getaucht. Anschließend wurden die Squalen-behandelten Drähte aus der Lösung entnommen und in drei mit Toluol gefüllten Bechergläsern gewaschen, zugeschnitten und in Vials verpackt. Die Vials wurden mit Schutzgas gespült und die Drähte bis zur Vermessung drinnen gelagert.

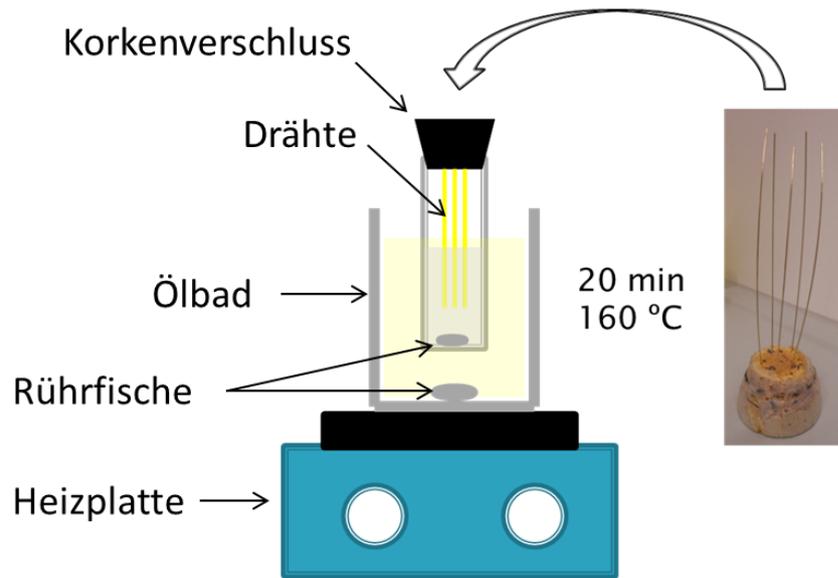


Abbildung 13: Versuchsaufbau des Squalen-Versuchs.

3.5 Herstellung von T-Testblöcken

Der Squalen-Versuch ist ein Modellsystem, bei welchem die Sulfidierung von Messing, und somit der Aufbau einer Haftschrift simuliert wird. Allerdings können damit nicht alle Aspekte der Gummi-Messing-Haftung untersucht werden. Um die im Squalen-Versuch erhaltenen Ergebnisse mit realen Proben zu vergleichen, wurden Drähte in Naturkautschuk einvulkanisiert. Dabei handelt es sich um sogenannte T-Testblöcke, welche gleich wie die Squalen-Mischungen zusammengesetzt sind (siehe Tabelle 7). Auch hier wurden die gleichen Kobaltsalze mit denselben Mengen an Kobalt wie beim Squalen-Versuch (siehe 3.5) eingesetzt, um einen Vergleich zwischen den Proben zu ermöglichen.

Tabelle 7: Zusammensetzung der T-Test-Mischungen

	[phr]	[g]
Naturkautschuk (CV 50)	100	20
Gravex	6	1,2
ZnO	7	1,4
Stearinsäure	1	0,2
S	6,25	1,25
DCBS	0,7	0,14
Carbon Black N550	10	2
Co-Salz	(0-74 mg Co)	
Alterungsschutz (GPPD, IPPD)	0,5	0,1
	0,5	0,1

Mit den hergestellten Naturkautschukmischungen wurden die Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Reißfestigkeit, sowie die Ausziehkräfte dieser Verbindungen bestimmt. Zudem wurde der Bedeckungsgrad der herausgezogenen Drähte entsprechend der Tabelle 8 bestimmt.

Tabelle 8: Bedeckungsgrad (BG)

Bedeckungsgrad (BG)	Bedeckung der Drahtoberfläche mit Gummi [%]
0	0
1	1-49
2	50-99
3	100

Zunächst wurden die Gummimischungen mithilfe von Walzmühlen auf eine Dicke von 7,5-8,5 mm gewalzt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die gewalzte Masse möglichst homogen und ohne Löcher ist. Unebenheiten können die Vulkanisation stören und im schlimmsten Fall zu Löchern in den T-Testblöcken führen. Die umgezogene Mischung wurde auf eine Folie gelegt und ruhen gelassen. Nach frühestens 60 Minuten Lagerzeit und spätestens 24 Stunden kann die Gummimischung für die Herstellung der T-Testblöcke verwendet werden. In der Zwischenzeit wurden jeweils 15 Drähte auf ca. 20 ± 5 cm zugeschnitten und in die Randleisten eingefädelt. Das längere Drahtende soll dabei aus der breiteren Schiene (in der sich ein Kegel befindet) stehen, sodass der Zugversuch in dieser Richtung durchgeführt werden kann. Danach wurden die Randleisten mit den eingefädelten Drähten in der T-Testform fixiert. Zwei Streifen des Gummis wurden von der gewalzten Mischung ausgestanzt. Ein Gummistreifen wurde in die Form eingedrückt. Über den Gummi wurde ein zugeschnittener Folienstreifen gelegt. Danach wurde die Form mit der Bodenformplatte abgedeckt und umgedreht. Auf der Rückseite wurde der zweite Gummistreifen eingedrückt und mit Folie bedeckt. Die so vorbereitete Form wurde zur Vulkanisation bei 160°C und 320 bar für 20 Minuten in die Vulkanisierungspressen gegeben. Nachdem die Vulkanisation abgeschlossen war, wurde die Form aus der Presse entnommen und vorsichtig auseinander gebaut. Der T-Testblock wurde von den Leisten getrennt und war nun bereit für die thermische Alterung bzw. den Ausziehversuch. Für die thermische Alterung wurden die T-Testblöcke 7 Tage (168 Stunden) im Ofen bei 100°C gealtert.

3.6 Olefin-Metathese-Abbau

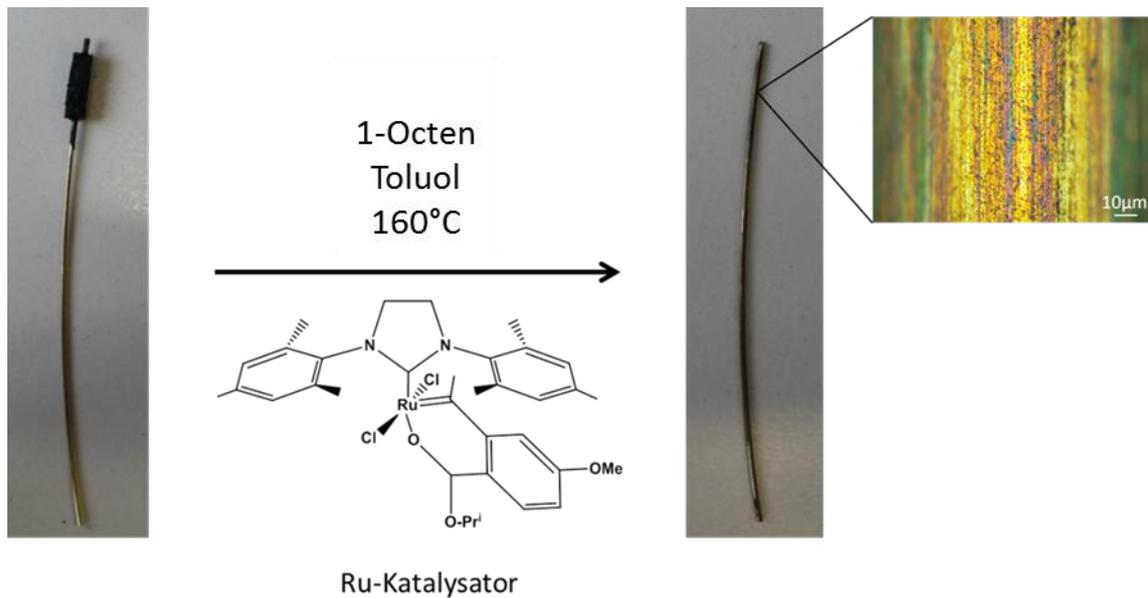


Abbildung 14: Olefin-Metathese-Abbau

Um den Gummi von der Haftschrift der Drähte abzulösen, wurde eine Olefin-Metathese-Reaktion durchgeführt. Dabei wurde unter inerter Atmosphäre mit Schlenk-Technik gearbeitet. Zuerst wurde der Draht aus den T-Tests mit Hilfe eines Skalpells vorsichtig herausgeschnitten ohne dabei die Drahtoberfläche bzw. die Haftschrift zu beschädigen. Anschließend wurden die Proben für 24 Stunden in ein Becherglas mit Toluol zum Quellen gegeben. Gegebenenfalls wurde nach dem Herausnehmen der Probe der aufgequollene Gummi erneut vorsichtig abgeschnitten. Nach der Probenvorbereitung wurden die Gummi-Draht-Proben für den Olefin-Metathese-Abbau aus dem Toluol genommen. Es wurden jeweils drei gleiche Proben parallel abgebaut. Mittels einer mit Stickstoff gespülten Spritze wurde 2,5 mL Toluol in den Schlenkkolben vorgelegt und auf 110°C erwärmt. 2 mg des Katalysators wurden mit 1 mL Toluol in den Schlenkkolben zugegeben und schließlich wurden die vorbereiteten Gummi-Draht-Proben eingetaucht. Durch Zugabe von 50 µL 1-Octen wurde der Gummi-Abbau beschleunigt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden die Proben aus dem Kolben entnommen und mit Toluol gewaschen. Die Reaktion wurde solange wiederholt, bis sich der komplette Gummi vom Draht löste. Der fertige Draht wurde zugeschnitten und in Vials unter Schutzgas gelagert.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Vermessingter Stahldraht

Um Sulfidierungsreaktionen an den Haftsichten besser zu verstehen, wurde zunächst der unbehandelte vermessingte Stahldraht untersucht und charakterisiert. In Abbildung 15 sind die Lichtmikroskop-Bilder in 400-fache und 1000-fache Vergrößerung des unbehandelten Drahtes zu sehen. Die Farbe von Messing ist hauptsächlich von seinem Zinkgehalt abhängig.[4] Da dieser beim untersuchten Draht bei ca. 33 % liegt, glänzt der Draht hellgelb, was auch die Lichtmikroskop-Bilder bestätigen. Zudem sind auf der Drahtoberfläche Ziehriefen vom Herstellungsprozess des Drahtes und leichtere Kratzer vorzufinden (siehe Abbildung 15).

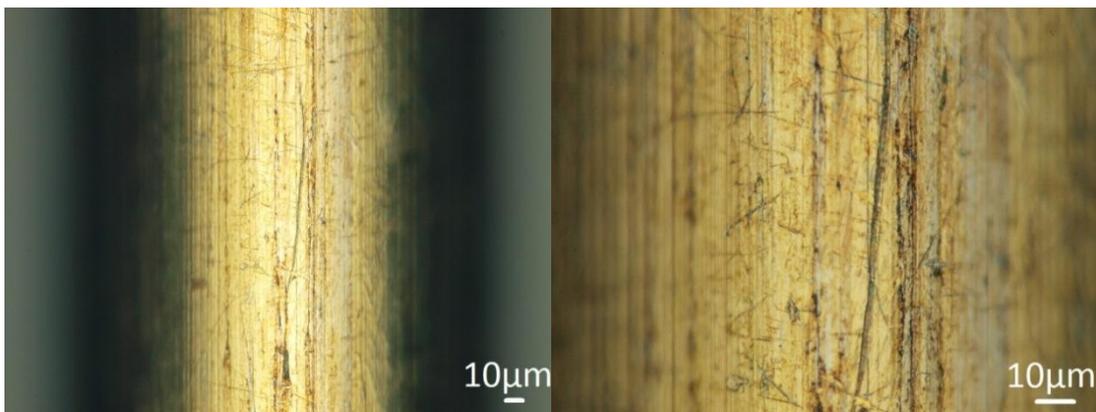


Abbildung 15: Lichtmikroskop-Bilder vom unbehandelten vermessingten Stahldraht mit 400-facher (links) und 1000-facher (rechts) Vergrößerung.

Der unbehandelte vermessingte Stahldraht sieht auf den REM-Aufnahmen glatt aus. Zudem sind auf der Drahtoberfläche keine besonderen Mikrostrukturen ersichtlich (siehe Abbildung 16).

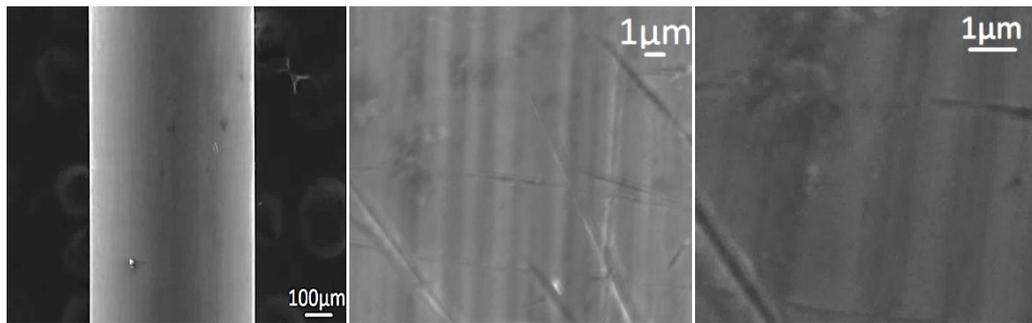


Abbildung 16: REM-Aufnahmen vom unbehandelten vermessingten Stahldraht mit 200-facher (links), 10.000-facher (mittig) und 30.000-facher (rechts) Vergrößerung.

Die EDX-Analyse des unbehandelten Drahtes zeigt neben Kupfer und Zink auch Eisenwerte (Tabelle 9). Diese sind darauf zurückzuführen, dass der Elektronenstrahl tiefer in die Drahtoberfläche eindringt und somit nicht nur die Messingschicht, sondern auch das darunter liegende Eisen misst. Zudem konnten in der EDX-Analyse der unbehandelten Drahtoberfläche Sauerstoff und Kohlenstoff detektiert werden. Aufgrund der Ziehriefen, welche beim Herstellungsprozess des vermessingten Stahldrahtes entstehen, ist die Messingschicht am Stahldraht unterschiedlich. Daher gelangt der Elektronenstrahl an manchen Stellen tiefer und misst somit höhere Eisen- und Kohlenstoffwerte wodurch die größeren Standardabweichungen erklärt werden können. Zudem besitzen alle gemessenen Proben keine glatte Oberfläche, weshalb alle die Werte mit einer gewissen Ungenauigkeit verbunden sind.

Tabelle 9: Ergebnisse der EDX-Analyse des vermessingten Stahldrahtes; 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.

	[Atom%]		
Fe	59	±	24
Cu	100	±	0
Zn	50	±	2
C	49	±	13
O	31	±	4

Anhand der EDX-Messung kann gesagt werden, dass es sich beim Draht um einen Stahldraht handelt, der mit einer Messingschicht überzogen ist, die aus ca. 67 % Kupfer und 33 % Zink besteht, was die Herstellerangaben bestätigt.

4.2 Squalen-Versuche

4.2.1 Squalen-Versuche mit Co-Stearat

Die Proben aus den Squalen-Versuchen wurden mit Lichtmikroskopie, Fokusvariatiomikroskopie sowie mit REM-EDX analysiert.

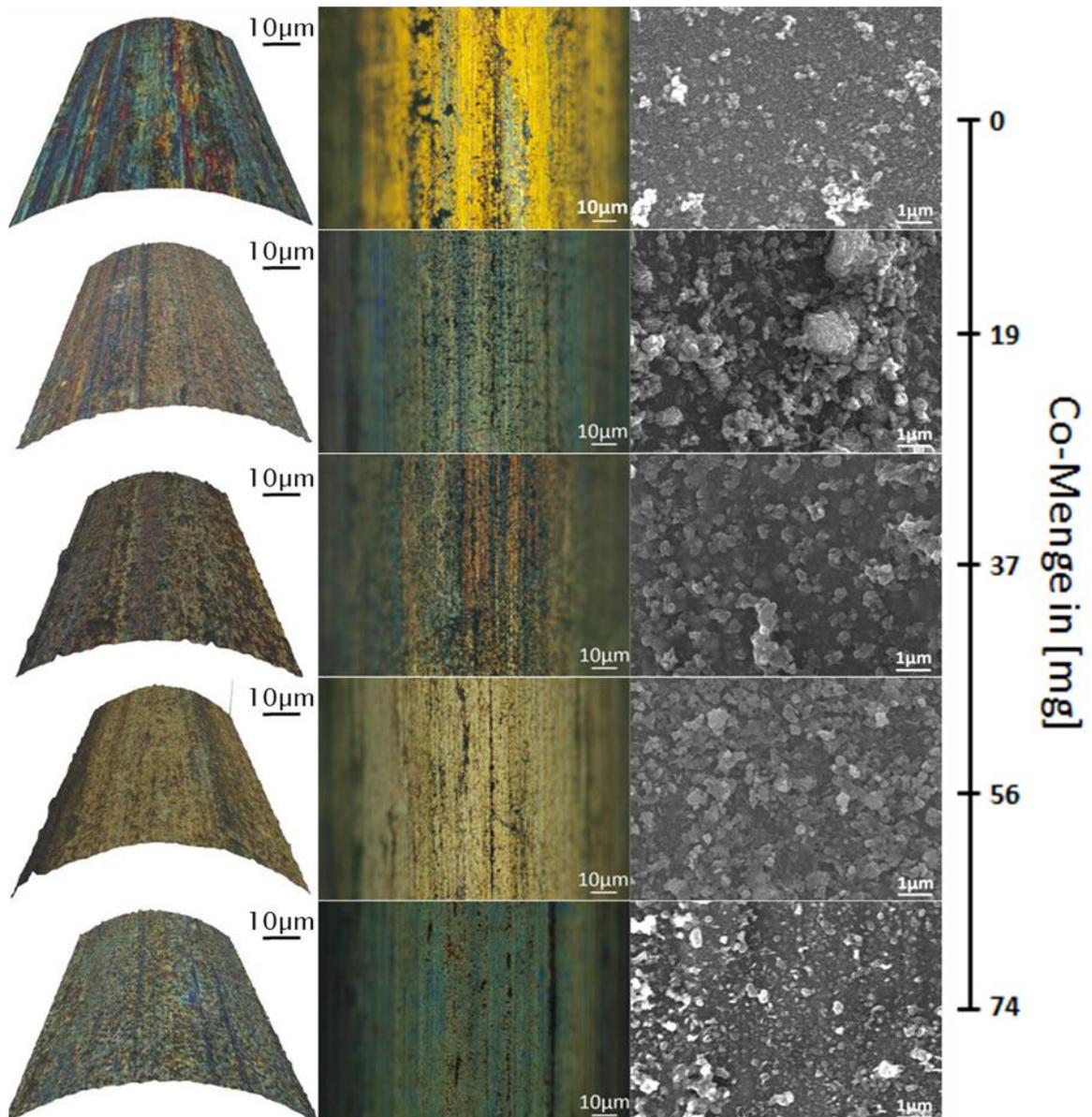


Abbildung 17: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Stearat.

Die Bilder (in Abbildung 17) zeigen Drahtoberflächen nach den Squalen-Versuchen mit zunehmender Menge an Co-Stearat. Die Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder zeigen Riefen längs des Drahtes, die vom Drahtherstellungsprozess stammen. Die Drahtoberfläche ohne Kobaltsalz hat eine gelbliche Farbe. Mit steigender Co-Stearat-Konzentration kam es zu einer leichten Farbänderung der Drahtoberfläche hin zu grün

und bräunlich. Zudem konnten erhöhte Rußrückstände an der Drahtoberfläche mit 37 mg Kobalt beobachtet werden. Vergleicht man die REM-Aufnahmen der Drahtoberflächen, so können mit zunehmenden Co-Stearat-Mengen Änderungen der Mikrostruktur beobachtet werden. Bei den Proben mit geringen Mengen an Co-Stearat (0 und 19 mg Co) werden Nadelförmige Strukturen beobachtet. Bei den Proben ohne Kobalt sind die Nadeln klein und homogen verteilt, bei den Proben mit 19 mg Kobalt liegen die Nadeln in Clustern und inhomogen verteilt vor (siehe Abbildung 18). Mit einer Erhöhung der Menge an Kobalt-Stearat bilden sich an der Messingschicht größere Strukturen. Der Durchmesser der Strukturen ist bei 56 mg Kobalt am größten und nimmt bei Erhöhung der Menge an Kobalt wieder ab. Zudem sind bei höheren Kobaltmengen amorphe Strukturen zu beobachten.

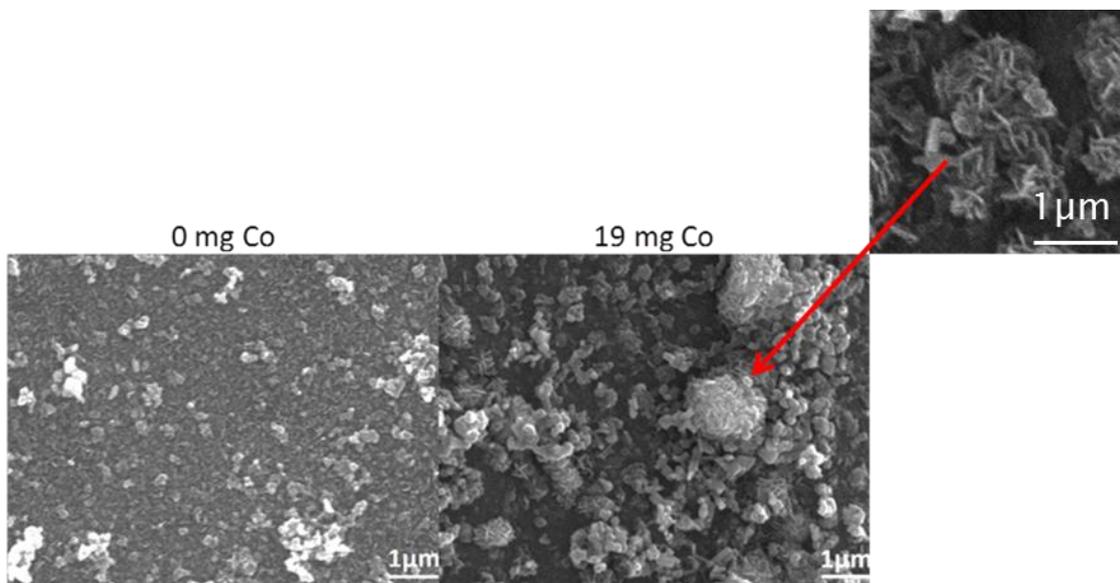


Abbildung 18: Nadelförmige Strukturen der Probe ohne Co-Salz (0 mg Co) und bei der Probe mit 19 mg Co.

Die EDX-Analysen der Proben mit Co-Stearat ergaben eine elementare Zusammensetzung der Drahtoberfläche aus Eisen, Kupfer, Zink, Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff (Abbildung 18). Bei der Probe mit 37 mg Co konnten erhöhte Kohlenstoffwerte in der EDX-Analyse festgestellt werden, welche mit den dunklen Flecken (Rußrückstände) in den Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bildern korrelieren. Nach der Squalen-Behandlung konnte bei allen Proben ein erhöhter Schwefelgehalt nachgewiesen werden. Dieser ist auf die Sulfidierungsreaktion und somit auf die Bildung der Cu_xS -Schicht während des Squalen-Versuches zurückzuführen.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 10: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Stearat nach den Squalen-Versuchen.

Co-Menge [mg]	C	O	S	Fe	Cu	Zn
	[Atom%]					
0	109 ± 50	28 ± 5	4 ± 1	70 ± 8	100 ± 0	55 ± 3
19	149 ± 12	33 ± 4	14 ± 3	68 ± 8	100 ± 0	54 ± 2
37	190 ± 13	29 ± 5	15 ± 2	65 ± 6	100 ± 0	53 ± 1
56	168 ± 19	40 ± 3	11 ± 1	83 ± 20	100 ± 0	59 ± 4
74	132 ± 7	35 ± 6	17 ± 5	65 ± 13	100 ± 0	56 ± 2

4.2.2 Squalen-Versuche mit Co-Resinat

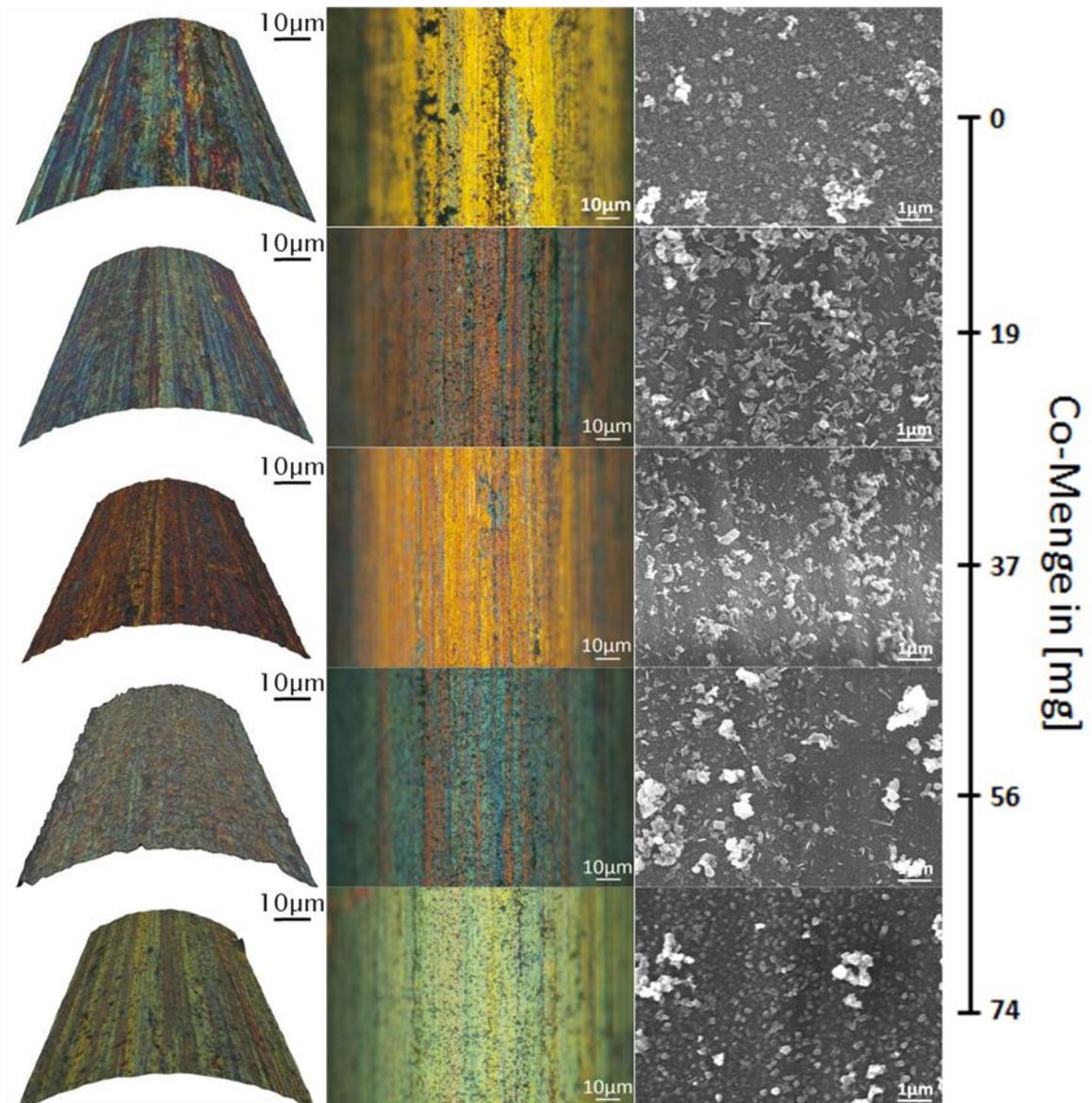


Abbildung 19: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Resinat.

Die Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder in Abbildung 19 zeigen den Farbverlauf der Drahtproben nach den Squalen-Versuchen ohne und mit Co-Resinat. Mit Erhöhung der Co-Resinat-Konzentration wechselt die Farbe von rot über orange zu hellgrün. Zudem sind auf allen untersuchten Drahtoberflächen nur wenige Rußrückstände sichtbar. Neben der Farbe ändert sich auch die Mikrostruktur der Drahtoberflächen. Nadelartige Strukturen konnten nur bei einer Kobaltmenge von 19 mg beobachtet werden.

Höhere Kobaltmengen zeigten eher amorphe Strukturen. Zudem sind die Strukturen auf allen REM-Aufnahmen homogen verteilt und ähnlich groß.

Die EDX-Analysen ergaben, dass durch eine Zugabe von Co-Resinat der Schwefelgehalt im Vergleich zu den anderen Squalen-Versuchen relativ gering bleibt (siehe Tabelle 11). Die Eisen-Werte schwanken stark, was auf eine unterschiedliche Schichtdicke des Messings zurückzuführen ist.

Tabelle 11: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Resinat nach den Squalen-Versuchen.

Co-Menge [mg]	C	O	S	Fe	Cu	Zn
	[Atom%]					
0	109 ± 50	28 ± 5	4 ± 1	70 ± 8	100 ± 0	55 ± 3
19	112 ± 14	30 ± 1	7 ± 1	78 ± 8	100 ± 0	55 ± 1
37	155 ± 36	32 ± 4	6 ± 1	86 ± 28	100 ± 0	50 ± 4
56	158 ± 3	52 ± 8	7 ± 1	104 ± 41	100 ± 0	57 ± 8
74	137 ± 20	38 ± 4	7 ± 2	59 ± 16	100 ± 0	55 ± 5

4.2.3 Squalen-Versuche mit Co-Naphthenat

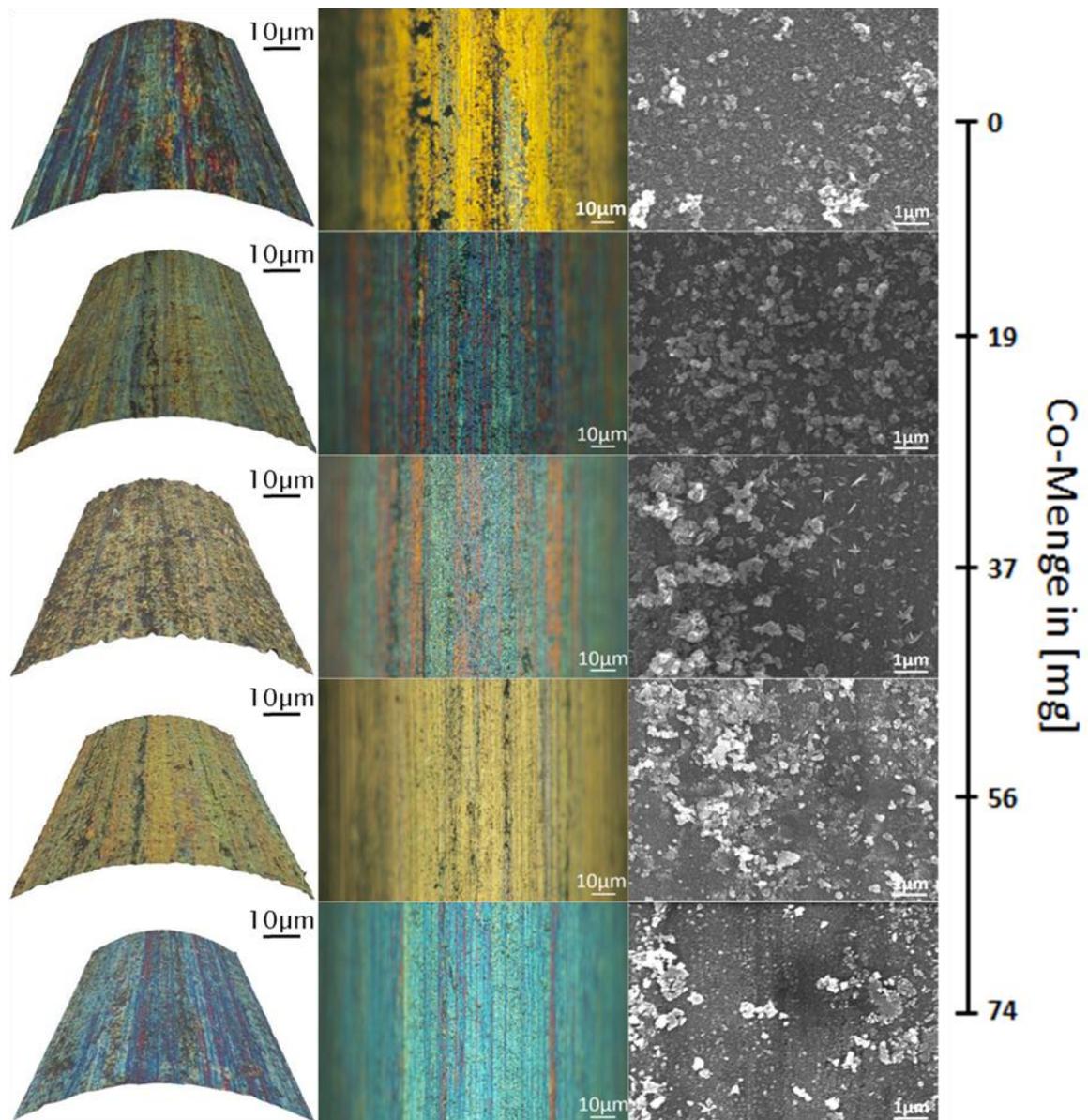


Abbildung 20: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Naphthenat.

Die Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder in Abbildung 20 zeigen Farbunterschiede zwischen den einzelnen Proben mit und ohne Co-Naphthenat. Die Farbe der Drahtoberflächen ändert sich dabei von grünlich mit roten Riefen über dunkelgelb zu hellblau. Ab einer Kobalt-Konzentration von 37 mg kann in den REM-Bildern eine inhomogene Verteilung der Mikrostruktur beobachtet werden. Zudem sind bei der Probe mit 37 mg Kobalt inhomogen verteilte nadelförmige Strukturen zu beobachten. Beim Betrachten der EDX-Werte fällt auf, dass der Schwefelgehalt an den Haftsichten durch

die Zugabe von Co-Naphthenat erhöht wird (siehe Tabelle 12) wobei kein deutlicher Trend erkennbar ist.

Tabelle 12: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Naphthenat nach den Squalen-Versuchen.

Co-Menge [mg]	C	O	S	Fe	Cu	Zn
	[Atom%]					
0	109 ± 50	28 ± 5	4 ± 1	70 ± 8	100 ± 0	55 ± 3
19	162 ± 30	35 ± 3	8 ± 0	99 ± 25	100 ± 0	53 ± 2
37	165 ± 41	29 ± 4	10 ± 2	69 ± 12	100 ± 0	51 ± 1
56	117 ± 18	41 ± 16	9 ± 3	74 ± 5	100 ± 0	52 ± 2
74	141 ± 17	31 ± 6	7 ± 1	107 ± 31	100 ± 0	55 ± 2

4.2.4 Squalen-Versuche mit Co-Neodecanoat

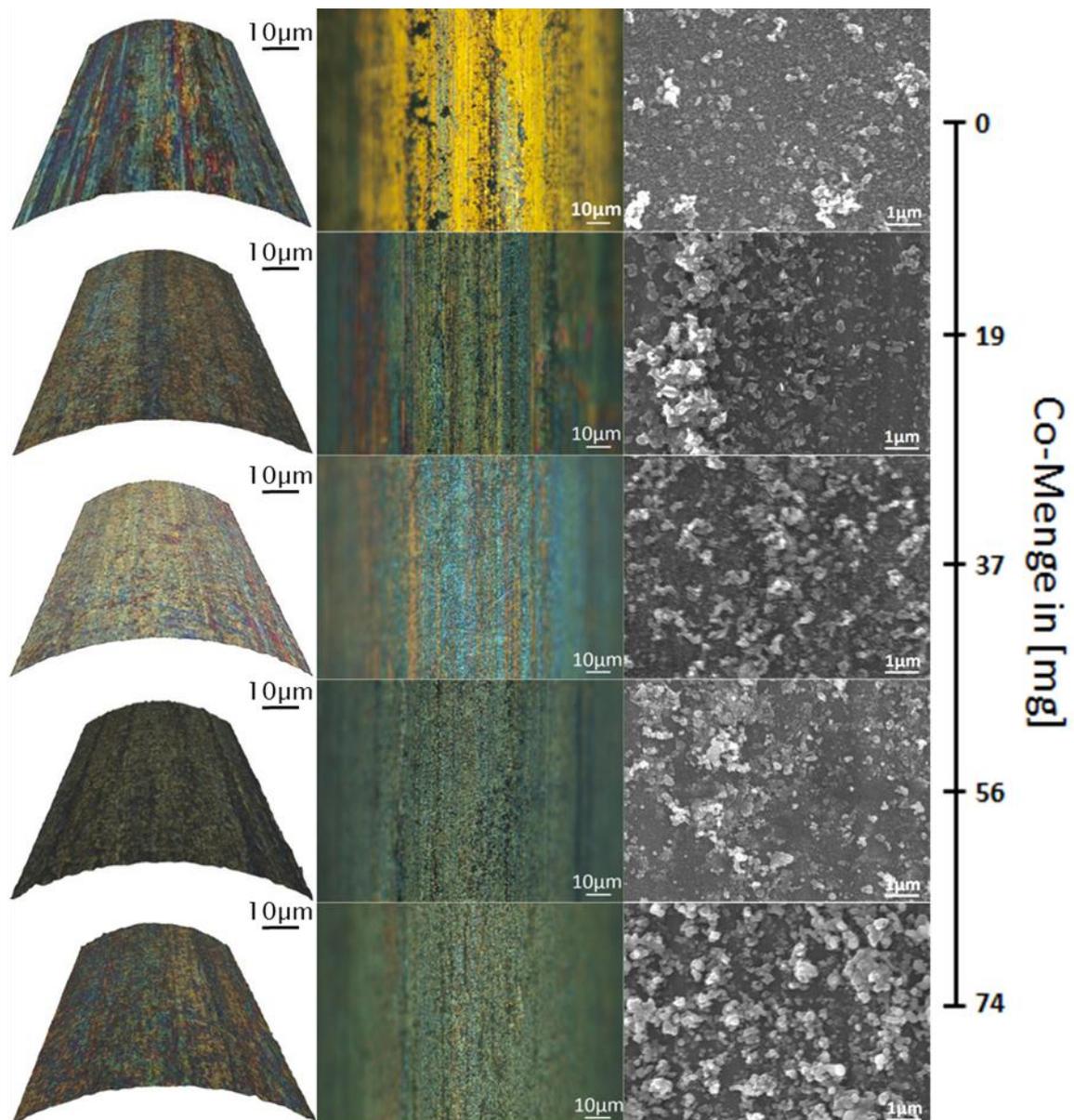


Abbildung 21: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Neodecanoat.

Die Farben der Drahtoberflächen des Squalen-Versuchs ohne Co-Salz unterscheidet sich deutlich von den Proben, bei denen Co-Neodecanoat zugesetzt wurde (siehe Abbildung 21). Mit steigender Co-Neodecanoat-Konzentration zeigen sich jedoch keine wesentlichen Farbunterschiede der Drahtoberflächen. Die Drahtflächen mit Co-Neodecanoat weisen allgemein erhöhte Rußrückstände auf. Nur bei der Probe mit 37 mg Kobalt wurden nadelförmige Strukturen beobachtet.

Nach der Zugabe von Co-Neodecanoat erhöhte sich zwar der Schwefelgehalt auf den Haftsichten, jedoch sinkt dieser wieder bei einer Kobaltmenge von 74 mg (siehe Tabelle 13). Zudem zeigte die Probe mit 74 mg Kobalt einen hohen Kohlenstoffgehalt. Proben mit 37 und 56 mg Kobalt zeigten gleiche Schwefel-Werte an den Drahtoberflächen und sind im Vergleich zu den anderen Proben hoch.

Tabelle 13: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Neodecanoat nach den Squalen-Versuchen.

Co-Menge [mg]	C	O	S	Fe	Cu	Zn
	[Atom%]					
0	109 ± 50	28 ± 5	4 ± 1	70 ± 8	100 ± 0	55 ± 3
19	118 ± 31	34 ± 5	9 ± 2	86 ± 12	100 ± 0	54 ± 2
37	192 ± 47	58 ± 17	15 ± 2	133 ± 50	100 ± 0	55 ± 4
56	174 ± 24	44 ± 5	15 ± 2	86 ± 24	100 ± 0	53 ± 6
74	254 ± 43	49 ± 5	10 ± 0	54 ± 40	100 ± 0	58 ± 3

4.2.5 Squalen-Versuche mit Co-Boroacylat

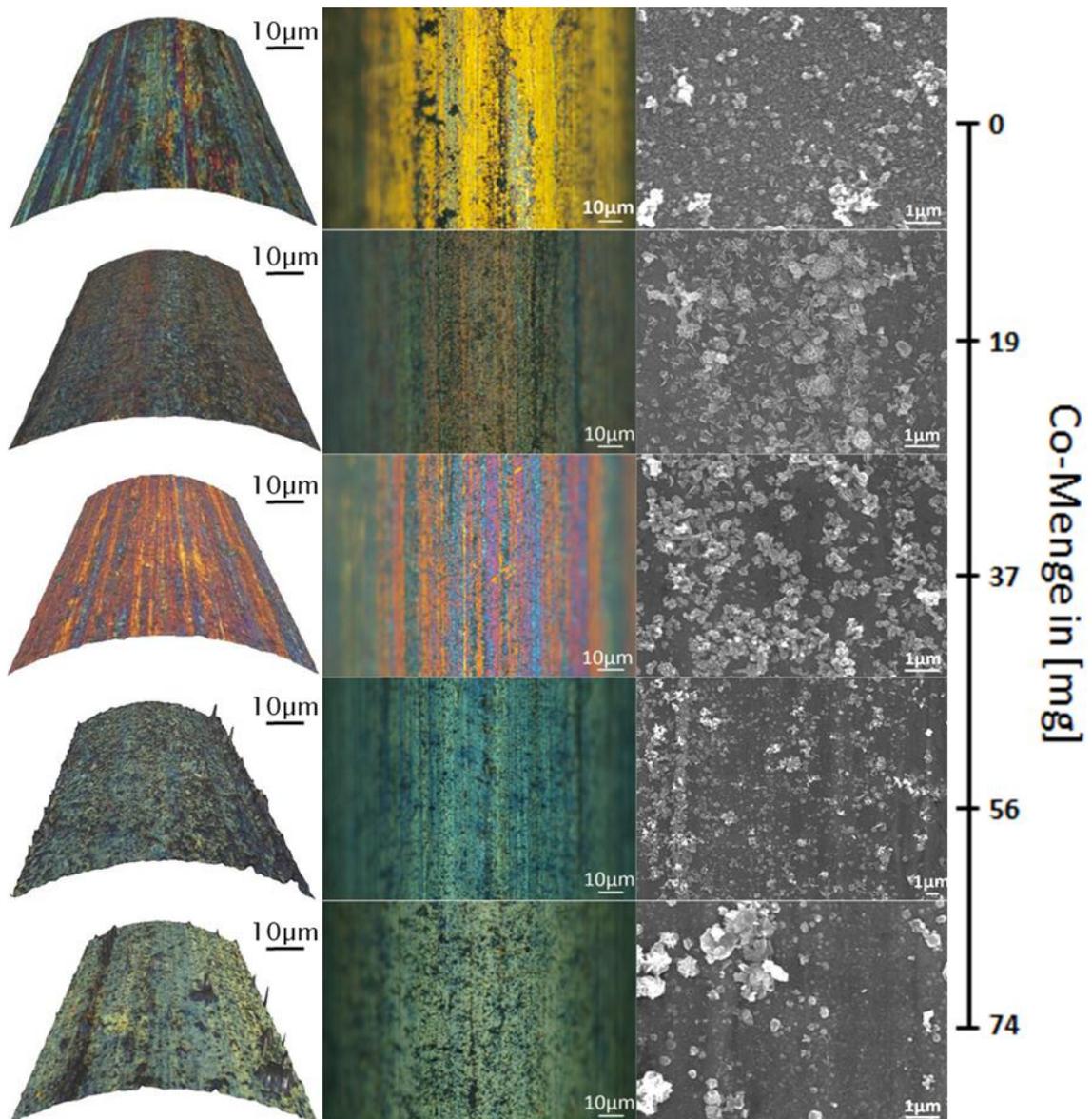


Abbildung 22: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Boroacylat.

Durch den Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (siehe Abbildung 22) der einzeln durchgeführten Squalen-Versuche mit und ohne Co-Boroacylat können Farbunterschiede an den Drahtoberflächen beobachtet werden. Alle Drahtoberflächen der Proben denen Co-Boroacylat zugesetzt wurde änderten mit zunehmender Kobaltmenge die Farbe von bräunlich, über rötlich bis grünlich. Zudem konnten bei fast allen Proben mit Co-Boroacylat kristalline, nadelförmige Strukturen beobachtet werden. Diese waren bei den Kobaltmengen von 19 und 37 mg besonders ausgeprägt. Proben

bei denen 56 mg Kobalt zugesetzt wurde, zeigten fast keine Nadeln und Proben mit einem Kobaltgehalt von 74 mg nur gruppierte Nadelstrukturen. Die Fokusvariations-Bilder zeigten bei höheren Kobaltmengen größere Rauigkeiten der Drahtoberflächen.

Die EDX-Analysen zeigten, dass sich der Schwefelgehalt durch Zugabe vom Co-Boroacylat deutlich erhöht (siehe Tabelle 14). Interessant ist hierbei, dass die Probe mit 37 mg Kobalt den kleinsten Schwefelgehalt und sehr hohe Rußrückstände auf der Drahtoberfläche zeigte. Im Gegensatz dazu zeigte diese Probe bei allen anderen Elementen erhöhte Werte.

Tabelle 14: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Boroacylat nach den Squalen-Versuchen.

Co-Menge [mg]	C	O	S	Fe	Cu	Zn
	[Atom%]					
0	109 ± 50	28 ± 5	4 ± 1	70 ± 8	100 ± 0	55 ± 3
19	122 ± 18	39 ± 8	13 ± 3	68 ± 7	100 ± 0	53 ± 3
37	204 ± 17	33 ± 0	8 ± 2	77 ± 12	100 ± 0	54 ± 4
56	155 ± 9	33 ± 9	14 ± 4	72 ± 10	100 ± 0	53 ± 1
74	140 ± 10	25 ± 1	11 ± 1	74 ± 8	100 ± 0	56 ± 1

4.2.6 Vergleich der Licht- und REM-Bilder nach den Squalen-Versuchen

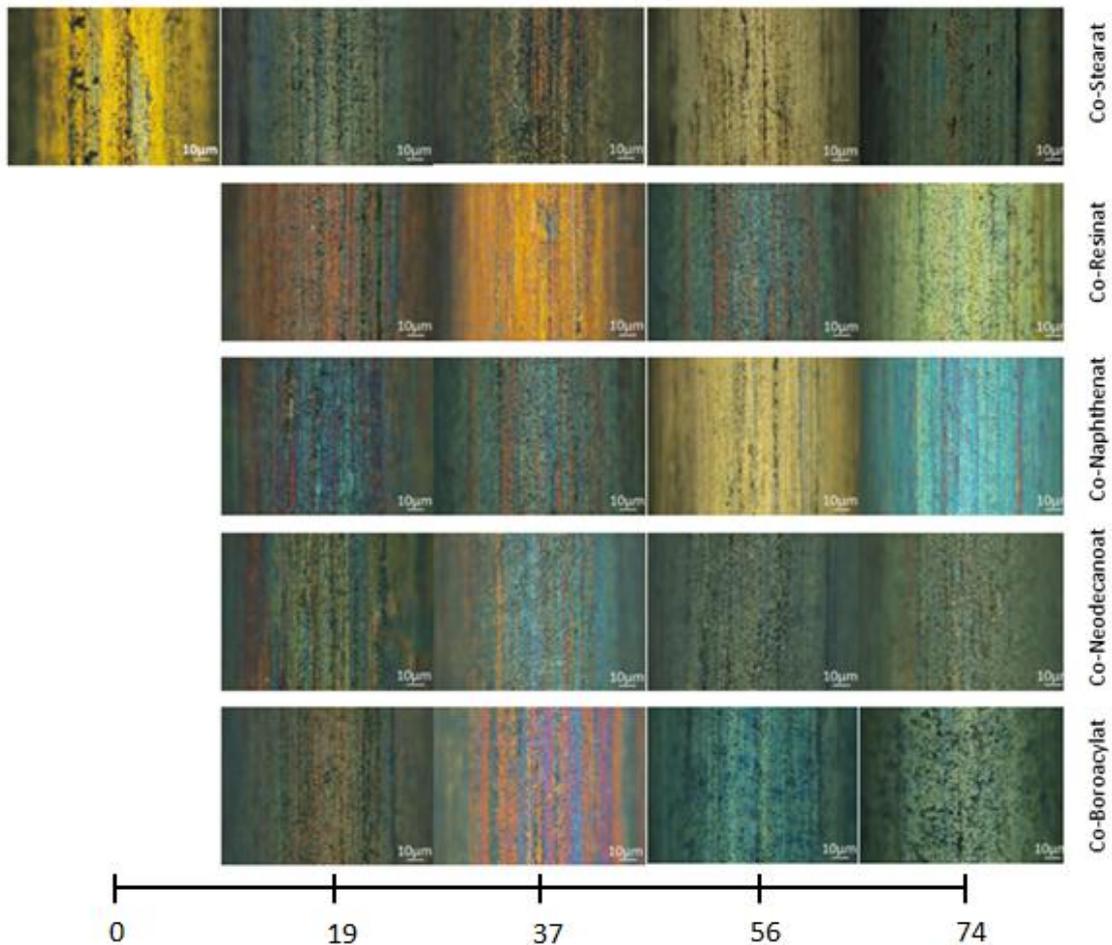


Abbildung 23: Vergleich der Lichtmikroskop-Bilder der Drahtoberflächen nach den Squalen-Versuchen mit steigenden Co-Mengen.

Durch die Lichtmikroskop-Analyse konnte gezeigt werden, dass es mit zunehmenden Kobaltmengen in den Squalen-Lösungen zu leichten oder starken Farbbänderungen der Drahtoberflächen kommt. Ein klarer Trend konnte jedoch nicht beobachtet werden und somit auch keine Aussagen über die Sulfidierungsreaktion (siehe Abbildung 23).

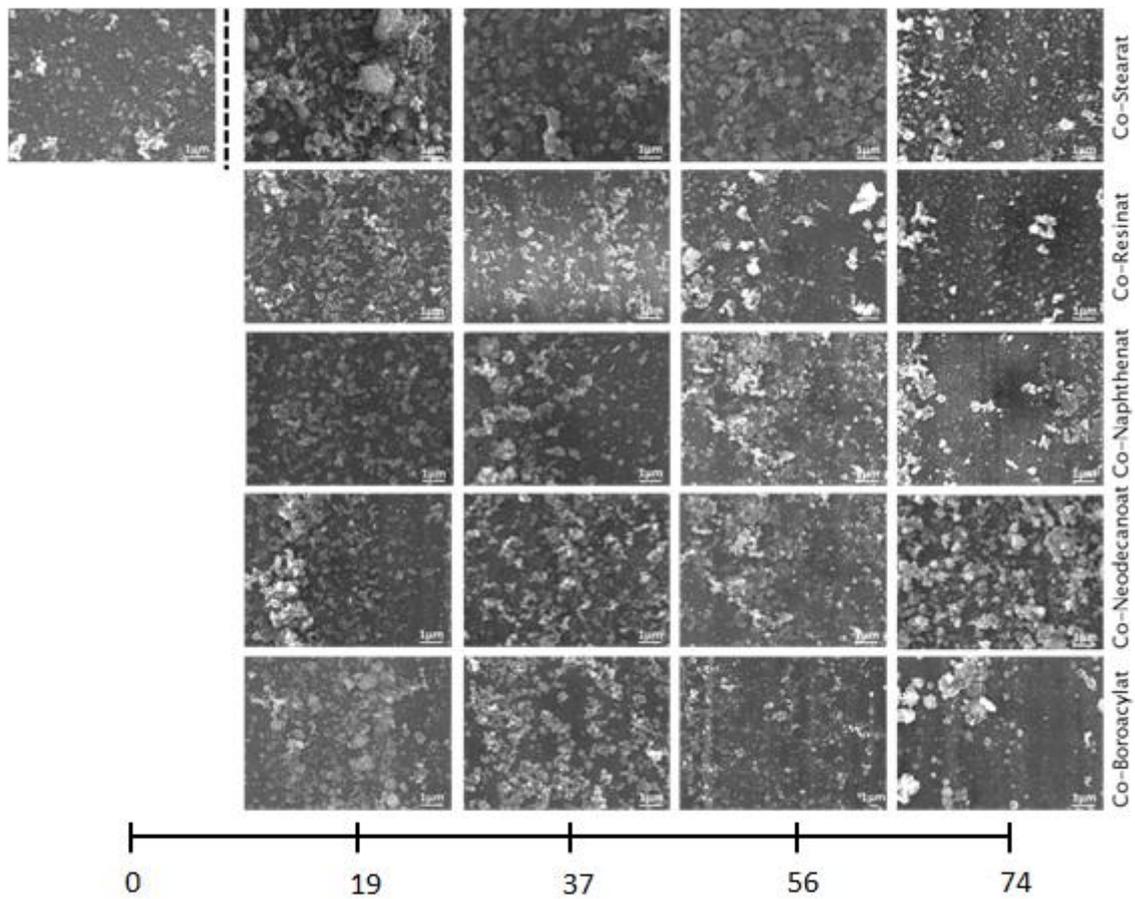


Abbildung 24: Vergleich der REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen nach den Squalen-Versuchen mit einer steigenden Co-Menge von links nach rechts.

Wie in Abbildung 24 zu sehen ist, ändert sich die Mikrostruktur der Drahtoberflächen nicht nur durch unterschiedliche Kobaltsalze, sondern auch in Abhängigkeit von den eingesetzten Kobaltmengen. Die ausgebildeten Cu_xS -Schichten auf den Drahtoberflächen können je nach verwendetem Salz und Kobaltmengen unterschiedliche Formen annehmen. Daher beeinflusst die Zusammensetzung der Squalen-Lösung das Aussehen und die daraus resultierende Haftschrift. Je nach dem welches Kobaltsalze und welche Kobaltmengen zur Squalen-Mischung zugesetzt werden entstehen kristalline oder amorphe Strukturen auf den Drahtoberflächen[1]. Vergleicht man die REM-Aufnahmen in Abbildung 24, so sind hauptsächlich kristalline, nadelförmige Strukturen bei kleineren Kobaltmengen zu beobachten. Bei größeren Kobaltmengen bildeten sich hauptsächlich amorphe Strukturen. Co-Stearat zeigte nur bei 19 mg Kobalt nadelförmige Strukturen, welche meistens gruppiert vorlagen. Sonst waren die Strukturen auf den Proben homogen verteilt. Eine starke Bedeckung der Haftschriften mit Ruß konnte bei

allen Co-Stearat-Proben und bei der Co-Neodecanoat-Probe (mit 74 mg Co) beobachtet werden.

4.2.7 EDX-Werte nach den Squalen-Versuchen

Die EDX-Analyse zeigt, dass es an den Drahtoberflächen im Allgemeinen zu größeren Schwankungen von Kohlenstoff, Sauerstoff, Eisen, Kupfer und Zink kommt. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Messingschicht durch das Drahtziehen nicht überall gleich dick ist.

Vergleicht man die EDX-Werte des unbehandelten vermessingten Stahldrahtes mit den Drähten aus den Squalen-Versuchen, so kann zusätzlich Schwefel auf der Haftschrift detektiert werden (siehe Abbildung 25). Der Schwefel ist auf die Cu_xS -Schicht zurückzuführen, welche bei einer Sulfidierung der Messingschicht entstehen kann.

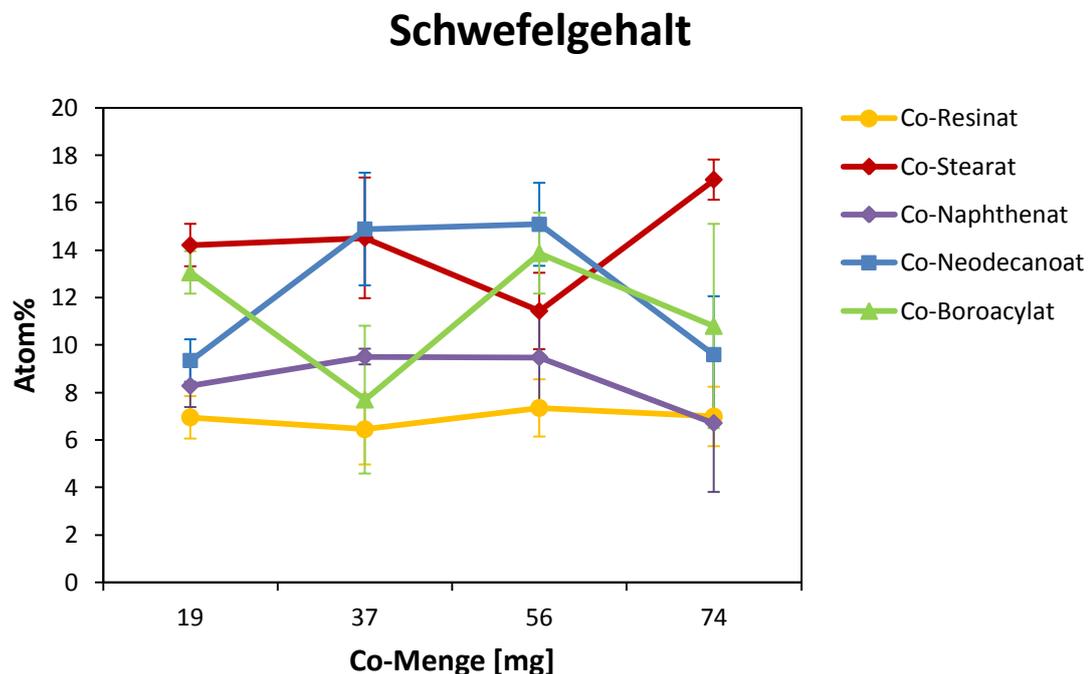


Abbildung 25: Schwefelgehalt der Haftschriften nach der Squalen-Methode; 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.

Durch die Zugabe von Kobaltsalzen zur Squalen-Mixtur erhöht sich der Schwefelgehalt der Haftschriften in unterschiedlichem Maße. Mit zunehmender Menge an Kobalt konnte kein allgemeiner Trend in Bezug auf den Schwefelgehalt beobachtet werden.

Co-Stearat zeigte bei allen Kobalt-Konzentrationen einen hohen Schwefelgehalt. Der Schwefelgehalt der Co-Resinat- und Naphthenat-Proben variierte bei zunehmender Kobalt-Konzentration kaum und war generell eher gering. Die Drahtoberflächen, bei denen im Squalen-Versuch Co-Neodecanoat eingesetzt wurde, weisen bei einer Menge von 37 und 56 mg Kobalt den größten Schwefelgehalt auf. Bei den Drahtoberflächen, bei denen Co-Boroacylat verwendet wurde, schwankte der Schwefelgehalt und zeigte bei einer Menge von 19 und 56 mg Kobalt erhöhte Werte.

4.3 Physikalische Eigenschaften des Gummis und deren Ausziehkräfte

Die Gummi-Messing-Haftung kann durch eine schlecht ausgebildete bzw. gealterte Haftschrift oder wegen einer schlechten Gummiqualität versagen. Daher wurden die physikalischen Eigenschaften der ungealterten und gealterten vulkanisierten Proben getestet. Zudem wurde die Ausziehkraft und Gummibedeckung bestimmt.

Tabelle 15: Zugfestigkeit und Härte von Gummimischungen mit unterschiedlichen Kobaltsalzen und verschiedenen Mengen an Kobalt

	Co [mg]	Zugfestigkeit [N/mm ²]		Härte [ShA/IRHD]	
		ungealtert	gealtert	ungealtert	gealtert
Ohne Co-Salz	0	7,9 ± 0,1	11,1 ± 0,1	40	45
Co-Stearat	19	10,1 ± 1,2	8,8 ± 0,1	47	50
	37	9,4 ± 0,5	7,9 ± 0,1	47	49
	56	8,6 ± 0,2	7,5 ± 0,2	47	48
	74	8,9 ± 0,3	12,6 ± 0,3	48	50
Co-Resinat	19	9,1 ± 0,4	7,8 ± 0,3	46	48
	37	9,8 ± 0,2	13,4 ± 0,2	48	50
	56	9,5 ± 0,3	13,9 ± 0,1	47	48
	74	9,6 ± 0,2	8,6 ± 0,1	48	51
Co-Naphthenat	19	9,6 ± 0,3	14,2 ± 0,1	47	50
	37	10,3 ± 0,2	6,0 ± 0,1	47	50
	56	9,4 ± 0,2	8,7 ± 0,1	46	49
	74	9,1 ± 0,1	13,0 ± 0,3	45	48
Co-Neodecanoat	19	9,5 ± 0,4	14,2 ± 0,4	46	49
	37	9,3 ± 0,3	8,2 ± 0,3	45	49
	56	9,6 ± 0,2	8,9 ± 0,2	45	50
	74	9,1 ± 0,1	13,8 ± 0,2	45	49
Co-Boroacrylat	19	9,5 ± 0,3	8,5 ± 0,1	46	49
	37	9,4 ± 0,2	5,4 ± 0,1	46	50
	56	8,7 ± 0,2	8,2 ± 0,1	45	48
	74	8,6 ± 0,4	7,9 ± 0,0	43	49

Tabelle 16: Reißfestigkeit und Reißdehnung von Gummimischungen mit unterschiedlichen Kobaltsalzen und verschiedenen Mengen an Kobalt

	Co [mg]	Reißfestigkeit [N/mm ²]		Reißdehnung [%]	
		ungealtert	gealtert	ungealtert	gealtert
ohne Co-Salz	0	14,6 ± 0,4	14,4 ± 1,9	626 ± 5	552 ± 29
Co-Stearat	19	19,3 ± 0,7	12,7 ± 1,0	642 ± 8	478 ± 16
	37	15,6 ± 1,8	11,6 ± 2,7	598 ± 19	482 ± 48
	56	16,2 ± 1,7	9,6 ± 2,9	635 ± 28	450 ± 60
	74	18,5 ± 1,3	16,2 ± 1,0	655 ± 24	553 ± 18
Co-Resinat	19	15,3 ± 1,7	12,8 ± 2,9	604 ± 29	494 ± 57
	37	16,9 ± 0,3	16,6 ± 1,2	620 ± 8	547 ± 13
	56	17,1 ± 1,7	14,6 ± 1,1	632 ± 17	512 ± 18
	74	16,0 ± 1,5	10,5 ± 3,2	616 ± 25	448 ± 56
Co-Naphthenat	19	17,2 ± 2,4	15,7 ± 2,8	620 ± 40	520 ± 47
	37	16,5 ± 0,5	13,3 ± 3,1	595 ± 6	469 ± 65
	56	15,6 ± 1,4	9,9 ± 2,5	611 ± 24	429 ± 54
	74	13,7 ± 1,9	13,6 ± 0,2	590 ± 28	512 ± 6
Co-Neodecanoat	19	17,3 ± 0,7	15,7 ± 1,2	622 ± 18	520 ± 13
	37	16,4 ± 1,8	12,4 ± 1,9	621 ± 29	487 ± 33
	56	15,7 ± 0,5	11,2 ± 0,5	614 ± 5	453 ± 10
	74	16,6 ± 0,6	14,9 ± 1,6	626 ± 9	518 ± 21
Co-Boroacrylat	19	17,9 ± 0,6	11,8 ± 2,7	629 ± 11	465 ± 43
	37	14,8 ± 0,5	8,2 ± 1,3	602 ± 10	388 ± 30
	56	14,3 ± 2,4	11,8 ± 0,2	602 ± 38	482 ± 7
	74	15,0 ± 1,4	9,9 ± 3,5	621 ± 13	448 ± 62

Wie aus Tabelle 15 zu entnehmen ist, weisen die Gummimischungen mit Kobaltsalzen leicht höhere Werte für die Zugfestigkeit auf als jene ohne Kobaltsalz. Durch die thermische Alterung streuen die Werte stark, daher nehmen sie teilweise ab und teilweise zu.

Vergleicht man die ungealterten und die gealterten Proben bezüglich ihrer Härte, so ist ein eindeutiger Trend zu beobachten: Alle Proben, sowohl die ohne Kobaltsalz als auch

alle jene mit Kobaltsalz, zeigen nach der Alterung einen erhöhten Härtewert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Alterungen des Gummis meistens zu einer fortschreitenden Vernetzung des Gummis führt, wobei es typischerweise zur Verhärtung und Versprödung der Proben kommt.[2]

Die Reißfestigkeit der Probe bleibt durch den Zusatz von Kobaltsalzen unverändert, wobei sie durch die thermische Alterung leicht absinkt (siehe Tabelle 16). Betrachtet man die Reißdehnung der ungealterten Mischungen, so ist kein klarer zusammenhängender Verlauf der Werte mit einer zunehmenden Menge an Kobaltsalz zu beobachten. Die ungealterten Proben innerhalb einer Testreihe zeigen jedoch ähnlich hohe Werte, wobei die Reißdehnung aller untersuchten Verbindungen nach einer thermischen Alterung abnimmt. Nach einer thermischen Alterung wird daher der Gummi härter, wobei die Reißdehnung abnimmt und die Proben etwas spröder werden.

Die Ausziehkräfte und die dazugehörigen Bedeckungsgrade (BG) sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Dieser ist zu entnehmen, dass die Kautschukmischungen mit Kobalt höhere Werte als die gleichen Mischungen ohne Kobaltsalz aufweisen. Kobaltsalze wirken durch ihren regulierenden Einfluss auf das Wachstum der Cu_xS -Strukturen als Haftvermittler und verbessern dadurch deutlich die Gummi-Messing-Haftung. Vergleicht man die ungealterten Verbindungen eines Salzes untereinander, so ist mit zunehmenden Kobaltmengen eine höhere Ausziehkraft zu beobachten. Nur bei Co-Neodecanoat ist kein klarer Trend zu erkennen. Es ist daher offensichtlich, dass die Kobaltmenge einen großen Einfluss auf die Haftung ausübt. In den meisten Fällen ergaben die Drähte einen Bedeckungsgrad von 3, was einer vollständigen Bedeckung (100 %) des Drahtes entspricht. Bei tendenziell eher niedrigerem Kobaltgehalt konnte ein Bedeckungsgrad von 2 beobachtet werden, wobei die Drahtoberfläche zu 50 - 99 % mit Gummi bedeckt ist. Die Drähte waren nach den Ausziehverfahren in den meisten Fällen völlig mit Gummi bedeckt, weshalb man davon ausgehen kann, dass die meisten durch die Ausziehprüfung gewonnenen Daten stark von den Gummieigenschaften beeinträchtigt werden.

Tabelle 17: Ausziehkraft und Bedeckungsgrad von Gummimischungen mit verschiedenen Kobaltsalzen und unterschiedlichen Mengen an Kobalt

Co[mg]	Co-Stearat				Co[mg]	Co-Neodecanoat			
	ungealtert	BG	nach Alterung	BG		ungealtert	BG	nach Alterung	BG
19	384 ± 64	3	364 ± 80	3	19	494 ± 54	2	408 ± 67	3
37	459 ± 59	3	369 ± 66	3	37	493 ± 58	2	428 ± 56	3
56	470 ± 44	3	406 ± 66	3	56	401 ± 72	3	416 ± 49	3
74	469 ± 44	3	399 ± 70	3	74	440 ± 43	3	400 ± 58	3

	Co-Resinat					Co-Boroacylat			
	ungealtert	BG	nach Alterung	BG		ungealtert	BG	nach Alterung	BG
19	337 ± 52	2	336 ± 42	3	19	382 ± 63	2	370 ± 67	3
37	414 ± 49	3	411 ± 40	3	37	433 ± 49	3	432 ± 64	3
56	439 ± 63	3	448 ± 52	3	56	457 ± 52	3	403 ± 75	3
74	482 ± 37	3	413 ± 59	3	74	438 ± 22	3	407 ± 81	3

	Co-Naphthenat					Ohne Co-Salz			
	ungealtert	BG	nach Alterung	BG		ungealtert	BG	nach Alterung	BG
19	415 ± 41	3	367 ± 85	3	0	267 ± 56	2	294 ± 40	3
37	444 ± 29	3	399 ± 67	3					
56	444 ± 50	3	454 ± 46	3					
74	478 ± 51	3	428 ± 76	3					

Die anhand der Ausziehprüfung gewonnenen Daten zeigen, dass schon kleine Mengen an Kobalt für eine gute Haftung sorgen (Tabelle 17). Schon kleine Mengen an Kobalt (19 mg) reichen aus, die Haftung um bis zu 90 % zu verbessern. Die höchste Haftung wurde mit kleineren Mengen an Co-Neodecanoat erreicht, wobei es jedoch nach thermischer Alterung zu einem starken Abfall der Haftung kam. Co-Resinat und Co-Boroacylat zeigen nach thermischer Alterung relativ ähnliche oder nur leicht abfallende Werte der Haftung. Bei Mischungen, in denen Co-Stearat eingesetzt wurde, sinkt die Haftung ab einer Kobaltmenge von 37 mg durch thermische Alterung deutlich ab. Zudem zeigten auch Proben bei denen Co-Naphthenat eingesetzt wurde, schlechtere Hafteigenschaften nach einer thermischen Alterung (siehe Abbildung 26). Die Drähte waren nach den Ausziehverfahren in den meisten Fällen völlig mit Gummi bedeckt (siehe Seite 52).

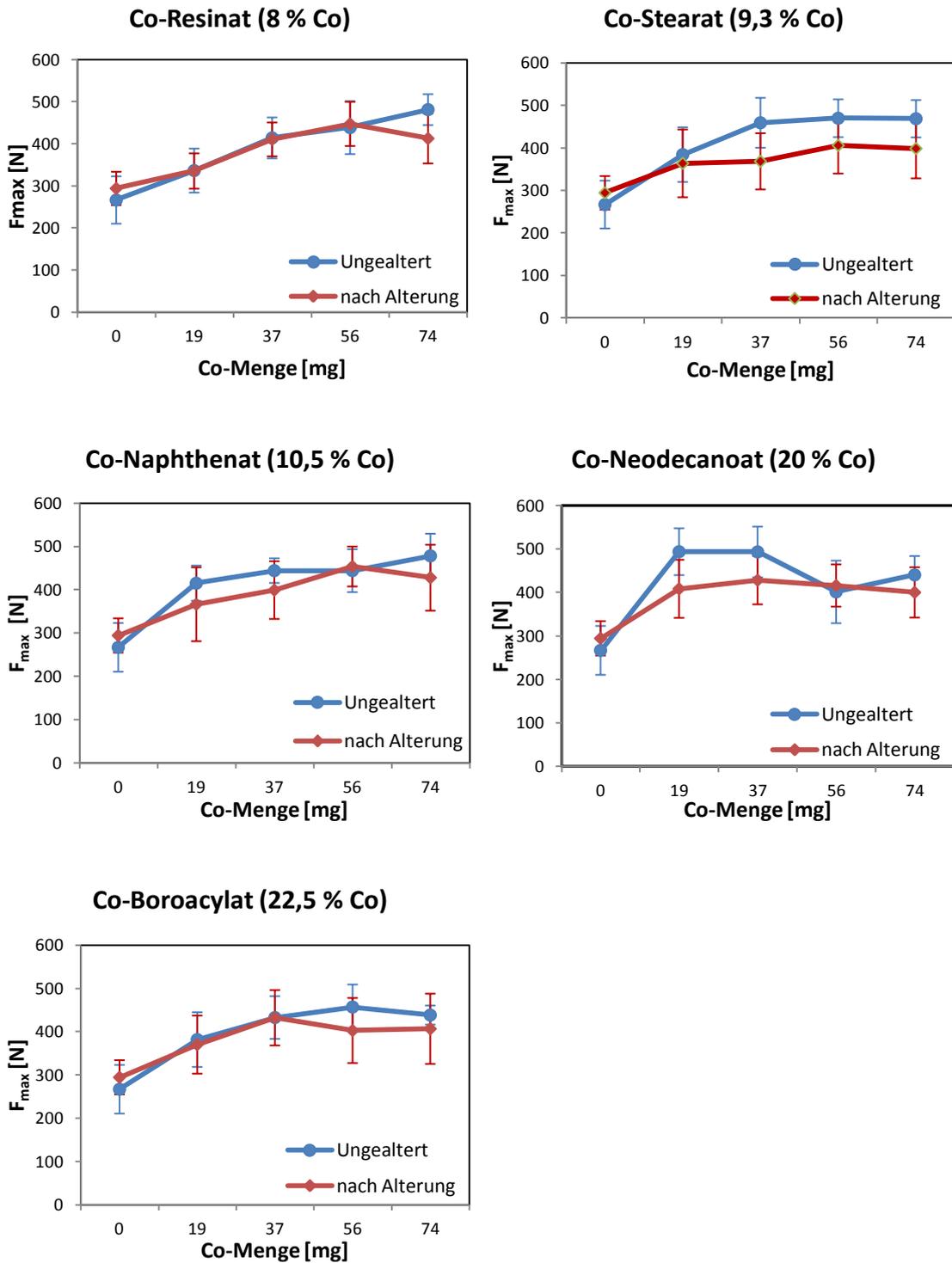


Abbildung 26: Ausziehkräfte von Drähten aus Gummimischungen mit verschiedenen Kobaltsalzen und unterschiedlich eingesetzten Mengen an Kobalt.

4.4 Vergleich der Haftsichten im Naturkautschuk- und Squalen-Versuch

Gummimischungen mit einem Kobaltgehalt von 37 mg Co wurden genauer untersucht. Dabei wurden alle Proben sowohl die ungealterten, als auch die nach einer thermischen Alterung dem Olefin-Metathese-Abbau unterzogen. Hierbei zeigte der verwendete Katalysator eine sehr gute Abbaufähigkeit, wobei für einen kompletten Abbau des Gummis zwei bis vier Abbaureaktionen nötig waren.

Nach dem der komplette Gummi abgebaut war, wurden die freien Drahtoberflächen analysiert und mit den Lichtmikroskop-Bildern, sowie den REM-EDX-Ergebnissen der Squalen-Versuche verglichen (siehe Abbildung 27).

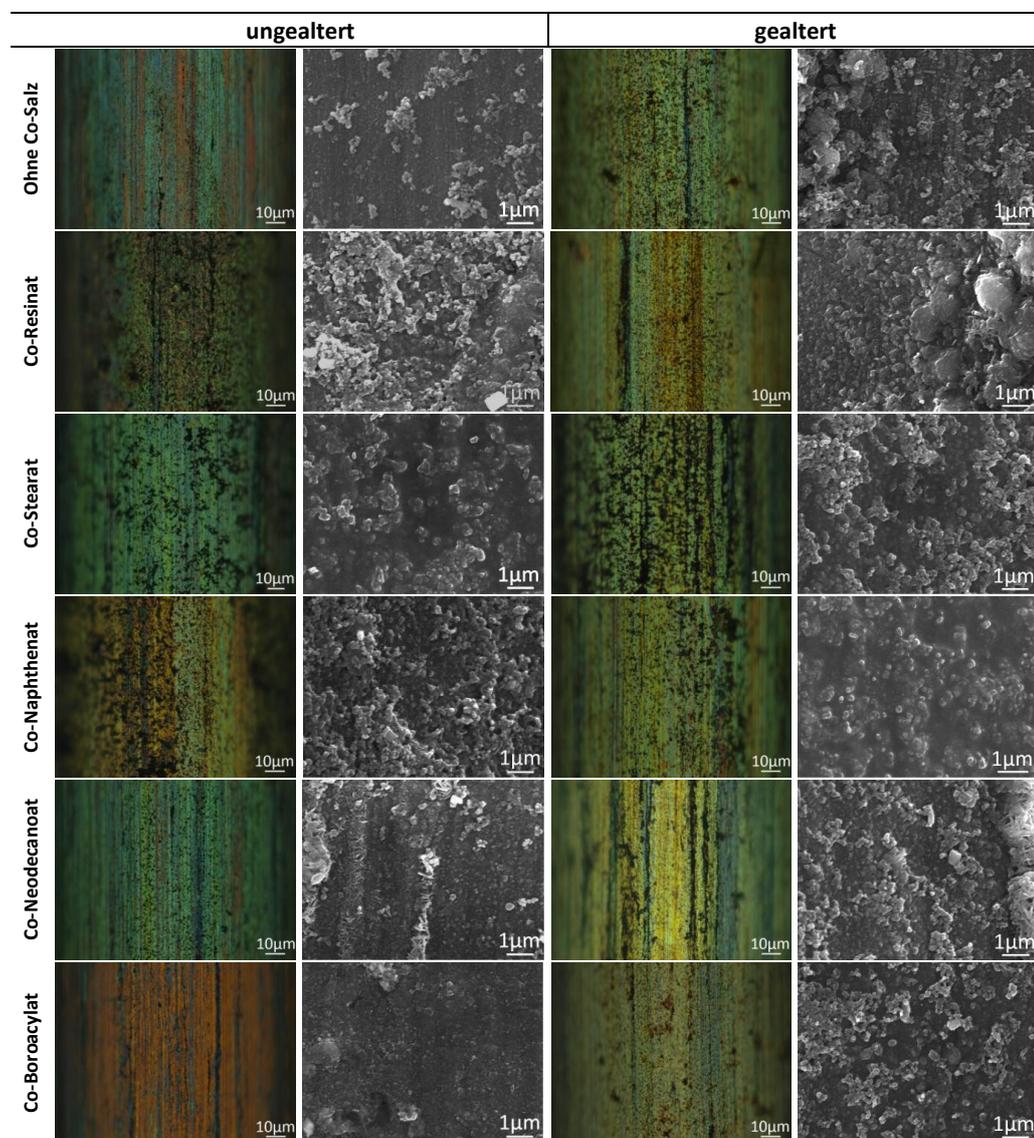


Abbildung 27: Vergleich der Lichtmikroskop-Aufnahmen und der REM-Bilder von Gummi-Messing-Haftsichten nach dem Olefin-Metathese-Abbau (mit einer Co-Menge von 37 mg und einer Probe ohne Co-Salz).

Die Naturkautschukmischungen wurden durch Olefin-Metathese von den Drahtoberflächen abgebaut, um die realen Gummi-Messing-Haftsichten mittels Lichtmikroskopie und REM-EDX zu untersuchen. Wie in Abbildung 27 zu sehen ist, ermöglicht die Olefin-Metathese einen direkten Zugang zur Gummi-Messing-Adhäsionsschicht und bietet so eine gute Untersuchungsmöglichkeit der Haftsichtschichten.

Vergleicht man die untersuchten Haftsichten, so sind nicht nur bei der Lichtmikroskopie, sondern auch in den REM-Aufnahmen große Unterschiede zu beobachten. Die Farbe der ungealterten Haftsichten ist grün, bräunlich bis rot-orange. Die Haftsichten nach der Alterung zeigen ähnliche grün-gelbliche bis leicht bräunliche Färbungen. Starke Rußrückstände sind bei ungealterten Co-Resinat, Co-Stearat und Co-Naphthenat, sowie bei gealterten Co-Stearat-Haftsichten beobachtbar. Des Weiteren zeigen die REM-Aufnahmen, dass sich die Strukturen auf den untersuchten Haftsichten deutlich unterscheiden: Ungealterte Adhäsionssichten von Co-Stearat, Co-Resinat und Co-Naphthenat zeigen größere Strukturen. Bei Co-Neodecanoat, Co-Boroacylat, sowie die Haftsicht ohne Kobaltsalz weisen feinere und kristalline Strukturen auf. Nach thermischer Alterung sind auf den beobachteten Drahtoberflächen deutlich größere Strukturen zu beobachten.

4.4.1 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen ohne Kobaltsalz

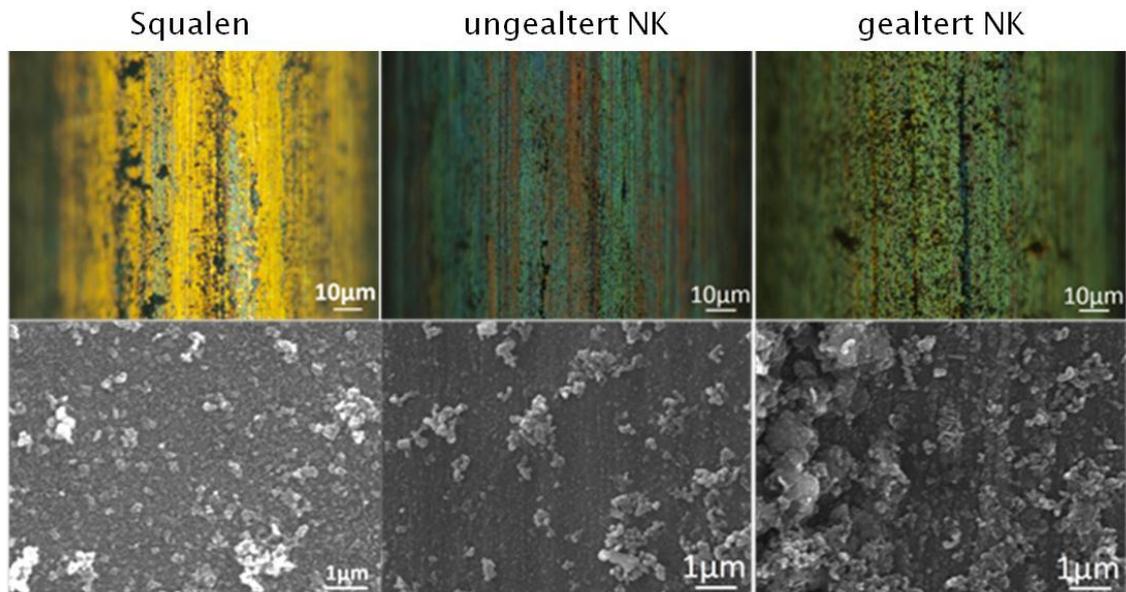


Abbildung 28: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen ohne Co-Salz im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.

Die Ergebnisse für Verbindungen ohne Co-Salz sind in Abbildung 28 zusammengefasst. In den Lichtmikroskop-Bildern, sowohl beim Squalen- als auch beim Naturkautschuk-Versuch, sind die Ziehriefen der Drahtoberflächen deutlich sichtbar. Auch bei den REM-Aufnahmen der ungealterten Naturkautschuk-Verbindung sind die Linien des Drahtherstellungsprozesses gut erkennbar. Die Oberfläche des mit Squalen behandelten Drahtes ist gelblich und die REM-Aufnahmen zeigen einen dunklen Untergrund mit kleinen hellen nadelförmigen Strukturen. Die Drahtoberflächen aus dem Naturkautschuk-Versuch zeigen ungealtert eine grünliche und gealtert eine hellgrüne bis gelbliche Oberfläche. Die ungealterte Probe zeigt neben der grünlichen Farbe auch orange Bereiche entlang des Drahtes, bei denen es sich wahrscheinlich um die Ziehriefen handelt. Bei den REM-Aufnahmen sind bei dieser Probe auf dem dunkleren Untergrund kleinere und größere Strukturen gut erkennbar. Bei den größeren Strukturen handelt es sich wahrscheinlich um die dunkleren Bereiche, die in den Lichtmikroskopie-Bildern zu sehen sind, die kleinen Strukturen könnten den nichtstöchiometrischen Kupfersulfid-Dendriten entsprechen. Vergleicht man die ungealterte und gealterte Haftschrift (siehe Tabelle 18), so ist gut erkennbar, dass die ungealterte Haftschrift homogenere und feinere Strukturen aufweist. Die gealterte Haftschrift ist nicht feinstrukturiert und

besteht nur aus sehr großen Strukturen. Des Weiteren können bei der ungealterten Probe eher amorphe und bei der gealterten teilweise auch kristalline Strukturen beobachtet werden. Die benötigte Ausziehungskraft wurde mithilfe der hergestellten T-Test-Blöcke, daher nur für reale Systeme bzw. für Naturkautschuk-Versuche, bestimmt.

Tabelle 18: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben ohne Co-Salz nach dem Metathese-Abbau und die dazugehörige gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.

	Squalen	ungealtert NK	gealtert NK
S [Atom%]	4 ± 1	8 ± 2	18 ± 2
C [Atom%]	109 ± 50	46 ± 18	195 ± 83
Haftung [N]		267 ± 56	294 ± 40

In Tabelle 18 wird die benötigte Kraft für ungealterte und gealterte Proben ohne Co-Salz dargestellt. Die Werte der gemessenen Ausziehungskraft der gealterten und ungealterten Probe zeigen große Schwankungen. Jedoch zeigen die Proben ohne Kobaltsalz eine deutlich schlechtere Haftung. Vergleicht man die Zusammensetzung der unterschiedlichen Haftsichten, so ist der Schwefelgehalt an den Drahtoberflächen in Naturkautschuk-Versuchen deutlich höher als im Squalen-Versuch. Anders als bei den durch Olefin-Metathese abgebauten Proben, zeigen Squalen-Proben meistens einen unterschiedlichen Schwefelgehalt. Dies ist auf die unterschiedliche Viskosität der Mischungen zurückzuführen. Die Viskosität der Mischungen spielt daher eine große Rolle, sie kann somit die Diffusion und dadurch auch die Sulfidierungsstufe beeinträchtigen. Zudem können bei einem Squalen-Versuch nicht alle Faktoren einer Naturkautschuk-Vulkanisationsreaktion (z.B. Druck 320 bar) simuliert werden. Infolgedessen sollten die erhaltenen Squalen-Ergebnisse nicht überinterpretiert werden. Der Schwefelgehalt kann auch von nicht abgebauten Gummirückständen stammen und somit erhöhte Werte auf den Haftsichten realer Systeme aufweisen. Der Kohlenstoffgehalt schwankt an den untersuchten Haftsichten stark und zeigt bei gealterten Proben sehr hohe Mengen. Diese könnten wahrscheinlich von den zurückgebliebenen Rußrückständen auf der Drahtoberfläche stammen.

4.4.2 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Stearat

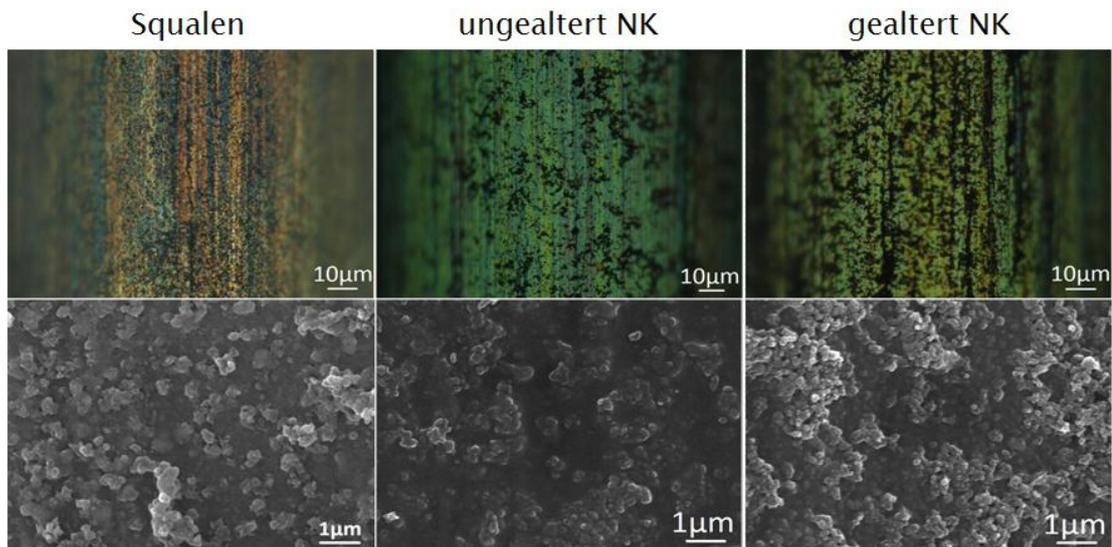


Abbildung 29: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Stearat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.

Die Lichtmikroskop-Bilder zeigen eine braune Haftschrift für Squalen-behandelte Drahtoberflächen und eine grüne für ungealterte bzw. eine grün-gelblich für gealterte Naturkautschuk-behandelte Drahtoberflächen. Auf allen Lichtmikroskop-Bildern sind hohe Rußrückstände sichtbar. Auf der Haftschrift im Squalen-Versuch sind die Rußrückstände fein über die ganze Fläche verteilt und die Ziehriefen sind noch leicht sichtbar. Die Drahtoberflächen aus dem Naturkautschuk-Versuch mit Co-Stearat unterscheiden sich nach der thermischen Behandlung von den ungealterten Haftschriften: Die Haftschrift nach der thermischen Alterung zeigt neben den sehr hohen Rußrückständen auch in den REM-Aufnahmen größere Strukturen, welche wahrscheinlich von den Ruß- und Gummirückständen stammen.

Tabelle 19: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Stearat (37 mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.

	Squalen	ungealtert NK	gealtert NK
S [Atom%]	14 ± 3	15 ± 5	28 ± 4
C [Atom%]	149 ± 12	185 ± 56	524 ± 25
Haftung [N]		459 ± 59	369 ± 66

Bei der Zugabe von Co-Stearat zur Naturkautschukmischung erhält man nach einer thermischen Alterung eine deutlich geringere Adhäsionskraft. Daher kann gesagt wer-

den, dass Co-Stearat die Haftung verbessert, es jedoch nach einer thermischen Alterung zu einer deutlichen Verschlechterung der Haftung kommt.

Die Elementarzusammensetzung zeigt, dass die Haftsichten aus dem Squalen- und aus dem ungealterten Naturkautschuk-Versuch an den Oberflächen ähnliche Schwefel- und Kohlenstoffgehalte aufweisen. Diese erhöhten sich jedoch nach einer thermischen Alterung stark (siehe Tabelle 19).

4.4.3 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Resinat

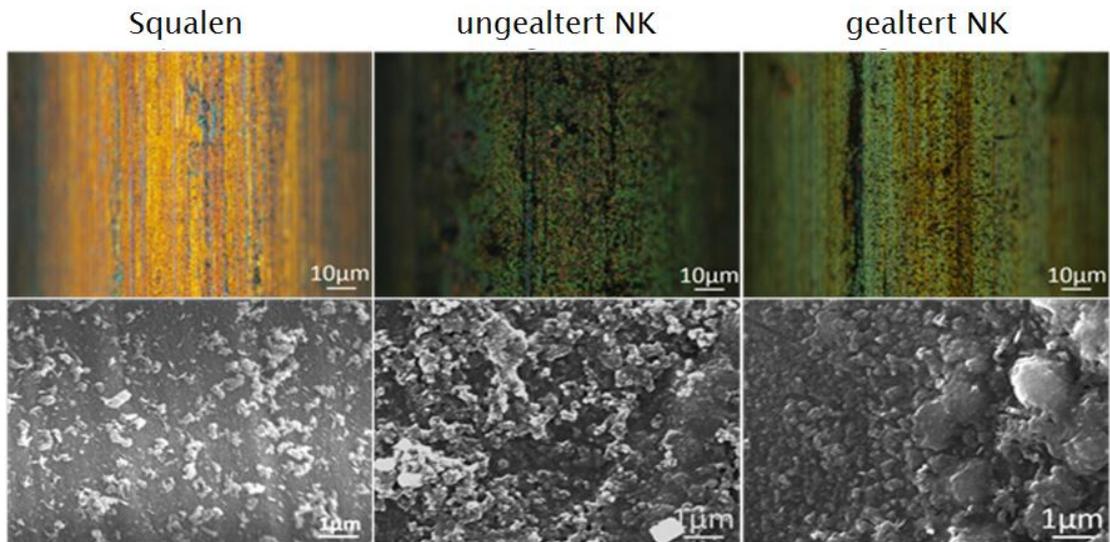


Abbildung 30: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Resinat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.

Die mit der Squalen-Mischung behandelte Drahtoberfläche, bei der Co-Resinat (37 mg Co) als Haftvermittler zugegeben wurde, zeigte bei der Lichtmikroskop-Untersuchung eine rot-orange Haftschrift. Wobei die Ziehriefen gut zu beobachten sind. In der REM-Aufnahme sind helle, mittelgroße Strukturen auf einem homogenen Untergrund sichtbar. Die Zugabe von Co-Resinat zur Naturkautschukmischung zeigte dagegen bei ungealterten Proben eine grün-bräunliche Haftschrift mit erhöhten Rußrückständen und bei gealterten Proben eine grün-gelbliche Haftschrift mit deutlich weniger Ruß. Beide Haftschriften, sowohl die ungealterte als auch die gealterte, zeigen kleine bis sehr große Strukturen (Rußrückstände) mit inhomogener Verteilung.

Durch die Zugabe von Co-Resinat zur Naturkautschukmischung kommt es zur Erhöhung der Adhäsionskraft, welche nach thermischer Alterung der Probe unverändert bleibt (siehe Tabelle 20).

Tabelle 20: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Resinat (37 mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.

	Squalen	ungealtert NK	gealtert NK
S [Atom%]	6 ± 1	13 ± 1	15 ± 2
C [Atom%]	155 ± 36	572 ± 123	239 ± 22
Haftung [N]		414 ± 49	411 ± 40

Dass die Adhäsionskraft nach Alterung der Proben gleich bleibt, bestätigt auch der Schwefelgehalt, der sich nach thermischer Behandlung kaum ändert (Tabelle 20). Im Squalen-Versuch ist die Menge an Schwefel hingegen deutlich geringer. Der Kohlenstoffgehalt war größer bei der ungealterten Probe, was auch die Lichtmikroskop-Bilder bestätigen.

4.4.4 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Naphthenat

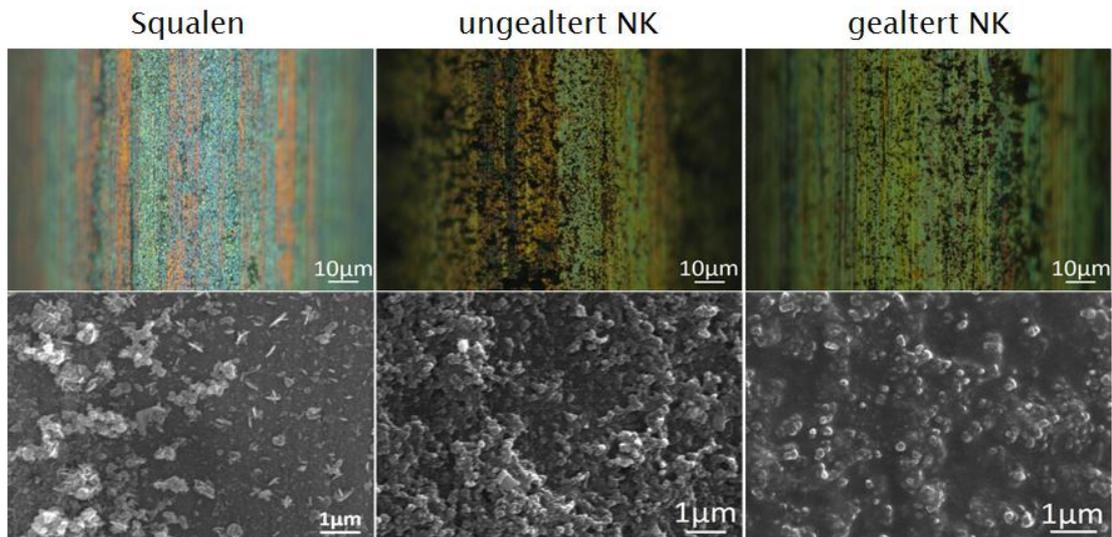


Abbildung 31: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Naphthenat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.

Die Drahtoberfläche vom Squalen-Versuch, bei dem Co-Naphthenat (37 mg) zur Mischung zugegeben wurde, zeigt eine blaue Oberfläche mit orangefarbenen Linien entlang der Ziehriefen und unterscheidet sich so deutlich von den ungealterten und gealterten bräunlich bis hellgrünen Drahtoberflächen des Naturkautschuk-Versuches. Zudem sind beim Naturkautschuk-Versuch der ungealterten und gealterten Probe größere schwarze Flecken zu sehen. Die REM-Bilder der Proben unterscheiden sich stark: Beim Squalen-Versuch sind auf der Drahtoberfläche nadelförmige Strukturen sichtbar, die inhomogen auf der Probe verteilt sind. Auf den REM-Bildern der ungealterten Proben sind viele kleinere Strukturen zu sehen und bei der gealterten Probe können auf dem dunklen Bereich größere hellere Strukturen beobachtet werden wobei es sich wahrscheinlich um Ruß- und Gummirückstände handelt.

Tabelle 21: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Naphthenat (37mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.

	Squalen	ungealtert NK	gealtert NK
S [Atom%]	10 ± 2	13 ± 1	11 ± 2
C [Atom%]	165 ± 41	427 ± 77	406 ± 136
Haftung [N]		444 ± 29	399 ± 67

Vergleicht man die Adhäsionskraft der ungealterten und gealterten Naturkautschuk-Proben, bei denen Co-Naphthenat verwendet wurde, so ist ein leichter Abfall der Adhäsionskraft nach thermischer Alterung zu beobachten. Der Schwefelgehalt der Drahtoberflächen ist bei der ungealterten NK-Probe höher als bei der gealterten und korreliert daher gut mit seiner Adhäsionskraft (siehe Tabelle 21).

4.4.5 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Neodecanoat

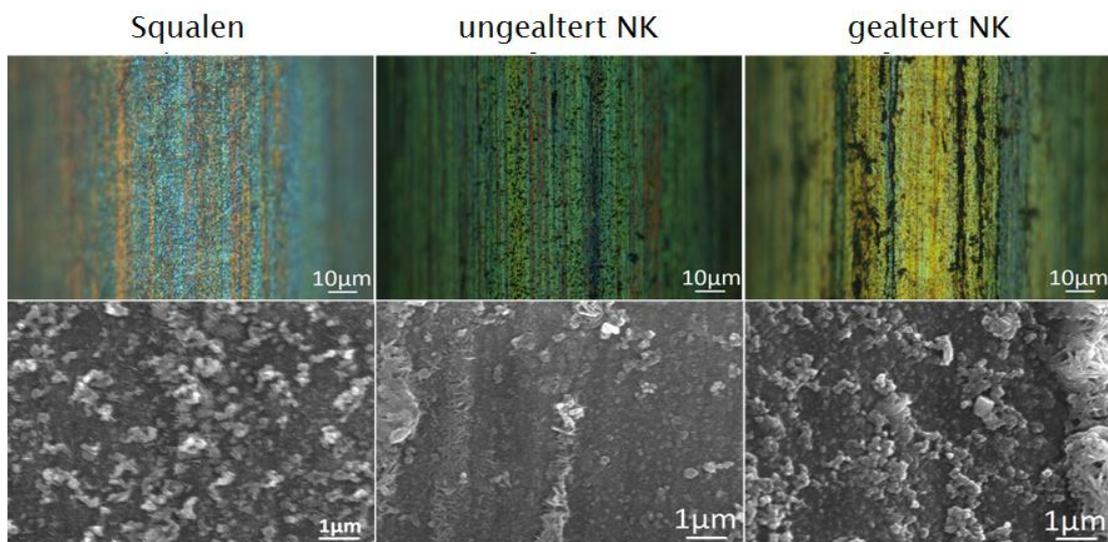


Abbildung 32: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Neodecanoat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.

Bei der Zugabe von Co-Neodecanoat (37 mg) zu Squalen- bzw. Naturkautschuk-Mischungen erhält man bei der Lichtmikroskop-Untersuchung Drahtoberflächen, die sich farblich stark voneinander unterscheiden. Die Haftschrift vom Squalen-Versuch ist

blau mit orangefarbenen Linien entlang der Ziehriefen. Auf der Oberfläche sind viele kleine schwarze Punkte zu beobachten, die wahrscheinlich vom Ruß stammen. Die Haftschrift aus dem Naturkautschuk-Versuch ist grünlich mit roten und gelben Linien entlang der Ziehriefen. Die Farbe dieser Haftschrift ändert sich nach thermischer Alterung zu gelb. Rußrückstände sind an beiden Drahtoberflächen zu erkennen. Das REM-Bild des Squalen-Versuchs zeigt sehr kleine nadelförmige Strukturen mit größeren, helleren Strukturen. Die Haftschrift aus dem Naturkautschuk-Versuch zeigt im REM-Bild feine nadelförmige Strukturen, die meistens auf einer Stelle konzentriert sind und kleinere amorphe, kugelförmige Strukturen. Nach einer thermischen Alterung sind auf der Haftschrift neben den amorphen Strukturen auch größere Haufen von „Nadeln“ zu beobachten.

Tabelle 22: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Neodecanoat (37mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom% .

	Squalen	ungealtert NK	gealtert NK
S [Atom%]	15 ± 2	10 ± 5	11 ± 1
C [Atom%]	192 ± 47	171 ± 131	241 ± 101
Haftung [N]		493 ± 58	428 ± 56

Durch die Zugabe von Co-Neodecanoat wurde die höchste Adhäsionskraft gemessen (siehe Tabelle 22). Dies sank zwar nach einer thermischen Alterung, jedoch nicht stark. Die gute Haftung könnte von der rauen und feinkristallinen Haftschrift kommen, wobei die nadelförmigen und kugelförmigen Strukturen vom stöchiometrischen Cu_xS stammen können. Die EDX-Analyse ergab beim Squalen-Versuch einen sehr hohen Schwefelgehalt. Dieser schwankt jedoch bei der ungealterten Naturkautschuk-Probe stark. Zudem schwankte auch der Kohlenstoffgehalt von den Naturkautschuk-Proben sehr, wobei eine klare Korrelation der Werte nicht festgestellt werden konnte.

4.4.6 Vergleich von Sulfidierungsreaktionen mit Co-Boroacylat

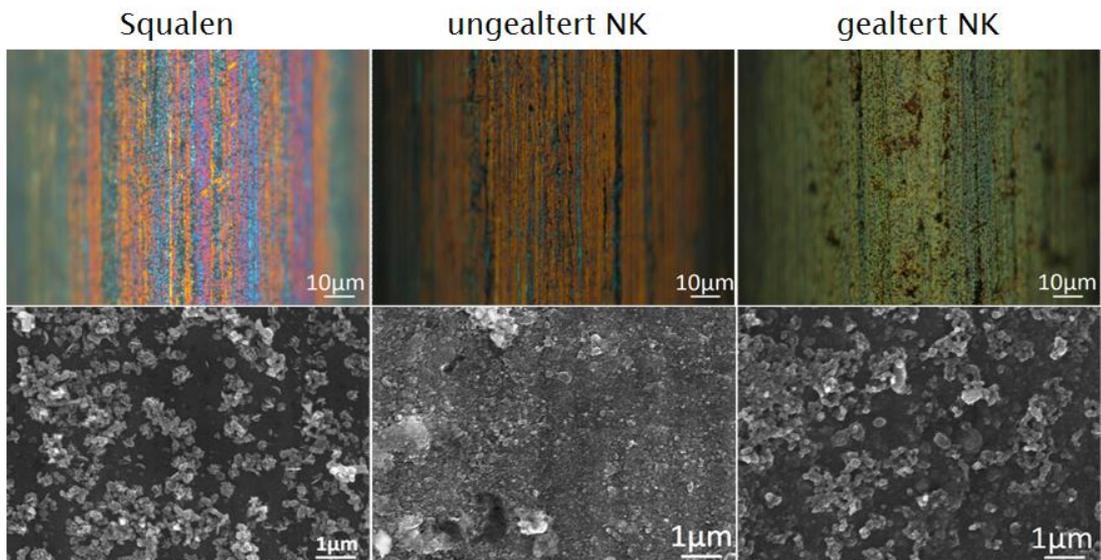


Abbildung 33: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Boroacylat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.

Bei der Zugabe von Co-Boroacylat (37 mg) zur Squalen- bzw. Naturkautschuk-Mischung wurden bei den Lichtmikroskop-Untersuchungen für den Squalen-Versuch und Naturkautschuk-Versuch ähnliche Haftsichten beobachtet. Beide Sichten zeigten eine rötliche Färbung mit gelben und blauen Linien entlang der Ziehriefen. Die gealterte Drahtoberfläche vom Naturkautschuk-Versuch zeigte dagegen eine grünliche Haftsicht mit leicht bräunlichen Flecken. Beobachtet man die REM-Aufnahmen so sind beim Squalen-Versuch kristalline, nadelförmige Strukturen zu sehen und beim Naturkautschuk-Versuch feine amorphe. Wobei die ungealterte Haftsicht viel feinere Strukturen aufweist. Die größeren Strukturen bei der gealterten Probe sind wahrscheinlich Rußrückstände, welche auch im Lichtmikroskop-Bild beobachtet werden können.

Tabelle 23: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Boroacrylat (37mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.

	Squalen	ungealtert NK	gealtert NK
S [Atom%]	8 ± 2	12 ± 4	8 ± 1
C [Atom%]	204 ± 17	85 ± 28	303 ± 119
Haftung [N]		433 ± 49	432 ± 64

Durch die Zugabe von Co-Boroacrylat konnte eine Erhöhung der Haftung erzielt werden, die durch thermische Alterung unverändert bleibt (siehe Tabelle 23). Alle drei untersuchten Proben zeigten einen ähnlichen Schwefelgehalt auf der Drahtoberfläche. Der Kohlenstoffgehalt war dagegen sehr niedrig bei der ungealterten und sehr hoch bei der gealterten Probe. Was auch die größeren Strukturen (Rußrückstände) der gealterten Probe erklären könnte.

4.5 Vergleiche der Naturkautschuk-Proben

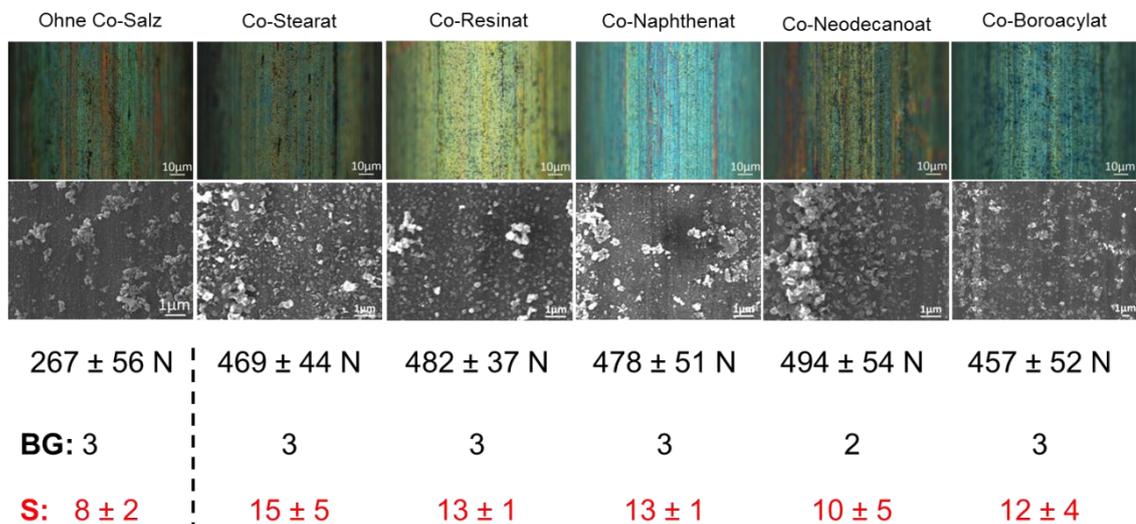


Abbildung 34: Vergleich der Lichtmikroskop- und REM-Bilder sowie der Ausziehkraft, dem Bedeckungsgrad und der Schwefel-: -Werte der Naturkautschuk-Proben mit 37mg Kobalt und der Probe ohne Kobaltsalz.

Vergleicht man alle durch Olefin-Metathese abgebauten Naturkautschuk-Proben bei denen unterschiedliche Kobaltsalze (37 mg Co) zugesetzt wurden mit der Probe ohne Kobaltsalz (siehe Abbildung 34), so kann gesagt werden, dass die Zugabe von Kobaltsalz die Haftung deutlich verbessert und dass alle Salze gut als Haftvermittler einsetzbar sind. Vergleicht man die Lichtmikroskop-Bilder der Haftsichten so unterscheiden sich diese von grün, hellgrün, bläulich bis leicht bräunlich. Die EDX-Analyse zeigte, dass

der Schwefelgehalt nach der Zugabe von allen Kobaltsalzen anstieg und somit eine bessere Sulfidierung mit einer besseren Haftung herrscht. In allen anderen Fällen ist der Gummi schon vorher, wegen seinen schlechten physikalischen Eigenschaften, gerissen. Jedoch zeigten sich zwischen den einzelnen Kobaltsalzen keine großen Unterschiede im Schwefelgehalt und der gemessenen Haftung. Fast alle Haftsichten zeigten einen Bedeckungsgrad von 3, was einer vollständigen Bedeckung von 100 % entspricht. Nur Co-Neodecanoat zeigte in den REM-Aufnahmen nadelförmige, kristalline Strukturen und einen kleineren Bedeckungsgrad. Ein Bedeckungsgrad von 2 entspricht einer 50 - 99 %-igen Bedeckung der Drahtoberfläche, wobei die Proben mit Co-Neodecanoat eine Bedeckung größer 90 % zeigten. Zudem zeigte die Co-Neodecanoat Probe zwar die größte Haftung.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss von Kobaltsalzen auf die Gummi-Messing-Haftung und deren thermischen Alterung zu untersuchen. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen können helfen den Haftmechanismus von Gummi und Messing besser zu verstehen und somit Probleme, die bei verstärkten Gummiprodukten auftreten, besser zu überwinden.

Allgemein kann die durchgeführte Arbeit in drei Teile segmentiert werden:

- Untersuchung und Charakterisierung vom unbehandelten vermessingten Stahldraht
- Modellsystem: Squalen-Versuch
- Reales System: Naturkautschuk-Versuch (T-Tests)
 - Haftung
 - Thermische Alterung

Die vermessingten Stahldrähte wurden mit unterschiedlichen Methoden untersucht, um so die Haftung und thermische Alterung der Gummi-Messing-Haftschrift in Abhängigkeit vom Kobaltsalz besser zu verstehen. Dafür wurden fünf unterschiedliche Kobaltsalze (Co-Stearat, Co-Resinat, Co-Naphtthenat, Co-Neodecanoat und Co-Boroacylat) untersucht und miteinander verglichen.

Die Analyse des unbehandelten Drahtes zeigte, dass es sich hierbei um einen Stahldraht handelt, welcher mit einer Messingschicht überzogen ist, und der eine Zusammensetzung von ca. 67 % Kupfer und 33 % Zink aufweist. Die Lichtmikroskopie-Bilder zeigen eine gelbliche Oberfläche, auf der die Ziehriefen von der Drahtherstellung deutlich zu sehen sind. REM-Aufnahmen ergaben, dass es sich hier um eine sehr feine und glatte Oberfläche handelt.

Der Squalen-Versuch zeigte deutlich, dass eine Sulfidierungsreaktion stattfindet und dass der Schwefelgehalt an den Haftschriften bei allen Squalen-Mischungen denen Kobaltsalz zugesetzt wurde höher war, als bei der Mischung ohne Kobaltsalz. Die Zugabe von Kobaltsalz erhöhte den Schwefelgehalt im unterschiedlichen Maße und ein allgemeiner Trend mit zunehmender Kobalt-Menge konnte nicht beobachtet werden.

Auch durch den Vergleich der Lichtmikroskopie-Bilder unterschiedlicher Kobaltsalze konnte kein klarer Trend in der Farbänderung festgestellt werden.

Im dritten Teil der Arbeit wurde der Einfluss von unterschiedlichen Kobaltsalzen und verschiedener Kobaltmengen auf die Gummi-Messing-Haftung mithilfe von Naturkautschuk-Mischungen untersucht. Dafür wurden T-Tests durchgeführt, die es ermöglichten die Ausziehungskraft bzw. die Adhäsionskraft zu messen und unterschiedliche Gummieigenschaften zu bestimmen. Durch den Vergleich aller erhaltenen Ergebnisse des Squalen- und Naturkautschuk-Versuches konnte gezeigt werden, dass alle Salze einen positiven Einfluss auf die Gummi-Messing-Haftung ausüben und diese erhöhen. Zudem konnten bei kleineren Mengen an Kobalt (19 und 37 mg) vorwiegend kristalline (nadelförmige) und bei höheren Mengen amorphe Strukturen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu, zeigten ungealterten Naturkautschuk-Proben ohne Kobaltsalz amorphe Haftsichten, welche nach einer thermischen Alterung gruppierte, nadelförmige Strukturen aufweisen, bei welchen es sich wahrscheinlich um stöchiometrisches Kupfersulfid handelt (siehe Abbildung 35).

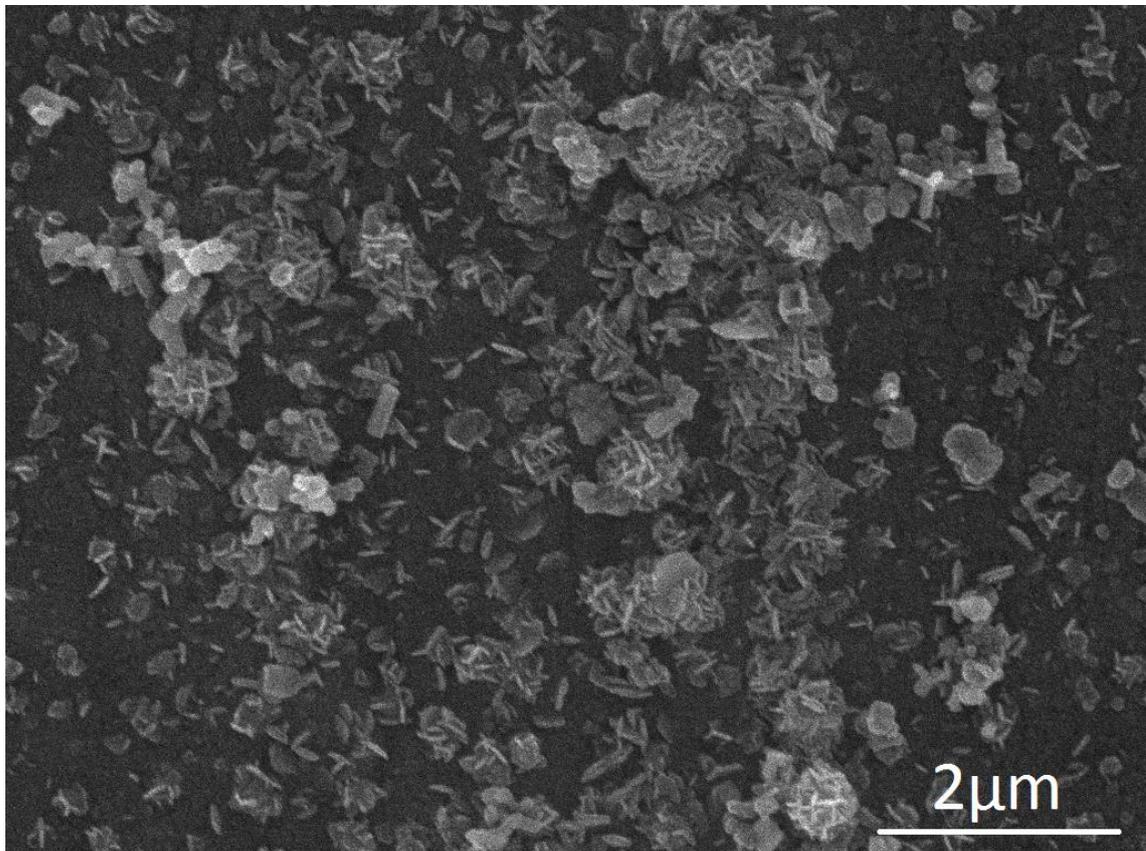


Abbildung 35: Nadelförmige Strukturen (Squalen: 19 mg Co-Boroacrylat)

Vor allem zeigt Co-Neodecanoat schon bei kleinen Konzentrationen ($m_{\text{Co}}=19 \text{ mg}$) sehr gute Haftwerte. Die thermisch gealterten Proben zeigten höhere Streuung der Haftung. Vergleicht man die gealterte Probe ohne Kobaltsalz mit den restlichen Proben bei denen Kobaltsalz zugegeben wurde, sind die Haftwerte der Proben mit Kobaltsalz nach einer thermischen Alterung besser. Co-Stearat und Co-Naphthenat zeigten gegenüber der Alterung die schlechtesten Ergebnisse und bei Proben mit Co-Resinat und Co-Boroacylat blieben nach einer thermischen Alterung die Haftwerte unverändert.

Die Untersuchungen des Einflusses von Kobaltsalzen auf die Haftung zwischen Gummi und Messing haben gezeigt, dass die Hafteigenschaften in den meisten Fällen positiv verändert wurden. Auf thermische Alterungsprozesse scheinen Kobaltsalze ebenfalls einen positiven Einfluss zu haben, da sich die Haftwerte durch diese kaum änderten. Zudem steuerten die eingesetzten Kobaltmengen die Strukturen der Haftsichten, wobei es bei kleineren Kobaltmengen vorwiegend zur Ausbildung von nadelförmigen, kristallinen Strukturen kam. Größere Mengen an Kobalt bildeten amorphe Haftsichten aus, die in den meisten Fällen für eine gute Haftung sorgten und fast unveränderte Haftwerte nach einer thermischen Alterung zeigten.

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www1.goodyear.ca/company/radial-tire-construction/> (17.09.2014)
- [2] <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/223875/umfrage/umsatzstaerkste-reifenhersteller-weltweit/> (20.09.2014)
- [3] <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/223883/umfrage/absatz-im-commercial-reifenmarkt-nach-regionen/> (20.09.2014)
- [4] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk Technologie, Werkstoffe-Verarbeitung-Produkte*, 2 Überarbeitete Auflage, HANSER, 2006, 829.
- [5] W.J.van Ooij, *Rubber Chemistry and Technology*, 1984, 421.
- [6] W.J. van Ooij, *Rubber-Brass Bonding*, Handbook of Rubber Bonding, Crowther, 2001.
- [7] Röthemeyer, F.; Sommer, F. *Kautschuk Technologie*; Carl Hanser Verlag: München, Wien, 2006.
- [8] J.M. Kim; W.J. van Ooij, *Rubber Chemistry and Technology*, 75, 2:199, 2002.
- [9] Van Ooij, W. J. *Rubber Chemistry and Technology* 1984, 57, 421-456.
- [10] W.J. van Ooij, P. B. Harankuni, G. Buytaert, *Haftung von Reifenstahlcord an Gummi-Eine Übersicht*, 2010, 467-482.
- [11] Fulton, W. S.; Wilson, J. C. In *Handbook of Rubber Bonding*; Rapra Technology Limited, 2003; 197-212.
- [12] Fulton, W. S.; Wilson, J. C. *Rubber Chemistry and Technology*, 78, 3; 2005; 426
- [13] Kim, J. M.; van Ooij, W. J. *Rubber Chemistry and Technology* 2002, 75, 199-214.
- [14] Hotaka, T.; Ishikawa, Y.; Mori, K. *Rubber Chemistry and Technology* 2007, 80, 61-82.
- [15] Van Ooij, W. J. *Rubber Chemistry and Technology* 1984, 57, 421-456.
- [16] Chandra, A. K.; Mukhopadhyay, R.; Konar, J.; Ghosh, T. B.; Bhowmick, A. K. *Journal of Materials Science* 1996, 31, 2667-2676.
- [17] Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk Technologie, Werkstoffe-Verarbeitung-Produkte*, 2 Überarbeitete Auflage, HANSER, 2006, 38-39.
- [18] W.J.van Ooij, *Rubber-brass bonding*, *Rapra Technology Limited*; chap.6, 2001, 163-195.
- [19] W.J. van Ooij, P. B. Harankuni, G. Buytaert, *Haftung von Reifenstahlcord an Gummi – Eine Übersicht*, 2010, 467-482.
- [20] Gyung Soo Jeon, Ung Il Kang, Seung Won Jeong, Seok Ju Choi, Seok Ho Kim, *Effects of sulfur and cobalt salt in rubber compounds*, J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 19, No. 15, 2005, 1325-1348.
- [21] W. Stephen Fulton, Graham C. Smith, Keith J. Titchender, *Applied Surface Science* 221, 2004, 69-86.
- [22] Arup K. Chandra, Arabinda Biswas, R. Mukhopadhyay, *Effect of Anion in Cobalt Promoters on the Adhesion between Steel Cord and Rubber Compound*, J. Adhesion, Vol. 44, 1994, 177-196.
- [23] G. S. Jeon, *Journal of Adhesion Science and Technology* 2009, 23, 913-930.

- [24] Van Ooij, W. J.; Harakuni, P. B.; Buytaert, G. *Rubber Chemistry and Technology* 2009, 82, 315-339.
- [25] Fulton, W. S.; Smith, G. C.; Titchener, K. J. *Applied Surface Science* 2004, 221, 69-86.
- [26] Chandra, A. K.; Mukhopadhyay, R.; Konar, J.; Ghosh, T. B.; Bhowmick, A. K. *Journal of Materials Science* 1996, 31, 2667-2676.
- [27] Hotaka, T.; Ishikawa, Y.; Mori, K. *Rubber Chemistry and Technology* 2007, 80, 61-82.
- [28] Chandra, A. K.; Biswas, A.; Murkhopadhyay, R.; Bhowmick, A. K. *Journal of Adhesion* 1994, 44, 177-196.
- [29] Van Ooij, W. J.; Harakuni, P. B.; Buytaert, G. *Rubber Chemistry and Technology* 2009, 82, 315-339.
- [30] Van Ooij, G. *Rubber Chemistry and Technology* 1984, 57, 3, 421.
- [31] Van Ooij, *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 1977, 30, 739.
- [32] W. S. Fulton; Steel tire cord-rubber including the contribution of cobalt; Vol.78, 426-454.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bestandteile einer Kautschukmischung mit Anteilen einer möglichen Rezeptur[17]	15
Tabelle 2: Verwendete Geräte	24
Tabelle 3: Verwendete Chemikalien	24
Tabelle 4: Eingesetzte Kobaltmengen für die Squalen- und Naturkautschuk-Versuche	25
Tabelle 5: Einstellungen für REM-EDX-Messung	27
Tabelle 6: : Zusammensetzung der Squalen-Mischungen.....	28
Tabelle 7: Zusammensetzung der T-Test-Mischungen	30
Tabelle 8: Bedeckungsgrad (BG).....	31
Tabelle 9: Ergebnisse der EDX-Analyse des vermessigten Stahldrahtes; 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.....	34
Tabelle 10: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Stearat nach den Squalen-Versuchen.....	37
Tabelle 11: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Resinat nach den Squalen-Versuchen.	39
Tabelle 12: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Naphthenat nach den Squalen-Versuchen.	41
Tabelle 13: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Neodecanoat nach den Squalen-Versuchen.	43
Tabelle 14: EDX-Ergebnisse für die Proben ohne und mit unterschiedlichen Mengen an Co-Boroacylat nach den Squalen-Versuchen.	45
Tabelle 15: Zugfestigkeit und Härte von Gummimischungen mit unterschiedlichen Kobaltsalzen und verschiedenen Mengen an Kobalt	50
Tabelle 16: Reißfestigkeit und Reißdehnung von Gummimischungen mit unterschiedlichen Kobaltsalzen und verschiedenen Mengen an Kobalt	51
Tabelle 17: Ausziehkraft und Bedeckungsgrad von Gummimischungen mit verschiedenen Kobaltsalzen und unterschiedlichen Mengen an Kobalt	53
Tabelle 18: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben ohne Co-Salz nach dem Metathese-Abbau und die dazugehörige gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.	58
Tabelle 19: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Stearat (37 mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.	59
Tabelle 20: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Resinat (37 mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.	62
Tabelle 21: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Naphthenat (37mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.	64
Tabelle 22: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Neodecanoat (37mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%	65
Tabelle 23: EDX-Werte der ungealterten und gealterten Proben mit Co-Boroacylat (37mg Co) und die gemessene Adhäsionskraft, 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.	67

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweiter Absatz von Reifen im Jahr 2010 nach Regionen[3]	9
Abbildung 2: Zusammensetzung der Messingoberfläche[5]	12
Abbildung 3: Vulkanisation von Kautschuk gegen ein vermessingtes Stahldraht [6]	13
Abbildung 4: Wechselwirkung zwischen Beschleuniger und Kautschuk.....	16
Abbildung 5: Bildung von MBT bzw. MBTS	17
Abbildung 6: Bildung von sulfurierenden-Komplexen mit Zn ²⁺ -Ionen	17
Abbildung 7: Aktivierung der Metalloberfläche und Adsorption von Beschleunigerfragmenten	18
Abbildung 8: Komplex Anlagerung	18
Abbildung 9: Vernetzung vom Kautschuk	19
Abbildung 10: Strukturen von kobalthaltigen Haftvermittlern	20
Abbildung 11: Alterung der Gummi-Messing-Haftschrift[32]	22
Abbildung 12: Struktur des Squalen-Moleküls (C ₃₀ H ₅₀).....	27
Abbildung 13: Versuchsaufbau des Squalen-Versuchs.	29
Abbildung 14: Olefin-Metathese-Abbau	32
Abbildung 15: Lichtmikroskop-Bilder vom unbehandelten vermessingten Stahldraht mit 400-facher (links) und 1000-facher (rechts) Vergrößerung.	33
Abbildung 16: REM-Aufnahmen vom unbehandelten vermessingten Stahldraht mit 200-facher (links), 10.000-facher (mittig) und 30.000-facher (rechts) Vergrößerung.	34
Abbildung 17: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Stearat.	35
Abbildung 18: Nadelförmige Strukturen der Probe ohne Co-Salz (0 mg Co) und bei der Probe mit 19 mg Co.	36
Abbildung 19: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Resinat.	38
Abbildung 20: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Naphthenat.	40
Abbildung 21: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Neodecanoat.....	42
Abbildung 22: Vergleich der Fokusvariations- und Lichtmikroskop-Bilder (links und mittig) sowie der REM-Aufnahmen (rechts) aus den Squalen-Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an Co-Boroacylat.	44
Abbildung 23: Vergleich der Lichtmikroskop-Bilder der Drahtoberflächen nach den Squalen-Versuchen mit steigenden Co-Mengen.	46
Abbildung 24: Vergleich der REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen nach den Squalen-Versuchen mit einer steigenden Co-Menge von links nach rechts.	47
Abbildung 25: Schwefelgehalt der Haftschriften nach der Squalen-Methode; 20 keV, normiert auf Cu=100 Atom%.	48
Abbildung 26: Ausziehkräfte von Drähten aus Gummimischungen mit verschiedenen Kobaltsalzen und unterschiedlich eingesetzten Mengen an Kobalt.	54

Abbildung 27: Vergleich der Lichtmikroskop-Aufnahmen und der REM-Bilder von Gummi-Messing-Haftsichten nach dem Olefin-Metathese-Abbau (mit einer Co-Menge von 37 mg und einer Probe ohne Co-Salz).....	55
Abbildung 28: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen ohne Co-Salz im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.....	57
Abbildung 29: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Stearat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.....	59
Abbildung 30: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Resinat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.....	61
Abbildung 31: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Naphthenat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.....	63
Abbildung 32: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Neodecanoat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.....	64
Abbildung 33: Lichtmikroskop-Bilder und REM-Aufnahmen der behandelten Drahtoberflächen mit Co-Boroacylat (37 mg Co) im Squalen-Versuch (links) sowie im ungealterten (mittig) und gealterten (rechts) Naturkautschuk-Versuch.....	66
Abbildung 34 Vergleich der Lichtmikroskop- und REM-Bilder sowie der Ausziehungskraft, dem Bedeckungsgrad und der Schwefel: -Werte der Naturkautschuk-Proben mit 37mg Kobalt und der Probe ohne Kobaltsalz.....	67
Abbildung 35: Nadelförmige Strukturen (Squalen: 19 mg Co-Boroacylat)	70