

# **Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Vulkanisationsbeschleuniger auf die Haftung von Gummi auf Messing**

Diplomarbeit  
von  
Eva Haberfellner

**Technische Universität Graz**

Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie

Institut für Chemische Technologie von Materialien  
Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gregor Trimmel

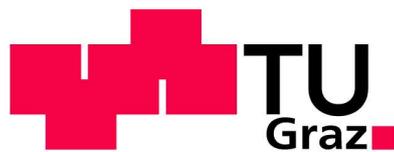
Graz, im Dezember 2011

In Kooperation mit:

**Semperit Technische Produkte GmbH**

**SEMPERIT** 

**Polymer Competence Center Leoben**



## EIDESSTATTLICHE 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 entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

(Unterschrift)

## STATUTORY DECLARATION

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 marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....  
.....  
date

(signature)

## Kurzfassung

Für die Verstärkung von Gummiprodukten werden in vielen Fällen messingbeschichtete Stahldrähte verwendet. Die Bindung zwischen Metall und Gummi basiert auf der Ausbildung von  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Strukturen während des Vulkanisationsprozesses. Bei der Bildung dieser Strukturen auf der Messingoberfläche spielt die Zusammensetzung der Gummimischung eine wichtige Rolle. In dieser Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Vulkanisationsbeschleuniger auf die Haftung untersucht.

Es wurden zwei Sulfenamidbeschleuniger: DCBS (N,N-Dicycloheyl-2-benzothiazol-sulfenamid) und CBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid), ein Thiazolbeschleuniger: MBTS (Dibenzothiazyl-disulfid) und ein Thiurambeschleuniger: TMTD (Tetramethylthiuram-disulfid) untersucht. Zur Überprüfung des postulierten Mechanismus der Sulfidierung des Messings wurden auch Versuche durchgeführt, bei welchen dem Beschleuniger MBTS, Cyclohexylamin bzw. Dicyclohexylamin zugesetzt wurden. Die Versuche wurden mit Squalen, einer Modellschubstanz für Naturkautschuk, mit Squalan, dem gesättigten Äquivalent von Squalen und mit Naturkautschuk durchgeführt. Die Drahtoberflächen aus den Versuchen mit Squalen und Squalan wurden mittels Lichtmikroskopie, Fokusvariationsmikroskopie, Gelpermeationschromatographie und Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersivem Röntgenfluoreszenzspektrometer charakterisiert. Bei den in Naturkautschuk einvulkanisierten Drähten wurden die Ausziehungskraft und die Bedeckung mit Gummi gemessen. Die Ergebnisse aus den Versuchen mit Naturkautschuk, Squalen und Squalan wurden miteinander verglichen, um vom Sulfidierungsgrad der Drahtoberfläche auf Haftungswerte des Gummis am Draht schließen zu können.

## Abstract

Brass-coated steelwires are often used for the reinforcement of rubber products. The bonding between metal and rubber is based on the formation of  $\text{Cu}_x\text{S}$ - structures during the process of vulcanization. The rubber compounding plays an important role in the formation of these structures on the brass surface. The influence of different accelerators of vulcanization on the adhesion was investigated in this thesis.

Two accelerators of the sulfenamide-type, DCBS (N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamide) and CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamide), one of the thiazole-type: MBTS (benzothiazyl disulphide) and one of the thiurame-type: TMTD (tetramethylthiuram disulfide) were examined. To verify the postulated mechanism of the sulfuration of the brass, cyclohexylamine or dicyclohexylamine were added to MBTS in some experiments. The experiments were realized with squalene, a model substance for natural rubber, with squalane, the saturated equivalent of squalene and with natural rubber. The surfaces of the wires from the experiments with squalene and squalane were characterized via optical microscopy, focus variation microscopy, gel permeation chromatography and scanning electron microscopy with an energy dispersive x-ray spectrometer. In case of the wires vulcanized in natural rubber, the pull-out-force and the coverage with rubber was measured to determine the real adhesion strength of the rubber-brass interface. The results of the experiments in squalene, squalane and natural rubber were compared to each other, to connect a certain amount of sulfuration of the surface of the wires to the data of adhesion of rubber to the wires.

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	IV
1 Einleitung .....	1
2 Theoretischer Hintergrund .....	2
2.1 Schwefelvulkanisation .....	2
2.2 Beschleuniger .....	4
2.2.1 Sulfenamide.....	6
2.2.2 Thiazole.....	7
2.2.3 Thiurame .....	7
2.3 Gummiprüfverfahren.....	8
2.4 Gummi-Messing-Haftung .....	12
2.5 Methoden zur Freilegung der Gummi-Messing-Haftungsschicht.....	18
3 Experimenteller Teil.....	20
3.1 Verwendete Materialien .....	20
3.2 Instrumente.....	20
3.3 Squalenversuche.....	21
3.3.1 Vulkanisation .....	22
3.3.2 Alterung.....	24
3.4 Versuche mit Naturkautschuk .....	25
3.5 Analytische Methoden.....	26
3.5.1 Lichtmikroskop .....	26
3.5.2 Fokusvariationsmikroskopie .....	26
3.5.3 Gelpermeationschromatographie .....	27
3.5.4 SEM-EDX .....	27
3.5.5 Ausziehversuche.....	27
4 Ergebnisse und Diskussion.....	28
4.1 Squalenversuche.....	28
4.2 Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen .....	29
4.2.1 Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Versuchen mit verschiedenen Beschleunigerkonzentrationen .....	30
4.2.2 Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Reaktionen in Squalen und in Squalan.....	37
4.2.3 Lichtmikroskopaufnahmen der in Squalen gealterten Drähte.....	43
4.3 Fokusvariationsmikroskopie der Drähte aus den Squalenversuchen .....	45

---

4.3.1	Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit verschiedenen Beschleunigerkonzentrationen .....	47
4.3.2	Fokusvariationsmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Versuchen in Squalen und Squalan .....	52
4.3.3	Fokusvariationsmikroskopaufnahmen der in Squalen gealterten Drähte.....	58
4.4	Gelpermeationschromatographische Untersuchung der Rückstände aus den Squalen- und Squalanversuchen.....	60
4.5	SEM-EDX Aufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen .....	65
4.6	Ausziehversuche.....	74
5	Zusammenfassung .....	80
	Abbildungsverzeichnis .....	83
	Tabellenverzeichnis.....	85
	Abkürzungsverzeichnis .....	88
	Literaturverzeichnis.....	90

## 1 Einleitung

Die Haftung von Gummi auf Messing ist aus folgendem Grund schon seit vielen Jahren Thema zahlreicher Untersuchungen. Gummi haftet nur schlecht auf Stahl, jedoch sehr gut auf Messing oder Zink, weswegen für die meisten Anwendungen der Stahl mit einer dünnen Schicht Messing oder Zink überzogen wird. Somit ist in den meisten Gummiprodukten, in welchen Stahl zur Verstärkung eingesetzt wird, wie z.B. in Förderbändern, Autoreifen, Hydraulikschläuchen, Handläufen, etc., die Stärke der Gummi-Messing-Haftung ein bedeutender Faktor im Falle der Materialsicherheit.

Obwohl die Gummi-Messing-Haftung schon sehr lange untersucht wird, gibt es noch immer viele offene Fragen bezüglich der einzelnen Einflussfaktoren. Das hängt vor allem mit der breiten Variationsmöglichkeit der zahlreichen Kautschukadditive wie z.B. Flammschutzmittel, Beschleuniger, Füllstoffe, Aktivatoren, Weichmacher, Stabilisatoren, etc. zusammen, die zur Optimierung der Kautschukeigenschaften für den jeweiligen Zweck eingesetzt werden. Der in den meisten Fällen untersuchte und auch in einer großen Anzahl der Anwendungen zu findende Kautschuk ist Naturkautschuk. Die Wahl des Beschleunigers sowie dessen Einsatzmenge hat einen sehr großen Einfluss auf die Stärke der Messing-Gummi-Haftung, da der Beschleuniger mechanistisch direkt am Aufbau der Haftschrift beteiligt ist. Ein Vergleich verschiedener Beschleuniger untereinander und in jeweils unterschiedlichen Einsatzmengen kann deswegen einen deutlichen Einblick in die Natur der Haftschrift erlauben.

Zur Untersuchung der Haftungsschrift muss diese in den meisten Fällen zuerst vom Gummi befreit werden, wodurch sie jedoch auch beschädigt werden kann. Die Methode der Wahl in dieser Arbeit war deswegen die Durchführung der Versuche in einer flüssigen Modellschicht für Naturkautschuk, da bei dieser Anwendung der Gummi nicht erst abgelöst werden muss, was die weitere Untersuchung der Drahtoberfläche deutlich vereinfacht. Die Charakterisierung erfolgte hier mittels Lichtmikroskop, Fokusvariationsmikroskop, SEM-EDX und GPC. Da die Versuche in Squalen keine direkten Aussagen über die Haftungseigenschaften zulassen, wurden darüber hinaus noch Versuche mit in Naturkautschuk einvulkanisierten Drähten durchgeführt. Dabei wurden die physikalischen Eigenschaften der Gummimischungen getestet und Ausziehversuche durchgeführt.

## 2 Theoretischer Hintergrund

Um einen kleinen Einblick in die Materie zu geben, werden die Grundlagen in diesem Kapitel kurz vorgestellt.

### 2.1 Schwefelvulkanisation

Die Schwefelvulkanisation stellt die älteste bekannte Vulkanisationsmethode dar. Schon 1832 wurde erstmals ein positiver Einfluss einer schwefelhaltigen Terpentinöl-Lösung auf die Klebrigkeit von Naturkautschuk erkannt. 1843 wurde die Vulkanisation mit Schwefel von Charles Goodyear in den USA und von Thomas Hancock in Großbritannien patentiert<sup>[1]</sup>.

Die Definition der Vulkanisation ist laut Norm:

„Die Vulkanisation ist ein Verfahren, bei dem der Kautschuk durch Änderung seiner chemischen Struktur – z.B. durch Vernetzung – in einen Zustand überführt wird, der ihm elastische Eigenschaften verleiht, sie wiederherstellt oder über einen Temperaturbereich ausweitet.“ (DIN 53501)<sup>[2]</sup>

Generell ist die Vulkanisation ein Vernetzungsprozess zwischen den Kautschukketten. Dies geschieht durch Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den Kautschukketten durch verschiedene chemische Reaktionen, wie zum Beispiel durch Reaktion mit Schwefel, Peroxiden, oder auch durch energiereiche Strahlung. Im Folgenden wird allerdings nur die Vulkanisation mit Schwefel berücksichtigt, was bedeutet, dass die Ketten durch Ausbildung von Sulfidbrücken vernetzt werden.

Die Vulkanisation führt im Vergleich zum nicht vulkanisierten Kautschuk zu vielen Änderungen der Eigenschaften wie z.B.:

- Höherer Viskosität
- Geringere Dämpfung
- Geringerer Bruchdehnung
- Höherer Härte
- Höhere Elastizität
- Geringerer Abrieb

Die Eigenschaften des Gummis können jedoch auch während der Vulkanisation durch Wahl der Additive und Parameter weiter modifiziert werden.

Im Allgemeinen kann man unter Berücksichtigung der verwendeten Schwefelmenge drei Arten der Schwefelvulkanisation unterscheiden. Die konventionelle Vulkanisation (2,0-3,5

phr Schwefel; 1,0-0,5 phr Beschleuniger), welche sehr schwefelreich ist und zu vorwiegend polysulfidischen Schwefelbrücken führt, die Semi-Efficient-Vulkanisation (Semi-EV; 1,0-2,0 phr Schwefel; 2,5-1,0 phr Beschleuniger), welche schwefelarm ist und vorwiegend zu disulfidischen Schwefelbrücken führt und die sehr schwefelarme Efficient Vulkanisation (EV; 0,3-1,0 phr Schwefel; 6,0-2,0 phr Beschleuniger) die zu monosulfidischen bis disulfidischen Brücken führt. Die Länge der Sulfidbrücken hat auch einen Einfluss auf die Temperaturbeständigkeit des Gummis. Je länger die Sulfidbrücken sind, desto eher neigt der Gummi zur Reversion (Reduktion der Vernetzungsdichte).

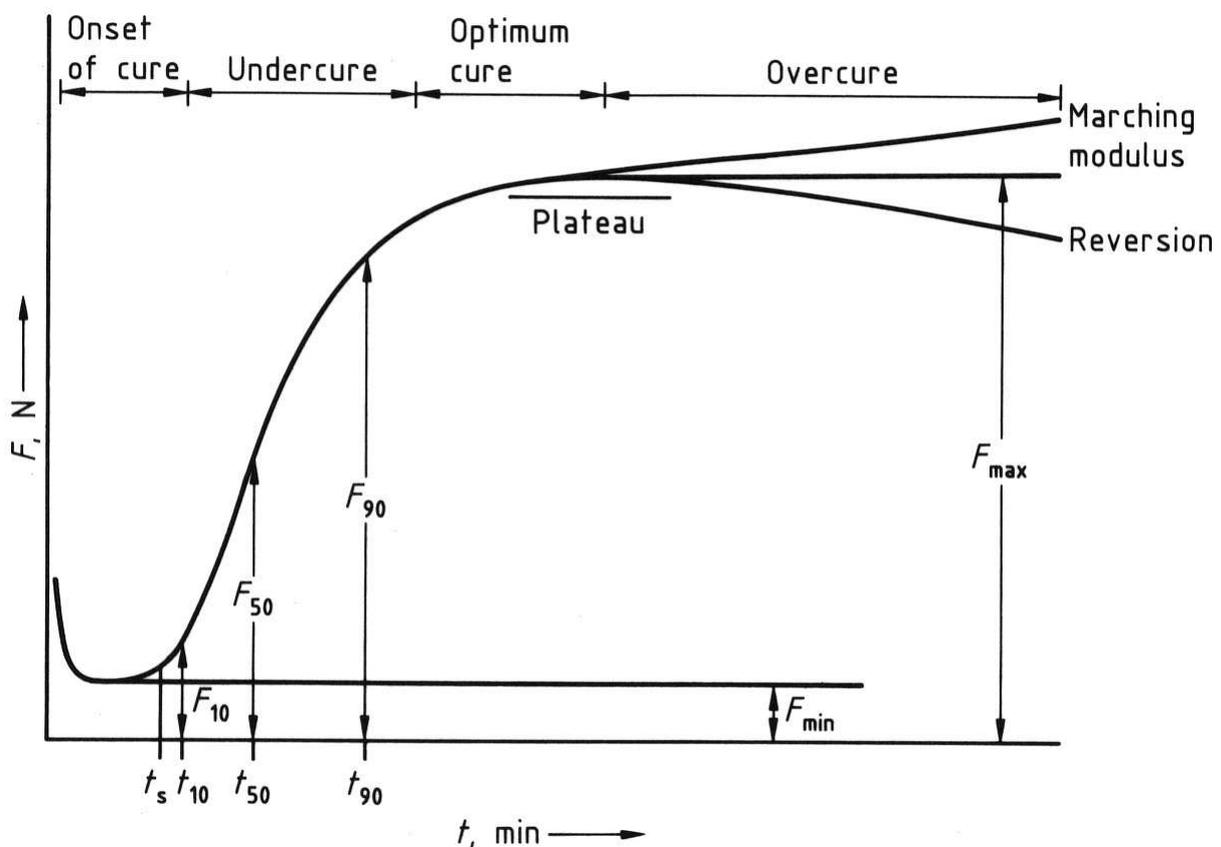


Abbildung 1: Vulkameterkurve<sup>[3]</sup>

Der Verlauf der Vulkanisation kann mit Vulkametern (z. B. Torsionsvulkameter) verfolgt werden, in welchen der zu vernetzende Kautschuk in der Reaktionskammer bei einer konstanten Temperatur einer periodischen Deformierung ausgesetzt wird. Die Schubkraft wird in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt (Abbildung 1). Im Reaktionsverlauf der Vulkanisation treten die Induktionsperiode (Scorch-Phase, Anvulkanisationsphase), Vernetzungsperiode und Nachheizperiode auf. Die Induktionsperiode beschreibt die Zeit, die verstreicht, bevor die Verfestigung der Kautschukmischung beginnt, sie ist in Abbildung 1 mit  $t_s$  bezeichnet. In dieser Zeit werden die sulfidierenden Komplexe gebildet (siehe

Abbildung 12, Kapitel 2.4). In der Vernetzungsperiode treten die Vernetzungsreaktionen auf (Undercure und Optimum cure in Abbildung 1). In der Nachheizperiode (Overcure) kann es durch weitere thermische Belastung zu Umlagerungs- und Abbauprozessen kommen.

Man kann im Falle der Vulkanisation mit Schwefel zwei mechanistische Gruppen trennen: Einerseits die Vulkanisation mit Hilfe eines Vulkanisationsbeschleunigers, andererseits Vulkanisation ohne Beschleuniger. Der Mechanismus der beschleunigten Schwefelvulkanisation wird im Kapitel 2.4 im Rahmen der Messing-Gummi-Haftung erklärt. Der Mechanismus der Vernetzung bei Verwendung von Thiurambeschleunigern läuft auf eine andere Weise ab, wie ist allerdings noch nicht vollkommen geklärt. Ein ionischer und ein radikalischer Mechanismus werden diskutiert<sup>[1]</sup>. Beschleunigerfreie Schwefelvulkanisation weist sehr viele Nebenreaktionen auf wie z. B. Verschiebung der Doppelbindung, Isomerisierung, Addition, Kettenspaltung, Ringbildung und vicinale Vernetzung<sup>[4]</sup>.

Um die Eigenschaften des Gummis zu modifizieren und die Dauer des Prozesses zu verkürzen werden der Kautschukmischung vor der Vulkanisation einige Additive zugefügt.

Als Vernetzungsmittel kann bei der Schwefelvulkanisation Schwefel oder ein Schwefelspender eingesetzt werden. Schwefelspender sind organische Moleküle, die leicht abzusplittenden Schwefel enthalten. Mit ihnen ist eine bessere Verarbeitungssicherheit gegeben, da sie den Schwefel meist erst bei einer höheren Temperatur abgeben. Einige Beispiele sind Dimorpholydisulfid (DTMD), 2-Morpholinodithiobenzothiazol (MBSS) und Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD). Vulkanisationsbeschleuniger werden in Kapitel 2.2 besprochen.

Bei Füllstoffen muss man zwischen aktiven und inaktiven Füllstoffen unterscheiden. Inaktive Füllstoffe dienen nur der Härteeinstellung und der Verbilligung des Gummis. Aktive Füllstoffe erhöhen Reißfestigkeit, Härte, Modul, Abriebwiderstand und Verlustfaktor und verringern Dehnung und Elastizität.

Weiters werden noch viele Additive wie z.B. Pigmente, Weichmacher, Aktivatoren oder Alterungsschutzmittel eingesetzt.

## 2.2 Beschleuniger

Da die Vulkanisation mit Schwefel alleine bei 140°C 5-6 Stunden dauert und ca. 8 phr Schwefel benötigt werden, wird bei der Schwefelvulkanisation meist ein Beschleuniger zugesetzt<sup>[5]</sup>. Die verschiedenen Beschleunigersysteme unterscheiden sich stark in ihrer

Geschwindigkeit. Einige wichtige organische Beschleuniger sind in Tabelle 1 angegeben. Die Aufgabe eines Beschleunigers ist es, die Reaktionsdauer und die Reaktionstemperatur zu senken und die Effizienz der Vulkanisation zu erhöhen<sup>[5]</sup>.

Die drei in dieser Arbeit untersuchten Beschleunigergruppen sind Thiurame, Thiazole und Sulfenamide. Die letzte Gruppe hat sich in der Vergangenheit als sehr geeignet zur Ausbildung einer starken Gummi-Messing-Haftung erwiesen<sup>[6]</sup>.

**Tabelle 1: Einige wichtige Beschleunigergruppen für die Schwefelvernetzung<sup>[5][1][7]</sup>**

Beschleunigergruppe	Beispiele	Geschwindigkeit
Dithiocarbamate	Zinkdiethyldithiocarbamat ZDEC, Zinkdimethyldithiocarbamat ZDMC, Zinkdibutyldithiocarbamat ZDBC	Sehr schnell (Ultra)
Thiurame	Tetramethylthiuramdisulfid TMTD, Tetramethylthiurammonosulfid TMTM, Tetraethylthiuramdisulfid TETD, Dipentamethylthiuramtetrasulfid DPTT Tetrabenzylthiuramdisulfid TBzTD	Sehr schnell
Thiazole	2-Mercaptobenzothiazol MBT, Dibenzothiazylsulfid MBTS Zink 2-Mercaptobenzothiazol ZMBT	mittel
Sulfenamide	N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid CBS, 2-Morpholinthiobenzothiazol MBS/MOR N-t-Butyl-2-benzothiazylsulfenamid TBBS, N,N-Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid DCBS	mittel
Guanidine	N,N'-Diphenylguanidin DPG, N,N'-di- <i>o</i> -tolylguanidin DOTG	langsam
Thioharnstoffe	Ethylthioharnstoff ETU Diethylthioharnstoff DETU N,N'-Diphenylthioharnstoff DPTU	schnell

In Abbildung 2 sind einige Beschleuniger einander gegenübergestellt. Die Beschleuniger einer Gruppe sind mit dem gleichen Symbol markiert. Die Sulfenamide (Kreis) weisen eine längere Anvulkanisationszeit auf, als die anderen Beschleunigergruppen und werden aufgrund dessen auch als Delayed-Action-Beschleuniger bezeichnet. Der Grund für den verzögerten

Einsatz der Vernetzung ist, dass sie erst aufgespalten und zu aktiven sulfidierenden Komplexen umgewandelt werden müssen, bevor sie ihre Wirkung entfalten.

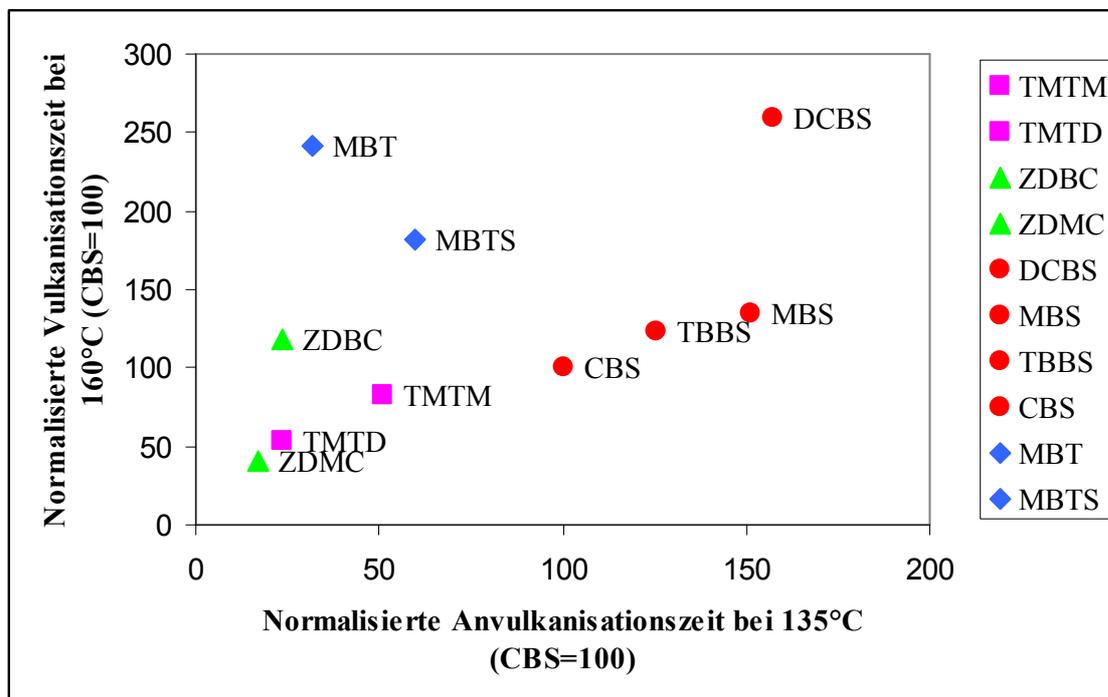


Abbildung 2: Vergleich von Beschleunigern in äquimolaren Mengen<sup>[3]</sup>

Die Thiurambeschleuniger (Quadrat) haben eine kurze Induktionsperiode und eine längere Vulkanisationszeit. Die Thiazolbeschleuniger (Karo) weisen im Vergleich zu den Sulfenamiden (Kreis) eine kürzere Anvulkanisationszeit auf.

### 2.2.1 Sulfenamide

Die Sulfenamide stellen Derivate von 2-Mercaptobenzothiazol dar. Sie unterscheiden sich voneinander nur durch die Substituenten an der Aminogruppe. Sie weisen aufgrund der langen Induktionsperiode eine sehr hohe Prozesssicherheit auf. Die allgemeine Struktur der Sulfenamide ist in Abbildung 3 dargestellt. Im Falle von DCBS bestehen  $R^1$  und  $R^2$  aus Cyclohexan, im Falle von CBS ist ein Rest Wasserstoff.

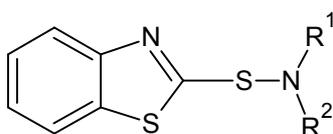


Abbildung 3: Struktur der Sulfenamidbeschleuniger

Dieser Beschleunigergruppe müssen zur Aktivierung Stearinsäure und ZnO zugesetzt werden. Sulfenamide haben ein breites Anwendungsgebiet und sind auch zum Einsatz in der Niedrig-Schwefel-Vulkanisation (EV, Semi-EV) sehr gut geeignet. Die Beschleuniger werden vorwiegend für die Herstellung dynamisch belasteter Artikel wie Förderbänder oder Puffer verwendet<sup>[1][2][8]</sup>.

### 2.2.2 Thiazole

Die Thiazole stellen ebenfalls Derivate von 2-Mercaptobenzothiazol dar und haben auf Grund ihrer vielseitigen Einsetzbarkeit eine große wirtschaftliche Bedeutung.

Sie vulkanisieren relativ langsam, weisen jedoch ein breites Vulkanisationsplateau auf. Das bedeutet, dass sie eine hohe Toleranz gegen Übervulkanisation besitzen (siehe Abbildung 1). Basische Stoffe wirken aktivierend auf die Beschleuniger dieser Sorte. Gummiprodukte, die mit Thiazolen vulkanisiert wurden, weisen eine gute Alterungsbeständigkeit auf. Zur Aktivierung müssen ZnO und Stearinsäure zugesetzt werden<sup>[1]</sup>.

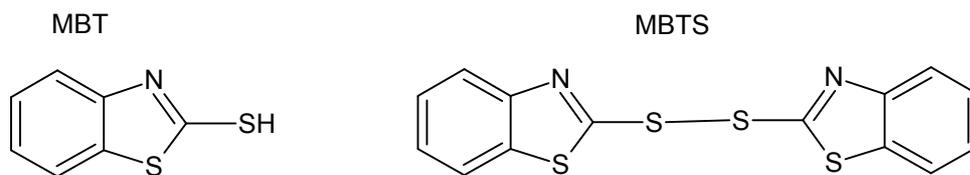


Abbildung 4: Struktur der Thiazol-Beschleuniger

Die in Abbildung 4 dargestellten Beschleuniger zeigen die wichtigsten Vertreter der Thiazolgruppe. Diese Beschleuniger werden zur Herstellung von technischen Gummiprodukten wie Transportbändern, Keilriemen oder Dichtungen verwendet. Wegen ihres bitteren Geschmacks sind sie für Produkte, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen nicht geeignet<sup>[2][8]</sup>.

### 2.2.3 Thiurame

Diese Substanzklasse leitet sich von Tetramethylthiuramdisulfid ab. In Abbildung 5 wird die Grundstruktur der Thiurame dargestellt. Die Thiurame dienen als Schwefelspender und können in einer sehr weiten Beschleuniger/Schwefel-Relation eingesetzt werden. Thiurame werden auch als Zweitbeschleuniger für Sulfenamidbeschleuniger eingesetzt. Zur Aktivierung werden oft Stearinsäure und ZnO zugesetzt.

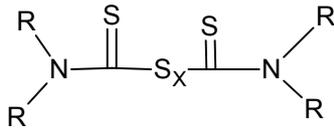


Abbildung 5: Struktur der Thiurambeschleuniger

In konventionellen Systemen kann eine starke Reversionsneigung beobachtet werden, EV-Systeme und schwefelfreie Systeme haben eine gute Alterungsbeständigkeit. Thiurame werden vor allem für die Herstellung von wärmebeständigen Produkten, mit Lebensmitteln in Kontakt kommenden Produkten und chirurgische Gummiwaren verwendet<sup>[1][2][8]</sup>.

### 2.3 Gummiprüfverfahren

Gummiprüfverfahren werden aus mehreren Gründen eingesetzt. In der Produktion steht sicher die Qualitätskontrolle im Vordergrund, wobei in Forschung und Entwicklung eher die Werkstoffcharakterisierung und die Funktionsüberprüfung gefragt sind.

Der Ablauf vieler Prüfverfahren ist in Normen geregelt, um eine maximale Vergleichbarkeit zu erreichen bzw. im Falle der Qualitätssicherheit definierte Grenzwerte zur Hand zu haben.

Tabelle 2: Wichtige Prüfungen für Elastomere<sup>[1]</sup>

Sparte der Prüfung	Methode der Prüfung	Geprüfte Eigenschaft
<i>Mechanisch-technologische und physikalische Prüfung</i>	<i>Quasistatische Prüfung</i>	Härte Spannungs- und Verformungsverhalten: - Zugverformung - Druckverformung - Schubverformung Weiterreißwiderstand
	<i>Dynamische Prüfung</i>	Freie gedämpfte Torsionsschwingung Periodische erzwungene Schwingungen Impuls- und Schlagbeanspruchung
	<i>Relaxationsphänomene</i>	Spannungsrelaxation Kriechen Verformungsrest: - Zugverformungsrest - Druckverformungsrest

<b>Sparte der Prüfung</b>	<b>Methode der Prüfung</b>	<b>Geprüfte Eigenschaft</b>
<u>Mechanisch- technologische und physikalische Prüfung</u>	<i>Widerstand gegen Dynamische Belastung</i>	Widerstand gegen Rissbildung und Risswachstum  Wärmebildung und Zermübwiderstand
	<i>Kälteverhalten</i>	
	<i>Abrieb und Reibung</i>	
<u>Physikalische Wechselwirkung mit Kontaktmedien</u>		Permeabilität, Diffusion  Quellung
<u>Chemische Materialveränderung durch Umwelteinflüsse</u>		Einfluss von Wärme und Sauerstoff Einfluss von UV-Licht Einfluss von Ozon Künstliche und natürliche Bewitterung
<u>Prüfung der elektrischen Eigenschaften</u>		Durchgangswiderstand Oberflächenwiderstand Durchschlagfestigkeit
<u>Sonstige Prüfungen</u>		Prüfung des Brennverhaltens Prüfung von Kontaktverfärbung, Spannungskorrosion, Weichmacherwanderung Anwenderspezifische Prüfung
<u>Funktionalität</u>		Simulationstests an Fertigprodukten Eignungstests an Fertigprodukten
<u>Chemisch-analytische Prüfung</u>		Charakterisierung und Identifizierung des Kautschuks und seiner Bestandteile mittels nasschemischer und instrumenteller Analytik

Für die meisten Prüfungen müssen genau definierte Prüfkörper hergestellt werden, was ebenfalls in Normen geregelt ist. Die Prüfungen der Härte, des Weiterreißwiderstandes und der Zugversuch werden kurz vorgestellt.

### Härte

Härte bezeichnet den Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines harten Gegenstands unter definierter Kraft entgegensetzt. Sie steht mit dem Elastizitätsmodul in einem näherungsweise ableitbaren Zusammenhang. Der eindringende Körper kann verschiedene Formen aufweisen (Kegel, Kegelstumpf, oder Kugel). Es gibt unterschiedliche Härtewerte (Shore A, IRHD), die von den Prüfparametern abhängen. Bei einer Härteprüfung nach Shore A (siehe Abbildung 6) wird ein Kegelstumpf mit einer bestimmten Kraft in die Probe eingedrückt, wobei der Eindringkörper je nach Härte der Probe die Feder zusammendrückt.<sup>[9]</sup> Die Shore Härte wird in einer Skala von 0 bis 100 angegeben, wobei 0 ein sehr weiches und 100 ein sehr hartes Material bezeichnet.

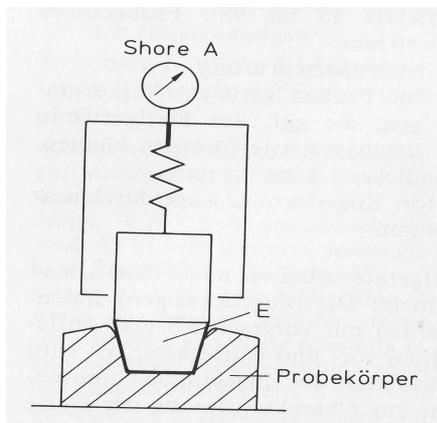


Abbildung 6: Härteprüfung nach DIN 53 505, E =Eindringkörper<sup>[9]</sup>

Nach der IRHD-Methode wird eine Kugel mit konstanter Kraft in die Probe eingedrückt.

### Zugversuch

Der Zugversuch ist eine der gängigsten Prüfungsmethoden zur Charakterisierung von Elastomeren. Der Prüfkörper wird bis zum Riss mit konstanter Dehngeschwindigkeit gedehnt, wobei eine Kraft-Längenänderungskurve aufgezeichnet wird. Aus diesen Daten können die Reißfestigkeit, die Zugfestigkeit und die Reißdehnung ermittelt werden. Ein Spannungs-Dehnungsdiagramm kann aus den Daten der Prüfung berechnet werden. Kautschuk ist im vulkanisierten Zustand kein idealer elastischer Körper und weist deswegen nach Beanspruchung von Zug oder Druck eine bleibende Verformung auf.

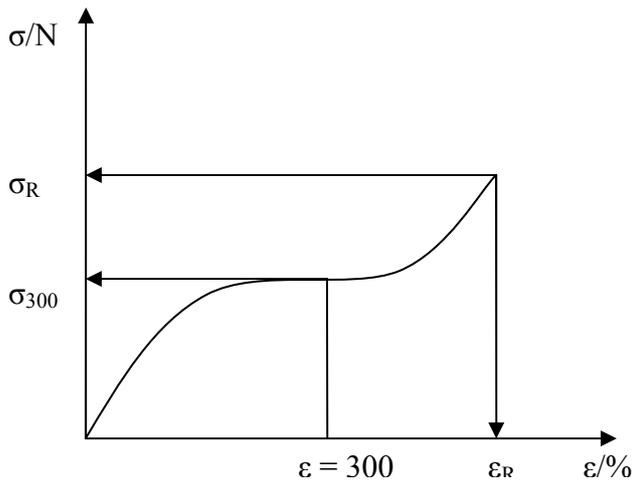


Abbildung 7: Spannungs-Dehnungsdiagramm (schematisch)<sup>[9]</sup>

In Abbildung 7 ist das Beispiel eines Spannungs-Dehnungsdiagramms eines Gummiprobekörpers schematisch angegeben.  $\sigma_{300}$  entspricht der Spannung bei 300-facher Dehnung. Reißfestigkeit ( $\sigma_R$ ) und Reißdehnung ( $\epsilon_R$ ) sind ebenfalls im Diagramm dargestellt.

Reißfestigkeit  $\sigma_R$ :

$$\sigma_R = F_R / A_0$$

Reißdehnung  $\epsilon_R$ :

$$\epsilon_R = (L_R - L_0) / L_0 * 100$$

Zugfestigkeit  $\sigma_{\max}$ :

$$\sigma_{\max} = F_{\max} / A_0$$

$\sigma_R$	Reißfestigkeit
$\sigma_{\max}$	Zugfestigkeit
$F_R$	Kraft beim Reißen der Probe
$F_{\max}$	gemessene Höchstkraft der Prüfung
$A_0$	Anfangsquerschnitt des Probekörpers
$\epsilon_R$	Reißdehnung
$L_R$	Länge der Probe beim Reißen
$L_0$	Länge der Probe vor der Prüfung

### Weiterreißwiderstand

Unter Weiterreißwiderstand versteht man den Quotienten aus der Kraft, die ein definiert angeschnittener bzw. winkelförmiger Prüfkörper dem Weiterreißen entgegensetzt und der Probendicke, wobei die angelegte Kraft senkrecht zur Schnittrichtung wirkt. Einige Beispiele für das Aussehen dieser Prüfkörper ist in Abbildung 8 angegeben.

Die Prüfung des Weiterreißwiderstandes kann dynamisch oder statisch erfolgen.

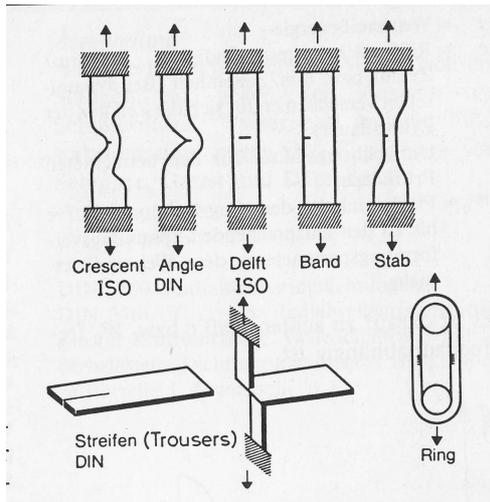


Abbildung 8: Prüfkörper für den Weiterreißversuch<sup>[9]</sup>

$$T_s = F/d$$

$T_s$	Weiterreißwiderstand
$F$	Kraft
$d$	Probendicke

### Alterung

Unter Alterung versteht man Eigenschaftsveränderungen, die bei einem Stoff bzw. Werkstoff ohne Einwirkung von Chemikalien mit der Zeit auftreten. Bei Gummi ist die Veränderung der Eigenschaften auf Einwirkung von Ozon, Sauerstoff, Feuchtigkeit, Wärme, UV-Strahlung, mechanischer Beanspruchung oder Kautschukgifte wie Kupfer und Mangan zurückzuführen<sup>[1][2][8]</sup>.

Bei Temperaturen über 100°C spricht man von Wärmealterung. Hierbei kommt es zu Nachvernetzung, Zyklisierung und Reversion. In Naturkautschuk tritt vorwiegend Reversion auf, also ein Abbau des Schwefelbrückennetzwerks, was zu einer Verringerung der Stabilität des Netzwerks führt<sup>[3]</sup>. Das führt zu einem Ansteigen der Konzentration des freien Schwefels im Naturkautschuk<sup>[10]</sup>.

## 2.4 Gummi-Messing-Haftung

Eine gute Gummi-Messing-Haftung kann nur bei der Vulkanisation mit Schwefel erhalten werden, da die gute Haftung in den sich dabei bildenden Strukturen begründet ist. Diese Strukturen bestehen aus  $Cu_xS$  und werden während der Vulkanisation an der Messingoberfläche gebildet. Zunächst sollen einige Voraussetzungen für eine optimale

Gummi-Messing-Haftung erwähnt werden, um dann auf den Mechanismus genauer einzugehen.

Nur stark ungesättigte Kautschuke, wie z. B. Naturkautschuk führen zu einer optimalen Gummi-Messing-Haftung. Auch hohe Schwefelgehalte (4 phr) und die Verwendung von bestimmten Beschleunigern, z. B. Sulfenamiden sind von Vorteil, um gute Haftungswerte zu erhalten<sup>[11][12]</sup>. Semi-Efficient Vulkanisation (Semi-EV), Efficient Vulkanisation (EV) und Vernetzung mit Hilfe von Peroxiden benötigt den Zusatz von Haftvermittlern. Sowohl die Messingzusammensetzung, als auch der Aufbau der Oberfläche der Drähte sind wichtig für die Gummi-Messing-Haftung. Die Optimale Haftung kann bei einem Kupfergehalt der Messingschicht von 65-75% erreicht werden. Die optimale Dicke der Messingschicht beträgt 0,2 - 0,3  $\mu\text{m}$ .

In Abbildung 9 ist der Aufbau der Messingoberfläche vor der Vulkanisation dargestellt. Der Draht ist mit einer passivierenden Oxidschicht bestehend aus Zink- und Kupferoxiden überzogen. Die Dicke dieser Oxidschicht ist ein wichtiger Faktor bei der Ausbildung der Bindungsschicht zwischen Messing und Gummi<sup>[13]</sup>. Eine zu dicke Oxidschicht hemmt die Sulfidierung der Drahtoberfläche<sup>[14]</sup>, während eine zu dünne Oxidschicht zu einer zu starken Bildung von  $\text{Cu}_x\text{S}$  führt, was die Haftung des Gummis am Draht schwächt, da diese dicken  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Schichten dazu neigen, sich im Ganzen vom Draht abzulösen oder zu zerbrechen.

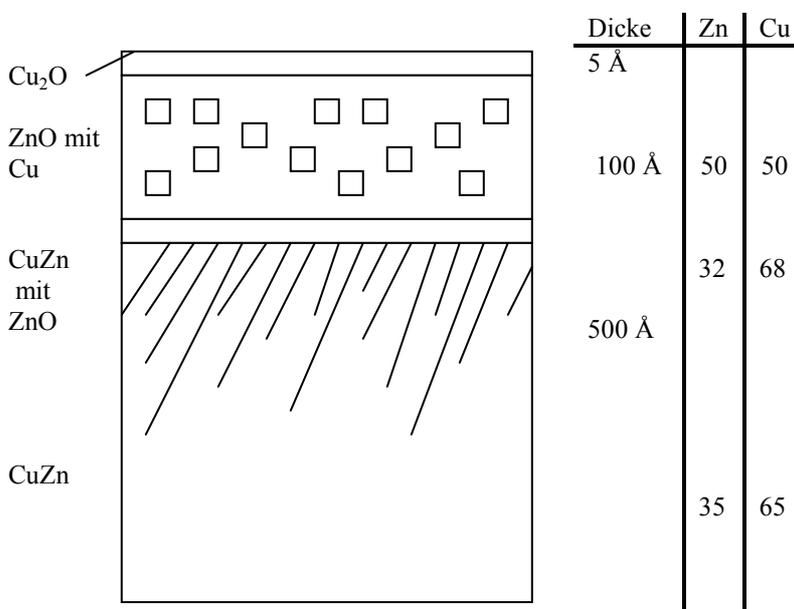


Abbildung 9: Schematische Darstellung der vermessingten Stahlcordoberfläche<sup>[15]</sup>

Um eine verbesserte Haftung zu erzielen, werden Adhäsionspromotoren wie z. B. Co-Salze oder Harze basierend auf Resorcin und Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) eingesetzt<sup>[16]</sup>. Die Co-Salze stärken zwar die Stabilität der Gummi-Messing-Haftung, verringern jedoch die

Stabilität des Gumminetzwerks. Da Messing kein hoch korrosionsbeständiges Metall ist, ist auch die Messing-Gummi-Haftung empfindlich gegen Schädigung durch eine korrosive Umgebung.

Jedoch überwiegen die Vorteile der Messing-Gummi-Bindung gegenüber den Nachteilen. Thermische Stabilität, Resistenz gegenüber dynamischer Belastung und Weiterreißwiderstand sind unter Verwendung von Naturkautschuk deutlich höher als jene Werte, die unter Verwendung von Klebstoffen auf Stahl erreicht werden können<sup>[6]</sup>.

Während der Vulkanisation werden durch Reaktion des Messings mit Schwefel aus der Gummimischung  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Ablagerungen ( $x \approx 1,8$ )<sup>[6]</sup> an der Messingoberfläche gebildet, die zu einer mechanischen Verankerung des allmählich fester werdenden Gummis mit der nunmehr rauhen Messingoberfläche führt<sup>[17]</sup> <sup>[18]</sup>. Kovalente Bindungen zwischen Messing und Gummi oder zwischen  $\text{Cu}_x\text{S}$  und Gummi sind zwar vorhanden, wie Veröffentlichungen von Beecher et al.<sup>[19]</sup> bzw. Kim et al.<sup>[20]</sup> zeigen, sie spielen jedoch bei der Stärke der Haftung zwischen Messing und Gummi wohl keine große Rolle. In Abbildung 10 ist die Haftungsschicht von Gummi und Messingschicht dargestellt. Man sieht hier, dass das anfänglich gebildete  $\text{ZnS}$  von einer Schicht  $\text{Cu}_x\text{S}$  überwachsen wurde.

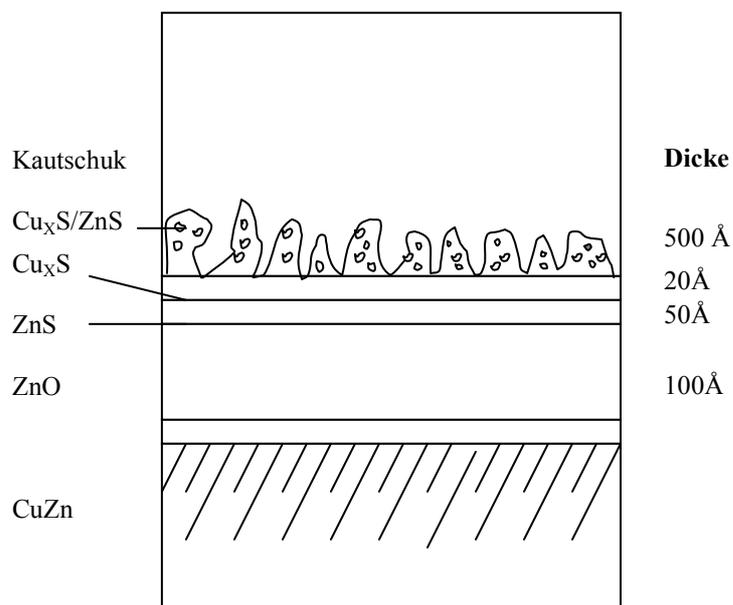


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Haftungsgrenzschicht nach der Vulkanisation<sup>[15]</sup>

Laut jüngsten Erkenntnissen von Buytaert et al.<sup>[21]</sup> wird zuerst  $\text{Cu}_x\text{S}$  an der Oberfläche gebildet, danach erst  $\text{ZnS}$ . Das stimmt mit den Erkenntnissen von Fulton et al. überein, wonach das in der Bindungsschicht gefundene  $\text{ZnS}$  vorwiegend aus dem  $\text{ZnO}$  der Gummimischung gebildet wird<sup>[22]</sup><sup>[23]</sup>. Die  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Strukturen sind physikalisch mit dem Gummi verhakt. Der Mechanismus der Sulfidierung der Drahtoberfläche, wie er von Van Ooij

vorgestellt wurde, ist ein mehrstufiger Prozess. Der Vorgang wird anhand von CBS deutlich gemacht, jedoch reagieren MBTS und DCBS ebenso.

### Stufe I: Bildung aktiver Zwischenprodukte aus dem Beschleuniger:

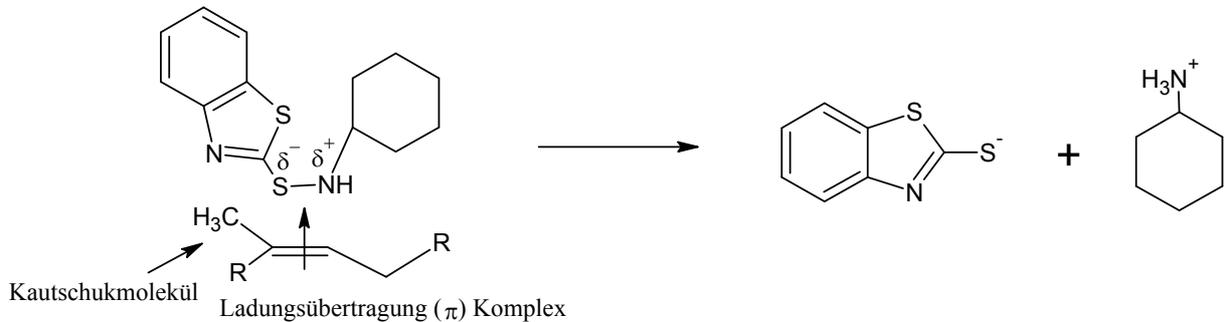


Abbildung 11: Wechselwirkung zwischen Beschleuniger und Kautschukmolekülen<sup>[6]</sup>

In Abbildung 11 ist zu sehen, wie der Beschleuniger, in diesem Fall CBS, mit den Doppelbindungen des Kautschuks bzw. des Squalens einen Charge-Transfer  $\pi$ -Komplex bildet, was zu der Bildung aktiver Zwischenprodukte führt.

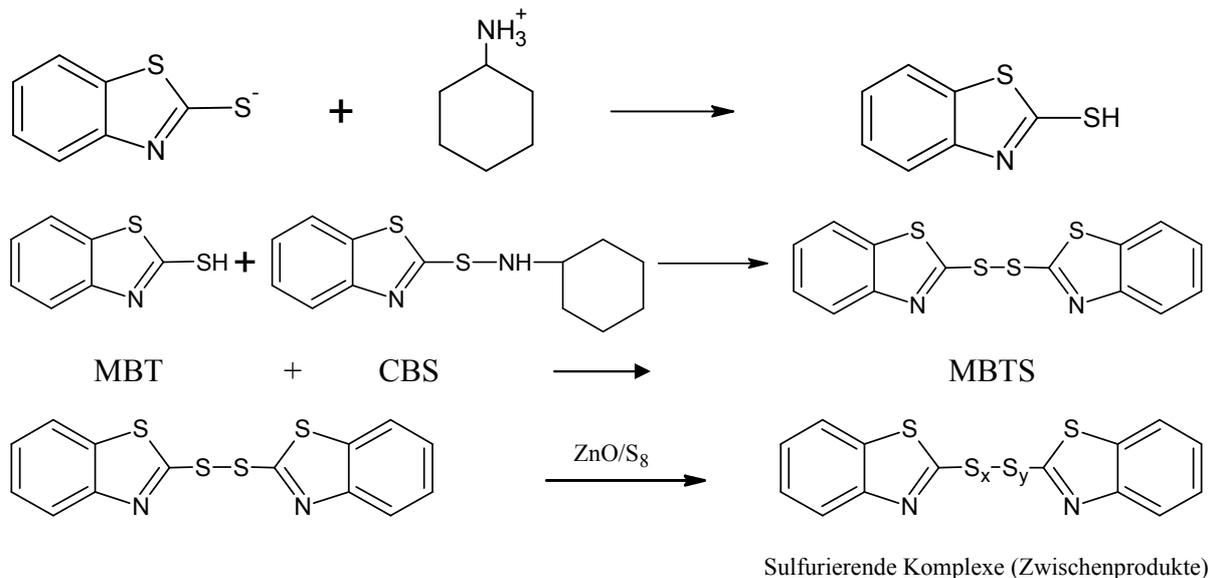


Abbildung 12: Bildung des sulfurierenden Komplexes<sup>[6]</sup>

In Abbildung 12 sind die weiteren Schritte der ersten Stufe dargestellt. Das Beschleunigerfragment von CBS reagiert weiter zu MBT, welches mit CBS zu MBTS reagiert. Schließlich komplexiert MBTS mit Zinkionen und wird persulfuriert. Dadurch entstehen sulfurierende Komplexe. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Spaltung des CBS.

**Stufe II: Adsorption von Beschleunigerfragmenten an der Metalloberfläche**

Abbildung 13 ersichtlich, wird die Metalloberfläche zunächst mit Stearinsäure aktiviert, welche die Oxidschicht teilweise ablöst.

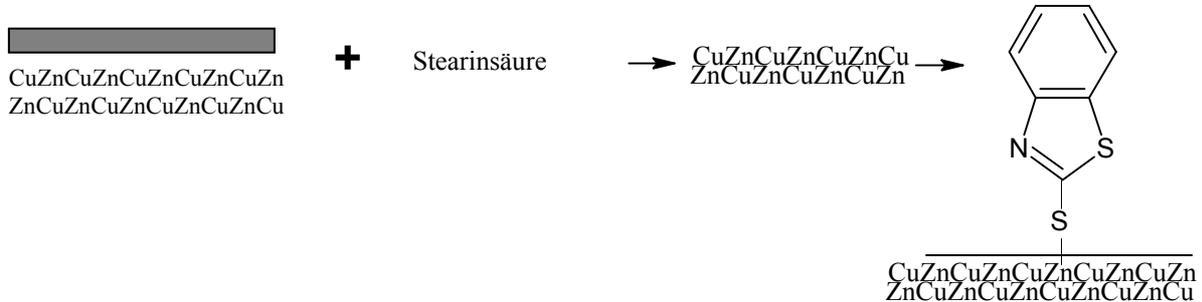


Abbildung 13: Adsorption von Beschleunigerfragmenten an der Metalloberfläche<sup>[6]</sup>

Dann wird MBTS oder MBT an der Metalloberfläche adsorbiert.

**Stufe III: Schwefelinsertion:**

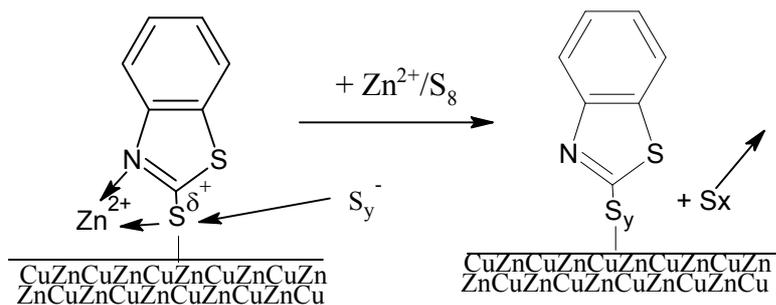


Abbildung 14: Schwefelinsertion<sup>[6]</sup>

Der adsorbierte Beschleunigerteil formt einen Komplex mit im Gummi gelösten Zinkionen. Weiters werden S<sub>8</sub>-Ringe aufgespalten und zwischen Beschleuniger und Metall insertiert (siehe Abbildung 14).

**Stufe IV: Komplexersetzung und Sulfidwachstum:**

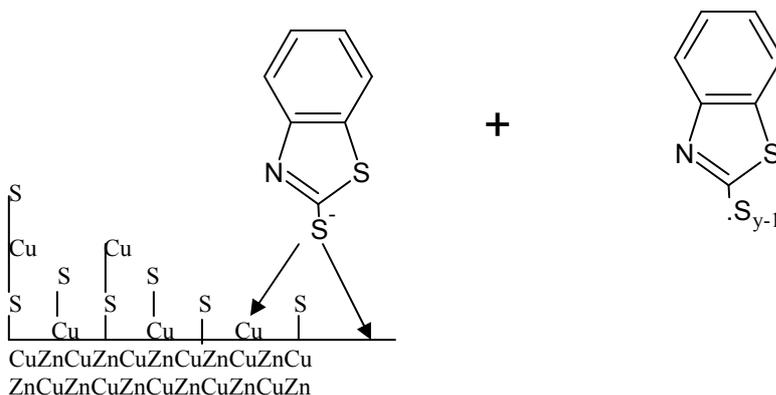


Abbildung 15: Komplexersetzung und Sulfidwachstum<sup>[6]</sup>

Bei höheren Temperaturen (ab 140°C) zersetzt sich der Me-S<sub>y</sub>-X-Komplex (Abbildung 15), und bildet Me-S und S<sub>y-1</sub>-X, ein aktives Radikal für NR-Vernetzung. X stellt das Beschleunigerfragment dar. Kupfer diffundiert zur Oberfläche und bildet dort Cu<sub>x</sub>S.

#### Stufe V: Kautschukvernetzung:

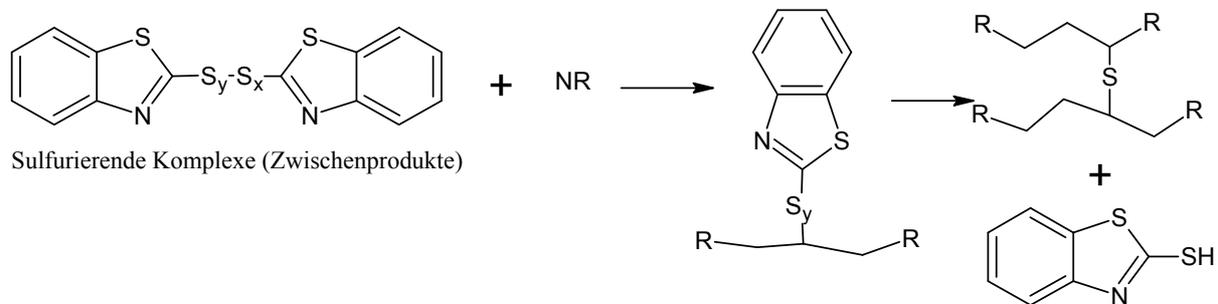


Abbildung 16: Kautschukvernetzung<sup>[6]</sup>

Dieser Prozess läuft so lange ab, bis kein frischer Beschleuniger mehr zur Drahtoberfläche gelangt<sup>[24]</sup>. Dann stoppt die Sulfidierung und die Kautschukmoleküle vernetzen sich um die Cu<sub>x</sub>S-Spitzen (Abbildung 16).

Nach der Bildung der Haftungsschicht kommt es im fertigen Produkt zu weiteren Reaktionen an der Metall-Gummi-Grenzschicht, welche unter dem Überbegriff der Alterungsreaktionen zusammengefasst werden können. So kommt es während der Wärmealterung an der Gummi-Messing-Haftschicht zu einigen Prozessen, die die Haftung schwächen können. Kupfer migriert durch kationischer Diffusion durch die ZnS und Cu<sub>x</sub>S –Schichten und verbreitert die vorhandene Cu<sub>x</sub>S-Schicht, welche schließlich bricht und dadurch die Gummi-Metall-Haftung verringert, da die Schicht sich dadurch leichter ablöst. Zn<sup>2+</sup>-Ionen diffundieren durch die Zwischenschicht, sobald die Cu<sub>x</sub>S aufhört zu wachsen und bildet an der Oberfläche ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>, was die Gummi-Messing-Haftung weiter schwächt, da die Cu<sub>x</sub>S-Schicht dadurch weiter beschädigt wird und somit deren Bindung zum Gummi verringert<sup>[6]</sup>. Die Wanderung des Zinks an die Oberfläche führt dazu, dass das Messing an Zink verarmt und eine poröse Masse von Kupfer mit schlechten mechanischen Eigenschaften hinterlässt<sup>[15]</sup>.

## 2.5 Methoden zur Freilegung der Gummi-Messing-Haftungsschicht

Um eine genaue Untersuchung der Haftungsschicht durchführen zu können, muss die Schicht den Analysemethoden zugänglich gemacht werden. Es können grob zwei Zugangsweisen unterschieden werden: Die Ablösung der Gummischicht nach der Vulkanisation und die Verwendung von flüssigen Modellschichten.

Für das Ablösen der Gummischicht haben sich drei Methoden durchgesetzt.

- Der Gummi wird in flüssigen Stickstoff getaucht und entweder vorsichtig von der Metalloberfläche gebrochen oder ruckartig von der Messingoberfläche abgezogen<sup>[25][26]</sup>. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass feine gebildete Strukturen der Messingoberfläche mit dem Gummi mit heruntergebrochen werden können. Ein Vorteil ist die schnelle, unkomplizierte Durchführung und die Möglichkeit unter üblichen Bedingungen vulkanisierte Gummi-Messing-Haftschichten zu erhalten.
- Der Gummi wird über längere Zeit (oft mehrere Wochen) in einem geeigneten Lösungsmittel gequollen und danach vorsichtig abgewischt<sup>[27][28]</sup>. Der Nachteil ist neben der möglichen Veränderung der Messingoberfläche durch die mechanische Beanspruchung des Abwischens, auch der hohe Zeitaufwand. Auch hier liegt der Vorteil in der einfachen Umsetzung und der Realitätsnähe der Vulkanisation.
- Zwischen Gummi und Messingoberfläche wird vor der Vulkanisation ein Filterpapier angebracht. Die Strukturen der Gummi-Messing-Haftung wachsen durch die Poren des Filterpapiers und der Gummi kann trotzdem nach der Vulkanisation leicht abgelöst werden. Der Nachteil besteht darin, dass leicht Fasern des Filterpapiers auf der Messingoberfläche verbleiben und die Analyseergebnisse verfälschen<sup>[29]</sup>. Weitere Nachteile sind, dass das Filterpapier als Diffusionsbarriere wirken, oder selbst an der Reaktion teilnehmen könnte.

Die Vulkanisation in einer Modellschicht wie Squalen oder Paraffinöl, hat den Vorteil der einfachen Reaktionsführung. Die Experimente können in einem Rundkolben oder ähnlichem durchgeführt werden, und es entsteht keine Gummischicht am Draht, die erst entfernt werden muss. Jedoch müssen die Ergebnisse dieser Versuche durch Ausziehtests mit Haftungsdaten in Verbindung gebracht werden, da durch diese Versuche allein keine Aussage über die Stärke der Gummi-Messing-Haftung gemacht werden kann. Weiters kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass sich in der herkömmlichen Vulkanisation die gleichen Strukturen auf der Drahtoberfläche wie im Squalenversuch bilden<sup>[30]</sup>.

Das kommt einerseits von der höheren Beweglichkeit der Squalenmoleküle im Vergleich zu den Kautschukmolekülen und andererseits von der Tatsache, dass die Vulkanisation mit Naturkautschuk oft unter hohem Druck verläuft, wohingegen die Squalenversuche ohne erhöhten Druck ablaufen. Weiters verändert Naturkautschuk während der Reaktion seinen Zustand von fließfähig zu fest, Squalen bleibt flüssig. Dadurch kommt es zu einem geänderten Zustrom an Reaktionspartnern.

In einer weiteren Methode wird eine dünne Messingschicht auf Glas oder Polycarbonat aufgebracht und mit Gummi vulkanisiert. Aufgrund der schlechten Haftung im Vergleich zur Gummi-Messing-Haftung kann danach das Glas bzw. Polycarbonat leicht abgelöst werden. Diese Methode bietet den Zugang zu einer unzerstörten Gummi-Messing-Grenzschicht, jedoch muss beachtet werden, dass die aufgebrachte Messingschicht nicht exakt der Oberfläche der zur Verstärkung von Gummiprodukten verwendeten Drähte entspricht. Die Messingbeschichtung auf Stahl weist durch den Herstellungsprozess bedingte Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenstruktur auf und besitzt eine Oxidschicht, die bei der Bindung eine Rolle spielt<sup>[31]</sup>.

### 3 Experimenteller Teil

Um die Auswirkungen der verschiedenen Beschleuniger auf die Reaktion der Gummimischung mit der Messingschicht ermitteln zu können, wurden Modelversuche in Squalen durchgeführt<sup>[30]</sup>

Da jedoch nicht alle Aspekte, die die Haftung betreffen, mit Squalenversuchen untersucht werden können, wurden analoge Gummimischungen hergestellt, an welchen die Ausziehkräfte und die physikalischen Eigenschaften untersucht wurden.

#### 3.1 Verwendete Materialien

Es wurden drei Sorten von Drähten untersucht: hier bezeichnet als Spule 3, Spule 6 und Spule 7. Diese Drähte wurden von der Firma Semperit Technische Produkte zu Verfügung gestellt. Schwefel, Stearinsäure, Manobond CS (Cobaltstearat), Gravex (naphthenisches Öl), MBTS (Dibenzothiazyl-disulfid), CBS (N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid), und DCBS (N,N-Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid) wurden ebenfalls von Semperit Technische Produkte zur Verfügung gestellt.

Weitere verwendete Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich Co. bezogen.

#### 3.2 Instrumente

Die Lichtmikroskopaufnahmen wurden mit einem Lichtmikroskop vom Typ Olympus BX60 und einer Kamera vom Typ Olympus E-520 angefertigt.

Die Fokusvariationsaufnahmen erfolgten mittels eines Fokusvariationsmikroskops des Typs Infinite Focus von Alicona Imaging GmbH. Pro Draht wurden drei Aufnahmen angefertigt.

Die Gelpermeationschromatographie wurde mit THF als Laufmittel durchgeführt. Die Auswertung erfolgte gegen eine Eichkurve mit eng verteilten Polystyrolstandards von der Firma PSS. Die Molmassen der Standards lagen zwischen 17800 und 374g/mol.

Pumpe: L6000A von Merck- Hitachi, Fördervolumen: 1 ml/min, Entgaser: ERC 3315a

Vorsäule von PSS ( Polymer Standards Service) Partikelgröße: 5µm, 8x 50 mm

Trennsäulen von PSS, SDV Partikelgröße: 5µm, 8x 300 mm, Porendurchmesser: 500 Å, 100 Å, 50 Å

Detektor: Differential Refractometer/ Viscosimeter von Viscotek

Die Vulkanisation der Naturkautschukmischungen erfolgte an einer Vulkanisationspresse von Bucks Maschinenbau, GmbH, Typ KV141,4. In fünf Takten wurde der Druck schrittweise auf 320 bar erhöht.

Die SEM-EDX-Analyse wurde mit einem Tescan Vega 3 Rasterelektronenmikroskop versehen mit einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer (Oxford Instruments, INCAx-act) durchgeführt. Die Elektronenenergie für die Analysen wurde auf 20 keV festgesetzt. Beginnend mit Bor können alle Elemente detektiert werden. Kupfer wurde als interner Standard verwendet und alle Elemente wurden proportional dazu normalisiert.

Die Ausziehtests wurden mit einer Zwick/Roell Z2.5 Universal Prüfmaschine durchgeführt. T-Testproben wurden verwendet um die Haftung zu ermitteln. Die Drähte wurden mit einer konstanten Geschwindigkeit von 100 mm/min ausgezogen, wobei eine Vorkraft von 50 N angelegt wurde. Die Bedeckung mit Gummi wurde durch Zuordnung zu Werten von 0 bis 3 bewertet (0 = 0%, 1 = 1-49%, 2 = 50-99%, 3 = 100% Bedeckung mit Gummi). Aus sieben ausgezogenen Drähten wurde der Mittelwert errechnet. Die Ausziehtests wurden von Fr. Hajasne von Semperit Technische Produkte GmbH. durchgeführt.

### 3.3 Squalenversuche

Der Großteil der Versuche wurde mit Squalen (Abbildung 17) durchgeführt. Diese Modellschubstanz für Naturkautschuk ist ein Triterpen und ein flüssiges Latex-Oligomer.

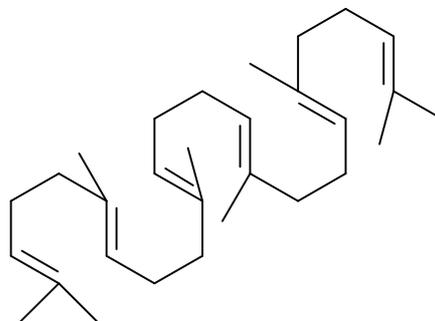


Abbildung 17: Squalen, (2,6,10,15,19,23-Hexamethyl-2,6,10,14,18,22-tetracosahexaen)

Es wurden auch Versuche mit Squalan (Abbildung 18), dem gesättigten Äquivalent von Squalen durchgeführt.

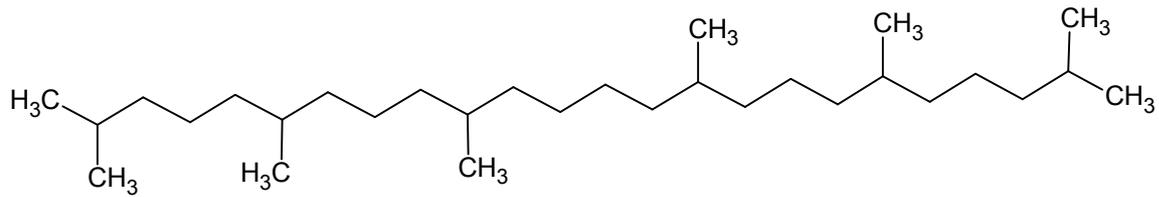


Abbildung 18: Squalan, (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan)

### 3.3.1 Vulkanisation

Die Reaktionsdurchführung lehnt sich an eine Veröffentlichung von Hamed et al.<sup>[30]</sup> an. Die allgemeine Zusammensetzung der Reaktionsmischungen ist in Tabelle 3 aufgelistet. Einige Versuche wurden zum Vergleich auch in Squalan durchgeführt.

Tabelle 3: Allgemeine Zusammensetzung der Squalanversuche

Substanz	phr
Squalen/ <i>Squalan</i>	100
Naphthenisches Öl (Gravex)	6
ZnO	7
Stearinsäure	2
Manobond CS (Cobaltstearat)	1
Schwefel	6,25
Beschleuniger	Variabel
Cyclohexylamin (optional)	0,2
Dicyclohexylamin (optional)	0,366

Tabelle 4: Konzentrationen der Beschleunigervariation

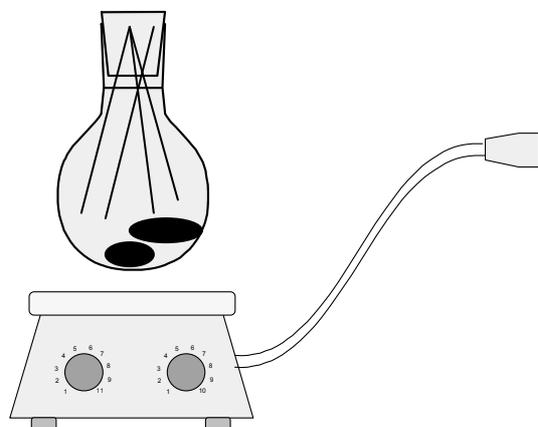
Be- schleuniger	c [pHr]	c [mmol/l]	Reaktions- medium	Amin	c [pHr]	c [mmol/l]
DCBS	0,35	8,7	Squalen	-	-	-
DCBS	0,7	17,4	Squalen	-	-	-
<i>DCBS</i>	<i>0,7</i>	<i>17,4</i>	<i>Squalan</i>	-	-	-
DCBS	1,4	34,6	Squalen	-	-	-
CBS	0,267	8,7	Squalen	-	-	-
CBS	0,534	17,4	Squalen	-	-	-
<i>CBS</i>	<i>0,534</i>	<i>17,4</i>	<i>Squalan</i>	-	-	-
CBS	1,064	34,6	Squalen	-	-	-
CBS + TMTD	0,267 + 0,122	4,4 + 8,7	Squalen	-	-	-
MBTS	0,168	4,4	Squalen	-	-	-
MBTS	0,336	8,7	Squalen	-	-	-
<i>MBTS</i>	<i>0,336</i>	<i>8,7</i>	<i>Squalan</i>	-	-	-
MBTS	0,336	8,7	Squalen	Cyclohexylamin	0,2	17,4
MBTS	0,336	8,7	Squalen	Dicyclohexylamin	0,366	17,4
<i>MBTS</i>	<i>0,336</i>	<i>8,7</i>	<i>Squalan</i>	<i>Cyclohexylamin</i>	<i>0,2</i>	<i>17,4</i>
<i>MBTS</i>	<i>0,336</i>	<i>8,7</i>	<i>Squalan</i>	<i>Dicyclohexylamin</i>	<i>0,366</i>	<i>17,4</i>
MBTS	0,672	17,4	Squalen	-	-	-
TMTD	0,122	4,4	Squalen	-	-	-
TMTD	0,243	8,7	Squalen	-	-	-
<i>TMTD</i>	<i>0,243</i>	<i>8,7</i>	<i>Squalan</i>	-	-	-
TMTD	0,486	17,4	Squalen	-	-	-
Ohne Beschleuniger			Squalen	-	-	-
<i>Ohne Beschleuniger</i>	-		<i>Squalan</i>	-	-	-
<i>Ohne Beschleuniger</i>	-		<i>Squalan</i>	<i>Cyclohexylamin</i>	<i>0,2</i>	<i>17,4</i>
Ohne Beschleuniger			Squalen	Cyclohexylamin	0,366	17,4

Die verwendeten Beschleunigervariationen sind in Tabelle 4 angegeben.

Die Konzentrationen von 0,35 phr, 0,7 phr und 1,4 phr DCBS wurden auf die aktiven Beschleunigerteile der anderen Beschleuniger umgerechnet.

Die Reaktionen wurden entweder in einem 100 ml Spitzkolben mit eckigem Rührknochen, oder in einem 100 ml Reagenzglas mit zwei Rührknochen durchgeführt. Die ungewöhnlichen Rührfische sollten eine turbulente Rührung gewährleisten, um die Verfälschung der Ergebnisse durch Effekte der Anströmung zu mindern

Die messingbeschichteten Stahldrähte wurden auf die gewünschte Länge zugeschnitten, mit einem fusselfreiem Tuch (Kim Wipe) und Toluol abgewischt und auf einem Kork- bzw. PE-Stopfen befestigt. Der schematische Aufbau der Versuchsanordnung ist in Abbildung 19 dargestellt.



**Abbildung 19: Schematische Darstellung der Squalenversuchsapparatur**

Danach wurden 100 phr Squalen bzw. Squalan und 6 phr Gravex in den Spitzkolben bzw. das Reagenzglas eingewogen und unter Rührung auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der 160°C wurden zunächst 7 phr ZnO, 2 phr Stearinsäure und 1 phr Manobond CS (Cobaltstearat) zugegeben und die Rührung turbulent eingestellt. Danach wurde der verwendete Beschleuniger und bei Bedarf Cyclohexylamin bzw. Dicyclohexylamin zugegeben. Als letztes wurden 6,25 phr Schwefel der Mischung zugegeben und die Drähte in die Lösung getaucht.

Nach 20 Minuten bei 160°C wurden die Drähte nacheinander in drei Toluolbäder gestellt um die anhaftenden Squalenreste zu entfernen. Die Drähte wurden zwischen den weiteren Untersuchungen unter Argon gelagert. Mit einer Pasteurpipette bzw. einem Spatel wurde für weitere Untersuchungen eine Probe der Reaktionslösung genommen.

### 3.3.2 Alterung

Die Alterung der Drähte im Squalenversuch geschah durch Erhitzen der für die Reaktion verwendeten Squalenlösung auf 150°C und Eintauchen der behandelten Drähte für vier

Stunden. Es wurde eine sehr geringe Rührung eingestellt um lokale Überhitzungen der Lösung zu vermeiden, aber andererseits die statische Situation im Naturkautschukblock möglichst genau nachzustellen. Nach den vier Stunden wurden die Drähte nach Drahtsorte in drei Toluolbäder gestellt und danach in Vials überführt.

### 3.4 Versuche mit Naturkautschuk

Die Versuche mit Naturkautschuk wurden durchgeführt um die Ergebnisse der Squalenversuche mit tatsächlichen Werten der Messing-Gummi-Haftung in Korrelation bringen zu können. Es wurden zu den Squalenversuchen analoge Mischungen hergestellt. Zusätzlich wurde eine Reihe mit Ruß hergestellt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit tatsächlichen Gummiprodukten zu erhalten. Die verwendeten Gummimischungen wurden von Mitarbeitern der Firma Semperit Technische Produkte GmbH hergestellt.

Für die Ausziehversuche wurde ausschließlich Draht der Spule Sp7 verwendet.

**Tabelle 5: Zusammensetzung der Kautschukmischungen in phr**

Naturkautschuk	Gravex	ZnO	Stearinsäure	Manobond CS	S	Ruß	DCBS	CBS	MBTS	TMTD
100	6	7	2	1	6,25	-	0,35	-	-	-
100	6	7	2	1	6,25	-	0,7	-	-	-
100	6	7	2	1	6,25	-	1,4	-	-	-
100	6	7	2	1	6,25	-	-	0,267	-	-
100	6	7	2	1	6,25	-	-	0,534	-	-
100	6	7	2	1	6,25	-	-	1,064	-	-
100	6	7	2	1	6,25	-	-	-	0,168	-
100	6	7	2	1	6,25	-	-	-	0,336	-
100	6	7	2	1	6,25	-	-	-	0,672	-
100	6	7	2	1	6,25	-	-	-	-	0,122
100	6	7	2	1	6,25	-	-	-	-	0,243
100	6	7	2	1	6,25	-	-	-	-	0,486
100	6	7	2	1	6,25	50	0,35	-	-	-
100	6	7	2	1	6,25	50	0,7	-	-	-
100	6	7	2	1	6,25	50	1,4	-	-	-
100	6	7	2	1	6,25	50	-	0,267	-	-
100	6	7	2	1	6,25	50	-	0,534	-	-
100	6	7	2	1	6,25	50	-	1,064	-	-
100	6	7	2	1	6,25	50	-	-	0,168	-
100	6	7	2	1	6,25	50	-	-	0,336	-
100	6	7	2	1	6,25	50	-	-	0,672	-
100	6	7	2	1	6,25	50	-	-	-	0,122
100	6	7	2	1	6,25	50	-	-	-	0,243
100	6	7	2	1	6,25	50	-	-	-	0,486

Nach einer von der Firma Semperit technische Produkte GmbH entwickelten Vorschrift (ähnlich zu ASTM D 1871) wurden die Compounds zunächst am Walzwerk auf eine Dicke von ca. 0,75 mm gebracht und um Kontaminationen des Gummis zu vermeiden mit zwei Folien abgedeckt. Aus diesen wurden nach einer Ruhepause von mindestens einer Stunde zwei Streifen von ca. einem Zentimeter Dicke mit einem Stanzeisen ausgestanzt, wobei die Folie mitgestanzt wurde.

15 Drähte der Spule 7 wurden auf  $20 \text{ cm} \pm 5 \text{ cm}$  abgeschnitten und in die Vulkanisationsform eingebracht. Die zwei ausgestanzten Streifen der unterschiedlichen Mischungen wurden von der Folie befreit, mit der glatten Seite zum Draht auf beiden Seiten der Drähte platziert und mit Folie abgedeckt.

Die Form wurde in der Presse platziert und 20 Minuten bei  $160^\circ\text{C}$  und 320 bar vulkanisiert. Danach wurde die Form aus der Presse genommen und der Testblock wurde entformt.

Nach mindestens 24 Stunden wurde die Ausziehkraft gemessen. Die Hälfte der Testblöcke wurde vier Stunden bei  $150^\circ\text{C}$  in der Wärme gealtert.

Die Messung der Ausziehkraft erfolgte nach einer von der Firma Semperit Technische Produkte GmbH entwickelten internen Norm und wurde ebenso wie die Alterung von Mitarbeitern der Firma Semperit Technische Produkte GmbH durchgeführt.

### **3.5 Analytische Methoden**

Um der Wirkungsweise der Beschleuniger in Bezug auf die Gummi-Messing Haftung auf die Spur zu kommen, wurden verschiedene analytische Methoden verwendet.

#### **3.5.1 Lichtmikroskop**

Die Drähte der Squalenversuche wurden nach der Reaktion unter konstantem Winkel von  $90^\circ$  im Lichtmikroskop betrachtet und fotografiert. Im Verlauf der immer stärkeren Sulfidierung der Drahtoberfläche kommt es zu einer deutlichen Farbänderung, weswegen die Farbe zur Einschätzung des Grades der Sulfidierung der Drahtoberfläche herangezogen werden kann. Durch konstante Beleuchtung der Proben sind die Farbintensitäten miteinander vergleichbar.

#### **3.5.2 Fokusvariationsmikroskopie**

Das Infinite Focus Mikroskop der Alicona Imaging GmbH erlaubt es nicht nur vergrößerte Aufnahmen der Drähte zu erhalten, sondern ist auch eine Möglichkeit die Topographie der

Oberfläche darzustellen. Die Software nutzt die geringe Tiefenschärfe eines Lichtmikroskops, um sie in Höheninformationen umzuwandeln. So erhält man eine dreidimensionale Abbildung der Drahtoberfläche. Jedoch ist durch die notwendige Anpassung der Lichtintensität die erhaltene Farbinformation leicht verfälscht. Es besteht darüber hinaus die Möglichkeit, die Grundform der jeweiligen Probe (in diesem Fall eine Zylinderform) abzuziehen, um die Oberflächenstrukturen deutlicher sichtbar zu machen. Um die Oberflächenunterschiede deutlicher zu machen, wurden die Bilder jeweils vierfach, bzw. im Falle der formreduzierten Bilder, zehnfach in z-Richtung gestreckt.

### **3.5.3 Gelpermeationschromatographie**

Die Rückstände der Squalenversuche wurden mittels Gelpermeationschromatographie vermessen. Dafür wurden die Proben aufgeschüttelt und mit einer Pasteurpipette aufgenommen. Im Falle der Probe von DCBS in Squalan wurde eine in etwa äquivalente Menge mit dem Spatel aufgenommen, da der Rückstand fest war.

Den Rückständen wurden zwei Pasteurpipettenfüllungen Tetrahydrofuran zugegeben. Die Mischung wurde mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter (Chromafil® Xtra, PVDF-45/25, 0,45 µm) in ein Vial gepresst, um feste Rückstände zu entfernen. Die Proben wurden einige Tage zum Abdampfen in den Abzug gestellt. Es wurden 5-10 mg des Rückstandes mittels GPC vermessen.

### **3.5.4 SEM-EDX**

Einige ausgewählte Drähte wurden auch mit SEM-EDX vermessen. Die Vermessung erfolgte so schnell wie möglich nach der Herstellung der Probe. Von jedem Draht wurden drei Stellen ausgewählt, von welchen SEM-Aufnahmen gemacht wurden. Die mittlere Konzentration von ausgewählten Elementen in diesen Bereichen wurde mittels EDX ermittelt.

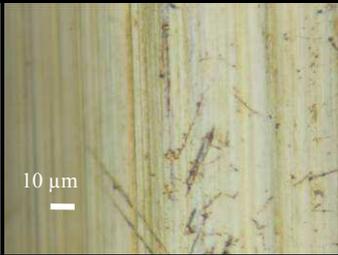
### **3.5.5 Ausziehversuche**

Die überstehenden Drähte aus den Naturkautschukblöcken wurden auf einer Seite entfernt, danach wurden die Versuchsblöcke mit den einvulkanisierten Drähten in die Probenhalterung eingespannt. Die Ausziehungskraft wurde gemessen und die Bedeckung der Drähte mit Gummi bewertet.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In folgendem Abschnitt wird versucht, die Ergebnisse der verschiedenen Analysemethoden in Korrelation zu bringen, um die Auswirkungen der verschiedenen Beschleuniger auf die Drahtoberfläche zu ermitteln. Die Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte und die Zusammensetzung der Messingschicht ist in Tabelle 6 angegeben.

**Tabelle 6: Aussehen der Drähte im Lichtmikroskop und Kupfergehalt und Masse der Messingschicht**

	Sp3	Sp6	Sp7
			
Kupfergehalt [%]	67,4	69,1	67,5
Masse der Messingschicht [g/kg <sub>Draht</sub> ]	3,95	4,8	4

Sp6 weist ein ebenmäßigeres Aussehen, einen höheren Kupfergehalt und eine dickere Messingschicht auf, als die anderen beiden Drähte, die sich in der Zusammensetzung und im Aussehen stärker ähneln. Die im Lichtmikroskop erkennbaren Streifen sind Zugrillen, die durch den Produktionsprozess der Drähte entstehen.

### 4.1 Squalenversuche

Die Vulkanisierung in der Modellsubstanz Squalen an Stelle von Naturkautschuk ist ein wichtiges Instrument zur Untersuchung der Sulfidierungsreaktion an messingbeschichteten Stahldrähten. Durch die flüssige Form von Squalen kann die Vulkanisation ohne großen Aufwand in einem Kolben durchgeführt werden. Außerdem muss der Kautschuk vor der Untersuchung des Drahtes nicht erst entfernt werden und die Gefahr der Beschädigung der bei

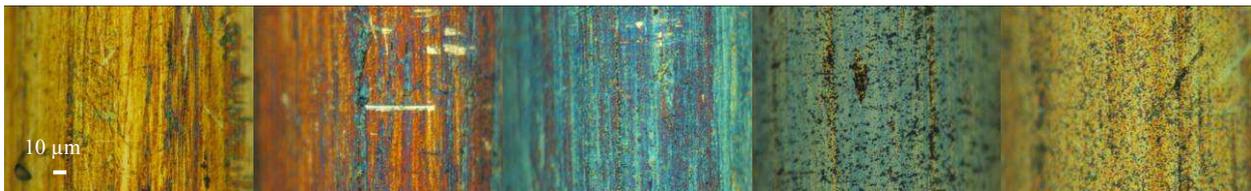
der Vulkanisation gebildeten Strukturen durch mechanisches oder chemisches Ablösen des Kautschuks ist nicht gegeben.

Einige Versuche wurden auch in Squalan, der gesättigten Form von Squalen, durchgeführt. Das hatte den Zweck, die Rolle der Doppelbindung am Aufbau der Gummi-Messing-Haftungsschicht zu untersuchen. Die Doppelbindungen in Naturkautschuk sowie in Squalen aktivieren den Zerfall der Beschleuniger, was laut Mechanismus den ersten Schritt zur Sulfidierung der Messingoberfläche darstellt<sup>[6]</sup>.

## 4.2 Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen

Als Referenz der verschiedenen Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop wurde der Verlauf der Sulfidierung an einem stark reagierten Draht hergenommen. Ein Zusammenhang zwischen der Farbe des Drahtes nach der Reaktion und dem Grad der Sulfidierung wurde schon von Buytaert et al.<sup>[32]</sup> bzw. Hamed et al.<sup>[33]</sup> berichtet.

Die unterschiedlichen Sulfidierungsstadien auf einem Draht entstanden durch die turbulente Rührung während der Reaktion. Dies führte zu einer nicht gleichbleibenden Bedeckung der Drähte mit der Reaktionslösung im Bereich der Eintauchstelle, woraus unterschiedliche effektive Reaktionszeiten resultieren und somit verschiedene Grade der Sulfidierung. Dieser Effekt wurde auch schon von DI Elisabeth Ziegler anhand verschiedener Versuche erkannt und mittels SEM-EDX bestätigt.



**Abbildung 20: Lichtmikroskopaufnahmen des Sulfidierungsverlaufs am Beispiel von EH37 (0,7 phr DCBS) Sp3**

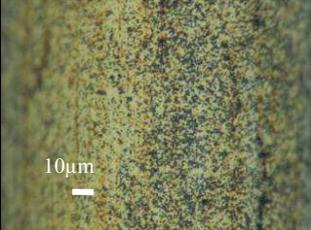
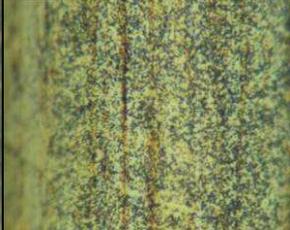
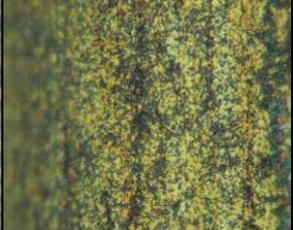
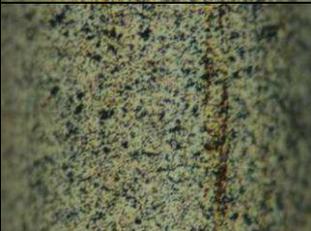
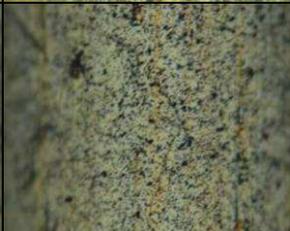
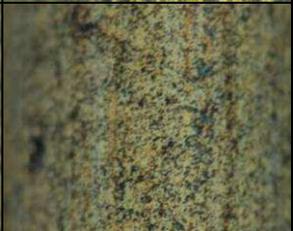
Wie aus Abbildung 20 ersichtlich, verläuft die Reaktion in dieser Reihenfolge von schwacher (links) zu starker (rechts) Sulfidierung:

- orange gestreift
- rot mit blauen Streifen
- blau mit roten Streifen
- hellblau mit schwarzen Punkten
- gelb mit schwarzen Punkten

#### 4.2.1 Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Versuchen mit verschiedenen Beschleunigerkonzentrationen

Die jeweils drei Beschleunigerkonzentrationen, die dem aktiven Beschleunigerteil von 0,35 phr, 0,7 phr und 1,4 phr DCBS entsprechen, werden hier miteinander verglichen. Weiters werden die Versuche mit den Aminen und auch jene ohne Beschleuniger betrachtet. Die Versuche mit den Aminen wurden durchgeführt, da laut Mechanismus aus DCBS sowie aus CBS in weiterer Folge MBTS und Dicyclohexylamin bzw. Cyclohexylamin gebildet wird<sup>[6]</sup>. Deshalb sollte die Zugabe des jeweiligen Amins zu MBTS die Ergebnisse soweit verändern, dass sie eher DCBS bzw. CBS gleichen. In Tabelle 7 bis Tabelle 11 werden die Bilder der Lichtmikroskopaufnahmen dargestellt.

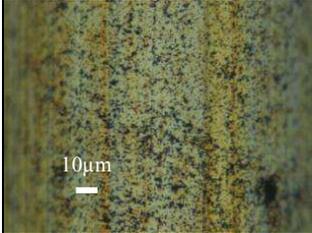
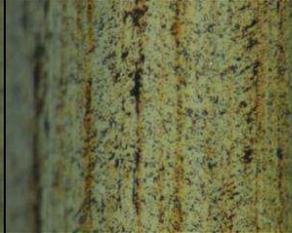
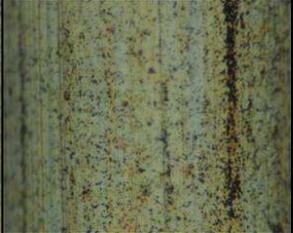
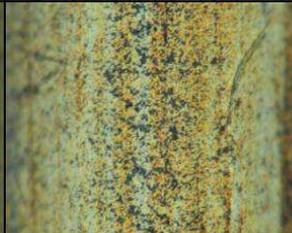
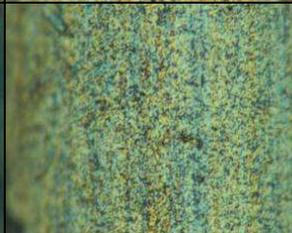
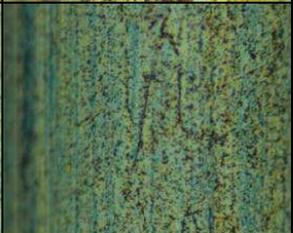
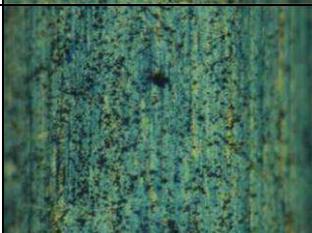
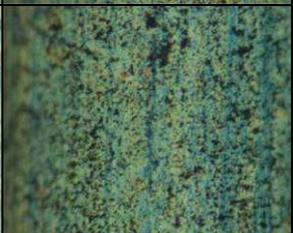
**Tabelle 7: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen ohne Beschleuniger und ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin**

Nr.	Be- schleuniger	phr	Sp3	Sp6	Sp7
EH 25	Ohne Be- schleuniger	-			
EH 53	Ohne Be- schleuniger + CyNH <sub>2</sub>	0,2			

Wie in Tabelle 7 ersichtlich, gibt es sowohl bei der Reaktion ohne Beschleuniger als auch bei jener ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin zwischen den drei Drahtsorten Sp3, Sp6 und Sp7 keinen deutlichen Unterschied. Die Drähte aus dem Versuch ohne Beschleuniger sind gelb mit schwarzen Flecken, die Drähte aus den Versuchen ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin sind bläulich-gelb mit schwarzen Flecken. Die Sulfidierung ist laut Farbschema im Versuch ohne Beschleuniger ein wenig stärker als ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin. Das lässt sich dadurch erklären, dass die Reaktion der Vulkanisation in Konkurrenz zu der Sulfidierung der Drahtoberfläche steht und somit eine langsamere Vulkanisation zu einer stärkeren Sulfidierung führt. Ein weiterer Grund ist wahrscheinlich die Erhöhung der Viskosität des Squalens mit steigender Vernetzung und somit die schlechtere

Versorgung der Drahtoberfläche mit Reaktionspartnern, wodurch Reaktionslösungen mit einer geringeren Vernetzung eine höhere Sulfidierung aufweisen. Außerdem muss es zumindest in Squalen auch einen anderen Mechanismus der Sulfidierung der Drahtoberfläche geben als nur über den Beschleuniger, da sonst in einem System ohne Beschleuniger keine Sulfidierung der Drahtoberfläche vorhanden wäre. Das Cyclohexylamin wiederum beschleunigt als Amin die Vulkanisation<sup>[4][11]</sup>.

**Tabelle 8: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen mit DCBS und MBTS mit Dicyclohexylamin**

Nr.	Be- schleu- niger	phr	Sp3	Sp6	Sp7
EH 14	DCBS	0,35			
EH 3	DCBS	0,7			
EH 15	DCBS	1,4			
EH 56	MBTS + Cy <sub>2</sub> NH	0,336 + 0,366			

In Tabelle 8 sind die Drähte aus den Versuchen mit DCBS als Beschleuniger und der Versuch mit MBTS und Dicyclohexylamin dargestellt. Der Versuch mit MBTS und Dicyclohexylamin führt laut Mechanismus der Sulfidierung der Drahtoberfläche zu dem gleichen Ergebnis wie der Versuch mit 0,7 phr DCBS, da DCBS im Verlauf der Reaktion unter Bildung von MBTS Dicyclohexylamin abspaltet<sup>[6]</sup>.

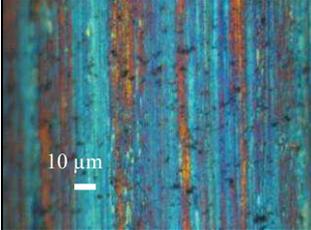
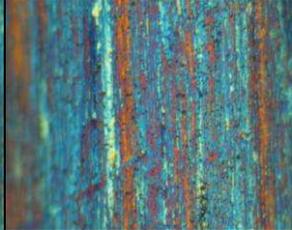
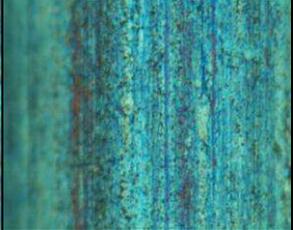
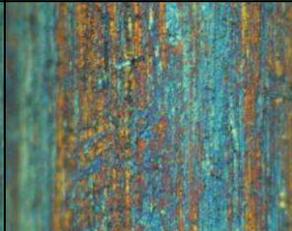
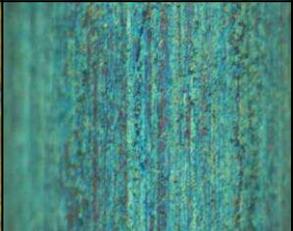
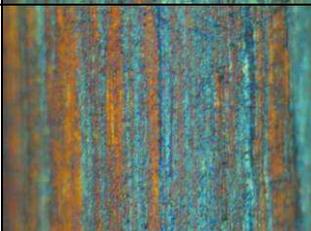
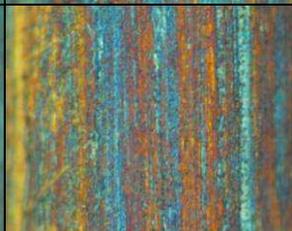
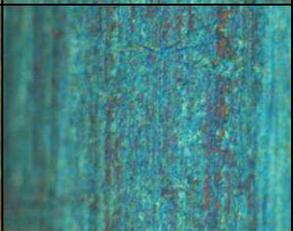
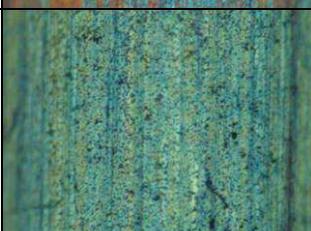
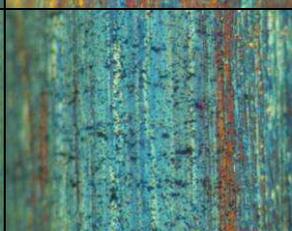
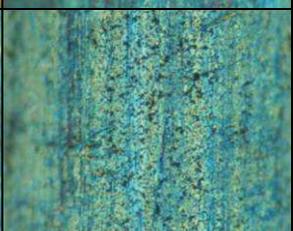
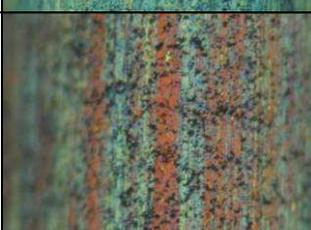
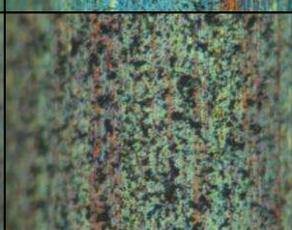
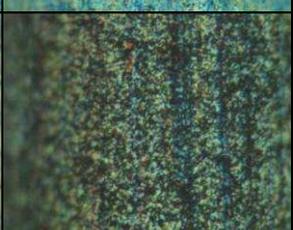
Die drei Drahtsorten zeigen jeweils die gleichen Ergebnisse. Die Drähte aus den Versuchen mit 0,35 phr bzw. 0,7 phr DCBS sind gelb mit schwarzen Flecken, die Drähte aus den Versuchen mit 1,4 phr DCBS bzw. 0,336 phr MBTS mit Dicyclohexylamin sind blau mit schwarzen Flecken. Laut Farbschema zeigt DCBS die stärkste Sulfidierung bei 0,35 phr bzw. 0,7 phr, die höhere Konzentration von 1,4 phr führt zu einer schwächeren Sulfidierung. Die Vernetzungsreaktion der Squalenmoleküle steht in Konkurrenz zu der Sulfidierung der Drahtoberfläche. Deswegen wird durch eine höhere Beschleunigerkonzentration, welche zu einer stärkeren Vernetzung führt, eine geringere Sulfidierung der Drahtoberfläche erreicht. Weiters wird durch eine stärkere Vernetzung die Viskosität der Reaktionslösung erhöht und die Diffusion der Reaktionspartner zur Drahtoberfläche behindert.

Der Versuch mit MBTS und Dicyclohexylamin führt zu einer schwächeren Sulfidierung der Drahtoberfläche als die Versuche mit DCBS. Das ist dadurch zu erklären, dass die verzögernde Wirkung von DCBS, die dadurch entsteht, dass vor der Reaktion Dicyclohexylamin vom Beschleuniger abgespalten werden muss, in diesem Fall nicht gegeben ist und die Vernetzungsreaktion, welche in Konkurrenz zur Vulkanisation steht, schneller einsetzt. Wiederum muss allerdings die erhöhte Viskosität der Reaktionslösung auch in Betracht gezogen werden.

In Tabelle 9 sind die Drähte aus den Versuchen mit CBS, MBTS mit Cyclohexylamin und TMTD mit CBS dargestellt. Der Versuch mit MBTS mit Cyclohexylamin als Beschleuniger wurde durchgeführt, da aus CBS laut Mechanismus der Sulfidierung der Drahtoberfläche in weiterer Folge MBTS und Cyclohexylamin gebildet werden<sup>[6]</sup>. Der Versuch mit TMTD und CBS wurde durchgeführt, da in der industriellen Praxis TMTD meist in Kombination mit einem anderen Beschleuniger eingesetzt wird.

In dieser Versuchsreihe tritt ein Unterschied zwischen den drei Drahtsorten auf. Der Draht Sp7 zeigt in allen Fällen die stärkste Sulfidierung. Die Ergebnisse der drei unterschiedlichen Konzentrationen von CBS unterscheiden sich bei der jeweiligen Drahtsorte kaum voneinander. Im Falle von Sp7 sind die Drähte blau, mit leichten roten Streifen. Bei Sp3 und Sp6 sind sie blau-rot gestreift. Die höchste Konzentration von CBS (1,064 phr) scheint jedoch in allen Fällen ein wenig schwächer reagiert zu haben. Wiederum sind die Gründe die in Konkurrenz stehenden Reaktionen der Vernetzung der Squalenmoleküle und der Sulfidierung der Drahtoberfläche bzw. die Erhöhung der Viskosität der Reaktionslösung. Eine höhere Konzentration an Beschleuniger führt zu einer stärkeren Vernetzung und somit zu einer schwächeren Sulfidierung.

**Tabelle 9: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen mit CBS, MBTS mit Cyclohexylamin und CBS mit TMTD**

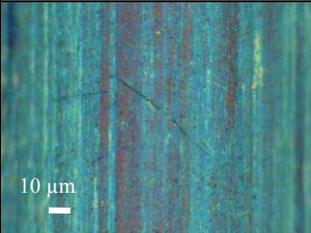
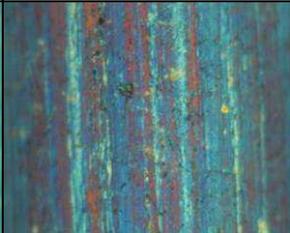
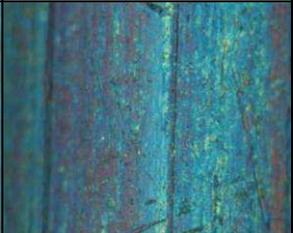
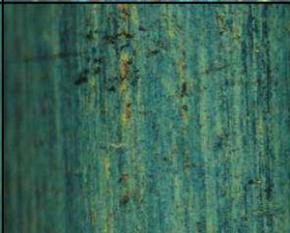
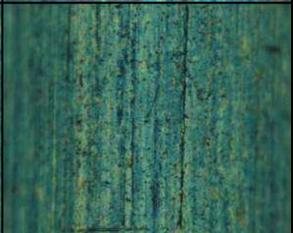
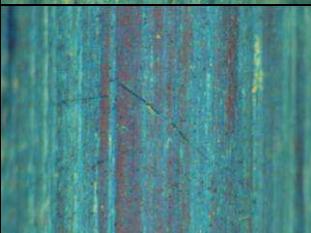
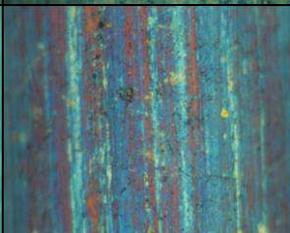
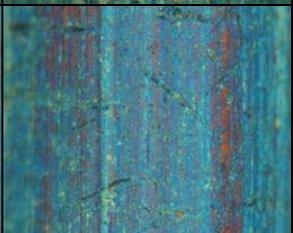
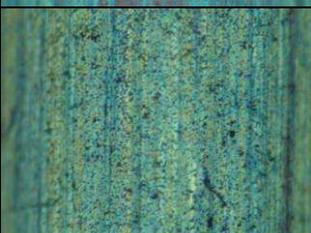
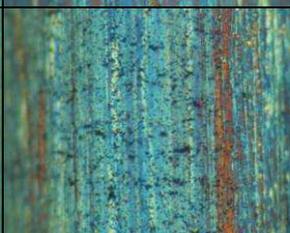
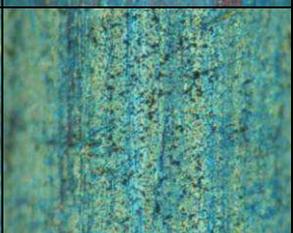
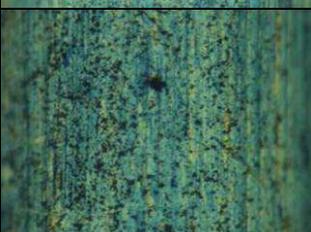
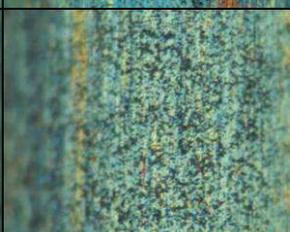
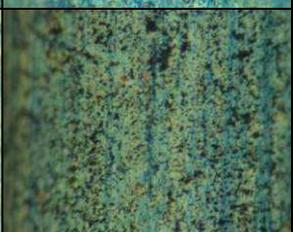
Nr.	Be- schleu- niger	phr	Sp3	Sp6	Sp7
EH 16	CBS	0,267			
EH 17	CBS	0,534			
EH 18	CBS	1,068			
EH 45	MBTS + CyNH <sub>2</sub>	0,336 + 0,2			
EH 55	TMTD + CBS	0,122 + 0,267			

Im Vergleich von 0,534 phr CBS zu MBTS mit Cyclohexylamin (siehe Tabelle 9) sieht man bei allen drei Drahtsorten eine stärkere Reaktion bei MBTS mit Cyclohexylamin, die Drähte sind blau und leicht gelb mit wenigen schwarzen Flecken. Hier sind die Unterschiede zwischen den drei Drahtsorten nicht so stark ausgeprägt wie bei den Drähten mit CBS. Man kann eine leicht schwächere Sulfidierung bei Draht der Spule Sp6 (rote Streifen) erkennen, Sp3 und Sp7 zeigen das gleiche Ergebnis.

TMTD mit CBS zeigt im Vergleich zu den anderen Versuchen ein nicht ganz ins Farbschema einzuordnendes Ergebnis. In diesem Fall können viele schwarze Flecken, die Cu<sub>x</sub>S darstellen

könnten, beobachtet werden, jedoch sind darunter noch deutliche Streifen zu erkennen, was in anderen Fällen auf eine geringe Sulfidierung hindeutet. TMTD mit CBS führt jedoch auf jeden Fall zu einer stärkeren Sulfidierung als CBS alleine, wobei der Grad der Sulfidierung zwischen den Drähten variiert.

**Tabelle 10: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen mit MBTS und MBTS mit Cyclohexylamin bzw. Dicyclohexylamin**

Nr.	Be- schleu- niger	phr	Sp3	Sp6	Sp7
EH 19	MBTS	0,168			
EH 20	MBTS	0,336			
EH 21	MBTS	0,672			
EH 45	MBTS + CyNH <sub>2</sub>	0,336 + 0,2			
EH 56	MBTS + Cy <sub>2</sub> NH	0,336 + 0,366			

In Tabelle 10 sind die Drähte aus den Squalenversuchen mit MBTS dargestellt. Zwischen den einzelnen Drahtsorten gibt es kaum Unterschiede in der Stärke der Sulfidierung.

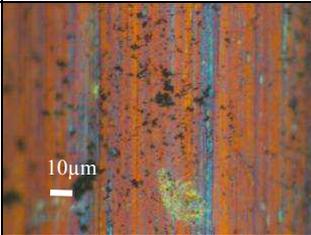
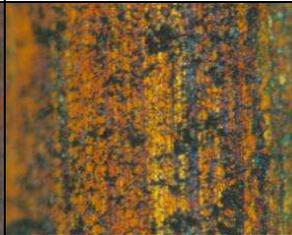
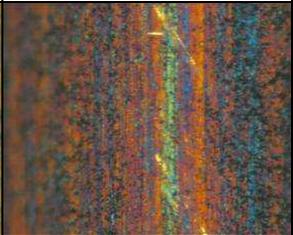
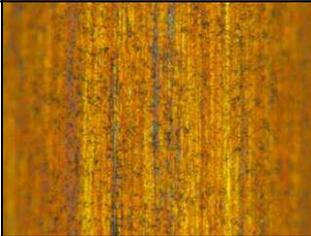
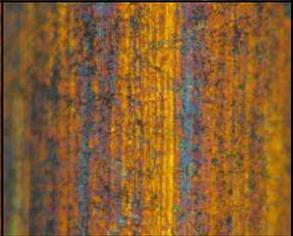
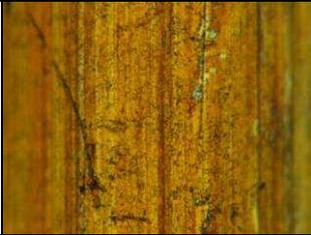
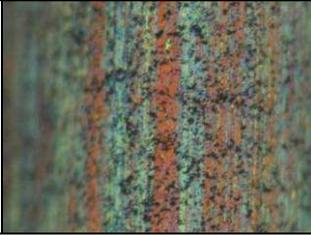
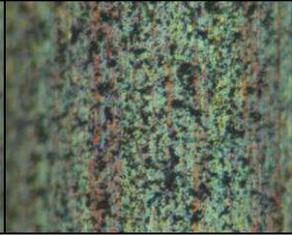
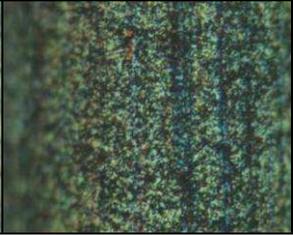
Die mittlere Konzentration an MBTS (0,336 phr) ist leicht gelb-blau und führte somit laut Farbschema zu einer stärkeren Sulfidierung der Drahtoberfläche als die anderen beiden

Konzentrationen (0,168 phr und 0,672 phr), die mit einer blauen Färbung mit roten Streifen in etwa die gleiche Reaktionsstärke erzielen. Das durchlaufene Optimum der Sulfidierung ist durch die Konkurrenzreaktion zwischen Sulfidierung und Vernetzung der Squalenmoleküle, bzw. die steigende Viskosität der Reaktionslösung zu erklären. Im Falle von 0,168 phr MBTS ist die Konzentration noch zu gering, um ein optimales Ergebnis der Sulfidierung der Drahtoberfläche zu erreichen. Bei 0,672 phr MBTS kommt es zu einer stärkeren Vernetzung der Squalenmoleküle, was die Sulfidierung der Drahtoberfläche abschwächt.

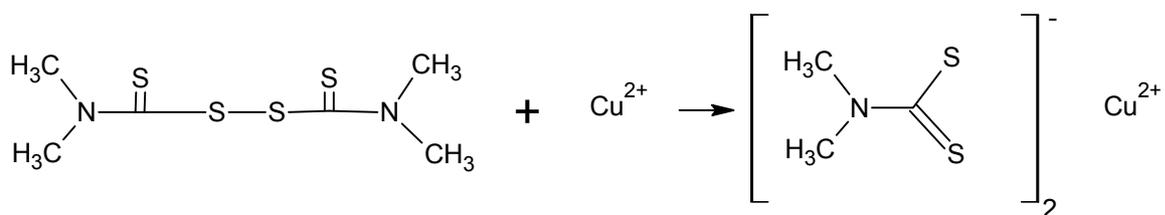
Die Zugabe von Cyclohexylamin zu MBTS scheint im Falle von den Drähten Sp3 und Sp7 (blau-gelb mit schwarzen Flecken) die Reaktion leicht zu verstärken und im Falle vom Draht Sp6 (blau mit roten Streifen) leicht abzuschwächen. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, haben die Drähte Sp3 und Sp7 in Bezug auf den Messinggehalt der Kupferschicht und die Dicke der Messingbeschichtung größere Ähnlichkeiten als der Draht Sp6, weswegen ein anderes Verhalten nicht unwahrscheinlich scheint. Zugabe von Dicyclohexylamin zu MBTS führt zur stärksten Sulfidierung dieser Reihe. Die Drähte sind gelb-blau mit vielen schwarzen Flecken. Der Grad der Sulfidierung nähert sich jenem von DCBS an (siehe Tabelle 8), was laut Mechanismus für die Sulfidierung der Drahtoberfläche, nach welchem sich während der Vulkanisation aus DCBS MBTS und Dicyclohexylamin bildet, zu erwarten war<sup>[6]</sup>.

In Tabelle 11 sind die Drähte aus den Versuchen mit TMTD dargestellt. Mit Ausnahme des Versuchs mit 0,486 phr TMTD zeigte der Draht Sp7 immer die stärkste Reaktion. In allen Versuchen mit TMTD alleine ist die Sulfidierung sehr gering, wobei bei sinkender Konzentration an TMTD die Sulfidierung der Drahtoberfläche stärker wird. Die niedrigste Konzentration von TMTD mit 0,122 phr ist rot-orange gefärbt, mit blauen Streifen und schwarzen Flecken und weist somit die stärkste Sulfidierung unter Verwendung von TMTD alleine auf. Die mittlere Konzentration (0,243 phr) ist orange (mit blaue Streifen im Falle von Sp7) und ist somit laut Farbschema schwächer sulfidiert als die geringste Konzentration (0,122 phr), aber stärker als die höchste Konzentration (0,486 phr), deren Drähte gelb-orange sind.

**Tabelle 11: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen mit TMTD und TMTD mit CBS**

Nr.	Be- schleu- niger	pHr	Sp3	Sp6	Sp7
EH 39	TMTD	0,122			
EH 22	TMTD	0,243			
EH 23	TMTD	0,486			
EH 55	TMTD + CBS	0,122 + 0,267			

Die schlechte Sulfidierung von TMTD könnte ein Hinweis auf die Bildung von CuDMC (Dimethyldithiocarbamat-Kupfer) (siehe Abbildung 21) in Konkurrenz zur Bildung von  $\text{Cu}_x\text{S}$  sein, da mit sinkender Konzentration an TMTD mehr Kupfer für die Sulfidierung zur Verfügung steht<sup>[7]</sup>.

**Abbildung 21: Reaktionsgleichung der Bildung von CuDMC aus TMTD**

Die Ergebnisse von TMTD mit CBS im Vergleich zu CBS wurden schon vorher besprochen. In diesem Fall reagiert CBS wohl mit TMTD und verhindert somit die Bildung von CuDMC.

Jedoch könnte es auch mit TMTD zu einer derart starken Vernetzung gekommen sein, dass die Reaktionspartner stark in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt waren und deswegen nicht an der Drahtoberfläche reagieren konnten, als alleiniger Grund erscheint das allerdings unwahrscheinlich, da die Viskosität durch rein visuelle Beurteilung im Falle von CBS weit höher war.

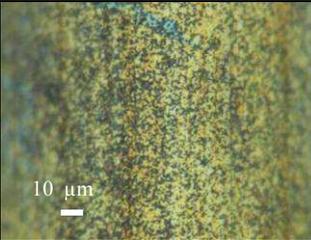
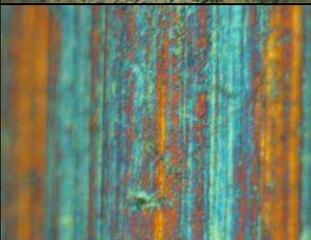
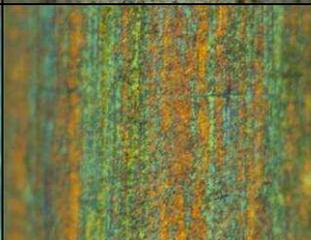
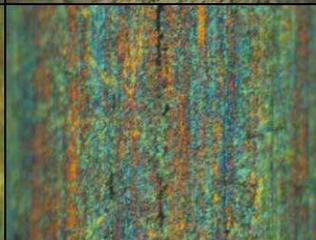
Im direkten Vergleich der verschiedenen Beschleuniger sieht man deutlich, dass die Sulfidierung der Drahtoberfläche in Konkurrenz zur Geschwindigkeit der Vulkanisation steht. Das und auch die durch die stärkere Vernetzung entstehende höhere Viskosität der Reaktionslösung erklären die beobachtete Reihenfolge der Stärke der Sulfidierung, die entgegengesetzt zur Vulkanisationsgeschwindigkeit der eingesetzten Beschleuniger steht. Die schnellen Beschleuniger vernetzen schon stark, bevor die Sulfidschicht ganz aufgebaut ist, wodurch eine weitere Reaktion des Messings mit Schwefel behindert wird. Die Reihenfolge beginnt bei der langsamsten Vulkanisation ohne Beschleuniger, etwas schneller ist DCBS, darauf folgt MBTS, danach CBS und der schnellste Beschleuniger ist TMTD. TMTD darf hier jedoch nicht uneingeschränkt betrachtet werden, da es in diesem Fall neben der Vernetzung der Squalenkettens möglicherweise zu weiteren Konkurrenzreaktionen kommt. Eine hohe Vernetzung mit TMTD könnte auch ein Grund für die schlechte Sulfidierung der Drahtoberfläche sein, jedoch wurde durch visuelle Einschätzung an den Rückständen der Versuche mit CBS eine höhere Viskosität erkannt, als in den Rückständen der Versuche mit TMTD. In den Versuchen mit CBS kam es zu einer viel stärkeren Sulfidierung der Drahtoberfläche als im Falle von TMTD. Um eine eindeutige Aussage über den Grund der geringen Sulfidierung der Drahtoberfläche durch TMTD zu tätigen, reichen die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen nicht aus. Die Ergebnisse der Versuche ohne Beschleuniger geben außerdem einen Hinweis darauf, dass es neben dem vorgestellten Mechanismus (Abbildung 11 bis Abbildung 15, Kapitel 2.4) noch einen weiteren Mechanismus der Sulfidierung der Drahtoberfläche ohne Beschleuniger geben muss.

#### **4.2.2 Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Reaktionen in Squalen und in Squalan**

In Tabelle 12 bis Tabelle 16 werden die Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte, die in Squalen zur Reaktion gebracht wurde, denen gegenübergestellt, die in Squalan zur Reaktion gebracht wurden. Das hatte den Zweck, die Rolle der Doppelbindung am Aufbau der Gummi-Messing-

Haftungsschicht zu untersuchen. Die Doppelbindungen in Naturkautschuk sowie in Squalen aktivieren den Zerfall der Beschleuniger, was laut Mechanismus den ersten Schritt zur Sulfidierung der Messingoberfläche darstellt<sup>[6]</sup>. Es wurden jeweils die 0,7 phr DCBS als aktivem Beschleunigerteil entsprechende molare Masse verwendet.

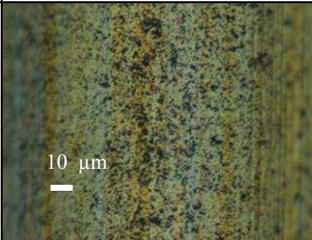
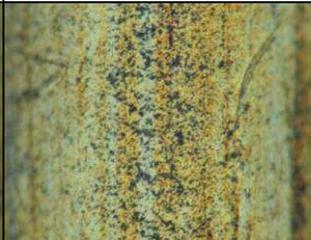
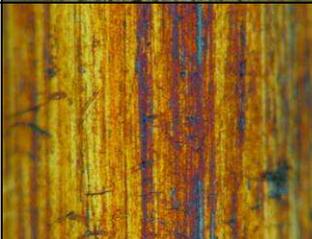
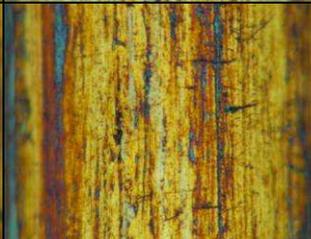
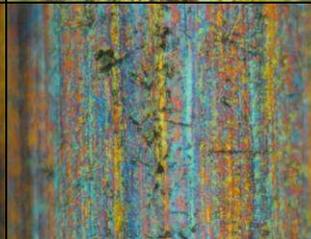
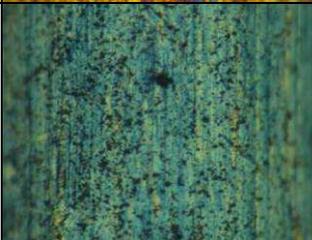
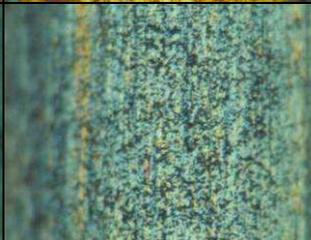
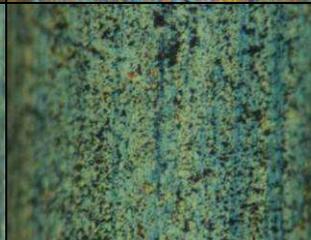
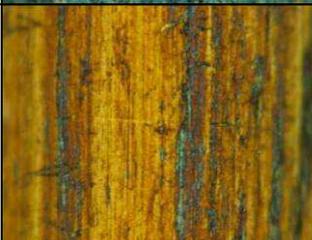
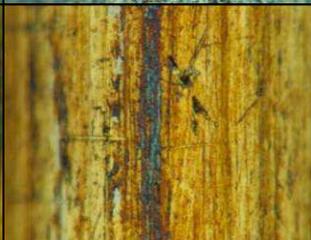
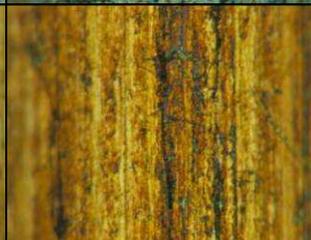
**Tabelle 12: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, ohne Beschleuniger und ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin**

Nr./ Squalen od. Squalan	Beschleuniger/ phr	Sp3	Sp6	Sp7
EH25 Squalen	Ohne Beschleuniger			
<i>EH33 Squalan</i>	<i>Ohne Beschleuniger</i>			
EH53 Squalen	Ohne Beschleuniger + 0,2 eq CyNH <sub>2</sub>			
<i>EH54 Squalan</i>	<i>Ohne Beschleuniger + 0,2 eq CyNH<sub>2</sub></i>			

In Tabelle 12 sind die Drähte aus den Reaktionen ohne Beschleuniger und ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin in Squalen und Squalan einander gegenübergestellt. Wenn man das Farbschema aus Abbildung 20 auf die Reaktionen anwendet, sieht man, dass die Sulfidierung der Drahtoberfläche in beiden Fällen in Squalan viel schwächer ausfiel als in Squalen. Die Drähte aus dem Squalanversuch ohne Beschleuniger sind gelb mit blauen Streifen, jene bei welchen Cyclohexylamin zugesetzt wurde sind blau-orange. Im Falle der

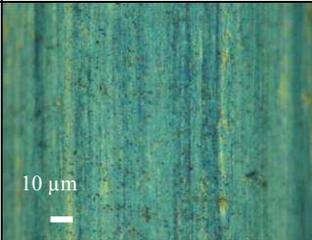
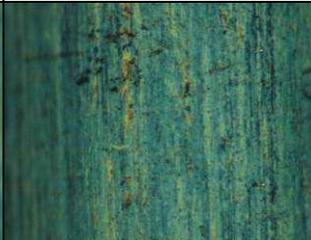
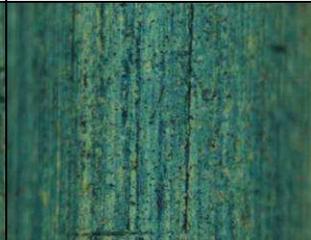
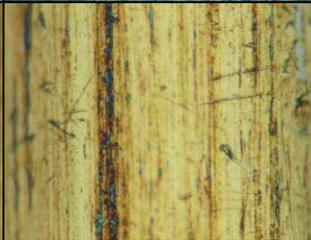
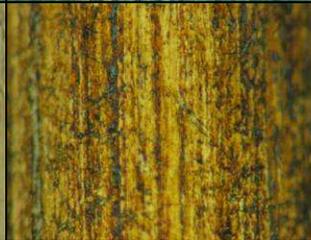
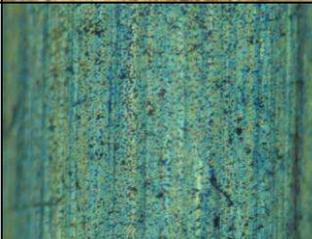
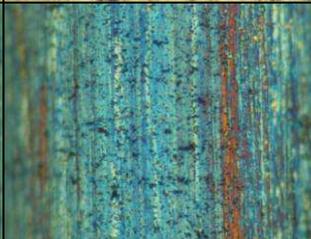
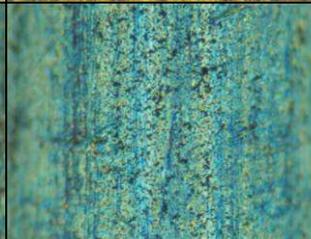
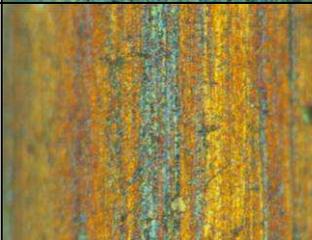
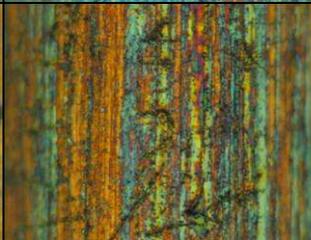
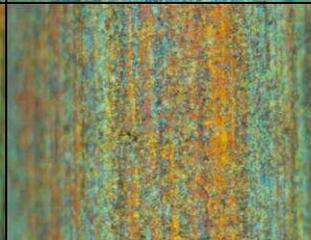
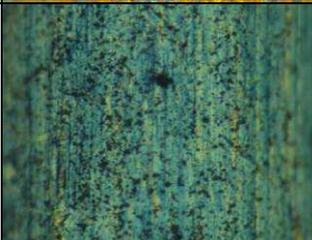
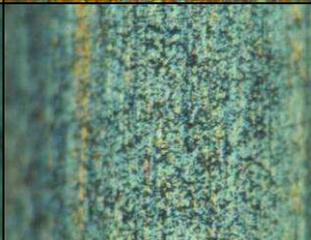
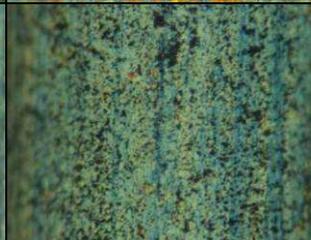
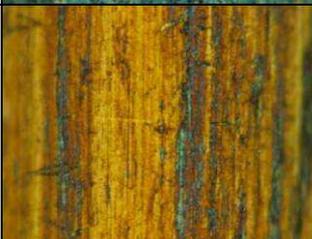
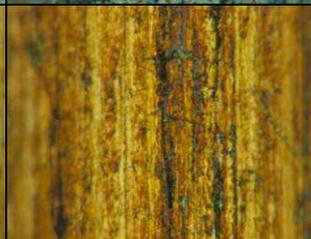
Zugabe von Cyclohexylamin konnte laut Farbschema eine stärkere Sulfidierung erkannt werden, was darauf hindeutet, dass das Cyclohexylamin die Sulfidierung fördert. Die drei unterschiedlichen Drahtsorten reagierten in Squalan in etwa gleich stark.

**Tabelle 13: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, DCBS und MBTS mit Dicyclohexylamin**

Nr./ Squalen od. <i>Squalan</i>	Beschleuniger/ phr	Sp3	Sp6	Sp7
EH3 Squalen	DCBS			
<i>EH34 Squalan</i>	<i>DCBS</i>			
EH56 Squalen	MBTS + 2 eq $Cy_2NH$			
<i>EH57 Squalan</i>	<i>MBTS + 2 eq Cy2NH</i>			

Die Ergebnisse der Versuche mit DCBS und MBTS mit Cyclohexylamin in Squalen und Squalan sind in Tabelle 13 dargestellt. In beiden Fällen ist die Reaktion in Squalan schwächer als jene in Squalen. In Squalan kam es zu so gut wie keiner Reaktion (gelb mit blauen Streifen). Der Draht Sp7 zeigt im Squalanversuch mit DCBS als Beschleuniger eine leicht stärkere Sulfidierung (blau), als die anderen beiden Drahtsorten. Diese Ergebnisse unterstützen die Erkenntnis, dass die Doppelbindungen im Naturkautschuk sowie im Squalen, die Sulfidierungsreaktion unterstützen.

**Tabelle 14: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, MBTS, MBTS mit Cyclohexylamin und MBTS mit Dicyclohexylamin**

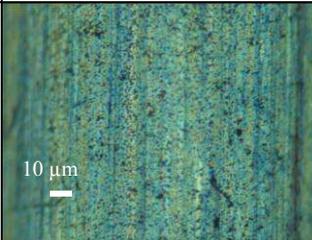
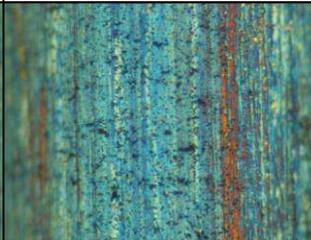
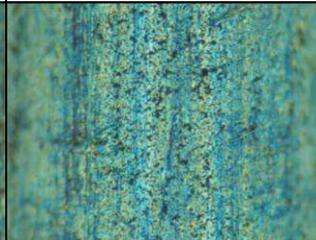
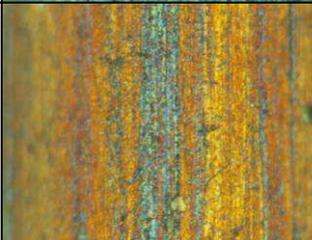
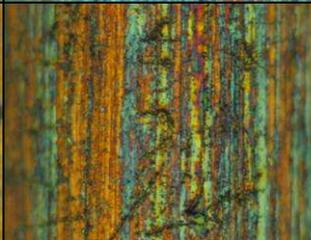
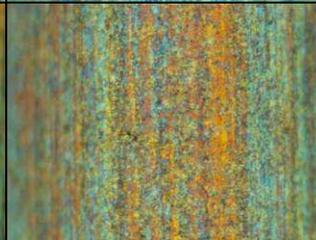
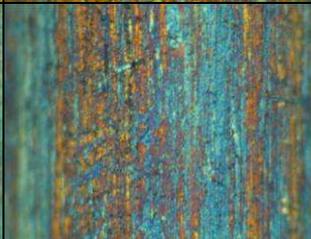
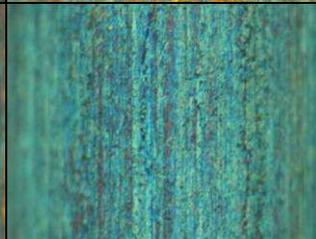
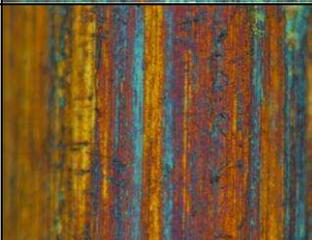
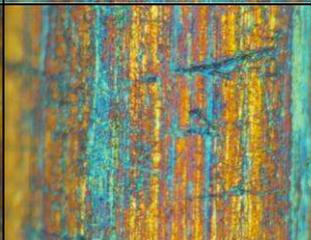
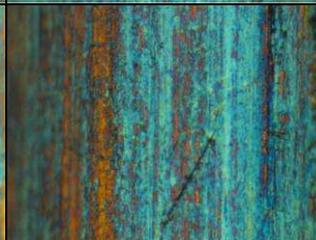
Nr./ Squalen od. <i>Squalan</i>	Beschleuniger/ phr	Sp3	Sp6	Sp7
EH20 Squalen	MBTS			
<i>EH40</i> <i>Squalan</i>	<i>MBTS</i>			
EH45 Squalen	MBTS + 2 eq CyNH <sub>2</sub>			
<i>EH44</i> <i>Squalan</i>	<i>MBTS</i> + 2 eq CyNH <sub>2</sub>			
EH 56 Squalen	MBTS + 2 eq Cy <sub>2</sub> NH			
<i>EH57</i> <i>Squalan</i>	<i>MBTS</i> + 2 eq Cy <sub>2</sub> NH			

In Tabelle 14 sind die Drähte aus den Versuchen, in welchen MBTS mit und ohne Zugabe von Amin als Beschleuniger verwendet wurde, in Squalen und Squalan gegenübergestellt. Die Sulfidierung fiel in Squalan immer viel schwächer aus, als in Squalen. MBTS (braun-gelb)

führt zu einer kaum merklichen und MBTS mit Dicyclohexylamin zu einer sehr schwachen Reaktion in Squalan.

Im Falle von MTBS mit Cyclohexylamin (blau-orange) kann eine stärkere Sulfidierung erkannt werden. Die drei Drähte verschiedener Spulen zeigten in etwa gleiche Grade der Sulfidierung. Diese Ergebnisse überraschen ein wenig, da laut Mechanismus<sup>[6]</sup> der Sulfidierung (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12, Kapitel 2.4), die Doppelbindungen vor allen benötigt werden, um den Beschleuniger aufzuspalten und in weiterer Folge MBTS zu bilden. Somit sollte das Entfernen der Doppelbindungen aus der Reaktion auf MBTS einen geringeren Einfluss ausüben als auf die anderen Beschleuniger, jedoch ist eher das Gegenteil der Fall.

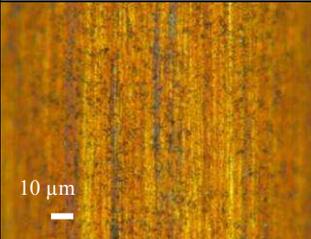
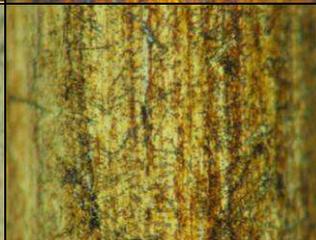
**Tabelle 15: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, CBS und MBTS mit Cyclohexylamin**

Nr./ Squalen od. <i>Squalan</i>	Beschleuniger/ phr	Sp3	Sp6	Sp7
EH45 Squalen	MBTS + 2 eq CyNH <sub>2</sub>			
<i>EH44 Squalan</i>	<i>MBTS + 2 eq CyNH<sub>2</sub></i>			
EH 17 Squalen	CBS			
<i>EH 41 Squalan</i>	<i>CBS</i>			

Wie in Tabelle 15 ersichtlich, ist mit CBS als Beschleuniger, sowie auch bei MBTS mit Cyclohexylamin, in Squalan eine leichte Sulfidierung der Drahtoberfläche erkennbar. Die Drähte beider Versuche sind orange mit blauen Steifen. Wiederum weisen alle Drähte aus den Versuchen mit Squalan eine schwächere Sulfidierung auf als jene aus den Squalenversuchen. Der Zerfall des Beschleunigers wird ohne Doppelbindungen stark verlangsamt, was die bessere Sulfidierung durch einen sehr schnellen Beschleuniger wie CBS erklären könnte<sup>[34]</sup>. Die Drähte, bei welchen MBTS mit Cyclohexylamin verwendet wurde, sind ein wenig schwächer sulfidiert als jene, die mit CBS zur Reaktion gebracht wurden und liegen somit in ihrem Ergebnis zwischen jenem von MBTS und CBS. Die Drähte Sp7 zeigten eine leicht stärkere Sulfidierung als Sp3 und Sp6.

Die Bilder der Drähte aus dem Squalanversuch mit TMTD sind in Tabelle 16 dargestellt. Da dieser Beschleuniger schon im Squalenversuch zu einer nur sehr geringen Sulfidierung der Drahtoberfläche führte, ist es nicht überraschend, dass im Squalanversuch fast bis gar keine Sulfidierung festgestellt werden konnte. Der Draht der Spule Sp7 reagierte stärker als der Draht der anderen beiden Spulen.

**Tabelle 16: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, TMTD**

Nr./ Squalen od. <i>Squalan</i>	Beschleu- niger/ phr	Sp3	Sp6	Sp7
EH 22 Squalen	TMTD			
<i>EH 42</i> <i>Squalan</i>	<i>TMTD</i>			

Die Ergebnisse decken sich teilweise mit von Van Ooij in Paraffin durchgeführten Versuchen<sup>[35]</sup>, bei welchen jedoch eine stärkere Reaktion ohne Beschleuniger festgestellt wurde. In den meisten Fällen kam es in Squalan zu so gut wie keiner Reaktion, da die

Beschleuniger dort nicht durch Doppelbindungen aktiviert werden. Diese Versuche bestätigen also zum Teil den Mechanismus von Van Ooij<sup>[6]</sup>. Jedoch wurde beobachtet, dass das Vorhandensein von Cyclohexylamin, entweder als Spaltprodukt von CBS oder zugesetzt, die Sulfidierung der Drahtoberfläche stark fördert. Gegen den Mechanismus sprechen die Ergebnisse aus den Versuchen mit MBTS. Laut Mechanismus aktivieren die Doppelbindungen die Spaltung des Beschleunigers, aus welchem in weiterer Folge MBTS gebildet wird, deswegen sollte das Ergebnis von MBTS in Squalen sich von jenem in Squalan weniger deutlich unterscheiden als bei den anderen Beschleunigern, jedoch ist eher das Gegenteil der Fall. Möglicherweise ist die entscheidende Rolle der Doppelbindungen eher im Einfluss bei der Bildung der sulfurierenden Komplexe zu sehen. Durch die Verlangsamung der Reaktion in Squalan, kann zwar die vergleichsweise starke Sulfidierung mit dem schnellen Beschleuniger CBS erklärt werden, jedoch nicht die stärkere Sulfidierung in der Reaktion mit Cyclohexylamin ohne Beschleuniger.

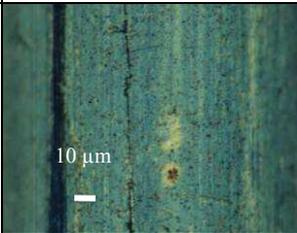
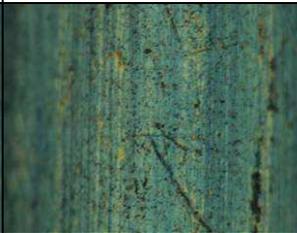
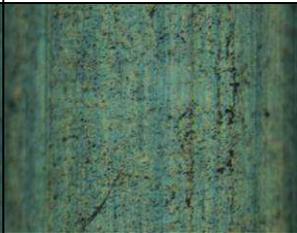
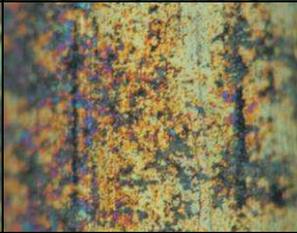
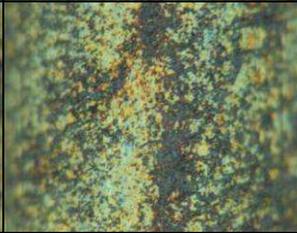
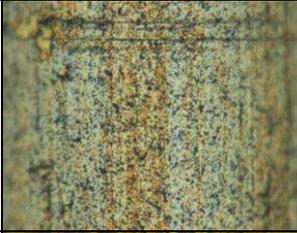
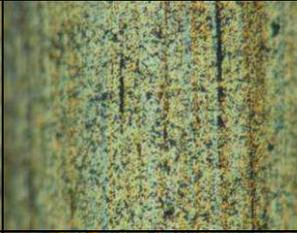
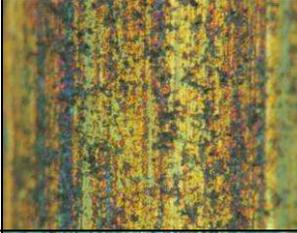
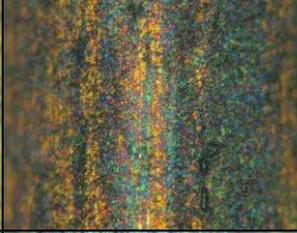
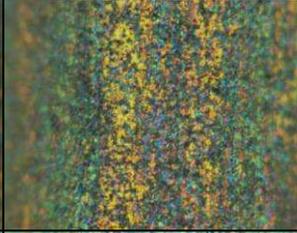
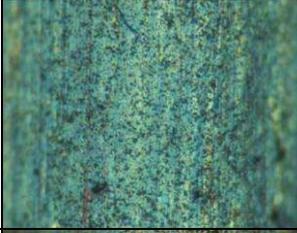
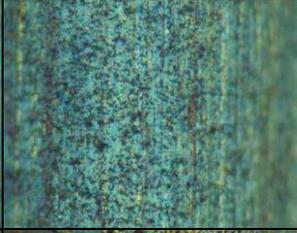
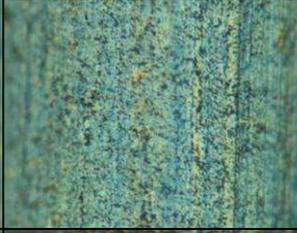
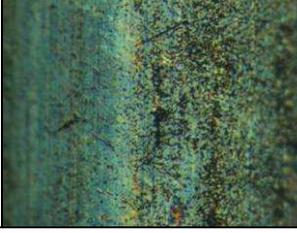
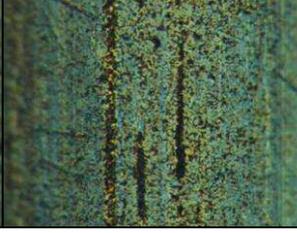
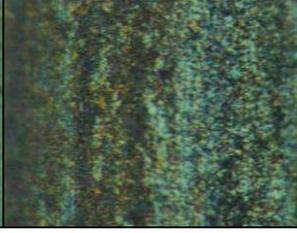
Im direkten Vergleich der drei unterschiedlichen Drähte fällt auf, dass die Spule Sp7 in Squalan immer stärker reagiert als die Spulen Sp3 oder Sp6. Es wirkt so, als würde der Draht der Spule Sp7 schon bei schlechteren Bedingungen reagieren, während bei vollständigeren Reaktionen, wie bei jenen mit DCBS als Beschleuniger in Squalen, kaum mehr ein Unterscheid zwischen den drei Spulen erkannt werden kann.

### 4.2.3 Lichtmikroskopaufnahmen der in Squalen gealterten Drähte

Um einen Vergleich zu den gealterten Proben der Ausziehversuche ziehen zu können, wurden die Proben unter ähnlichen Bedingungen in Squalen gealtert. Die Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte vor und nach der Alterung sind in Tabelle 17 dargestellt.

Die gealterten Drähte weisen generell ein sehr ungleichmäßiges Aussehen auf, wie es in Tabelle 17 ersichtlich ist. Die Grundfarbe der Drähte bleibt im Vergleich zu den ungealterten Drähten im Allgemeinen erhalten, jedoch bilden sich stark schwarze Flecken. Die Drahtoberfläche hat weiter reagiert, allerdings ist die gleichmäßige Verteilung der Komponenten nicht mehr gegeben, da die Rührung abgeschaltet wurde. So kommt es zu gehäuftem Abscheiden von schwarzen  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Arealen. Dies stimmt mit Aussagen von Hamed et al.<sup>[30]</sup> überein, welcher einen ähnlichen Versuch durchgeführt hat. In den Versuchen, in welchen MBTS, DCBS und MBTS mit Dicyclohexylamin als Beschleuniger benutzt wurden, kam es durch die Alterung zu einer starken weiteren Sulfidierung der Drahtoberfläche

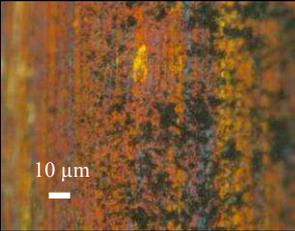
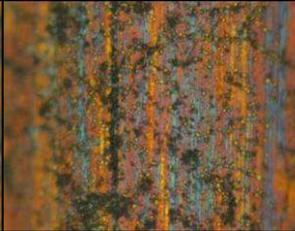
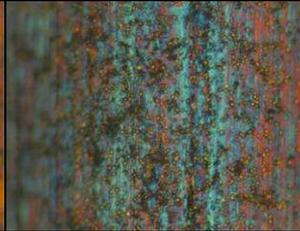
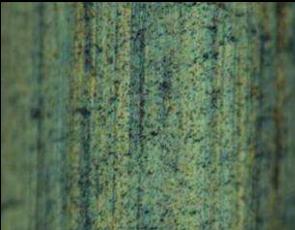
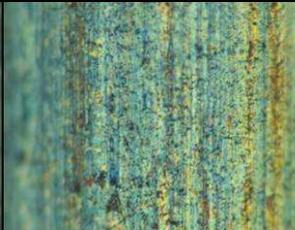
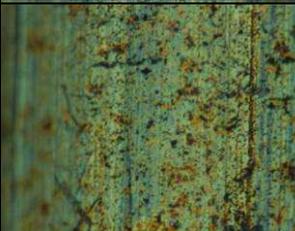
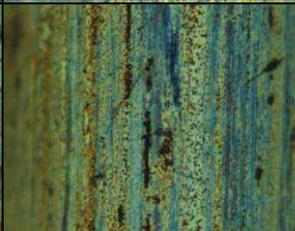
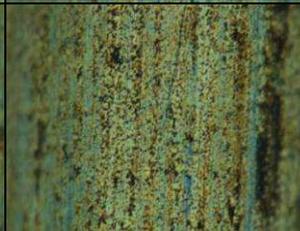
**Tabelle 17: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte vor und nach der Alterung mit MBTS, MBTS mit Dicyclohexylamin, DCBS**

Nr.	Beschleuniger /p <sub>hr</sub> /gealtert	Sp3	Sp6	Sp7
EH59	0,336 p <sub>hr</sub> MBTS			
<i>EH59</i>	<i>0,336 p<sub>hr</sub> MBTS gealtert</i>			
EH61	0,7 p <sub>hr</sub> DCBS			
<i>EH61</i>	<i>0,7 p<sub>hr</sub> DCBS gealtert</i>			
EH65	0,336 p <sub>hr</sub> MBTS + 0,366 p <sub>hr</sub> Cy <sub>2</sub> NH			
<i>EH65</i>	<i>0,336 p<sub>hr</sub> MBTS + 0,366 p<sub>hr</sub> Cy<sub>2</sub>NH gealtert</i>			

Die Alterungsversuche mit TMTD und CBS als Beschleuniger, deren Ergebnisse in Tabelle 18 dargestellt sind, zeigen in beiden Fällen nur eine geringe weitere Sulfidierung, da sie sich nur leicht von den ungealterten Drähten unterscheiden. Unter Verwendung von TMTD und CBS wurde die Reaktionslösung schon während der normalen Reaktionszeit gelartig und hochviskos. Dieses Ergebnis steht im Falle von TMTD im Gegensatz zu den in Kapitel 4.4

erhaltenen Daten der GPC, in welchen kaum Vernetzungsprodukte zu erkennen sind, jedoch war die in diesem Fall durchgeführte Probenvorbereitung wahrscheinlich für diese Analyse nicht geeignet. Der Nachtransport an Reaktionspartnern war in diesem Fall wohl stärker behindert als bei Verwendung der anderen Beschleuniger, wodurch eine weitere Reaktion unterbunden wurde.

**Tabelle 18: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte vor und nach der Alterung mit TMTD, CBS**

Nr.	Beschleuniger /phr/gealtert	Sp3	Sp6	Sp7
EH 60	0,243 phr TMTD			
<i>EH</i> <i>60</i>	<i>0,243 phr</i> <i>TMTD</i> <i>gealtert</i>			
EH62	0,534 phr CBS			
<i>EH62</i>	<i>0,534 phr CBS</i> <i>gealtert</i>			

### 4.3 Fokusvariationsmikroskopie der Drähte aus den Squalenversuchen

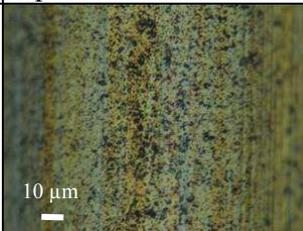
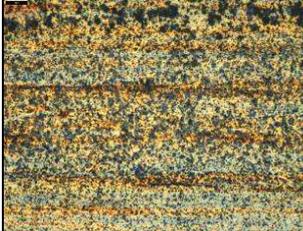
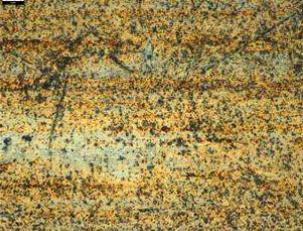
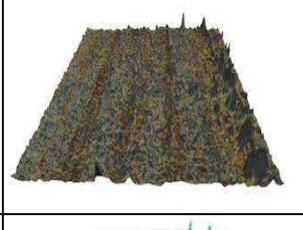
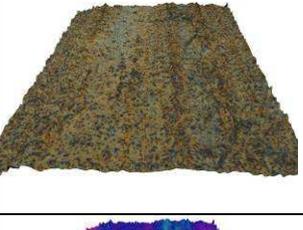
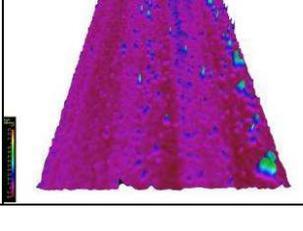
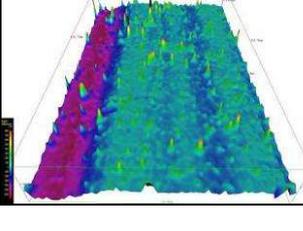
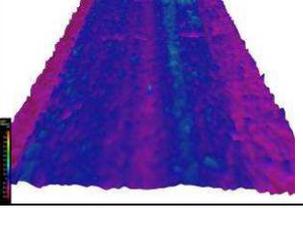
Die Fokusvariationsmikroskopie ist ein gutes Instrument, um schnell Aussagen über die Topographie der Drahtoberfläche treffen zu können.

Zunächst wurde eine Reihe der Drähte der drei unterschiedlichen Spulen mit 0,7 phr DCBS angefertigt. Die Aufnahmen sind in der Tabelle 19 dargestellt. Die unterschiedlichen Farben der Lichtmikroskopaufnahmen im Vergleich zu den 2D Aufnahmen der Fokusvariationsmikroskopie entstehen durch die für die Fokusvariationsmikroskopie notwendigen

Beleuchtungsumstände, durch welche die Helligkeit und in einigen Fällen auch der Kontrast variiert, was zu einem geänderten Farbeindruck führt. Der Zusatz „formreduziert“ bedeutet, dass die Zylinderform des Drahtes mathematisch abgezogen wurde, um die Eigenheiten der Oberfläche genauer darstellen zu können. Um die Unterschiede zwischen den einzelnen Drähten deutlicher sichtbar zu machen, wurden die 3D Abbildung vierfach und die formreduzierte Abbildung zehnfach in z-Richtung gestreckt. Die Falschfarbendarstellung wurde zur besseren Vergleichbarkeit in allen Fällen auf 1,5  $\mu\text{m}$  dargestellte Höhe gesetzt.

In sämtlichen 2D Abbildungen der Fokusvariationsmikroskopie entspricht der Maßstab dem zugehörigen Lichtmikroskopbild. Die dreidimensionalen Umformungen der zweidimensionalen Bilder zeigen exakt denselben Ausschnitt des Drahtes.

**Tabelle 19: Fokusvariationsmikroskopbilder der drei Drähte nach Behandlung mit 0,7 phr DCBS, sp7**

	Sp3	Sp6	Sp7
Lichtmikroskop			
Fokusvariationsmikroskop 2D			
Fokusvariationsmikroskop 3D			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert/Falschfarbendarstellung			

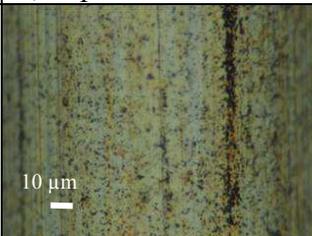
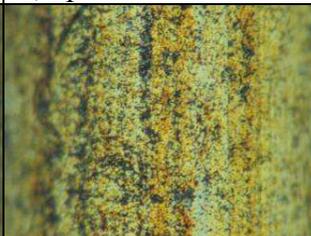
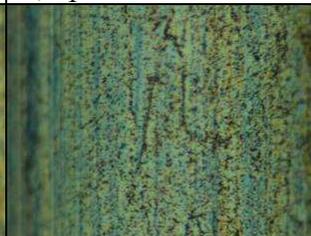
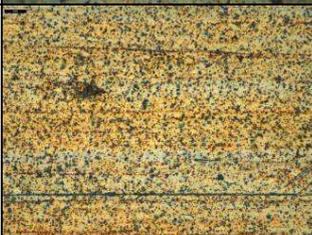
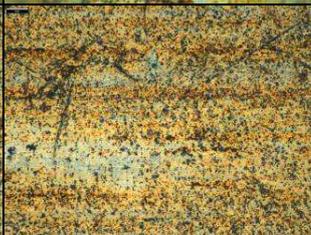
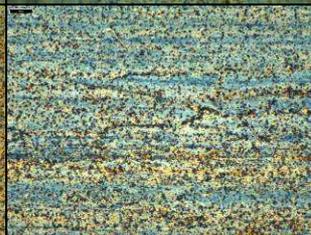
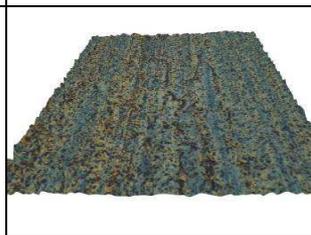
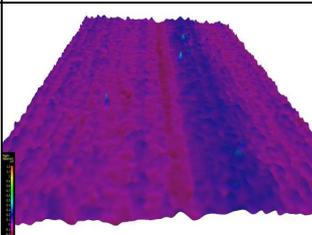
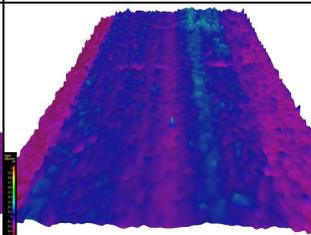
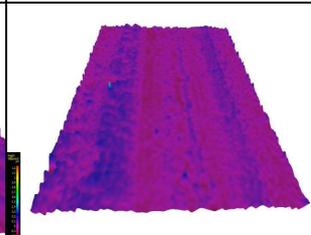
Der Draht Sp7 ist glatter als die Drähte Sp3 und Sp6. Die Riefen sind überall gleich tief ausgeprägt. Der Draht Sp6 weist besonders viele Zacken auf. Das weist auf eine stärkere Reaktion von Sp6 und Sp3 hin. Bei Sp6 ist außerdem eine tiefere Riefe zu erkennen. Diese Riefen sind auf den Ziehprozess bei der Drahtherstellung zurückzuführen. Wie in den in Tabelle 19 ersichtlich können schwarze Flecken auf Erhebungen hinweisen, jedoch sind nicht in jedem Fall bei schwarzen Flecken auch Erhebungen zu finden. Man sieht deutlich, dass es auch bei recht einheitlichem Aussehen im Lichtmikroskop zu deutlichen Unterschieden in der Struktur der Drahtoberfläche kommen kann. Im weiteren Verlauf der Ergebnisse darf nicht vergessen werden, dass die weiteren Fokusvariationsaufnahmen mit dem Draht durchgeführt wurde, der im direkten Vergleich der Drahtsorten, die geringste Anzahl an Strukturen aufweist.

#### **4.3.1 Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit verschiedenen Beschleunigerkonzentrationen**

Die vorher im Lichtmikroskop untersuchten Drähte wurden mit dem Fokusvariationsmikroskop untersucht. Es wurde nur Sp7 als Draht verwendet.

Im Vergleich der drei verschiedenen verwendeten Konzentrationen von DCBS, welche in Tabelle 20 abgebildet sind, fällt kein deutlicher Unterschied auf. Alle Drähte wirken flach und ohne deutliche Spitzen. Man kann klar erkennen, dass ein Unterschied in der Farbgebung des Drahtes, wie zwischen 0,7 phr DCBS und 1,4 phr DCBS, auf keinen starken Unterschied in der Form schließen lässt. Ansatzweise kann man sagen, dass helle Streifen in der zweidimensionalen Abbildung auf Erhebungen hinweisen, wie es bei 0,35 phr DCBS und 0,7 phr DCBS ersichtlich ist. Obwohl die Drähte bei 0,35 phr und 0,7 phr DCBS die gleiche Färbung aufweisen, scheint die höhere Konzentration ein wenig unebener zu sein.

Tabelle 20: Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit DCBS, sp7

	0,35 phr DCBS	0,7 phr DCBS	1,4 phr DCBS
Lichtmikroskop			
Fokusvariationsmikroskop 2D			
Fokusvariationsmikroskop 3D			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert/ Falschfarbendarstellung			

In Tabelle 21 wurden die Bilder der Drähte aus den Versuchen mit CBS als Beschleuniger untersucht. Die beiden niedrigeren Konzentrationen von CBS (0,267 phr und 0,534 phr) weisen stärkere Riefen auf, die höchste (1,068 phr) erscheint flacher. Abgesehen von den Riefen sieht man keine starken Erhebungen. Wiederum zeigt sich, dass das Aussehen nicht eindeutig auf die Form schließen lässt. In der zweidimensionalen Abbildung unterscheiden sich die drei Konzentrationen kaum voneinander.

Tabelle 21: Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit CBS, sp7

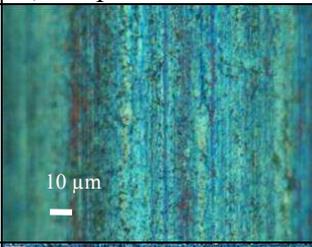
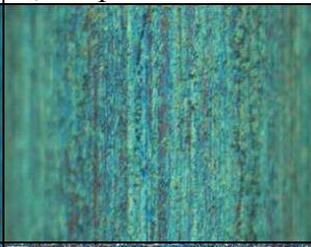
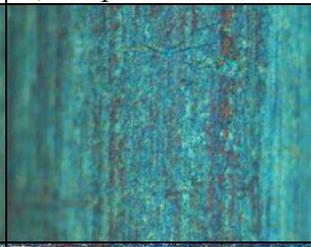
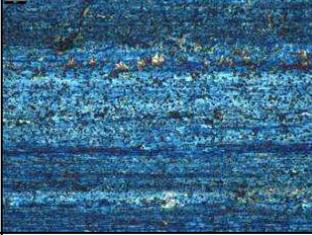
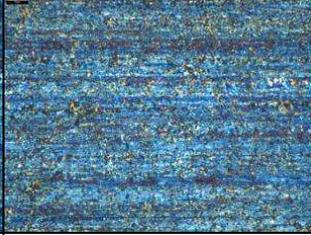
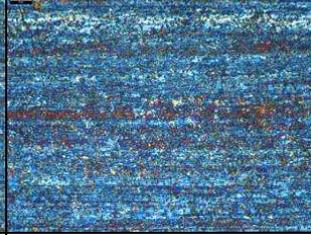
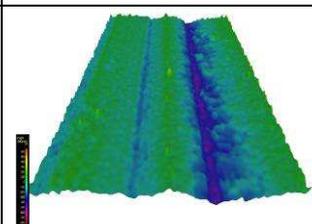
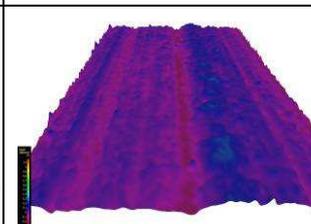
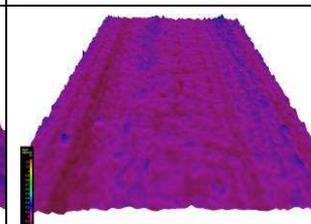
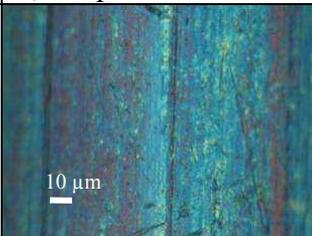
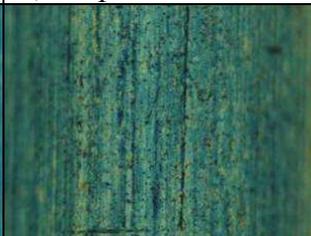
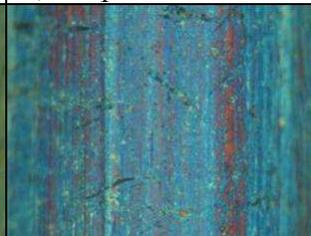
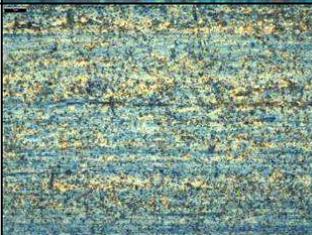
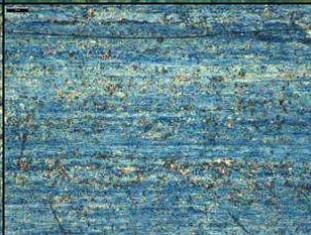
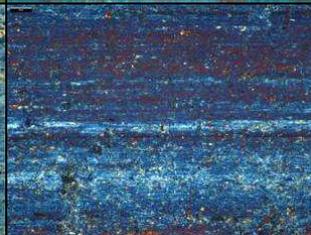
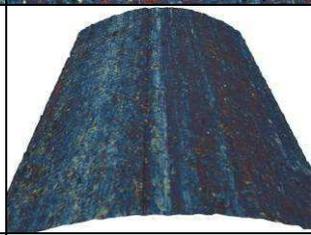
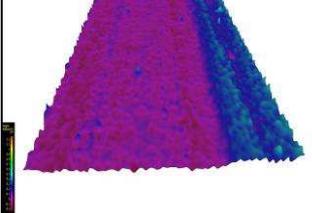
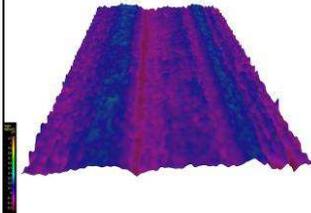
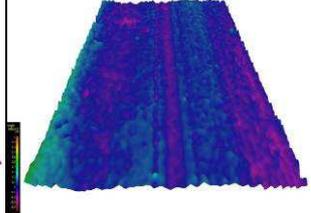
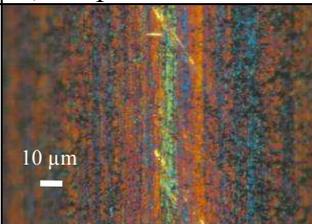
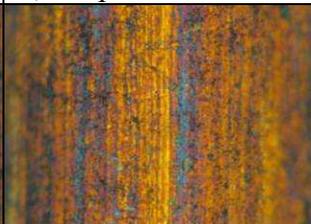
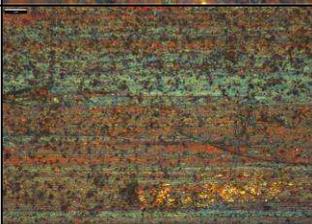
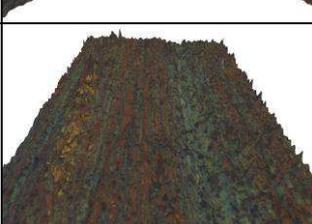
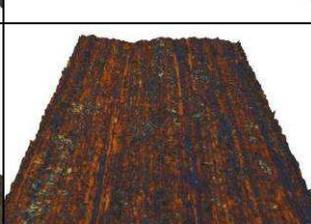
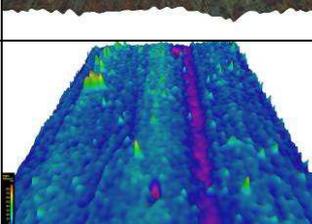
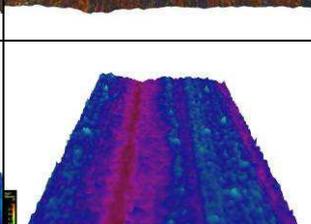
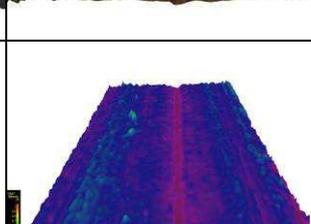
	0,267 phr CBS	0,534 phr CBS	1,068 phr CBS
Lichtmikroskop			
Fokusvariationsmikroskop 2D			
Fokusvariationsmikroskop 3D			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert/ Falschfarbendarstellung			

Tabelle 22: Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit MBTS, sp7

	0,168 phr MBTS	0,336 phr MBTS	0,672 phr MBTS
Lichtmikroskop			
Fokusvariationsmikroskop 2D			
Fokusvariationsmikroskop 3D			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert/Falschfarbendarstellung			

Die Bilder der Fokusvariationsmikroskopie der Versuch mit MBTS als Beschleuniger sind in Tabelle 22 dargestellt. Bei den beiden niedrigeren Konzentrationen (0,168 phr und 0,336 phr) sieht man tiefe Riefen, der Draht mit der höchste Konzentration (0,672 phr) ist flacher. Abgesehen von den Rillen gibt es keine hohen Erhebungen. Die drei verschiedenen Konzentrationen unterscheiden sich nicht sehr stark voneinander.

**Tabelle 23: Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit TMTD, sp7**

	0,122 phr TMTD	0,243 phr TMTD	0,486 phr TMTD
Lichtmikroskop			
Fokusvariationsmikroskop 2D			
Fokusvariationsmikroskop 3D			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert			
Fokusvariationsmikroskop formreduziert/Falschfarbendarstellung			

Die in Tabelle 23 abgebildeten Fokusvariationsmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen mit TMTD als Beschleuniger unterscheiden sich ein wenig voneinander. Im Falle der stärksten Reaktion bei 0,122 phr TMTD kommt es zu einer etwas stärkeren Strukturierung der Drahtoberfläche, die höheren Konzentrationen (0,243 phr und 0,486 phr) sind eher glatt, weisen allerdings auch Riefen auf.

Allgemein sehen sich die Drähte aus den unterschiedlichen Beschleunigervariationen sehr ähnlich. Eine eindeutige Zuordnung einer gewissen Strukturierung zu einer gewissen Farbe der Drähte, also einem bestimmten Grad der Sulfidierung, konnte nicht geschehen. Das wird deutlich bei TMTD, wo eine sehr unebene Oberfläche möglicherweise auf das teilweise

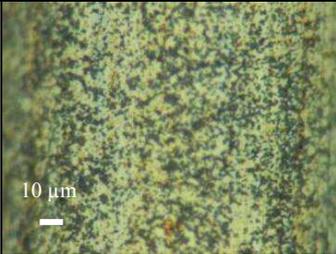
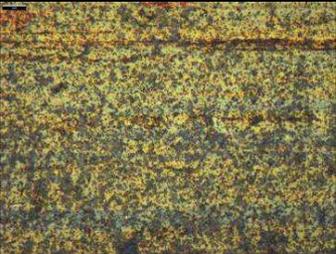
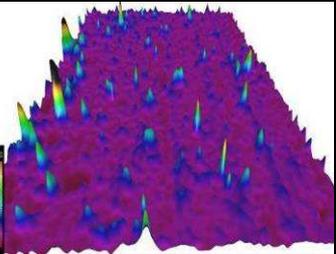
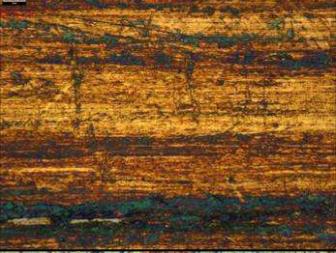
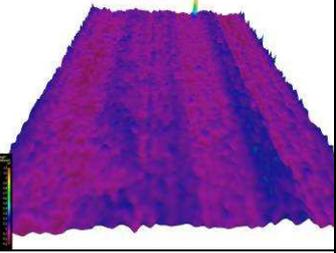
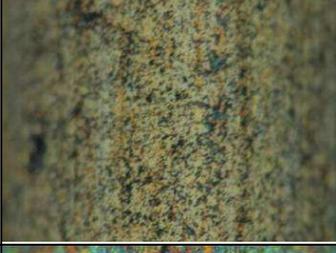
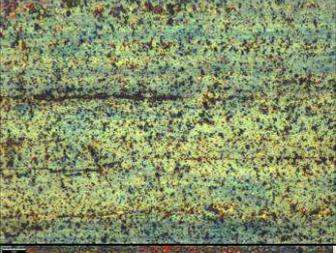
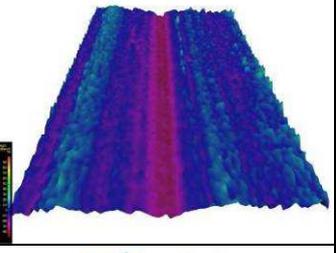
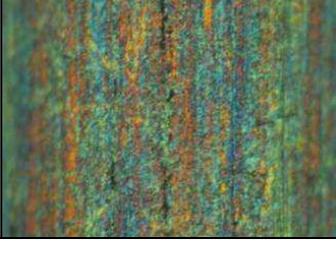
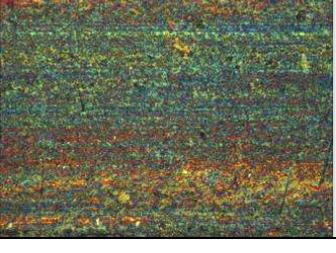
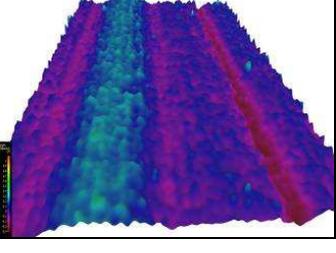
Ablösen von Cu aus der Messingschicht zurückzuführen ist<sup>[33]</sup>. In der Beschleunigervariation sind die Unterschiede der Sulfidierung wohl nicht groß genug, um mit freiem Auge eine eindeutige Strukturänderung erkennen zu können. Eine detaillierte Rauheitsanalyse der Drähte könnte mehr Aufschluss darüber bringen.

### **4.3.2 Fokusvariationsmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Versuchen in Squalen und Squalan**

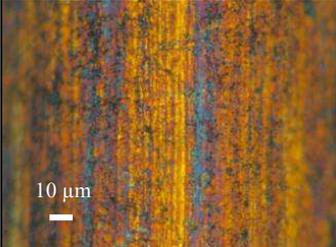
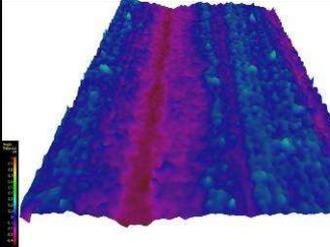
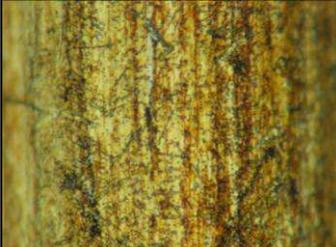
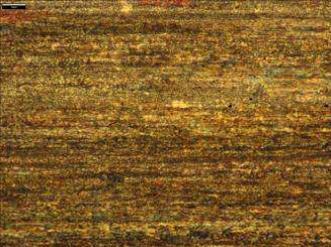
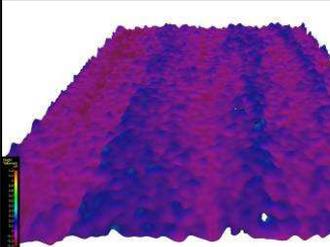
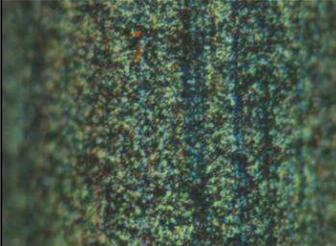
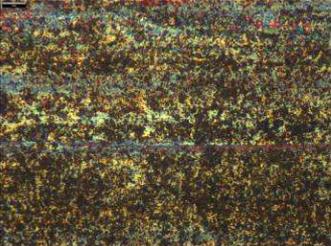
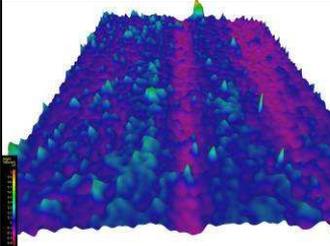
In Tabelle 24 bis Tabelle 28 sind die mittleren Beschleunigerkonzentrationen der Squalenversuche und der Squalanversuche einander gegenübergestellt. Es wurde ausschließlich Sp7 als Draht verwendet.

In Tabelle 24 ist zu sehen, dass im Squalenversuch ohne Beschleuniger eine starke Veränderung der Drahtoberfläche stattgefunden hat. Es sind viele Erhebungen jedoch kaum Riefen zu erkennen. Die Drahtoberfläche wirkt überwachsen. Dem gegenüber steht die glatte Oberfläche des Drahtes unter den gleichen Bedingungen in Squalan. Die Oberfläche der Drähte aus dem Versuch mit Cyclohexylamin ohne Beschleuniger in Squalen, sowie in Squalan sieht in der Falschfarbendarstellung sehr ähnlich aus. Es sind deutliche Riefen sichtbar, aber kaum andere Erhebungen, jedoch ist die allgemeine Erscheinung der Drahtoberfläche sehr stark strukturiert.

**Tabelle 24: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop ohne Beschleuniger und ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin, sp7**

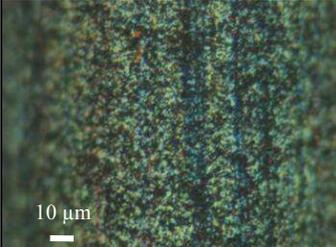
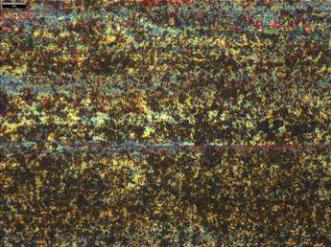
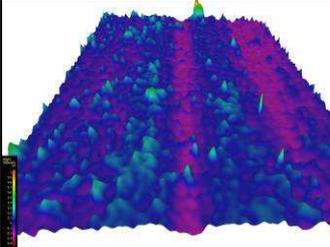
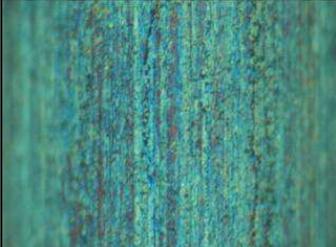
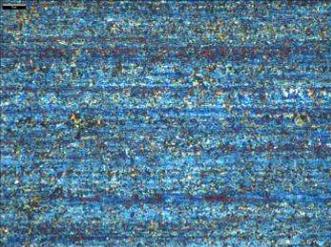
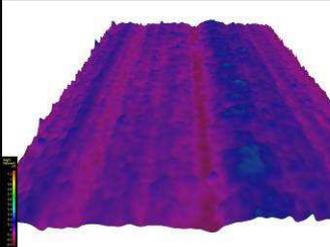
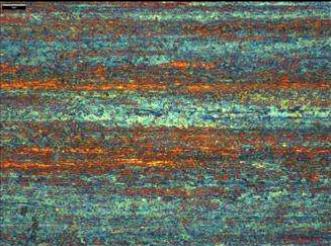
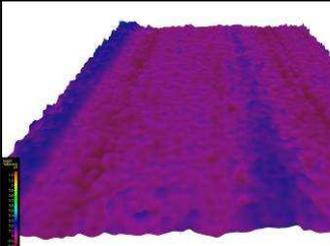
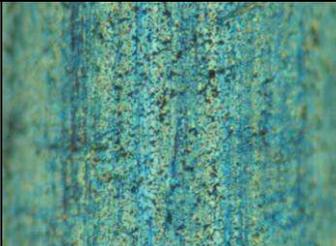
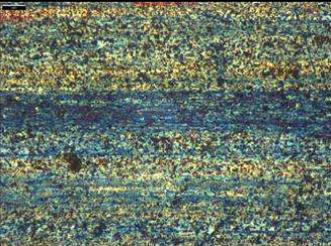
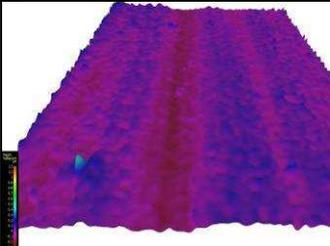
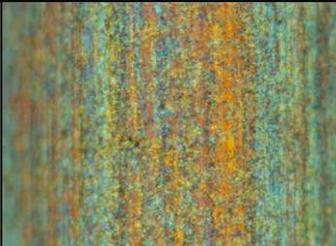
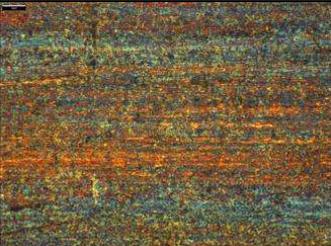
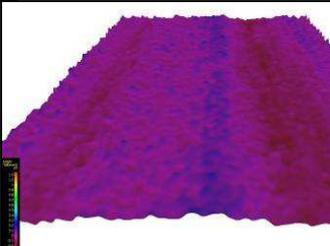
	Lichtmikroskop	Fokusvariations- mikroskop 2D	Fokusvariations- mikroskop formreduziert Falschfarben- darstellung
Ohne Beschleuniger EH63			
<i>ohne Beschleuniger in Squalan EH33</i>			
Ohne Beschleuniger + CyNH <sub>2</sub> EH53			
<i>Ohne Beschleuniger + CyNH<sub>2</sub> in Squalan EH54</i>			

**Tabelle 25: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop von TMTD und TMTD mit CBS, sp7**

	Lichtmikroskop	Fokusvariationsmikroskop 2D	Fokusvariationsmikroskop formreduziert Falschfarbendarstellung
TMTD EH22			
<i>TMTD in Squalan</i> EH42			
TMTD+CBS EH55			

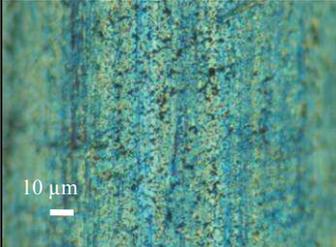
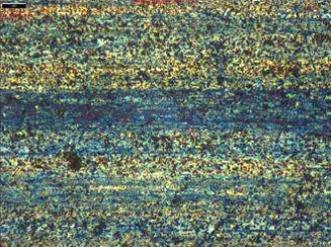
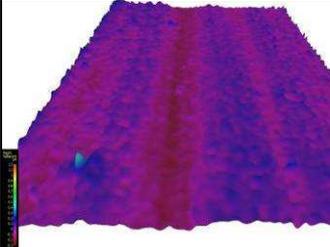
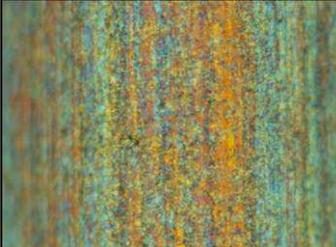
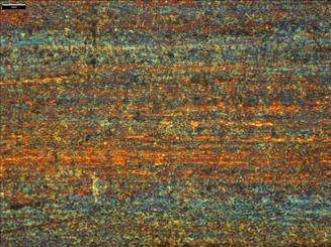
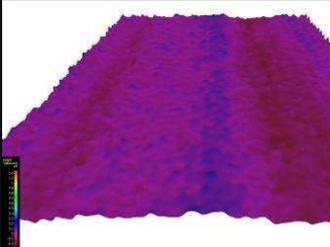
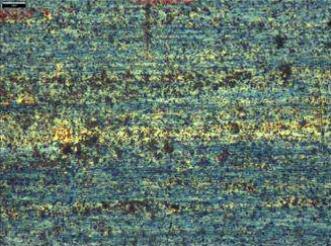
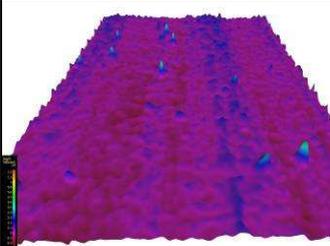
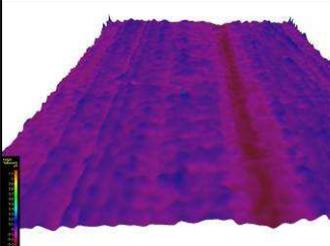
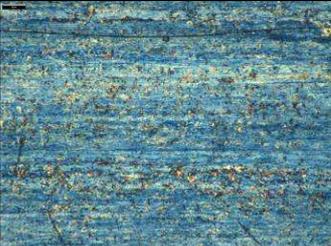
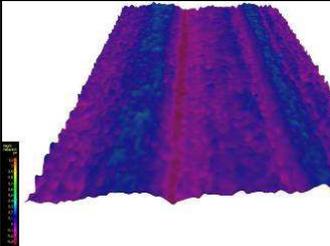
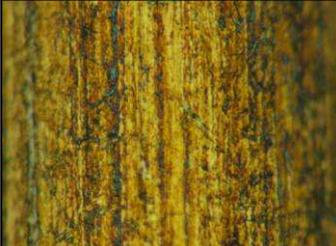
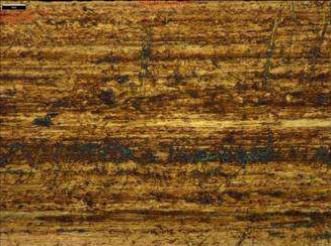
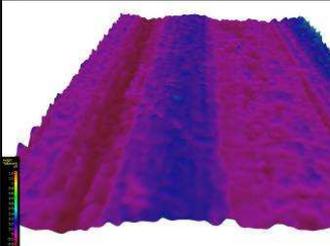
In Tabelle 25 sind die Abbildungen der Fokusvariationsaufnahmen der Versuche von TMTD und TMTD mit CBS in Squalan und Squalan dargestellt. Der Draht der mit TMTD in Squalan in Reaktion gebracht wurde, weist kaum Strukturen auf, weder tiefe Rillen noch hohe Erhebungen. Der Draht aus dem Versuch mit TMTD in Squalan weist Rillen auf. Im Falle von TMTD mit CBS in Squalan zeigen sich deutliche Erhebungen auf der Drahtoberfläche, die mit den dunklen Flecken in der zweidimensionalen Darstellung übereinstimmen.

**Tabelle 26: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop von CBS, MBTS mit Cyclohexylamin und TMTD mit CBS, sp7**

	Lichtmikroskop	Fokusvariations- mikroskop 2D	Fokusvariations- mikroskop formreduziert Falschfarben- darstellung
TMTD+CBS EH55			
CBS EH17			
<i>CBS in Squalan EH41</i>			
MBTS+CyNH <sub>2</sub> EH45			
<i>MBTS + CyNH<sub>2</sub> in Squalan EH44</i>			

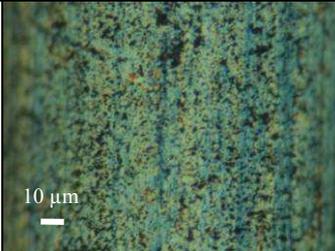
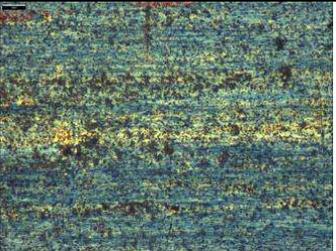
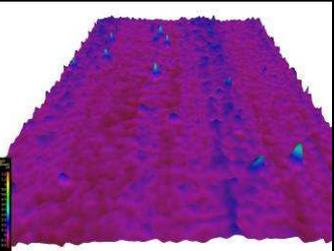
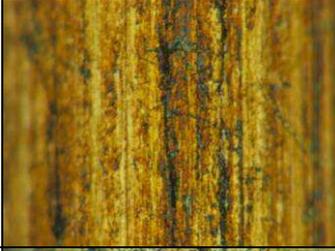
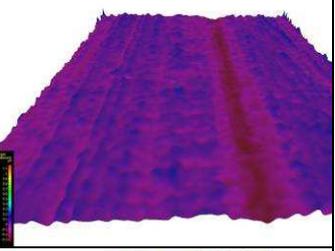
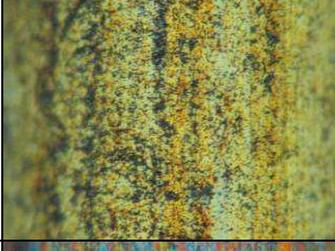
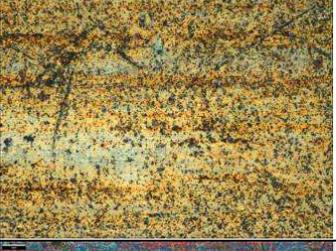
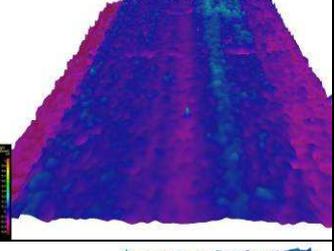
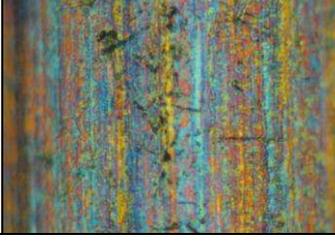
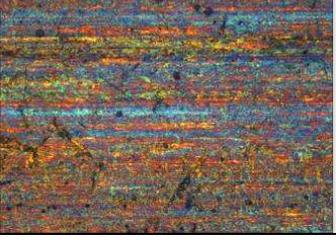
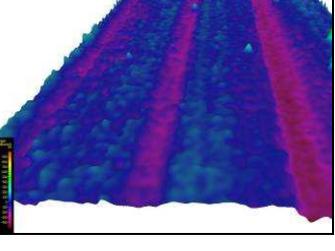
In Tabelle 26 sind die Fokusvariationsmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Versuchen mit CBS, CBS mit TMTD, und MBTS mit Cyclohexylamin abgebildet. Abgesehen von CBS mit TMTD, das schon vorher besprochen wurde, sind die Falschfarbendarstellungen der Drähte sehr eben mit leichten Riefen und gleichen einander sehr stark.

**Tabelle 27: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop von MBTS, MBTS mit Cyclohexylamin und MBTS mit Dicyclohexylamin, sp7**

	Lichtmikroskop	Fokusvariations- mikroskop 2D	Fokusvariations- mikroskop formreduziert Falschfarben- darstellung
MBTS+CyNH <sub>2</sub> EH45			
<i>MBTS + CyNH<sub>2</sub> in Squalan EH44</i>			
MBTS + Cy <sub>2</sub> NH EH56			
<i>MBTS + Cy<sub>2</sub>NH in Squalan EH57</i>			
MBTS EH20			
<i>MBTS in Squalan EH40</i>			

In Tabelle 27 sind die Fokusvariationsaufnahmen der Versuche mit MBTS als Beschleuniger mit und ohne Amin in Squalen und Squalan dargestellt. Bei MBTS und MBTS mit Cyclohexylamin ähneln sich die Bilder der Drähte aus dem Squalen- und dem Squalanversuch. Im Falle von MBTS mit Dicyclohexylamin kann man beim Draht aus der Reaktion in Squalen leichte Spitzen und keine Riefen erkennen. Im Squalanversuch ist die Oberfläche glatt mit einer Riefe. Generell erscheinen die Bilder aus den Squalanversuchen glatter als jene aus den Squalenversuchen.

**Tabelle 28: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop, DCBS und MBTS mit Dicyclohexylamin, sp7**

	Lichtmikroskop	Fokusvariationsmikroskop 2D	Fokusvariationsmikroskop formreduziert Falschfarbendarstellung
MBTS + Cy <sub>2</sub> NH EH56			
<i>MBTS + Cy<sub>2</sub>NH in Squalan EH57</i>			
DCBS EH3			
<i>DCBS in Squalan EH34</i>			

In Tabelle 28 sind die Fokusvariationsaufnahmen der Versuche mit DCBS und MBTS mit Dicyclohexylamin als Beschleuniger in Squalen und Squalan abgebildet. Bei DCBS sieht man

kaum einen Unterschied zwischen der Reaktion in Squalen und in Squalan. Es sind in beiden Fällen leichte Riefen sichtbar.

Im Allgemeinen weicht die geriefte Struktur im Laufe der Sulfidierung einer stacheligen Struktur, was man aus den Lichtmikroskopaufnahmen schon erahnen konnte. Das bedeutet, dass die schon im Rohdraht vorhandenen Riefen durch die Ausbildung einer  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Schicht zuwachsen. In den Aufnahmen des Fokusvariationsmikroskops entsprechen dunkle Flecken oft Spitzen, helle Streifen entweder Rillen oder Erhebungen, dunkle Streifen entsprechen oft den Flanken von Erhebungen.

Im direkten Vergleich der Fokusvariationsmikroskopaufnahmen der verschiedenen Beschleuniger kann man im Falle der Versuche mit TMTD und CBS und der Versuche ohne Beschleuniger stark raue Oberflächen erkennen. Die Oberflächen dieser Drähte weisen im Lichtmikroskop viele schwarze Flecken auf und wirken somit stark sulfidiert. Die Oberflächen der Drähte aus den Versuchen mit DCBS, MBTS mit Cyclohexylamin und CBS erscheinen eher glatt. Somit kann angenommen werden, dass erst durch eine sehr starke Sulfidierung stachelige Strukturen auf der Oberfläche des Drahtes erkannt werden können. Auf den Bildern der Drähte aus den Versuchen ohne Beschleuniger sind kaum Rillen ersichtlich, da diese wohl von der Sulfidschicht überwachsen wurden.

Der Versuch ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin gleicht eher dem Versuch mit CBS als jenem ohne Beschleuniger, somit scheint das Amin eine stachelige Ausprägung der Sulfidanlagerungen zu verhindern, bzw. schwächt das Amin die Sulfidierung gegenüber der unbeschleunigten Vulkanisation ab. Der Versuch ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin und der Versuch mit TMTD gleichen sich in ihrer Ausprägung, sie weisen tiefe Rillen, aber kaum Spitzen auf.

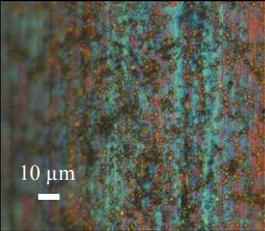
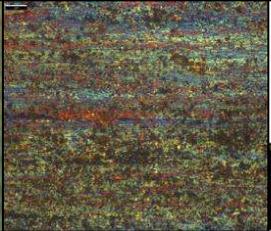
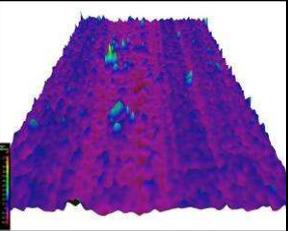
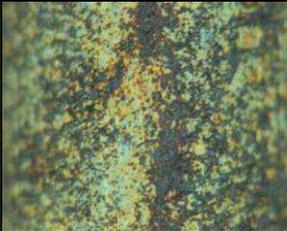
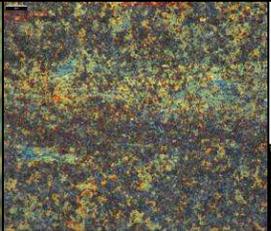
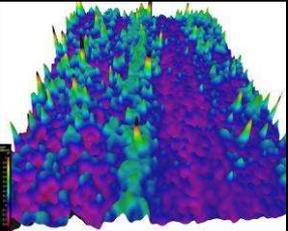
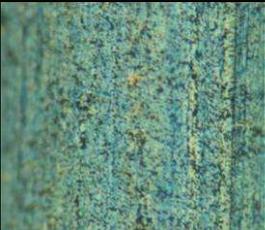
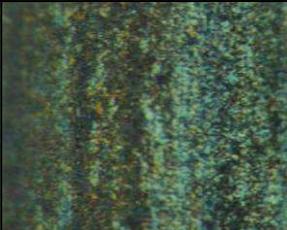
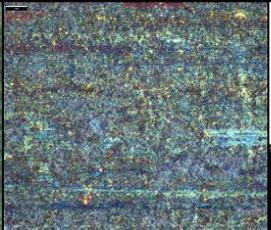
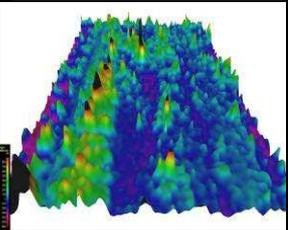
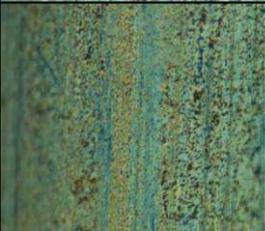
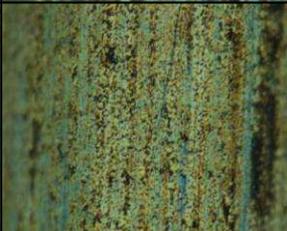
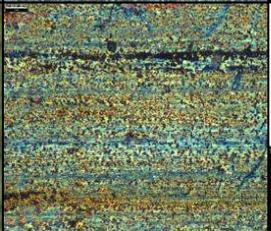
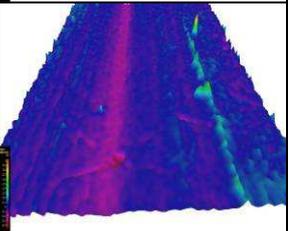
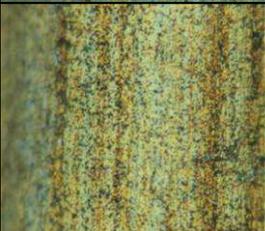
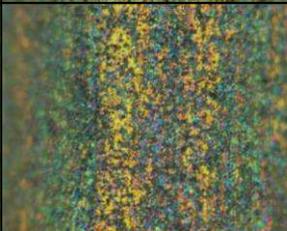
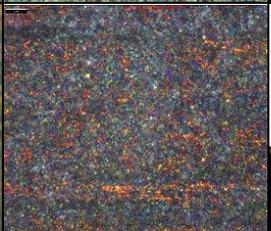
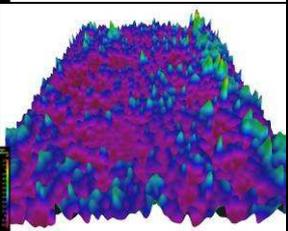
Wenn man die Falschfarbenaufnahmen der Versuche in Squalen mit jenen in Squalan vergleicht, fällt auf, dass nur im Versuch ohne Beschleuniger ein deutlicher Unterschied auszumachen ist. Dies zeigt auch, dass die Farbänderungen nicht in jeder Abstufung eindeutig auf unterschiedliche Strukturen schließen lassen und weist darauf hin, dass deutlich erkennbare Strukturen sich erst bei einem starken Grad der Sulfidierung bilden.

### **4.3.3 Fokusvariationsmikroskopaufnahmen der in Squalen gealterten Drähte**

Um eine mögliche Strukturveränderung der Drahtoberfläche durch die Alterung in Squalen zu untersuchen, wurden nach der Alterung Aufnahmen der Drähte mit dem

Fokusvariationsmikroskop gemacht. Es wurden die jeweils 0,7 phr DCBS entsprechenden Konzentrationen verwendet.

**Tabelle 29: Fokusvariationsmikroskopbilder der in Squalen gealterten Drähte**

	Lichtmikroskop vor Alterung	Lichtmikroskop nach Alterung	Fokusvariationsmikroskop 2D nach Alterung	Fokusvariationsmikroskop formreduziert Falschfarbendarstellung nach Alterung
EH60 TMTD				
EH59 MBTS				
EH65 MBTS + Cy <sub>2</sub> NH				
EH62 CBS				
EH61 DCBS				

Wie in Tabelle 29 ersichtlich, zeigen die Drähte aus den Versuchen mit CBS und TMTD nach der Alterung eine relativ glatte Drahtoberfläche, die Oberflächen der Drähte aus den Versuchen mit MBTS, DCBS und MBTS mit Dicyclohexylamin zeigen eine starke Strukturierung. Im direkten Vergleich mit den Falschfarbenaufnahmen der

Fokusvariationsmikroskopie der ungealterten Proben fällt auf, dass sich die Bilder der ungealterten Drähte mit CBS und TMTD (Tabelle 21 und Tabelle 23) nicht im gleichen Ausmaß wie die anderen Beschleuniger von den Bildern der gealterten Drähte (Tabelle 29) unterscheiden. Sie weisen jedoch ein leicht unebeneres Erscheinungsbild auf. Die anderen Beschleuniger zeigen dagegen einen starken Unterschied zwischen der Struktur der ungealterten und der gealterten Drahtoberfläche. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass während der Alterung die Bildung von  $\text{Cu}_x\text{S}$  an der Messingoberfläche weitergeht. Die schwarzen Flecken aus der zweidimensionalen Darstellung sind in diesen Fällen immer Erhebungen. Bei CBS und TMTD wurde die Reaktionslösung schon während der Reaktion hochviskos und gelartig, weswegen der Nachtransport an Reaktionspartnern für die Sulfidierung der Drahtoberfläche behindert war. Die langsameren Beschleuniger reagieren während der Alterung stärker weiter, da der Nachtransport an Reaktionspartnern nicht behindert wird.

#### **4.4 Gelpermeationschromatographische Untersuchung der Rückstände aus den Squalen- und Squalanversuchen**

Die Rückstände aus den Beschleunigerreihen der Squalenversuche wurden mittels Gelpermeationschromatographie untersucht, um Aufschluss über den Grad der Vernetzung der Reaktionslösung zu erhalten. Die Proben aus den Squalanversuchen wurden zur Kontrolle mitvermessen.

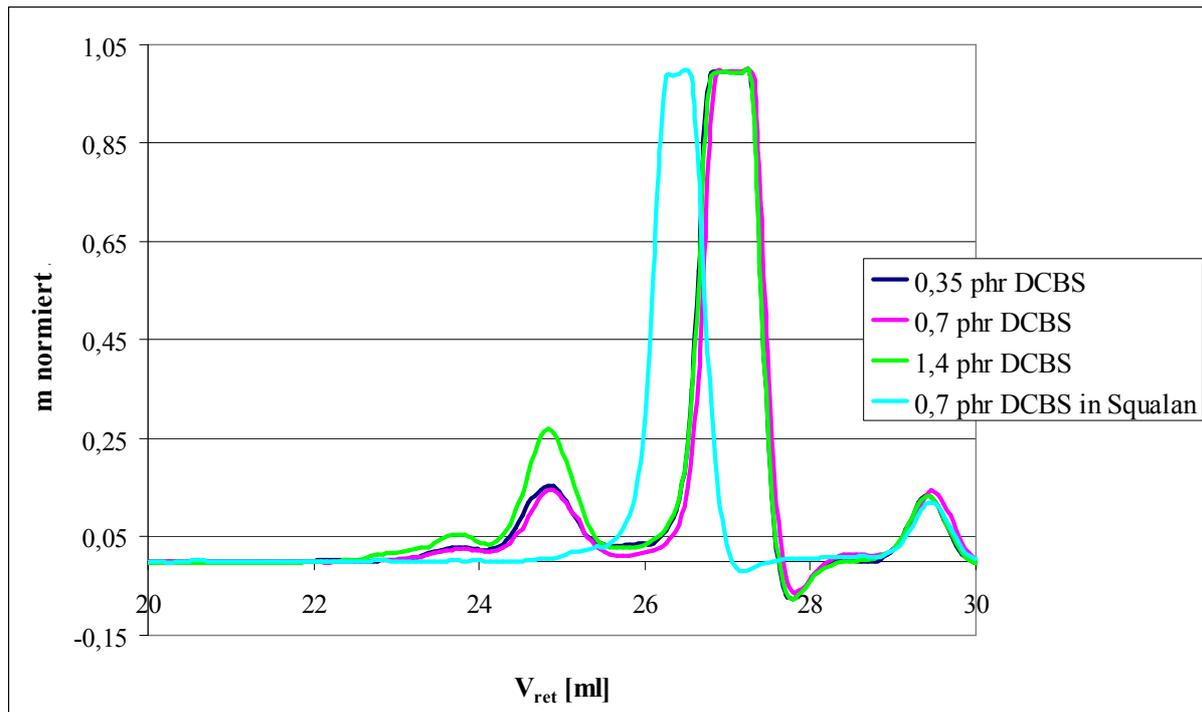


Abbildung 22: Chromatogramm der Versuche mit DCBS

Der Peak bei 27 ml Elutionsvolumen in Abbildung 22 zeigt das unvernetzte Squalen, der Peak bei 26,5 ml zeigt Squalan. Die Peaks bei 24,8 ml und 23,7 ml stellen Vernetzungsprodukte des Squalen dar.

Am Chromatogramm der Versuche des Beschleunigers DCBS kann man durch das Auftreten eines zweiten Peaks der Vernetzungsprodukte sehen, dass der Versuch mit der höchsten Konzentration zu der stärksten Vernetzung geführt hat.

Wenn man das mit den Ergebnissen der Drahtsulfidierung vergleicht, bei welchen die höchste Konzentration an Beschleuniger eine geringere Sulfidierung aufweist als die niedrigeren Konzentrationen, lässt das darauf schließen, dass eine höhere Vernetzung zu einer geringeren Sulfidierung führt. In Squalan sind keine Vernetzungsprodukte zu erkennen, was auch nicht zu erwarten war, da es ohne Doppelbindungen zu keiner Vernetzung kommen kann.

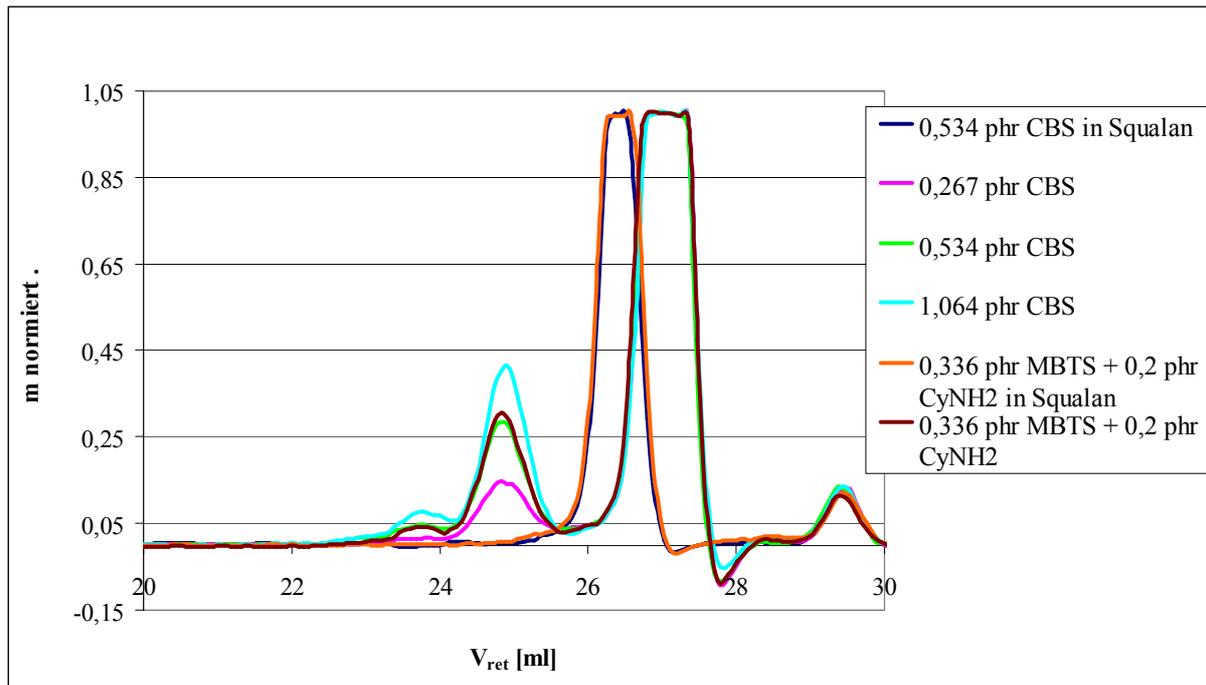


Abbildung 23: Chromatogramm der Versuche mit CBS

In Abbildung 23 sieht man bei CBS einen Trend stärkerer Vernetzung bei steigender Beschleunigerkonzentration. Der Versuch mit MBTS und Cyclohexylamin wurde hinzugefügt, da er zu den gleichen Ergebnissen führen sollte wie der Versuch mit 0,534 phr CBS, da laut Mechanismus der Sulfidierung der Drahtoberfläche im weiteren Verlauf aus CBS MBTS gebildet wird und somit Cyclohexylamin und MBTS vorliegt<sup>[6]</sup>. Bei der niedrigsten Konzentration an Beschleuniger in Squalan (0,267 phr CBS) kann noch kein zweiter Peak für Vernetzungsprodukte erkannt werden. Die anderen Beschleunigerkonzentrationen zeigten einen zweiten Vernetzungspeak in Squalan.

Sowohl bei CBS als auch bei MBTS + Cyclohexylamin in Squalan konnten keine Vernetzungsprodukte erkannt werden, was auf das Fehlen der Doppelbindungen zurückgeführt werden kann, welche für die Vernetzung notwendig sind.

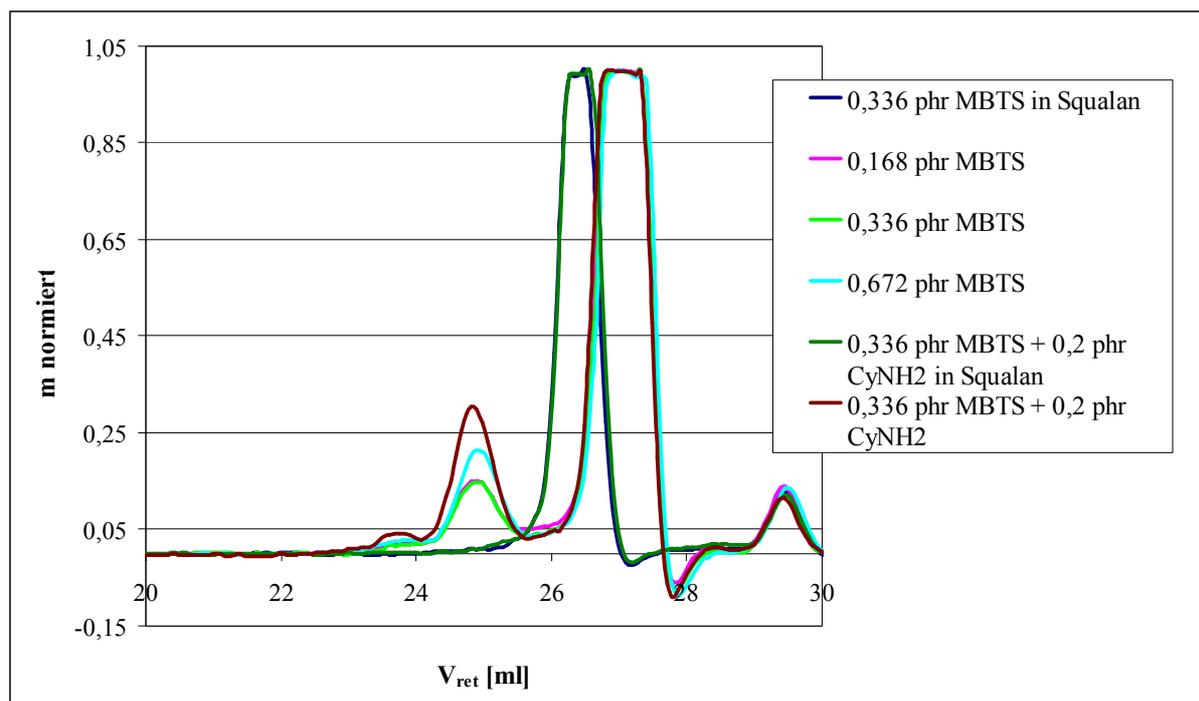


Abbildung 24: Chromatogramm der Versuche mit MBTS

In Abbildung 24 ist ersichtlich, dass sich unter Verwendung von MBTS als Beschleuniger nur durch Zugabe von Cyclohexylamin ein deutlicher zweiter Vernetzungspeak bildet. Das lässt darauf schließen, dass Cyclohexylamin die Vernetzung begünstigt, was auch in der Literatur bestätigt wird<sup>[11]</sup>. In den drei Konzentrationen von MBTS kommt es zu keinem deutlichen Unterschied in der Vernetzung, es wird nur ein Peak der Vernetzungsprodukte erkannt. Bei MBTS können in Squalan wie erwartet keine Vernetzungsprodukte erkannt werden.

Wie in Abbildung 25 ersichtlich, kommt es bei TMTD zu einer nur geringen Vernetzung, bei keiner der drei Konzentrationen konnte ein zweiter Peak der Vernetzungsprodukte erkannt werden. TMTD wurde jenseits seiner optimalen Einsatztemperatur von 140°C eingesetzt und reagiert mit Messing zu CuDMC, was die schlechte Sulfidierung erklärt<sup>[7]</sup>. Jedoch ist CuDCM auch ein Vulkanisationsbeschleuniger und sollte demnach genauso zu Vernetzungsprodukten führen. Mit TMTD in der konventionellen Vulkanisation (mit hohen Schwefelgehalten) hergestellter Gummi zeigt verstärkte Reversion, möglicherweise kommt es auch in Squalan zu einem Abbau der Vernetzungsbrücken. Der Rückstand aus dem Versuch mit TMTD war allerdings leicht gelartig, weswegen von einer gewissen Vernetzung ausgegangen werden kann. Möglicherweise ist die der Messung vorausgegangene Probenvorbereitung für eine Analyse des Vernetzungsgrades nicht geeignet.

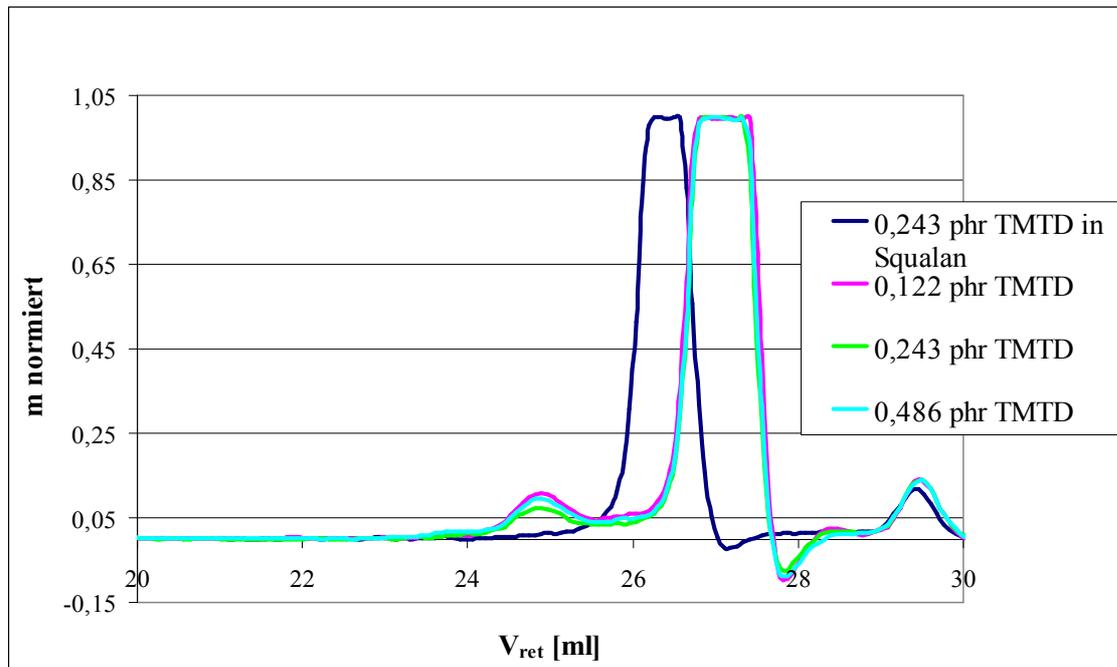


Abbildung 25: Chromatogramm der Versuche mit TMTD

Um die Vernetzung der einzelnen Beschleuniger miteinander vergleichen zu können, wurden in Abbildung 26 deren jeweils mittlere Konzentration gegeneinander aufgetragen und der Peak der Vernetzungsprodukte vergrößert.

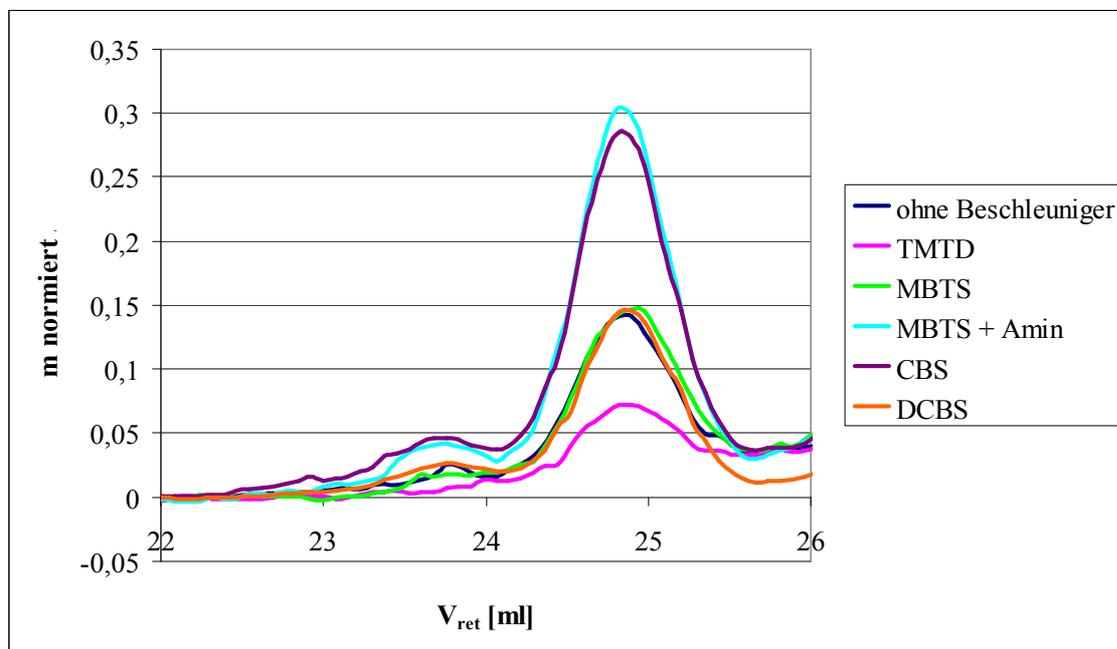


Abbildung 26: Chromatogramm der mittleren Konzentrationen der Beschleunigerreihe

CBS und MBTS + Cyclohexylamin weisen die stärkste Vernetzung auf, da sie einen deutlichen zweiten Peak der Vernetzungsprodukte zeigen. Bei MBTS und TMTD ist kein zweiter Peak zu erkennen, DCBS und ohne Beschleuniger zeigen eine sachte Erhebung.

Wie zu erwarten war, führen schnelle Beschleuniger wie CBS bzw. das analog reagierende MBTS mit Cyclohexylamin in der gleichen Zeit zu einer stärkeren Vernetzung als die langsameren Beschleuniger DCBS und MBTS. Eine höhere Konzentration an Beschleuniger führt oft zu einer stärkeren Vernetzung. In Falle von TMTD kam man annehmen, dass die durchgeführte Probenvorbereitung für diese Analyse nicht geeignet war. Der Rückstand der beiden höheren Konzentrationen wies leicht gelartig Konsistenz auf, was auf Vernetzung der Squalenmoleküle schließen lässt. Das konnte allerdings in den Ergebnissen nicht erkannt werden.

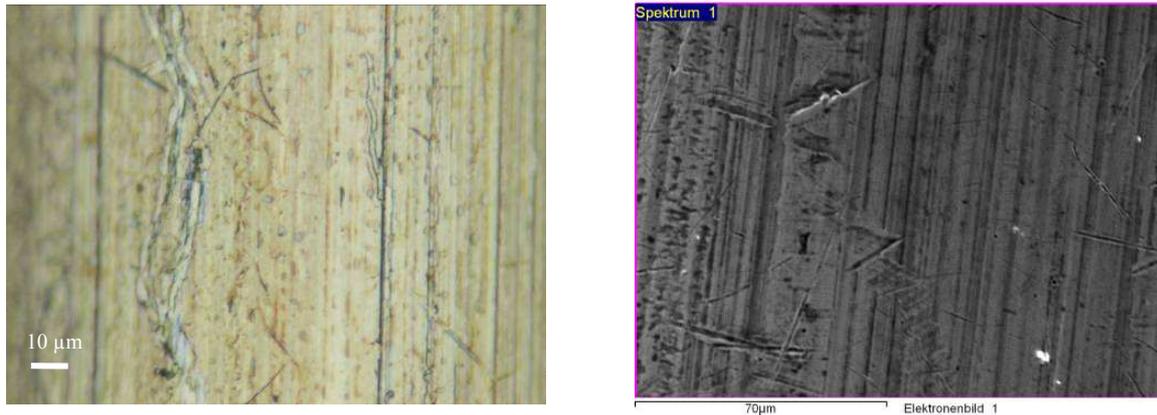
#### **4.5 SEM-EDX Aufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen**

Ausgewählte Proben der Beschleunigerreihe wurden mit SEM-EDX untersucht, dabei wurden immer die mittleren Beschleunigerkonzentrationen verwendet. Es wurden Drähte der Spule 7 verwendet.

Aufnahmen wurden gemacht von:

- Rohdraht
- Ohne Beschleuniger
- 0,243 phr TMTD
- 0,534 phr CBS
- 0,336 phr MBTS
- 0,336 phr MBTS + 0,2 phr Cyclohexylamin
- 0,7 phr DCBS
- 0,7 phr DCBS in Squalan

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen werden jeweils einer Lichtmikroskopaufnahme desselben Drahtes gegenübergestellt, um die Elektronenmikroskopaufnahmen um die Farbinformation zu ergänzen. Die Vergrößerung ist in etwa gleich.



**Abbildung 27: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild des Rohdrahtes der Spule 7**

Im Lichtmikroskopbild des Rohdrahtes Sp7, wie auch im Bild des SEM (Abbildung 27) kann man die gleichen Strukturen erkennen. Sie ist noch durch starke Riefen gekennzeichnet, welche durch den Ziehprozess bei der Drahtherstellung herrühren.

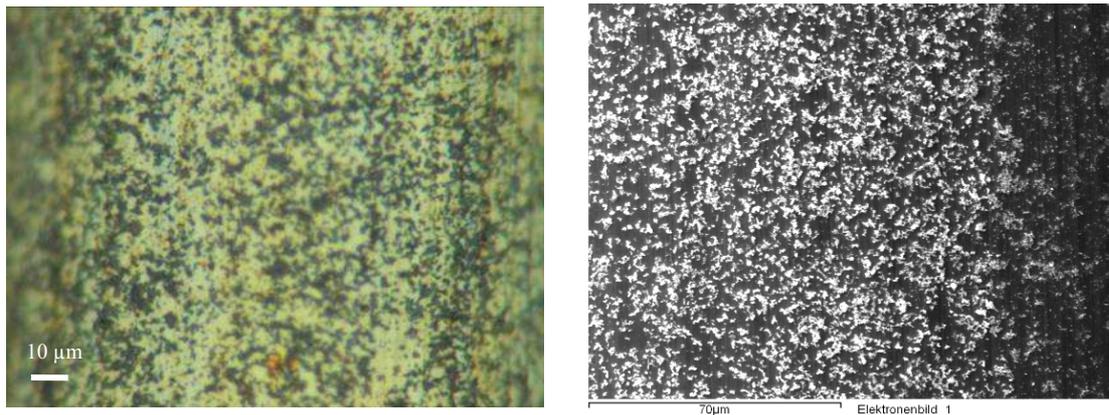
**Tabelle 30: Daten der EDX-Messung des Rohdrahtes der Spule 7 in Atom% (Kupfer=100%)**

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
<b>Übersicht 1</b>	43	29	0,2	60	59
<b>Übersicht 2</b>	38	27	0	56	58
<b>Übersicht 3</b>	39	27	0	61	57
<b>MW</b>	<b>40</b>	<b>27</b>	<b>0,1</b>	<b>59</b>	<b>58</b>

Die Aufnahme des Rohdrahtes soll in weiterer Folge als Standard dienen. Hier ist wenig bis kein Schwefel messbar. Der erhaltene Wert für Schwefel ist wohl auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Dies kann mehrere Ursachen haben:

- Keine planare Oberfläche der Probe
- Schichtaufbau der Probe
- Unterschiedliche Elemente werden unterschiedlich stark detektiert, bei den automatischen Korrekturen werden leichte Elemente oft etwas zu stark korrigiert

Diese Ungenauigkeiten können bei allen Proben auftreten, weswegen die Werte ein wenig variieren. Die erhaltenen Werte dürfen deswegen nicht als Absolutwerte gesehen werden, können aber untereinander verglichen werden, da man annehmen kann, dass die erwähnten Effekte bei allen Proben in ähnlichem Ausmaß auftreten.



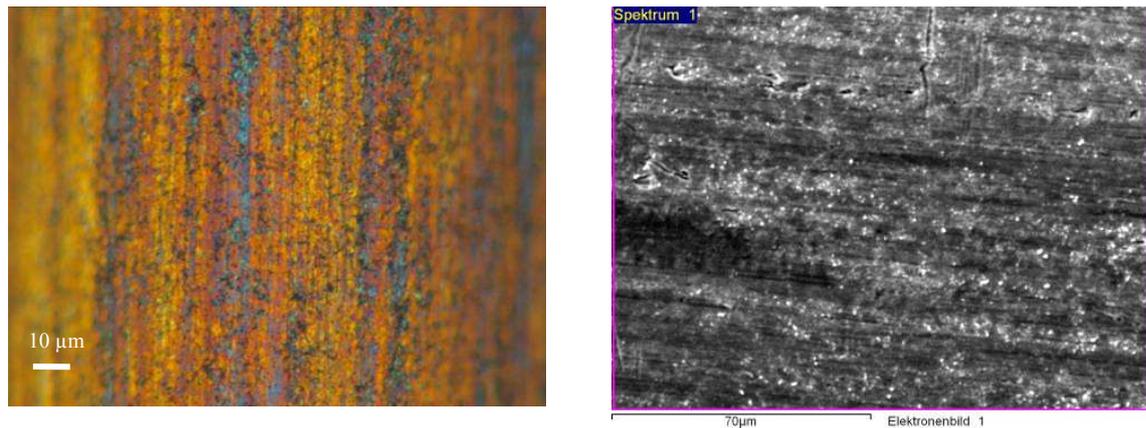
**Abbildung 28: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe ohne Beschleuniger**

Im Vergleich zum Rohdraht ist die gestreifte Struktur nach Vulkanisation in Squalen ohne Beschleuniger nicht mehr zu erkennen, wie es in Abbildung 28 zu sehen ist. Stattdessen erkennt man eine stark strukturierte Oberfläche.

**Tabelle 31: Daten der EDX-Messung ohne Beschleuniger in Atom% (Kupfer=100%)**

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
<b>Übersicht 1</b>	149	47	17	81	63
<b>Übersicht 2</b>	137	50	16	63	65
<b>Übersicht 3</b>	143	60	17	80	67
<b>MW</b>	<b>143</b>	<b>52</b>	<b>16</b>	<b>75</b>	<b>65</b>

Den Werten aus Tabelle 31 kann man entnehmen, dass alle Werte im Vergleich zum Kupfer angestiegen sind. Auffallend gegenüber dem Kupferwert erhöht ist jedoch der Kohlenstoffwert. Das kann an der stark strukturierten Oberfläche liegen, an der die vernetzten Squalenmoleküle rein physikalisch hängen bleiben. Die erhöhten Zink und Sauerstoffwerte könnten von einer vermehrten Bildung von ZnO herrühren. Der Schwefel stammt von den auf der Messingoberfläche gebildeten Sulfidschichten aus ZnS und Cu<sub>x</sub>S und den angelagerten Vernetzungsprodukten des Squalen.



**Abbildung 29: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,243 phr TMTD**

Im Vergleich mit dem Rohdraht erkennt man bei TMTD in Abbildung 29 noch stark die Riefen, jedoch wird schon eine leichte Strukturierung deutlich.

**Tabelle 32: Daten der EDX-Messung mit 0,243 phr TMTD in Atom% (Kupfer=100%)**

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
<b>Übersicht 1</b>	73	31	9	46	62
<b>Übersicht 2</b>	73	29	9	63	59
<b>Übersicht 3</b>	61	31	8	49	62
<b>MW</b>	<b>69</b>	<b>30</b>	<b>9</b>	<b>52</b>	<b>61</b>

Im Vergleich zum Rohdraht sind hier nur die Schwefel und Kohlenstoffwerte erhöht. Das könnten Kupfersulfid bzw. Zinksulfid und Vernetzungsprodukte des Squalens sein. Die Vernetzungsprodukte konnten mittels GPC zwar nicht belegt werden, jedoch ist die durchgeführte Probenvorbereitung für eine Analyse des Vernetzungsgrades wahrscheinlich nicht geeignet. Die Werte des Zinks und des Eisens sind nicht gegenüber jenen des Rohdrahtes erhöht und deuten daher nicht auf eine Ablösung des Kupfers aus der Messingschicht hin, was bei der Bildung von CuDMC aus TMTD passieren würde. Es könnte auch ZnDMC gebildet werden, was allerdings nicht den niedrigen Eisenwert erklärt.

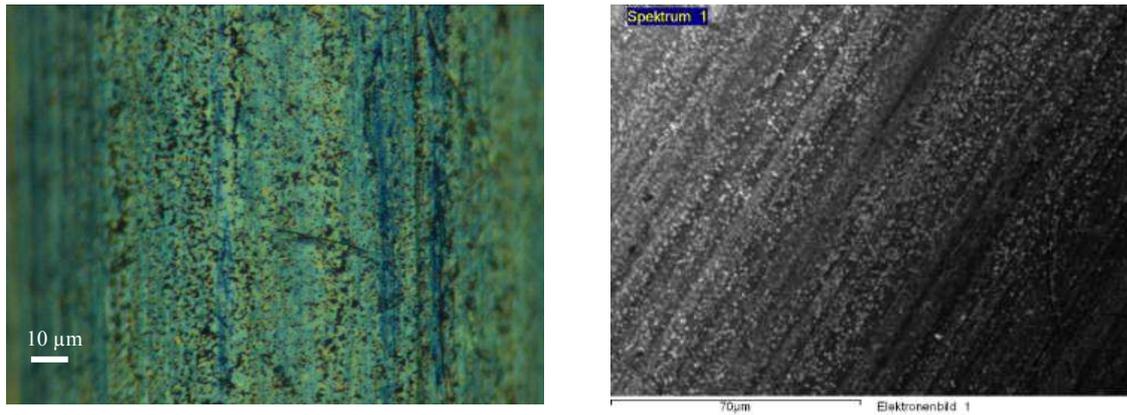


Abbildung 30: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,534 phr CBS

Die anfangs auf dem Rohdraht vorhandenen Riefen weichen bei CBS, wie in Abbildung 30 ersichtlich, immer mehr und mehr strukturierten Oberflächen.

Tabelle 33: Daten der EDX-Messung mit 0,534 phr CBS in Atom% (Kupfer=100%)

	C	O	S	Fe	Zn
Übersicht 1	93	34	10	67	60
Übersicht 2	110	12	11	16	62
Übersicht 3	92	26	12	74	62
MW	<b>99</b>	<b>23</b>	<b>11</b>	<b>50</b>	<b>61</b>

Kohlenstoff und Schwefel sind in diesem Fall erhöht. Hier kommt es wohl neben der Bildung von Kupfersulfid und Zinksulfid, zur Anlagerung von Vernetzungsprodukten des Squalens an die Messingoberfläche, da es bei CBS laut GPC zu sehr starker Vernetzung kommt. Die niedrige Eisenmenge ist ein Hinweis auf eine leicht dickere Messingschicht in einem der Fälle.

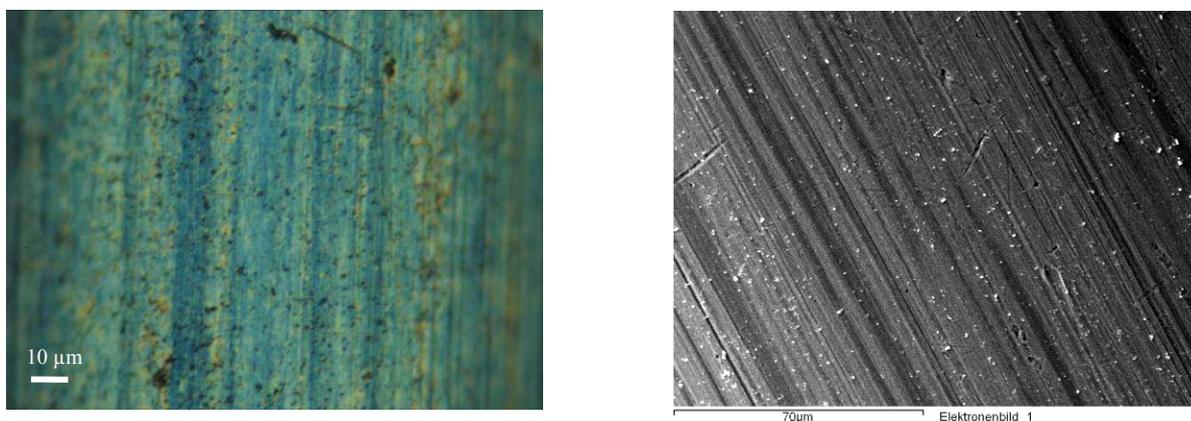


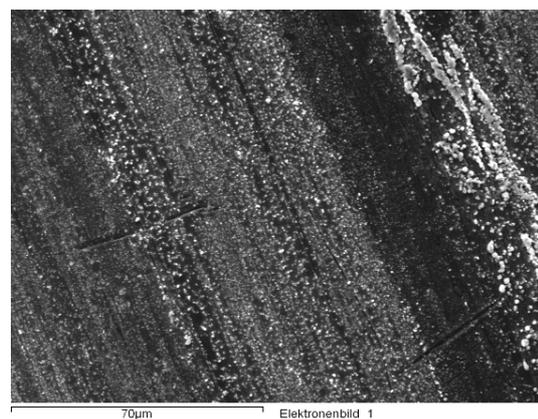
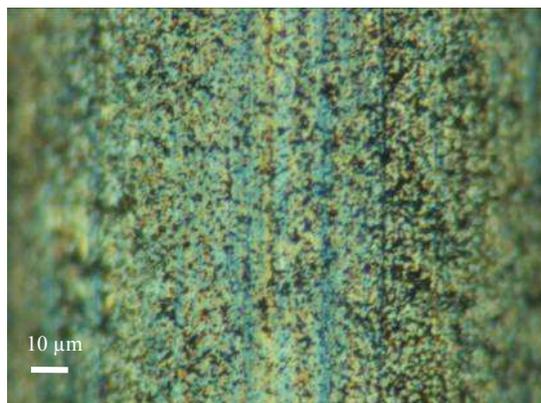
Abbildung 31: Lichtmikroskopaufnahmen und SEM-Bilder der Probe mit 0,336 phr MBTS

In Abbildung 31 sieht man bei dem mit MBTS behandelten Draht eine noch starke Riefung und fein verteilte Punkte.

**Tabelle 34: Daten der EDX-Messung mit 0,336 phr MBTS in Atom% (Kupfer=100%)**

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
<b>Übersicht 1</b>	98	29	9	67	58
<b>Übersicht 2</b>	100	29	9	77	60
<b>Übersicht 3</b>	96	28	9	68	59
<b>MW</b>	<b>98</b>	<b>29</b>	<b>9</b>	<b>71</b>	<b>59</b>

Gegenüber dem Rohdraht sind die Werte für Kohlenstoff, Schwefel und Eisen erhöht. Der erhöhte Kohlenstoffwert kommt wohl von Anlagerung vernetzten Squalens.



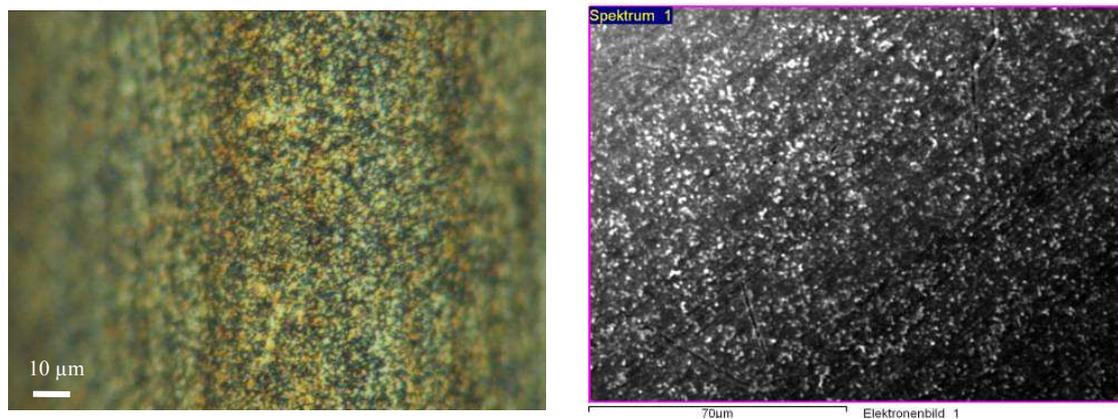
**Abbildung 32: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,336 phr MBTS + 0,2 phr Cyclohexylamin**

Im Vergleich zu dem Versuch mit MBTS sieht man bei zusätzlicher Zugabe von Cyclohexylamin zur Reaktion in Abbildung 32 eine stärkere Strukturierung.

**Tabelle 35: Daten der EDX-Messung mit 0,336 phr MBTS und 0,2 phr Cyclohexylamin in Atom% (Kupfer=100%)**

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
<b>Übersicht 1</b>	142	46	10	102	61
<b>Übersicht 2</b>	140	68	25	173	64
<b>Übersicht 3</b>	91	44	15	89	63
<b>MW</b>	<b>116</b>	<b>45</b>	<b>12</b>	<b>95</b>	<b>62</b>

Die EDX-Werte bei MBTS + Cyclohexylamin sind sehr ungleichmäßig. Das Amin löst wohl den Draht im Laufe der Reaktion an. Wegen sehr starken Abweichungen zu den anderen Werten wurden die Daten der Übersicht 2 nicht für die Berechnung des Mittelwertes herangezogen. Alle Werte sind im Vergleich zum Rohdraht erhöht. Die stark erhöhten Sauerstoff und Eisenwerte weisen auf eine Auflösung der Messingoberfläche hin. Der erhöhte Kohlenstoffwert könnte neben der Squalenanlagerung auch von Anlagerungen von Cyclohexylamin an die Drahtoberfläche herrühren.



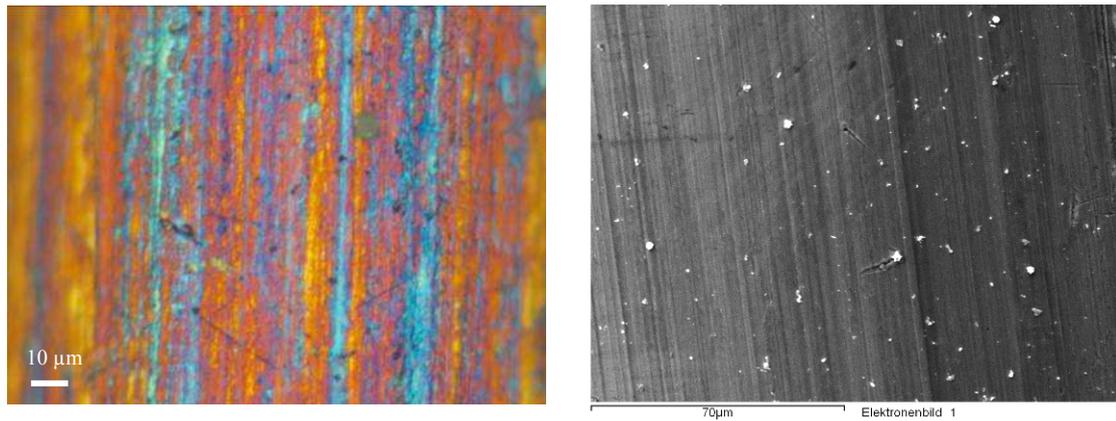
**Abbildung 33: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,7 phr DCBS**

In Abbildung 33 (0,7 phr DCBS) sieht man eine ähnliche Struktur wie bei dem Versuch ohne Beschleuniger, die anfänglichen Riefen sind nicht mehr zu erkennen und einer neu strukturierten Oberfläche gewichen.

**Tabelle 36: Daten der EDX-Messung mit 0,7 phr DCBS in Atom% (Kupfer=100%)**

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
<b>Übersicht 1</b>	130	35	18	66	57
<b>Übersicht 2</b>	122	35	20	70	58
<b>Übersicht 3</b>	130	35	19	70	59
<b>MW</b>	<b>127</b>	<b>35</b>	<b>19</b>	<b>69</b>	<b>58</b>

Beim Versuch mit DCBS sind die Werte für Kohlenstoff und Schwefel stark erhöht. Auch hier kommt es wohl zu einer Anlagerung von Vernetzungsprodukten zusätzlich zur Sulfidierung der Oberfläche.



**Abbildung 34: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,7 phr DCBS in Squalan**

In Abbildung 34 (0,7 phr DCBS in Squalan) sind noch stark die Riefen zu erkennen, allerdings auch schon einige Strukturen, die  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Ablagerungen darstellen könnten.

**Tabelle 37: Daten der EDX-Messung mit 0,7 phr DCBS in Squalan in Atom% (Kupfer=100%)**

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
<b>Übersicht 1</b>	44	34	4	61	57
<b>Übersicht 2</b>	54	30	3	51	59
<b>Übersicht 3</b>	47	32	4	59	60
<b>MW</b>	<b>48</b>	<b>32</b>	<b>4</b>	<b>57</b>	<b>59</b>

In Squalan kommt es zu einer deutlich niedrigeren Sulfidierung als in Squalen. Die geringe Kohlenstoffmenge passt zu der nicht vorhandenen Vernetzung des Squalans und es gibt auch keine Oberflächenstrukturen, in welchen Vernetzungsprodukte hängenbleiben könnten. Deswegen kann man annehmen, dass der vorhandene Schwefel rein auf  $\text{Cu}_x\text{S}$  Strukturen zurückzuführen ist. Bis auf den erhöhten Schwefelwert entsprechen die Werte in etwa jenen des Rohdrahtes.

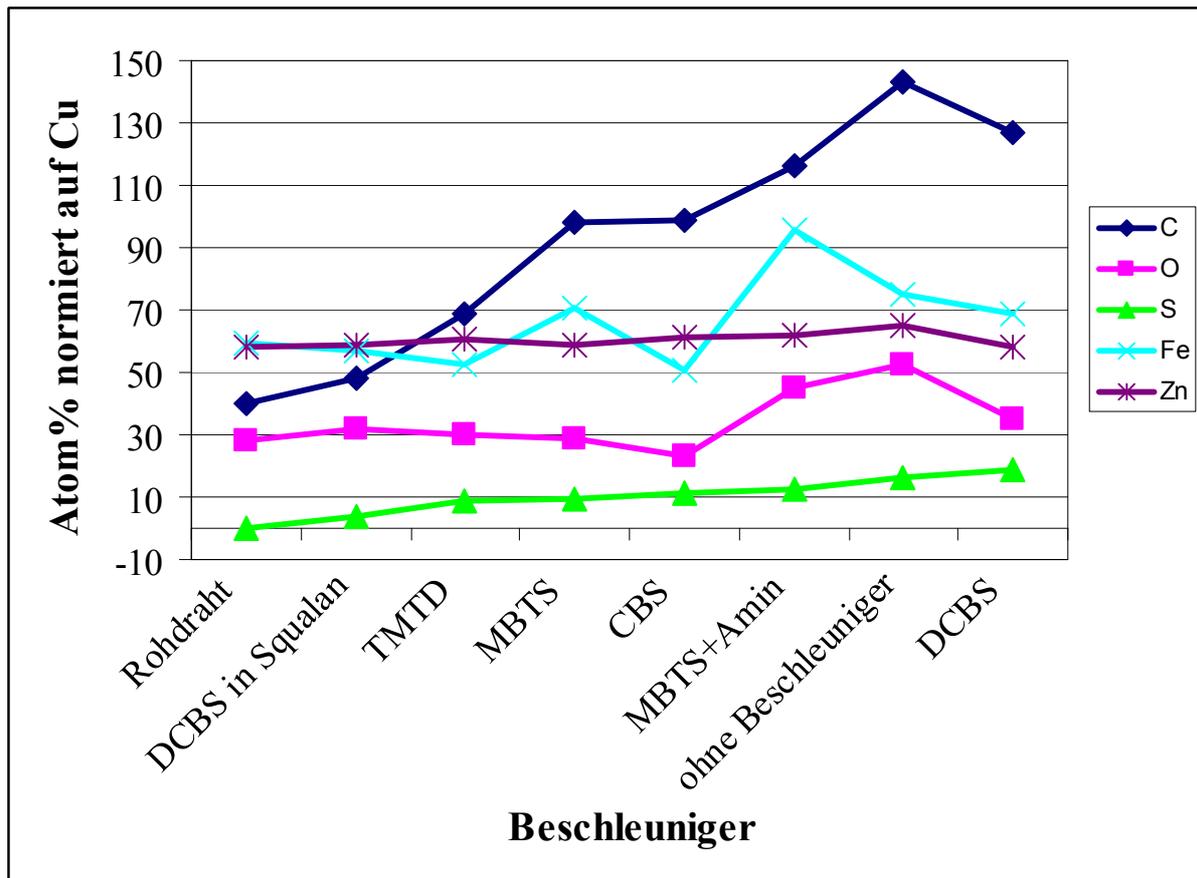


Abbildung 35: Gegenüberstellung der Mittelwerte der SEM-EDX-Messungen

In Abbildung 35 wird ersichtlich, dass die unter dem Lichtmikroskop beobachteten Farb- und Strukturänderungen tatsächlich mit einer Änderung der Schwefelkonzentration einhergehen. Das Verhältnis folgt im Allgemeinen dem die Sulfidierung anzeigenden Farbcode (Abbildung 20, Kapitel 4.2). Die entstehenden Kupfersulfidstrukturen überwuchern mit der Zeit die Messingoberfläche. Deutlich sticht der hohe Eisenwert bei MBTS + Amin ins Auge, ein Indiz für die Ablösung der Messingschicht. Die anderen leicht erhöhten Eisenwerte liegen möglicherweise an Schwankungen der Messingschichtdicke.

Es ist auch ersichtlich, dass die Werte für Schwefel und Kohlenstoff (mit einziger Ausnahme des Versuchs ohne Beschleuniger) in derselben Reihenfolge ansteigen. Diese Beobachtung legt nahe, dass es sich bei den erhaltenen Schwefelwerten zum Teil um Nebenprodukte der verstärkten Anlagerung von Vernetzungsprodukten des Squalens an der rauen Messingoberfläche handelt. Diese Anlagerung wurde auch von Kim et al. im Squalenversuch beobachtet<sup>[20]</sup>.

## 4.6 Ausziehversuche

Für die Ausziehversuche wurden jeweils sieben Drähte aus dem vulkanisierten Testblock bei gleichbleibender Geschwindigkeit ausgezogen und die gemessene Kraft gemittelt. Die Mischungszusammensetzung der Naturkautschukmischungen war äquivalent zu jenen aus den Squalenversuchen. Somit sollte ein Zusammenhang der sulfidierten Drahtoberflächen aus den Squalenversuchen mit der tatsächlichen Stärke der Haftschrift hergestellt werden. Die physikalischen Werte der Gummimischungen (Härte, Weiterreißwiderstand, Zugfestigkeit...) wurden auch vermessen, da allerdings kein für alle Beschleuniger gültiger Zusammenhang mit den Daten der Ausziehversuche hergestellt werden konnte, wurde auf ihre Auflistung verzichtet. Die erhaltenen Werte der Ausziehversuche werden in Tabelle 38 dargestellt. Die in die Gummimischung einvulkanisierten Drähte wurden in der Wärme gealtert um die Auswirkung der Alterung auf die Gummi-Messing-Haftung zu ermitteln.

Tabelle 38: Werte der Ausziehversuche

	phr	Ruß [phr]	F <sub>a,m</sub> [N]	s [N]	Bedeckung [Stufe]	F <sub>a,m</sub> [N]	s [N]	Bedeckung [Stufe]
			ungealtert			gealtert		
DCBS	0,35	-	259	54	3	153	23	2
	0,7	-	296	33	3	167	14	2
	1,4	-	88	11	2	72	17	1
	0,35	50	271	68	3	203	30	3
	0,7	50	414	78	3	427	33	3
	1,4	50	367	65	3	278	44	3
CBS	0,267	-	127	7	2	134	14	2
	0,534	-	158	22	3	214	40	2
	1,064	-	83	14	1	70	10	1
	0,267	50	359	99	3	372	64	3
	0,534	50	356	47	3	388	40	3
	1,064	50	404	46	3	421	35	3
MTBS	0,168	-	188	38	3	144	30	1
	0,336	-	161	22	2	160	11	1
	0,672	-	95	21	2	91	17	1
	0,168	50	346	49	3	321	35	3
	0,336	50	376	43	3	394	12	3
	0,672	50	240	49	3	177	17	3
TMTD	0,122	-	131	29	2	149	25	1
	0,243	-	83	19	2	89	21	1
	0,486	-	<50	-	-	74	12	1
	0,122	50	193	43	1	188	52	2
	0,243	50	95	18	0	160	37	2
	0,486	50	167	39	1	200	22	2

Bedeckung 3: vollständige Bedeckung des Drahtes mit Gummi nach dem Ausziehvorgang, das Versagen liegt allein in der Gummimischung

Bedeckung 2: 99-50% Bedeckung des Drahtes mit Gummi nach dem Ausziehvorgang, das Versagen liegt in der Messing-Gummi-Verbindungsschicht und in der Gummimischung

Bedeckung 1: 49-1% Bedeckung des Drahtes mit Gummi nach dem Ausziehvorgang, das Versagen liegt in der Messing-Gummi-Verbindungsschicht und in der Gummimischung

Bedeckung 0: keine Bedeckung des Drahtes mit Gummi nach dem Ausziehvorgang, nur die Messing-Gummi-Verbindungsschicht versagt

In dieser Versuchsreihe fällt sofort ins Auge, dass im Falle von DCBS, MBTS und CBS Ruß wohl eine gewisse Rolle in der Gummi-Messing-Haftung zu spielen scheint, da bei diesen Beschleunigern die Bedeckung jeweils vollständig war, sobald Ruß verwendet wurde, jedoch nicht ohne dessen Beimischung. Im Falle von TMTD war schon durch die Squalenversuche eine sehr schlechte Haftung zu erwarten, was nun in den Ausziehversuchen durch äußerst niedrige Ausziehkräfte und Bedeckungen bestätigt wurde. Diese Erkenntnisse decken sich mit Versuchen von Hamed et al.<sup>[33]</sup>

An den Werten der Bedeckung kann auch erkannt werden, dass sie nach Alterung in den meisten Fällen schlechter war, jedoch die Ausziehkräfte nicht in allen Fällen niedriger. Das bedeutet, dass die Alterung vorwiegend die Haftungsschicht angreift und nicht so sehr die Eigenschaften der Gummimischung.

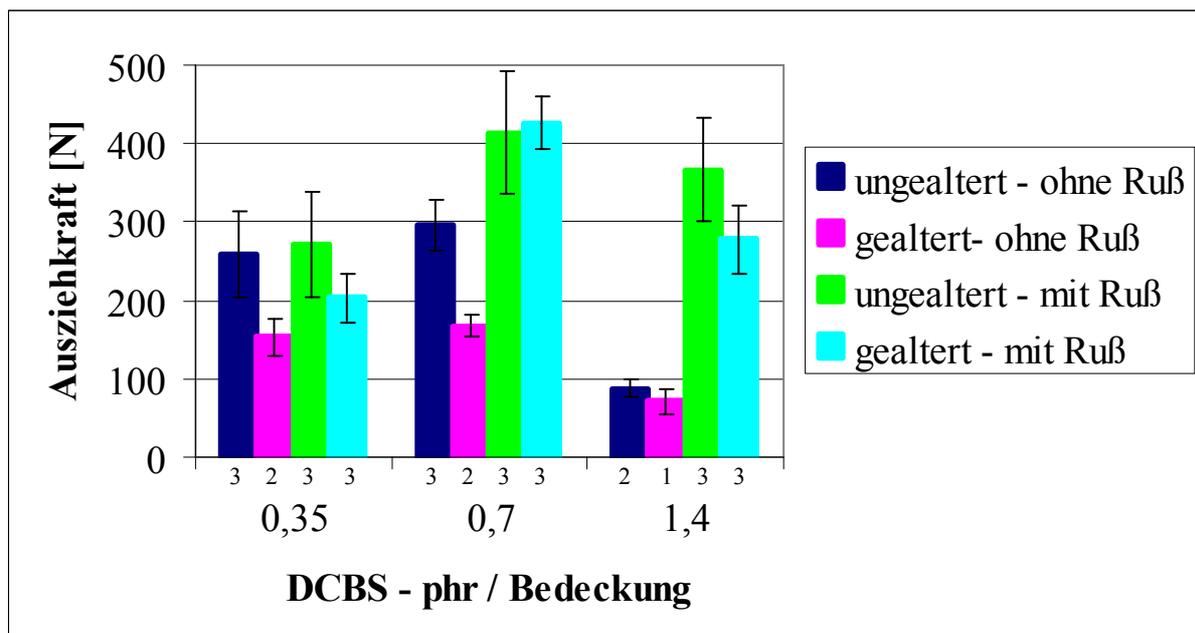


Abbildung 36: Ausziehkraft und Bedeckung im Ausziehtest mit DCBS als Beschleuniger

In Abbildung 36 sind die Ergebnisse des Ausziehversuchs der Mischungen mit DCBS graphisch dargestellt. Im Falle der ungealterten Proben ohne Ruß mit 0,35 phr und 0,7 phr DCBS sind die Ausziehkräfte deutlich höher als die der gealterten Probe, wobei sie in fast allen anderen Versuchen nahezu gleich sind und im Bereich der Standardabweichung liegen. Allerdings wurden diese beiden Proben auch sechs Wochen früher und an einem anderen Prüfgerät von einer anderen Person vermessen, was eine mögliche Abweichung erklären könnte.

Die gealterte und die ungealterte Probe mit Ruß sind im Bereich der Standardabweichung gleich und zeigen ein Maximum bei der mittleren Konzentration, auch die Ausziehkraft der Mischungen ohne Ruß zeigen ein Maximum bei der mittleren Konzentration, jedoch ist es hier nicht so stark ausgeprägt. Ein teilweises Versagen der Haftungsschicht trat bei allen Konzentrationen der gealterten Mischungen ohne Ruß und der höchsten Konzentration der ungealterten Mischung ohne Ruß auf.

Das stärkste Versagen der Haftschrift bei der höchsten Konzentration deckt sich mit den Erkenntnissen aus dem Squalenversuch, in welchem sich die Sulfidschicht im Falle der höchsten Konzentration an DCBS schwächer ausprägte als bei den beiden geringeren Konzentrationen.

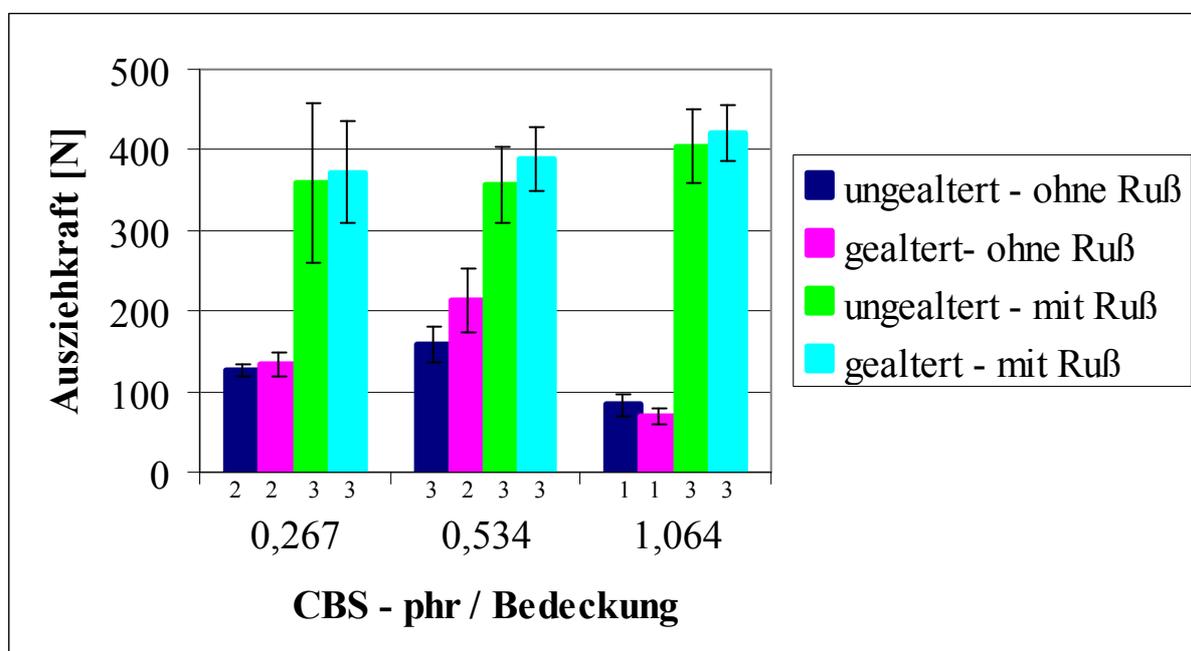


Abbildung 37: Ausziehkraft und Bedeckung im Ausziehtest mit CBS als Beschleuniger

In Abbildung 37 sind die Werte der Ausziehversuche der Mischungen mit CBS als Beschleuniger graphisch dargestellt. Die Ausziehkräfte der Mischungen mit Ruß sind deutlich höher als jene ohne Ruß. Die gealterten und die ungealterten Proben liegen jeweils im Bereich

ihrer Standardabweichung. Es kam im Fall der gealterten Mischungen ohne Ruß und bei der höchsten und niedrigsten Konzentration der ungealterten Mischungen zu einem Versagen der Haftschrift. Während die Mischungen ohne Ruß ein Maximum der Ausziehkraft bei den mittleren Konzentrationen aufweisen, kommt es bei den Mischungen mit Ruß zu einem Anstieg der Ausziehkraft mit einer Erhöhung der Beschleunigerkonzentration. Allerdings darf man hier auch nicht vergessen, dass mit Ruß nur die Gummieigenschaften gemessen werden, da die Bedeckung des ausgezogenen Drahtes mit Gummi 100% betrug.

In Abbildung 38 sind die Ausziehkräfte der Mischungen mit MBTS als Beschleuniger graphisch dargestellt. Auch hier, wie schon bei CBS, liegen die Ausziehkräfte der gealterten und ungealterten Proben jeweils im Bereich ihrer Standardabweichung. Die Mischungen ohne Ruß zeigen geringere Ausziehkräfte als jene mit Ruß. Die Haftschrift versagte im Falle aller gealterten Mischungen ohne Ruß und der zwei höheren Konzentrationen der ungealterten Mischungen ohne Ruß. Abgesehen von der ungealterten Mischung ohne Ruß weisen alle Reihen ein Maximum der Ausziehkraft bei der mittleren Konzentration auf. Bei der ungealterten Mischung ohne Ruß sinkt die Ausziehkraft mit steigender Beschleunigerkonzentration ab.

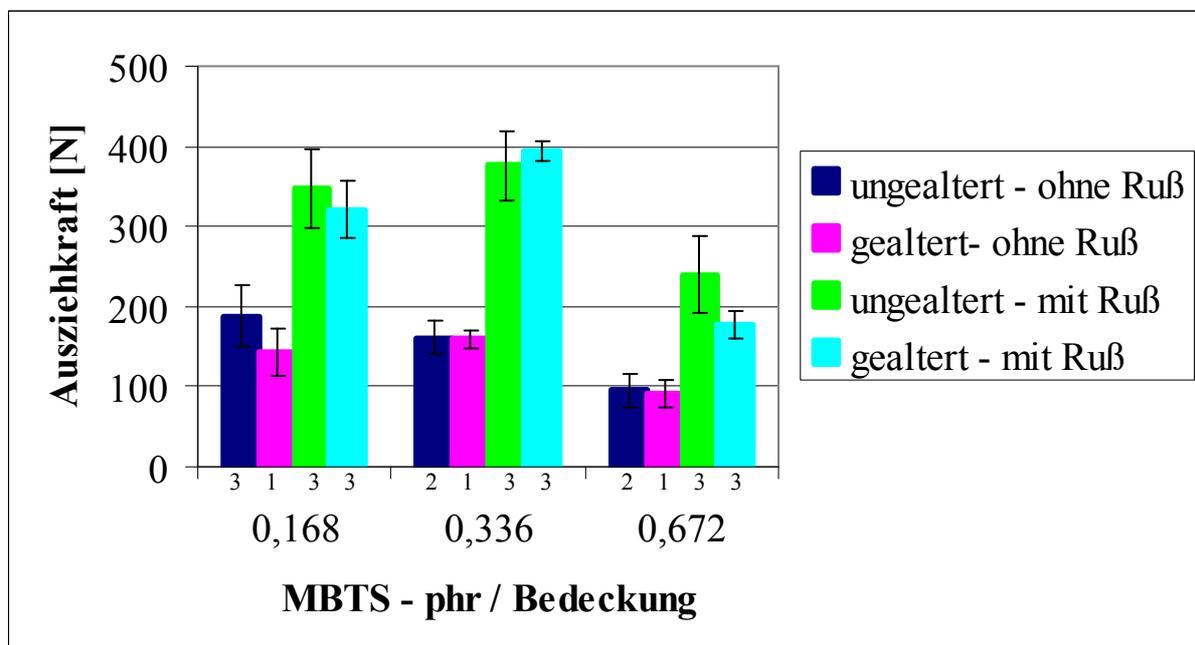


Abbildung 38: Ausziehkraft und Bedeckung im Ausziehtest mit MBTS als Beschleuniger

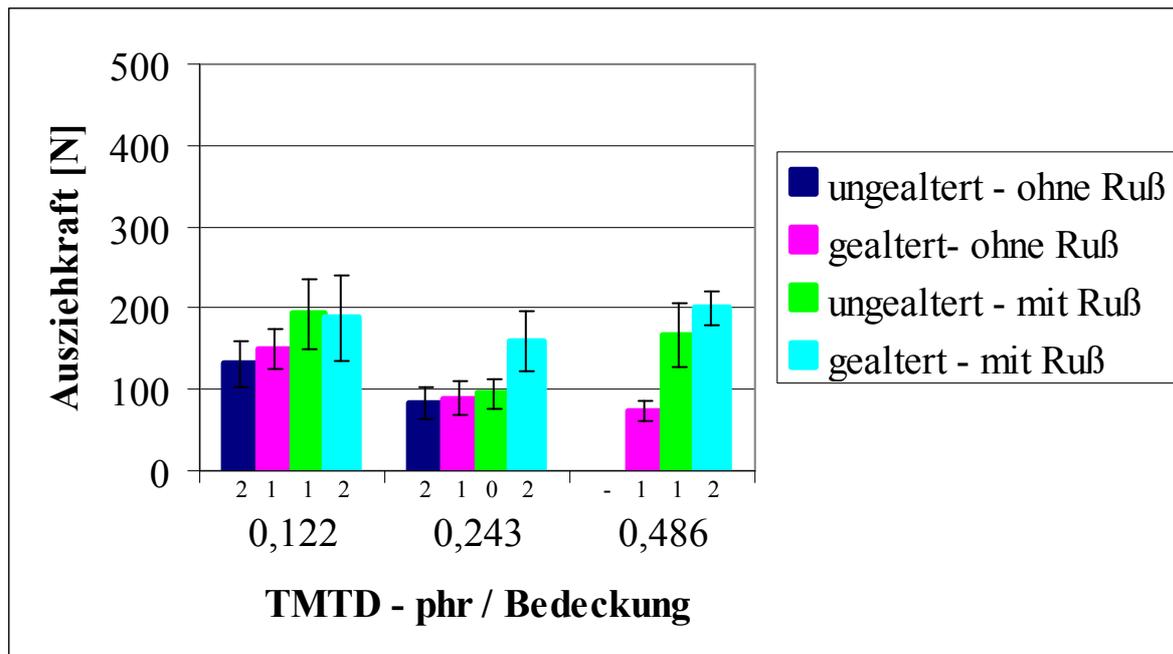


Abbildung 39: Ausziehkraft und Bedeckung im Ausziehtest mit TMTD als Beschleuniger

In Abbildung 39 sind die Ausziehkraften der Mischungen mit TMTD als Beschleuniger graphisch dargestellt. Die ungealterte Probe ohne Ruß hielt im Falle der höchsten Konzentration TMTD der angelegten Mindestkraft von 50 N nicht stand, deswegen konnte kein Wert ermittelt werden. Die Werte sind generell viel geringer als bei den anderen Beschleunigern. Das liegt in diesem Fall wohl vor allem an der sehr schlechten Ausprägung der Haftschrift, was aus den Ergebnissen der analogen Squalenversuche geschlossen werden kann. Im Allgemeinen sind die Unterschiede zwischen den Mischungen ohne und mit Ruß bei TMTD nur sehr gering.

Ein interessanter Aspekt in dieser Hinsicht ist, dass die gealterte Mischung mit Ruß in der mittleren Konzentration eindeutig bessere Werte liefert als die ungealterte, auch die Bedeckung ist höher. Das bedeutet wohl, dass sich im Falle von TMTD durch die Alterung eine bessere Haftschrift ausbildet. Das könnte daher kommen, dass die kaum ausgebildete Haftschrift durch die Bedingungen der Alterung weiterwachsen kann.

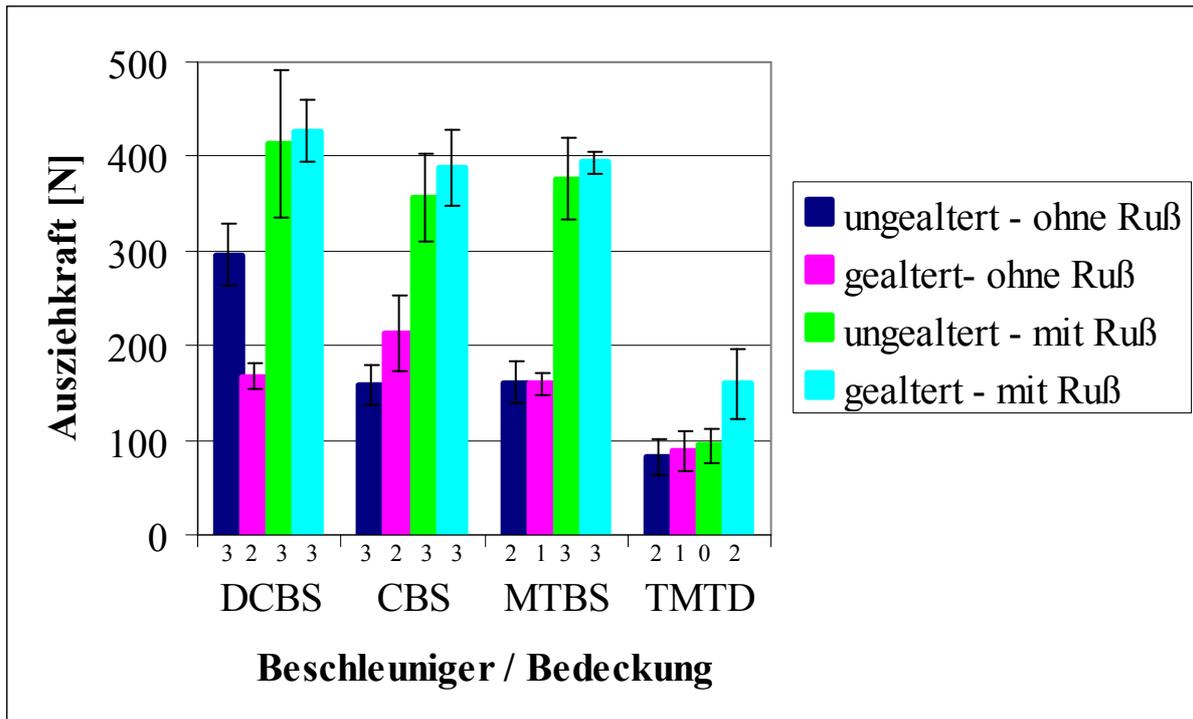


Abbildung 40: Ausziehkraft und Bedeckung im Ausziehtest mittlere Konzentrationen der Beschleuniger

Um einen direkten Vergleich mit den einzelnen Beschleunigern herzustellen, wurden deren mittleren Konzentrationen einander gegenübergestellt (siehe Abbildung 40). Da es bei einer Bedeckung von 3 zum Versagen der Gummimischung kommt, bevor die Gummi-Messing-Haftschrift versagt, können die in diesen Fällen erhaltenen Ausziehkraften nur bedingt zur Beurteilung der Stärke der Haftschrift herangezogen werden. Am meisten eignet sich somit zum direkten Vergleich der Messing-Gummi-Haftung die gealterte Reihe ohne Ruß und alle Werte mit TMTD als Beschleuniger, da in allen anderen Fällen meist eine Bedeckung von 3 vorhanden war.

Bei den Versuchen der gealterten Proben ohne Ruß weist CBS die höchste Ausziehkraft auf, jedoch muss man auch beachten, dass DCBS, CBS und MBTS in einem sehr ähnlichen Bereich liegen, wenn man die Standardabweichung noch zusätzlich berücksichtigt.

Die ungealterten Proben ohne Ruß, die wohl in der Zusammensetzung den Squalenversuchen am ähnlichsten sind, zeigen bezüglich der Haftung das gleiche Verhalten, das von der Ausprägung der Sulfidierung in der Squalentests anzunehmen war. Jedoch darf man nicht vergessen, dass in dieser Reihe bei DCBS und CBS die Bedeckung drei war, was bedeutet, dass nicht die Stärke der Haftschrift gemessen wurde, sondern eine geringere Kraft. Das starke Ansteigen der Ausziehkraft und die Bedeckung 3 in fast allen Fällen lassen darauf schließen, dass Ruß eine Rolle bei der Ausbildung der Haftschrift spielt.

## 5 Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus den verschiedenen Untersuchungen zeigen ein einheitliches Bild. Die mit Hilfe des Lichtmikroskops entwickelte Farbenreihe der steigenden Sulfidierung (Abbildung 20) konnte mittels vergleichender Elementanalyse der Messingoberfläche der zur Reaktion gebrachten Drähte durch SEM-EDX bestätigt werden. Der Schwefelgehalt stieg in gleicher Weise an, wie in der Farbskala vorhergesagt.

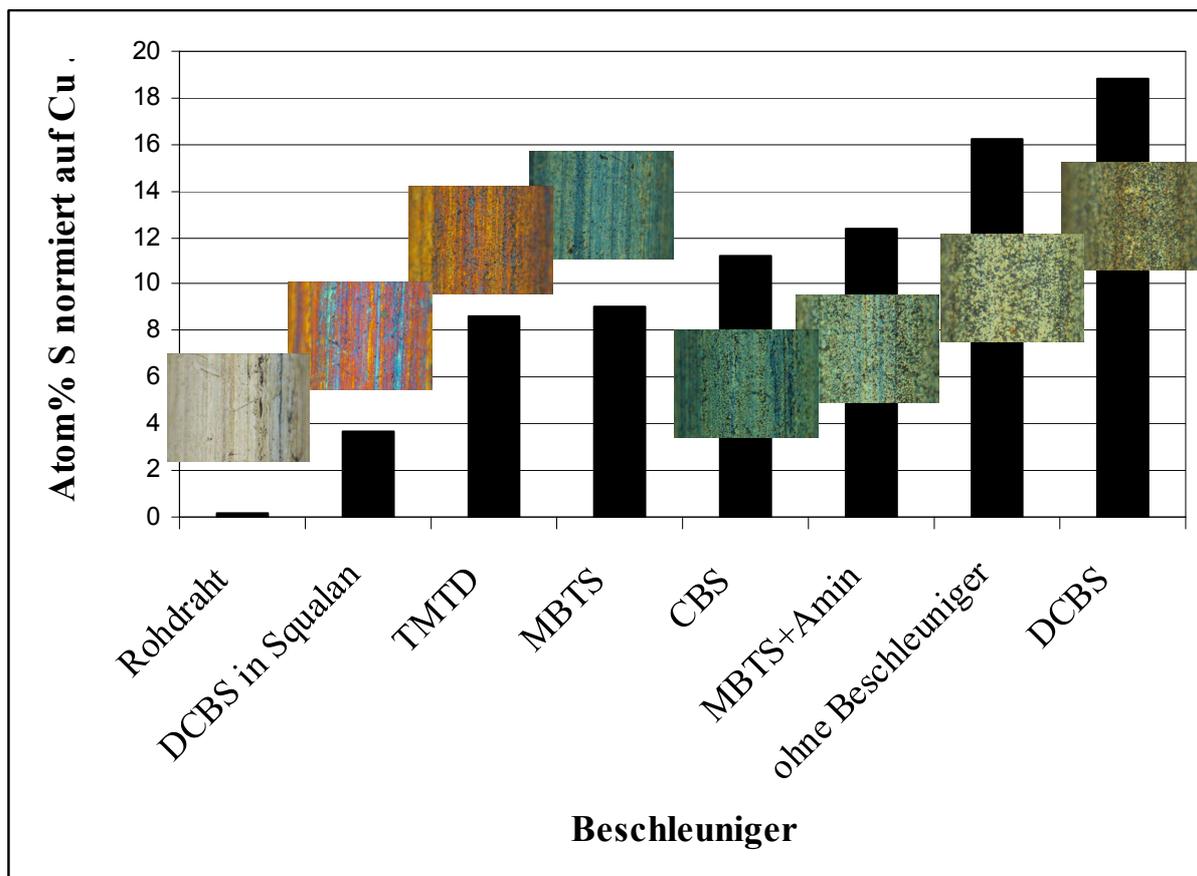


Abbildung 41: Vergleich der Schwefelwerte aus den SEM-EDX-Messungen der Drähte mit den Bildern aus dem Lichtmikroskop (110  $\mu\text{m}$  x 146  $\mu\text{m}$ )

In Abbildung 41 sind die Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte den gemessenen Schwefelkonzentrationen gegenübergestellt. Mit Ausnahme von TMTD passen die Drähte gut in die Farbskala. Jedoch folgt TMTD einerseits einem anderen Mechanismus<sup>[1]</sup> und andererseits kommt es möglicherweise zu Nebenreaktionen mit dem Kupfer der Drahtoberfläche<sup>[7]</sup> und kann deswegen nur bedingt mit den anderen Beschleunigern verglichen werden.

Die verschiedenen Beschleuniger (DCBS, MBTS, CBS) durchliefen in der Stärke ihrer Sulfidierung unter Verwendung von drei unterschiedlichen Konzentrationen ein Optimum, als Ausnahme muss TMTD betrachtet werden.

Die starke Sulfidierung ohne Beschleuniger in Squalen lässt vermuten, dass an der Sulfidierung der Drahtoberfläche nicht ausschließlich der Beschleuniger verantwortlich ist. Dieser Squalenversuch wurde jedoch nicht mit einem parallelen Versuch in Naturkautschuk verglichen, was auf jeden Fall in weiterer Zukunft gemacht werden sollte.

Die Squalenversuche mit MBTS und Cyclohexylamin bzw. Dicyclohexylamin bestätigten in ihren Ergebnissen den Mechanismus von Van Ooij<sup>[6]</sup>, wonach aus DCBS bzw. CBS im Verlauf der Sulfidierung MBTS und die entsprechenden Amine gebildet werden. Auch die allgemein schwächere Reaktion in Squalan unterstützt den Mechanismus. Die extrem schwache Reaktion von MBTS in Squalan wirft die Frage nach einer zusätzlichen Rolle der Doppelbindungen bei der Sulfidierung von Messing auf. Die Verlangsamung der Reaktion in Squalan kann nicht alleine als Grund gelten, da sonst wahrscheinlich die Reaktion in DCBS, welcher der langsamste der Beschleuniger ist, deutlich schwächer ausgefallen wäre. Ein deutlicher verstärkender Einfluss von Cyclohexylamin auf die Reaktion in Squalan konnte festgestellt werden, da sowohl die Reaktion von CBS in Squalan, als auch jene mit Cyclohexylamin ohne weiteren Beschleunigerzusatz zu einer stärkeren Sulfidierung führten als die anderen Versuche. Das könnte durch ein leichtes Anlösen der ZnO-Schicht des Drahtes geschehen sein. Da die ZnO-Schicht die Bildung von  $\text{Cu}_x\text{S}$  an der Drahtoberfläche hemmt, führt deren Ablösen zu einer verstärkten Bildung von  $\text{Cu}_x\text{S}$ .

Die Alterung in Squalen führte zu zwei unterschiedlichen Ergebnissen: Im Falle einer dünnflüssigeren Reaktionslösung (DCBS, MBTS, MBTS mit Cyclohexylamin) wurde die Sulfidierung der Drahtoberfläche stark fortgesetzt, im Falle der dickflüssigen Reaktionslösung (CBS, TMTD) kam es zu kaum weiteren Reaktionen.

Auf den Oberflächen der stark sulfidierten Proben konnten im Fokusvariationsmikroskop stachelige Strukturen erkannt werden, jedoch konnte keine allgemeine Zuordnung des Farbschemas zu eindeutigen Strukturen geschehen. Im Verlauf der Sulfidierung entstehen aus den anfangs vorhandenen Riefen zusehends stachelige Oberflächen, welche die  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Strukturen darstellen, die mit der Zeit die Riefen überwachsen. Vielleicht kann durch die mathematische Berechnung der Rauheit der Drähte eine Zuordnung zu unterschiedlichen Stufen der Sulfidierung geschehen.

Die Ergebnisse der GPC zeigten, dass eine höhere Vernetzung bei dem gleichen Beschleuniger oft eine geringere Sulfidierung der Drahtoberfläche bedingt, damit wurde die

Konkurrenzreaktion der Sulfidierung zur Vernetzung des Squalens verdeutlicht, bzw. auch der gehinderte Zustrom an Reaktionspartnern durch die höhere Viskosität der Reaktionslösung. Die schnellen Beschleuniger CBS bzw. MBTS mit Cyclohexylamin führten zu einer höheren Vernetzung als die anderen Beschleuniger.

Die Ergebnisse der Ausziehversuche sind leider nur bedingt auf die Squalenversuche umzulegen, da die Haftschrift nicht in allen Fällen versagte und nur dann ist eine genaue Messung der Haftschrifteigenschaften möglich. Der Trend der ungealterten Proben ohne Ruß, welche von der Zusammensetzung am ehesten mit den Squalenversuchen zu vergleichen sind, ist jedoch in etwa der gleiche wie in den Squalenversuchen. Die Vorhersage, dass der Gummi mit TMTD schlecht an Messing haften würde, hat sich bestätigt.

Die Alterung führte in den meisten Fällen bei den Mischungen ohne Ruß zu einem partiellen Versagen der Haftschrift, erkennbar durch eine niedrigere Bedeckung. Das deckt sich mit den Ergebnissen aus den Alterungsversuchen in Squalen, in welchen es durch die Alterung zu einem Wildwuchs der  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Schicht kam, was zu einer Versprödung der Drahtoberfläche und in weiterer Folge zum Ablösen der  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Schicht und somit zu einer schlechteren Messing-Gummi-Haftung führt. Da die Ausziehkräfte der gealterten Proben nicht in jedem Fall niedriger waren als jene der ungealterten, jedoch die Bedeckung immer niedriger oder gleich, kann man davon ausgehen, dass die Alterung die Haftschrift stärker beeinträchtigt als die Gummimischung.

Die Haftung am Draht wurde jedoch in jedem Fall, abgesehen von TMTD, durch die Zugabe von Ruß zur Gummimischung verbessert, was darauf hindeutet, dass Ruß auch bei der Gummi-Messing-Haftung eine Rolle spielt. Die genaue Art der Einwirkung könnte durch Squalenversuche mit Ruß weiter untersucht werden.

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Vulkameterkurve.....	3
Abbildung 2: Vergleich von Beschleunigern in äquimolaren Mengen <sup>[3]</sup> .....	6
Abbildung 3: Struktur der Sulfenamidbeschleuniger.....	6
Abbildung 4: Struktur der Thiazol-Beschleuniger.....	7
Abbildung 5: Struktur der Thiurambeschleuniger.....	8
Abbildung 6: Härteprüfung nach DIN 53 505, E =Eindringkörper.....	10
Abbildung 7: Spannungs-Dehnungsdiagramm (schematisch) <sup>[9]</sup> .....	11
Abbildung 8: Prüfkörper für den Weiterreißversuch <sup>[9]</sup> .....	12
Abbildung 9: Schematische Darstellung der vermessigten Stahlcordoberfläche.....	13
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Haftgrenzschicht nach der Vulkanisation <sup>[15]</sup> ...	14
Abbildung 11: Wechselwirkung zwischen Beschleuniger und Kautschukmolekülen <sup>[6]</sup> .....	15
Abbildung 12: Bildung des sulfurierenden Komplexes <sup>[6]</sup> .....	15
Abbildung 13: Adsorption von Beschleunigerfragmenten an der Metalloberfläche <sup>[6]</sup> .....	16
Abbildung 14: Schwefelinsertion <sup>[6]</sup> .....	16
Abbildung 15: Komplexzersetzung und Sulfidwachstum <sup>[6]</sup> .....	16
Abbildung 16: Kautschukvernetzung <sup>[6]</sup> .....	17
Abbildung 17: Squalen, (2,6,10,15,19,23-Hexamethyl-2,6,10,14,18,22-tetracosahexaen).....	21
Abbildung 18: Squalan, (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan).....	22
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Squalenversuchsanordnung.....	24
Abbildung 20: Lichtmikroskopaufnahmen des Sulfidierungsverlaufs am Beispiel von EH37 (0,7 phr DCBS) Sp3.....	29
Abbildung 21: Reaktionsgleichung der Bildung von CuDMC aus TMTD.....	36
Abbildung 22: Chromatogramm der Versuche mit DCBS.....	61
Abbildung 23: Chromatogramm der Versuche mit CBS.....	62
Abbildung 24: Chromatogramm der Versuche mit MBTS.....	63
Abbildung 25: Chromatogramm der Versuche mit TMTD.....	64
Abbildung 26: Chromatogramm der mittleren Konzentrationen der Beschleunigerreihe.....	64
Abbildung 27: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild des Rohdrahtes der Spule 7.....	66
Abbildung 28: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe ohne Beschleuniger.....	67
Abbildung 29: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,243 phr TMTD ....	68
Abbildung 30: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,534 phr CBS.....	69
Abbildung 31: Lichtmikroskopaufnahmen und SEM-Bilder der Probe mit 0,336 phr MBTS	69

Abbildung 32: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,336 phr MBTS + 0,2 phr Cyclohexylamin .....	70
Abbildung 33: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,7 phr DCBS .....	71
Abbildung 34: Lichtmikroskopaufnahme und SEM-Bild der Probe mit 0,7 phr DCBS in Squalan .....	72
Abbildung 35: Gegenüberstellung der Mittelwerte der SEM-EDX-Messungen .....	73
Abbildung 36: Ausziehungskraft und Bedeckung im Ausziehtest mit DCBS als Beschleuniger ...	75
Abbildung 37: Ausziehungskraft und Bedeckung im Ausziehtest mit CBS als Beschleuniger .....	76
Abbildung 38: Ausziehungskraft und Bedeckung im Ausziehtest mit MBTS als Beschleuniger...	77
Abbildung 39: Ausziehungskraft und Bedeckung im Ausziehtest mit TMTD als Beschleuniger ..	78
Abbildung 40: Ausziehungskraft und Bedeckung im Ausziehtest mittlere Konzentrationen der Beschleuniger .....	79
Abbildung 41: Vergleich der Schwefelwerte aus den SEM-EDX-Messungen der Drähte mit den Bildern aus dem Lichtmikroskop (110 $\mu\text{m}$ x 146 $\mu\text{m}$ ) .....	80

**Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Einige wichtige Beschleunigergruppen für die Schwefelvernetzung <sup>[5][1]</sup> .....	5
Tabelle 2: Wichtige Prüfungen für Elastomere <sup>[1]</sup> .....	8
Tabelle 3: Allgemeine Zusammensetzung der Squalanversuche .....	22
Tabelle 4: Konzentrationen der Beschleunigervariation .....	23
Tabelle 5: Zusammensetzung der Kautschukmischungen in phr .....	25
Tabelle 6: Aussehen der Drähte im Lichtmikroskop und Kupfergehalt und Masse der Messingschicht .....	28
Tabelle 7: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen ohne Beschleuniger und ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin .....	30
Tabelle 8: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen mit DCBS und MBTS mit Dicyclohexylamin .....	31
Tabelle 9: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen mit CBS, MBTS mit Cyclohexylamin und CBS mit TMTD .....	33
Tabelle 10: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen mit MBTS und MBTS mit Cyclohexylamin bzw. Dicyclohexylamin .....	34
Tabelle 11: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalenversuchen mit TMTD und TMTD mit CBS .....	36
Tabelle 12: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, ohne Beschleuniger und ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin .....	38
Tabelle 13: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, DCBS und MBTS mit Dicyclohexylamin .....	39
Tabelle 14: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, MBTS, MBTS mit Cyclohexylamin und MBTS mit Dicyclohexylamin .....	40
Tabelle 15: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, CBS und MBTS mit Cyclohexylamin .....	41
Tabelle 16: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte aus den Squalanversuchen im Vergleich zu den Drähten aus den Squalenversuchen, TMTD .....	42
Tabelle 17: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte vor und nach der Alterung mit MBTS, MBTS mit Dicyclohexylamin, DCBS .....	44
Tabelle 18: Lichtmikroskopaufnahmen der Drähte vor und nach der Alterung mit TMTD, CBS .....	45

Tabelle 19: Fokusvariationsmikroskopbilder der drei Drähte nach Behandlung mit 0,7 phr DCBS, sp7 .....	46
Tabelle 20: Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit DCBS, sp7 .....	48
Tabelle 21: Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit CBS, sp7 .....	49
Tabelle 22: Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit MBTS, sp7 .....	50
Tabelle 23: Fokusvariationsmikroskopbilder der Drähte aus den Squalenversuchen mit TMTD, sp7 .....	51
Tabelle 24: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop ohne Beschleuniger und ohne Beschleuniger mit Cyclohexylamin, sp7 .....	53
Tabelle 25: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop von TMTD und TMTD mit CBS, sp7 .....	54
Tabelle 26: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop von CBS, MBTS mit Cyclohexylamin und TMTD mit CBS, sp7	55
Tabelle 27: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop von MBTS, MBTS mit Cyclohexylamin und MBTS mit Dicyclohexylamin, sp7 .....	56
Tabelle 28: Bilder der mittleren Beschleunigerkonzentrationen im Lichtmikroskop und im Fokusvariationsmikroskop, DCBS und MBTS mit Dicyclohexylamin, sp7 .....	57
Tabelle 29: Fokusvariationsmikroskopbilder der in Squalen gealterten Drähte .....	59
Tabelle 30: Daten der EDX-Messung des Rohdrahtes der Spule 7 in Atom% (Kupfer=100%) .....	66
Tabelle 31: Daten der EDX-Messung ohne Beschleuniger in Atom% (Kupfer=100%) .....	67
Tabelle 32: Daten der EDX-Messung mit 0,243 phr TMTD in Atom% (Kupfer=100%) .....	68
Tabelle 33: Daten der EDX-Messung mit 0,534 phr CBS in Atom% (Kupfer=100%) .....	69
Tabelle 34: Daten der EDX-Messung mit 0,336 phr MBTS in Atom% (Kupfer=100%) .....	70
Tabelle 35: Daten der EDX-Messung mit 0,336 phr MBTS und 0,2 phr Cyclohexylamin in Atom% (Kupfer=100%) .....	70
Tabelle 36: Daten der EDX-Messung mit 0,7 phr DCBS in Atom% (Kupfer=100%) .....	71
Tabelle 37: Daten der EDX-Messung mit 0,7 phr DCBS in Squalan in Atom% (Kupfer=100%) .....	72

---

Tabelle 38: Werte der Ausziehversuche..... 74

**Abkürzungsverzeichnis**

phr	Parts per hundred parts rubber
V	Volumen
$F_{a,m}$	Mittelwert der Ausziehkraft
s	Standardabweichung
$\sigma$	Zugspannung
$\sigma_R$	Reißfestigkeit
$\sigma_{max}$	Zugfestigkeit
$F_R$	Kraft beim Reißen der Probe
$F_{max}$	gemessene Höchstkraft der Prüfung
$A_0$	Anfangsquerschnitt des Probekörpers
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon_R$	Reißdehnung
$L_R$	Länge der Probe beim Reißen
$L_0$	Länge der Probe vor der Prüfung
$T_s$	Weiterreißwiderstand
F	Kraft
d	Probendicke
Cy <sub>2</sub> NH	Dicyclohexylamin
CyNH <sub>2</sub>	Cyclohexylamin
MBTS	Dibenzothiazyldisulfid
DCBS	N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
CuDMC	Kupferdimethyldithiocarbamat
SEM	Rasterelektronenmikroskop (Scanning electron microscope)
EDX	Energiedisperse Röntgenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
$t_s$	Anvulkanisationszeit
PE	Polyethylen
EV	Efficient Vulcanization
ZDBC	Zinkdibuthyldithiocarbamat
ZDMC	Zinkdimethyldithiocarbamat
IRHD	International Rubber Hardness Degree

---

MBT	Mercaptobenzothiazol
NR	Naturkautschuk
THF	Tetrahydrofuran
c	Konzentration
2D	zweidimensional

## Literaturverzeichnis

---

- [1] RÖTHEMEYER, F.; SOMMER, F.: Kautschuktechnologie, München, Wien: Hanser 2001
- [2] BAUMANN, W.; ISMEIER, M.: Kautschuk und Gummi - Daten und Fakten zum Umweltschutz, Band 1, Berlin et al.: Springer 1998
- [3] ENGELS, H.; WEIDENHAUPT, H.; ABELE, M.; PIEROTH, M.; HOFMANN, W.; Rubber, 4. Chemicals and Additives, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Band A23, Weinheim et al.: VCH 1993
- [4] KREJSA, M.; KOENIG, J.; A Review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization, Rubber Chemistry and Technology, 66, 376-410, 1993
- [5] o. V.: Vulcanization & Accelerators, Nocil Limited, [www.nocilrubberchemicals.com](http://www.nocilrubberchemicals.com), Februar 2011
- [6] CROWTHER, B [Hrg.]: Handbook of Rubber bonding, VAN OOIJ, W., Rubber-Brass Bonding, Kapitel 6, FULTON, W.; WILSON, J. Review of Tyre Cord Adhesion, Kapitel 7, Strawbury, Rapra Technology Ltd. 2001
- [7] MARK, H.; OTHMER, D.; OVERBERGER, C.; SEABORG, G. [Hrg]: Encyclopedia of chemical technology, Band 20, 3. Ausgabe Rubber Compounding, Rubber Chemicals, New York et al.: Wiley 1982
- [8] HOFMANN, W.: Kautschuktechnologie, Stuttgart: Genter Verlag 1980
- [9] SCHNETGER, J.: Lexikon der Kautschuk-Technik, 2. Auflage, Heidelberg: Hüthig Buch Verlag 1991
- [10] ORBAND, A.; ANTHOINE, G.; ROEBUCK, H.; Verbesserte Haftung von Naturkautschuk an vermessingtem Stahlcord, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 39(1), 37-42, 1986

- 
- [11] VAN OOIJ, W.; WEENING, W.E.; MURRAY, P.F.: Rubber adhesion of brass-plated steel tire cords: fundamental study of the effects of compound formulation variations on adhesive properties, *Rubber Chemistry and Technology*, 54, 227-254 1981
- [12] WEIH, M.A.; SIVERLING, C.E.; SEXSMITH, F.H.: Einfluss von Mischungsbestandteilen auf die Bindung von Elastomeren auf Metallen, *Gummi Fasern Kunststoffe*, 40(10) 558-561, 1987
- [13] SHEMENSKI, R. SU, Y.: Promoter für eine verbesserte Haftung zwischen Stahlcord und Gummi, *Gummi Fasern Kunststoffe*, 56(12), 777-785, 2003
- [14] JEON, G. S.; HAN, M. H.; SEO, G.: Effect of ZnO contents at the surface of brass-plated steel cord on the adhesion property to rubber compound, *Korean Journal of Chemical Engineering*; 16(2); 248-252, 1999
- [15] VAN OOIJ, W.: Mechanism and Theories of Adhesion to Steel Tire Cords – an Overview, *Rubber Chemistry and Technology*, 57(3), 421-456 ,1984
- [16] FULTON, W.S.: Steel tyre cord adhesion, including the contribution of cobalt, *Rubber Chemistry and Technology*;78(3), 426-457, 2005
- [17] KRETSCHMAR, T.; HOFER, F.; HUMMEL, K.: Rubber-metal-bonding: direct observation of the interface layers by means of analytical electron microscopy (AEM), *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 45(12), 1038-1043, 1992
- [18] KRETSCHMAR, T.; HUMMEL, K.; HOFER, F.; GROGGER, W.; GRUBAUER, G.: Investigation of the rubber-metal bonding system by means of analytical electron microscopy and comparison with results of technical tear strength measurements, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 349(1-3), 235-236, 1994
- [19] BEECHER, J.F.: X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of the Bonding of Phenyl Sulfides to Copper, *Surface and Interface Analysis*, 17, 245-250, 1991

- 
- [20] KIM, J.M.; VAN OOIJ, W.: Study of rubber-brass adhesion mechanism by secondary ion mass spectrometry, *Rubber Chemistry and Technology*, 75(2); 199-214; 2002
- [21] BUYTAERT, G. HANCHENG, L.; PAX, G. REIS, P.: Steel tire Cord: adhesion build-up and degradation, *Rubber & Plastic News*, 14-16; 2010
- [22] FULTON, W. SYKES, D.; SMITH, G.: SIMS depth profiling of rubber-tire cord bonding layers prepared using 64Zn depleted ZnO, *Applied Surface Science*, 252; 7074-7077, 2006
- [23] FULTON, W.: Tire Cord Adhesion: How the source of zinc can influence the structure of the bonding interface, *Rubber Chemistry and Technology*, 79(5), 790-805, 2006
- [24] VAN OOIJ, W.; HARAKUNI, P.B., BUYTAERT, G.: Haftung von Reifenstahlcord an Gummi – eine Übersicht, *Gummi Fasern Kunststoffe*; 63(8) 467-482, 2010
- [25] VAN OOIJ, W.: Mechanism of rubber-to-brass adhesion Part 1: x-ray photoelectron spectroscopic study of the rubber-to-brass interface, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 30(10), 739-838, 1977,
- [26] VAN OOIJ, W. KLEINHESELINK, A.: Application of XPS to the study of polymer-metal interface phenomena, *Applications of Surface Science*; 4(3-4); 324-339, 1980
- [27] PATIL, P.Y.; VAN OOIJ, W.: Mechanism of adhesion degradation of rubber to brass-plated steel cords, *Journal of Adhesion Science and Technology*; 2004; 18(12), 11367-1394
- [28] FULTON, W.; SMITH, G.; TITCHENER, K.: Interfacial microanalysis of rubber-tyre-cord adhesion and the influence of cobalt, *Applied Surface Science*; 221; 69-86, 2004

- 
- [29] HOTAKA, T.; ISHIKAWA, Y.; MORI, K.: Characterization of adhesion interlayer between rubber and brass by a novel method of sample preparation, *Rubber Chemistry and Technology*, 80; 61-82, 2007
- [30] HAMED, G.; PAUL, R.: Effect of various bonding agents on the sulfidation of brass-plated steel cords immersed in squalene mixture, *Rubber Chemistry and Technology*; 70(4); 541-548, 1997
- [31] HOLTKAMP, D.; ELSCHNER, A.; MÜLLER, G.; PIEROTH, M.: Novel model system to study the influence of rubber compound formulation on the structure and composition of the rubber-brass interphase, *Surface and Interface Analysis*, 23, 155-162, 1995
- [32] BUYTAERT, G.; COORNAERT, F.; DEKEYSER, W.: Characterisation of the steel tire cord - rubber interface, *Rubber Chemistry and Technology*, 82(4), 430-441, 2009
- [33] HAMED, G.; DONATELLI, T.: Effect of Accelerator type on brass-rubber adhesion *Rubber Chemistry and Technology*, 56(2), 450-464, 1983
- [34] KIM, J.; VAN OOIJ, W.: Study of the effects of compounding ingredients on the adhesion layer between squalene model compound and brass by GPC and TOF-SIMS, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17(2), 165-178, 2003
- [35] VAN OOIJ, W.: Mechanism of rubber-to-brass adhesion: effect of rubber composition on the adhesion, *Rubber Chemistry and Technology*, 51(1), 52-71, 1978