

Untersuchung zur Schwefelvernetzung  
von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl. Ing. (FH) Martin Säwe

geboren am 08.01.1967 in Celle

2007

## Abstract

### Untersuchung zur Schwefelvernetzung von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden

Martin Säwe, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2007

Bei der Schwefelvernetzung von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden entstehen Schwefelnetzbrücken unterschiedlichen Schwefelgehalts. Mit Hilfe der Thiol-Amin-Methode kann die Konzentration an mono-, di- und polysulfidischen Netzknoten bestimmt werden.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse aus dieser Netzknotenstrukturanalyse abhängig sind von polymerspezifischen Parametern wie der mittleren Molmasse  $M_w$  und dem Plateaumodul  $G_N^0$ . Eine Methode zur Trennung der chemischen und physikalischen Beiträge zur Netzknotenstruktur wurde entwickelt.

Unterschiede im Ablauf der Vernetzung mit MBT und MBTS wurden über die Verwendung von Polymeren mit unterschiedlicher Konzentration an Doppelbindungen in der Hauptkette charakterisiert und interpretiert. Weitere Untersuchungen galten dem Vernetzungsverlauf als Funktion von Temperatur, Konzentration an Beschleuniger und Schwefel. Basierend auf den gewonnenen Ergebnissen wurde der Mechanismus der Schwefelvernetzung von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden interpretiert. Danach sind über eine Schwefelbrücke an das Polymer gebundenen Beschleunigerbruchstücke (Pendent-groups) nicht vernetzungsaktiv, sondern haben die Funktion einer Schutzgruppe.

In Versuchen zur anisothermen Vulkanisation konnte der Einfluss der Temperatur auf die mittlere Schwefelbrückenlänge demonstriert werden. Bereits Variationen der Temperatur während der Inkubationsphase haben einen Einfluss auf Konzentration und Stabilität der resultierenden Netzknoten.

Schlagworte: Netzknotenstruktur, Sulfenamid, anisotherme Vulkanisation

## Abstract

Investigations of polydiene sulphur vulcanisation with benzothiazolsulphenamides

Martin Säwe, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2007

During sulphur vulcanisation of polydienes with benzothiazolsulphenamides, crosslinks of different sulphur rank develop. With thiol-amine chemical probe method, the concentration of mono-, di- and polysulphidic crosslinks can be determined.

Within the scope of this study it could be shown, how results of the thiol-amine method depend on polymer specific parameter molecular weight average  $M_w$  and plateau modulus  $G_N^0$ . A method for separating chemical and physical contributions to the results of the thiol-amine method has been developed.

Differences in the cross linking mechanism between MBT and MBTS are discussed and interpreted by applying these accelerators to polymers with different concentrations of double bonds in the main chain. Additional examinations aimed at cross linking pattern as a function of temperature, accelerator and sulphur concentration. Based on these results, the general course of sulphur vulcanisation with benzothiazolsulphenamides has been interpreted. According to this theory, accelerator fragments bound to the polymer backbone via sulphidic links (pendent groups) are not directly active in cross linking. Their role is that of a protecting group against premature cross linking.

In experiments with anisothermal vulcanisation, the influence of temperature on average sulphur rank of polysulphides could be shown. Already variations of temperature during the incubation period have an impact on concentration and stability of the resulting crosslinks.

Keywords: crosslink structure, sulphenamide, anisothermal vulcanisation

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1.	Geschichtliche Entwicklung der Vulkanisation von Polydienen mit Schwefel	1
1.2.	Aufgabenstellung	4
2	Grundlagen zur kinetischen Untersuchung der Vernetzung	5
2.1.	Verfahren zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen nach DIN	7
2.2.	Weitere Verfahren zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen	9
2.3.	Entwicklung eines neuen Verfahrens zur kinetischen Auswertung von Rheometerisothermen	11
2.4.	Überprüfung des Verfahrens an der peroxidischen Vernetzung von NR	15
2.4.1	Grundlagen der peroxidischen Vernetzung	15
2.4.2	Untersuchung der Vernetzung von NR mit DCP bei hohen Temperaturen	16
2.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 2	23
3	Messung der Vernetzung	24
3.1.	Vergleich der Messmethoden: Vulkametrie und Quellungsmessung	24
3.1.1	Vergleich von Messergebnissen bei einer Vulkanisationstemperatur	25
3.1.2	Vergleich von Ergebnissen unterschiedlicher Vulkanisationstemperaturen	27
3.1.3	Entwicklung einer Methode um Ergebnisse aus Vulkametermessungen unterschiedlicher Temperaturen mit Quallergebnissen vergleichen zu können	28
3.1.4	Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Netzbogendichte aus anisothermen Vulkameterexperimenten	34
3.1.5	Polymerphysikalische Einflüsse auf die Messergebnisse zur Netzbogendichte	39
3.1.6	Dynamische Einflüsse auf das Messergebnis der Netzbogendichte aus Temperatursweep	42

---

3.1.7	Vergleich des Einflusses von physikalischen Verhakungen auf Quellung und Vulkameterdrehmoment	47
3.1.8	Einfluss der physikalischen Verhakungen auf die Messung der Netzknotenstruktur mit der Thiol-Amin-Methode	50
3.1.9	Einfluss der Molmasse $M_w$ der Makromoleküle auf die Messergebnisse aus Vulkametrie und Quellungsmessung	57
3.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 3	62
4	Grundlagen zur Benzothiazolsulfenamid beschleunigten Schwefelvernetzung von Polydienen	64
4.1.	Der Schwefel	65
4.2.	Radikalbildung aus Di- und Polysulfiden	66
4.3.	Thiol-Disulfid-Austauschreaktionen	67
4.4.	Die beschleunigte Vulkanisation mit Benzothiazolsulfenamiden	69
4.4.1	Einflüsse auf den Zerfall von Benzothiazolsulfenamiden	73
4.4.2	Einfluss der Aminkomponente von Benzothiazolsulfenamiden auf die Vernetzungscharakteristik	76
4.5.	Sulfurierung und Desulfurierung von Schwefelbrücken in der Vulkanisation	78
4.6.	Reversion oder Abbau von Schwefelbrücken in der Vulkanisation	81
5	Grundlegende Untersuchungen zur beschleunigten Vernetzung mit Benzothiazolsulfenamiden	84
5.1.	Einfluss von Schwefel - und CBS - Dosierung auf das Vernetzungsverhalten	84
5.1.1	Variation der Konzentration des Vernetzungssystems	85
5.1.2	Variation des Schwefelgehalts bei konstantem CBS - Gehalt	87
5.1.3	Variation des CBS-Gehalts bei konstantem Schwefelgehalt	89
5.1.4	Interpretation der Ergebnisse zur Variation von Schwefel und Beschleunigergehalt	92
5.2.	Die Abhängigkeit der Inkubationsphase von Beschleunigerkonzentration und Temperatur	97
5.2.1	Interpretation der Ergebnisse	100
5.3.	Ergebnisse zur temperaturabhängigen Stabilität von Netzknoten	101

---

5.4.	Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Netzknotenausbeute	105
5.4.1	Effizienzsteigerungen bei anisothermer Vernetzung	109
5.4.2	Interpretation der Ergebnisse	111
5.4.3	Einfluss der anisothermen Vulkanisation auf den Vernetzungsverlauf	112
5.4.4	Potenzial eines anisothermen Vulkanisationsverfahrens	116
5.4.5	Betrachtung zur Temperaturabhängigkeit der Netzknotenausbeute	118
5.5.	Versuch einer Interpretation des Einflusses der Benzothiazolsulfenamide auf die Inkubationsphase	122
5.6.	Einfluss der Polymerstruktur von BR- und SBR-Typen auf die Vernetzung	125
5.6.1	Einfluss der Polymerstruktur auf die Vernetzung mit MBT und MBTS	125
5.6.2	Einfluss von Polymerstruktur und Beschleunigerkonzentration auf die Vernetzung mit CBS	132
5.7.	Zusammenfassung der Ergebnisse zur beschleunigten Schwefelvernetzung	136
6	Zusammenfassung	139
7	Experimenteller Teil	141
7.1.	Verwendete Materialien	141
7.1.1	Chemikalien	141
7.1.2	Molekülverzeichnis	142
7.1.3	Kautschuktypen	143
7.2.	Molmassenbestimmung der Polymere	143
7.3.	Mischungsherstellung	144
7.4.	Vulkanisation der Mischungen	144
7.5.	Rheometermessungen	144
7.6.	Kinetische Auswertung von Rheometermessungen	145
7.7.	Quellungsmessungen	145
7.8.	Thiol-Amin-Methode	146
7.9.	Zug-Dehnungsmessungen	147
8	Literaturverzeichnis	148

---

Lebenslauf

154