

Aspekte der Alterung elastomerer Werkstoffe

K. OBwald, K. Reincke, S. Döhler, U. Heuert, B. Langer, W. Grellmann

Dr. Katja OBwald¹

katja.osswald@psm-merseburg.de

Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Geschäftsfeld Elastomere/Folien

Dr. Katrin Reincke¹

Leiter Geschäftsfeld Elastomere/Folien

Dipl.-Ing. (FH) Steffen Döhler²

Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Prof. Dr. Uwe Heuert²

Professur für Rechnernetze und virtuelle

Instrumentierung

Prof. Dr. Beate Langer^{1,2}

Professur für Kunststofftechnik/

Polymerwerkstoffe¹, Geschäftsführerin²

Prof. Dr. Wolfgang Grellmann^{1,3}

Professor Werkstoffdiagnostik/Werkstoffprüfung³,

Geschäftsführer¹

¹ Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg

www.psm-merseburg.de

² Hochschule Merseburg, Merseburg

www.hs-merseburg.de

³ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

www.uni-halle.de

Vortrag, PolyMerTec 2016, 15. – 17. Juni 2016, Hochschulcampus Merseburg, Kunststoff-Kompetenzzentrum Halle-Merseburg, Institut für Polymerwerkstoffe e. V., Stiftung Akademie Mitteldeutsche Kunststoffinnovationen und Hochschule Merseburg

Alle Abbildungen und Tabellen, sofern nicht anders angegeben, wurden freundlicherweise von den Autoren zur Verfügung gestellt.

Steigende Rohstoffpreise und zunehmende Kundenanforderungen an die Zuverlässigkeit und Haltbarkeit führen dazu, dass ein großes Interesse daran besteht, aus ökonomischen und ökologischen Gründen die Einsatzdauer elastomerer Produkte immer weiter zu erhöhen, indem deren Beständigkeit unter den jeweiligen Bedingungen erhöht wird. Für oxidative Alterungsprozesse und deren Modellierung spielen die werkstoffabhängige Sauerstoffaufnahmefähigkeit und die Sauerstoffdurchlässigkeit eine große Rolle. Somit hängt die Alterungsbeständigkeit bezüglich eines thermisch-oxidativen Angriffes wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in das Volumen ab. Zur Bewertung der Beständigkeit von Werkstoffen gegenüber äußeren Einflüssen bedient man sich in der Praxis Methoden der künstlichen Alterung. Der Vorteil dieser Methoden ist, dass infolge einer Verschärfung der Versuchsparameter, z. B. Temperatur und Feuchtigkeit, die Alterungsprozesse im Vulkanisat beschleunigt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss einer künstlichen Alterung unter Sauerstoff und Wärme, sowie Sauerstoff und Sonneneinstrahlung, auf die mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften hauptsächlich von rußgefüllten Naturkautschuk (NR)-Vulkanisaten untersucht. Dabei wurde der Füllstoffanteil variiert und es kam das Alterungsschutzmittel IPPD zum Einsatz. Die Analysen zeigten, dass neben den mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Härte und Zugfestigkeit, auch die viskoelastischen Eigenschaften je nach Alterungsdauer und Alterungseinfluss eine Veränderung erfahren. Für ausgewählte Proben wurde neben der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften auch eine direkte Bewertung der Werkstoffveränderung mittels analytischer Untersuchungen vorgenommen. Dabei wurde der Abbau des Alterungsschutzmittels festgestellt.

Rising raw material prices and increasing customer requirements on reliability and durability cause a great interest in ever-improving the service life of elastomeric products for economic and ecological reasons by boosting their resistance under the respective conditions. The material-dependent oxygen intake capacity and the oxygen permeability play an important role for oxidative ageing processes and their modelling. Therefore, in case of a thermo-oxidative attack the ageing resistance is substantially dependent on the oxygen diffusion rate into the material volume. In order to evaluate the resistance of materials to external influences, artificial ageing methods are used in practice. The advantage of these methods is that due to the intensification of the test parameters, e.g., temperature and humidity, the ageing processes in the vulcanisate are accelerated. The influence of artificial ageing in oxygen atmosphere and at elevated temperature, as well as in oxygen and solar radiation, on the mechanical and viscoelastic properties mainly of carbon black-filled natural rubber (NR) vulcanisates was investigated within the scope of this study. The filler content was varied and the antioxidant IPPD was used. The analyses showed that besides the mechanical properties, e.g., hardness and tensile strength, the viscoelastic properties are influenced with ageing time and ageing type as well. In addition to the investigation of mechanical properties, a direct evaluation of the material change was carried out for selected samples by means of analytical tests. The investigations showed the deterioration of the antioxidant activity.

1 Einleitung

Elastomerbauteile unterliegen während ihrer Lebensdauer je nach Einsatzfeld ganz verschiedenartigen Beanspruchungen. Meist wird eine mechanische Belastung aufgebracht, die oftmals durch eine Beeinflussung durch Sauerstoff, Ozon, Öle, Fette, Säuren usw. ergänzt wird. Weiterhin müssen höhere Gebrauchs- bzw. Umgebungstemperaturen in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Für Reifen kommt es bspw. durch die dynamische Belastung während des Fahrens aufgrund innerer Reibungsprozesse zum „Heat build-up“ und andererseits können im Sommer bzw. in Regionen mit hohen Temperaturen sehr hohe Oberflächentemperaturen der Straßen auftreten. Hohe Temperaturen führen zu einer Beschleunigung der Diffusionsprozesse, wodurch die Sauerstoffoxi-dationsprozesse deutlich schneller ablaufen können. Prinzipiell wird die Veränderung der Eigenschaften eines Werkstoffes mit der Zeit unter dem Begriff „Alterung“ zusammengefasst. Nach [1] ist der Begriff „Alterung“ als „die Gesamtheit von chemischen und physikalischen Änderungen im Laufe der Zeit, die zur Veränderung der mechanischen Eigenschaften derart führen, dass die Anwendbarkeit der Produkte zeitlich reduziert wird“ definiert.

Alterungsprozesse können demnach eine Änderung der Werkstoffeigenschaften bewirken, die wiederum durch physikalische und/oder irreversible chemischen Prozesse, z. B. Polymerkettenspaltung, Vernetzung oder dem Aufbrechen und der Neuformation von kovalenten Bindungen (Re-Kombination), verursacht werden [2–13]. Im Wesentlichen werden dadurch die technisch relevanten Eigenschaften von Elastomeren wie Festigkeit, Steifigkeit, Härte und Zähigkeit beeinflusst [2, 6, 9, 14–20]. Das Ausmaß der alterungsbedingten Veränderungen ist stark von der Temperatur und den sonstigen Alterungsbedingungen abhängig [2, 4, 11, 21, 22] und bewirkt z. B. einen Anstieg der Vernetzungsdichte, die wiederum neben der Temperatur wesentlich durch die werkstoffabhängige Sauerstoffaufnahmefähigkeit, die Diffusionsgeschwindigkeit und die Sauerstoffdurchlässigkeit mitbestimmt wird [14, 17]. Alterungsprozesse in schwefelvernetzten Elastomeren sind meistens mit

einem Umbau von polysulfidischen zu mono- und disulfidischen Schwefelbrücken verbunden [11, 14, 19, 23].

Um Werkstoffe und Elastomerbauteile hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Alterung untersuchen zu können, bedient man sich in der Praxis der Beständigkeitsuntersuchungen. Hierbei wird im Labor eine künstliche Alterung realisiert, bei der es wie beim praktischen Gebrauch von Elastomeren zu Alterungsprozessen kommt. Oft werden für die Nachstellung der in der Praxis auftretenden thermischen bzw. thermisch-medialen Beanspruchungsbedingungen im Experiment verschärfte Bedingungen, wie Temperaturerhöhung und zusätzlich Luftzufuhr, Einwirkung von UV-Strahlung, Ozon oder Kautschukgiften (z. B. Cu, Mn) realisiert, damit die Alterungsprozesse möglichst beschleunigt werden [24].

Prinzipiell unterliegen alle organischen Polymere einem Abbau durch Licht und Oxidation. Besonders anfällig für oxidative Prozesse sind Kautschuke mit Doppelbindungen in der Hauptkette, wie Naturkautschuk (NR), Butadienkautschuk (BR) oder Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) [25, 26]. Sie reagieren oftmals direkt mit dem Sauerstoff und bilden Hydroperoxide, die sehr langsam zerfallen [27]. Um das zu verhindern werden Kautschuke zum einen bereits in der Aufbereitung stabilisiert und zum anderen der Kautschukmischung Alterungsschutzmittel zugegeben. Ein Alterungsschutzmittel dient generell dazu, das angreifende Medium chemisch zu binden oder es unwirksam zu machen. Bei den Alterungsschutzmitteln werden Antioxidantien, Antiozonantien und Ermüdungsschutzmittel unterschieden [28].

Einen weiteren Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit von Elastomerwerkstoffen üben Füllstoffe aus. So wurde in [18] festgestellt, dass die Alterungsbeständigkeit von unverstärktem vergleichsweise höher ist als von rußverstärktem Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM). Je größer der Rußanteil ist (bis 50 phr), desto stärker verringert die thermisch-oxidative Alterung die Zugfestigkeit und die Reißdehnung. Als Grund für die mit dem Rußgehalt verhältnismäßig abnehmende Beständigkeit gegen thermisch-oxidative Alterung wird die durch den Ruß

verbesserte Sauerstoffaufnahmefähigkeit von schwefelvernetzten Vulkanisaten angeführt. Je mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, umso stärker ist der Abbau des Polymers. Zusätzlich muss für füllstoffverstärkte Elastomere berücksichtigt werden, dass teils unerwünschte und bisher nicht detailliert untersuchte Wechselwirkungen zwischen Füllstoffoberfläche und dem Alterungsschutzmittel bestehen können, die die Alterungsbeständigkeit wesentlich beeinflussen [29].

Zur Bewertung der Alterungsbeständigkeit bzw. der Auswirkungen können direkte und indirekte Methoden angewendet werden. Mit den direkten Methoden, wie der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) [25, 30], der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) [31–33], der Chemilumineszenz [25] oder auch der Ramanspektroskopie [34] werden alterungsbedingte Veränderungen wie (Nach-)Vernetzung, Kettenspaltung, Auf- und Abbau von funktionellen Gruppen direkt nachgewiesen. Der indirekte Nachweis alterungsbedingter Werkstoffveränderungen kann z. B. anhand von mechanischen Prüfmethoden erfolgen [2, 5, 35]. Bruchmechanische Prüfungen [36–38], Glanz- und Farbmessungen sowie UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen können ebenfalls zur Beständigkeitsbewertung herangezogen werden.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Alterungsbeständigkeit unter Einwirkung von Sauerstoff, Wärme und Sonneneinstrahlung von NR-Rohkautschuk und rußgefüllten NR- und SBR-Vulkanisaten zu untersuchen. Die Bewertung der mechanischen und der viskoelastischen Eigenschaften stand dabei im Vordergrund. Mit Hilfe von NMR und Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) wurden Struktur-Eigenschaftskorrelationen erarbeitet, um mögliche Alterungsprozesse identifizieren zu können.

Die Untersuchungen zeigten zum einen, dass bereits nach 1 000 h Xenonbogenlampen (Xe)-Bewitterung ein deutlicher Verbrauch des Alterungsschutzmittels IPPD erfolgt ist. Weiterhin wurde eine strukturelle Änderung des Polymernetzwerkes festgestellt, was sich u. a. in der Zunahme der Härte und Änderungen der Zug- und Reißfestigkeit

äußerte. Zum anderen wurde festgestellt, dass es im Zuge einer thermisch-oxidativen Alterung zu einer Nachvernetzung kam, die zum Anstieg der Härte und zur Zunahme des Speichermoduls mit der Alterungsdauer führte.

2 Experimentelles

2.1 Mischungs- und Prüfkörperherstellung

Zur Untersuchung wurde Naturkautschuk (NR) vom Typ SMR 10 (Standard Malaysian Rubber) und Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (S-SBR) vom Typ Sprintan SLR 4602-Schkopau (Trinseo Deutschland GmbH) verwendet. Die Herstellung der rußgefüllten NR- und SBR-Mischungen erfolgte in einem Laborinnenmischer Plasticorder PL 2000 (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg) mit einem Kammervolumen von 75 cm³. Die Kautschukmischungen wurden entsprechend der vorgegebenen Rezeptur (Tab. 1) bei einer Anfangstemperatur von 50 °C, einer Rotorgeschwindigkeit von 50 min⁻¹ und einem Kammerfüllgrad von 75 % hergestellt.

Die Vulkanisationskinetik der Compounds wurde bei 160 °C nach DIN 53529 mit einem Vulkameter (Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH) charakterisiert und es wurde anhand dessen jeweils die Vulkanisationszeit t_{90} bestimmt. Die Herstellung der Vulkanisate der Kautschukmischungen erfolgte anschließend mit Hilfe einer Laborpresse PM 20/200 (Fa. Campana Ing. Benedetto) (Plattengröße 120 mm x 120 mm x 2 mm) bei 100 bar, 160 °C und einer Presszeit entsprechend der ermittelten Zeit t_{90} .

2.2 Künstliche Alterung

Die künstliche Alterung der Vulkanisate unter Einfluss von Sauerstoff und Wärme wurde in einem Laborofen mit zirkulierender Luft bei Temperaturen von 70 °C und 80 °C durchgeführt. Die Rohkautschuke wurden bei 8 °C in einem Kühlschrank, bei 23 °C in Normklima (23 °C/50 % relative Luftfeuchtigkeit) und bei 35 °C im Laborofen gealtert.

Neben der thermo-oxidativen Alterung wurden NR-Vulkanisate einer künstlichen

Xenonbogenlampen- sowie einer UV-Bewitterung mit einer jeweiligen Dauer von 1 000 h ausgesetzt. Die unterschiedlichen Bewitterungsmethoden wurden eingesetzt, um diese Form der Beanspruchung hinreichend simulieren zu können. Die Xenonbogen-Bewitterung ist eine geeignete Methode, um eine relativ gute Simulation der Sonnenstrahlung durch eine spezielle Strahlungsquelle zu ermöglichen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass durch die Verwendung geeigneter Filter die globale Strahlung, vom ultravioletten (UV) bis in den sichtbaren Wellenlängenbereich nachempfunden werden kann. Der für die Alterung von Kunststoffen photochemisch wirksame UV- und kurzwellige VIS-Bereich wird durch die Nutzung von UV-Fluoreszenzlampen als Strahlungsquelle erreicht. Die künstliche Bewitterung der NR-Vulkanisate wurde nach DIN EN ISO 4892-2 (Tab. 2) und DIN EN ISO 4892-1 (Tab. 3) durchgeführt.

Tab. 1:
Zusammensetzung der untersuchten Vulkanisate

Komponenten	Hersteller	Anteil in phr
NR	Standard Malaysian Rubber	100
S-SBR	Trinseo Deutschland GmbH	100
Ruß N234	Continental Carbon Company	20, 40, 60
Alterungsschutzmittel IPPD	Avokal GmbH	1,5
Stearinsäure	Carl Roth GmbH & Co. KG	1,0
Zinkoxid	Carl Roth GmbH & Co. KG	3,0
CBS	Carl Roth GmbH & Co. KG	2,5
Schwefel	Carl Roth GmbH & Co. KG	1,7

Tab. 2:
Parameter zur Xenonbogen-Bewitterung im Prüfstand Q-Sun Xe-3-HDS (Fa. Q-Lab Corporation, USA) von rußgefüllten NR-Vulkanisaten

Beanspruchungszyklus	Prüfparameter
Schmalbandbestrahlung	340 nm
Spektrale Bestrahlungsstärke E_i	0,51 ± 0,02 W/(m ² · nm ⁻¹)
Prüfkammertemperatur T	38 °C ± 3 °C
Schwarzstandardtemperatur BST	65 °C ± 3 °C
Relative Luftfeuchtigkeit	50 % ± 10 %
Verfahren A – Zyklus 1:	
Besprühung mit destilliertem Wasser	18 min
Trockenphase	102 min
Bewitterungsdauer	1 000 h
Bestrahlung (ehemals Dosis) H	1 836 kJ/m ²

Tab. 3:
Parameter zur UV-Bewitterung im Prüfstand QUV/spray (Q-Lab Corporation, USA) von rußgefüllten NR-Vulkanisaten

Beanspruchungszyklus	Prüfparameter
Spektrale Bestrahlungsstärke E_i	0,76 W/(m ² · nm ⁻¹)
Schwarzstandardtemperatur BST während der Kondensation	38 °C ± 3 °C
Schwarzstandardtemperatur BST	60 °C ± 3 °C
Verfahren A – Zyklus 1:	
Trockenphase	8 h
Kondensationsphase	4 h (Lampen aus)
Bewitterungsdauer	1 000 h

2.3 Mechanische und viskoelastische Charakterisierung der Vulkanisate

Nach jeweils unterschiedlichen Alterungszeiten wurden die gealterten Proben des Rohkautschuks und der Vulkanisate entnommen und hinsichtlich ihrer mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften untersucht. Die Bewertung alterungsbedingter Werkstoffveränderungen erfolgte mit Hilfe indirekter Methoden, wie dem Zugversuch, entsprechend DIN 53504 unter Verwendung von standardisierten S2-Prüfkörpern sowie Shore A- und IRHD-Mikro-Härteprüfungen. Die Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften der Vulkanisate erfolgte mit Hilfe des Rubber-Prozess-Analyzer (RPA) (Scarabaeus Mess- und Produktionstechnik GmbH). Es wurden Amplitudensweeps von 0,1 % bis 100 % bei einer Frequenz von 10 Hz und einer Temperatur von 60 °C realisiert.

2.4 Analytische Untersuchungsmethoden

Mittels NMR-Spektroskopie können prinzipiell über die exponentielle, relaxationszeitabhängige Abnahme der Magnetisierung die Relaxationszeiten T_1 und T_2 ermittelt werden. T_1 ist hierbei die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit, die jedoch in der Regel viel größer ist als T_2 . Die Relaxationszeit T_2 hängt u. a. direkt von der molekularen Beweglichkeit der Probe ab [1, 2]. Die Messung des Zerfalls der transversalen Magnetisierung, als Funktion der Zeit, beinhaltet Informationen über die Mobilität der Ketten im Inneren der Probe. Die T_2 -Relaxationszeit kann anhand dieser Funktion mit Hilfe eines mathematischen Modells bestimmt werden (Gl. 1) [32].

$$M(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{2A}}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{2B}}\right) + C \quad 1$$

$M(t)$ ist die Magnetisierung, wobei A und B Geschwindigkeitskonstanten sind. C ist eine Konstante, die nach [32] nur für ölverstreckte Polymere Beachtung findet.

Die Beweglichkeit der Polymerketten hat einen Einfluss auf die Magnetisierungsabnahme. Das bedeutet: je beweglicher die Polymerketten sind, desto schwächer ist die Spin-Spin-Wechselwirkung und desto langsamer nimmt die Magnetisierung ab. T_{2A} und T_{2B} bestimmen die Geschwindigkeit des Magnetisierungsabfalls. Je kleiner also T_{2A} und T_{2B} sind, desto schneller erfolgt die Abnahme [32].

Zur Untersuchung der aus den Vulkanisaten extrahierbaren Substanzen nach 1000 h Bewitterung wurde die Gaschromatografie gekoppelt mit Massenspektroskopie (GC/MS) genutzt. Die Gerätekonfiguration bestand aus einem Trace GC Ultra mit einem DSQ 1 als Detektor (beide: Thermo Fisher Scientific Inc.). Dazu wurden jeweils 0,4 g Vulkanisat für drei Tage in 6 ml Tetrahydrofuran (THF) bei 21 °C gelagert. Die gelösten Substanzen wurden bei einer Injektortemperatur von 350 °C injiziert und die Trennung erfolgte an einer RTX5-Säule mit Helium (1,5 ml/min) als Trägergas. Das Temperaturprogramm war: 1 min bei 60 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis 300 °C und anschließend noch 25 min bei 300 °C. Am DSQ 1 wurden dann Totalionenchromatogramme (EI+) aufgenommen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Künstliche Alterung durch Einfluss von Sauerstoff und Wärme

Unter Zufuhr von Energie in Form von Wärme, Licht, Sauerstoff und Ozon erfolgt der Abbau von Polymeren und polymeren Netzwerken. Der Abbruch der durch Radikale initiierten Oxidationsprozesse erfolgt durch Rekombination, Netzstellenbildung oder Inaktivierung der Radikale durch Stabilisatoren [39]. Prinzipiell wird davon ausgegangen, dass die Alterung polymerer Netzwerke mit einer Veränderung der Netzwerkstruktur verbunden ist bzw. begründet werden kann und somit wesentlich die technisch relevanten

Eigenschaften von Elastomeren bestimmt [2, 4, 9, 11].

Für die thermisch-oxidative Alterungsbeständigkeit spielt die Konzentration an Doppelbindungen im Polymer eine entscheidende Rolle. So ist z. B. die Konzentration an Doppelbindungen für NR, mit 13,90 mmol/cm³ wesentlich höher, als für ein SBR mit ca. 2,91 mmol/cm³ [25]. Anhand **Abbildung 1** wird ersichtlich, dass mit der Alterungsdauer des NR-Rohkautschuks bei unterschiedlichen Temperaturen die Zugfestigkeit der daraus hergestellten Vulkanisate geringfügig abnimmt. Im Prinzip konnte dieses Ergebnis für alle Alterungstemperaturen gefunden werden. Interessanterweise ist die Abhängigkeit der Zugfestigkeit des Vulkanisates von der Alterungszeit des Rohkautschuks bei einer Raumtemperlagerung leicht abweichend. Möglicherweise ist hier ein Einfluss weiterer Lagerbedingungen, z. B. permanente Belüftung, vorhanden. Um zu untersuchen, wie sich die thermo-oxidative Alterung des Rohkautschuks auf die sich ausbildende Netzwerkstruktur auswirkt, wurde die NMR-Spektroskopie herangezogen. In **Abbildung 2** ist die Relaxationszeit T_{2A} in Abhängigkeit von der Alterungsdauer des Rohkautschuks und zwei Alterungstemperaturen dargestellt. Wie bereits erwähnt, hängen die mittels NMR bestimmbaren Relaxationszeiten direkt von der molekularen Beweglichkeit der Ketten ab [40]. In einem Elastomer besitzen die Polymerketten jedoch nicht überall dieselbe Beweglichkeit. Kettensegmente, die weit von Vernetzungspunkten entfernt sind und freie Kettenenden sind

Abb. 1: Zugfestigkeitskennwerte von NR-Vulkanisaten in Abhängigkeit von der Alterungsdauer des Rohkautschuks und der Auslagerungstemperatur

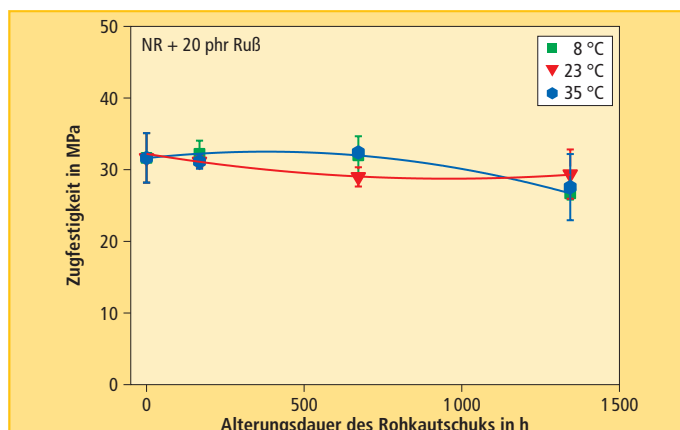
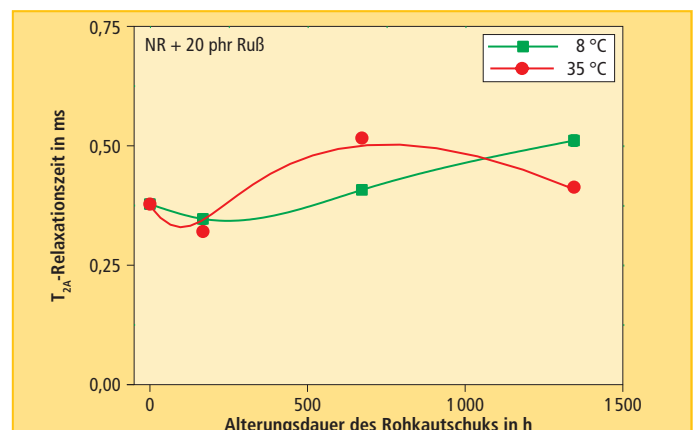


Abb. 2: Abhängigkeit der das starre Netzwerk beschreibenden Relaxationszeit T_{2A} von der Alterungsdauer des NR-Rohkautschuks nach einer Auslagerungstemperatur von 8 °C und 35 °C



bspw. beweglicher, als Kettensegmente in der Nähe von Vernetzungsstellen [32]. Die Ergebnisse in **Abbildung 2** deuten darauf hin, dass das bei der Vulkanisation entstehende polymere Netzwerk durch eine Alterung des Rohkautschuks beeinflusst wird. Mit steigender Alterungsdauer des Rohkautschuks kommt es zu einem leichten Anstieg der molekularen Beweglichkeit der in das Netzwerk eingebundenen Ketten, was z. B. auf einen veränderten Abstand der Netzknoten hindeuten könnte. Die Temperatur der Alterung wirkt sich auf die Relaxationszeit etwas unterschiedlich aus. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit T_{2A} und der Zugfestigkeit (**Abb. 1**) insbesondere unter Berücksichtigung der Alterungstemperatur kann jedoch nicht nachgewiesen werden. Aus den Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass es durchaus bei längeren Lagerzeiten zu Veränderungen des Rohkautschuks kommen kann, die sich direkt auf das polymere Netzwerk auswirken.

Ein Beispiel für die Folge einer thermo-oxidativen Alterung von rußverstärkten Elastomerwerkstoffen ist in **Abbildung 3** anhand der Shore A-Härtekennwerte gezeigt. Bei den untersuchten Werkstoffen handelt es sich um ein NR-Vulkanisat mit 40 phr und ein SBR-Vulkanisat mit 60 phr Ruß. Die Alterungstemperatur von 70 °C bzw. 80 °C entsprach dabei einer in der Praxis oft gewählten Temperatur für derartige Untersuchungen, was z. B. mit dem Einsatz solcher Werkstoffe in Reifen begründet werden kann. Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine Erhöhung der Härte mit der Zeit der thermo-oxidativen Alterung

festgestellt, unabhängig von der Alterungstemperatur. Bereits in früheren Arbeiten [41] wurde für rußgefüllte NR- und SBR-Vulkanisate ein Anstieg der Shore A-Härte beobachtet, wobei dies für beide Werkstoffe in unterschiedlicher Weise erfolgte. Ebenfalls zeigte die IRHD-m-Härteprüfung, dass sich für das NR-Vulkanisat eine Oberflächenschicht höherer Härte ausgebildet hat.

In einigen, in der Literatur dokumentierten Untersuchungen [6, 8, 18, 19, 42] wurde der Anstieg der Härte mit einer auftretenden Nachvernetzung während der thermisch-oxidativen Alterung begründet. Der Anstieg des Spannung bei 100 % Dehnung und der Härte kann nach [18] aber auch auf den Abbau von polysulfidischen Bindungen bei gleichzeitiger Formation von mono- oder disulfidischen Bindungen zurückgeführt werden. Auch nach [26] stellt für schwefelvernetzte Elastomere neben der thermisch-oxidativen Spaltung von Polymerketten die anaerobe Umwandlung der Netzknotenstruktur eine der Hauptursachen für die Alterung dar. Das bedeutet, das Netzwerk selbst kann noch intakt sein, die Netzknotenstruktur aber bereits verändert, was letztlich auch zur Veränderung der physikalischen Eigenschaften führen kann. Zusätzlich kann freier Schwefel zu einer Nachvernetzung beitragen, was dann in der Summe mit einer Erhöhung der Vernetzungsdichte und damit mit der Veränderung der molekularen Relaxationsprozesse verbunden sein kann.

Für füllstoffverstärkte Vulkanisate ist bekannt, dass sich ein Füllstoffnetzwerk ausbil-

det, wobei der Kautschuk im Füllstoffnetzwerk teilweise inkludiert ist und sich somit eher wie ein Füllstoff verhält und dadurch der effektive Füllstoffanteil ansteigt. Es wird davon ausgegangen, dass mit zunehmender Amplitude das Füllstoffnetzwerk zusammenbricht und der eingeschlossene Kautschuk freigesetzt wird, der dann wieder an der Verformung teilnimmt. Das hat zur Folge, dass der effektive Füllstoffanteil und der Schubmodul abnehmen. Diese Nichtlinearität wird durch Hystereseverluste begründet, die beim Abbau des Füllstoffnetzwerkes auftreten [43]. Die Effekte wurden bereits von Payne [44] beobachtet und diskutiert. Der nach dem Autor benannte Payne-Effekt beschreibt also die Modulabnahme mit zunehmender Amplitude und lässt sich mit Adsorption- und Desorptionsprozessen von Polymerkettenabschnitten von der Füllstoffoberfläche diskutieren [45].

Für das NR-Vulkanisat mit 60 phr Ruß kann prinzipiell beobachtet werden, dass bereits nach 250 h thermisch-oxidativer Alterung ein Anstieg des Speichermoduls G' erfolgt ist (**Abb. 4**). Weiterhin kann beobachtet werden, dass bei einer Dehnung von 0,1 % G' von ca. 8 MPa im Ausgangszustand auf 16 MPa nach 2000 h Alterungsdauer ansteigt. Es kann zudem eine Reduzierung der im Experiment maximal möglichen Dehnung von 100 % im Ausgangszustand auf 30 % beobachtet werden. Als ein quantitatives Vergleichsmaß des Payne-Effektes wurde die Differenz des maximalen und minimalen komplexen Moduls G^* ermittelt und ist in **Abbildung 5** in Abhängigkeit von der Alterungszeit für ein NR-Vul-

Abb. 3: Shore A-Härte in Abhängigkeit von der Alterungsdauer rußverstärkter NR- und SBR-Vulkanisate nach thermisch-oxidativer Alterung bei 70 °C bzw. 80 °C

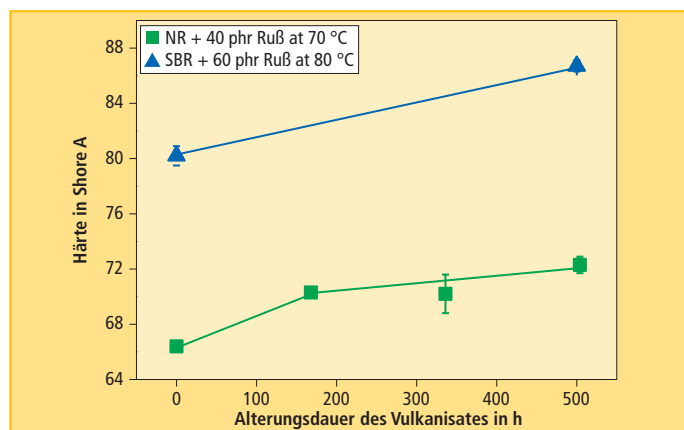
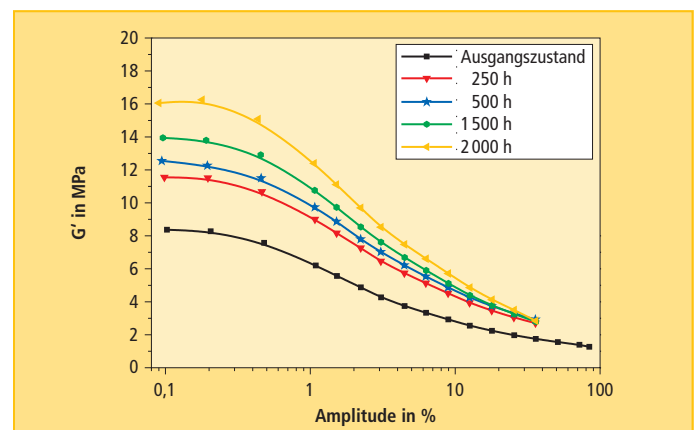


Abb. 4: Einfluss der Dauer einer thermisch-oxidativen Alterung bei 80 °C auf den Speichermodul G' in Abhängigkeit von der Amplitude für ein NR-Vulkanisat mit 60 phr Ruß



kanisat mit 60 phr Ruß dargestellt. Es ist hier ein Anstieg mit der Dauer der Alterung zu verzeichnen. Das heißt, der Beitrag zur Höhe des ΔG^* , der den Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen zugeschrieben wird, wird mit zunehmender Alterung größer. Das bedeutet, die während der Alterung ablaufenden Prozesse betreffen unmittelbar nicht nur das polymere Netzwerk, sondern auch das Füllstoffnetzwerk selbst. Ursache dafür ist die durch Nachvernetzungsreaktion [22] hervorgerufene Erhöhung der Festigkeit, die mit einer gleichzeitigen Verringerung der Energieaufnahme-fähigkeit durch eine verminderte Kettenbeweglichkeit verbunden ist [2].

3.2 Künstliche Alterung durch Einfluss von Temperatur, Sauerstoff und Strahlung

Für viele Produkte ergibt sich aus der technischen Anwendung heraus die Notwendigkeit, gegenüber einer künstlichen Bewitterung, insbesondere gegenüber UV-Strahlung, stabil zu sein, wobei unter stabil die Erfüllung der Funktion des Produktes unter Berücksichtigung des jeweiligen Anforderungsprofils verstanden werden soll. Ein Einfluss einer Alterung kann nach Definition schon vorliegen, wenn bei Werkstoffen bzw. Erzeugnissen optische Veränderungen wie Verfärbungen oder Glanzverlust auftreten und das Produkt damit einen für den Kunden klaren Mangel aufweist. Beim Einsatz von technischen Erzeugnissen kann eine Freibewitterung oder auch eine Bestrahlung hinter Fensterglas über einen mehr oder weniger langen Zeitraum bis hin zu mehreren Jahre erfolgen. Aufgrund der

gegebenen Abhängigkeit der Ergebnisse vom Bewitterungsort, d. h. vom lokalen Klima, der Jahreszeit, sowie der Lage auf der Erde, besitzt die künstliche Bewitterung signifikante Vorteile bei der Bewertung der Witterungsbeständigkeit. Durch eine konstante, reproduzierbare Bestrahlungsstärke, Temperatur, Feuchtigkeit sowie Benässungsperioden/Regenzyklen sind schnelle, standortunabhängige Aussagen möglich.

Die im Rahmen der Arbeiten durchgeführte künstliche Bewitterung eines mit 20 phr Ruß verstärkten NR-Vulkanisates führte mit zunehmender Bewitterungsdauer zu einem Anstieg der Shore A-Härtewerte (**Abb. 6**). Tendenziell ist dieser Anstieg infolge der UV-Bewitterung stärker als nach Xenonbogen-Bewitterung, der Verlauf ist aber ähnlich.

Aus **Abbildung 7** und **Abbildung 8** wird ersichtlich, dass die künstliche Bewitterung mit UV- und Xenonbogen für das NR-Vulkanisat weiterhin tendenziell zu einer Reduzierung der Zugfestigkeit und der Reißdehnung führte. Der Vergleich der Ergebnisse für die beiden Bewitterungsarten zeigt, dass die Xenonbogen-Bewitterung teilweise zu einer stärkeren Erniedrigung der Kennwerte führte als die UV-Bewitterung.

Eine mögliche Begründung für dieses Verhalten sind die nach [46] im Polymernetzwerk infolge von Alterungsprozessen vorhandenen aktiven Ketten und frei bewegliche Kettenfragmente. Während des Fortschreitens der Alterungsprozesse nimmt die Dichte an aktiven Ketten ab und der Anteil

der freien Ketten steigt an und führt damit zum Verlust der werkstoffspezifischen Steifigkeit des Materials. Für den hier untersuchten Elastomerwerkstoff gibt es jedoch keine Hinweise auf derartige Veränderungen. Im Gegenteil, es ist eher davon auszugehen, dass diese ansteigt. Die in **Abbildung 9** dargestellten Werte der Relaxationszeiten T_{2A} lassen den Schluss zu, dass sich das primäre Netzwerk aufgrund der chemischen Reaktion mit Schwefel während der künstlichen Bewitterung nicht verändert. Das bedeutet, eine regelrechte Nachvernetzung mit Resten des Schwefel-/Beschleunigersystems kann hier nahezu ausgeschlossen werden.

Der Härteanstieg scheint demzufolge eher mit Veränderungsprozessen im Netzwerk verbunden zu sein, die mit den nicht fest eingebundenen Ketten in Verbindung stehen. Dies geht aus der Verringerung der Relaxationszeit T_{2B} mit der Alterungszeit hervor, was zudem bei einer UV-Bewitterung noch deutlicher ausgeprägt ist. Diese Verringerung ist ein Maß für die Erniedrigung der molekularen Beweglichkeit [47, 48], d. h., die Anzahl der beweglichen Kettensegmente wird kleiner. Da das primäre Netzwerk nahezu unverändert bleibt, kann diese Veränderung der Relaxationszeit T_{2B} eher durch zunehmende Wechselwirkungen beweglicher Kettensegmente mit dem Füllstoff erklärt werden. Eine weitere Erklärung für die Veränderung von T_{2B} mit der Alterungszeit sind Wechselwirkungen zwischen Polymerketten und niedermolekularen Mischungsbestandteilen, z. B. dem Alterungsschutzmittel. Eine GC/MS-Untersuchung der Extrakte sollte deshalb zeigen, wie die nieder-

Abb. 5: Differenz zwischen maximalem und minimalem komplexen Modul ΔG^* (Payne-Effekt) eines NR-Vulkanisates mit 60 phr Ruß in Abhängigkeit von der Alterungsdauer

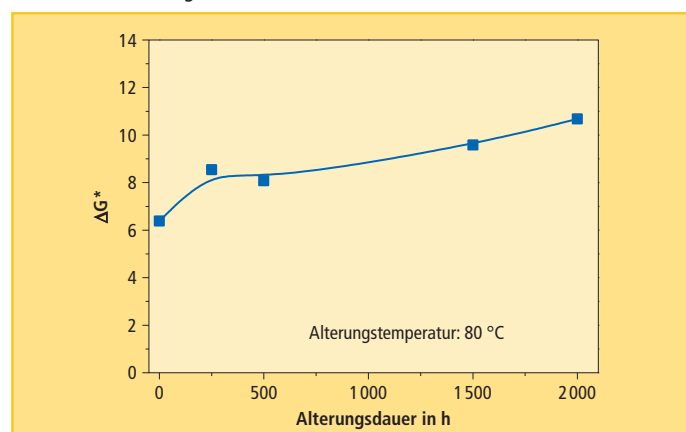
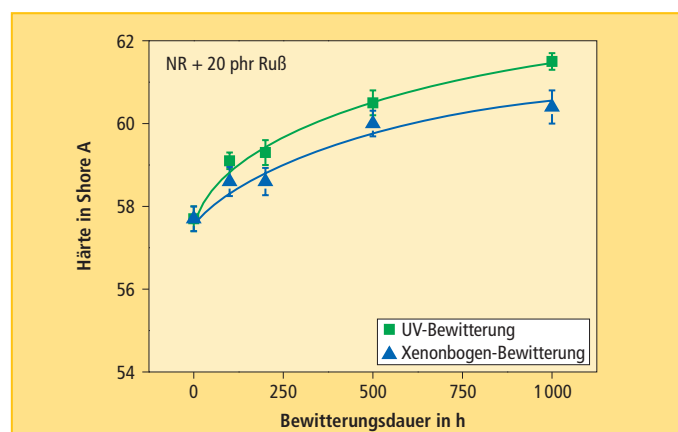


Abb. 6: Einfluss der UV- und Xenonbogen-Bewitterung auf die Shore A-Härte für ein rußverstärktes NR-Vulkanisat



molekularen Bestandteile des Werkstoffes auf die Bewitterung reagieren. In **Abbildung 10** sind Ausschnitte aus den erhaltenen GC/MS-Chromatogrammen gezeigt. Es wurden verschiedene Peaks gefunden und den Substanzen Palmitinsäure, Stearinsäure (beides Fettsäuren) und den Alterungsschutzmitteln IPPD und 6PPD zugeordnet. Nach Identifikation der den Peak verursachenden Substanzen in solchen Chromatogrammen kann eine halbquantitative Auswertung durchgeführt werden, wodurch eine vergleichende Abschätzung der in den Proben vorhandenen Menge der jeweiligen Substanz möglich ist. Bereits der qualitative Vergleich der Chromatogramme zeigt, dass durch die Bewitterung eine starke Reduktion der Menge des Alterungsschutzmittels IPPD erfolgt ist. Die Bewitterungsart hat hier einen deutlichen Einfluss. In **Tabelle 4** sind dazu die Peakflächen des IPPD-Peaks aufgeführt, der bei einer Retentionszeit von 17,98 min auftritt. Demnach ist bereits nach

1 000 h Xenonbogen-Bewitterung das Alterungsschutzmittel in dem NR-Vulkanisat nahezu aufgebraucht. Dieses Ergebnis korreliert nicht mit der Relaxationszeit T_{2B} (**Abb. 9**). Somit sollte es nahezu ausgeschlossen sein, dass die Wechselwirkungen zwischen niedermolekularen Bestandteilen und Polymerketten für die Abnahme der molekularen Beweglichkeit der mobilen Kettensegmente mitverantwortlich sind.

Ein weiterer Aspekt kann anhand der Ergebnisse diskutiert werden. Im vorliegenden Fall war das Alterungsschutzmittel nahezu vollständig verbraucht und damit ist perspektivisch kaum noch eine Schutzwirkung gegeben. Die gleiche Untersuchung an einem SBR-Vulkanisat [49] hat gezeigt, dass noch wesentlich mehr Alterungsschutzmittel nach gleicher Belastung und Alterungszeit in einem SBR-Vulkanisat mit ebenfalls 20 phr Ruß enthalten ist. Das unterstützt die Aussage in [25],

dass die Effektivität von Alterungsschutzmitteln unterschiedlich ist. Die Wirkungsweise von Alterungsschutzmitteln beruht auf der Abspaltung von H-Atomen unter Bildung reaktionsträger Radikale, die die radikalisch ablaufende Oxidation in der Kautschukmolekülkette stoppen. Bei einer einzelnen Reaktionskette können ca. 10 bis 100 Sauerstoffmoleküle übertragen werden [50]. Es scheint jedoch sinnvoll, zukünftig weitere systematische Untersuchungen zur Wirkung von Alterungsschutzmitteln in Kombination mit unterschiedlichen Polymeren durchzuführen.

Tab. 4: Relativer Vergleich der Peakflächen des Peaks des Alterungsschutzmittels IPPD in einem rußgefüllten NR-Vulkanisat ermittelt durch GC/MS-Analyse

Beanspruchungsprobe	IPPD-Peakfläche
Vergleichsprobe	363
1 000 h UV	156
1 000 h Xenon	26

Abb. 7: Einfluss der UV- und Xenonbogen-Bewitterung auf die Zugfestigkeit nach unterschiedlicher Bewitterungsdauer für ein rußverstärktes NR-Vulkanisat

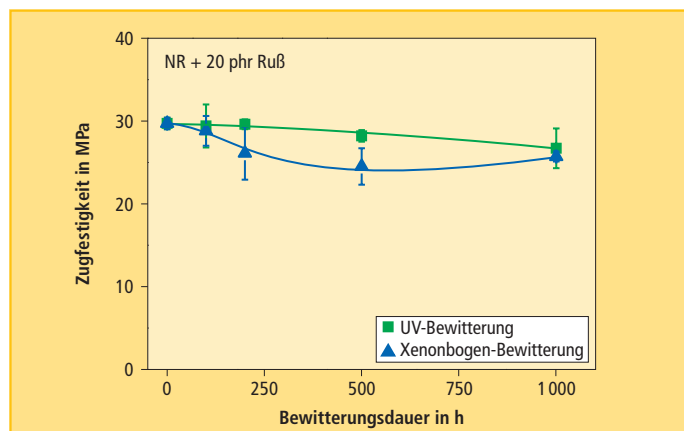


Abb. 8: Einfluss der UV- und Xenonbogen-Bewitterung auf die Reißdehnung nach unterschiedlicher Bewitterungsdauer für ein rußverstärktes NR-Vulkanisat

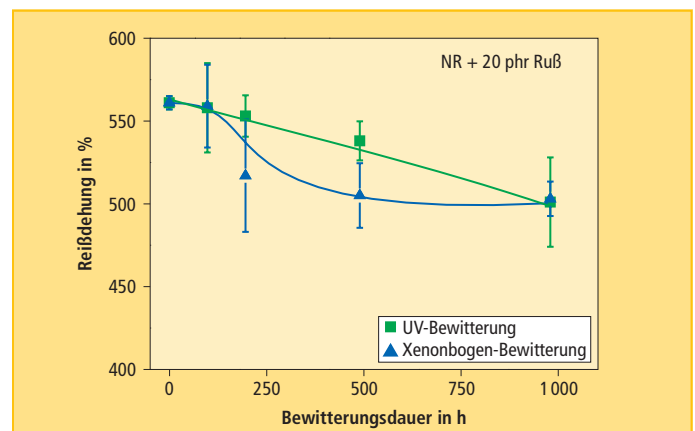


Abb. 9: Abhängigkeit der T_{2A} -Relaxationszeit des starren Netzwerks und die T_{2B} -Relaxationszeit der freien Kettensegmente von der Bewitterungsdauer einer UV- und Xenonbogen-Bewitterung für ein rußgefülltes NR-Vulkanisat

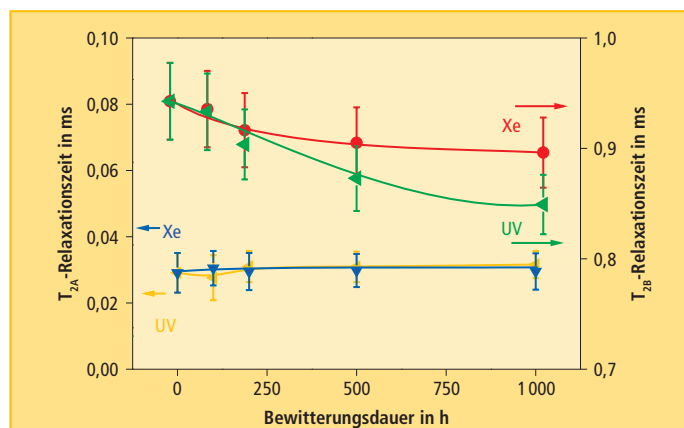
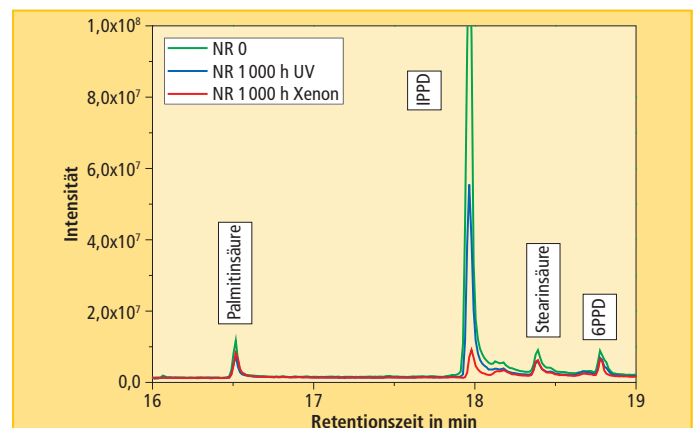


Abb. 10: GC/MS-Chromatogramme der Extrakte der unbewitterten und der 1000 h bewitterten Proben des rußgefüllten NR-Vulkanisats



4 Fazit

Das Ziel der Arbeit bestand darin, unterschiedliche Formen der künstlichen Alterung gegenüberzustellen und insbesondere die Änderung der mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften von rußgefüllten NR- und SBR-Werkstoffen zu analysieren.

Die künstliche Alterung des Rohkautschuks unter Sauerstoffeinwirkung und Wirkung von niedrigen und erhöhten Temperaturen machte deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Vulkanisate geringfügig verändert werden. Es gibt also Hinweise darauf, dass das Polymernetzwerk durchaus beeinflusst werden kann. Zu lange Lagerzeiten des Rohkautschuks sollten deshalb vermieden werden.

Die Alterung unter Einfluss von Sauerstoff, Temperatur und Strahlung zeigte, dass es zu Veränderungen der mechanischen Eigenschaften schon nach vergleichsweise geringer Bewitterungszeit von 1 000 h kommt. Diese Veränderung steht wahrscheinlich mit der Veränderung der Mobilität der flexiblen, d. h. nicht in das primäre Netzwerk eingebundenen Kettensegmenten in Verbindung.

Es wurde weiterhin gezeigt, dass die Xenonbogen-Bewitterung im Vergleich zur UV-Bewitterung zu einer stärkeren Beeinflussung führte. GC/MS-Untersuchungen zeigten, dass bereits nach 1 000 h Xenonbogen-Bewitterung das verwendete Alterungsschutzmittel IPPD nahezu verbraucht wurde. Die UV-Bewitterung verringerte zwar ebenfalls die Menge des IPPD in der Probe, jedoch war noch deutlich mehr enthalten. Die Schutzwirkung bei einer UV-Bewitterung wäre also deutlich länger als bei einer Xenonbogen-Bewitterung. Aus den Untersuchungsergebnissen wurde weiterer Forschungsbedarf bezüglich der Wirkung von Alterungsschutzmitteln abgeleitet.

5 Dank

Die Autoren bedanken sich bei Dr. Sven Poser und Dr. Willy Frank, Fa. Polymer Service GmbH Merseburg, für die Durchführung der GC/MS-Analysen.

6 Literatur

- [1] Ehrenstein, G. W., Pongratz, S., Beständigkeit von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München/Wien, (2007).
- [2] Azura, A. R., Ghazali, S., Mariatti, M., Effects of the Filler Loading and Aging Time on the Mechanical and Electrical Conductivity Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 747.
- [3] Ha Anh, T., Vu-Khanh, T., Effects on Thermal Aging on Fractures Performance of Polychloroprene. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 5243.
- [4] Chou, H.-W., Huang, J.-S., Lin, S.-T., Effects on Thermal Aging on Fatigue of Carbon Black Reinforced EPDM Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 1244.
- [5] Claessen, O., Mang, T., Dikland, H. G., van Duin, M., Helle Fensterprofilmaterialien: Alterungsverhalten auf Basis von peroxidisch vernetztem EPDM. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 63 (2010) 350.
- [6] Lucas, P., Baba, M., Lacoste, J., Gardette, J.-L., Crosslinking of Dienic Elastomers Resulting from Ageing: X-ray Diffraction and Refractometry Measurements. *Polym. Degrad. Stab.* 76 (2002) 449.
- [7] Gillen, K., Celina, M., Bernstein, R., Validation of Improved Methods for Predicting Long-Term Elastomeric Seal Lifetimes from Compression Stress-Relaxation and Oxygen Consumption Techniques. *Polym. Degrad. Stab.* 82 (2003) 25.
- [8] Mostafa, A., Abouel-Kasem, Bayoumi, M. R., El-Sebaie, M. G., The Influence of CB Loading on Thermal Aging Resistance of SBR and NBR Rubber Compounds under Different Aging Temperatures. *Mater. Des.* 30 (2009) 791.
- [9] Nakazono, T., Ozaki, A., Matsumoto, A., Phase Separation and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates Using Liquid Polymers as Plasticizers Studied by Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Mechanical Spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 434.
- [10] Chou, H.-W., Huang, J.-S., Lin, S.-T., Effects of Thermal Aging on Fatigue of Carbon Black-Reinforced EPDM Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 1244.
- [11] Hamza, S. S., Effect of Aging and Carbon Black on the Mechanical Properties of EPDM Rubber. *Polym. Test.* 17 (1998) 131.
- [12] Abdul Kader, M., Bhowmick, A. K., Effect of Filler on the Mechanical, Dynamic Mechanical and Aging Properties of Binary and Ternary Blends of Acrylic Rubber, Fluorocarbon Rubber, and Polyacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 278.
- [13] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K. (Hrsg), Wiki „Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik“. (2016), Version 6.0, wiki.polymerservice-merseburg.de (zuletzt aufgerufen am 25. Juli 2017).
- [14] Tuampoemsab, S., Sakdapipanich, J., Role of Naturally Occurring Lipids and Proteins on Thermal Aging Behaviour of Purified Natural Rubber. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 60 (2007) 678.
- [15] Tomer, N. S., Delor-Jestin, F., Singh, R. P., Lacoste, J., Cross-Linking Assessment after Accelerated Ageing of Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber. *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 457.
- [16] Huang, D., LaCount, B., Castro, J. M., Ignatz-Hoover, F., Development of a Service-Simulating, Accelerated Aging Test Method for Exterior Tire Rubber Compounds. I. Cyclic Aging. *Polym. Degrad. Stab.* 74 (2001) 353.
- [17] Baldwin, J. M., Bauer, D. R., Ellwood, K. R., Rubber Aging in Tires. Part 1: Field Results. *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 103.
- [18] Ismail, H., Ishiaku, U. S., Azhar, A. A., Mohd Is-hak, Z. A., A Comparative Study of the Effect of Thermo-Oxidative Aging on the Physical Properties of Rice Husk Ash and Commercial Fillers in Epoxidized Natural Rubber Compounds. *J. Elastomers Plast.* 29 (1997) 270.
- [19] Chakraborty, S., Kar, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., Effect of Ozone, Thermo, and Thermo-oxidative Aging on the Physical Property of Styrene Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites. *J. Elastomers Plast.* 42 (2010) 443.
- [20] Chandra, A. K., Mukhopadhyay, R., Bhowmick, A. K., The Influence of Cation in Organometallic Boro-acylate Adhesion Promoters on Physico-Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Steel Cord Skim Rubber Compound. *J. Elastomers Plast.* 29 (1997) 34.
- [21] Denardin, E. L. G., Janissek, P. R., Samios, D., Time-Temperature Dependence of the Thermo-Oxidative Aging of Polychloroprene Rubber. The Time-Temperature Transformation (TTT) Superposition Method and the Lifetime Prediction. *Thermochim. Acta* 395 (2003) 159.
- [22] Martins, A. F., Visconte, L. L. Y., Schuster, R. H., Boller, F., Nunes, R. C. R., Ageing Effect on Dynamic and Mechanical Properties of NR/Cel II Nanocomposites. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 57 (2004) 446.

- [23] Lucas, P., Baba, M., Lacoste, J., Gardette, J.-L., Crosslinking of Dienic Elastomers Resulting from Ageing: X-ray Diffraction and Refractometry Measurements. *Polym. Degrad. Stab.* 76 (2002) 449.
- [24] Kleemann, W., Mischungen für die Elastomerverarbeitung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1982); entnommen aus: Richter, B., Blobner, U. Heißluftalterung von Elastomeren Prüftechnische Grundlagen und wissenswerte Besonderheiten. *Fachwissen Prüfverfahren für Elastomere* 06/2015.
- [25] Santoso, M., Giese, U., Schuster, R. H., Thermal Oxidation Aging of Rubbers – Characterization by Chemiluminescence. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 60 (2007) 192.
- [26] Huneke, B., Klüppel, M., Analyse der thermischen Alterung von Elastomeren. Teil 2: Mechanische Charakterisierung der Netzwerktopografie. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 59 (2006) 236.
- [27] Shelton, R. J., Aging and Oxidation of Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* 30/5 (1957) 1251.
- [28] Osen, E., Das Alterungsverhalten von Gummi. VDI-Seminar „Schadensanalyse an Elastomerbauteilen“, 14. – 15. Juni 2004.
- [29] Hoover, I., Killmeyer, F., Byron, D. H., Ageing Characteristics of Carbon Black Filled vs Silica Filled Compound. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 65 (2012) 43.
- [30] Su, J., Chen, S., Zhang, J., Effect of Hot Air Aging on Properties of EPDM/SmBO3/EVA and EPDM/ATO/EVA Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 3277.
- [31] Gabrielle, B., Lorthioir, C., Laupretre, F., Thermal Aging of Interfacial Polymer Chains in Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer/Aluminum Hydroxide Composites: Solid-State NMR Study. *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 12392.
- [32] Pries, C., Katzenmaier, V., Kreiselmaier, R., Taber, B., Beck, K., Analyse des oxidativen Alterungsverhaltens elastomerer Werkstoffe. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 9 (2014) 16.
- [33] Zhao, J., Yang, R., Iervolino, R., Barmera, S., Changes of Chemical Structure and Mechanical Properties Levels During Thermo-Oxidative Aging on NBR. *Rubber Chem. Technol.* 86 (2013) 591.
- [34] Zhao, Q., Li, X., Gao, J., Aging of Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM) in Artificial Weathering Environment. *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1841.
- [35] Choudhury, A., Bhowmick, A. K., Sodemann, M., Effect of Organo-Modified Clay on Accelerated Aging Resistance of Hydrogenated Nitrile Rubber Nanocomposites and Their Life Time Prediction. *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 2555.
- [36] Ha Anh, T., Vu-Khanh, T., Effects of Thermal Aging on Fracture Performance of Polychloroprene. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 5243.
- [37] South, J. T., Case, S. W., Reifsnider, K. L., Effects of Thermal Aging on the Mechanical Properties of Natural Rubber. *Rubber Chem. Technol.* 76 (2003) 785.
- [38] Reincke, K., Elastomere Werkstoffe – Zusammenhang zwischen Mischrezeptur, Struktur und mechanischen Eigenschaften sowie dem Deformations- und Bruchverhalten. Habilitationsschrift, Shaker Verlag, Aachen, (2016).
- [39] Keller, R. W., Oxidation and Ozonation of Rubber. In *Handbook of Polym. Sci. and Techn.*, Chap. 5, Ed.: N. P. Cheremisinoff, Marcel Dekker, NY (1989).
- [40] Somers, A. E., Bastow, T. J., Burgar, M. I., Forsyth, M., Hill, A. J., Quantifying Rubber Degradation Using NMR. *Polym. Degrad. Stab.* 70 (2000) 31.
- [41] Reincke, K., Langer, B., Döhler, S., Heuert, U., Grellmann, W., Alterung und Beständigkeitsuntersuchungen von Elastomerwerkstoffen. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 67/10 (2014) 60.
- [42] Kumar, A., Commereuc, S., Verney, V., Ageing of Elastomers: A Molecular Approach Based on Rheological Characterization. *Polym. Degrad. Stab.* 85 (2004) 751.
- [43] Wang M.-J., The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber. *Rubber Chem. Technol.* 71/3 (1998) 520.
- [44] Payne, A. R., The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I. *Rubber Chem. Technol.* 36/2 (1963) 432.
- [45] Kreiselmaier, R., Wie elastisch ist Gummi. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 67/4 (2014) 16.
- [46] Kartout, C., Cristiano-Tassi, A., Marque, G., Creton, C., Fracture behavior and thermo-oxidative ageing of EPDM. aus: Marvalova, B., Petrikova, I. (ed.): *Constitutive Models for Rubber IX*. Taylor & Francis Group, London, (2015).
- [47] Claridge, T. D. W., *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. Second Edition, Elsevier Science, Oxford, (2009).
- [48] Blümich, B., *NMR Imaging of Materials*. Clarendon Press, Oxford, (2000).
- [49] Reincke, K., Schoßig, M., Poser, P., Döhler, S., Frank, W., Heuert, U., Langer, B., Grellmann, W., Untersuchungen zur Bewitterungsbeständigkeit von Elastomeren. Tagung der Bezirksgruppe Ost der DKG, 27. – 28. Mai 2015, Berlin.
- [50] Schnetger, J., *Lexikon Kautschuktechnik*. Hütig Verlag, Heidelberg, (2004), 3. Auflage.



Der führende Marktplatz

der Kunststoff-Industrie

- **Kostenfreier, internationaler Handel**
mit Rohstoffen, Maschinen & Produkten.
- **Tägliche Nachrichten**
über alles Wichtige aus der Branche und von den Märkten.
- **Aktuelle Marktpreise**
für Kunststoffe.
- **Verzeichnis der Anbieter**
von Maschinen, Lohnarbeiten, Rohstoffen und Dienstleistungen.
- **Zentraler Stellenmarkt**
für die Fach- und Führungskräfte der Kunststoff-Industrie.

Aktuell • Schnell • Kompetent

