

IVW - Schriftenreihe Band 35

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Ines Fuhrmann

Photochemische Modifizierung von
Gummipartikeln – ein Beitrag zur
stofflichen Wiederverwertung von
Altgummi

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Erwin-Schrödinger-Straße
Universität Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Universität Kaiserslautern
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D-386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2002

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X
ISBN 3-934930-31-X

**Photochemische Modifizierung von Gummipartikeln – ein Beitrag
zur stofflichen Wiederverwertung von Altgummi**

Vom Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

von

Frau Dipl.-Ing. Ines Fuhrmann

aus Meißen

Tag der mündlichen Prüfung:	19.11.2002
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. J. Karger-Kocsis
2. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann
3. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. A. K. Bledzki
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. D. Wüstenberg

Für Jan und Lena

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1997 bis März 1999 und von Mai 2000 bis Juni 2002 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) der Universität Kaiserslautern.

Mein Dank gilt zuerst Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Karger-Kocsis, der die Anregung zu der bearbeiteten Themenstellung gab und mich stets durch wertvolle Hinweise und umfangreiche Diskussionen unterstützt hat.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei den Herren Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann und Prof. Dr.-Ing. A. K. Bledzki für die Übernahme der Koreferate sowie bei Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Wüstenberg für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

An dieser Stelle sei auch allen Mitarbeitern des Instituts, insbesondere denen der Abteilung 2, für die gute Zusammenarbeit und ihre tatkräftige Unterstützung gedankt. Auch den studentischen Mitarbeitern, vor allem Herrn M. Vetter und Herrn M. Czapla, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken. Durch ihren unermüdlichen Einsatz bei der Durchführung der Laboruntersuchungen haben sie einen entscheidenden Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Dr. F. Simon, Institut für Polymerforschung Dresden e.V., danke ich für die Durchführung der XPS-Analysen. Mein Dank gilt auch Frau B. Dusch, Universität Kaiserslautern, für die CHN-Elementaranalysen.

Weiterhin möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (Aktenzeichen Ka 1202/7) bedanken.

Den Firmen Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Continental AG, Scanrub A/S, Bayer AG, Rhein Chemie GmbH, Degussa AG und BASF AG danke ich für die kostenneutrale Bereitstellung von Ausgangsmaterialien.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich während meiner gesamten Ausbildung stets motiviert haben.

Ganz herzlich danken möchte ich auch meinem Mann Jan und meiner Tochter Lena für ihre wertvolle Unterstützung und Geduld.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Kurzfassung	VII
Abstract	VIII
Abkürzungen und Symbole	XI
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1 Polymerblends	5
2.2 Einführung in die Thematik des Altgummirecyclings	9
2.2.1 Zerkleinerung von Altgummiabfällen.....	9
2.2.2 Stoffliche Wiederverwertung von Altgummipartikeln in Thermoplast-, Duromer- und Elastomer-Blends.....	11
2.2.3 Oberflächenmodifizierung von Altgummipartikeln.....	12
2.3 Photochemisch initiierte Pfropfung von Altgummipartikeln	16
2.3.1 Einleitung und Abgrenzung.....	16
2.3.2 Die radikalische Pfropfung.....	22
2.3.2.1 Allgemeine Reaktionsmechanismen.....	22
2.3.2.2 Photochemische Initiierung.....	24
2.3.3 Verfahrensentwicklungen und Prozessbedingungen.....	27
2.3.4 Pfropfung von Vinylmonomeren.....	28
2.4 Anwendung von oberflächenmodifizierten Altgummipartikeln	30
3 Ziele der Arbeit	34
4 Experimenteller Teil	36
4.1 Verwendete Materialien und deren Herstellung	36
4.1.1 Kautschukmaterialien.....	36
4.1.2 Gummipartikel.....	37
4.1.3 Herstellung der Pfropfungssubstrate.....	39
4.1.4 Pfropfungskemikalien.....	41
4.1.4.1 Monomere.....	41
4.1.4.2 Initiatoren und Lösungsmittel.....	42
4.1.5 Matrixmaterialien.....	43
4.1.5.1 Thermoplaste.....	43
4.1.5.2 Elastomere.....	45
4.1.5.3 Duromere.....	45

4.2 Oberflächenmodifizierung	46
4.3 Charakterisierung der modifizierten Materialien	48
4.3.1 Abtrennung der Nebenprodukte vom Pfropfprodukt.....	49
4.3.2 FTIR-ATR-Spektroskopie.....	49
4.3.3 Kalibrierung der FTIR-Daten.....	50
4.3.4 Gelgehalt.....	51
4.3.5 Oberflächenenergie.....	51
4.4 Verarbeitung von Gummipartikeln und Matrixmaterialien	52
4.4.1 Schmelzeverarbeitung.....	52
4.4.2 Einmischung in Polyurethan-Gießelastomer-Systeme.....	54
4.4.3 Einmischung in Duromer-Systeme.....	56
4.4.4 Herstellung und Konditionierung der Prüfkörper.....	56
4.5 Charakterisierung der Polymerblends	58
4.5.1 Vernetzungsverhalten.....	58
4.5.2 Mechanisches Verhalten.....	59
4.5.2.1 Zugversuch.....	59
4.5.2.2 Schlagbiegeversuch.....	59
4.5.2.3 Härteprüfung.....	60
4.5.2.4 Bruchmechanik.....	60
4.5.3 Viskoelastisches Verhalten.....	61
4.5.3.1 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse.....	61
4.5.3.2 Druckverformungsrest.....	62
4.5.4 Morphologische Untersuchungen.....	62
5 Ergebnisse und Diskussion	63
5.1 Voruntersuchungen zur Oberflächenmodifizierung	63
5.2 Photochemisch initiierte Pfropfung von SBR-Kautschuken und SBR-Vulkanisaten	69
5.2.1 Wirkung von verfahrenstechnischen und chemischen Einflussfaktoren.....	69
5.2.2 Einfluss von Vulkanisations- und Verarbeitungshilfsmitteln.....	76
5.2.3 Einfluss von Füllstoffen.....	78
5.3 Photochemisch initiierte Pfropfung von Altgummi-Filmen	81
5.4 Kalibrierung der FTIR Ergebnisse	84
5.4.1 Quantifizierung der gepfropften Monomer-Menge bei SBR-Kautschuken	84
5.4.2 Quantifizierung der gepfropften Monomer-Menge bei Altgummi-Filmen und Altgummipartikeln.....	91
5.5 Weitere Eigenschaften der modifizierten Altgummi-Filme und Altgummipartikel	98

5.6	Diskussion der Pffropfungsergebnisse	101
5.6.1	Optimierung des Pffropfungsverfahrens.....	101
5.6.1.1	Verfahrenstechnische und chemische Einflussgrößen.....	102
5.6.1.2	Einfluss von Vulkanisations- und Verarbeitungshilfsmitteln.....	106
5.6.1.3	Einfluss von Füllstoffen.....	107
5.6.2	Pffropfung von Altgummi-Filmen.....	108
5.6.3	Kalibrierung der FTIR Pffropfungsgradbestimmung mittels Elementaranalyse und Photoelektronenspektroskopie.....	110
5.6.4	Pffropfung von Altgummipartikeln.....	113
5.7	Thermoplast / Altgummipartikel-Blends	114
5.7.1	Mechanische Eigenschaften.....	114
5.7.2	Viskoelastische Eigenschaften.....	118
5.7.3	Morphologische Eigenschaften.....	123
5.7.4	Diskussion der Thermoplast / Altgummipartikel-Blends.....	128
5.8	Elastomer / Altgummipartikel-Blends	133
5.8.1	Mechanische Eigenschaften.....	133
5.8.2	Viskoelastische Eigenschaften.....	135
5.8.3	Morphologische Eigenschaften.....	138
5.8.4	Diskussion der Elastomer / Altgummipartikel-Blends.....	140
5.9	Duromer / Altgummipartikel-Blends	144
5.9.1	Mechanische Eigenschaften.....	144
5.9.2	Diskussion der Duromer / Altgummipartikel-Blends.....	146
6	Zusammenfassung und Ausblick	148
7	Literaturverzeichnis	152
8	Liste der Veröffentlichungen	166

Kurzfassung

Die Einmischung von Altgummipartikeln aus zerkleinerten Altreifen in Thermoplast-, Elastomer- und Duromer-Matrizes im Sinne einer stofflichen Wiederverwertung führt zu erheblichen Eigenschaftsverschlechterungen der altgummipartikelmodifizierten Polymerblends. Vor diesem Hintergrund gewinnt die Modifizierung der Altgummipartikel für eine Verbesserung der Verträglichkeit mit den Matrixmaterialien zunehmend an Bedeutung.

Zur Modifizierung der Altgummipartikel wurden photochemische Pfröpfungsreaktionen mit Glycidylmethacrylat (GMA) und Methacrylsäure (MAA) nach einem radikalischen Polymerisationsmechanismus durchgeführt.

Um Altgummipartikel erfolgreich chemisch modifizieren zu können, ist ein fundiertes Wissen über die entscheidenden Parameter des Pfröpfungsprozesses erforderlich. So haben beispielsweise die Art und Konzentration der Pfröpfungschemikalien wie Monomer und Photoinitiator, die Art des Spülgases, die Temperatur sowie die Bestrahlungszeit einen entscheidenden Einfluss auf das Pfröpfungsergebnis. Der Nachweis der Oberflächenmodifizierung erfolgte mit Hilfe chemischer Analytikmethoden sowie mittels Kontaktwinkelmessungen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Herstellung von altgummipartikelmodifizierten Thermoplast-, Duromer- und Elastomer-Blends. Polyamid-6 (PA-6) und Polybutylenterephthalat (PBT) wurden als thermoplastische Matrixmaterialien ausgewählt. Als Vertreter der Duromere wurde beispielhaft ein Vinylester-Urethan-Hybridharz (VEUH) angewendet und als elastomeres Matrixmaterial kam ein Polyurethan-Gießelastomer (PUR) zur Anwendung.

Bei höheren Gummipartikel-Konzentrationen zeigte sich, dass durch die Pfröpfung die Verträglichkeit zwischen Gummipartikeln und den o. g. Matrixmaterialien verbessert wurde. Die Modifizierung von PA-6 und VEUH mit feinverteilten Gummipartikeln bewirkte bei geringfügigen Einbußen an Festigkeit und Steifigkeit deutliche Zähigkeitssteigerungen. Dieser Effekt war bei den GMA modifizierten Gummipartikeln stärker ausgeprägt.

Bei der Anwendung von 10 Gew.% MAA gepfröpften Gummipartikeln in PUR-Elastomeren konnten sehr gute mechanische Kennwerte erzielt werden. Damit stellen altgummipartikelmodifizierte PUR-Blends eine interessante Recyclingoption für Altreifen und Altgummiabfälle dar.

Abstract

Recycling of worn out tyres has obtained a great interest. Great efforts are therefore devoted to find new fields of application of ground tyre rubber (GTR).

A method that has the potential of utilising large numbers of discarded tyres involves grinding the rubber into small particles and then reusing it as a filler in thermoplastic, thermoset and rubber compounds. However, the incorporation of GTR particles into polymer matrices significantly impairs the properties of the resulting composites. This is because of the poor matrix-filler adhesion and the lack of reactive sites on the GTR particle surface.

There are several ways to „upcycle“ GTR. This thesis aimed at developing a suitable surface treatment for GTR particles by chemical modification in order to improve their compatibility with polar matrix materials.

Rubbers were treated by ultraviolet light (UV) initiated grafting of glycidyl methacrylate (GMA) and methacrylic acid (MAA). The viability of this grafting was first shown at unvulcanized and vulcanized styrene-butadiene rubber (SBR). Note that SBR is the major component in tyre mixtures. Major parameters of the grafting reaction affecting the grafting degree, the amount of undesired by-products and the crosslinking degree were studied and optimized for SBR.

Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and elemental analysis have been used for chemical characterization of the treated rubbers.

In order to achieve a high grafting degree and to avoid undesirable secondary reactions the reaction temperature and the irradiation time have to be adjusted as low as possible.

The best grafting performance was reached by using a photoinitiator mixture containing 80 % 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one and 20 % 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone in nitrogen atmosphere. The increase of the photoinitiator concentration did not result in an enhanced grafting degree.

The rubber treatment is particularly efficient when the simultaneous grafting method is applied. Using the simultaneous grafting method, the grafting substrate is presoaked in the grafting solution and afterwards grafted in one step under the influence of UV radiation. A photo-initiator concentration of $0,2 \text{ mol/l}_{\text{solvent}}$ and a

monomer concentration of 6 mol/l_{solvent} were determined as optimal concentrations for the presoaking solution.

Carbon black content in SBR vulcanizates was found to be one of the major factors controlling the monomer grafting. The degree of monomer graft onto SBR decreased with increasing carbon black content. However, the degree of grafting of the filled SBR was slightly higher by replacing carbon black with silica in comparison with thus of the unfilled SBR.

According to these results, the presented grafting procedure can not be universally used for unvulcanized and vulcanized rubbers and GTR particles containing carbon black over 10 phr (parts per hundred rubber).

The optimized grafting procedure was transferred successfully to silica filled GTR particles and to GTR particles with low carbon black contents, i.e. less than 10 phr. XPS analysis of GMA treated GTR particles showed that epoxy and carbonyl groups have been introduced on GTR surface after grafting. In case of MAA treatment new carboxyl groups have been found.

By combining FTIR-ATR and elemental analysis a normalized calibration function could be deduced to determine the absolute grafting degree of unvulcanized SBR rubbers. The FTIR-ATR results of GTR sheets were calibrated by considering the XPS results.

A further task of this work was to apply the treated GTR particles in selected thermoplastics, thermosets and elastomers and thus to develop new compounds with improved performance, e. g. increased impact strength.

Untreated and treated GTR particles were melt blended with polyamide-6 (PA-6) and poly(butylene terephthalate) (PBT) in a twin-screw extruder. The blends were characterized according to their mechanical, viscoelastic and morphological properties.

It was found that the treated GTR particles exhibit at 20 wt.% much better compatibility with PA-6 and PBT than the untreated GTR ones. This was evidenced by scanning electron microscopy and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). Moreover, the modification of PA-6 with finely dispersed GTR particles resulted in clear improvement of the toughness with slight loss of the stiffness and strength. Irrespective of the surface treatment of the GTR particles, their incorporation in PBT

matrices did not result in any improvement of the mechanical performance of the blends. This is a clear indication that the effect of mean particle size in thermoplastics is more important than that of surface treatment. The effectiveness of treated GTR particles in a size range of 100 to 400 μm is limited for toughening of PA-6, while these particles are not suitable in PBT matrices.

The GTR particles could well be incorporated in vinyl ester-urethane hybrid resins (VEUH). Therefore, they were utilized for replacing the commercial expensive functionalized liquid rubbers by this cost-efficient recycling product. The addition of 5 and 10 wt.% of treated GTR particles to VEUH systems led to an improvement in toughness, while the stiffness was slightly reduced. It was also possible to use untreated GTR particles for toughening of VEUH. However, the toughness improvements were lower in this case. It is important to note that the material properties of the GTR modified VEUH resins are inferior to the commercial rubber-modified VEUH resins. Considering the cost of the commercial rubber modifiers, however, the application of waste rubber in fine fractions is economically beneficial.

A very promising application for surface treated GTR is given by its incorporation in hot cast polyurethane elastomers (PUR). PUR blends with GTR particles showed outstanding mechanical performance. The GTR particles could be mixed quite well with the polyol component of PUR up to 15 wt.%. The shore A-hardness as well as the modulus at 100 and 300 % elongation are increased by the incorporation of 10 and 15 wt.% MAA treated GTR particles into an unfilled PUR matrix in relation to that of unfilled PUR matrix. PUR compounds with 10 wt.% MAA treated GTR particles show the best mechanical performance. For example PUR with 10 wt.% MAA treated GTR particles has higher stiffness over the entire temperature range and an improved damping behavior in comparison to that of unfilled PUR matrix based on DMTA results.

As a consequence the production of such PUR materials using discarded GTR particles may be a valuable recycling option for post-consumer tyres.

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AA	Acrylsäure
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ATBN	Aminterminiertes Butadien-Acrylnitril-Copolymer
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflection)
BR	Butadien-Kautschuk
CR	Chloropren-Kautschuk
CT	Kompakt-Zugversuch (Compact Tension experiment)
CTBN	Carboxylterminiertes Butadien-Acrylnitril-Copolymer
DMTA	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse
DSE	Doppelschneckenextruder
DVR	Druckverformungsrest
EAA	Ethylen-Acrylsäure-Copolymer
EGMA	Ethylen-Glycidylmethacrylat-Copolymer
EP	Epoxid-Harz
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPR	Ethylen-Propylen-Kautschuk
E-SBR	Durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellter SBR-Kautschuk
ETBN	Epoxyterminiertes Butadien-Acrylnitril-Copolymer
EU	Europäische Union
EVAC	Ethylen-Vinylacetat
FTIR	Fourier-Transformierte-Infrarotspektroskopie
Gew.%	Gewichtsprozent
GMA	Glycidylmethacrylat
GMA-g-SGTR	Glycidylmethacrylat gefropfte Gummipartikel
GTR	Gummipartikel aus zerkleinerten Pkw- und Lkw-Reifen
HAF-Ruß	High abrasion furnace Ruß
IIR	Butylkautschuk
ISC	Intersystem Crossing (Spinumkehr)
KrW-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz

L-SBR	Durch anionische Lösungspolymerisation hergestellter SBR-Kautschuk
L-VSBR	Lösungs-Vinyl-Styrol-Butadien-Kautschuk
MAA	Methacrylsäure
MAA-g-SGTR	Methacrylsäure gepfropfte Gummipartikel
MAH	Maleinsäureanhydrid
MBTS	Dibenzothiazyldisulfid (Vulkanisationsbeschleuniger)
NR	Naturkautschuk
OE-L-VSBR	Ölverstrecker Lösungs-Vinyl-Styrol-Butadien-Kautschuk
PA	Polyamid
PA-6	Polyamid aus Caprolactam
PA-66	Polyamid aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure
PBT	Polybutylenterephthalat
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PE-LD	Polyethylen niedriger Dichte
PE-LLD	Lineares Polyethylen niedriger Dichte
PGMA	Polyglycidylmethacrylat (GMA Homopolymer)
PH1	Benzophenon (Photoinitiator)
PH2	Photoinitiatorgemisch aus 80 % 2-Hydroxy-2-methyl-phenylpropanon und 20 % 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ke-ton
phr	Parts per hundred resin
PMAA	Polymethacrylsäure (MAA Homopolymer)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan-Heißgießelastomer
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SBRO	Ölverstrecktes SBR-Vulkanisat
SBRR1	Rußverstärktes SBR-Vulkanisat (10 phr Ruß)
SBRR2	Rußverstärktes SBR-Vulkanisat (30 phr Ruß)
SBRR3	Rußverstärktes SBR-Vulkanisat (50 phr Ruß)
SBRS	Kieselsäureverstärktes SBR-Vulkanisat (30 phr Kieselsäure)

SBRV	Unverstärktes SBR-Vulkanisat
SGTR	Gummipartikel aus zerkleinerten Sommerreifenlaufflächen
TPE	Thermoplastische Elastomere
TSE	Technische und sonstige Elastomere
UP	Ungesättigtes Polyesterharz
UV	Ultraviolett
VAC	Vinylacetat
VEUH	Vinylester-Urethan-Hybrid-Harz
VTBN	Vinylterminiertes Butadien-Acrylnitril-Copolymer
XIIR	Halogen-Butylkautschuk
XPS	Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlanregung

Chemische Symbole

H•	Wasserstoffradikal
M, M-H	Monomer
M•	Monomerradikal
P•	Polymer- bzw. Makroradikal
P-H	Polymer
[P-H]*	Angeregtes Polymermolekül
PM	Gefropftes Polymermolekül
PM _{n+1}	Gefropftes Polymermolekül
POM	Gefropftes Polymermolekül
POM _{n+1}	Gefropftes Polymermolekül
POOH	Makromolekulares Hydroperoxid
POOP	Makromolekulares Peroxid
R-O-O-R'	Organisches Peroxid

Indizes

S, S _i	Singulett-Zustand
T, T _i	Triplett-Zustand

Formel-Symbole

a_{ck}	[kJ/m ²]	Charpy-Kerbschlagzähigkeit
$A(C=O)$		Integrale Absorption des Signals der Carbonylstreckschwingung im FTIR-Spektrum
$A_{ref.}$		Integrale Absorption des Referenzsignals im FTIR-Spektrum
$A_{1735cm^{-1}}$		Integrale Absorption im FTIR-Spektrum bei 1735 cm ⁻¹
$A_{1700cm^{-1}}$		Integrale Absorption im FTIR-Spektrum bei 1700 cm ⁻¹
$A_{1451cm^{-1}}$		Integrale Absorption im FTIR-Spektrum bei 1451 cm ⁻¹
$A_{700cm^{-1}}$		Integrale Absorption im FTIR-Spektrum bei 700 cm ⁻¹
D_c	[µm]	kritischer Kautschukteilchendurchmesser
DVR	[%]	Druckverformungsrest
E	[MPa]	Elastizitätsmodul
E^*	[MPa]	Komplexer Modul
E'	[MPa]	Speichermodul
E''	[MPa]	Verlustmodul
E_R	[MPa]	Gummielastizitätsplateau
G_{lc}	[kJ/m ²]	Bruchenergie bzw. Energiefreisetzungsrate
h	[Js]	Plancksches Wirkungsquantum
hν	[J]	Lichtquant, Photonen
K_{lc}	[MPam ^{0,5}]	Bruchzähigkeit
M_C	[g/mol]	Scheinbares mittleres Molekulargewicht zwischen den Vernetzungsstellen
M_{GMA}	[g/mol]	Molare Masse von GMA
MH	[Nm]	Höchstes Drehmoment der Vulkanisationskurve
ML	[Nm]	Niedrigstes Drehmoment der Vulkanisationskurve
M_O	[g/mol]	Molare Masse von atomarem Sauerstoff
N_A	[mol ⁻¹]	Avogadro'sche Konstante
O/C		Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Allgemeine Gaskonstante
R^2		Anpassungsgüte

S_i	[kJ/mol]	Singulett-Zustand
$t_{1/2}$	[s]	Halbwertszeit des Initiatorzerfalls
t_{90}	[min]	Zeit bis zum Erreichen von 90 % des maximalen Drehmomentes bei der Vulkametrie-Prüfung
$\tan\delta$		Mechanischer Verlustfaktor
$\tan\delta(\alpha)$		α -Peak des mechanischen Verlustfaktors
$\tan\delta(\beta)$		β -Peak des mechanischen Verlustfaktors
T_{ER}	[°C]	Temperatur zu Beginn des Gummielastizitätsplateaus
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur
T_i	[kJ/mol]	Triplet-Zustand
ν	[cm ⁻³]	Scheinbare Vernetzungsdichte (Anzahl der Ketten pro Volumeneinheit)
x_{50}	[μ m]	Zentralwert der Partikelgrößenverteilung
χ		Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
ΔG^M	[J]	freie Mischungsenthalpie
$\Delta H_{S_2 \rightarrow S_1}$	[kJ/mol]	Überschuss-Energie bei der Umwandlung vom S_2 -Zustand in den energieärmeren S_1 -Zustand
$\delta(\text{CH}_2)$	[cm ⁻¹]	Signal der (C-H)-Deformationsschwingung
$\delta(\text{Ring})$	[cm ⁻¹]	Signal der Ringdeformationsschwingung
ε_B	[%]	Zugdehnung
λ	[nm]	Wellenlänge
$\nu(\text{C=O})$	[cm ⁻¹]	Signal der Carbonyl-Streckschwingung
θ	[°]	Kontaktwinkel
ρ	[kg/m ³]	Dichte des Probekörpers
σ_B	[MPa]	Zugfestigkeit
$\sigma_i, \sigma_i^{\text{gesamt}}$	[mN/m]	Oberflächenenergie der Testflüssigkeit
σ_i^d	[mN/m]	Unpolarer Oberflächenenergieanteil der Testflüssigkeit
σ_i^p	[mN/m]	Polarer Oberflächenenergieanteil der Testflüssigkeit
σ_s	[mN/m]	Oberflächenenergie von Altgummi-Filmen

1 Einleitung

In den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union (EU) fielen allein im Jahr 2001 über 2,5 Millionen Tonnen Altreifen an. Die in der Bundesrepublik Deutschland anfallenden Altreifen machten hierbei mit ca. 650.000 Tonnen den Hauptanteil aus [1].

Wie in Abbildung 1.1 dargestellt, bestehen Pkw-Reifen aus bis zu 15 verschiedenen Bestandteilen. Die Laufflächen-, Seitenwand- und Wulstbereiche der Pkw- und Lkw-Reifen werden aus verschiedenen Kautschukmischungen hergestellt, als Verstärkermedium dienen Stahl-, Polyamid (PA)-, Polyester- oder Aramid-Fasern. Die Kautschukmischungen können bis zu 10 verschiedene Bestandteile beinhalten, wie z. B. Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Butadien-Kautschuk (BR), Naturkautschuk (NR) und Butylkautschuk (IIR), Füllstoffe, Weichmacher und Stabilisatoren [2, 3].

Während ihrer Vulkanisation mit geeigneten Vernetzungssystemen wie z. B. Schwefel-Beschleuniger und Schwefel-Spender-Systeme entsteht ein weitmaschiges, dreidimensionales Netzwerk [4, 5]. Die kovalente Brückenbildung zwischen den Kautschukketten kann durch verschiedene chemische Reaktionen erfolgen. Die Vulkanisation ist ein irreversibler Prozess, d. h. vulkanisierte Kautschukprodukte können am Ende ihrer Nutzungsdauer durch Erwärmung nicht mehr in den Schmelzzustand überführt werden. Dies ist ein großer Nachteil gegenüber thermoplastischen Kunststoffen, die wieder aufbereitet, aufgeschmolzen und weiterverarbeitet werden können.

Die Wiederverwertung von Altreifen im Ursprungszweck oder für alternative Anwendungen ist im Sinne des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) die beste und preiswerteste Entsorgungsalternative. Etwa 276.000 Tonnen (ca. 11 %) gebrauchter Reifenkarkassen wurden in den Mitgliedsstaaten der EU im Jahr 2001 durch Runderneuerung mit einer neuen Lauffläche versehen und so der Wiederverwertung zugeführt [1]. Ungefähr der gleiche Anteil an Altreifen wurde in Länder mit niedrigeren Sicherheitsstandards zur Weiterverwendung exportiert oder für artfremde Anwendungen wie z. B. als Fender im Hafen und zur Mietenabdeckung in der Landwirtschaft eingesetzt [1, 4].

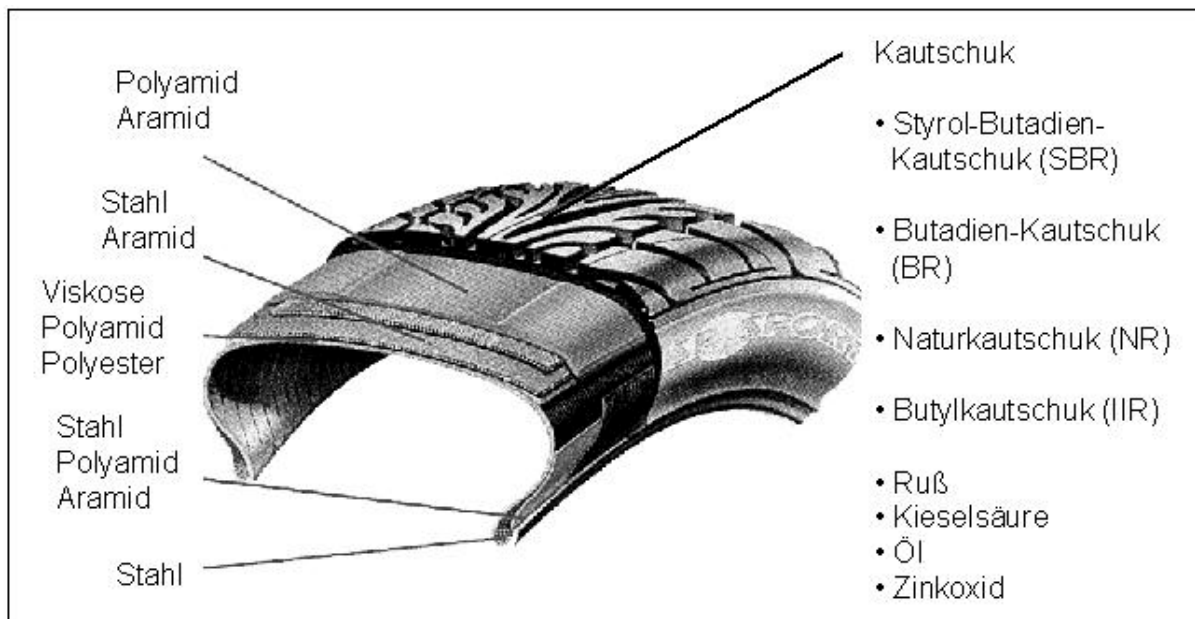


Abbildung 1.1: Bestandteile eines Pkw-Reifens nach [2]

Etwa 22 % der Altreifen in der EU und ca. 50 % in Deutschland werden gegenwärtig wegen ihres hohen Heizwertes von 30 MJ/kg zur Energiegewinnung in der Zementindustrie und in Reifenheizkraftwerken eingesetzt [1, 6]. Das Pyrolyseverfahren als weitere Möglichkeit zur thermischen Altreifenverwertung hat derzeit noch keine wirtschaftliche Bedeutung erlangt [4].

Ungefähr 502.000 Tonnen Altreifen (20 %) werden in der Europäischen Union einer werkstofflichen Verwertung zugeführt und ca. 894.000 Tonnen (36 %) werden zur Zeit noch deponiert [1].

Vor dem Hintergrund der EU-Richtlinie über die Deponierung (Landfill Directive 1999/31/EC), welche ein Verbot für die Ablagerung ganzer Reifen ab 16.07.2003 und ein Verbot für die Ablagerung geschredderter Altreifenabfälle ab dem Jahr 2006 vorsieht, wird die thermische und werkstoffliche Verwertung von Altreifen in den nächsten Jahren weiter an Bedeutung gewinnen [1]. Der Anteil der Runderneuerung ist nicht ohne weiteres ausweitbar, da runderneuerte Pkw-Reifen erhebliche Akzeptanzprobleme haben [4, 7].

Die werkstoffliche Verwertung des Altgummis ist aus ökologischer Sicht eine sehr sinnvolle Recyclingvariante, da dadurch ein Beitrag zur Ressourcenschonung im Sinne eines nachhaltigen Wirtschaftens geleistet werden kann. Außerdem gilt auch für Altgummiabfälle gemäß KrW-/AbfG das Gebot der hochwertigen und schadlosen

Verwertung. Weiterhin sieht das KrW-/AbfG die Produktverantwortung vor, welche das Gebot des vorrangigen Einsatzes von verwertbaren Abfällen bei der Herstellung neuer Produkte umfasst [8].

Hauptmerkmal der werkstofflichen Verwertung ist die Beibehaltung der chemischen Struktur der Elastomere, d. h. lange Molekülketten bleiben erhalten. Der stofflichen Verwertung geht immer eine mechanische Zerkleinerung voraus [4].

Zerkleinerter Gummi wird derzeit als Gummigranulat (1-6 mm Korngröße) bzw. als Gummimehl (Korngröße <1 mm) überwiegend in Sekundärprodukten eingesetzt. Z. B. kann das Gummigranulat oder -mehl zur Herstellung von Teppichrücken, als Spielplatz-, Sportplatz- und Bodenbelag, als Dämpfungsmatte und als Palette Verwendung finden [1, 2, 4, 9, 10]. Als Bindemittel werden in diesen Anwendungen ebenfalls Kautschuke oder unterschiedliche Polyurethan-Systeme eingesetzt. Weiterhin finden Gummimehle als Zuschlagstoff zu Bitumen z. B. zur Herstellung von Dachbahnen Verwendung [1]. Der Bedarf ist nicht sehr hoch, da der Markt für Recyclingprodukte aus Elastomerabfällen zur Zeit sehr klein bzw. noch nicht voll entwickelt ist [4, 11]. Die Zugabe von Altgummipartikeln als stoßdämpfendes Medium in Asphalt ist eine weitere Möglichkeit zur Wiederverwertung von Gummiabfällen, welche überwiegend in den USA, Kanada, Schweden und Frankreich erprobt wird [12-14].

Größere Mengen an Gummifeinmehl, welche ggf. noch mit Latex und Vernetzungsmitteln behandelt sind, könnten auch Originalkautschukmischungen zugesetzt werden. Andererseits sind die Möglichkeiten für den Einsatz von Gummimehl als Füllstoff in Frischkautschuk-Mischungen begrenzt, da mit dem Einsatz ein Absinken der physikalisch-technologischen Eigenschaften einhergeht [10, 15]. Die obere Grenze für den Gummimehlgehalt in Reifen liegt im Mittel bei ca. 1 bis 3 % [4]. Außerdem kommt für dynamisch hoch beanspruchte Produkte, die zugleich hohe Sicherheitsanforderungen erfüllen müssen - wenn überhaupt - nur Gummimehl mit Korngrößen <100 µm in Betracht [4, 15].

Neben dem Einsatz von Altgummipartikeln in Sekundär- und Originalprodukten ist die Einmischung von Altgummipartikeln in thermoplastische, duromere und elastomere Matrixmaterialien eine interessante Herausforderung. Durch die Herstellung von Polymerblends könnten generell Eigenschaftskennwerte erzielt werden, die mit den herkömmlichen Homo- und Multipolymeren bisher nicht erreicht

wurden [15]. Deshalb wurde die Wiederverwendung von Altgummipartikeln aus zerkleinerten Altreifen in ausgewählten Thermoplast-, Duromer- und Elastomer-Blends zum Thema dieser Arbeit gewählt.

Im folgenden Kapitel soll zunächst der Stand der Technik zur Herstellung von Polymerblends dargelegt werden. Weiterhin soll die Problematik der Wechselwirkungen zwischen Polymeren und der Wiederverwertung von Altgummipartikeln in o. g. Matrixmaterialien kurz erläutert werden. Die Folgerungen daraus führen anschließend zur Aufgabenstellung dieser Arbeit.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Polymerblends

In der Polymerforschung hat die Entwicklung von Polymerblends einen hohen Stellenwert erreicht. Gründe für diese Entwicklung sind die Anforderungen nach höheren Gebrauchswerten der Produkte und nach produktiveren Verarbeitungstechnologien [16, 17].

Die meisten Polymere sind jedoch thermodynamisch nicht miteinander mischbar und zeigen häufig schlechte mechanische Eigenschaften [4, 17]. Die chemische Unverträglichkeit erlaubt in den meisten Fällen auch keine feindisperse Verteilung der Polymere ineinander. Aber gerade die feindisperse Verteilung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Wechselwirkungen in den Phasengrenzflächen und so auch auf die Eigenschaftskennwerte des Polymerblends [16].

Andererseits ist die thermodynamische Unverträglichkeit verschiedener Polymere auch eine Ursache dafür, dass in einer Polymerlegierung neue Eigenschaften erzielt werden können. Die neuen Eigenschaften resultieren aus der Kombination der Eigenschaften der verschiedenen Polymere, die in der Polymerlegierung teilweise erhalten bleiben.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist in der *Flory-Huggins*-Theorie über die Thermodynamik von Polymermischungen und Polymerlösungen zu finden [16, 18]. Die Theorie beschreibt die freie Mischungsenthalpie ΔG^M zweier Polymere, wobei V_m : Volumen der Mischung, R : allgemeine Gaskonstante, T : Temperatur in Kelvin, Φ_i : Volumenanteil der Komponente i , v_i : spezifisches Molvolumen der Komponente i , N_i : Polymerisationsgrad der Komponente i , χ : Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter ist.

$$\Delta G^M = RTV_m \left[\frac{\Phi_1}{v_1 N_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{v_2 N_2} \ln \Phi_2 + \Phi_1 \Phi_2 \frac{\chi_{12}}{\sqrt{v_1 v_2}} \right] \quad (2.1)$$

Da die meisten Polymere Polymerisationsgrade von über 100 aufweisen, ist der Beitrag zur Mischungsentropie, welche die ersten beiden Terme repräsentieren, sehr klein. Die Mischbarkeit wird somit nach der *Flory-Huggins*-Theorie vorrangig durch die Wechselwirkungen zwischen den Polymeren (χ_{12}) bestimmt, d. h. zwei Polymere sind ineinander mischbar, wenn die freie Mischungsenthalpie $\Delta G^M < \text{Null}$ ist.

Zur Erhöhung der Verträglichkeit in der Grenzfläche bei mehrphasigen Polymermischungen wurde eine Reihe von Konzepten ausgearbeitet und in die Produktion überführt [19-25].

Unter die Eigenschaften, die durch Polymerkombinationen vorrangig verbessert werden sollen, fallen verbesserte Zähigkeit, erhöhte Härte und Steifigkeit. Eine Zähmodifizierung von Thermoplasten wird z. B. häufig durch eine Einlagerung disperser Kautschukmikrophasen erreicht, wobei der Kautschukanteil meist zwischen 5 und 30 Gew.% liegt [16]. Diese auch als Disperssysteme bezeichneten Polymere bilden den Hauptanteil der schlagzähen Polymere.

Bei den „spröden“ Polymeren wird die Schlagzähigkeitserhöhung durch eine spannungsinduzierte Vielfach-Crazebildung – auch als Multiple Crazeing bezeichnet – hervorgerufen [26]. Dabei wird durch Spannungskonzentration an den Kautschukmikrophasen die Bildung von Mikrorissen initiiert. Gleichzeitig wird das Wachstum der Mikrorisse durch die gute Adhäsion an der Grenzfläche so beschränkt, dass keine vorzeitige makroskopische Rissausbildung erfolgen kann. Die Schlagenergie kann durch eine Verstärkung der Mikrorissbildung gegenüber dem unmodifizierten Material verbraucht werden.

Der Zähigkeitsmechanismus bei „duktilen“ Materialien ist dagegen auf die Hohlräum- (Kavitation) in den Kautschukteilchen vor den Rissspitzen und die darauf induzierte Scherdeformation der Matrix zurückzuführen [26, 27]. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Eingruppierung zäh / spröde eher willkürlich ist, da der Zäh-Spröde-Übergang in Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur und der Belastungsgeschwindigkeit erfolgt.

In der Fach- und Patentliteratur sind zahlreiche Veröffentlichungen über kautschukmodifizierte, schlagzähe Thermoplaste erschienen. Eines der bekanntesten Produkte ist das hochschlagzähe Polyamid (Nylon®) der Fa. DuPont [28]. Die umfassendsten Literaturübersichten dazu stammen von *Keskkula* [29] und *Gaymans* [27].

Als Schlagzähmodifikatoren kommen überwiegend Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-, Ethylen-Propylen-(EPR) und Acrylat-Kautschuke sowie Ethylen-Vinylacetat (EVAC), BR- und SBR-Kautschuke zur Anwendung [26, 30-33]. Weiterhin werden Kern-Schale-Systeme auf Basis von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) als effektive

Schlagzähmodifikatoren beschrieben [29, 34]. Die Modifikatorteilchengröße ist in der Regel $<1 \mu\text{m}$.

Wu [35] hat den Einfluss der Modifikatorteilchengröße auf die Zähigkeit von PA-66 / Kautschuk-Mischungen untersucht. Er stellte fest, dass eine deutliche Zähigkeitssteigerung nur bis zu einem kritischen Kautschukteilchendurchmesser D_c möglich ist. D_c ist vom Kautschukanteil abhängig und steigt für PA-66 von $D_c=0,48 \mu\text{m}$ bei 10 Gew.% Kautschuk bis $1,73 \mu\text{m}$ bei 25 Gew.% Kautschuk an. Bruchflächen mit Kautschukteilchendurchmessern kleiner als D_c sind zähe Mischungen und zeigen intensive plastische Verformungen der Matrixanteile zwischen den Kautschukpartikeln. Spröde Mischungen, d. h. mit Kautschukteilchen oberhalb der kritischen Größe, zeigen hingegen relativ glatt gebrochene Flächen.

Entscheidend für zähes Verhalten ist auch, dass die Teilchenabstände unterhalb einer kritischen Größe liegen. Der kritische Teilchenabstand stellt nach *Wu* eine Materialkonstante der Matrix dar, d. h. er ist nur vom Matrixmaterial und der Deformationstemperatur abhängig.

Wesentlich für eine Zähigkeitsverbesserung ist weiterhin eine ausreichende Anbindung der dispers eingelagerten Kautschukphase an die umgebende Matrix. Ohne eine Anbindung an die Matrix kann auch bei steigendem Elastomergehalt die Zähigkeit nicht signifikant verbessert werden [30].

Eine Möglichkeit dies zu erreichen, besteht in der direkten Modifizierung der Kautschukpartikel bzw. der Partikelschale durch Einführung funktioneller Gruppen, die zu einer Reaktion mit dem Matrixpolymer fähig sind. Ein zweiter Ansatz zur Verträglichkeitserhöhung bzw. Anbindung ist die Zumischung geeigneter Copolymere. Die Copolymere wirken als Verträglichkeitsvermittler zwischen den Polymeren, indem sie sich aufgrund ihrer partiellen Löslichkeit in der Grenzfläche anordnen und so die Haftkraft entscheidend erhöhen.

Die kautschukmodifizierten, schlagzähen Thermoplaste werden vorzugsweise durch reaktive Compoundierung in der Schmelze hergestellt. Dabei wird eine Reaktion in der Grenzfläche zwischen den beiden Blendkomponenten während des Mischprozesses ausgelöst, die zu einer Pfropfung des einen Polymers auf das andere führt. Für diesen Zweck werden überwiegend Doppelschneckenextruder eingesetzt, welche einen speziellen Schneckenbau zur Erzielung hoher Scherkräfte aufweisen [36-38]. Der Grad der Verteilung der Kautschukpartikel

(Mischgüte) ist von der effektiven mittleren Schergeschwindigkeit und der Verweilzeit im Extruder sowie vom Mischungs- und Viskositätsverhältnis der Mischungskomponenten abhängig [30, 39].

Auch zur Zähigkeitsverbesserung von Duromeren wird zunehmend eine Kautschukmodifizierung angewendet. Die Herstellung der kautschukmodifizierten Duromere erfolgt häufig nach einem Massepolymerisationsprozess. Dabei wird ein unvernetzter Kautschuk in der niedermolekularen Harzkomponente gelöst, welche anschließend polymerisiert bzw. vernetzt wird [26, 40]. Während der Vernetzung findet eine Phasentrennung statt, wonach der Kautschuk als disperse Phase in der Duromermatrix vorliegt. Üblicherweise werden als Kautschukkomponenten carboxylterminiertes (CTBN), aminterminiertes (ATBN), vinylterminiertes (VTBN) und epoxyterminiertes (ETBN) Butadien-Acrylnitril-Copolymer verwendet [40-42]. Kautschukteilchen mit der erforderlichen feindispersen Verteilung bilden sich nur bei Kautschukanteilen unterhalb von 20 Gew.% aus [26]. Zur wirkenden Zähigkeitserhöhung liegen in der Literatur zahlreiche unterschiedliche Ergebnisse und Vorschläge vor [40, 41]. Trotz allem kann jedoch festgehalten werden, dass der dreidimensionale Spannungszustand in erster Linie durch eine Scherdeformation der Harzmatrix abgebaut wird.

Die zur Zähmodifizierung eingesetzten Kautschuksorten sind sehr teuer. Eine interessante Alternative zu den o. g. kommerziell verfügbaren Schlagzähmodifikatoren stellen fein verteilte Altgummipulver dar. Die Verwendung von Altgummipulver aus Altgummiabfällen führt zu einer Kostenreduzierung der Polymerblends. Durch die Mischung von Thermoplasten oder Duromeren mit diesem billigen Rohstoff können deren elastische Eigenschaften verbessert und die plastische Verformung verringert werden [43]. Mit dem Einsatz von Altgummipartikeln kann weiterhin ein Beitrag zur Erhöhung des Anteils der stofflichen Wiederverwertung von Altgummipartikeln geleistet werden. Hinzu kommen im Falle der Thermoplast-Compounds die wirtschaftlichen Vorteile der einfachen thermoplastischen Verarbeitung sowie der Recyclingmöglichkeit des neuen Werkstoffs [10, 43].

Darüber hinaus können aus Polyolefinen und feingemahlene Altgummiabfällen sowie zusätzlichen Vernetzungsmitteln auch spezielle Polymermischungen - sogenannte Elastomeric Alloys - hergestellt werden, die in ihrem Verarbeitungs- und Eigenschaftsbild den Thermoplastischen Elastomeren (TPE) nahe kommen [44-49]. Die TPE, welche sich durch einen Kautschukanteil von mehr als 50 % auszeichnen [22, 50-53] sind jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Um die Methode der Schlagzähmodifizierung mit vulkanisierten Gummiabfällen anzuwenden, müssen sehr feine Altgummipartikel hergestellt werden. Aus diesem Grunde sollen im Folgenden die Verfahren zur Erzeugung von Altgummipulver bzw. zum Recycling von Altreifen- und Altgummiabfällen erläutert werden.

2.2 Einführung in die Thematik des Altgummirecyclings

2.2.1 Zerkleinerung von Altgummiabfällen

Im Falle von Gummigranulat kann das Verfahren zur mechanischen Zerkleinerung relativ einfach gestaltet sein. Die Erzeugung von Gummimehl (<0,5 mm) erfordert mehrere Verfahrensschritte, die häufig sehr aufwendig sein können [15]. In Abbildung 2.1 sind die Verfahrensschritte zur Erzeugung von Altgummipulver aus Altreifen dargestellt.

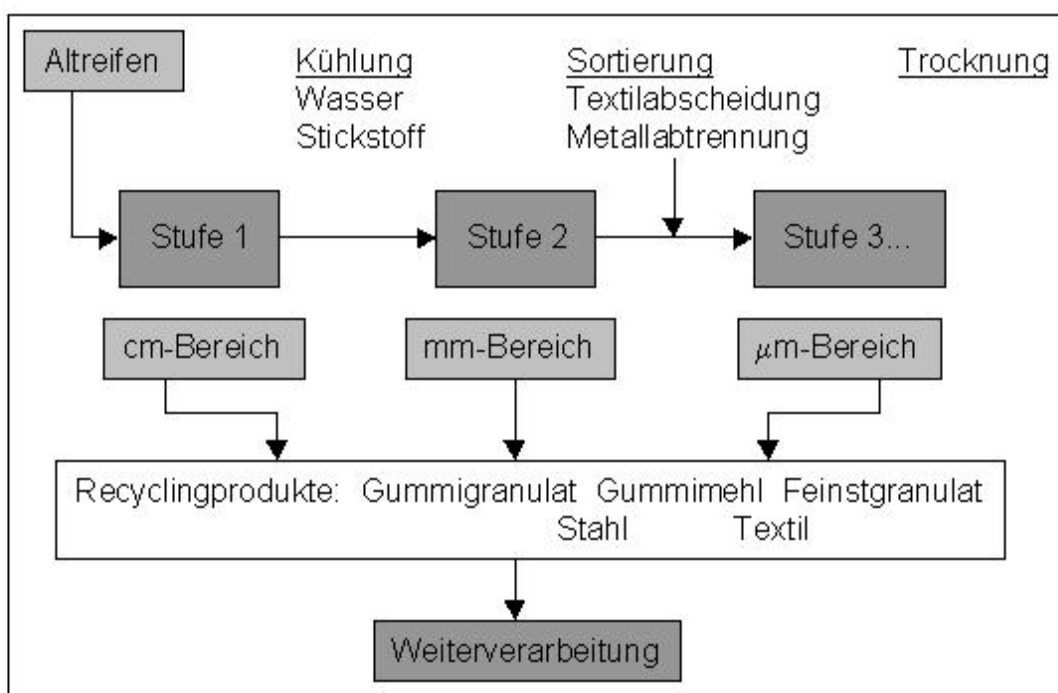


Abbildung 2.1: Zerkleinerung von Altreifen [2]

Die Zerkleinerungsanlagen bestehen aus nacheinandergeschalteten Schneid- oder Hammermühlen (Shredder), welche die Reifen in die geforderten Korngrößen verarbeiten.

Vulkanisierte Altgummiabfälle weisen aufgrund ihres viskoelastischen Verhaltens ein zähes Zerkleinerungsverhalten auf. Für die Vermahlung der Altgummistücke kann das Kalt-, Warm- oder Nassmahlverfahren eingesetzt werden. Beim Kalt- bzw. Cryogenverfahren werden die Zerkleinerungsanlage und die Altgummistücke aus o. g. Gründen meist mit flüssigem Stickstoff bis unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur gekühlt [15, 54] und anschließend in Prall- oder Hammermühlen zerkleinert. Das Kautschukmaterial verliert seine Elastizität und versprödet, so dass die Zerkleinerungsenergie erheblich reduziert werden kann. Ein wesentlicher Nachteil ist der hohe Bedarf an flüssigem Stickstoff zur Erzeugung sehr feiner Gummipulver [4]. Der Prozess der Kaltzerkleinerung ist folglich auch sehr energieintensiv.

Auch Wasser kann als Kühlmedium zur Abführung der bei der Zerkleinerungsarbeit entstehenden Wärmemenge eingesetzt werden [2]. Das Material befindet sich bei diesem sogenannten Nassmahlverfahren nicht im Glaszustand, die Wärmemenge kann jedoch günstiger abgeführt werden. Ein Nachteil dieser Verfahren ist die zusätzliche Trocknungsstufe für das Gummimehl.

Das Zerkleinerungsgut weist nach dem cryogenen Mahlprozess bedingt durch den Sprödebruch eine relativ glatte Oberfläche und eine enge Korngrößenverteilung auf [55]. Dieses Eigenschaftsmerkmal wirkt sich jedoch nachteilig für eine Einbindung in einer neuen Mischungsmatrix aus und kann zum Ausgleich kleinere Korngrößen verlangen. Die Bindung von Gummimehl zu Neumischungen unterliegt nur der Diffusion zwischen den Kettenmolekülen.

Für die Wiederverwendung des Altreifengranulats bzw. -mehles sind hohe Adhäsionskräfte, d. h. eine starke Haftung zur neu eingesetzten Mischung erforderlich. Für eine starke Haftung wäre aber eine möglichst rauhe, stark zerklüftete und große Oberfläche des Zerkleinerungsgutes wünschenswert [56]. Hierbei haben sich Anlagen zur konventionellen Vermahlung, sogenannte Warmmahlverfahren, die oberhalb der Glasübergangstemperatur arbeiten, bewährt. Durch die Zerkleinerung auf Friktionswalzen erhalten die Granulatpartikel eine rauhe und zerklüftete Oberflächenstruktur und ermöglichen daher eine wesentlich bessere

mechanische Einbindung in Neumischungen [9, 57]. Die Enden der Polymerketten aus den beiden Phasen (Frischmischung und Altgummimehl) können Verschlaufungen in der Grenzschicht ausbilden [2].

2.2.2 Stoffliche Wiederverwertung von Altgummipartikeln in Thermoplast-, Duromer- und Elastomer-Blends

In der Literatur findet man zahlreiche Artikel über die mechanischen Eigenschaften von Elastomer-, Duromer- und Thermoplast-Blends mit feingemahlene Gummipartikeln aus Pkw- und Lkw-Reifen. Beispielsweise wurde die Zugabe von Altgummipartikeln zu Polyolefinen [58-63], Polystyrol (PS) [63, 64], Polyvinylchlorid (PVC) [65], Epoxid (EP)- [66] und Ungesättigten Polyester (UP)-Harzen [67] sowie zu Polyurethan-Gießelastomeren (PUR) [68-70] untersucht. In Analogie zu Frischkautschukmischungen hat sich hierbei jedoch ebenfalls gezeigt, dass die Zumischung von unbehandelten Gummipartikeln einen signifikanten Abfall der mechanischen Eigenschaftskennwerte bewirkt. Die Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften sind umso ausgeprägter, je höher der Anteil der Altgummipartikel ist [60]. Eine unzureichende Phasenbindung und eine chemische Unverträglichkeit der Blendkomponenten werden auch in diesen Fällen häufig als Ursache für Verluste in den Festigkeitseigenschaften angeführt [67, 71, 72].

Durch eine Reduzierung der Partikelgröße können die Festigkeitseigenschaften der gummipartikelmodifizierten Polymere zu Lasten höherer Zerkleinerungskosten etwas verbessert werden [73]. Jedoch rufen auch feine Gummipartikel beim Einsatz in Polymerblends einen Abfall in den mechanischen Eigenschaften hervor, da eine ausreichende Anbindung von Gummimehl an die Polymermatrix zur Zeit nicht gelingt [4]. Als Fazit kann gefolgert werden, dass für ein effizientes Recycling von Altreifen bzw. Gummireststoffen eine Feinzerkleinerung nicht ausreichend ist. Neben der Partikelgröße [55, 74] haben auch andere Parameter wie die aus dem Zerkleinerungsverfahren resultierende Oberflächenrauigkeit [15, 75], die stoffliche Beschaffenheit [74] sowie Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung maßgeblichen Einfluss auf die Güte der Einbindung [4]. D. h. zur Erhöhung der Anbindung der Altgummipartikel an das Matrixmaterial und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sollte eine geeignete Oberflächenmodifizierung der Altgummipartikel durchgeführt werden.

2.2.3 Oberflächenmodifizierung von Altgummipartikeln

Für die Oberflächenmodifizierung von Altgummipartikeln eignen sich prinzipiell mechanische, physikalische und chemische Methoden.

Die mechanischen Methoden betreffen primär die Einstellung einer bestimmten Oberflächenrauigkeit bzw. Oberflächenstruktur durch tribologische Prozesse [76], wobei die Behandlung der Gummigranulate und Pulver auf einem in der Gummiindustrie üblichen Walzwerk durchgeführt werden kann [47, 77]. Durch die Bildung sauerstoffhaltiger Gruppen an der Gummimehloberfläche nach der Reaktivierung kann eine Eigenschaftsverbesserung der Compounds bewirkt werden [47, 77].

Bei den physikalischen Modifizierungsmethoden sind insbesondere die Corona- und Plasmaverfahren von Interesse, welche eine Erhöhung der Benetzbarkeit und der Grenzflächenadhäsion von Gummipartikeln bewirken [61, 73, 78]. Die Modifizierung der Oberflächeneigenschaften wird hierbei durch Oxidierungsmechanismen bzw. das Einbringen von Sauerstoffspezies an der Oberfläche erreicht. Aus ökonomischen Gründen ist die Anwendung dieser Verfahren jedoch begrenzt [78].

Zu den chemischen Oberflächenmodifizierungen zählen zum einen die gezielte Spaltung von oberflächennahen Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen mit Hilfe von Regenerier- bzw. Devulkanisationsverfahren [79-88] sowie Verfahren zur Erzeugung einer reaktiven Altgummipartikeloberfläche. Nachteilig bei den Regenerier- bzw. Devulkanisationsverfahren ist, dass zur Herstellung hohe Investitions- und Betriebskosten erforderlich sind und die physikalischen Werte durch den Bruch der Polymerketten stark abgebaut werden [89].

Die Verfahren zur Erzeugung reaktiver Oberflächen sind hingegen als Alternative zu o. g. Regenerier- und Devulkanisationsverfahren sowie aufgrund ihrer Selektivität von besonderem Interesse. Die Oberflächenmodifizierung kann hierbei entsprechend den spezifischen Anforderungen seitens der Matrixmaterialien durchgeführt werden. Z. B. können durch die Erzeugung ausgewählter funktioneller Gruppen chemische und physikalische Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix stattfinden bzw. eine verbesserte Verträglichkeit zwischen Gummipartikeln und der Umgebungsmatrix erreicht werden. Chemisch modifizierte Gummipartikel können somit als Ersatzmaterialien von Polymeren betrachtet werden.

Es werden derzeit folgende Oberflächenmodifizierungsverfahren für eine Erhöhung der Haftung bzw. eine verbesserte Verträglichkeit von Altgummipartikeln in Polymerblends angewandt:

a) Beschichten der Altgummipartikel:

Altgummigranulat und Altgummipulver können durch eine Beschichtung (Coating) mit Frischkautschuk oberflächenmodifiziert und im nachfolgenden Prozess erneut zu Gummiformteilen vulkanisiert werden. Am Markt werden derzeit verschieden beschichtete Gummipartikel bzw. Coatings angeboten, die jedoch nicht in allen der Haftung entsprechenden Eigenschaften optimal sind [15]. Diese Coating-Verfahren sind unter der Bezeichnung Surcrum- (Vredenstein Rubber, Niederland), Tirecycle- (RRE, USA) und Vestenamer-Prozess (Hüls AG Deutschland) bekannt und kommerziell verfügbar.

Im Surcrum-Prozess werden Gummipulver in einer wässrigen Latex-Dispersion behandelt [10, 90], so dass im Ergebnis jedes Partikel mit einer Schicht von 0,5 bis 2 μm vernetzbarem Frischkautschuk umhüllt ist [89]. Die Beschichtung enthält gleichzeitig das Vulkanisationssystem. Ein spezielles Mahlverfahren vor der eigentlichen Beschichtung und eine sorgfältige Auswahl der Ausgangsstoffe sorgen dafür, dass ein oberflächenmodifiziertes Mahlgut mit großer Oberfläche und konstanter Zusammensetzung entsteht. Die derart oberflächenmodifizierten Gummipartikel (*Surcrum*[®], Surface activated Rubber) können bei dem nachfolgendem Vulkanisationsprozess fest in das dreidimensionale Netzwerk eingebunden werden [14]. Das Standard-Sortiment umfasst verschiedene *Surcrum*[®]-Typen auf NR-, SBR-, BR- und EPDM-Basis [11]. Ausgehend von Vulkanisaten aus 100 % NR- oder SBR-Surcrum kann die Zugfestigkeit gegenüber Vulkanisaten aus unbehandelten Gummipartikeln bis auf das Vierfache gesteigert werden [10], jedoch liegen die erreichten Kennwerte deutlich unter denen von Frischkautschuk-Vulkanisaten. Im Vergleich zu unbehandelten Gummipartikeln kann Surcrum als Compoundersatz in höheren Anteilen zu Kautschukmischungen zugesetzt werden, ohne dass die entsprechend hohen Einbußen bei den Eigenschaften des Compounds auftreten [14]. Die Produkte Surcrum können weiterhin ohne weitere Additive zur Herstellung von Gummi-Formteilen [90] sowie zur kontinuierlichen Herstellung von Endlosbahnen verwendet werden [10, 11].

Im Tirecycle-Prozess werden die Gummipartikel mit einem flüssigen, ungesättigten Polymer beschichtet. Als Polymer bzw. Beschichtungsreagenz dient ein niedrigmolekularer IIR-Kautschuk, der gleichzeitig die Vulkanisationschemikalien enthält [10, 91]. Die Beschichtung erfolgt in einem Rührreaktor. Der Anteil der Beschichtungsreagenz beträgt bis zu 20 Gew.%. Derart modifizierte Altgummipartikel sind unter dem Namen *TirecycleTM* in verschiedenen Spezifikationen erhältlich. Die behandelten Gummipartikel können direkt mit synthetischem Frischkautschuk oder NR zur Herstellung von Originalprodukten wie z. B. *Reebok*-Wanderschuhen verarbeitet werden [10].

Die Surcrom- als auch die TireCycle-Technologie erfordern andererseits zur Granulatmodifizierung spezielle Technik für die Beschichtung und die Trocknung des beschichteten Materials.

Die Fa. Hüls AG hat für die Gummipartikel-Modifizierung ein spezielles Bindemittel mit der Bezeichnung *Vestenamer* entwickelt. Vestenamer besteht aus trans-Polyoctenamer (TOR), ein Synthesekautschuk mit niedrigem Kristallitschmelzpunkt. Im Vestenamer-Prozess wird dieser zusammen mit dem Vernetzungssystem in Innenmischern oder bei 20%iger Lösung in Mineralöl auf handelsüblichen Fluidmischern auf die Gummigranulate aufgebracht [11, 92]. Die modifizierten Gummipartikel sind rieselfähig und können direkt in Formen gegeben und zu Fertigteilen bzw. Sekundärprodukten gepresst werden. Die Möglichkeiten zum Einsatz in Originalkautschukmischungen sind jedoch begrenzt, da die dynamischen Eigenschaften von Vulkanisaten mit behandelten Gummipartikeln im Vergleich zu unbehandelten Gummipartikeln keine deutliche Verbesserung aufzeigen [92]. Darüber hinaus erfordert die Granulatverarbeitung vor der Vulkanisation ein separates Mischen der Vulkanisationsbestandteile.

b) Modifizierung mit Hilfe reaktiver Gase

Die Oberflächenmodifizierung von Gummipartikeln unter Anwendung reaktiver Gase steigert die Polarität der Partikeloberfläche, was eine Erhöhung der Verträglichkeit mit polaren Matrices, wie z. B. Polyurethane, hervorruft. Als Gasreagenzien werden bevorzugt Halogen-Sauerstoff-Verbindungen eingesetzt. Während der Gasbehandlung findet eine kontrollierte Oxidation an der Gummipartikeloberfläche statt, so dass neue Gruppen an der Oberfläche erzeugt werden [10, 68, 69, 70, 91,

93]. Ein kommerziell verfügbares Produkt ist *VistamerTM* der Fa. Composite Particles Inc., USA [68, 94]. Eingesetzt werden diese gasmodifizierte Altgummipulver beispielsweise in Antirutsch-Polyurethan-Beschichtungen, Polyurethan-Schäumen und Polyurethan-Gießelastomer-Anwendungen [10, 78, 91].

c) Chlorierung

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Polarität der Altgummipartikeloberfläche ist die Chlorierung mit Hilfe geeigneter Lösungen, wie z. B. methanolischer Trichlorisozyanursäure-Lösung [95]. Die chlorierten Gummipartikel können zum Beispiel als Füllstoff in PVC- [95] und Acrylnitril-Butadien-Kautschuk-Compounds [96] eingesetzt werden. Ein Nachteil dieser beiden letztgenannten Modifizierungsverfahren ist dagegen die Toxizität der eingesetzten Agenzien.

d) Zugabe von Verträglichkeitsvermittlern (Compatibilizer):

Durch den Einsatz von geeigneten polymeren Verträglichkeitsvermittlern beim Compoundieren bzw. Verarbeiten von Gummipartikeln mit unverträglichen Polymeren ist es möglich, die Verträglichkeit mit der Umgebungsmatrix und somit die mechanischen Kennwerte durch die Intensivierung der Phasenwechselwirkungen zwischen den Komponenten zu erhöhen. Die Modifizierung mit dem Verträglichkeitsvermittler kann entweder mittels geeigneter Vorbehandlung der Gummipartikel [59, 66, 67, 71, 97, 98] bzw. durch separate Zugabe während der Compoundierung durchgeführt werden [58, 60, 61, 99].

In der Vergangenheit kamen mehrere verschiedene Produkte, wie beispielsweise Ethylen-Acrylsäure-Copolymer (EAA), Ethylen-Glycidylmethacrylat-Copolymer (EGMA) und epoxidierte Naturkautschuk auf den Markt. Auch für Duromersysteme sind eine Vielzahl von Verträglichkeitsvermittlern wie zum Beispiel CTBN und ATBN kommerziell erhältlich [99, 100]. Jedoch ließen sich die oftmals positiven Laborergebnisse nicht immer in die Praxis übertragen [2].

g) Aufpfropfen von reaktiven Monomeren

Die Pfropfung von Seitenketten bzw. das Aufpfropfen von reaktiven Monomeren auf die Polymerhauptkette (*engl. grafting*), ist eine weitere interessante Methode zur Oberflächenmodifizierung von Altgummipartikeln. Durch die Pfropfung werden neue

funktionelle Gruppen an der Oberfläche erzeugt. Die gepfropften Gummipartikel erhalten durch die mit dem Monomer eingeführten funktionellen Gruppen vor allem eine bessere Haftung und Verträglichkeit beim Einsatz in Polymerblends. D. h. die Gummipartikel können durch die Pfropfung gezielt an bestimmte Einsatzfälle angepasst werden und ermöglichen dadurch eine Verbesserung der Kombinierbarkeit der ansonsten unverträglichen Systeme. Als weiterer entscheidender Vorteil der Pfropfungsverfahren wird die Schaffung echter chemischer Bindungen herausgestellt [101].

Für die Pfropfung kommen reaktive Monomere mit großer Variationsbreite an funktionellen Gruppen zur Anwendung. Für die Modifizierung von Gummipartikeln wurden u. a. folgende Monomere verwendet (Tabelle 2.1):

Tabelle 2.1: Überblick über die eingesetzten Monomere zur Pfropfung von Altgummipartikeln und deren Reaktivitäten

Monomer	Radikalische und funktionelle Reaktivität
Acrylsäure [97, 102]	C=C-Doppelbindung; Carboxylgruppe
Methacrylsäure [97]	C=C-Doppelbindung; Carboxylgruppe
2-Hydroxyethylmethacrylat [97]	C=C-Doppelbindung; Hydroxylgruppe, Estergruppe
Acrylamid [97, 102]	C=C-Doppelbindung; Acylgruppe, Aminogruppe
N-Allylthioharnstoff [97]	C=C-Doppelbindung; Aminogruppe, Allylgruppe, S-Gruppe
Maleinsäureanhydrid [103]	C=C-Doppelbindung; Anhydridgruppe
Acrylnitril [102]	C=C-Doppelbindung; Nitrilgruppe
Ethylacrylat [104]	C=C-Doppelbindung; Estergruppe
Styrol [105]	C=C-Doppelbindung; Vinyl-Rest

Die Funktionalisierung bzw. die Pfropfung von Gummipartikeln wird in allen Fällen nach einem radikalischen Polymerisationsmechanismus durchgeführt. Dieser soll im folgenden Kapitel näher erläutert werden.

2.3 Photochemisch initiierte Pfropfung von Altgummipartikeln

2.3.1 Einleitung und Abgrenzung

Die Aufpfropfung von reaktiven Monomeren nach einem radikalischen Polymerisationsmechanismus ist die älteste, am weitesten verbreitete und vermutlich kostengünstigste Methode zur Modifizierung von Polymeren [106].

Die Pffropfung kann chemisch unter Mitwirkung von Initiatoren bzw. Reduktionsmitteln, photochemisch unter Einfluss von Ultraviolett (UV)-Strahlung sowie unter Einwirkung von Plasma oder ionisierender Strahlung initiiert werden [107]. Gemeinsam ist allen Initiierungsmethoden die Bildung von Radikalen an der Polymerhauptkette. Diese Makro- bzw. Polymerradikale dienen als aktive Zentren für den Pffropfungsprozess und sind somit Grundvoraussetzung für den Erfolg der Modifizierung. Neben der Reaktivität der radikalischen Stellen ist die Wirksamkeit der Pffropfung noch von der Reaktivität des Monomeren abhängig [106, 108].

Man unterscheidet weiterhin radikalische Polymerisationen in Masse, in Lösung, in Suspension und in Emulsion [108]. Bevor auf die Mechanismen zur radikalischen Pffropfung von Polymeren eingegangen werden soll, ist es zweckmäßig, die vielfältigen Möglichkeiten zur Erzeugung von Polymerradikalen bzw. zur Pffropfungsinitiierung darzulegen:

Konventionell wird die **Radikalreaktion durch die Spaltung von zugesetzten Initiatoren** wie z. B. organische Peroxide ausgelöst. Die organischen Peroxide $R-O-O-R'$ zerfallen bei der entsprechenden Temperatur in freie Radikale. Die entstandenen freien Radikale enthalten ein ungepaartes freies Elektron und sind deshalb sehr reaktive Zwischenstufen mit kurzen Lebenszeiten. Die Halbwertszeiten liegen in einer Größenordnung von $t_{1/2} < 10^{-3}$ s [109]. Typische Aktivierungsenergien von organischen Peroxiden liegen zwischen 100-150 kJ/mol [110]. Im weiteren Verlauf spalten die freien Radikale Wasserstoff (H)-Atome von der Polymerkette ab und es kommt zur Bildung von Makro-(Polymer)-radikalen [107]. Aufgrund der erforderlichen Aktivierung des Initiators wird die Pffropfung üblicherweise bei hohen Temperaturen [111] bzw. in der Schmelze [112] durchgeführt.

In der Literatur sind zahlreiche Artikel über die chemisch initiierte Pffropfung von Polymeren erschienen [106, 107, 109, 110-121]. Sehr viel weniger ist jedoch über die chemische Pffropfung von Altgummipartikeln bekannt.

Ein wesentliches Problem bei der Pffropfung von Altgummipartikeln unter Anwendung von Peroxiden besteht darin, dass Altgummipartikel wegen ihrer vernetzten Struktur nicht in den Schmelzezustand überführt werden können. Darüber hinaus wird eine Tendenz zur Bildung von Homopolymeren beobachtet [108]. Die Ursachen sind in

einem Mangel an erzeugten Polymer-Makroradikalen aufgrund der hohen Reaktions-temperaturen und der kurzen Halbwertszeiten des Initiators begründet.

Naskar et al. [95, 103] haben beispielsweise die Pfropfung von Maleinsäureanhydrid auf Altgummipartikel bei 160 °C unter Einsatz von Dicumylperoxid als Initiator untersucht. Die Reaktionen wurden in einem Innenmischer durchgeführt. Die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie zeigen bei modifiziertem Altgummipulver eine moderate Erhöhung des O/C-Verhältnisses gegenüber der Referenzprobe an, was auf nur geringe Pfropfungsgrade hindeutet.

Die **Initiierung mit Hilfe von Reduktionsmitteln** wie zum Beispiel Eisen(II)-sulfat oder Kupfer(II)-chlorid erfordert Hydroperoxidgruppen an der Polymeroberfläche, d. h. zur Modifizierung ist eine zusätzliche Vorbehandlung der Altgummipartikel unerlässlich [104]. Die Hydroperoxidgruppen können zum Beispiel durch Bestrahlung des Polymers in Anwesenheit von Sauerstoff erzeugt werden [107, 108]. Die gebildeten Hydroperoxidgruppen sind vergleichsweise stabil, weswegen das Polymer für weitere Umsetzungen aufbewahrt werden kann [108]. Derartig präparierte Polymere werden mit einer Metall-Kationen-Lösung in Gegenwart eines Monomers vermischt, wobei die Hydroperoxidgruppen unter Ausbildung radikalischer Stellen zerfallen und der Pfropfungsprozess aktiviert wird [108]. Dieses Pfropfungsverfahren wird bevorzugt in Emulsion durchgeführt. Die redoxinitiierte Pfropfung von Altgummipartikeln unter Anwendung von Eisen (Fe^{2+})- bzw. Zer (Ce^{4+})-Lösungen als Redoxsystem wurde von *Adam et al.* [104] und von *Tuchman et al.* [105] untersucht. Der Zerfall der Hydroperoxidgruppen in Polymerradikale kann auch auf thermischem Wege durch Erwärmen des Polymers erfolgen, wobei jedoch anzumerken ist, dass diese Art der Pfropfung geringere Pfropfungsgrade liefert [107].

Die **strahlungsinitiierte Pfropfung** von Polymeren hat sich als Methode zur Polymermodifizierung weltweit durchgesetzt. Durch die Wechselwirkung von Polymeren mit ionisierender Strahlung wie zum Beispiel Gamma-, Röntgen- oder Elektronenstrahlung werden freie Radikale und Ionen entlang der Polymerkette erzeugt. Die Bestrahlung des Polymers wird häufig in Vakuum durchgeführt. Die umfassendsten Literaturübersichten stammen von *Heger* [101], *Singh* [107], *Chan* [122], *Garbassi et al.* [123] und *Svarfvar* [124]. Ein großer Nachteil der

strahlungsinitierten Pflropfung ist, dass neben der Pflropfung auch eine Vernetzung und Degradierung des bestrahlten Polymers stattfinden [107]. Nachteilig ist weiterhin, dass keine selektive Absorption der Energie erfolgt und ein Strahlenschutz erforderlich ist. Darüber hinaus besteht im Pflropfungssystem eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Radikalfängern wie Luftsauerstoff [101].

Für das Gebiet der strahlungsinitierten Pflropfung von Altgummipartikeln findet man nur wenige Studien in der Literatur. *Abdel-Bary et al.* [102] haben die Pflropfung von Altgummipartikeln in Abhängigkeit von der Monomerart und -konzentration, der Bestrahlungsstärke und des Lösungsmittels untersucht. Es wurde festgestellt, dass mit dem Monomer Acrylsäure (AA) gegenüber Acrylamid und Acrylnitril wesentlich höhere Pflropfungsausbeuten erreicht werden. *Adam et al.* [104] fanden bei der strahlenchemischen Modifizierung von Altgummipartikeln mit Ethylacrylat heraus, dass bei Raumtemperatur die höchsten Pflropfungsgrade erzielt werden können.

Energie aus elektrischen Glimmentladungen lässt sich ebenfalls für die Initiierung einer Pflropfungsreaktion anwenden [107]. Diese sogenannte **plasmainitierte Pflropfung** wird in der Gasphase bei niedrigen Temperaturen (kalte Plasma-behandlung) durchgeführt, d. h. es können nur gasförmige Monomere oder eingeschränkt Monomere mit niedrigem Dampfdruck eingesetzt werden [123]. Im angelegten elektrischen Feld werden Elektronenwechselwirkungen mit den Molekülen hervorgerufen, was zur Ausbildung von freien Radikalen am Polymer und zur Sekundärelektronenbildung führt [101]. Die Oberflächenmodifizierung wird durch eine Polymerisation dampfförmiger Monomere und deren schichtenförmiger Ablagerung an der Polymeroberfläche hervorgerufen [101, 125]. Die Modifizierung der Polymere erfolgt in ultradünnen Oberflächenschichten. Die Verwendung von Gasplasmen bietet Vorteile gegenüber nasschemischen Pflropfungsmethoden hinsichtlich des Restlösungsmittels und der Quellung des Polymersubstrates. Andererseits ist der Plasmaprozess sehr komplex und erfordert das Anlegen von Vakuum. Problematisch für die großtechnische Durchführbarkeit ist auch die leichte Verschmutzbarkeit des Systems durch unkontrollierte Polymerisation [101, 122]. Über die plasmainitierte Pflropfung von Altgummipartikeln liegen keine Informationen in der Literatur vor.

Die photochemisch initiierte Pffropfung ist eine sehr interessante Möglichkeit der Polymermodifizierung. Im Gegensatz zur strahlenchemisch und plasmachemisch initiierten Pffropfung kann bei der photochemischen Initiierung eine selektive Absorption der Energie durch Einstellung der geeigneten Wellenlänge erfolgen [101]. Für die Auslösung des Pffropfungsprozesses sind geeignete Photoinitiatoren [107] und elektromagnetische Strahlung im Bereich der UV-Strahlung bzw. von sichtbarem Licht erforderlich. Die Photoinitiatoren absorbieren die eingestrahelte Strahlungsenergie und können dadurch in einen angeregten Zustand überführt werden. Die angeregten Photoinitiator-moleküle können ihrerseits von der zu modifizierenden Polymersubstanz (Pffropfungssubstrat) H-Atome abspalten und dadurch Polymer- bzw. Makroradikale ausbilden [126]. Verfügt das Polymer selbst über chromophore radikalbildende Gruppen kann die Initiierung auch direkt ohne Zusatz von Photoinitiatoren durchgeführt werden [107]. Die photochemisch initiierte Pffropfung wird bevorzugt in Masse durchgeführt [126].

Im Vergleich zur strahlenchemisch initiierten Pffropfung, bei der durch energiereiche Strahlung Elektronen auch völlig aus dem Atom oder Molekül herausgeschlagen werden, ist die Strahlenbelastung der polymeren Werkstoffe und auch die Temperaturerhöhung entsprechend der eingestrahelten Energiedosis wesentlich geringer (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Strahlungsarten und deren Eigenschaften nach [4]; 1) Eindringtiefe: Abfall der Strahlungsintensität auf 80 %

Strahlungsart	Strahlenquellen	Energie [MeV]	Eindringtiefe ¹⁾ [mm]	Dosisleistung [Gy/s]
UV-Licht	UV-Strahler	$3 \times 10^{-6} - 6 \times 10^{-6}$	<0,1	$<3 \times 10^3$
Beschleunigte Elektronen (β -Strahlen)	Elektronenbeschleuniger	0,1 - 10	<10	$10^2 - 10^5$
γ -Strahlen	Co-60	1,25	<200	0,1 bis 1

Auch UV-Strahlen haben den Nachteil, eine Vernetzung von Polymeren zu bewirken. Jedoch findet aufgrund der geringen Eindringtiefe der UV-Strahlung von weniger als 1 mm eine Vernetzung nur in dünnen oberflächennahen Schichten statt (Tabelle 2.2).

Dieser Aspekt verdeutlicht auch den wesentlichen Unterschied zur strahlenchemisch initiierten Pflropfung: Während unter Anwendung strahlenchemisch initiiertes Reaktionen Pflropfungsverfahren mit großem Stoffumsatz je Zeiteinheit ermöglicht werden, sind photochemisch initiierte Pflropfungen nur in dünnen Schichten durchführbar [101] bzw. die Oberflächenmodifizierung ist überwiegend auf die oberflächennahen Bereiche im Polymer beschränkt. UV-Strahlen werden daher auch häufig zur Vernetzung dünner Schichten wie zum Beispiel Lacke, Beschichtungen und Photoresists eingesetzt [4]. Die Strahlenvernetzung von Kautschuk erfolgt andererseits hauptsächlich mit Elektronenstrahlen.

Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass Altgummipartikel wegen ihrer vernetzten Struktur und ihres sehr hohen Anteils an Fremd- und Störstoffen wie Ruß, Textilfasern und Prozessadditive einer chemisch initiierten Oberflächenmodifizierung schwer zugänglich sind. Gründe dafür sind die Diffusionsbehinderung der freien Initiatorradikale zur Gummipartikeloberfläche durch Staub- und Öl-Kontaminationen und die niedrige Makro- bzw. Polymerradikalausbeute während der Initiierung. Wenig geeignet für die Oberflächenmodifizierung von feinem Altgummipulver sind aufgrund ihrer hohen Eindringtiefe auch die strahlenchemisch initiierten Pflropfungsverfahren. Die photochemisch initiierte Pflropfung kann für Altgummipartikel eine wichtige Alternative zu den o. g. konventionellen Pflropfungsverfahren darstellen. Dieses Verfahren ist im Gegensatz zur plasmaintiierten und redoxinitiierten Pflropfung sehr einfach durchführbar. Der entscheidende Vorteil gegenüber anderen Modifizierungsverfahren wird darin gesehen, dass die Polymerradikale unmittelbar an der Oberfläche erzeugt werden können, so dass der Diffusionseinfluss der Initiator-moleküle zur Polymeroberfläche umgangen wird. Vorteilhaft ist auch, dass die Initiierung unabhängig von der Temperatur abläuft und die Initiierungsrate sehr leicht durch Erhöhung der Strahlungsintensität gesteigert werden kann [127]. Aus diesen Gründen wurde die photochemisch initiierte Pflropfung für die chemische Oberflächenmodifizierung von Altgummipartikeln ausgewählt und soll im Folgenden näher beschrieben werden.

2.3.2 Die radikalische Pfropfung

2.3.2.1 Allgemeine Reaktionsmechanismen

Die im Ergebnis der Initiierung erzeugten Polymerradikale sind in der Lage, Pfropfungsreaktionen auszulösen, vorausgesetzt, das Polymer wird in geeigneter Weise mit einer monomeren Substanz kontaktiert.

Die Pfropfung läuft bevorzugt nach einem radikalischen Mechanismus ab. Man unterscheidet hierbei zwischen der Startreaktion, der Kettenfortpflanzung (Propagation) und dem Kettenabbruch. Der Kettenstart nach Glg. (2.2) geschieht dadurch, dass auf eine der oben beschriebenen Initiierungsmöglichkeiten freie Polymer-Radikale ($P\bullet$) erzeugt werden:

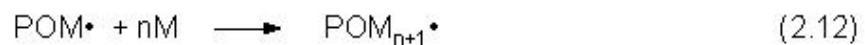
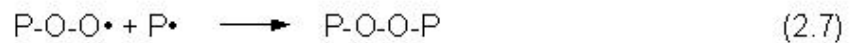
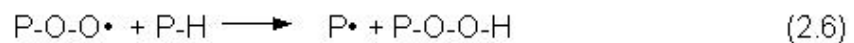


Die Leichtigkeit, mit welcher eine bestimmte C-H-Bindung durch ein Radikal angegriffen wird, hängt in erster Linie von der Dissoziationsenergie der betreffenden Bindung ab. Je niedriger die Bindungsenergie, desto leichter wird Wasserstoff abgespalten. Tertiäre C-Atome sind zum Beispiel reaktionsfreudiger als sekundäre und primäre.

Die gebildeten Makro- bzw. Polymerradikale ($P\bullet$) können auf verschiedenen Wegen weiterreagieren. Wenn das Polymer in geeigneter Weise mit einer monomeren Substanz (M) kontaktiert wird, kann eine Pfropfungsreaktion analog Glg. (2.3) und (2.4) gestartet werden [101, 128]:



Bei der Anwesenheit von Luftsauerstoff kann über die Bildung von makromolekularen Peroxiden (Glgg. 2.5 bis 2.7) und deren thermischer (Glgg. 2.8, 2.9) oder katalytischer Spaltung (Glg. 2.10) auch eine Pfropfungsreaktion ausgelöst werden [101, 107, 122, 128]:



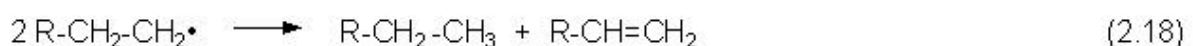
Das Kettenwachstum erfolgt in allen Fällen derart, dass sich das stabilere der möglichen Kettenradikale bilden kann.

Darüber hinaus ist die Entstehung des Startradikals auch unmittelbar am Monomer möglich, woraus eine Homopolymerisation resultieren kann [101, 106, 107]:



Diese Homopolymerisation des Monomers gemäß Gleichung (2.14) bzw. (2.16) ist bei der Pfropfung im Allgemeinen nicht erwünscht.

Der Kettenabbruch kommt entweder durch Kombination (Vernetzungsreaktion, Glg. 2.17) oder durch Disproportionierung (Kettenspaltungsreaktion, Glg. 2.18) zweier Radikale zustande [106, 126].



Der radikalische Pfropfungsmechanismus kann auch sehr leicht durch Radikalfänger wie z. B. molekularen Sauerstoff oder durch Einfangen eines Initiator-moleküls

beendet werden [101, 126]. Auch diese Nebenreaktionen sind nicht erwünscht. Eine der wesentlichen Herausforderungen bei Pfpfungsreaktionen ist es daher, die Reaktionsbedingungen so zu optimieren, dass der gewünschte Reaktionsweg analog Glg. (2.3, 2.4) bzw. (2.11, 2.12) maximal favorisiert wird.

2.3.2.2 Photochemische Initiierung

Die photochemische Pfpfung von Monomeren wird aufgrund der Anregung von Photoinitiatormolekülen bzw. von chromophoren Polymeren durch die Absorption von UV-Strahlung oder von sichtbarem Licht initiiert. Als Photoinitiatoren werden in erster Linie Ketone, wie Benzophenon und dessen Derivate, eingesetzt.

Diese Substanzen können besonders leicht vom angeregten Singulett (S_i)-Zustand in den energieärmeren Triplett (T_i)-Zustand übergehen, d. h. sie können absorbierte Energie auf ein anderes Molekül übertragen [126]. Darüber hinaus sind sie in der Lage, im angeregten Triplett-Zustand von genügend reaktionsfähigen Substanzen H-Atome abzuspalten und dadurch Radikale auszubilden [127].

Die Absorption von UV-Licht bewirkt im Photoinitiator-Molekül eine Anregung von Elektronen, speziell von nichtbindenden (n) oder von π -Elektronen, und den Übergang dieser Elektronen in ein unbesetztes antibindendes π^* -Orbital [126]. Das *Jablonski*-Diagramm in Abbildung 2.2 zeigt beispielhaft die zwei Singulett (S_i)- und die zwei Triplett (T_i)-Zustände von Benzophenon.

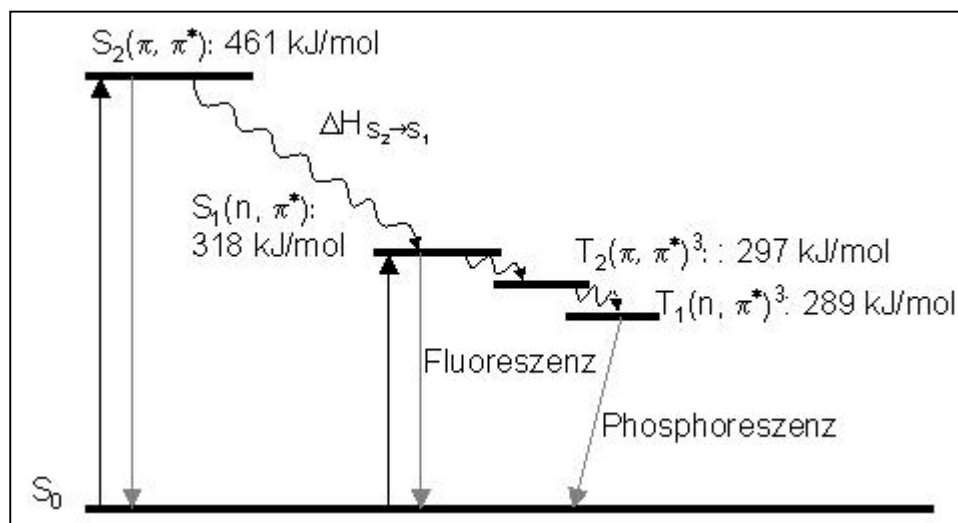


Abbildung 2.2: Das Jablonski-Diagramm für Benzophenon [129]

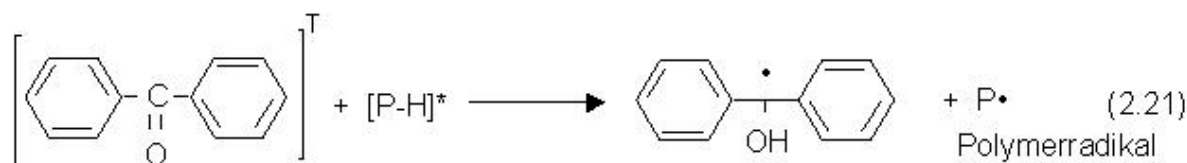
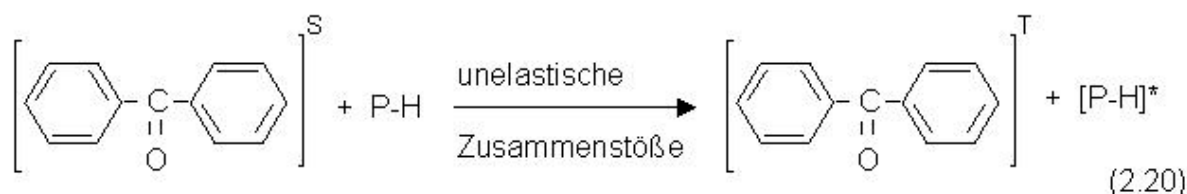
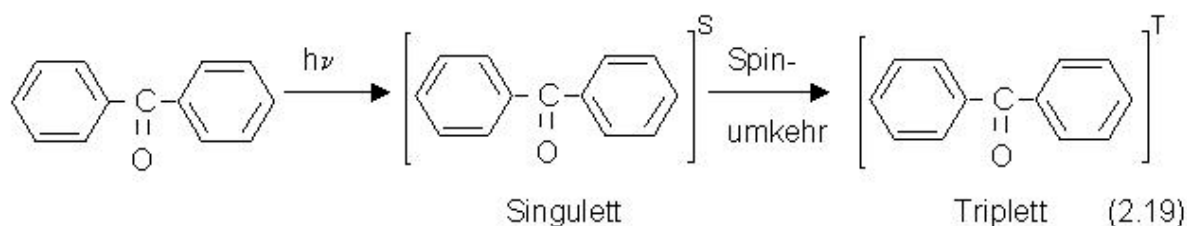
Im S_2 - bzw. S_1 -Zustand verweilt das Photoinitiator-Molekül nur innerhalb einer kurzen Zeit ($<10^{-9}$ s), so dass Benzophenon unter Abgabe überschüssiger Schwingungsenergie in den Triplett-Zustand überführt wird. Die Lebensdauer des Triplett-Zustandes ist vergleichsweise viel höher (etwa $>10^{-4}$ s), so dass die Wahrscheinlichkeit für chemische Reaktionen wie beispielsweise radikalische Dehydrierungen viel größer ist [129, 130].

Die Anregungsenergien der beiden Triplett-Zustände T_2 und T_1 sind mit 297 bzw. 289 kJ/mol jedoch niedriger als die Dissoziationsenergien von verschiedenen C-H-Bindungsarten (Tabelle 2.3). Folglich ist der Singulett-Zustand S_2 von Benzophenon Grundvoraussetzung für den Start des Pfropfungsprozesses [129].

Tabelle 2.3: Dissoziationsenergien von C-H-Bindungen in kJ/mol [129, 131]

H-CH=CH ₂	H-CH ₂ -CH ₃	H-CHR ₂	H-CR ₃	H-CH ₂ -CH=CH ₂
444	406	395	380	355

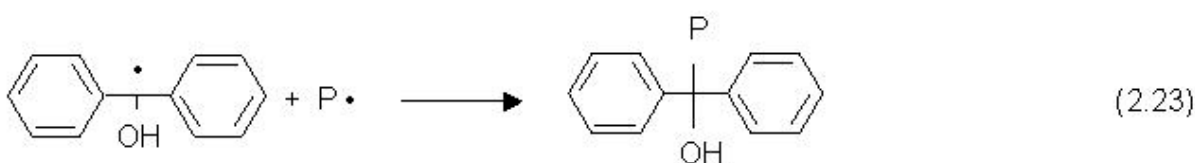
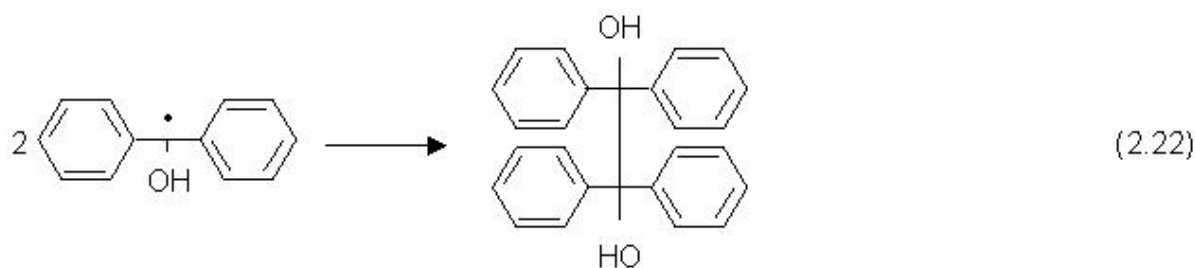
Die Initiierung von Pfropfungsreaktionen unter dem Einfluss von Benzophenon kann nach dem in Gleichung (2.19) bis (2.21) aufgezeigten Mechanismus dargestellt werden [123, 132]:



Benzophenon absorbiert im Wellenlängenbereich von 230 bis 380 nm, und es werden Wechselwirkungen zwischen einem Lichtquant (Photon $h\nu$) und einem Atom bzw. Molekül hervorgerufen [129]. Dabei wird die gesamte Energie $h\nu$ beim Stoß mit einem gebundenen Elektron auf dasselbe übertragen (Photoeffekt) [101]. Als Folge kann ein Valenzelektron auf eine Bahn höherer Energie gehoben und somit Benzophenon in den angeregten Singulett-Zustand S_2 überführt werden. Die Aktivierungsenergie für die Anregung beträgt 461 kJ/mol. Im Anschluss an die Anregung geht Benzophenon unter Aussendung überschüssiger Energie in Höhe von 142 kJ/mol in den S_1 -Zustand über (2.19). Die überschüssige Energie wird aufgrund von unelastischen Zusammenstößen mit der Polymeroberfläche (P-H, Pfpfungs-substrat) auf diese übertragen, wobei einige P-H-Gruppen zu Schwingungen angeregt werden und Benzophenon in die energieärmeren Triplett-Zustände T_i übergeht [129] (2.19, 2.20). Mit dem Übergang in den T_1 bzw. T_2 -Zustand ist eine Spinumkehr verknüpft. Der Mechanismus, der die Elektronenspins umwandelt, wird als *Intersystem Crossing (ISC)* bezeichnet [133-135]. Die angeregten P-H-Gruppen reagieren nachfolgend mit Benzophenon in den beiden Triplett-Zuständen T_1 und T_2 (2.21). Auf diesem Wege ist die Abspaltung von Wasserstoff von der Polymeroberfläche energetisch durchführbar. Im Ergebnis dieser photochemischen Initiierung entstehen Ketyl- und Polymer-Radikale [127, 129, 132].

Die erzeugten Polymerradikale dienen als aktive Zentren für die Pfpfung mit einem funktionellen Monomer gemäß Gleichung (2.3) bis (2.4). Die Ketyl-Radikale hingegen sind zu sperrig, um eine Pfpfungsreaktion zu starten [132].

Der Abbruch des Kettenwachstums bzw. der Pfpfung erfolgt durch Radikal-Kombination analog den Gleichungen (2.17), (2.22) und (2.23) [126, 132, 136, 137]:



2.3.3 Verfahrensentwicklungen und Prozessbedingungen

Die photochemischen Pfpfungsverfahren können in Analogie zur strahlenchemischen Pfpfung in die Methoden Simultan und Vorbestrahlung eingeteilt werden.

Bei der Simultanmethode werden Monomer, Polymer, Photoinitiatormolekül und ev. das Lösungsmittel gleichzeitig bestrahlt. Die Radikalisierung erfolgt hierbei über die Anregung aller Systembestandteile, d. h. die Initiierung der Pfpfung und Homopolymerisation laufen parallel nebeneinander ab.

Um den Homopolymerisationsgrad zu verringern, wird die Pfpfung deshalb häufig auch zweistufig durchgeführt. Die Polymerprobe wird in diesem Falle erst nach der Bestrahlung und Radikalbildung mit dem Monomer kontaktiert. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die maximale Radikalkombination aufgrund des Zeitverzuges zwischen Bestrahlung und Pfpfung nicht vollständig nutzbar ist [101].

Die Vorbestrahlungs-Methoden können weiterhin in eine Bestrahlung in Luft oder unter Ausschluss von Sauerstoff unterteilt werden. Bei der Bestrahlung in Luft erfolgt die Initiierung durch die nachgeschaltete thermische Zerlegung von photochemisch gebildeten Peroxiden (Glg. 2.8, 2.9). Wird dagegen die Bestrahlung unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt (Glg. 2.19-2.21), kann die Pfpfung durch freie Radikale bei normalen Temperaturen dargestellt werden.

Die UV-Strahlungsquelle nimmt dabei eine entscheidende Schlüsselrolle ein. Quecksilber-Mitteldruckstrahler in der Leistungsklasse von 80 bis 250 W/cm² und 0,4-25 kW werden am häufigsten eingesetzt. Darüber hinaus sind noch Quecksilber-Niederdruckstrahler, Xenon-Strahler sowie Standard Excimer UV-Strahler und Argon Excimer UV-Strahler verfügbar [122].

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Art der Zuführung des Monomers und des Photoinitiators. Die Pfpfungsreagenzien können zur Polymeroberfläche in Form von Dampf, in Lösung oder durch geeignete Vorquellung des Polymers zugegeben werden [101, 122].

Die Untersuchungen zur Pfpfung in der Dampf- und Flüssigphase sind derzeit auf den Labormaßstab beschränkt. Eine industrielle Anwendung ist aufgrund der gewöhnlich sehr langen Bestrahlungszeiten, der diskontinuierlichen Prozessführung und der ungeeigneten Anwendbarkeit von Polymerfilmbahnen kaum realisierbar [122]. Monomer gequollene bzw. getränkte Polymersysteme können dagegen

besonders günstig zur kontinuierlichen simultanen Modifizierung von Polymeren angewendet werden [101].

Z. B. haben *Rånby* und *Pei Yao Zhang* [129, 130, 138] einen Prozess entwickelt, der für die kontinuierliche Pfropfung von Polymerfilmen und Fasern eingesetzt werden kann. Dieser Prozess setzt sich aus Vorbehandlungs- bzw. Vorquellungs-Stufe und Bestrahlung des monomer- und photoinitiatorbeladenen Polymerfilmes zusammen. Die Bestrahlungs- und Quellungszeit wird durch die Geschwindigkeit der Antriebswalzen reguliert. Ein wesentlicher Vorteil ist auch, dass vor der Initiierung, in der Zeitspanne zwischen Vorquellung und Bestrahlung bzw. Pfropfung, eine Permeation des Monomers und Photoinitiators in die amorphen Regionen des Polymers erfolgt. D. h. diese Methode umgeht die meist zeitintensive Diffusion des Monomers und Photoinitiators während der Pfropfungsreaktion [101]. Aufgrund der Vorquellungsstufe kann die Bestrahlungszeit im Vergleich zu o. g. konventionellen Labormethoden wesentlich - auf bis zu 5 bis 10 Sekunden - verkürzt werden.

Der Modifizierungserfolg wird meist anhand des erzielten Pfropfungsgrades nach der Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte ermittelt. Zur Erzielung maximaler Pfropfungsgrade bei möglichst geringem Anteil an ablaufenden Nebenreaktionen ist es notwendig, eine Vielzahl von unabhängigen Prozessparametern zu optimieren. Von den apparativen bzw. physikalischen Einflussgrößen sind dies u. a. die Strahlungsintensität des UV-Strahlers, die Temperatur im Reaktionsraum, die Bestrahlungs- und / oder Pfropfungszeiten und die Art des Spülgases. Als chemische Einflussparameter sind die Art des eingesetzten Monomers (Bindungsenergien) und Photoinitiators (Absorptionsspektrum, Abspaltungseffizienz für Wasserstoffe), deren Konzentrationen, die Art des verwendeten Lösungsmittels (Löslichkeit der Reaktionspartner) und die Art der Vorbehandlung. Aufgrund der verschiedenen eingesetzten UV-Strahlungsquellen können die Bedingungen zweier Herstellungsprozesse in unterschiedlichen Reaktoren nur mit sehr großer Vorsicht miteinander verglichen werden.

2.3.4 Pfropfung von Vinylmonomeren

Die meisten der in der Literatur vorgestellten Verfahren zur photochemisch initiierten Pfropfung von Vinylmonomeren, wie z. B. Glycidylmethacrylat (GMA), Acrylsäure (AA) und Methacrylsäure (MAA), verwenden die Simultanmethode.

Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit des Pffropfungssystems wird in diesen Fällen die Bestrahlung überwiegend in sauerstofffreier Atmosphäre durchgeführt [107]. Sauerstoff hat einen hemmenden Einfluss auf die Pffropfung, in dem er mit dem Photoinitiatormolekül im angeregten Triplett-Zustand reagiert [122]. Aus diesem Grunde wird der Sauerstoff aus dem Reaktionsraum durch Entgasung und / oder Einleiten von Stickstoff entfernt.

Allmér, Hult und *Rånby* [139] haben z. B. Polypropylen (PP), PS und Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) mit Glycidylacrylat und GMA gepffropft. Die Modifizierung wurde in der Dampfphase unter Einsatz von Benzophenon und Aceton als Lösungsmittel durchgeführt. Nach der Spülung des Reaktionsgefäßes mit Stickstoff und der Verdampfung von Monomer- und Photoinitiatorsubstanz wurde der Polymerfilm mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 300$ nm bestrahlt. Die Bestrahlungszeit betrug 5 Minuten bei 60 °C. Die gefundenen GMA-Pffropfungsgrade waren mit 57 %, 46 % und 38 % für PS, PE-LD und PP sehr hoch. Noch erfolgreicher konnten die Autoren unter identischen Bedingungen AA auf PE-LD, Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) und PS pffropfen [132]. Ein ähnliches Verfahren für PE-HD wurde auch von *Lei et al.* [136] vorgestellt.

Kubota und *Hata* [140] ermittelten bei der Dampfphasenpffropfung von MAA auf linearem Polyethylen niedriger Dichte (PE-LLD) höhere Pffropfungsgrade im Vergleich zur Flüssigphasenpffropfung. Die niedrigeren Pffropfungsergebnisse bei der Pffropfung in flüssiger Phase korrelieren mit der höheren Homopolymerisationsneigung von MAA.

Yu und *Ryu* [141] untersuchten die Pffropfung von GMA auf SBR-Kautschuk in der Dampfphase sowie nach Quellungsvorbehandlung des Kautschuks in der Monomer-Photoinitiatorlösung bei 60 °C in Stickstoff-Atmosphäre. Durch die Quellungsvorbehandlung konnte eine Diffusion des Monomers und Photoinitiators in den Kautschuk vor der Initiierung erfolgen. Die direkte Bestrahlung der vorbehandelten SBR-Kautschuke erwies sich als effizienter hinsichtlich der Pffropfungsergebnisse im Vergleich zur Dampfphasenmodifizierung ohne Vorbehandlungsschritt. Diese Tatsache wurde besonders im Bereich höherer Monomer-Konzentrationen beobachtet. Als Ursache wird die geringere Monomerkonzentration in der Dampfphase angesehen. Darüber hinaus zeigt sich der gefundene Pffropfungsgrad an der Kautschukoberfläche von der Monomer- und Photoinitiator-Konzentration in

der Quell-Lösung, der Bestrahlungszeit und dem Füllstoffgehalt im Kautschuk abhängig. Der Füllstoff Ruß beeinflusst die Pflöpfungsreaktion negativ, da er einen Großteil der UV-Strahlung absorbiert. Die Pflöpfungsgrade sinken mit steigenden Rußgehalten. Höhere GMA-Pflöpfungsgrade werden durch erhöhte Monomerkonzentrationen erzielt. Dabei konkurrieren die Pflöpfungs- und Homopolymerisationsreaktionen miteinander. Auch eine Verlängerung der Bestrahlungsdauer bewirkt eine Steigerung der Pflöpfungsgrade.

Allmér et al. und *Lei et al.* [132, 136] fanden hingegen heraus, dass der AA-Pflöpfungsgrad von PE-LD und PE-HD mit der Bestrahlungszeit nur bis zu einem Plateau-Wert ansteigt und von dort nicht gesteigert werden kann. Die Unterschiede in den Pflöpfungsgraden in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit sind auf unterschiedliche Kristallinitätsgrade der Polymere zurückzuführen. Die Pflöpfung ist in erster Linie nur auf die amorphen Bereiche im Polymer beschränkt, da hohe Kristallinitäten ein Vordringen der Pflöpfungs-substanzen in die Polymerbasis verhindern. Aus diesem Grunde steigen zum Beispiel die Pflöpfungsgraden mit der Bestrahlungszeit für das teilkristalline PE im Vergleich zum amorphen PS langsamer an [122, 132].

Im Ergebnis einer umfassenden Literaturrecherche musste auch erkannt werden, dass zur photochemisch initiierten Pflöpfung von Altgummipartikeln keine Informationen vorliegen. Gerade die photochemische Pflöpfung kann jedoch, besonders nach Quellungsvorbehandlung in der Monomer-Photoinitiator-Lösung, eine interessante Möglichkeit zur Altgummipartikel-Modifizierung darstellen. Somit ist es erklärtes Ziel dieser Arbeit, ein Verfahren zur photochemisch initiierten Pflöpfung von Altgummipartikeln zu entwickeln.

2.4 Anwendung von oberflächenmodifizierten Altgummipartikeln

a) Altgummipartikelmodifizierte Thermoplaste

Die Wirkung verschiedener Oberflächenmodifizierungen von Altgummipartikeln im Hinblick auf eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von altgummipartikelmodifizierten Thermoplast-Blends wurde von einer Reihe von Forschern untersucht [58-61, 64, 65, 79, 97, 98, 103, 105]. Beispielsweise stellten *Adhikari et al.* [79] fest, dass eine Vorbehandlung der Gummipartikel mit den

Verträglichkeitsvermittlern EAA und EGMA in einem verbesserten Impact-Verhalten der untersuchten PE-LLD-Blends gegenüber reinen PE-LLD resultiert. Die Untersuchungen von *Oliphant und Baker* [59] bestätigen dieses Ergebnis.

Über den Einsatz von Altgummipartikeln in polaren Thermoplasten liegen in der Literatur hingegen nur sehr wenige Informationen vor. Altgummipartikel sind überwiegend unpolar und sind deshalb in unmodifizierter Form mit polaren Thermoplasten wie Polyamiden und Polyestern weitgehend unverträglich. Um die Methoden zur Verträglichkeitssteigerung in polaren gummiartikelmodifizierten Thermoplasten zu verstehen, kann man auch versuchen, von den etablierten schlagzähmodifizierten Polyamid- und Polyester-Blends zu lernen:

Bei den schlagzähen Polyamid (PA)- und Polybutylenterephthalat (PBT)-Blends wird für eine bessere Anbindung der synthetischen Kautschukphase zum polaren Matrixmaterial sehr häufig Maleinsäureanhydrid (MAH) angewendet. Die Zugabe erfolgt durch radikalische Pfropfung der Kautschukphase im Schmelzzustand oder auf der Basis von MAH-Copolymerisaten (Verträglichkeitsvermittlern) wie z. B. Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer [31, 142, 143]. Ein wesentlicher Vorteil von MAH ist dessen hohe radikalische Aktivität und geringe Homopolymerisationsneigung. Andererseits führt MAH leicht zur teilweisen Vergelung des EPDM [37].

Über alternative Funktionalisierungsmittel in schlagzähen PA- und PBT-Blends ist jedoch sehr viel weniger bekannt. So sind auch Carbonsäure-, Carbonsäureester- und Epoxidgruppen für eine chemische Anbindung zur PA- bzw. PBT-Matrix geeignet [142]. Beispielsweise belegen verschiedene Patente die hohe Effektivität von GMA modifiziertem EPDM- bzw. EPR-Kautschuk zur Zähmodifizierung polarer Thermoplasten [144-146]. Dabei wurden auch Ethylen / Methylmethacrylat / Methacrylsäure-Copolymere [146] als effektive Verträglichkeitsvermittler herausgearbeitet. Eine interessante Gegenüberstellung der Effektivität von Verträglichkeitsmachern in PA / PP- und PBT / PP-Blends stammt von *Braun et al.* [36]. Die Autoren stellten fest, dass in PBT-Mischungen Ethylen-Acrylsäure-Ethylacrylat-Copolymere im Vergleich zu EAA-, Ethylen-Acrylsäure-Butylacrylat- und Ethylen-Acrylsäure-Butylat-Copolymeren deutlich effektivere Verträglichkeitsvermittler darstellen. Bei PA-6 wird der höchste Zähigkeitsanstieg mit EAA-Copolymeren erzielt.

Obwohl die Kautschukpartikelgröße ein entscheidendes Zähigkeitskriterium darstellt, sollen Altgummipartikel im Hinblick auf ihre Eignung zur Verbesserung der Schlagzähigkeiten von PA und PBT, als Alternative zu den etablierten schlagzähmodifizierten Thermoplasten, untersucht werden. Derzeit sind Altgummipartikel der Korngrößenklassen 100-200, 200-300, 300-400 μm und größer verfügbar. Hintergrund für diese Vorgehensweise ist, dass eine geeignete Funktionalisierung die Verwendung von Altgummipartikeln zur Verbesserung der Schlagzähigkeit ermöglichen könnte. Eine weitere Zerkleinerung der Altgummipartikel für die Erzielung von Feinstkornpulver im geforderten Bereich von $<1 \mu\text{m}$ ist aus ökonomischen Gründen nicht sinnvoll.

So wurde z. B. von *Pittolo* und *Burford* [64] die Anwendung von Styrol gepfropften Altgummipartikeln als Schlagzähmodifikator in PS getestet. Für die Untersuchungen wurden Partikelgrößenklassen von 0-300, 300-500 und 500-1000 μm eingesetzt. Es wurde experimentell gezeigt, dass die PS-Blends mit gepfropften Gummipartikeln gegenüber Blends mit unbehandelten Gummipartikeln eine bis zu 2,5fache Erhöhung in den Zähigkeitskennwerten (Bruchdehnung und Bruchenergie) aufweisen. Die Zähigkeit des Materials korreliert mit der Gummipartikel-Matrix-Adhäsion. Der Effekt der Zähigkeitssteigerung wurde auf die Brückenbildung der Altgummipartikel zurückgeführt. Auch *Pramanik* und *Baker* [97] stellten einen dominierenden Einfluss der Grenzflächenadhäsion bei der Zähigkeitswirkung in gummipartikelmodifizierten PE-LLD-Blends fest.

Ein weiteres Beispiel ist die Gebrauchsmusteranmeldung DE 295 15 721 U 1 [147] für gummimahlgutmodifizierte Thermoplaste auf Basis von PP, Styrol-Butadien-Styrol oder Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol als Ersatz oder Verschnitt von TPE und schlagzähmodifizierten Thermoplasten. Als feingemahlene Gummipartikel können hierfür SBR, SBR / NR und EPDM mit einer Korngröße bis zu $<600 \mu\text{m}$ eingesetzt werden.

b) Altgummipartikelmodifizierte Duromere

Es ist bekannt, dass die hohe Sprödigkeit der Duromere ebenso durch die Zumischung von funktionalisiertem Kautschuk bei gleichzeitigem Erhalt der günstigen Eigenschaften ausgeglichen werden kann. So können zum Beispiel in Vinylester-Urethan-Hybridharzen (VEUH) funktionalisierte Flüssigkautschuke wie

CTBN und ETBN sowie hochverzweigte Polyester mit Epoxy- und Vinylfunktionen in verschiedenen Anteilen zur Zähmodifizierung eingesetzt werden [42, 148]. Auch in diesem Fall können Altgummipartikel, vorzugsweise mit Carboxyl- und Epoxygruppen, eine sinnvolle und preisgünstige Alternative zur Zähmodifizierung darstellen, wie es zum Beispiel anhand von EP-Harzen erfolgreich nachgewiesen wurde [66, 73, 99, 149].

Bisher wurden aber derart modifizierte VEUH-Harze noch nicht untersucht. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, den Einfluss von Altgummipartikeln auf das Zähigkeitsverhalten in solchen Systemen zu erforschen und ggf. den Altgummipartikel-Anteil zu optimieren.

c) Altgummipartikelmodifizierte Elastomere

Mit dem Ziel, einen Beitrag zur Erhöhung des Anteils der stofflichen Wiederverwertung von Altgummipartikeln zu leisten, wurden auch Polyurethan-Gießelastomere (PUR) durch die Zugabe von Altgummipartikeln modifiziert. *Bauman et al.* [68-70] zeigten, dass bei einer Zugabe von 15 Gew.% oberflächenmodifizierten Gummipartikeln im Vergleich zu ungefüllten PUR keine Änderung des mechanischen Eigenschaftsprofils auftritt. Oberflächenmodifizierte Gummipartikel wirken hier als aktiver Füllstoff. Wesentlich für die erfolgreiche Zumischung der modifizierten Gummipartikel ist eine geeignete Oberflächenmodifizierung und eine gute Dispergierung in der Matrix. Als modifizierte Altgummipartikel wurden in diesen Untersuchungen *VistamerTM*-Produkte eingesetzt, welche zur Steigerung der Polarität mit reaktiven sauerstoffhaltigen Gasen behandelt worden.

Auch eine Aufpfropfung von polaren Monomeren führt zu einer Polaritätssteigerung bzw. zu einer Erhöhung der Oberflächenhaftung mit polaren Matrices. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit der Einsatz von MAA gepfropften Altgummipartikeln in Polyurethan-Gießelastomeren untersucht werden.

3 Ziele der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sollten die Oberflächeneigenschaften von Altgummipartikeln aus zerkleinerten Altreifen im Hinblick auf eine Einmischung in Polymermatrizes gezielt modifiziert werden. Zu diesem Zweck sollte ein entsprechendes Verfahren entwickelt und optimiert werden. Das Ziel dieses Modifizierungsverfahrens war eine Verbesserung der Anbindung bzw. der Verträglichkeit von Altgummipartikeln gegenüber den eingesetzten Matrixmaterialien. Als Matrixmaterialien für die Einmischung der Gummipartikel sollten die in Kapitel 2.4 erwähnten Thermoplaste, Duromere und Elastomere Verwendung finden.

Die Oberflächenmodifizierung der Altgummipartikel sollte durch eine radikalische Pfropfung von reaktiven Monomeren durchgeführt werden. Die Pfropfung sollte dabei photochemisch initiiert werden. Als reaktive Monomere wurden GMA und MAA wegen ihrer anerkannten guten Affinität zu polaren Polymeren und ihrer hohen Reaktivität gegenüber polaren funktionellen Gruppen, wie z. B. Carboxyl- und Hydroxylendgruppen, ausgewählt. Das entstandene Reaktionsprodukt sollte anschließend anhand des Pfropfungsgrades, des Vernetzungsgrades und dem Anteil an Nebenprodukten charakterisiert werden. Weiterhin sollte der Effekt der Oberflächenmodifizierung mittels Analyse des Benetzungsverhaltens nachgewiesen werden.

Zerkleinerte Altgummipartikel sind generell wegen ihrem hohen Anteil an Rezepturbestandteilen und aufgrund von Staub- und Ölkontaminationen einer Oberflächenmodifizierung schwer zugänglich. Weiterhin weisen Altgummipartikel im Allgemeinen ein uneinheitliches Eigenschaftsprofil auf. Die Gründe dafür sind auf Schwankungen in den Chargenzusammensetzungen bzw. in den Granulatqualitäten zurückzuführen. Aus diesen Gründen sollten die Pfropfungsuntersuchungen zunächst an reinen Kautschuken und Vulkanisaten durchgeführt und im Anschluss daran auf Altgummipartikel übertragen werden. Anhand von herausgearbeiteten Verfahrensparametern sollte das Modifizierungsverfahren für Altgummipartikel mit der Vorgabe maximaler Pfropfungsgrade optimiert werden.

Das weitere Ziel dieser Arbeit bestand darin, durch Einbindung derart modifizierter Altgummipartikel in die bereits erwähnten Matrixmaterialien, neue hochwertige Polymerwerkstoffe zu entwickeln und herzustellen und somit einen Beitrag zu einer sinnvollen stofflichen Wiederverwertung von Altgummipartikeln zu leisten. Diese

Möglichkeiten sollten im Hinblick auf eine optimale Oberflächenmodifizierung und einer zu erwartenden Eigenschaftsverbesserung der Compounds näher untersucht werden.

Dabei war es auch beabsichtigt, teure kommerzielle Schlagzähmodifikatoren zu ersetzen. Im Falle der Thermoplast- und Duromerblends bestand daher die Aufgabe in der Erzielung hoher Zähigkeitskennwerte bei einer nur geringfügigen Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften. Besonderes Augenmerk bei den Elastomermischungen wurde vor allem auf die Festigkeitskennwerte und auf das Dämpfungsverhalten gelegt.

Weiterhin sollte die zu erwartende Eigenschaftsverbesserung der zu untersuchenden Thermoplast-, Duromer- und Elastomerblends durch die Zugabe von modifizierten Gummipartikeln gegenüber der Zugabe unmodifizierter Partikel herausgearbeitet und bewertet werden.

Folglich gliederte sich die Aufgabenstellung in zwei Themenbereiche: Die erste Aufgabe beschäftigte sich mit der gezielten Funktionalisierung von Altgummipartikeln. Die zweite Aufgabe war die Herstellung und Charakterisierung von gummipartikelmodifizierten Thermoplast-, Elastomer- und Duromerblends.

4 Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pfröpfungsuntersuchungen an Kautschuken und Kautschukvulkanisaten sowie an Gummipartikeln durchgeführt. Bei den Vulkanisaten handelt es sich um schwefelvernetzte Systeme. In allen Fällen erfolgte eine Probenherstellung durch das Heizpressverfahren.

4.1 Verwendete Materialien und deren Herstellung

4.1.1 Kautschukmaterialien

Die Reifenmischungen und somit die daraus erzeugten Altgummipartikel bestehen aus einer großen Anzahl an Rezepturbestandteilen. Da eine genaue Bezeichnung der Rohstoffquelle und somit eine gleichbleibende Qualität des Altgummipulvers nicht möglich war, wurden die Pfröpfungsuntersuchungen zunächst an jenen Kautschukmaterialien durchgeführt, welche auch in der Reifenproduktion Anwendung finden. Im weiteren Verlauf wurden aus den angewendeten Kautschuken selbst Vulkanisate mit genau definierter Zusammensetzung hergestellt. Für die Reifenproduktion werden hauptsächlich Verschnitte von SBR- mit NR- und BR-Kautschuk verwendet. SBR, NR und BR zählen zu den unpolaren, ungesättigten Kautschuken. Ihre Vulkanisate sind nicht oder nur gering beständig gegen Ozon, Alterung sowie ähnliche Kohlenwasserstoffmedien wie z. B. Mineralöle. Dagegen weisen sie eine gute Beständigkeit gegen polare Medien wie Wasser und Alkohole auf.

SBR-Kautschuk hat als Synthesekautschuk die mit Abstand größte Verbreitung in der Welt gefunden. Die Herstellung von SBR erfolgt auf der Basis von Styrol und Butadien hauptsächlich durch radikalische Emulsionspolymerisation (E-SBR) oder durch anionische Lösungspolymerisation (L-SBR). Bei der anionischen Polymerisation entstehen in unpolaren Lösungsmitteln Block-Copolymere vom Typ Polybutadien-Styrol mit niedrigem Vinylanteil. In polaren Lösungsmitteln sind die Monomereinheiten statistisch angeordnet, man erhält überwiegend Vinyl-Einheiten (L-VSBR) [4]. Die Kälteflexibilität, Elastizität und der Abriebwiderstand variieren in Abhängigkeit vom Styrol- und Vinylgehalt des Polymers.

Eine weitere wichtige Typenreihe der SBR-Polymerisate bilden die öloverstreckten SBR-Typen. Im Allgemeinen enthalten sie 25 bis 50 Gewichtsanteile Weichmacheröl

bezogen auf den Kautschuk. Es werden überwiegend aromatische und naphthenische Mineralöle verwendet.

SBR-Vulkanisate aus ungefüllten Mischungen zeigen sehr schlechte Zug- und Weiterreißfestigkeiten. Erst durch den Einsatz von verstärkenden Füllstoffen wie beispielsweise hochaktive Ruße zeigen SBR-Vulkanisate ungefähr die gleichen Zugfestigkeiten wie NR-Vulkanisate. Andererseits sind der Weiterreißwiderstand und die dynamischen Eigenschaften von SBR-Vulkanisaten wie z. B. Wärmeentwicklung und Dämpfung deutlich schlechter als jene von NR. Die Glasübergangstemperatur von SBR mit einem Styrolgehalt von 23,5 % liegt bei -50 °C . Aufgrund des ausgewogenen Verhältnisses zwischen Abrieb- und Nassrutschfestigkeit haben sich verstärkte SBR Compounds gut für konventionelle Pkw-Laufflächen bewährt [4].

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die eingesetzten Kautschuke und deren Zusammensetzung:

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Kautschuke

Bezeichnung [Handelsname, Hersteller]	Spezifikationen / Zusammensetzung in [Gew.%]
Lösungs-Vinyl-Styrol-Butadien-Kautschuk (L-VSBR) [Buna VSL 2525-0, Bayer AG]	Vinyl-Gehalt: $25\pm 4\%$, Styrol-Gehalt: $25\pm 2\%$, Mooney-Viskosität ML (1+4) 100 °C : 50 ± 5 , Dichte: $0,94\text{ g/cm}^3$
Lösungs-Vinyl-Styrol-Butadien-Kautschuk, ölverstreckt (OE-L-VSBR) [Buna VSL 5025-1, Bayer AG]	Vinyl-Gehalt: $50\pm 4\%$, Styrol-Gehalt: $25\pm 2\%$, Öl-Gehalt (Aromatisches Öl): $37,5\pm 2,8\%$, Mooney-Viskosität ML (1+4) 100 °C : 50 ± 5 , Dichte: $0,94\text{ g/cm}^3$

4.1.2 Gummipartikel

Im weiteren Verlauf erfolgten Pfröpfungsversuche an realen Altgummipartikeln. Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene Gummipulver-Fractionen eingesetzt. Die Zusammensetzung der Gummipulverfractionen kann in Tabelle 4.2 eingesehen werden.

Die erste Fraktion wurde von der Fa. Scanrub A/S, Dänemark, zur Verfügung gestellt und wies Partikelgrößen im Bereich von 400 bis 700 μm auf. Diese Gummipulver-

fraktion (GTR) wurde aus verschiedenen Pkw- und Lkw-Reifen in einem vertraulichen Zerkleinerungsverfahren hergestellt.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der verwendeten Gummipulver, *Butylkautschuk und Halogen-Butylkautschuk

Gummipulverfraktion	GTR	SGTR
Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> • ca. 40 phr SBR • ca. 20 phr BR • ca. 30 phr NR • ca. 10 phr IIR/XIIR* • ca. 37 phr Öl • ca. 34 phr HAF-Ruß 	<ul style="list-style-type: none"> • ca. 55 phr SBR • ca. 35 phr BR • ca. 10 phr NR • ca. 35 phr Öl • ca. 30 phr Kieselsäure • ca. 4,3 phr HAF-Ruß

Die zweite Fraktion (SGTR) war deutlich feinkörniger und wurde aus genau definierten, vulkanisierten Sommerreifen-Laufflächenmischungen der Fa. Continental AG hergestellt (Tabelle 4.2).

Diese vulkanisierten Reifenlaufflächenmischungen (Kautschukplatten) wurden anschließend bei der Fa. Pallmann Maschinenfabrik GmbH & Co. KG, Zweibrücken, in mehreren Zerkleinerungsstufen zu Gummipulver verarbeitet: In einem ersten Schritt wurden die Kautschukplatten mit Hilfe einer Guillotineschere in handtellergroße Stücke überführt. Weiterhin wurden die Kautschukteile mittels Schneidmühle zu Granulat mit einer Korngröße von 6 mm weiterverarbeitet, um sie in einer dritten Stufe nach dem Cryogenverfahren zu Gummipulver in einer Größenordnung von kleiner 400 µm zu zerkleinern. Dabei kam eine Hammermühle zum Einsatz. In Abbildung 4.1 ist die Partikelgrößenverteilung des Gummipulvers aus zerkleinerten Sommerreifen-Laufflächenmischungen (SGTR) dargestellt.

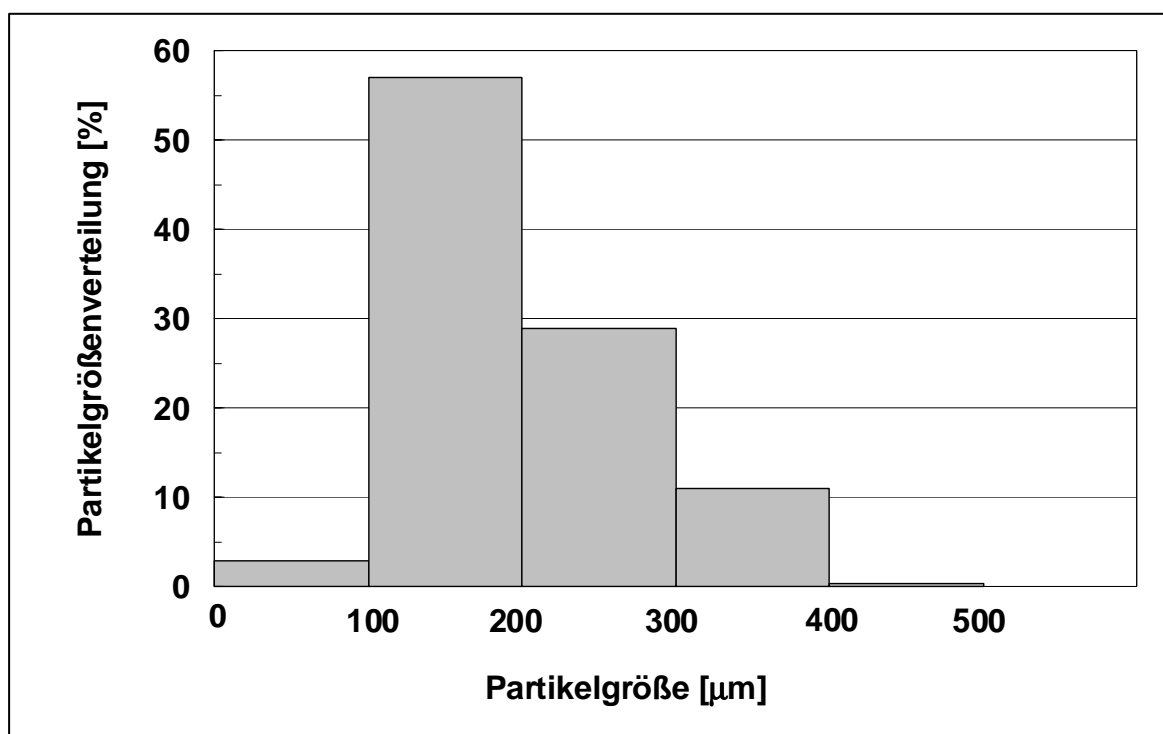


Abbildung 4.1: Partikelgrößenverteilung des Gummipulvers aus zerkleinerten Sommerreifen-Laufflächenmischungen (SGTR)

4.1.3 Herstellung der Pfropfungssubstrate

Wie bereits in Kapitel 4.1.1 erwähnt, wurden die Untersuchungen an synthetischen Kautschuken und daraus hergestellten Vulkanisaten als auch an Altgummipartikeln durchgeführt. Begonnen wurde zunächst mit einem reinen SBR-Kautschuk, da SBR-Kautschuk häufig die Hauptkomponente in Reifenmischungen darstellt. Im weiteren wurde versucht, dieses Modellsystem schrittweise an jene Mischungssysteme, welche an die Rezepturen für die Laufflächen von Pkw-Reifen angelehnt sind, anzupassen. Der Hintergrund für diese Vorgehensweise war, den Einfluss einzelner Reifenrezepturbestandteile wie z. B. Ruß und Öl auf die Pfropfungsrate zu evaluieren.

Es wurden für die Pfropfungsversuche ca. 1-5 mm dicke definierte Kautschuk-Filme auf Aluminiumfolie als Trägermaterial hergestellt. Zu diesem Zweck wurde das zu pfropfende Kautschukmaterial zwischen zwei Aluminiumfolien mit Hilfe einer hydraulischen Laborheizpresse (Fa. EP-Stanzteile GmbH) zu Filmen verpresst (4 MPa Pressdruck, 160 °C, 3 Minuten Pressdauer). Die Kautschukfilme wurden unter Druckbelastung bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Herstellung von Vulkanisatfilmen aus den verwendeten Kautschuken wurden die Kautschuke mit geeigneten Zusatzstoffen, wie Verstärkerfüllstoff, Verarbeitungshilfsmittel, Aktivator und Vernetzungssystem, auf einem offenen Laborwalzwerk der Fa. Labtech Engineering & Co. Ltd. (110 mm Walzendurchmesser und 300 mm Arbeitsbreite) verarbeitet. Zur Vernetzung kam ein Schwefel-Beschleuniger-System zur Anwendung. Als Verstärkerfüllstoff wurde HAF-Ruß (High abrasion furnace Ruß, Corax N347, Degussa AG, Deutschland) bzw. gefällte Kieselsäure (SiO₂, Ultrasil VN2, Degussa AG, Deutschland) eingesetzt. In Anlehnung an die Dosierungsrichtlinien für Schwefelvernetzungs-systeme bzw. Reifenmischungen [4, 150-157] wurden für die Herstellung der Kautschukmischungen die in Tabelle 4.3 aufgeführten Mischungsrezepturen und Vulkanisationsparameter angewendet.

Tabelle 4.3: Mischungsrezepturen und Vulkanisationsbedingungen (wobei die Reihenfolge der aufgeführten Bestandteile der Mischreihenfolge und * Dibenzothiazylidisulfid entspricht)

Kautschuk-Mischung [Code]	Zusammensetzung		Vulkanisationsbedingungen
Schwefelvernetzter L-VSBR - Kautschuk [SBRV]	L-VSBR: Stearinsäure: Zinkoxid Schwefel: MBTS*:	100 phr 2 phr 5 phr 2 phr 1,25 phr	160 °C 4 MPa 20 min
Schwefelvernetzter OE-L-VSBR-Kautschuk (ölverstreckt) [SBRO]	OE-L-VSBR: Stearinsäure: Zinkoxid: Schwefel: MBTS*	100 phr 2 phr 5 phr 2 phr 1,25 phr	160 °C 4 MPa 20 min
Schwefelvernetzter L-VSBR-Kautschuk mit 10, 30 und 50 phr Ruß [SBRR1], [SBRR2], [SBRR3]	L-VSBR: Stearinsäure: HAF-Ruß Zinkoxid: Schwefel: MBTS*:	100 phr 2 phr 10, 30, 50 phr 5 phr 2 phr 1,25 phr	160 °C 4 MPa 20 min
Schwefelvernetzter L-VSBR-Kautschuk mit Kieselsäure [SBRS]	L-VSBR: Stearinsäure: Kieselsäure: Zinkoxid: Schwefel: MBTS*:	100 phr 2 phr 30 phr 5 phr 2 phr 1,25 phr	160 °C 4 MPa 20 min

Die Mischungen wurden in einem Gang bei einer Walzenoberflächentemperatur von 50 °C und einer Friktion von 1 : 1,3 fertiggestellt. Nach der Einstellung der Temperatur und Friktion und einer bestimmten Walzenspaltbreite, wurde der Kautschuk auf dem Walzwerk so lange laufen gelassen, bis sich auf der Vorderwalze ein zusammenhängendes glattes Fell gebildet hat. In dem auftretenden Wulst im Walzenspalt wurden die weiteren Mischungsbestandteile über die gesamte Walzenbreite entsprechend der in Tabelle 4.3 festgelegten Reihenfolge zugegeben. In den Beispielen sind die Angaben in phr (parts per hundred parts resin) ausgeführt. Diese Mengenangabe stellt den Gewichtsanteil bezogen auf 100 Teile der Hauptkomponente dar.

Weiterhin ist anzumerken, dass zur Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung das Mischungsfell nach jeder Zugabe mehrmals abwechselnd über $\frac{3}{4}$ der Arbeitsbreite mit einem Messingmesser eingeschnitten und umgeklappt wurde. Die Ansatzmenge betrug für alle Mischungen 250 g bei einer Gesamtmischdauer von ca. 35 Minuten. Nach Beendigung des Mischvorgangs wurden die Kautschukmischungen in Form von Fellen vom Walzwerk abgezogen und anschließend an Luft abgekühlt. Die gewünschte Felldicke ließ sich durch Verändern der Walzenspaltbreite einstellen. Nach ca. 24 Stunden wurden von den Walzenfellen ausgeschnittene Probe­stückchen mit Hilfe der Laborheizpresse vulkanisiert und somit definierte Vulkanisatfilme mit einer Dicke von 1 mm hergestellt.

Weiterhin wurden für die Pfpfungsversuche Altgummifilme aus den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Altgummipartikeln hergestellt. Hierzu wurde eine definierte Menge Gummipartikel zwischen 2 Aluminiumfolien 10 Minuten bei 190 °C und 30 kN mit Hilfe der hydraulischen Laborheizpresse verpresst.

Sämtliche auf diese Art hergestellte Filme wurden direkt für die Pfpfung als auch für die Oberflächencharakterisierung eingesetzt.

4.1.4 Pfpfungskemikalien

4.1.4.1 Monomere

Für die chemische Oberflächenmodifizierung der Kautschuk-, Vulkanisat- und Altgummi-Filme bzw. der Altgummipartikel wurden je nach eingesetzten Monomer verschiedene funktionelle Gruppen untersucht, die zu einer besseren Anbindung in den weiteren Prozessschritten führen sollten.

Die Pfropfungsreaktionen wurden mit Glycidylmethacrylat (GMA, Epoxy-Gruppe), oder Methacrylsäure (MAA, Carboxyl-Gruppe) durchgeführt. Die Monomere wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die physikalischen und chemischen Kennwerte der Monomere sind in Tabelle 4.4 beschrieben. Die Strukturformeln sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

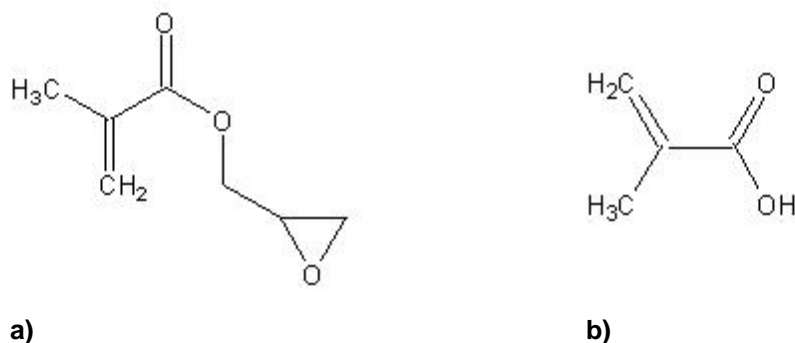


Abbildung 4.2: Chemische Struktur von a) Glycidylmethacrylat (GMA), b) Methacrylsäure (MAA)

Tabelle 4.4: Physikalische und chemische Kennwerte der verwendeten Monomere

Monomer	GMA	MAA
Vollständiger Name	Glycidylmethacrylat Methacrylsäure-glycidylester Methacrylsäure-2,3-epoxypropylester 2,3-(Epoxypropyl)-methacrylat	Methacrylsäure 2-Methylpropen-säure α -Methacrylsäure
Hersteller	Sigma Aldrich Chemie GmbH	Merck Eurolab GmbH
Summenformel	$C_7H_{10}O_3$	$C_4H_6O_2$
Molare Masse	142,15 g/mol	86,09 g/mol
Siedepunkt	189 °C	161 °C
Dampfdruck	13,3 hPa (82 °C)	< 1 hPa (20 °C)
Löslichkeit	in Wasser (20 °C) unlöslich in Ethanol (20 °C) löslich	in Wasser (25 °C) leicht löslich in Ethanol (20 °C) löslich
Spezifische Dichte	1,042 g/cm ³ (20 °C)	1,01 g/cm ³ (20 °C)

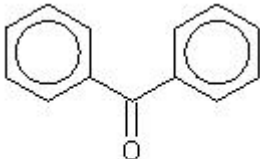
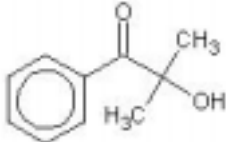
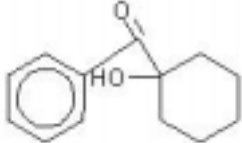
4.1.4.2 Initiatoren und Lösungsmittel

Zum Start der Pfropfungsreaktion wurden ein Photoinitiator (PH1, Merck Eurolab GmbH) und ein Photoinitiatorgemisch (PH2, IRGACURE[®] 1000, Ciba Spezialitätenchemie GmbH) eingesetzt. Die Photoinitiatorkomponenten zählen zur Gruppe der aromatischen Ketone, welche durch Photoreduktion im angeregten Triplett-Zustand von Substanzen H-Atome abspalten und dadurch freie Radikale bilden können.

Diese Komponenten werden in der Praxis u. a. zur Initiierung der radikalischen Photopolymerisation von ungesättigten Harzen, z. B. auf Acrylat-Basis in Kombination mit Monomeren angewandt [127, 158].

Die Initiatoren wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Einen Überblick über die verwendeten Initiatoren, deren Zusammensetzung und Spezifikation gibt Tabelle 4.5.

Tabelle 4.5: Übersicht über die verwendeten Initiatoren

Bezeichnung	Zusammensetzung	Spezifikation
PH1	 <p>100% Benzophenon</p>	Pulver, Dichte: 1,1 g/cm ³ Molare Masse: 182,22 g/mol Absorptionsmaximum in 0,1 % Acetonitril: 340 nm
PH2	 <p>80% 2-Hydroxy-2-methyl-phenyl-propanon</p>  <p>20% 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton</p>	Aggregatzustand: flüssig, Dichte: 1,08 g/cm ³ Molare Masse: 172,22 g/mol Absorptionsmaximum in 0,1 % Acetonitril: 325 nm

Als Lösungsmittel für die Pflöpfungslösungen kam Ethanol (mindestens 96 %) zur Anwendung. Es wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

4.1.5 Matrixmaterialien

4.1.5.1 Thermoplaste

Bei der Herstellung der Polymerblends dienten Polyamid-6 (PA-6) und Polybutylenterephthalat (PBT) als thermoplastische Komponenten. PA-6 und PBT gehören zu den teilkristallinen duktilen Thermoplasten, welche in erster Linie durch Polykondensation hergestellt werden. PA-6 und PBT zeichnen sich im ungekerbten

Zustand durch Duktilität und hohe Schlagzähigkeit aus [27, 30]. Problematisch für bestimmte Anwendungen ist jedoch der mäßige Widerstand gegen Rissfortpflanzung, was sich in geringen Kerbschlagzähigkeiten bemerkbar macht.

Weitere wichtige charakteristische Merkmale von PA-6 und PBT sind die hohe Festigkeit und Steifigkeit. Daneben zeigen PA-6 und PBT eine gute Formbeständigkeit in der Wärme, günstiges Gleit- und Verschleißverhalten und gute Abriebfestigkeit auf. PA-6 kann darüber hinaus dynamisch hoch beansprucht werden, während sich PBT durch hohe Härte auszeichnet [30, 32].

Eine Besonderheit der Polyamide ist ihre Fähigkeit zur Wasseraufnahme aufgrund der regelmäßig angeordneten Amidgruppen. Bei Feuchtigkeitsaufnahme lagern sich Wassermoleküle an die Amidgruppen an, was ein Abgleiten der Ketten erleichtert. Dies erfolgt hauptsächlich in den amorphen Bereichen. Eine Feuchtigkeitsaufnahme bzw. Konditionierung bewirkt eine Erhöhung der Zähigkeits- und Dehnungswerte. Andererseits nehmen durch die Feuchteaufnahme die Festigkeits- und Steifigkeitswerte ab [30].

PA und PBT werden heute in zahlreichen Anwendungsbereichen, wie z. B. als Konstruktionsteile im Fahrzeugbau und als Bauteile der Elektroindustrie eingesetzt. Eine Übersicht über die verschiedenen Kennwerte von PA-6 und PBT liefert Tabelle 4.6:

Tabelle 4.6: Kennwerte von PA-6 und PBT

Eigenschaft	PA-6	PBT
Handelsname, Hersteller	Ultramid B 3, BASF AG	Ultradur B 4520, BASF AG
Dichte [g/cm³]	1,13	1,3
Schmelztemperatur [°C]	220	223
Glasübergangstemperatur [°C]	60	60
Schmelzevolumenrate [cm³/10min] Temperatur Belastung	130 275 °C 5 kg	25 250 °C 2,16 kg
Lieferform	Granulat (weiss)	Granulat (glasklar)

4.1.5.2 Elastomere

Für die Herstellung von gummimodifizierten Elastomerblends kamen Polyurethan-Gießelastomere zur Anwendung.

Die Polyurethan-Gießelastomere (PUR) sind gummielastische Chemiewerkstoffe mit Urethangruppen, welche die charakteristischen Eigenschaften eines Kautschuks besitzen und durch Polyadditionsreaktion von Isocyanaten mit Polyolen direkt in der Form ausgehärtet werden. Aufgrund ihres hohen Verschleißwiderstandes, ihrem ausgezeichneten Dämpfungsverhalten und ihrer hohen Beständigkeit gegen Öle und Fette werden diese PUR-Elastomere in der Praxis vor allem zur Lösung von Verschleiß- und Abriebproblemen, zur Reduzierung des Geräuschpegels durch Einbau von Schwingungselementen sowie zur Verlängerung der Betriebszeiten bei dynamisch hochbelastbaren Maschinen- und Apparateilen eingesetzt. Mögliche Anwendungsgebiete sind Transport- und Druckereiwalzen, Siebböden, Skater-Rollen und industrieller Verschleißschutz [159, 160].

Im Rahmen der Untersuchungen wurde das System Baytec[®] HC der Fa. Bayer AG eingesetzt. Baytec[®] HC wird aus einem Polyester-Prepolymer und einem Vernetzer hergestellt. Das Polyester-Prepolymer (Desmodur[®] TEC 41, Bayer AG) enthielt Toluol-Diisocyanat (TDI) als Isocyanatkomponente (NCO-Gehalt 3,95 Gew.%). Der Vernetzer (Vernetzer 3530, Rhein Chemie GmbH) bestand aus einem ungesättigten Polyol auf Polyesterbasis.

4.1.5.3 Duromere

Vinylester-Urethan-Hybridharze (VEUH) zählen zur Gruppe der Duromere. Die Formgebung erfolgt bei diesen Materialien aus der flüssigen Harzmasse durch chemische Vernetzung der Moleküle. Die VEUH zeichnen sich durch hohe Formbeständigkeit in der Wärme und niedrige Schrumpfung aus. Als mögliche Anwendung wird derzeit ihr Einsatz als Matrixwerkstoff in der Luft- und Raumfahrt untersucht [42].

Das untersuchte VEUH-Harz ist ein Umsetzungsprodukt aus Vinylester-Harz (VE) und einer Polyisocyanatkomponente (NPI). Die Bildung der VEUH basiert im Wesentlichen auf der Kombination aus einer radikalischen Polymerisation und einer Polyaddition. Die radikalische Polymerisation ist durch die Polymerisation von Styrol

auf die Doppelbindungen des VE gekennzeichnet und die Polyaddition läuft zwischen den Isocyanatgruppen des NPI und den Hydroxylgruppen des VE ab. [42, 148]. Dadurch entsteht ein engmaschiges dreidimensionales Netzwerk mit chemischen Verknüpfungspunkten, welches die Ursache für das spröde Verhalten der VEUH-Harze darstellt. Die nachstehende Tabelle 4.7 gibt einen Überblick über die Ausgangsstoffe zur Bildung der untersuchten unmodifizierten bzw. gummipartikelmodifizierten VEUH-Harze:

Tabelle 4.7: Ausgangsstoffe zur Bildung der VEUH-Harze

Bezeichnung / Spezifikation [Handelsname, Hersteller]	Anteil [phr]
Vinylester (VE) mit endständigen OH-Gruppen Bismethacryloxy-Bisphenol A in 30 Gew.% Styrol gelöst [Daron [®] XP-45-A-2, DSM BASF AG]	100
Polyisocyanatkomponente (NPI) Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (MDI) auf Novolak-Basis [Daron [®] XP-40-B-1, DSM BASF AG]	38
Peroxid Dibenzoylperoxid (Peroxidgehalt 50 Gew.%) [Lucidol [®] CH-50L, Akzo Nobel GmbH]	1,5
Beschleuniger N,N-Diethylanilin (10%ige Lösung in aliphatischem Polyester) [NL-64-10P, Akzo Nobel GmbH]	1,5
Gummipartikel - SGTR - GMA-g-SGTR	0; 7; 14 0; 7; 14

4.2 Oberflächenmodifizierung

Die Oberflächenmodifizierung der Kautschuke, Vulkanisate, Altgummi-Filme und der Altgummipartikel wurde nach einem photochemisch initiierten Pflöpfungsverfahren durchgeführt.

Bei der Pflöpfung der Kautschuke und Vulkanisate wurden die in Tabelle 4.8 aufgeführten Einflussparameter im Hinblick auf den Pflöpfungsgrad und die allgemeine Durchführbarkeit hin variiert, evaluiert und anschließend optimiert. Anschließend wurden die an den Modellsystemen gefundenen Ergebnisse - gemäß der Vergleichbarkeit chemischer Reaktionen von verwandten Systemen - auf die Untersuchungen an Praxis-Reifen-Mischungen, d. h. an Altgummi-Filmen und

Altgummipartikeln übertragen und für das Verständnis und die Interpretation der dort gefundenen Resultate herangezogen.

Tabelle 4.8: Einflussparameter auf die Pfropfung

Parameter		Variationen
Temperatur [°C]		20; 35; 50
Bestrahlungszeit [s]		15; 30; 45; 60; 90; 120
Spülgas		Luft; Stickstoff
Art der Vorbehandlung		Vorbestrahlung, Quellungszeit
Pfropfungslösung	Art des Photoinitiators	siehe verwendete Photoinitiatoren
	Photoinitiator-Konzentration [mol/Lösung]	0,2; 0,4; 0,6; 0,8
	Art des Monomers	siehe verwendete Monomere
	Monomer-Konzentration [mol/Lösung]	2; 4; 6; 8

Um im Labormaßstab Pfropfungsreaktionen und Aussagen zu deren Optimierung zu erhalten, wurden die Pfropfungsversuche diskontinuierlich durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt.

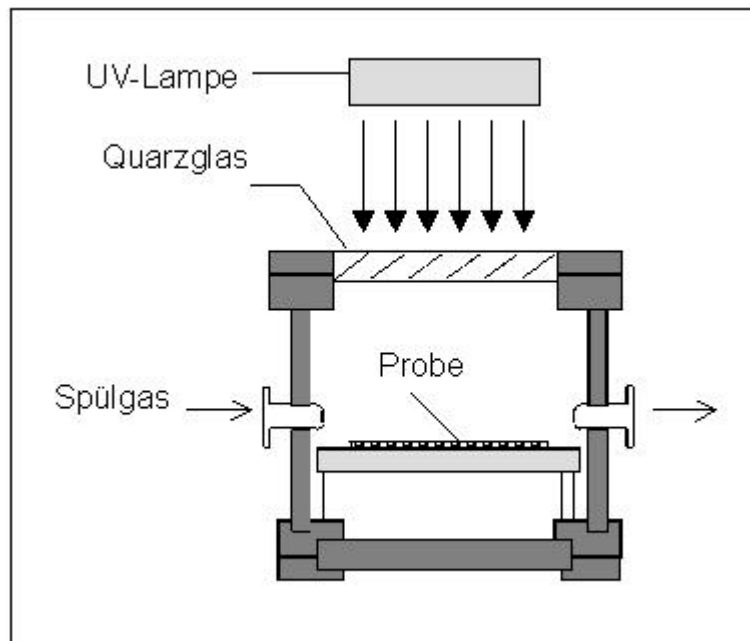


Abbildung 4.3: Versuchsaufbau zur photochemisch initiierten Pfropfung

Prinzipiell wurden bei jedem Versuch die zu pfpfenden Materialien (Pfpfungssubstrate) mit der jeweiligen Pfpfungslösung im Verhältnis 1 : 2 zusammengebracht und über einen bestimmten Zeitraum bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss stehen gelassen. Die Vorbehandlungsmethode wurde im Vorfeld u. a. anhand von Quellungsprüfungen der Kautschuke nach DIN 53521 und ASTM D3616 untersucht und optimiert. Anschließend wurde das derart vorbehandelte Pfpfungssubstrat von der Pfpfungslösung entfernt und in einem geschlossenen Reaktionsapparat platziert (siehe Abbildung 4.3).

Der Reaktionsapparat bestand aus einem Ein- und Auslass für das Spülgas und einem Deckel aus Quarzglas mit hoher UV-Durchlässigkeit. Oberhalb der Reaktionskammer war die UV-Lampe (Quecksilber-Mitteldruckstrahler F300, UV Systems GmbH) angeordnet, wobei der Abstand von UV-Lampe zum Pfpfungssubstrat in der Reaktionskammer 83 mm betrug. Die Reaktionskammer selbst war über ihre Außenwände mittels Badthermostat definiert temperierbar.

Für das Pfpfen des Monomers wurden die auf einem Aluminiumträger befindlichen Proben in die Reaktionskammer eingelegt. Bei der Pfpfung von losem Gummipulver ist anzumerken, dass das Gummipulver als Einkornschicht auf den Aluminiumträger aufgestreut wurde. Die Aluminiumfolie am Boden der Probekörper und an den unteren Seiten des Reaktionsgefäßes diente als Reflektor zur Umleitung der UV-Strahlung, um eine gleichmäßige Bestrahlung der zu pfpfenden Materialien von allen Seiten zu gewährleisten.

Nach dem Einstellen der gewünschten Reaktionstemperatur und der Durchleitung von Spülgas für 2 Minuten wurden die Kautschuk- bzw. Gummipartikelproben an der Oberfläche gleichmäßig mit UV-Licht einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm bestrahlt. Auch während der Bestrahlung bzw. Pfpfung wurden die Kautschuk- und Gummipartikelproben von Spülgas horizontal überströmt und die entstehende Reaktionswärme abgeführt. Die Intensität der UV-Lampe betrug 120 mW/cm^2 .

4.3 Charakterisierung der modifizierten Materialien

Um den Erfolg der UV initiierten Pfpfung quantitativ zu evaluieren und anschließend zu optimieren, wurden die modifizierten Materialien zunächst einer Reinigungsmethode unterzogen. Die wesentlichen Eigenschaften des modifizierten

bzw. gepfropften Materials sind der Pfropfungsgrad, der Anteil des Homopolymers sowie der Kontaktwinkel.

4.3.1 Abtrennung der Nebenprodukte vom Pfropfprodukt

Im Pfropfungssubstrat ist nach der Pfropfung funktionalisiertes Probenmaterial (Monomer-g-Kautschuk, Monomer-g-Vulkanisat bzw. Monomer-g-Gummipartikel), nicht funktionalisiertes Probenmaterial, Homopolymer und Rest-Monomer enthalten. Um den Anteil des tatsächlich gepfropften Monomers an der Oberfläche zu ermitteln, wurden das entstandene Homopolymer und Restmonomer vom Pfropfungssubstrat abgetrennt.

Die Kautschuk-, Vulkanisat- und Gummipartikelproben werden hierfür nach Beendigung der Pfropfung mit einem geeigneten Lösungsmittel in einer Soxhlett-Apparatur über einen gewissen Zeitraum extrahiert und anschließend im Vakuum bei 10^{-4} bar und 50 °C über Nacht getrocknet. Das aufgereinigte Material kann nun für weitere Charakterisierungen verwendet werden. Das Lösungsmittel kann eingedampft und damit die verbleibende Restmonomer und Homopolymer-Menge bestimmt werden.

4.3.2 FTIR-ATR-Spektroskopie

Für die qualitative und quantitative Analyse der Oberflächenstruktur des entstandenen modifizierten Kautschuk-, Vulkanisat- bzw. Altgummi-Filmes (Monomer-g-Kautschuk, Monomer-g-Vulkanisat bzw. Monomer-g-Altgummi) wurde die FTIR-Spektroskopie mit der Variante der abgeschwächten Totalreflexion (*Attenuated Total Reflection*, ATR) angewandt. Diese Sonderanwendung der Infrarottechnik ist vor allem für stark absorbierende Stoffe, wie z. B. rußgefüllte Stoffe geeignet. Sie erfasst nur die Oberfläche der Probe. Somit können dicke, IR-undurchlässige Schichten untersucht werden.

Die aufgereinigten Kautschuk-, Vulkanisat- und Altgummi-Filme wurden mit einem Germaniumkristall in einem Nicolet P 510 FTIR-Spektrometer im ATR-Modus vermessen und anschließend rechnerunterstützt ausgewertet. Jeder Film wurde an mindestens 3 Stellen gegen Luft als Background mit 500 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} vermessen und die Basislinie korrigiert.

Die Auswertung erfolgte anhand charakteristischer Signalbanden, dabei wurden jeweils charakteristische Signalbanden des Kautschuksubstrates, welche sich nicht ändern, als Referenz ($A_{\text{Ref.}}$) in die Betrachtung mit einbezogen. Als charakteristische Bande für die eingesetzten Monomere wurde die Carbonyl-Streckschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ ausgewählt. Anhand der charakteristischen Signale wurde der Quotient der integralen Absorptionen gebildet. Dieser Quotient stellt das relative Pfropfungsverhältnis für das jeweilige Monomer an der Polymeroberfläche dar:

$$\text{Relatives Pfropfungsverhältnis} = \frac{A_{(\text{C}=\text{O})}}{A_{\text{Ref.}}} \quad (4.1)$$

4.3.3 Kalibrierung der FTIR-Daten

Die Bestimmung des Pfropfungsgrades an der Kautschuk-, Vulkanisat- bzw. Altgummi-Filmoberfläche mittels FTIR Spektroskopie stellt nur eine relative, quantitative Bestimmungsmethode dar. Aus diesem Grunde ist eine Kalibrierung der FTIR-Bestimmung notwendig.

Die Kalibrierung der FTIR-Daten erfolgte, indem definierte Mischungen aus Monomer-g-Kautschuk bzw. Monomer-g-Altgummi-Film erstellt und vermessen wurden. Die FTIR-Ergebnisse wurden anschließend mittels Elementaranalyse bzw. mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie kalibriert.

a) CHN-Elementaranalyse

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff (CHN)-Elementaranalyse wurde mit einem Perkin Elmer Elementary Analyser EA 240 durchgeführt. Die verwendeten Proben wurden hierbei verbrannt. Mit dieser Methode konnte der Pfropfungsgrad von Kautschukproben anhand des Sauerstoffgehaltes berechnet werden.

b) Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) zählt zur Gruppe der elektronenspektroskopischen Verfahren. Bei der XPS-Analyse wird die zu untersuchende Probe mit Hilfe von Röntgenquanten angeregt, was zur Ionisation von Probeatomen in inneren Elektronenstrahlen und zur Aussendung von Sekundärelektronen führt. Die Energie dieser emittierten Photoelektronen ist von der zugehörigen Bindungsenergie der betroffenen

Elektronenschale abhängig und deshalb für jedes Element charakteristisch. Aus der Energie der Photoelektronen können Rückschlüsse über die vorliegenden Elemente und die Zusammensetzung der Oberfläche getroffen werden [161]. Es wird ein Spektrum in der Form der Anzahl der detektierten Photoelektronen pro Zeiteinheit in Abhängigkeit von der jeweiligen Bindungsenergie erhalten.

Die XPS-Analyse wurde anhand von ausgewählten Kautschuk-Filmen sowie an Altgummi-Filmen und Altgummipartikeln durchgeführt. Für die Untersuchungen kam ein AXIS ULTRA Spektrometer der Fa. Kratos Analytical (Großbritannien) zum Einsatz. Als Röntgenstrahlungsquelle dienten Mono-Al $K\alpha_{1,2}$ -Strahlen. In die Untersuchungen wurden auch unbehandelte Substrate als Blindproben mit einbezogen. Durch Integration und Normierung sowie Zerlegung der entsprechenden Signale konnten die Elementarverhältnisse an der Probenoberfläche und der Anteil der Bindungsspezies berechnet werden. Die XPS-Untersuchungen wurden als Dienstleistung am Institut für Polymerforschung Dresden e.V. durchgeführt.

4.3.4 Gelgehalt

Zur Bestimmung des unlöslichen Anteils der untersuchten Altgummipartikel (Vernetzungsgrad) wurde eine Gelgehaltsbestimmung nach modifizierter ASTM D 3616-95 Norm angewandt. Hierfür wurden ca. 1,5 g der aufgereinigten Probe in eine Filterhülse aus Zellulose eingewogen und anschließend in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 4 Stunden in Aceton refluxiert. Die Hülsen wurden anschließend im Vakuum bei 10^{-4} bar über Nacht getrocknet und danach für mindestens 3 Stunden an Luft stehen gelassen. Der Vernetzungsgrad bzw. Gelgehalt kann nach folgender Gleichung ermittelt werden:

$$\text{Gelgehalt} = \frac{\text{Probengewicht nach der Extraktion}}{\text{Probengewicht vor der Extraktion}} \cdot 100 \% \quad (4.2)$$

4.3.5 Oberflächenenergie

Die Wirksamkeit einer Oberflächenbehandlungsmethode kann auch durch Überprüfung der Benetzbarkeit sowie anhand der polaren Oberflächenenergieanteile charakterisiert werden.

Zur Bestimmung der Benetzbarkeit und der Oberflächenenergie von Altgummi-Filmen σ_s wurde die Methode der statischen Kontaktwinkelmessung eingesetzt.

Hierfür wurde der Kontaktwinkel θ , den verschiedene Flüssigkeiten gegenüber der Probenoberfläche ausbilden, an einem Flüssigkeitstropfen gemessen. Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem Goniometer von Ramé Hart Inc. (Modell A-100) nach ASTM D-2578-99a durchgeführt. Die Größe des aufgetragenen Flüssigkeitstropfens war immer ca. 0,1 ml.

Die Ermittlung der Oberflächenenergie σ_s erfolgte nach Owens und Wendt [162]. In Tabelle 4.9 sind die verwendeten Testflüssigkeiten und deren unpolare (σ_l^d) und polare (σ_l^p) Anteile der Oberflächenenergie wiedergegeben [163, 164]:

Tabelle 4.9: Oberflächenenergien σ_l in mN/m der Testflüssigkeiten

Testflüssigkeit	σ_l^{gesamt}	σ_l^d	σ_l^p
Einfach destilliertes Wasser	72.8	21.8	51
Glycerin	63.8	37.5	25.9
1-Bromnaphthalin	44.6	44.6	0
Ethylenglycol	48.3	29.3	19

4.4 Verarbeitung von Gummipartikeln und Matrixmaterialien

4.4.1 Schmelzverarbeitung

Die Herstellung von Thermoplast/Altgummipartikel-Blends wurde kontinuierlich in der Schmelze mit Hilfe des Extrusionsverfahrens durchgeführt. Es wurde die feine Gummipartikel-Fraktion (SGTR, 0-400 μm) verarbeitet. Für die Compoundierung kam ein gleichlaufender, dichtkämmender Doppelschneckenextruder des Typs DSE 25 der Fa. Brabender zum Einsatz (siehe Tabelle 4.10). Es wurden Mischungen mit 10 und 20 Gew.% Gummipartikeln sowie reine Thermoplast-Blends ohne Gummipartikel-Zusatz hergestellt.

Tabelle 4.10: Doppelschneckenextruder (DSE)

Kenndaten	Hersteller und Spezifikation
Hersteller	Brabender OHG, Duisburg
Typ	DSE 25, Baujahr 2000, L/D = 22
Temperierung	4 separate Segmente, Wasserkühlung
Schneckendrehzahl	0-240 U/min
Schneckendurchmesser, und -länge	25 mm, 550 mm
Düse	Durchmesser D = 4 mm, Rundloch

Die variable Gestaltungsmöglichkeit der Schneckenwellen nach dem Steckwellenprinzip ermöglichte eine Anpassung der Schneckenwellengeometrie an die jeweilige Verfahrensaufgabe. So sollte durch den Einsatz von speziellen Misch- und Scherelementen, welche in die Schneckenwellen integriert wurden, eine intensive Vermischung der Blendkomponenten bzw. Reaktionspartner und ein hoher Dispersionsgrad der Altgummipartikel in der Thermoplastmatrix erzielt werden. Weiterhin wurden für eine hohe Verteilung der Gummipartikel möglichst hohe Schneckendrehzahlen bzw. Schergeschwindigkeiten ausgewählt.

Bei der Compoundierung der PA-Mischungen wurde zum Entfernen gasförmiger Bestandteile die Variante mit Entgasungsöffnung gewählt. Die Verarbeitungstemperatur bei der Extrusion von PA-6 Blends betrug 265 °C und für PBT-Blends 280 °C. Weitere Compoundierungsparameter sind in Tabelle 4.11 dargestellt.

Tabelle 4.11: Compoundierungsparameter für den DSE 25:

Zusammensetzung (Angaben in Gew.%)	Temperaturen [°C]	Rotor [U/min]	Durchsatz [kg/h]	Verweilzeit [s]	Materialdruck [bar]
PA-6	230, 240, 250, 255	30	2	ca. 120	4
PA-6 / SGTR (90 / 10)	230, 240, 250, 255	30	2,7	ca. 120	4
PA-6 / GMA-g-SGTR (90 / 10)	230, 240, 250, 255	30	2,7	ca. 120	4
PA-6 / SGTR (80 / 20)	230, 240, 250, 255	30	4,3	ca. 120	4
PA-6 / GMA-g-SGTR (80 / 20)	230, 240, 250, 255	30	4,3	ca. 120	4
PBT	250, 260, 270, 275	30	3,2	ca. 85	7
PBT / SGTR (90 / 10)	250, 260, 270, 275	30	4,4	ca. 85	8
PBT / MAA-g-SGTR (90 / 10)	250, 260, 270, 275	30	4,4	ca. 85	8
PBT / SGTR (80 / 20)	250, 260, 270, 275	30	6,5	ca. 85	8
PBT / MAA-g-SGTR (80 / 20)	250, 260, 270, 275	30	6,5	ca. 85	9

Zur Abschätzung der Verweilzeit im Extruder wurde in den Einzug ein mit Kristallviolett eingefärbtes Granulat Körnchen gegeben. Die mittlere Verweilzeit im Extruder wurde anhand der Zeit, bis die Polymerschmelze eine maximale Farbtintensität aufweist, ermittelt.

Zur Beschickung des Extruders wurde die PA- bzw. PBT-Matrix und die Altgummipartikel zuerst mechanisch als „Trockenblend“ vermischt, in einem Trockenlufttrockner (KT102, Simar Fördertechnik GmbH, Vaihingen) bei 100 °C getrocknet und anschließend gemeinsam über eine Dosierschnecken Vorrichtung (Color-Exact 1000, Continator Plastic Machinery ApS, Dänemark) dem Extruder zugeführt.

Das Material wurde durch die Düse als Kunststoffstrang ausgetragen, in einem Wasserbad (Baujahr 2000, Dr. Collin GmbH, Ebersberg) abgekühlt und mit einem Stranggranulator (SGS 50-E, Baujahr 2001, C.F. Scheer & CIE GmbH & Co., Stuttgart) zu Zylindergranulat zerkleinert. Nach der Granulierung wurden die Granulate etwa 3 Tage bei 100 °C in einem Trockenlufttrockner getrocknet.

4.4.2 Einmischung in Polyurethan-Gießelastomer-Systeme

Neben der Schmelzverarbeitung wurden die Altgummipartikel auch in Polyurethan-Gießelastomer-Systemen (PUR) eingesetzt. Der Gummipartikel-Anteil an der Gesamt-Harzmasse betrug 0, 10 und 15 Gew.%. Um den Einfluss der Oberflächenmodifizierung zu beurteilen, wurden sowohl unmodifizierte (SGTR) als auch Methacrylsäure gepropfte Gummipartikel (MAA-g-SGTR) eingesetzt.

Die PUR-Elastomere wurden im Heißgießverfahren hergestellt. Zur Herstellung reiner PUR-Elastomere wurde der Vernetzer und das Prepolymer zunächst auf 60 bzw. 80 °C erwärmt. Anschließend werden das Prepolymer bzw. der Vernetzer separat in einem Rührwerksbehälter auf Verarbeitungstemperatur erhitzt und unter Vakuum <70 mbar entgast, um blasenfreie Elastomere zu erhalten. Die Entgasungszeit war abhängig von apparativen Bedingungen (Füllmenge, Druck). Nach dem Entgasen der Ausgangskomponenten wurde in einem ausreichend großen Gießgefäß das Prepolymer vorgelegt, anschließend der Vernetzer zugegeben und ca. 6 Minuten mit Hilfe eines elektrisch betriebenen Laborrührers intensiv eingerührt. Unmittelbar nach dem Verrühren wurde das reaktionsfähige Gemisch entlang des Formkerns in vorbereitete Aluminium-Formen gegossen. Die

Formtemperatur betrug 130 °C. Nach 16 Stunden konnte das erstarrte Reaktionsgemisch entformt werden. Vor der mechanischen Prüfung wurden die Gießteile zusätzlich noch mindestens 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Die Rezepturen für die Herstellung und die zugehörigen Verarbeitungstemperaturen sind in Tabelle 4.12 zusammengestellt.

Tabelle 4.12: PUR-Elastomere ohne und mit Gummipartikel-Zusatz

Rezeptur	Nr.	1	2	3	4
Polyester-Prepolymer	Anteil [phr]	100	100	100	100
Verarbeitungstemperatur	[°C]	80			
Vernetzer	Anteil [phr]	20	20	20	20
Gummipartikel	Gew.% (bez. auf Gesamtmasse)		5	10	15
Verarbeitungstemperatur	[°C]	80			
Dispergierzeit	[min]		30	30	30
Gießzeit	[min]	>30	>30	>30	>30
Formtemperatur	[°C]	130			
Temperung	[h] / [°C]	16 / 130			

Für die Herstellung von gummipartikelmodifizierten PUR-Elastomeren mussten die Gummipartikel zunächst in der Polyolkomponente (Vernetzer) dispergiert werden. Die Dispergierung wurde mit Hilfe eines Dissolvers (Typ Dispermat AE01-M) der Fa. VMA-Getsmann GmbH unter Vakuum durchgeführt, nachdem sämtliche Rohstoffe auf Verarbeitungstemperatur gebracht und entgast wurden. Der wesentliche Vorteil des Dissolvers besteht neben der Benetzung der Gummipartikel darin, dass eine mechanische Zerteilung von Gummipartikel-Agglomeraten zu kleineren Teilchen und deren Stabilisierung gegen eine erneute Zusammenlagerung stattfindet. Die besten Dispergierergebnisse wurden erzielt, wenn mit der höchsten mechanischen Rührleistung gearbeitet wurde. Die Dispergierzeit betrug in allen Fällen ca. 30 Minuten. Unmittelbar nach dem Dispergieren wurde das Vernetzer-Gummipartikel-Gemisch nochmals entgast. Anschließend wurde in einem ausreichend großen Gießgefäß das Vernetzer-Gummipartikel-Gemisch vorgelegt und das Prepolymer hinzugegeben und ca. 3 bis 6 Minuten intensiv gerührt. Das Füllen der Formen sowie die thermische Nachbehandlung erfolgte analog der Herstellung von reinen PUR-Elastomeren.

4.4.3 Einmischung in Duromer-Systeme

Die Wirkung der Oberflächenmodifizierung wurde auch durch die Einmischung unmodifizierter und modifizierter Gummipartikel in duromere Matrixmaterialien am Beispiel von Vinylester-Urethan-Hybrid (VEUH)-Harzen überprüft. Das bei den Versuchen eingesetzte VEUH-Harzsystem sowie die Rezepturen wurden bereits in Kapitel 4.1.5.3 vorgestellt.

Für die Herstellung der VEUH-Harze wurde zunächst der VE-Anteil eingewogen und mit dem Altgummipulver vermischt. Nachdem die Mischung homogen war, wurden Schritt für Schritt die Polyisocyanat-Komponente (NPI), das Peroxid und der Beschleuniger zugegeben und wiederum jeweils intensiv vermischt. Anschließend wurden die Mischungen für ca. 10 Minuten im Vakuum entgast, bis kein Schäumen mehr zu beobachten war, und in offene Polytetrafluorethylen-Formen gegossen. Die Härtung erfolgte gemäß den Empfehlungen des Herstellers in vier Schritten: 15 Minuten bei 50 °C, 30 Minuten bei 80 °C, 30 Minuten bei 140 °C und 60 Minuten bei 200 °C. Die ausgehärteten Probekörper wurden nach dem Erkalten entformt und falls nötig planparallel geschliffen.

4.4.4 Herstellung und Konditionierung der Prüfkörper

Die Herstellung und die Konditionierung der Prüfkörper sind ein wichtiger Bestandteil der Materialprüfung, da die mechanischen als auch die physikalischen Eigenschaften wesentlich von der Art und Weise der Probenherstellung beeinflusst werden.

Zur Herstellung der thermoplastischen Probekörper für die Prüfung der mechanischen Eigenschaften wurde die Spritzgießmaschine der Fa. Arburg (Allrounder 270 V, 500-150) eingesetzt. Für das Spritzgußverfahren wurden die mit dem Doppelschneckenextruder hergestellten, granulierten Kunststoffstränge verwendet. Es wurden Probekörper in Form von Standard-Zugstäben (Typ 1A, DIN EN ISO 527-1) spritzgegossen. Die Spritzgießgeschwindigkeit wurde für alle Probekörper auf gleichem Niveau gehalten. Die Massetemperatur bei der Herstellung der Mischungen betrug für PA-6-Systeme ca. 260 °C sowie für PBT-Systeme 280 °C. Tabelle 4.13 gibt einen Überblick über die Spritzgußparameter.

Tabelle 4.13: Spritzgußparameter

	PA-6-Systeme		PBT-Systeme	
Temperatur der Heizzonen	T ₁	230 °C	T ₁	250 °C
	T ₂	240 °C	T ₂	260 °C
	T ₃	245 °C	T ₃	270 °C
	T ₄	250 °C	T ₄	275 °C
	T ₅	265 °C	T ₅	290 °C
Einspritzen	Dosiervolumen	34-36 cm ³	Einspritzstrom	33/34 cm ³ /s
	Einspritzstrom	20 cm ³ /s	Spritzdruck	20 cm ³ /s
	Spritzdruck	900-950 bar	Umschaltpunkt	970 bar
	Umschaltpunkt	15 cm ³		15 cm ³
Nachdruck	1s	600 bar	1s	600 bar
	2s	500 bar	2s	500 bar
	2s	300 bar	2s	300 bar
	2s	150 bar	2s	150 bar
	1s	25 bar	1s	25 bar
	Volumenstrom	15 cm ³ /s	Volumenstrom	15 cm ³ /s
Umfangsgeschwindigkeit	25 m/min		25 m/min	
Staudruck	25 bar		25 bar	

Weitere thermoplastische Prüfkörper für die Charakterisierung des mechanischen und viskoelastischen Verhaltens wurden aus den erzeugten Zugprüfstäben durch Aussägen herausgearbeitet.

Die PUR- und VEUH-Prüfkörper wurden direkt durch Aushärtung in vorbereiteten Formen hergestellt.

Konditionierung

Reproduzierbare Eigenschaften der PA-Blends ergeben sich nur bei einem bestimmten, festgelegten Feuchtegehalt. Die PA-Proben wurden daher durch Feuchtaufnahme bis zum Gleichgewichtszustand konditioniert. Da bei Raumtemperatur die Aufnahmegeschwindigkeit verhältnismäßig gering ist, wurde die beschleunigte Konditionierung der PA-Probekörper in einem Klima von 70 °C und 62 % relativer Feuchte (70 / 62) nach DIN EN ISO 1110 angewandt. Die Konditionierung der PA-Proben bis zur Sättigung erfolgte in einem Weiss SB22¹⁶⁰ Klimaschrank (Weiss Umwelttechnik GmbH, Reiskirchen-Lindenstruth). Vor der weiteren Prüfung wurden die Probekörper eine Stunde lang im Normalklima 23 / 50 gelagert.

Alle anderen Prüfkörper wurden vor der weiteren Prüfung mindestens eine Woche im Normalklima 23 / 50 entsprechend DIN EN ISO 291 bzw. DIN ISO 471 gelagert.

4.5 Charakterisierung der Polymerblends

Als Prüfkörper für die Untersuchungen kamen wie beschrieben spritzgegossene Zugstäbe, in der Form ausgehärtete oder aus Platten oder Zugstäben ausgestanzte Prüfkörper zur Anwendung. Von den Proben wurden die mechanischen Eigenschaften als auch das viskoelastische Verhalten und die morphologischen Eigenschaften untersucht. Darüber hinaus wurde auch das Vernetzungsverhalten von unvulkanisierten Kautschukproben bestimmt. Die verwendeten Prüfmethoden werden hier vorgestellt.

4.5.1 Vernetzungsverhalten

Zur Bestimmung des Vernetzungsverlaufs der Kautschukmischungen wurde die Methode der Vulkametrie angewandt. Sie beruht auf der Proportionalität zwischen Schubmodul und Vernetzungsdichte bei kleinen Verformungen. Als Prüfgerät wurde ein Vulkameter mit oszillierendem Rotor der Fa. Monsanto (MDR 2000E) verwendet. Das Prüfgerät besteht aus einer geschlossenen temperierten Reaktionskammer, einem Rotor mit Exzenterantrieb und einer Drehmoment-Messeinrichtung. Die Kautschukprobe in der Reaktionskammer wird unter Druck einer periodischen Wechselbeanspruchung mit konstanter Frequenz ausgesetzt und das für diese Beanspruchung erforderliche resultierende Drehmoment gemessen. Im Ergebnis der Untersuchungen wird die zeitliche Änderung des Drehmoments bei konstanter Temperatur (Vernetzungsisotherme) erhalten. Unter der Annahme isothermer Reaktionsbedingungen wurde aus der Vernetzungsisotherme jene Zeit bestimmt, die bis zum Erreichen von 90 % des maximalen Drehmoments verstreicht (t_{90}). Die Zeit t_{90} gibt Hinweise darauf, wie lange eine bestimmte Kautschukmischung bei einer bestimmten Temperatur vulkanisiert werden muss. Darüber hinaus kann der niedrigste (ML) und der höchste (MH) gemessene Wert für das Drehmoment angegeben werden. Die Untersuchungen wurden bei einer Vulkanisationstemperatur von 160 °C nach DIN 53529-4 durchgeführt.

4.5.2 Mechanisches Verhalten

4.5.2.1 Zugversuch

Die Zugversuche wurden mit Hilfe einer Universalprüfmaschine der Fa. Zwick, Typ 1474 (Ulm, Deutschland) durchgeführt. Die Kennwerteermittlung erfolgte für die Thermoplast-Compounds anhand der DIN EN ISO 527-2 und für die Elastomer-mischungen entsprechend DIN 53504. Die Zugversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Als Thermoplast-Probekörper wurden spritzgegossene Schulterproben des Typs 1A analog DIN EN ISO 527-1 verwendet. Der E-Modul im linear elastischen Bereich wurde aus Zugspannung und Probendehnung bestimmt, welche an der Probe durch inkrementale Längenänderungsaufnehmer gemessen wurden. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 2 mm/min. Nach der Bestimmung des E-Moduls wurde die Prüfgeschwindigkeit auf 5 bzw. 50 mm/min für konditionierte PA-6-Proben erhöht, um die Zugfestigkeit zu bestimmen.

Im Fall der Elastomer-Blends wurden ausgehärtete Probekörper des Typs S2 nach DIN 53504 vermessen. Bei diesen Proben wurden die Spannungswerte bei 100 und 300 % Dehnung sowie die Reißfestigkeit und die Reißdehnung bei einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min ermittelt.

4.5.2.2 Schlagbiegeversuch

Der Schlagbiegeversuch dient zur Beurteilung der Zähigkeit von Polymer- und Verbundwerkstoffen bei schlagartiger Belastung. Die ermittelten Werte können jedoch nicht ohne weiteres auf beliebige Formteile übertragen werden, da sie von den Prüfbedingungen und der Probengeometrie abhängig sind.

Die Kerbschlagzähigkeit der Thermoplast-Compounds wurde in dieser Arbeit nach dem *Charpy*-Verfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 179 ermittelt. Die Versuche wurden mit Hilfe der instrumentierten Impactvorrichtung der Firma Ceast (Italien), Typ Mk4 durchgeführt. Es handelte sich um gekerbte Proben der Geometrie 80 x 10 x 4 mm (Länge x Breite x Dicke), wobei die verwendete V-förmige Kerbe einen Öffnungswinkel von 45° und einen Kerbradius von 0,25 mm aufwies. Die Schlagenergie betrug 4 J und die Schlaggeschwindigkeit lag bei 2,9 m/s. Die Prüfungen erfolgten bei Raumtemperatur und der Abstand der Widerlager betrug 62 mm. Die Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_{cK} konnte wie folgt berechnet werden:

$$a_{\text{ck}} = \frac{W}{h \cdot b_N} \times 10^3 \quad (4.3)$$

Hierbei beschreibt W die aufgenommene, korrigierte Arbeit zum Bruch des Probekörpers, h die Probendicke und b_N die Restbreite des Probekörpers im Kerbgrund.

4.5.2.3 Härteprüfung

Für die Härtebestimmung der Elastomercompounds wurde das Verfahren nach Shore A (Gerät der Fa. Zwick) analog DIN 53505 angewandt. Unter Härte nach Shore wird der Widerstand gegen das Eindringen eines Körpers von bestimmter Form unter definierter Federkraft verstanden. Ermittelt wurde die Eindringtiefe bei einer Probenkörpergeometrie von 50 x 12 x 3,8 mm (Länge x Breite x Dicke) und einer Anpresskraft von 12,5 N. Um die Mindestdicke von 6 mm zu erreichen, wurden jeweils 2 Probekörper geschichtet. Auf die Bestäubung mit Talkum wurde verzichtet.

4.5.2.4 Bruchmechanik

Aus den Versuchen unter quasistatischer Belastung können die bruchmechanischen Kenngrößen Bruchzähigkeit K_{Ic} und Bruchenergie bzw. Energiefreisetzungsrate G_{Ic} der Duromersysteme ermittelt werden. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die ermittelten bruchmechanischen Kenngrößen geometrieunabhängig sind und daher einen Vergleich verschiedener Systeme ermöglichen.

Es wurden für die Untersuchungen CT-Proben (*engl. Compact Tension*) mit den Abmessungen (35 x 35 x 4) mm gemäß dem *ESIS-Testprotokoll* [165] verwendet. Die quasistatischen Versuche wurden ebenfalls auf einer Universalprüfmaschine der Fa. Zwick (Model 1445) mit Prüfgeschwindigkeiten von 1 mm/min durchgeführt. Für den Bruchverlauf wurden Kraft-Weg-Kurven aufgezeichnet, aus denen eine für die Rissinitiierung kritische Last F_q berechnet wurde. Die Bruchzähigkeit stellt die kritische Spannungsintensität zur Rissinitiierung dar. Sie wurde aus dem Produkt von kritischer Last und einem Geometriefaktor G , in den die Abmessungen der CT-Probe sowie der Risslänge eingehen, berechnet:

$$K_{Ic} = F_q \cdot G \quad [\text{MPam}^{1/2}] \quad (4.4)$$

Die Energiefreisetzungsrate stellt die Energie dar, die notwendig ist, um einen Riss im Material um eine bestimmte Flächeneinheit auszubreiten. Sie errechnet sich aus Bruchzähigkeit und E-Modul wie folgt:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad [\text{kJ/m}^2] \quad (4.5)$$

Die exakten Geometriedaten der CT-Proben, die Berechnung des Geometriefaktors sowie eine detaillierte Darstellung der Vorgehensweise für die Auswertung des Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} und der Energiefreisetzungsrate G_{Ic} für polymere Materialien wird in dem *ESIS-Test-Protokoll* [165] gegeben.

4.5.3 Viskoelastisches Verhalten

4.5.3.1 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse

Das viskoelastische Verhalten der gummimodifizierten Polymerblends wurde mittels der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse (DMTA) untersucht. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Form der Relaxationsspektroskopie, bei der mit erzwungenen Schwingungen unterhalb der Resonanzfrequenz der Proben gearbeitet wird. Die Probe erfährt bei definierter Temperatur und Frequenz eine mechanische Belastung auf Zug oder Dehnung.

Für die Versuche wurde eine Prüfmaschine der Fa. Gabo-Qualimeter (Eplexor 25 N, Ahlden, Deutschland) verwendet. Auf die Proben wurde zunächst eine konstante, statische Kraft aufgebracht und während des eigentlichen Versuchs zusätzlich mit einer sinusförmigen, dynamischen Kraft überlagert.

Anhand der Messdatenerfassung werden der Betrag des komplexen Moduls ($|E^*|$), der sich aus dem Speichermodul E' und dem Verlustmodul E'' zusammensetzt, und der mechanische Verlustfaktor $\tan\delta$ ermittelt [166].

Die Untersuchungen der Proben erfolgten unter Zugbelastung entsprechend der Normen DIN EN ISO 6721-1 und DIN 53513. Die Proben hatten einen Querschnitt von 10 auf 4 mm und waren 50 mm lang. Es wurde für die Proben eine Vorkraft von 30 N bzw. für die Elastomerblends von 3 N ausgewählt. Die dynamische Belastung betrug bei einer Frequenz von 10 Hz jeweils den halben Betrag der aufgebrachten Vorkraft. Die Heizrate war 1 °C / Minute in einem Temperaturintervall von -120 bis 230 °C in Abhängigkeit vom Matrixtyp.

4.5.3.2 Druckverformungsrest

Das viskoelastische Verhalten der Materialien unter länger andauernder statischer Druckverformung wurde anhand des Druckverformungsrestes (DVR) entsprechend DIN 53517 ermittelt. Das Verfahren ist für Elastomer-Proben mit einer Shore A-Härte von 30 bis 95 anwendbar. Die Prüfkörper wurden bei 70 °C in einem Wärmeschrank mit Zwangsbelüftung 24 Stunden zwischen 2 ebenen polierten Stahlplatten um 25 % ihrer Ausgangshöhe komprimiert und anschließend entspannt. Zur Rückbildung der Verformung blieben diese für 30 Minuten auf einer Holzunterlage liegen. Der Druckverformungsrest DVR, welcher den Verformungsanteil eines Probekörpers nach Aufheben der Belastung angibt, wurde wie folgt berechnet:

$$\text{DVR} = \frac{d_0 - d_2}{d_0 - d_1} \times 100 \% \quad (4.6)$$

d_0 ... ursprüngliche Dicke des Probekörpers

d_1 ... Dicke des Probekörpers im verformten Zustand

d_2 ... Dicke des Probekörpers nach Entspannung

4.5.4 Morphologische Untersuchungen

Die Blend-Morphologien wurden an Bruchflächen von unbelasteten Zugstäben mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM, JSM 5400, Fa. Jeol, Japan) untersucht. Hierfür wurden die Proben in flüssigem Stickstoff cryogen gebrochen und mit einer Gold / Palladium-Legierung in einem Balzers SCD 050 (Balzers, Liechtenstein) für 120 Sekunden besputtert. Diese Betrachtungen erlauben es, Aussagen über die Verteilung der Gummipartikel in der Matrix sowie über die Anbindung der Gummipartikel an das Matrixmaterial zu treffen. Weiterhin wurden auch die Bruchflächen der im Schlagbiegeversuch gebrochenen Proben untersucht. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der etwa 1 mm breiten Zone direkt hinter der zur Einleitung des Bruches angebrachten Kerbe.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Voruntersuchungen zur Oberflächenmodifizierung

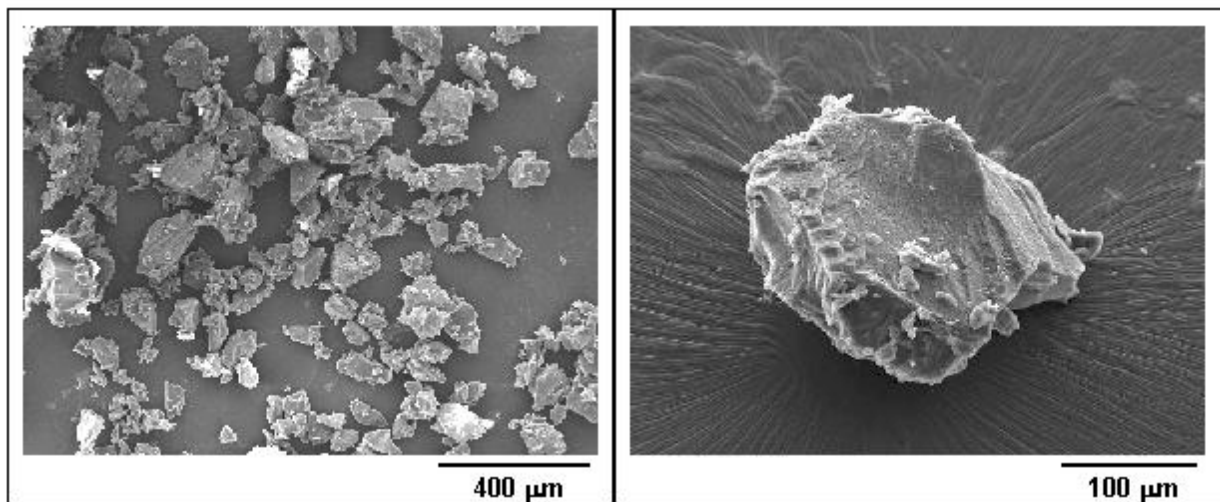
Aus den Voruntersuchungen ergaben sich wesentliche Schlussfolgerungen hinsichtlich der Durchführung der Oberflächenmodifizierung von Altgummipartikeln. Dazu werden zunächst Untersuchungen zur Charakterisierung der Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung und der Morphologie der verwendeten Gummipartikel durchgeführt.

Zur Partikelgrößenmessung der Gummipartikel erfolgten Siebanalysen auf einer Laborsiebmaschine (Typ Vibro, Fa. Retsch) bei der Fa. Pallmann Maschinenfabrik GmbH & Co. KG. Die Wahl der Aufgabemengen und der Siebdauer erfolgte in Anlehnung an DIN 66165. Es zeigt sich, dass sich die verwendeten Gummimehle hinsichtlich Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung eindeutig unterscheiden lassen. Das aus zerkleinerten Sommerreifenaufläichen der Fa. Continental erzeugte Gummipulver (SGTR) ist wesentlich feinkörniger als das Gummipulver von der Fa. Scanrub A/S (GTR). Der Anteil feiner Partikel mit einer Korngröße $<200\ \mu\text{m}$ liegt bei SGTR bei 60 %, während im Falle von GTR der Zentralwert der Partikelgrößenverteilung x_{50} bei einer Korngröße von $490\ \mu\text{m}$ liegt. Die Ergebnisse der Siebanalyse sind beispielhaft für SGTR-Partikel in Abbildung 4.1 wiedergegeben.

In Anlehnung an die bereits ermittelten Kenngrößen wurden die Gummipartikel auch mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Das elektronenmikroskopische Verfahren ist etwas aufwendiger als die Siebanalyse, es bietet aber die Möglichkeit, auch qualitative Aussagen zur Oberflächenstruktur der Gummipartikel (Rauigkeit) zu erhalten. Durch die Wahl der Vergrößerung wurde der Partikelgrößenmessbereich festgelegt. Für die Analyse wurden die zu untersuchenden Gummipartikel zunächst auf einem Klebestreifen fixiert und nach der Bespatterung auf dem Probenhalter des Rasterelektronenmikroskops befestigt. Es wurden jeweils 10 Gummipartikelfilme untersucht. Die Auswertung erfolgte durch die Abmessung der größtmöglichen maximalen Ausdehnung des jeweils abgebildeten Gummipartikels anhand des Fotoauswerteprogrammes DIPS. In Abbildung 5.1 sind exemplarisch REM-Aufnahmen von unbehandelten SGTR-Partikeln sowie ein einzelnes SGTR-Partikel dargestellt.

Zur vergleichenden Beurteilung der Korngrößenverteilung mit den Ergebnissen der Siebanalyse sind die Anzahl der Proben unzureichend. In einer ersten Näherung

kann jedoch abgeschätzt werden, dass die elektronenmikroskopische Analysenmethode um bis zu 25 % geringere Partikelgrößen liefert. Dieser Effekt kann auf die Schwierigkeiten bei der Siebanalyse von Partikeln mit Partikelgrößen kleiner als 100 μm zurückgeführt werden, da die feinen Partikel eine ausgeprägte Agglomerationsneigung zeigten. Darüber hinaus wurde eine exakte Charakterisierung durch das Festsetzen der Gummipartikel in den Maschen der Siebe erschwert. Durch den Zusatz von Trennmitteln wie z. B. Talkum oder durch eine Trocknung der Gummipartikel kann nach Erfahrungen von *Spittel und Schuster* [75] dieser Einfluss minimiert werden.



a) SGTR-Partikel

b) Einzelnes SGTR-Partikel

Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen von unbehandelten Gummipartikeln

Aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.1 ist auch ersichtlich, dass die einzelnen Gummipartikel bedingt durch den Spröbruch eine relativ glatte Struktur und scharfe Kanten aufweisen. Auffällig ist weiterhin, dass die Gummipartikel unterschiedliche Formen haben.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche basierend auf der Adsorption von Stickstoff an der Gummipartikeloberfläche nach *Brunauer, Emmett und Teller* (BET-Methode) schlug fehl, weil die erforderlichen Messbedingungen (Dampfdruck 20^{-4} mbar) selbst nach aufwendiger Extraktion der niedermolekularen Bestandteile und anschließender Trocknung nicht eingestellt werden konnten.

Weitere Messungen erfolgten mit Hilfe des DMTA-Spektrometers zur Bestimmung der Lage des Glasübergangsbereiches und des Dämpfungsverhaltens

(mechanischer Verlustfaktor) der Gummiprodukte. Die DMTA-Analyse wurde dabei anhand unzerkleinerter Reifenlaufflächenplatten der Fa. Continental (SGTR) sowie anhand von GTR-Platten, welche durch Verpressen des Gummipulvers hergestellt worden, durchgeführt. Die Gummipplatten wiesen eine Dicke von 2 mm auf. Das Dämpfungmaximum der unbehandelten GTR-Platten ist deutlich höher im Vergleich zu den SGTR-Proben. Unterhalb der Glasübergangstemperatur besitzen die GTR-Proben einen höheren Speicher-Modul. Bei der Lage der Glasübergangstemperatur T_g konnten andererseits keine Unterschiede festgestellt werden, sie lag bei beiden Proben bei -31 °C . In Abbildung 5.2 ist das beschriebene viskoelastische Verhalten von SGTR und GTR dargestellt.

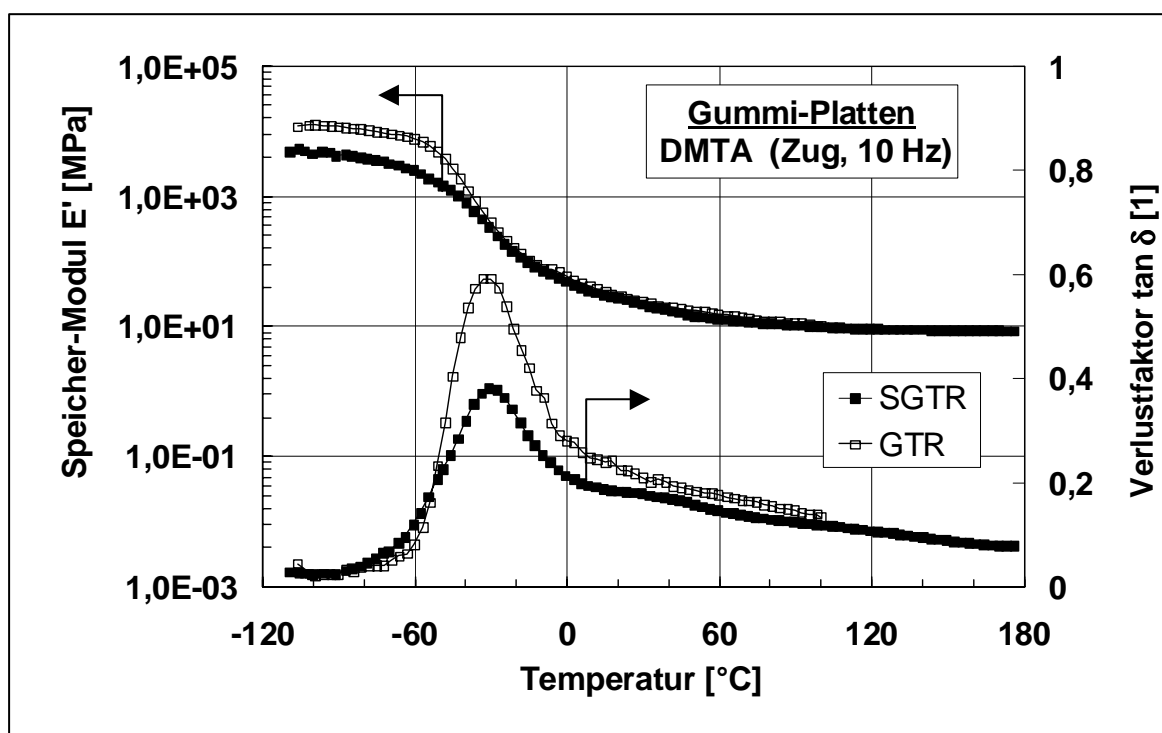


Abbildung 5.2: DMTA-Spektrum von unbehandelten SGTR- und GTR-Platten

Weitere Vorversuche beschäftigten sich mit der Untersuchung des Quellverhaltens. Zuerst wurde das Quellverhalten von SBR-Vulkanisaten (SBRV) gegen die flüssigen Monomere GMA und MAA bei Raumtemperatur bestimmt. Die Untersuchungen dienten dazu, das Verhalten von SBRV gegen die o. g. Monomere im Hinblick auf eine Änderung der Masse festzustellen. SBR-Vulkanisate wurden deshalb als Modellsubstanz verwendet, da die Zusammensetzung von Gummipartikeln starken

Schwankungen unterliegt. Im Ergebnis dieser Quellungsuntersuchungen konnten geeignete Bedingungen für den Vorbehandlungsschritt (Einweichung) ausgewählt und für die weiteren Pflöpfungsuntersuchungen festgelegt werden.

In Abbildung 5.3 sind die prozentualen Gewichtszunahmen von SBRV bei Quellung in GMA und MAA in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit aufgetragen, wobei m_i die Ausgangsmasse und m_t die Masse zum Zeitpunkt t bedeuten.

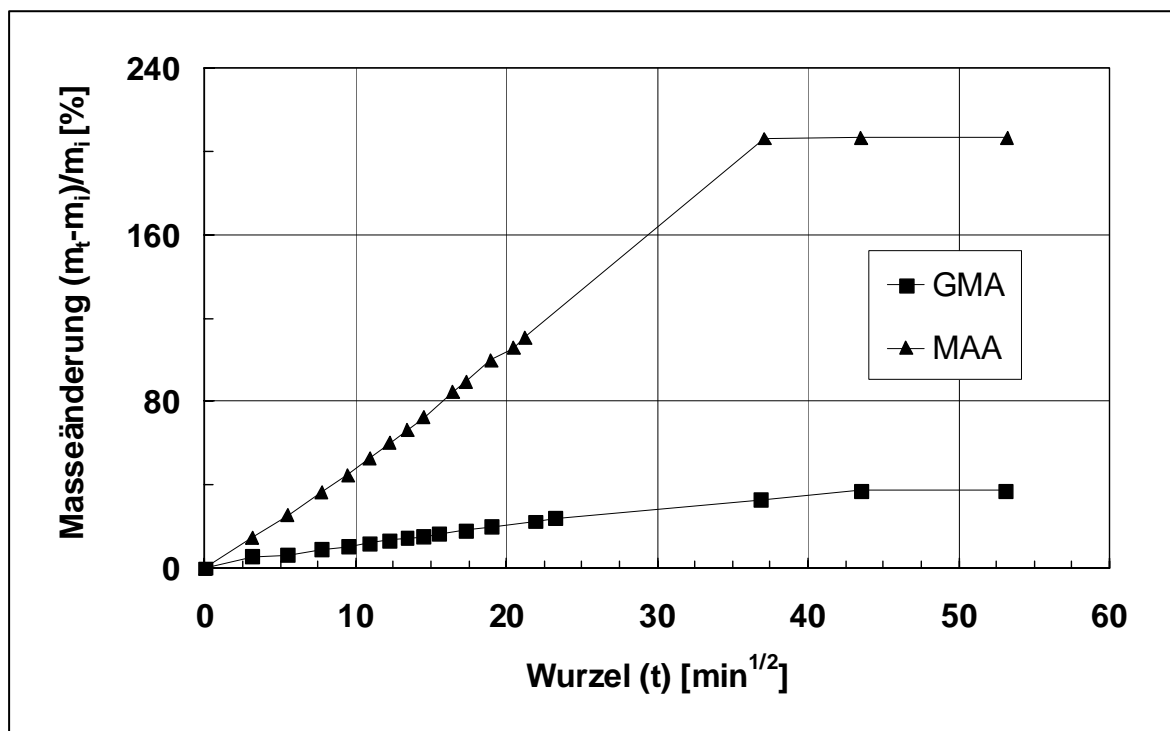


Abbildung 5.3: Prozentuale Gewichtszunahme von SBR-Vulkanisaten bei Quellung in GMA, und MAA in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit

In allen Fällen zeigen die Quellungskurven am Anfang einen linearen Verlauf. Bei höheren Einwirkzeiten, ab ca. 23 Stunden, wird schließlich ein Plateau erreicht, d. h. es wurde ein Gleichgewichtszustand der Masseänderung erzielt.

Es kann weiterhin festgehalten werden, dass MAA sehr rasch in die Prüfkörper eindringt und folglich eine große Affinität zu SBR-Vulkanisaten aufweist.

Andererseits steigt die Gerade für GMA nur geringfügig an. Dieses Ergebnis kann neben der geringen Affinität auch auf den hohen Dampfdruck von GMA zurückgeführt werden.

Quellungsuntersuchungen an Altgummi-Proben zeigten aufgrund des hohen Anteils an Füll- und Prozesshilfsstoffen etwas geringere Werte für die prozentualen

zeitlichen Masseänderungen. Jedoch stieg auch hier die maximal erzielbare Gewichtszunahme in der Reihenfolge GMA < MAA an.

Die Modifizierung der Probekörper sollte in den oberflächennahen Schichten des Pfropfungssubstrates durchgeführt werden, d. h. eine Gleichgewichtsquellung der Proben ist für die Vorbehandlung nicht erforderlich. Nach einer Einwirkdauer von 2 Stunden wurde bereits für alle Monomere eine signifikante Masseänderung beobachtet. Aus diesen Gründen wurde für den Vorbehandlungsschritt eine zweistündige Lagerung in den jeweiligen Pfropfungslösungen festgelegt.

In Tabelle 5.1 sind die ermittelten Monomer- und Photoinitiatormengen bezogen auf die SBRV- bzw. SGTR-Oberfläche nach zweistündiger Lagerung in den jeweiligen Pfropfungslösungen aufgelistet. Diese Werte wurden anhand der aufgenommenen Pfropfungslösungs-Menge unter der Annahme berechnet, dass die einzelnen Pfropfungsbestandteile vom Pfropfungssubstrat in gleichem Maße absorbiert werden.

Es ist erkennbar, dass die gewählte Einwirkzeit für die Aufnahme der Pfropfungsbestandteile an der Oberfläche ausreichend ist. Dieses Ergebnis kann auch anhand der Pfropfungsergebnisse, welche im weiteren Kapitel dargelegt werden sollen, bestätigt werden.

Tabelle 5.1: Ermittelte Monomer- und Photoinitiator-Mengen (m_M , m_{PH_2}) bezogen auf die SBRV- bzw. SGTR-Oberfläche nach zweistündiger Lagerung in der jeweiligen Pfropfungslösung bei 23 °C

Pfropfungslösung	SBRV		SGTR	
	m_M [g _M /g _{SBRV}]	m_{PH_2} [g _{PH₂} /g _{SBRV}]	m_M [g _M /g _{SGTR}]	m_{PH_2} [g _{PH₂} /g _{SGTR}]
2 mol/l GMA; 0,2 mol/l PH ₂ in Ethanol	0,270	0,033	0,115	0,014
4 mol/l GMA; 0,2 mol/l PH ₂ in Ethanol	0,972	0,059	0,254	0,015
6 mol/l GMA; 0,2 mol/l PH ₂ in Ethanol	2,35	0,095	0,659	0,027
8 mol/l GMA; 0,2 mol/l PH ₂ in Ethanol	4,05	0,113	2,25	0,068
2 mol/l MAA; 0,2 mol/l PH ₂ in Ethanol	0,142	0,028	0,005	0,001
4 mol/l MAA; 0,2 mol/l PH ₂ in Ethanol	0,634	0,066	0,031	0,003
6 mol/l MAA; 0,2 mol/l PH ₂ in Ethanol	0,960	0,069	0,239	0,016

Ausgehend von den Quellungsuntersuchungen konnte folgende Vorbehandlungsmethode für die zu pfpfenden Materialien abgeleitet werden: Die Probekörper auf der Aluminiumfolie bzw. lose Altgummipartikel (Pfpfungssubstrat) wurden in den jeweiligen Pfpfungslösungen für 2 Stunden so getaucht, dass sie spannungsfrei, durch Abdunkeln ausreichend lichtgeschützt, von oben und den Seiten zugänglich und die Gefäßwände nicht berührend in der Pfpfungslösung lagern. Das Pfpfungssubstrat auf der Aluminiumfolie wurde deshalb so angeordnet, dass die zu modifizierende Fläche nach oben gerichtet und mit der Pfpfungslösung überschichtet war. Ein Abdunkeln der Pfpfungslösungen wurde durchgeführt, um eine vorzeitige Polymerisation der Monomere während der Einwirkzeit auszuschalten. Nach Ablauf der Einwirkzeit wurden die Probekörper aus der Pfpfungslösung entnommen und die anhaftenden Reste der Pfpfungslösung entfernt. Die Kautschuk-, Vulkanisat- und Altgummi-Filme wurden hierfür mit nichtfaserndem Zellstoffpapier abgetrocknet und die Altgummipartikel wurden durch Filtration von der Pfpfungslösung abgetrennt.

5.2 Photochemisch initiierte Pfropfung von SBR-Kautschuken und SBR-Vulkanisaten

Ziel der Oberflächenmodifizierung von Altgummipartikeln war eine Verbesserung der Anbindung der Gummipartikel an das Matrixmaterial.

Die Untersuchungen wurden zunächst an synthetischen Kautschuken und an daraus erzeugten Vulkanisaten durchgeführt. Als Kautschukkomponente wurde exemplarisch SBR ausgewählt, da dieser Kautschuk in sehr vielen Fällen die Hauptkomponente in Reifenmischungen darstellt.

Die anhand von SBR-Kautschuken und SBR-Vulkanisaten gewonnenen Erkenntnisse über das Pfropfungssystem sollten anschließend auf Gummipartikel aus zerkleinerten Altreifen übertragen werden. Konkret galt es, die Einflussfaktoren auf die Pfropfungsreaktion zu ermitteln, zu quantifizieren und die Pfropfungsreaktion zu optimieren.

5.2.1 Wirkung von verfahrenstechnischen und chemischen Einflussfaktoren

Die Modifizierung sollte diskontinuierlich durch photochemisch initiierte Pfropfung von Monomeren durchgeführt werden. Das Verfahren zur Oberflächenmodifizierung wurde bereits in Kapitel 4.2 beschrieben. Im Folgenden sollen die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Pfropfung von SBR-Kautschuk näher erläutert werden.

a) Einfluss des Spülgases

Die photochemische Pfropfung wurde zunächst an Luft unter Anwendung der Simultanmethode durchgeführt. Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft das FTIR-Spektrum einer unbehandelten SBR-Kautschukprobe und einer GMA modifizierten SBR-Kautschukprobe (GMA-g-SBR) nach erfolgter Homopolymer- und Restmonomerabtrennung.

Für die Abtrennung des Restmonomers und des entstandenen Homopolymers vom funktionalisierten Kautschuk wurde im Falle der GMA-Pfropfung Aceton angewendet und für die Abtrennung von Polymethacrylsäure (PMAA) bzw. Rest-MAA kam vollentsalztes Wasser zum Einsatz. Für eine erfolgreiche Abtrennung waren Extraktionszeiten von 12 bzw. 14 Stunden erforderlich.

Das Signal der Carbonylstreckschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$, welche das jeweils eingesetzte Monomer kennzeichnet, lag im betrachteten Fall der GMA-Pfropfung bei einer

Wellenzahl von 1735 cm^{-1} . Bei dem gepfropften Monomer MAA wurde $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1700 cm^{-1} detektiert. Dieses Signal ist bei beiden Monomeren gut von weiteren Signalen separiert. Für die Carbonylbande bei 1735 cm^{-1} wurden die Integrationslimits auf 1765 bis 1705 cm^{-1} bzw. bei 1700 cm^{-1} auf 1730 bis 1670 cm^{-1} festgelegt.

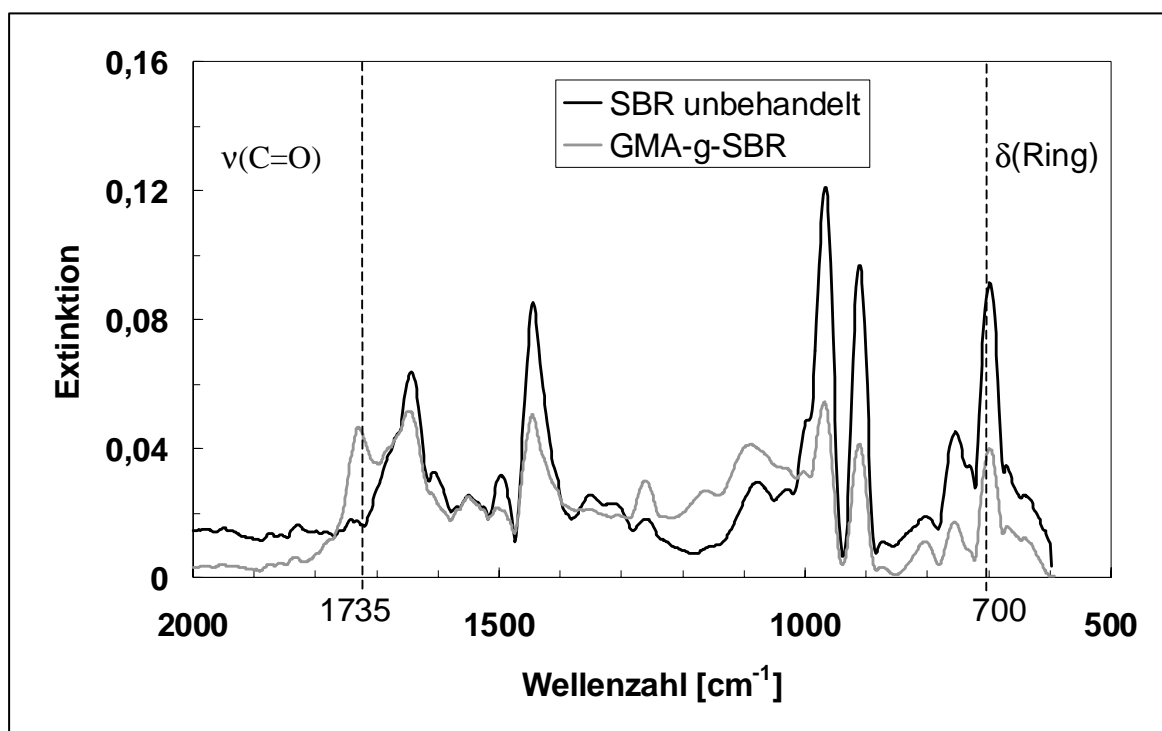


Abbildung 5.4: FTIR-ATR-Spektrum von unbehandeltem SBR-Kautschuk und von GMA gepfropftem SBR-Kautschuk (GMA-g-SBR)

Als Referenzsignal für SBR-Kautschuk wurde die Ringdeformationsschwingung $\delta(\text{Ring})$ bei 700 cm^{-1} ausgewählt [167]. Dieses Signal ist nicht deutlich von anderen Signalen separiert. Hier wurden die Integrationslimits mit 715 bis 685 cm^{-1} symmetrisch um das Peakmaximum gewählt.

Die Auswertung der FTIR-Spektren zeigte jedoch, dass im Allgemeinen bei Bestrahlung an Luft nur sehr geringe relative Pfropfungsverhältnisse (kleiner $0,35$) erzielt werden konnten. Die gefundenen Homopolymerisationsgrade, welche anhand der vergleichenden Betrachtung der FTIR-Spektren von extrahierten und unextrahierten Proben ermittelt worden, waren andererseits mit über 90% sehr hoch.

Um den Homopolymerisationsgrad abzusenken, wurde im folgenden die Pfpfung zweistufig, d. h. Vorbestrahlung an Luft unter Einsatz von Photoinitiatoren und anschließende Pfpfung von Monomeren, durchgeführt. Die Pfpfungsreaktion sollte hierbei entweder thermisch oder unter Einsatz von sekundärer UV-Strahlung initiiert werden. Erstaunlicherweise konnte hierbei jedoch keine Pfpfung von GMA an der Oberfläche nachgewiesen werden. Die Ursache hierfür ist die ungenügende Konzentration an Polymermakroradikalen.

Wird dagegen Stickstoff anstelle von Luft während der UV-Bestrahlung in das Reaktionsgefäß eingeleitet, kann - wie in Abbildung 5.5 exemplarisch dargestellt - eine drei- bis vierfache Erhöhung des GMA-Pfpfungsverhältnisses erzielt werden. Aus diesen Überlegungen heraus, wurden die weiteren Modifizierungen in sauerstofffreier Atmosphäre, durch Spülung mit Stickstoff, durchgeführt.

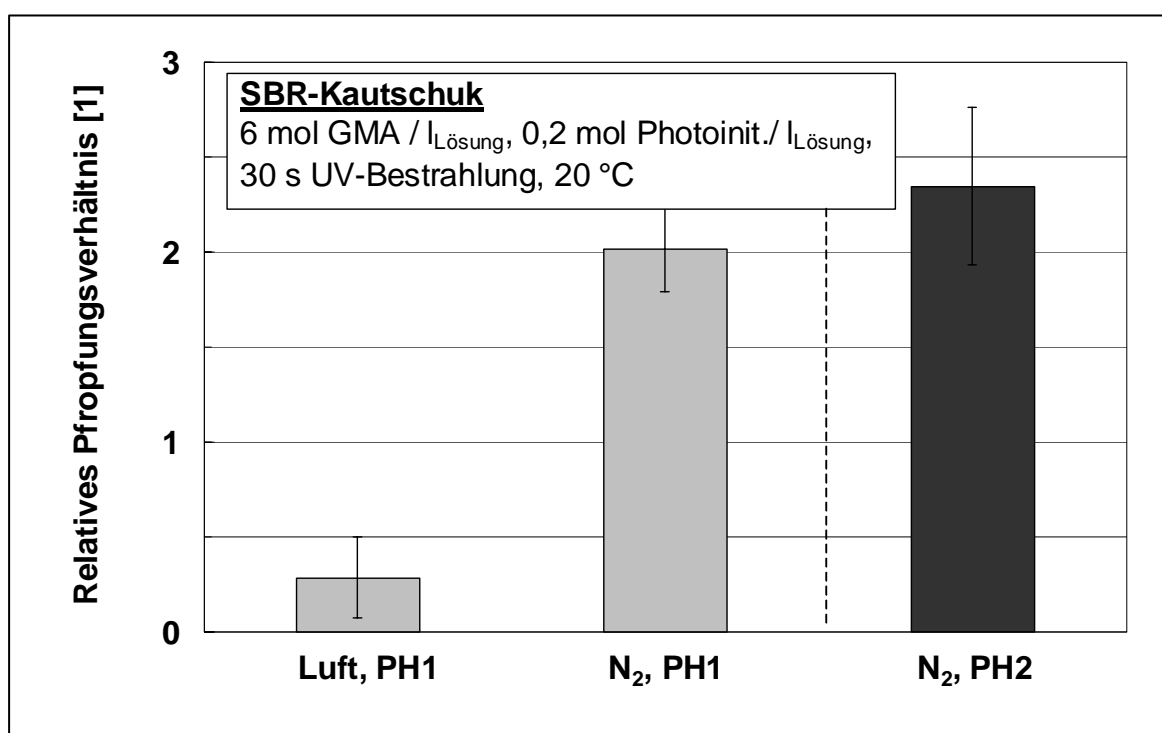


Abbildung 5.5: Relatives Pfpfungsverhältnis ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) von SBR-Kautschuken in Abhängigkeit vom Spülgas und vom eingesetzten Photoinitiator

b) Einfluss des Photoinitiators

Der Vergleichstest verschiedener Photoinitiatoren liefert einen wichtigen Beitrag zur Optimierung der Reaktionsbedingungen. So lässt sich die Initiatorart als wesentlicher Einflussfaktor auf die Güte des GMA-g-SBR erkennen. Der Vergleich der Pfpfung

mit dem Photoinitiator PH1 gegenüber PH2 anhand des relativen Pfröpfungsverhältnisses in Abbildung 5.5 bei sonst identischen Reaktionsbedingungen zeigt, dass mit Hilfe von PH2 höhere Pfröpfungsergebnisse erzielt werden können. Resultierend daraus wurde die weitere Optimierung und Herstellung der funktionalisierten Kautschuke mit PH2 durchgeführt.

Abbildung 5.6 zeigt die relativen GMA-Pfröpfungsgrade der GMA-g-SBR bei variabler PH2-Menge. Es ist erkennbar, dass die gepfröpfte GMA-Mengen mit steigenden Photoinitiatorkonzentrationen eine fallende Tendenz aufweisen. Der höchste GMA-Pfröpfungsgrad wurde in beiden Fällen bei der geringsten PH2-Konzentration, bei 0,2 mol/l_{Lösung}, erzielt.

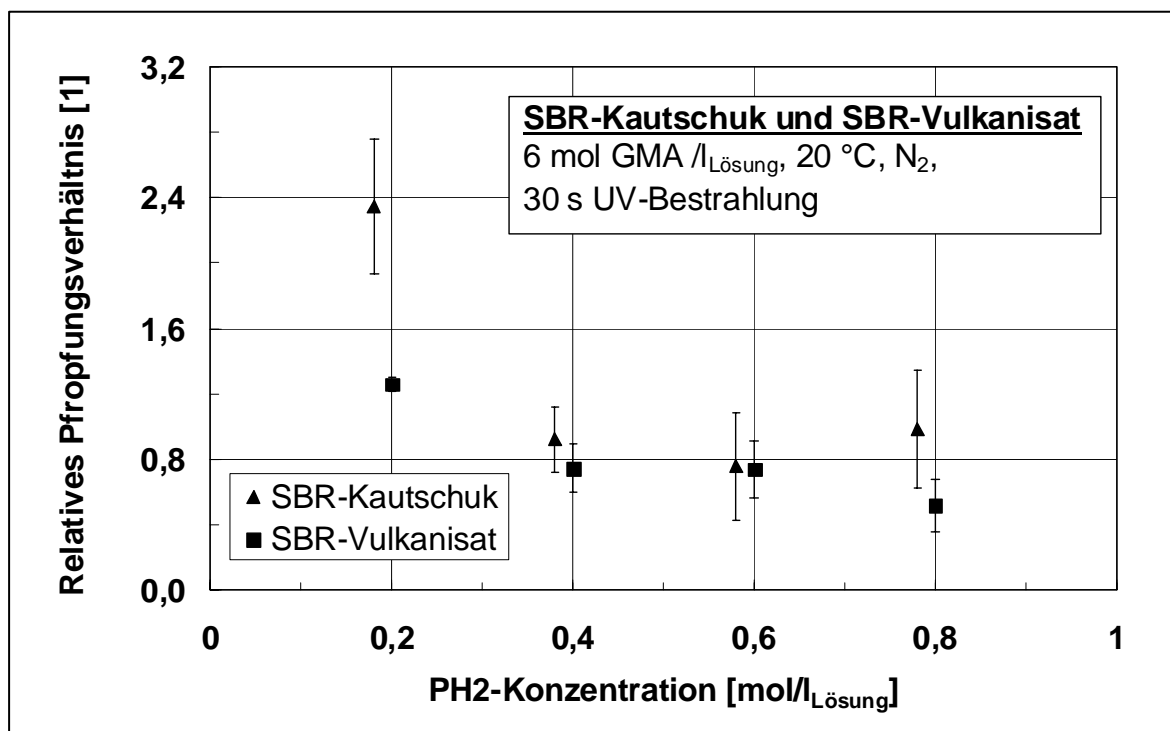


Abbildung 5.6: Relatives Pfröpfungsverhältnis ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) von SBR-Kautschuken und SBR-Vulkanisaten in Abhängigkeit von der PH2-Konzentration

c) Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur zu evaluieren, wurde die Monomer- und Photoinitiator-Konzentration sowie die UV-Bestrahlungszeit konstant gehalten, während die Temperatur im Reaktionsraum zwischen 20 und 120 °C variiert wurde. In Abbildung 5.7 sind die relativen Pfröpfungsverhältnisse bei Temperaturen von 20, 35 und 50 °C dargestellt. Bei Raumtemperatur wird der höchste gepfröpfte GMA-

Wert gefunden und mit steigender Temperatur fallen die gepfropften GMA-Werte ab. Oberhalb von 50 °C konnten aufgrund der hohen Verdampfungsverluste von GMA nur noch sehr geringe Pfropfungswerte, kleiner 0,2, erzielt werden. Ab ca. 80 °C war eine Modifizierung aufgrund der teilweise starken Rauchentwicklung und wegen der beginnenden Zersetzung des Pfropfungssubstrates nur begrenzt möglich. Dieser Effekt wurde insbesondere bei SBR-Vulkanisaten beobachtet. Aus diesen Gründen wurden die weiteren Pfropfungsversuche bei einer Reaktionstemperatur von 20 °C durchgeführt.

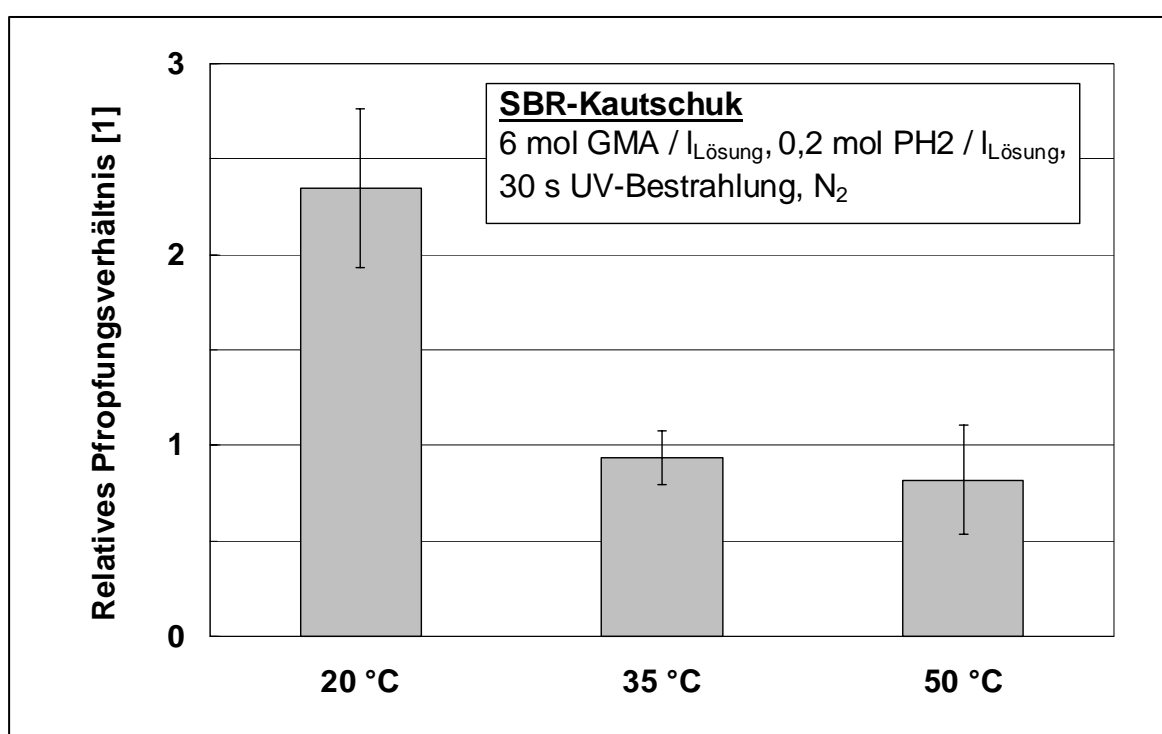


Abbildung 5.7: Relatives Pfropfungsverhältnis ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) von SBR-Kautschuken in Abhängigkeit von der Temperatur

d) Einfluss der UV-Bestrahlungszeit

Betrachtet man das GMA-Pfropfungsverhältnis von SBR-Kautschuken und SBR-Vulkanisaten als Funktion der UV-Bestrahlungszeit (Abbildung 5.8), so zeigt sich für beide Pfropfungssubstrate keine einheitliche Tendenz. Bei SBR-Kautschuken findet man den höchsten Pfropfungsgrad bei einer UV-Bestrahlungszeit von 30 Sekunden, während die GMA-Pfropfungsgrade von SBR-Vulkanisaten (SBRV) mit der UV-Bestrahlungszeit geringfügig ansteigen. Oberhalb von 45 Sekunden war andererseits bei SBRV bereits keine Modifizierung mehr anwendbar, da eine Degradation des

Vulkanisates, erkennbar an der Blasenbildung und Braunfärbung der Oberfläche, auftrat. Darüber hinaus nimmt der Gelgehalt, d. h. der Grad der Vernetzung, mit steigender UV-Bestrahlungszeit zu. Als Optimum für die UV-Bestrahlungszeit wurde deshalb eine Dauer von 30 Sekunden festgelegt.

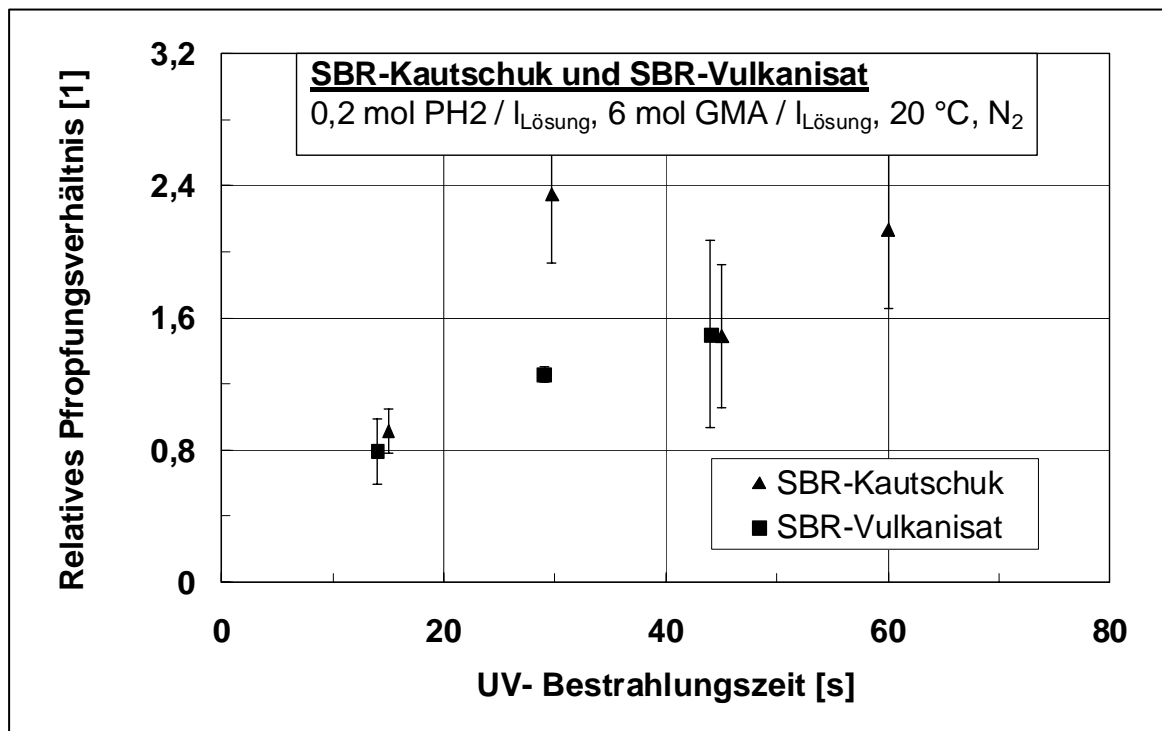


Abbildung 5.8: Relatives Pfpfungsverhältnis ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) von GMA-g-SBR und GMA-g-SBRV in Abhängigkeit von der UV-Bestrahlungszeit

e) Einfluss des Monomers

Neben den verfahrenstechnischen Parametern und der Photoinitiator-Art und -Konzentration stellen auch die Art des verwendeten Monomers sowie dessen Konzentration wesentliche Einflussfaktoren auf die Pfpfung von Kautschuken, Vulkanisaten und Altgummipartikeln dar. Abbildung 5.9 zeigt die relativen Pfpfungsverhältnisse von SBR-Kautschuken in Abhängigkeit vom eingesetzten Monomer und von der Monomerkonzentration in der Pfpfungslösung. In Abbildung 5.10 sind darüber hinaus die relativen GMA-Pfpfungsverhältnisse von SBR-Kautschuken im Vergleich zu deren Vulkanisaten als Funktion der Monomerkonzentration aufgetragen.

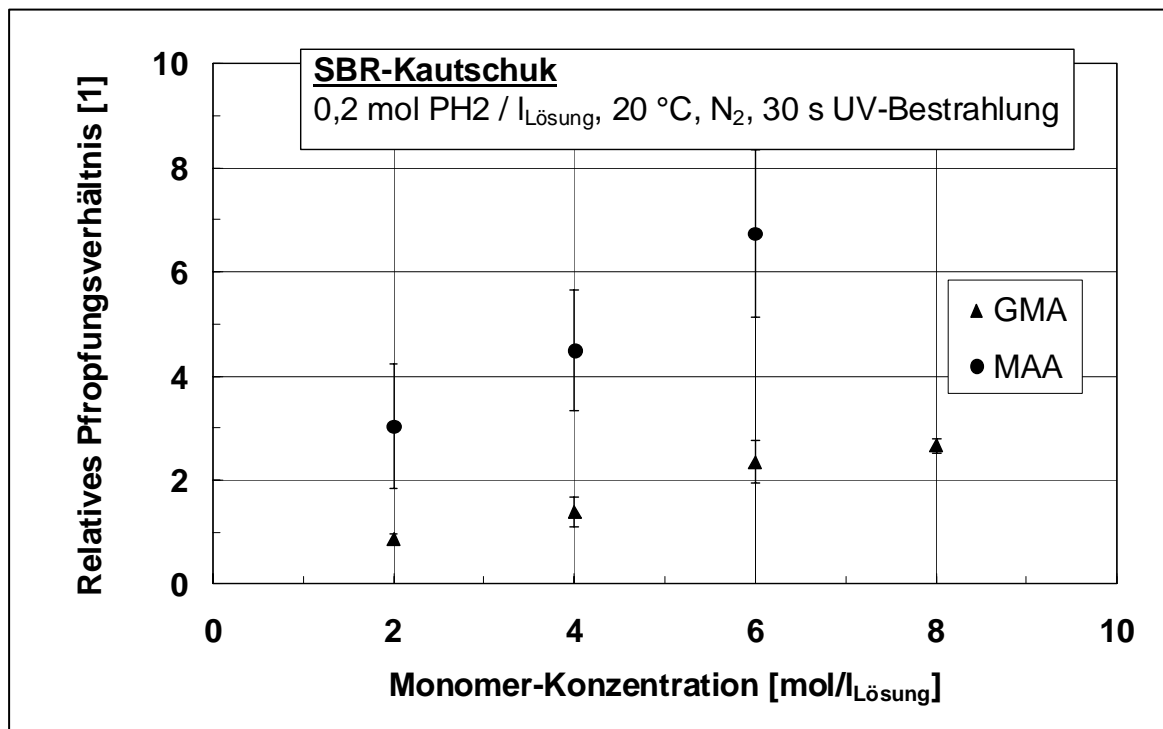


Abbildung 5.9: Relatives GMA-Pflöpfungsverhältnis ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) und relatives MAA-Pflöpfungsverhältnis ($A_{1700\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) von SBR-Kautschuken in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

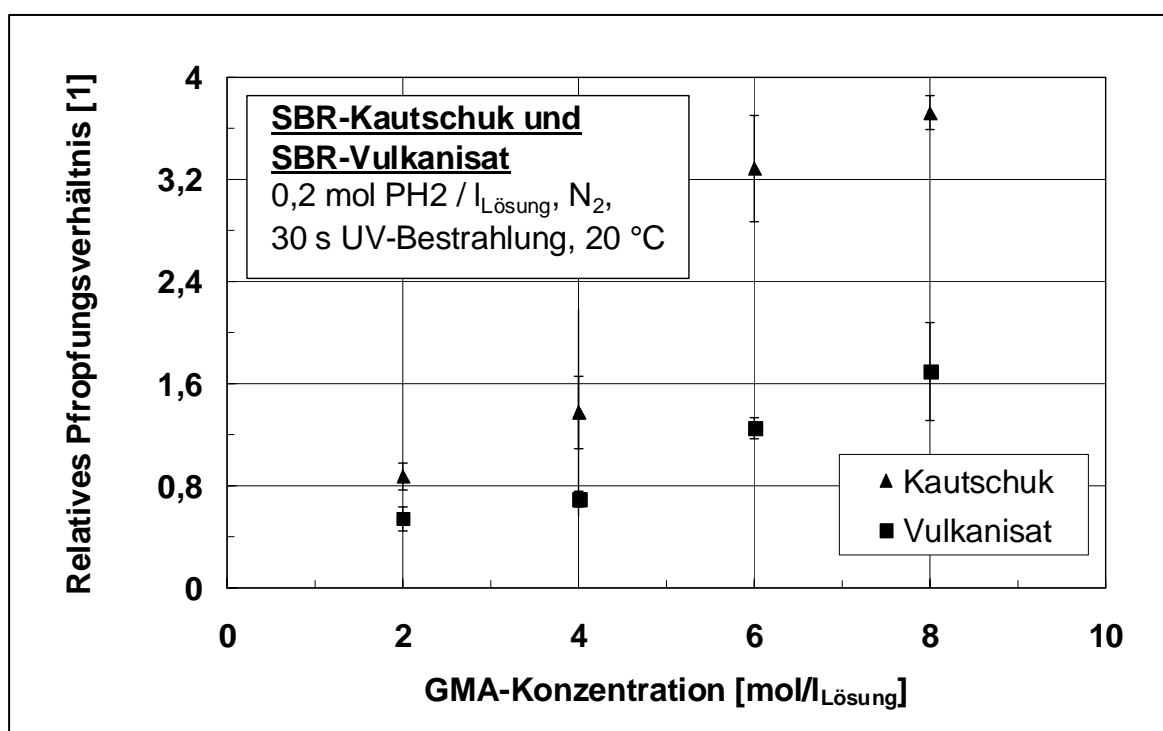


Abbildung 5.10: Relatives Pflöpfungsverhältnis ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) von GMA-g-SBR und von GMA-g-SBRV in Abhängigkeit von der GMA-Konzentration

Prinzipiell steigen die gefundenen Pfropfungsgrade von SBR-Kautschuk mit der Monomer-Konzentration in der Pfropfungslösung an. Die höchsten relativen Pfropfungsverhältnisse findet man für MAA. Hier lassen sich sehr hohe Pfropfungswerte bei gleichzeitig niedrigen Homopolymerisationsgraden realisieren. Im Falle von SBR-Vulkanisaten werden ebenfalls höhere GMA-Pfropfungsraten durch eine Erhöhung der GMA-Konzentration erzielt.

5.2.2 Einfluss von Vulkanisations- und Verarbeitungshilfsmitteln

Nach der Ermittlung der optimalen Pfropfungsparameter anhand von reinen SBR-Kautschuken wurde nun der Einfluss des Vulkanisationssystems und von Verarbeitungshilfsmitteln auf die Pfropfung von SBR-Kautschuk ermittelt.

In den Abbildungen 5.6, 5.8 und 5.10 sind zugleich auch die relativen Pfropfungsverhältnisse von unvulkanisierten SBR-Kautschuken im Vergleich zu deren Vulkanisaten dargestellt. Generell liegen die Pfropfungsraten von SBR-Vulkanisaten geringfügig unter denen von SBR-Kautschuken. Dieser Einfluss der Vulkanisation wurde besonders im Bereich höherer Monomer-Konzentrationen beobachtet.

In Abbildung 5.11 sind die GMA-Pfropfungsverhältnisse von unverstärkten und rußgefüllten SBR-Vulkanisaten ohne und mit Öl-Gehalt gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass der Einsatz von Öl im Allgemeinen keinen wesentlichen Einfluss hinsichtlich der gepfropften GMA-Menge ausübt.

Andererseits zeigen rußverstärkte im Vergleich zu unverstärkten SBR-Vulkanisaten ein wesentlich schlechteres Pfropfungsverhalten. Der Einfluss von Füllstoffen wurde daher im weiteren Kapitel detaillierter untersucht.

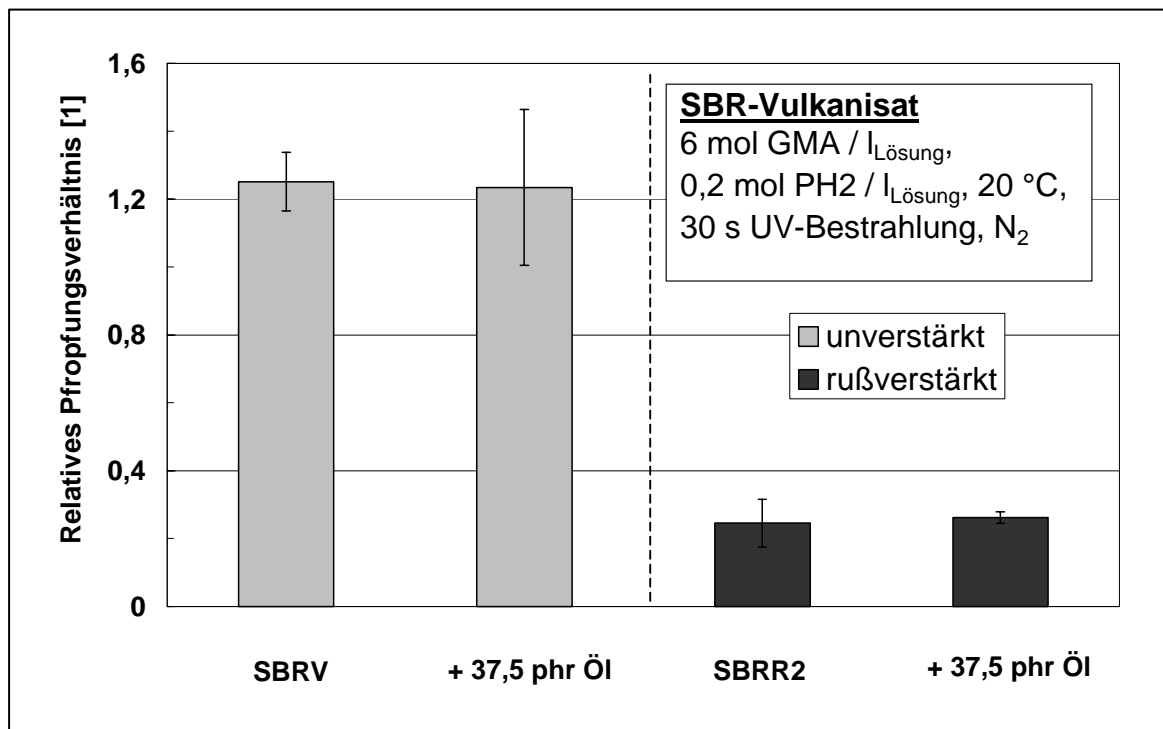


Abbildung 5.11: Relatives GMA-Pfropfungsverhältnis von SBR-Vulkanisaten ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) in Abhängigkeit vom Öl- und Rußgehalt

5.2.3 Einfluss von Füllstoffen

Der Füllstoffanteil übt einen bedeutenden Einfluss auf das Pfpfungsergebnis aus. Ruß wird als Füllstoff zur Verstärkung in Standard-Reifenmischungen in Anteilen von ca. 30 phr eingesetzt. Abbildung 5.12 zeigt die relativen Pfpfungsverhältnisse von SBR-Vulkanisaten in Abhängigkeit vom Rußgehalt und bei variabler GMA-Konzentration.

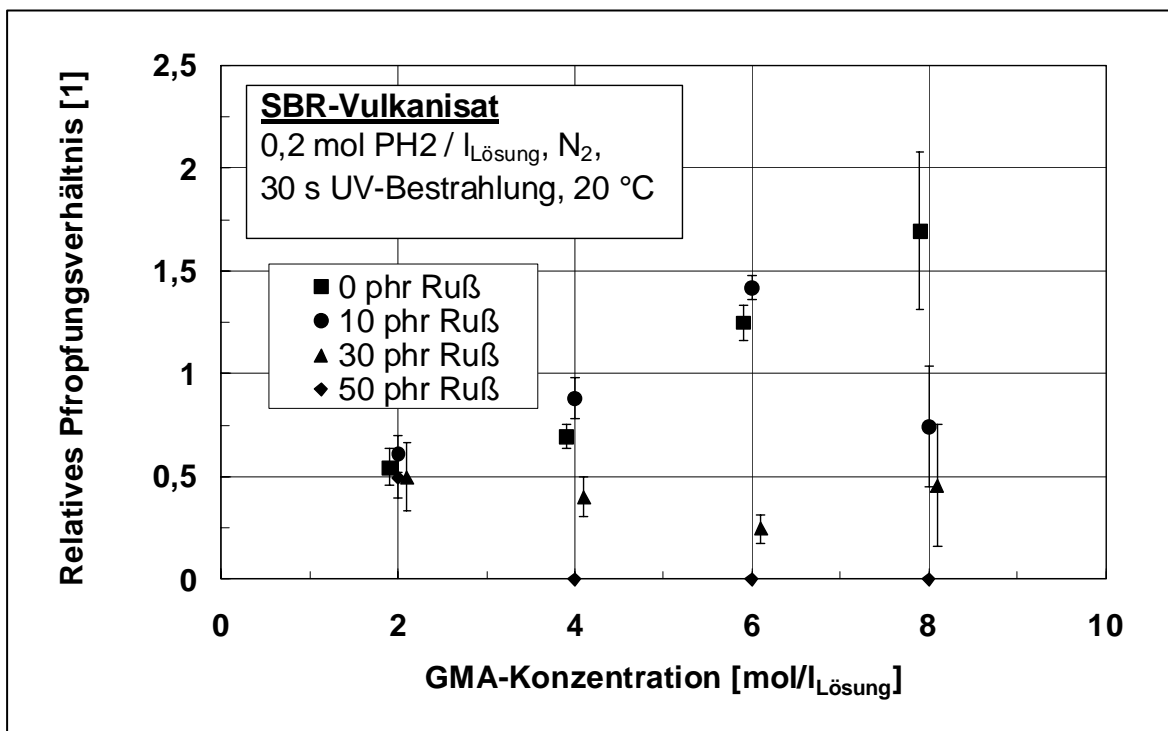


Abbildung 5.12: Relatives Pfpfungsverhältnis von SBR-Vulkanisaten ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) in Abhängigkeit vom Rußgehalt und der GMA-Konzentration

Es ist ersichtlich, dass mit steigendem Rußgehalt die GMA-Pfpfungsrate sinkt. Ruß hat einen hemmenden Einfluss auf die Pfpfung. Nur bis zu einem Rußgehalt von 10 phr wird keine nennenswerte Verschlechterung im Pfpfungsverhalten beobachtet. Ab einem Masseanteil von 30 phr Ruß tritt eine signifikante Verringerung des relativen GMA-Pfpfungsverhältnisses ein. Bei SBR-Vulkanisaten mit 50 phr Ruß kann ab einer GMA-Konzentration von 4 mol/l_{Lösung} keine Pfpfung mehr nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist noch, dass bei höheren Rußanteilen das Pfpfungsverhältnis mit steigender GMA-Konzentration abnimmt, wohingegen bei ungefüllten SBR-Vulkanisaten mit steigenden GMA-Konzentrationen höhere GMA-Pfpfungsrate erzielt werden.

Zu Beginn der 90er Jahre wurden seitens der Reifenhersteller Anstrengungen unternommen, den Füllstoff Ruß ganz oder teilweise durch hochdispergierbare Kieselsäuren zu ersetzen. Reifenmischungen mit diesen sogenannten weißen Rußen (*engl. Silica*) in Kombination mit speziellen Lösungspolymeren und Silanen als Kopplungsagenzien weisen gegenüber konventionellen rußgefüllten Reifenmischungen Vorteile vor allem hinsichtlich eines niedrigeren Rollwiderstandes und einer verbesserten Nassrutschfestigkeit auf [168-172]. Somit kann auch der Kraftstoffverbrauch reduziert werden. Inzwischen gibt es Kieselsäure-Reifen bereits in der zweiten und dritten Generation mit langer Lebensdauer und brauchbaren Winter-eigenschaften [173].

Abbildung 5.13 zeigt die Pfröpfungsergebnisse von SBR-Vulkanisaten ohne Füllstoff, mit 30 phr Ruß und mit 30 phr Kieselsäure.

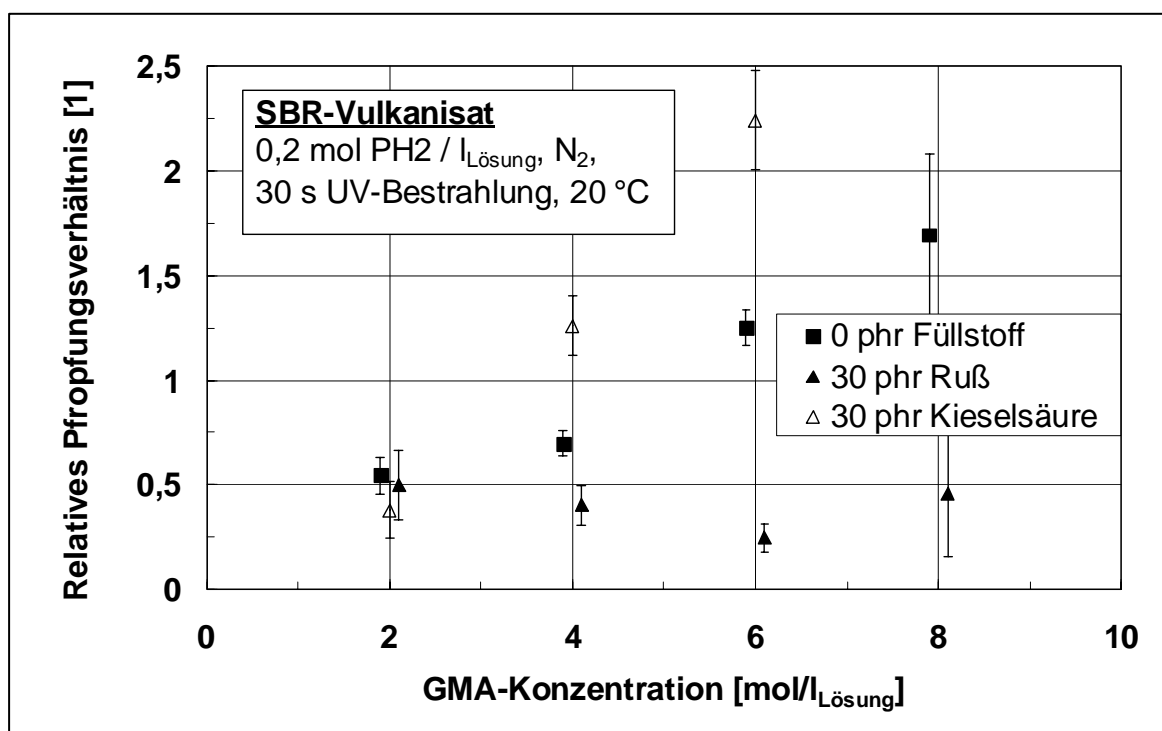


Abbildung 5.13: Relatives Pfröpfungsergebnis von SBR-Vulkanisaten ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt und der GMA-Konzentration

Man sieht deutlich, dass mit der adäquaten Menge Kieselsäure anstelle von Ruß wesentlich höhere relative Pfröpfungsergebnisse erzielt werden. Darüber hinaus werden durch den Einsatz von Kieselsäure die Pfröpfungsergebnisse im Vergleich zu ungefüllten Systemen verbessert.

Weiterhin zeigen die Untersuchungen zum Einfluss der Monomer-Konzentration bei der Pfropfung von SBR-Vulkanisaten mit 30 phr Kieselsäureanteil, dass das relative Pfropfungsverhältnis mit steigender GMA-Konzentration ansteigt. Dieser Effekt konnte für die MAA-Pfropfung (Abbildung 5.14) nicht bestätigt werden. Es gibt keinen Zusammenhang zwischen der MAA-Konzentration und dem relativen Pfropfungsverhältnis. Das höchste relative MAA-Pfropfungsverhältnis wurde bei einer Monomer-Konzentration von 4 mol/l_{Lösung} erzielt.

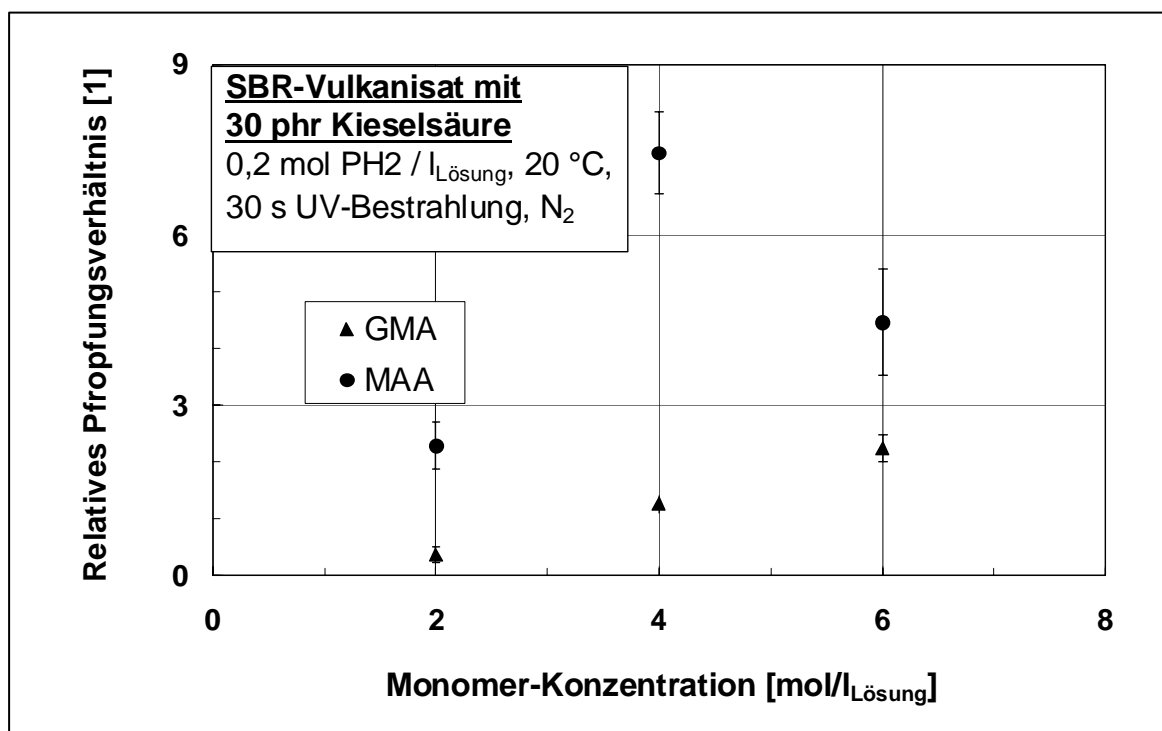


Abbildung 5.14: Relatives GMA-Pfropfungsverhältnis ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) bzw. relatives MAA-Pfropfungsverhältnis ($A_{1700\text{cm}^{-1}}/A_{700\text{cm}^{-1}}$) von SBR-Vulkanisaten mit 30 phr Kieselsäure in Abhängigkeit von der Monomer-Konzentration

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Pfropfungsergebnis wesentlich vom ausgewählten Photoinitiator / Monomer-System und vom eingesetzten Spülgas sowie von den eingestellten Parametern Bestrahlungszeit, Reaktionstemperatur und Monomer- und Photoinitiator-Konzentration abhängt.

Wie in den folgenden Kapiteln beschrieben, sind die für SBR-Kautschuke und SBR-Vulkanisate optimierten Reaktionsbedingungen direkt auf Altgummi-Filme und Altgummipartikel übertragbar.

5.3 Photochemisch initiierte Pfropfung von Altgummi-Filmen

Ausgehend von den optimierten Reaktionsbedingungen anhand von SBR-Kautschuken und SBR-Vulkanisaten wurden Pfropfungsuntersuchungen an Altgummipartikeln aus zerkleinerten Sommerreifenlaufflächenmischungen (SGTR) und an GTR-Altgummipartikeln durchgeführt. Die SGTR-Fraktion bietet für eine systematische Pfropfungsuntersuchung Vorteile aufgrund ihrer konstanten stofflichen Zusammensetzung. Zur einfacheren Handhabung der Oberflächenanalytik wurden die Altgummipulver vor der Pfropfung zunächst zu Altgummi-Filmen (SGTR- bzw. GTR-Film) verpresst.

In Abbildung 5.15 sind die jeweiligen Pfropfungsverhältnisse von GMA und MAA gepfropften SGTR-Filmen in Abhängigkeit von der Monomer-Konzentration bei konstanter Photoinitiator-Konzentration, Thermostat-Temperatur und konstanter Dauer der UV-Bestrahlung unter Stickstoff dargestellt. Abbildung 5.16 vergleicht das GMA- bzw. MAA-Pfropfungsverhältnis von GTR-Filmen bei unterschiedlichen Einweichzeiten.

Wie in Tabelle 4.2 gezeigt, setzen sich die Gummipulver SGTR und GTR aus den Kautschukkomponenten SBR, NR und BR zusammen. Außerdem enthält das GTR-Pulver noch in geringen Anteilen Butyl-Kautschuk und Halogen-Butyl-Kautschuk. Um das Gesamt-Pfropfungsverhältnis des jeweiligen Gummifilmes zu erfassen, wurde die (C-H)-Deformationsschwingung $\delta_{\text{sy}}(\text{CH})$ bei 1451 cm^{-1} als Referenzsignal für die SGTR- und GTR-Filme herangezogen [167]. Dieses Signal war bei allen o. g. Kautschukkomponenten vorhanden und war gut von anderen Signalen im FTIR-ATR-Spektrum separiert. Die Integrationslimits wurden mit 1500 bis 1400 cm^{-1} festgelegt. Eine separate Betrachtung einzelner Kautschukbestandteile war aufgrund der Überlagerung der einzelnen Signale im FTIR-Spektrum nicht möglich.

Betrachtet man die Pfropfungsergebnisse von SGTR-Filmen, so lässt sich für die MAA- und GMA-Pfropfung keine einheitliche Tendenz feststellen. Das relative GMA-Pfropfungsverhältnis steigt mit der Monomer-Konzentration in der Pfropfungslösung an. Bei der MAA-Pfropfung steigen die Werte nur bis $4 \text{ mol/l}_{\text{Lösung}}$ an, um danach wieder abzufallen.

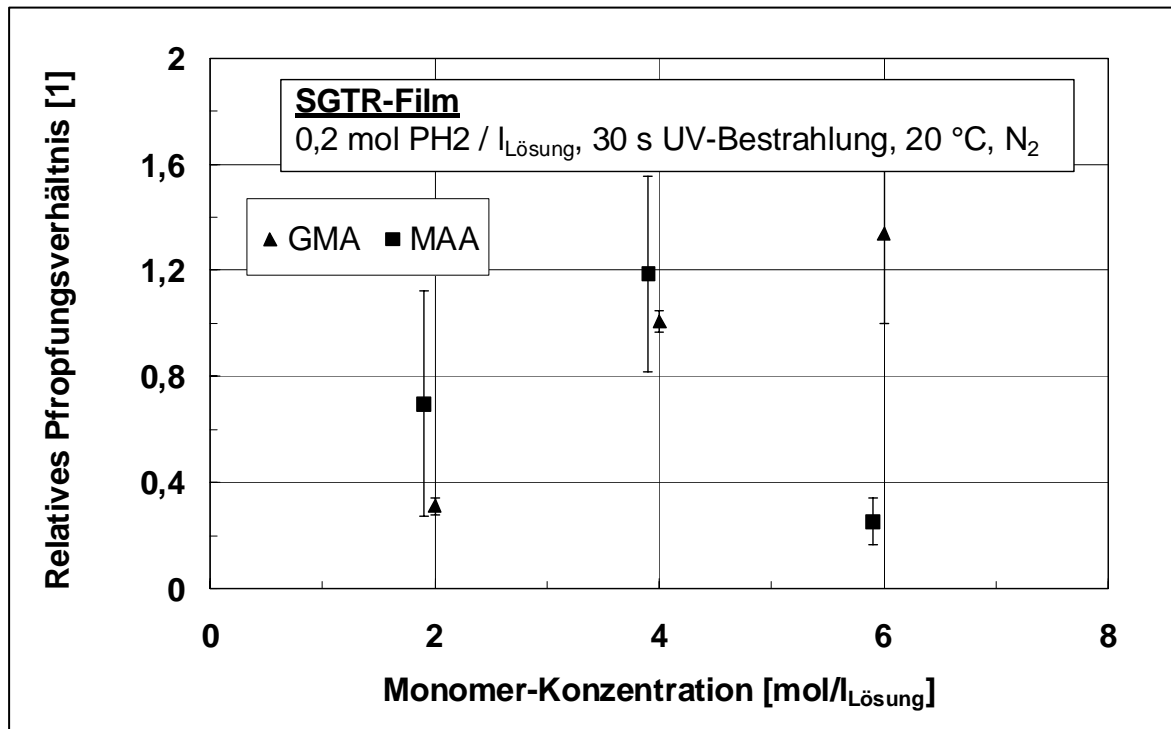


Abbildung 5.15: Relatives GMA-Pflöpfungsverhältnis ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{1451\text{cm}^{-1}}$) bzw. relatives MAA-Pflöpfungsverhältnis ($A_{1700\text{cm}^{-1}}/A_{1451\text{cm}^{-1}}$) von SGTR-Filmen in Abhängigkeit von der Monomer-Konzentration

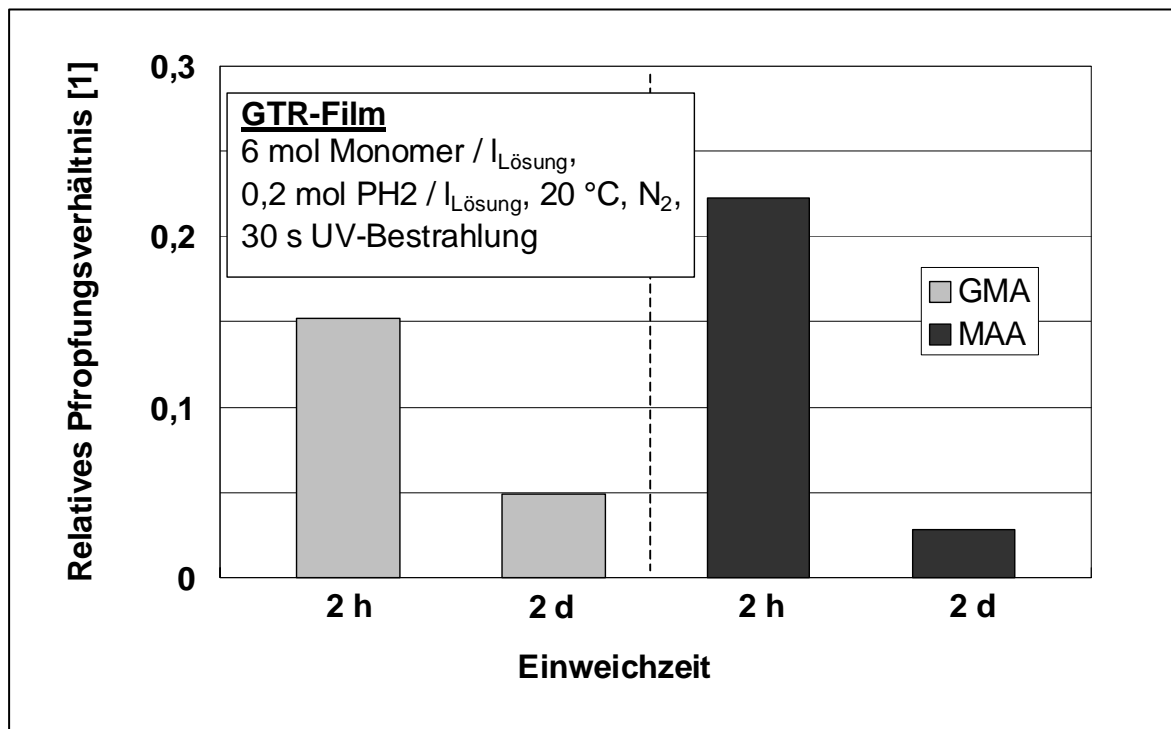


Abbildung 5.16: Relatives GMA-Pflöpfungsverhältnis ($A_{1735\text{cm}^{-1}}/A_{1451\text{cm}^{-1}}$) bzw. relatives MAA-Pflöpfungsverhältnis ($A_{1700\text{cm}^{-1}}/A_{1451\text{cm}^{-1}}$) von GTR-Filmen in Abhängigkeit von der Einweichzeit

Die Auswertung der FTIR-ATR-Spektren von gepfropften *GTR*-Filmen weist auf erhebliche Unterschiede im Pfropfungsverhalten gegenüber den *SGTR*-Filmen hin. Die ermittelten relativen Pfropfungsverhältnisse bei einer Monomer-Konzentration von 6 mol/l_{Lösung} sind sehr gering und liegen auf wesentlich niedrigerem Niveau im Vergleich zu *SGTR*-Filmen. Bei einer Monomer-Konzentration von 2 und 4 mol/l_{Lösung} konnte mit Hilfe der FTIR-ATR-Technik keine Pfropfung nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Einweichzeit der *GTR*-Filme zur weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen und zur Verbesserung der Pfropfungsergebnisse zeigte keinen Erfolg. Entgegen den Erwartungen führte die Erhöhung der Einweichzeiten zu einer Verschlechterung im *GMA* und *MAA* Pfropfungsverhalten von *GTR*-Filmen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass eine Modifizierung von Altgummi-Filmen durch photochemisch initiierte Pfropfung von Monomeren generell möglich ist. Der Erfolg der Pfropfung wird dabei entscheidend von den eingesetzten Füllstoffen und deren Anteil im Altgummi-Film bzw. in den Altgummipartikeln beeinflusst.

Wie im späteren Kapitel 5.4.2 beschrieben, können die für Altgummi-Filme optimierten Reaktionsbedingungen direkt auf Altgummi-Partikel übertragen werden.

5.4 Kalibrierung der FTIR Ergebnisse

Wie bereits erwähnt, wurden die in den Kapiteln 5.2 und 5.3 dargestellten Pfröpfungsergebnisse mit Hilfe der FTIR-ATR-Spektroskopie ermittelt. Diese Methode wurde deshalb zur routinemäßigen Pfröfungsgradbestimmung angewendet, da sie im Vergleich zu anderen Oberflächenanalytikmethoden einfach zu handhaben und wenig zeitaufwendig ist.

Jedoch hat diese Methode den wesentlichen Nachteil, dass sie nur eine quantitative Relativmethode darstellt. D. h. man erhält im Ergebnis nur einen relativen Pfröfungsgrad bzw. ein relatives Pfröfungsverhältnis. Zur Ermittlung des absoluten Pfröfungsgrades des eingesetzten Monomers an der Kautschuk- bzw. Gummipartikeloberfläche müssen die FTIR-Ergebnisse daher noch kalibriert werden. Prinzipiell eignen sich in diesem Zusammenhang alle Absolutbestimmungsmethoden. Besonders geeignet ist für diesen Anwendungsbereich die Photoelektronenspektroskopie (XPS), da sie ebenso wie die FTIR-ATR-Technik eine Oberflächenanalytikmethode darstellt.

Aus diesen Gründen wurden ausgewählte gepfröpfte SBR-Kautschuke, Altgummi-Filme und Altgummipartikel mit charakteristischen relativen Pfröfungsverhältnissen mit Hilfe der XPS-Analyse untersucht. Für die Pfröfungsgradbestimmung von SBR-Kautschuken kam außerdem auch die CHN-Elementaranalyse zur Anwendung. Ziel der Untersuchungen war es, den absoluten Monomer-Pfröfungsgrad der Kautschuk- und Altgummi-Proben zu ermitteln.

5.4.1 Quantifizierung der gepfröpfen Monomer-Menge bei SBR-Kautschuken

Der Pfröfungsgrad von reinen SBR-Kautschuken kann sehr einfach mit Hilfe der CHN-Elementaranalyse ermittelt werden, unter der Annahme, dass alle SBR-Kautschukproben keinen Stickstoff und die unfunktionalisierten Proben darüber hinaus keinen Sauerstoff enthalten. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden auch unbehandelte SBR-Kautschukproben als Referenzproben mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass nur die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff nachgewiesen werden können, wobei die Summe der Gewichtsanteile 100 % ergibt. Damit kann die Annahme der Sauerstofffreiheit der unfunktionalisierten SBR-Kautschuke als bestätigt gelten.

Der Sauerstoff-Anteil der funktionalisierten SBR-Kautschukproben lässt sich berechnen nach:

$$\text{Sauerstoff-Anteil } x_{\text{O}} = 100 - (x_{\text{C}} + x_{\text{H}}) \quad [\%] \quad (5.1)$$

wobei x_{C} den Kohlenstoff-Anteil und x_{H} den Wasserstoffanteil der Probe in % darstellen. Der Sauerstoff-Anteil x_{O} , welcher anhand der Elementar-Analyse ermittelt wurde, entspricht dem Sauerstoff-Anteil im Monomer, da die Referenzproben keinen Sauerstoff enthalten.

Der Gesamtanteil des aufgepfropften GMA und damit der GMA-Pfropfungsgrad kann wie folgt berechnet werden (mit $M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$ und $M_{\text{GMA}} = 142,15 \text{ g/mol}$):

$$\text{Sauerstoff-Anteil im GMA } y_{\text{O,GMA}} = \frac{3 \cdot M_{\text{O}}}{M_{\text{GMA}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5.2)$$

$$\text{(C, H)-Anteil im GMA } y_{\text{R,GMA}} = 100 - y_{\text{O,GMA}} \quad [\%] \quad (5.3)$$

$$\text{(C, H)-Anteil der Probe } x_{\text{R}} = \frac{x_{\text{O}} \cdot y_{\text{R,GMA}}}{y_{\text{O,GMA}}} \quad [\%] \quad (5.4)$$

$$\text{Gesamtanteil gepfropftes GMA } x_{\text{GMA}} = x_{\text{O}} + x_{\text{R}} \quad [\%] \quad (5.5)$$

Die Ermittlung des MAA-Pfropfungsgrades erfolgt analog den vorgenannten Berechnungen für GMA.

Abbildung 5.17 zeigt exemplarisch einen Vergleich der ermittelten GMA- und MAA-Pfropfungsgrade von SBR bei identischen Pfropfungsbedingungen. Deutlich erkennbar ist, dass die gefundenen MAA-Pfropfungsgrade wesentlich höhere Werte anzeigen gegenüber den gepfropften GMA-Anteilen.

In Abbildung 5.18 sind exemplarisch die Ergebnisse der Kalibrierung der FTIR-ATR-Daten für GMA-g-SBR dargestellt.

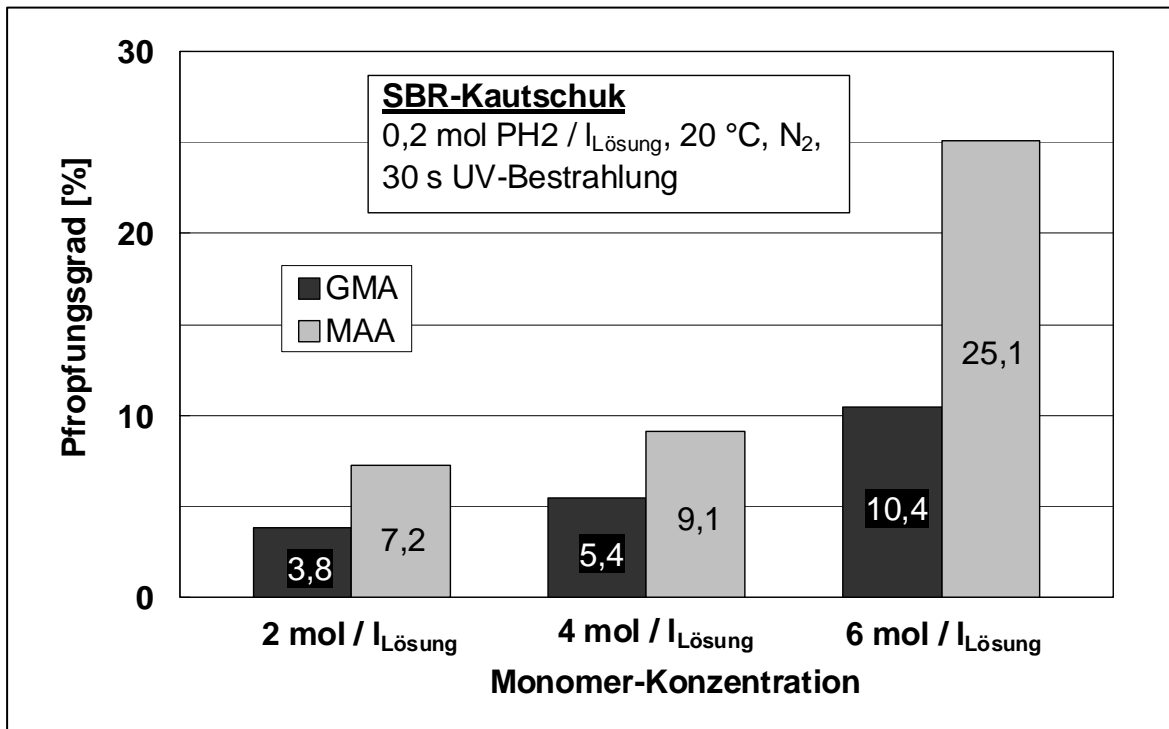


Abbildung 5.17: GMA- und MAA-Pfropfungsgrad von SBR-Kautschuk in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

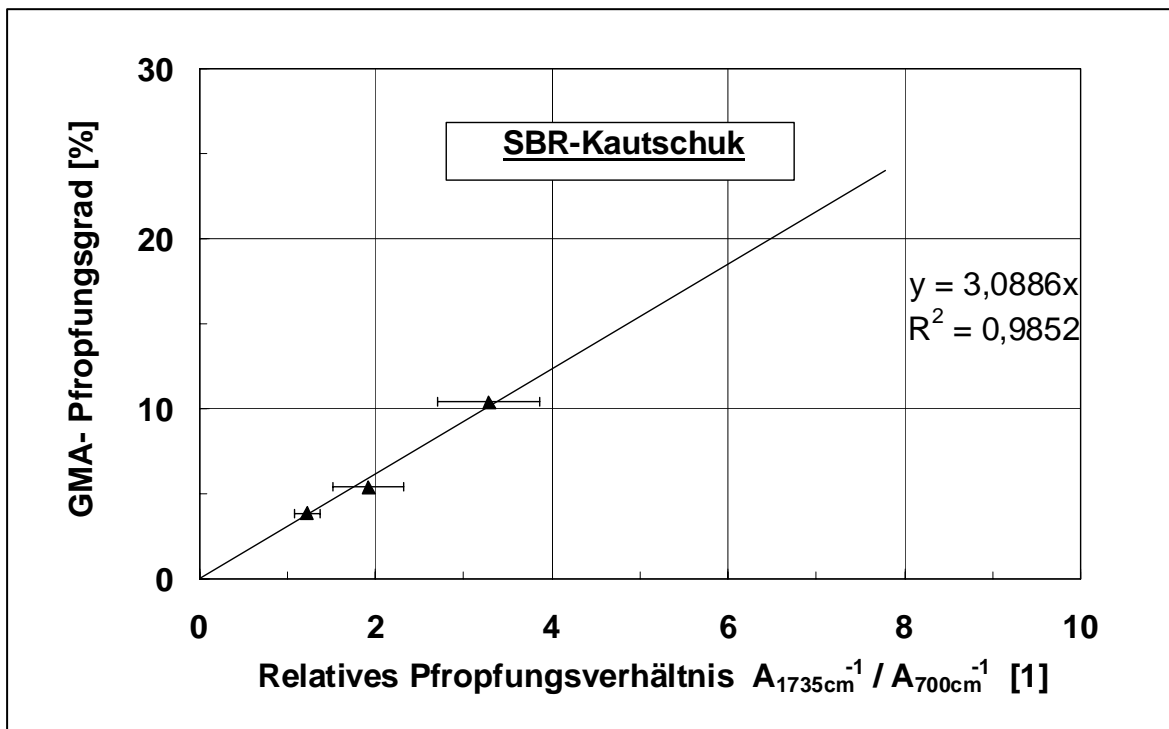


Abbildung 5.18: Kalibrierung der FTIR-Pfropfungsgradbestimmung mittels CHN-Elementaranalyse für GMA-g-SBR

Für die Quantifizierung der gepfropften Monomer-Mengen wurden die anhand der Elementaranalyse ermittelten Pfropfungsgrade mit den relativen Pfropfungsverhältnissen aus der FTIR-ATR-Bestimmung korreliert. Auf diesem Wege ist es möglich, ohne externen Standard zu arbeiten. Das funktionalisierte Kautschukmaterial dient selbst als Standard. Mittels linearer Regression lassen sich die Kalibrierfunktionen für den GMA- und MAA-Pfropfungsgrad von SBR-Kautschuken ermitteln:

$$\text{GMA-Pfropfungsgrad} \quad x_{\text{GMA}} = 3,0886 \cdot \frac{A_{1735\text{cm}^{-1}}}{A_{700\text{cm}^{-1}}} \quad (R^2 = 0,9852) \quad (5.6)$$

$$\text{MAA-Pfropfungsgrad} \quad x_{\text{MAA}} = 3,1037 \cdot \frac{A_{1700\text{cm}^{-1}}}{A_{700\text{cm}^{-1}}} \quad (R^2 = 0,7622) \quad (5.7)$$

Es zeigt sich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den relativen Pfropfungsverhältnissen und den auf der Basis der Elementaranalyse ermittelten absoluten Pfropfungsgraden besteht. Die Übereinstimmung der Pfropfungsgrade mit den berechneten Kalibrierfunktionen ist für die GMA-Pfropfungen gut. Im Falle des Monomers MAA ist die Anpassung geringer.

Ausgewählte funktionalisierte SBR-Kautschuke wurden auch mit Hilfe der XPS-Analyse untersucht. Abbildung 5.19 zeigt beispielhaft das Übersichtsspektrum von MAA-g-SBR.

Aus den Peakflächen in den Übersichtsspektren wurden unter Berücksichtigung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren (RSF), welche experimentell für das verwendete Spektrometer KRATOS AXIS ULTRA bestimmt worden, und der energieabhängigen Spektrometer-Transmissionsfunktion (T-Funktion, Glg. 5.8) die normierten Peakflächen berechnet, aus denen die Elementarverhältnisse bestimmt werden können [174]:

$$\text{Normierte Peakfläche} = \frac{\text{Peakfläche}}{\text{RSF} \cdot \text{T-Funktion}} \quad [\text{Anzahl pro Sekunde}] \quad (5.8)$$

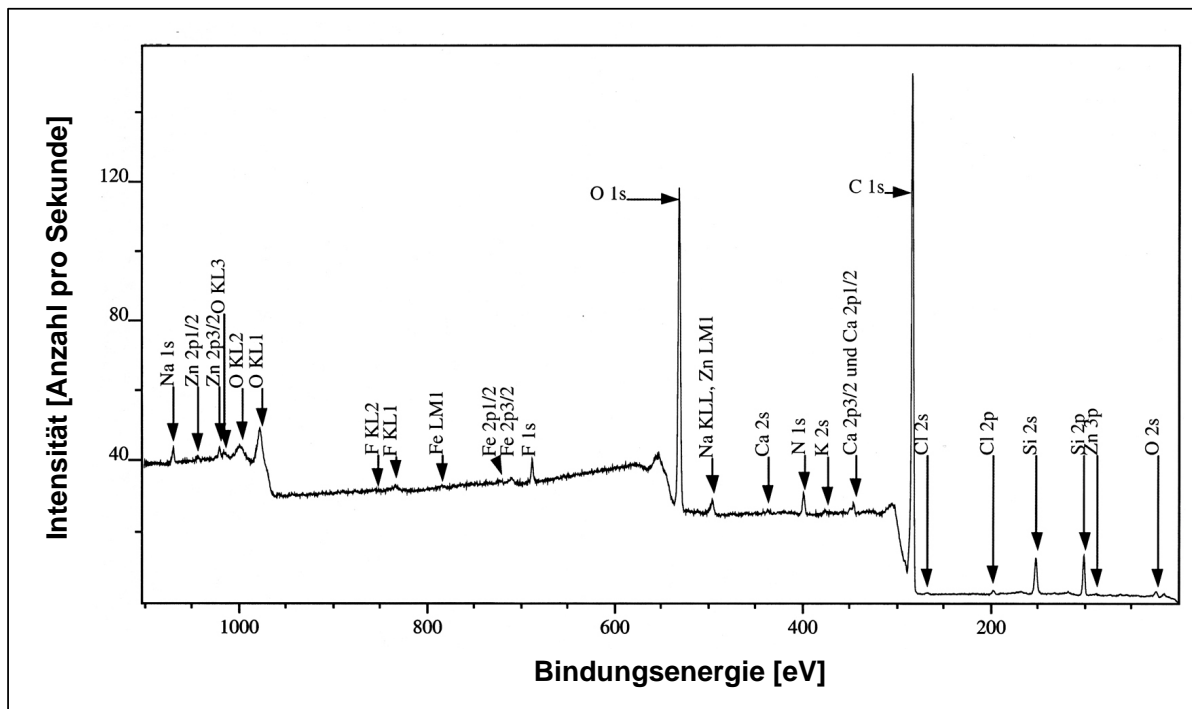


Abbildung 5.19: Übersichtsspektrum von MAA-g-SBR

Für den untersuchten Fall der GMA- und MAA-Pfropfung sind für die Auswertung besonders die O/C-Verhältnisse von Interesse. Da auch die unfunktionalierte Probe (Referenzprobe) aufgrund des anorganisch gebundenen Sauerstoffes ein O/C-Verhältnis ($\{O/C\}_R$) anzeigt, ist eine zusätzliche Korrektur der O/C-Werte der funktionalisierten Proben ($\{O/C\}_F$) erforderlich:

$$O/C = \{O/C\}_F - \{O/C\}_R \quad [1] \quad (5.9)$$

Die Menge des gepfropften GMA wurde in diesem Fall anhand des Verhältnisses aus gemessenen Sauerstoff-Gehalt und dem berechneten Sauerstoffgehalt des reinen GMA berechnet [132, 139]:

$$\text{Menge des gepfropften GMA} = \frac{\frac{O}{O+C}}{3+7} \quad [1] \quad (5.10)$$

$$\text{GMA-Pfropfungsgrad} = \frac{10 \cdot O/C}{3+3 \cdot O/C} \times 100 \quad [\%] \quad (5.11)$$

Für den MAA-Pfropfungsgrad ergibt sich entsprechend:

$$\text{MAA-Pfropfungsgrad} = \frac{6 \cdot \text{O/C}}{2 + 2 \cdot \text{O/C}} \times 100 \quad [\%] \quad (5.12)$$

Tabelle 5.2 zeigt eine Gegenüberstellung der anhand von Elementar- und XPS-Analyse ermittelten Pfropfungsgrade.

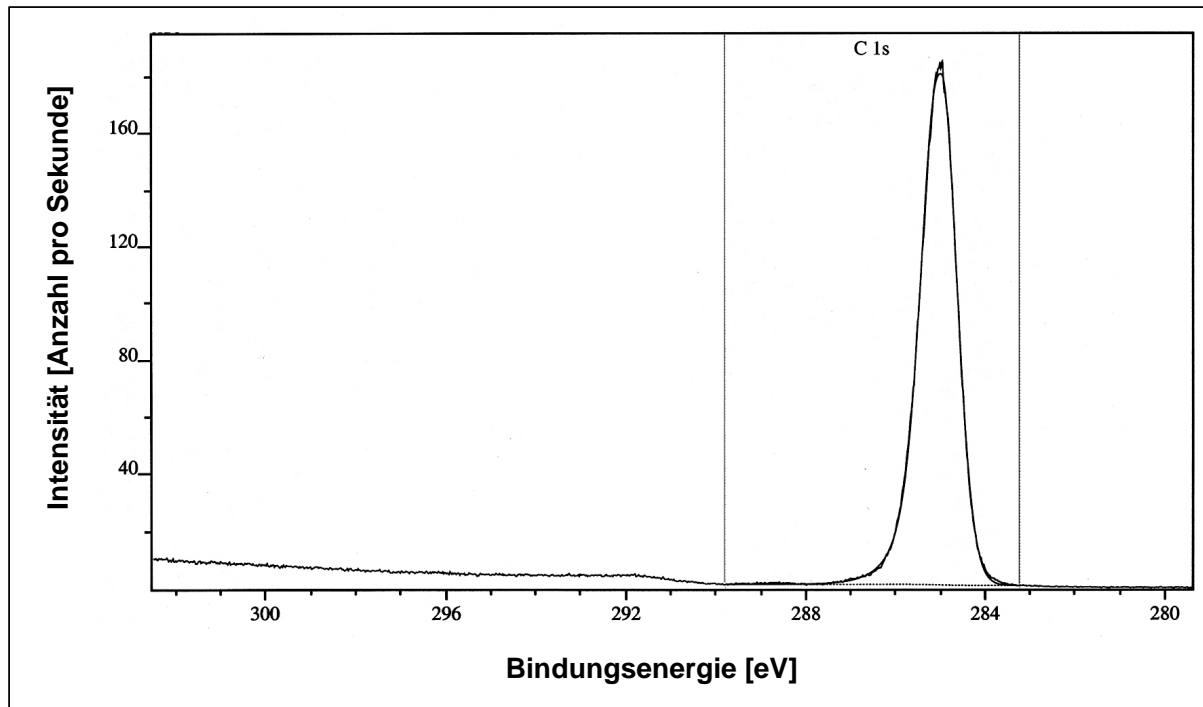
Tabelle 5.2 Gegenüberstellung der anhand von Elementar- und XPS-Analyse ermittelten Pfropfungsgrade für GMA-g-SBR und MAA-g-SBR

Bezeichnung	Pfropfungsbedingungen	Elementaranalyse: Pfropfungsgrad [%]	XPS-Analyse: O/C [1]	XPS-Analyse: Pfropfungsgrad [%]
GMA-g-SBR	4 mol Monomer / I _{Lösung} , 0,2 mol PH ₂ / I _{Lösung} , 20 °C, N ₂ , 30 s UV-Bestrahlung	5,4	0,11	33,6
MAA-g-SBR		9,1	0,14	36,8

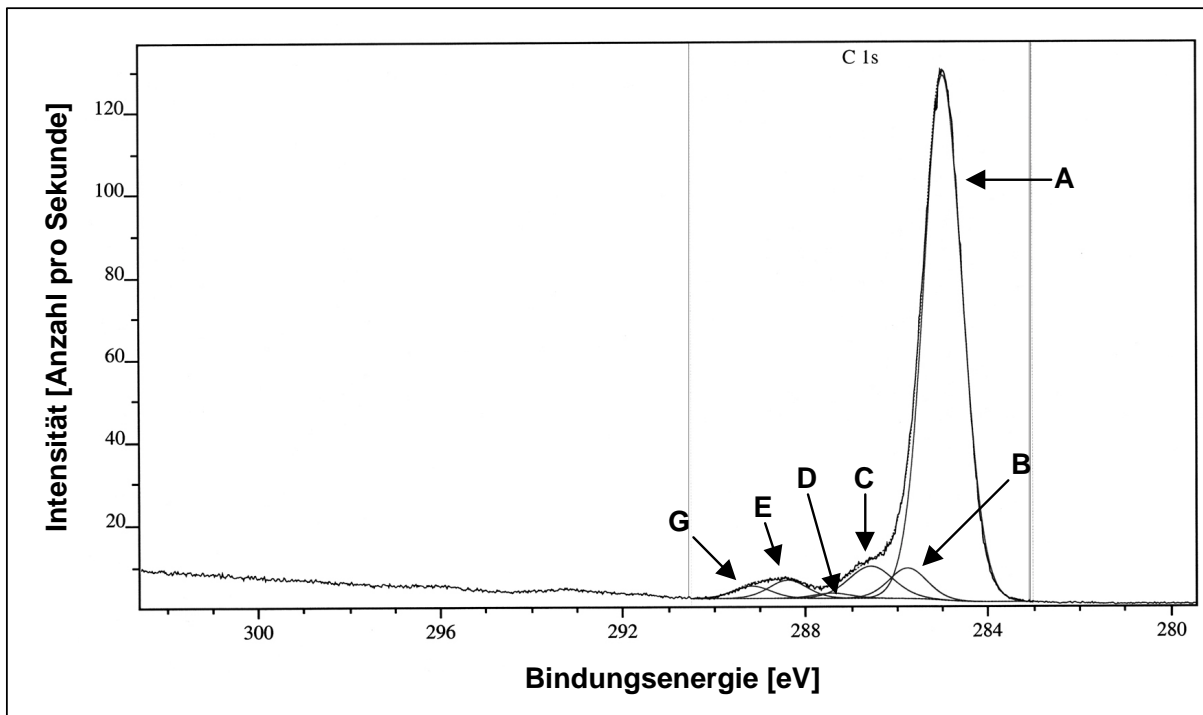
Die Resultate der beiden unterschiedlichen Kalibrierungskonzepte werden in Kapitel 5.6 diskutiert.

Der Nachweis der Pfropfung kann auch anhand der C 1s Spektren von unbehandelten und gepfropften SBR-Kautschuken geführt werden. Zu diesem Zweck werden die C 1s Spektren in bestimmte Komponentenpeaks zerlegt. Anhand der chemischen Verschiebung der Signale können mit Hilfe von Literaturdaten [175] verschiedene Bindungszustände des Kohlenstoffs separiert werden [174].

In den Abbildungen 5.20a) und 5.20b) sind beispielhaft das C 1s-Spektrum der unbehandelten SBR-Kautschukprobe (Referenzprobe) und von MAA-g-SBR dargestellt.



a) SBR unbehandelt (Referenz)



b) MAA-g-SBR

Abbildung 5.20: C 1s-Spektren von SBR-Kautschuken

Das C 1s Spektrum von der Referenzprobe (Abbildung 5.20a)) zeigt nur die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen (C_xH_y) an [188]. Organisch gebundener Sauerstoff konnte nicht nachgewiesen werden [174].

Das C 1s-Spektrum von MAA-g-SBR (Abbildung 5.20b)) ist komplexer als von der Referenzprobe. Es kann in sechs verschiedene Komponentenpeaks (A, B, C, D, E, G) zerlegt werden. Neben der Hauptkomponente A, welche die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen (C_xH_y) kennzeichnet, gibt es auch Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen. So repräsentiert der Komponentenpeak E die Anwesenheit von Estern ($-C-O-C(O)-C-$) und Komponentenpeak D kann Ketogruppen ($C=O$) zugeordnet werden. Der Peak C zeigt das Vorhandensein von Alkoholen ($-C-OH$) und Ethern ($-C-O-C-$), wozu hier auch die Etherbindungen der Ester ($-C-O-C(O)-C-$) zählen. Komponentenpeak B repräsentiert die β -ständigen Kohlenstoffatome der Estergruppe ($-C-O-C(O)-C-$) und der Carboxylgruppen ($-C-COOH$). Der Komponentenpeak G könnte Carbonsäuren ($-C-COOH$) zugeordnet werden [174].

5.4.2 Quantifizierung der gefropften Monomer-Menge bei Altgummi-Filmen und Altgummipartikeln

In Abbildung 5.21 ist das XPS-Übersichtsspektrum des unbehandelten SGTR-Filmes (Referenzprobe) dargestellt. Es besteht aus einer breiten Variation von Signalen, was auf eine Vielzahl von Elementen in den Oberflächenregionen und zum Teil auf vielfältige mögliche chemische Bindungen zum Kohlenstoff hinweist. So können in den Oberflächenregionen von ungefropften SGTR-Filmen neben den Hauptelementen Kohlenstoff und Sauerstoff auch die Elemente Stickstoff, Fluor, Natrium, Silizium, Schwefel, Chlor, Calcium und Zink nachgewiesen werden [176].

Betrachtet man die O/C-Verhältnisse von gefropften Proben und der ungefropften Probe (Referenzprobe), so wird deutlich, dass ebenfalls in diesem Fall die Referenzprobe ein O/C-Verhältnis aufweist. Es kann angenommen werden, dass Si als SiO_2 , Al als Al_2O_3 und Zn als ZnO vorliegt [176].

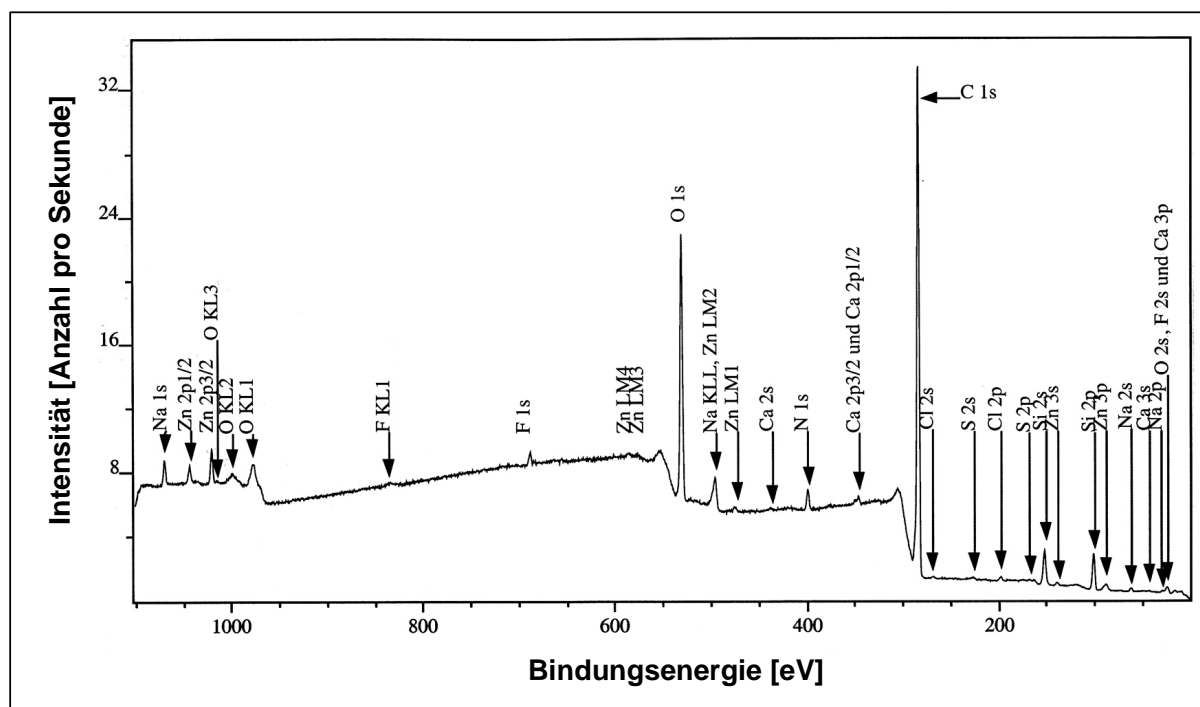


Abbildung 5.21: Übersichtsspektrum eines unbehandelten SGTR-Filmes

Für die Ermittlung des gepfropften Anteils an der SGTR-Filmoberfläche, d. h. für eine Separation des gebundenen Sauerstoffanteils am Kohlenstoff (organisch gebundener Sauerstoff), ist folglich wieder eine Korrektur des O/C-Verhältnisses nach Gleichung 5.9 erforderlich. Die Berechnung der absoluten Pfropfungsgrade aus den korrigierten O/C-Verhältnissen erfolgte in Analogie zu den untersuchten Modell-Systemen in Kapitel 5.4.1. In Tabelle 5.3 sind die ermittelten Werte für die gepfropften Monomer-Mengen der untersuchten SGTR-Filme aufgelistet:

Tabelle 5.3: GMA- und MAA-Pfropfungsgrade der untersuchten SGTR-Filme ermittelt mittels XPS-Analyse bei verschiedenen Monomer-Konzentrationen

Probennummer	Monomer	Monomer-Konzentration [mol/l _{Lösung}]	XPS O/C-Verhältnis [1]	Pfropfungsgrad [%]
1	GMA	2	0,0085	2,81
2	GMA	4	0,0204	6,66
3	GMA	6	0,1447	42,14
4	MAA	2	0,0467	13,38
5	MAA	4	0,0677	19,02
6	MAA	6	0,0371	10,73

Die absoluten Pfropfungsgrade der SGTR-Filme zeigen die gleiche Tendenz im Pfropfungsverhalten auf, welche auch bereits anhand von FTIR-ATR Analysen ermittelt worden. Der höchste Pfropfungsgrad von 42 % wurde für GMA bei einer Konzentration von 6 mol/l_{Lösung} ermittelt, während für die MAA-Pfropfung ein Optimum bei 4 mol/l_{Lösung} erreicht wird.

Für eine Kalibrierung des FTIR-ATR spektroskopisch ermittelten GMA- und MAA-Pfropfungsgrades von SGTR-Filmen werden wieder die absoluten Pfropfungsgrade den entsprechenden relativen Pfropfungsverhältnissen aus der FTIR-ATR-Bestimmung zugeordnet. Bei dieser Vorgehensweise wurde das vorab mittels FTIR-ATR-Analyse vermessene Probenmaterial direkt anschließend mit Hilfe der XPS-Methode untersucht und als Standard eingesetzt. Die Kalibrierung der FTIR-Ergebnisse ist in Abbildung 5.22 dargestellt.

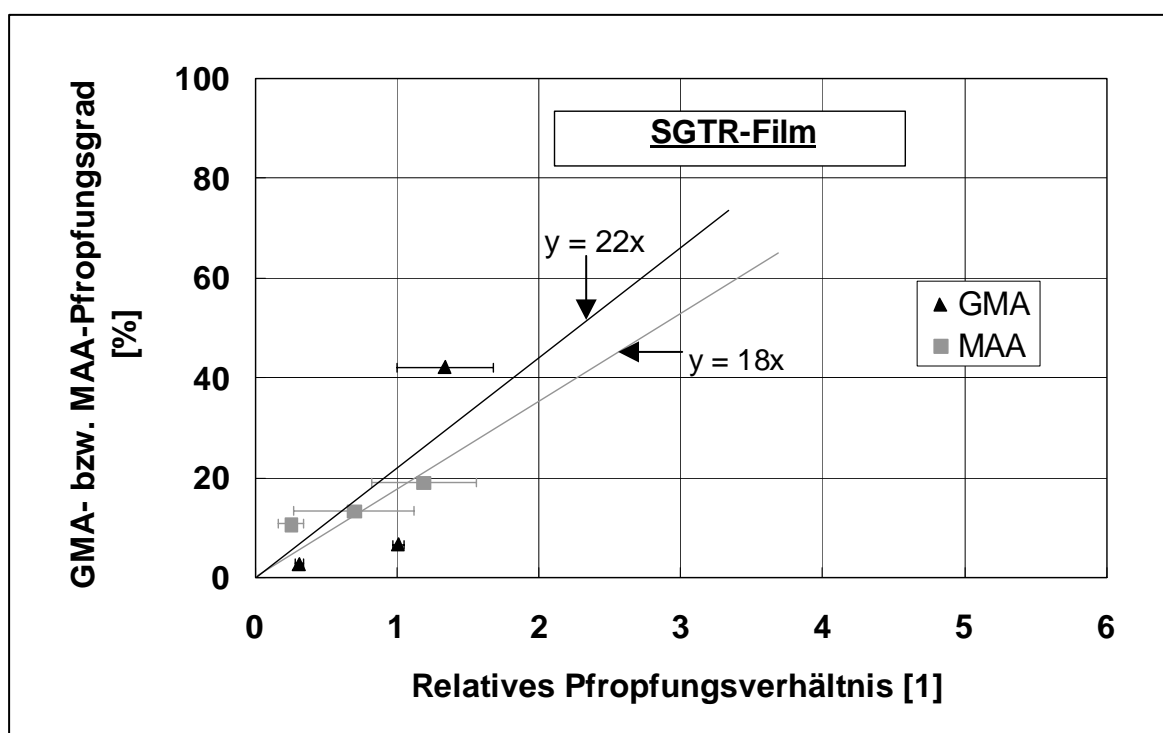


Abbildung 5.22: Kalibrierung der FTIR-Pfropfungsgradbestimmung mittels XPS für SGTR-Filme

Auf der Basis der linearen Regression wird folgender Zusammenhang für das relative Pfropfungsverhältnis aus der FTIR-ATR-Analyse und dem absoluten GMA- (Glg.5.13) bzw. MAA-Pfropfungsgrad (Glg. 5.14) von SGTR-Filmen erhalten:

$$\text{GMA-Pfropfungsgrad} \quad x_{\text{GMA}} = 22 \cdot \frac{A_{1735\text{cm}^{-1}}}{A_{1451\text{cm}^{-1}}} \quad [\%] \quad (5.13)$$

$$\text{MAA-Pfropfungsgrad} \quad x_{\text{MAA}} = 18 \cdot \frac{A_{1700\text{cm}^{-1}}}{A_{1451\text{cm}^{-1}}} \quad [\%] \quad (5.14)$$

Im Gegensatz zu den untersuchten SBR-Kautschuken können die Kalibrierfunktionen aufgrund der verhältnismäßig hohen Abweichung vom linearen Verlauf jedoch nur als grobe Näherung für eine Standardisierung der FTIR-ATR-Ergebnisse angesehen werden. An dieser Stelle wären weitere XPS-Untersuchungen sinnvoll.

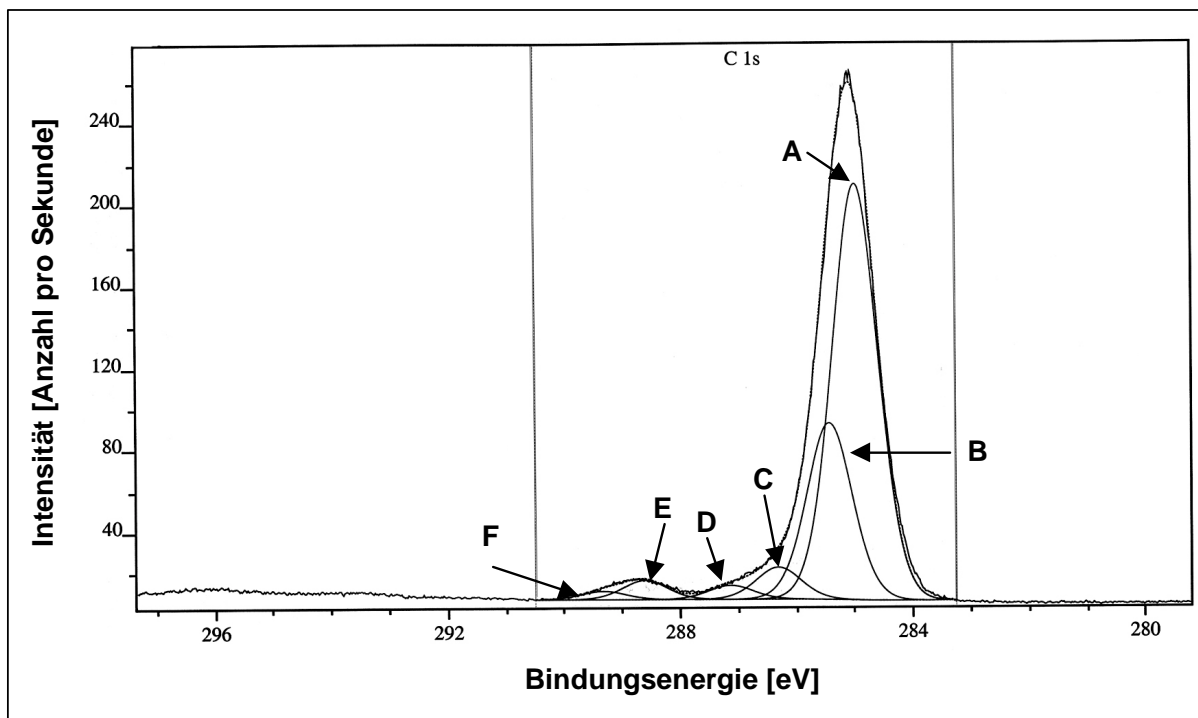
Aus dem Vergleich der C 1s Spektren von ungepfropften SGTR-Filmen mit GMA- und MAA-gepfropften SGTR-Filmen (Abbildungen 5.23a), 5.23b), 5.23c)) lassen sich ebenfalls Belege für das Entstehen von GMA- bzw. MAA-gepfropften SGTR-Filmen finden.

Die C 1s Spektren können wieder in jeweils sechs Komponentenpeaks (A, B, C, D, E, F) zerlegt werden. Die Komponentenpeaks wurden entsprechend der gefundenen Bindungsenergie anhand von Literaturdaten [175] folgenden Struktureinheiten zugeordnet (Tabelle 5.4) [176]:

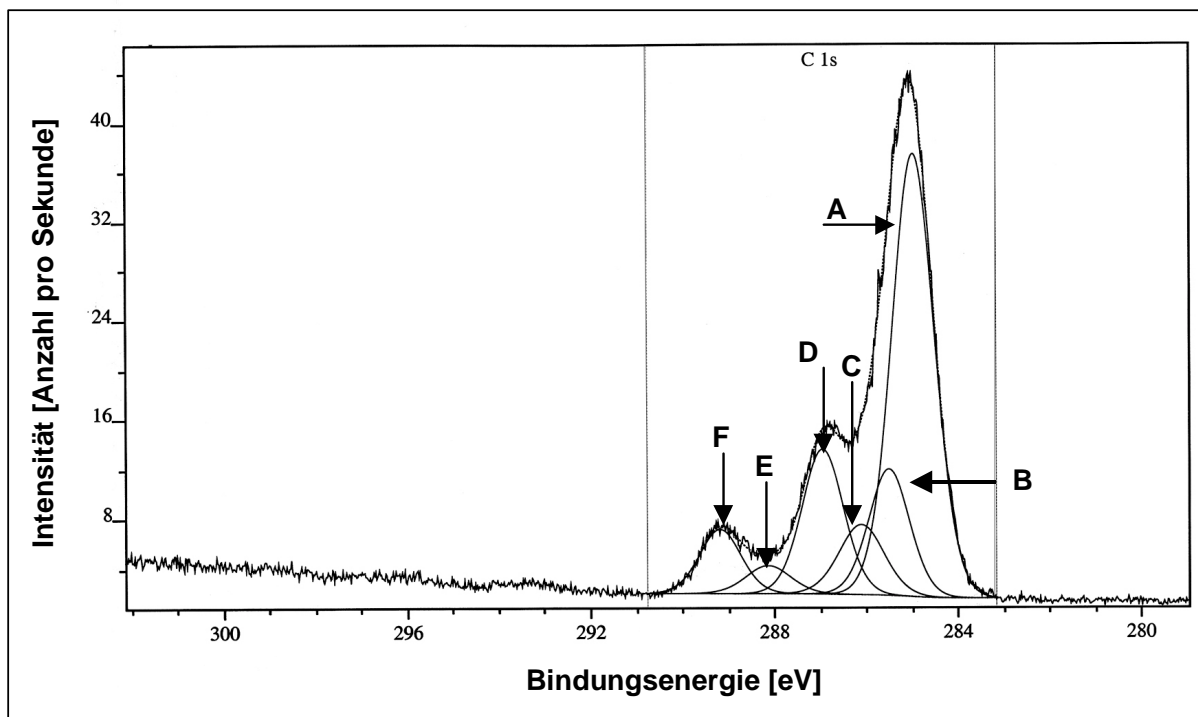
Tabelle 5.4: Zuordnung der Komponentenpeaks in den C 1s Spektren zu den Struktureinheiten entsprechend [188, 190]

A	B	C	D	E	F
$\underline{\text{C}}_x\text{H}_y^{\text{a)}$	$-\underline{\text{C}}-\text{NH}_x$ $-\underline{\text{C}}-\text{S}$ $-\underline{\text{C}}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	$-\underline{\text{C}}-\text{OH}$ $-\underline{\text{C}}-\text{O}-\underline{\text{C}}-$	$-\underline{\text{C}}=\text{O}$ (Ketogruppen)	$-\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{O})-\text{OR}$ (Ester) $-\text{C}-\underline{\text{C}}(\text{O})-\text{OH}$ (Carbonsäuren)	

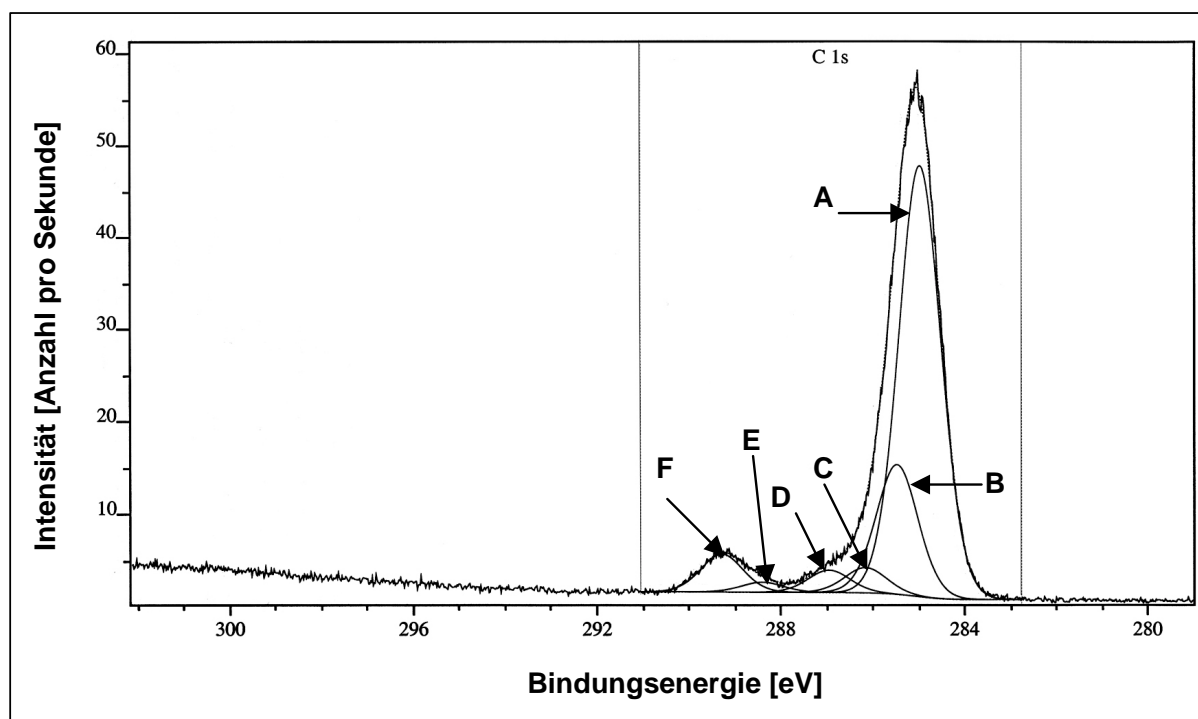
^{a)} Mögliche konjugierte C=C-Bindungen fallen hier mit dem Komponentenpeak A zusammen.



a) Unbehandelter SGTR-Film (Referenz)



b) GMA gepfropfter SGTR-Film



c) MAA gefropter SGTR-Film

Abbildung 5.23: C 1s-Spektren von SGTR-Filmen

Deutlich erkennbar ist, dass bei den gefropten Proben in Abbildung 5.23b) und 5.23c) die Anteile der Komponentenpeaks E und F, welche auf das Vorhandensein von Estern und Carbonsäuren hinweisen, im Verhältnis zum Komponentenpeak A (Kohlenwasserstoffe) gegenüber den entsprechenden Werten der Referenzprobe in Abbildung 5.23a) deutlich erhöht sind. Die Komplexität der aufgelösten Spektren und das Vorhandensein von Heteroelementen wie Zink und Silizium einschließlich deren vielfältigen Bindungsmöglichkeiten erlauben andererseits keine quantitative Auswertung der C 1s Spektren und somit keine sichere Interpretation der Bindungsverhältnisse [176].

In Tabelle 5.5 sind die ermittelten O/C-Verhältnisse und die daraus berechneten absoluten Pfropfungsgrade der untersuchten SGTR-Partikel dargestellt. Die Gummipartikel konnten für die Untersuchungen auf einem Klebestreifen vereinzelt fixiert werden. Eine Untersuchung der SGTR-Partikel mit Hilfe der vertikalen FTIR-ATR-Spektroskopie konnte nicht durchgeführt werden. Eine Vermessung der in Kaliumbromid eingebetteten Gummipartikel (KBR-Presslinge) unter Anwendung der

FTIR-Technik im *Transmissions*-Modus zeigte ebenfalls wegen der hohen Ruß-Absorption keine Messergebnisse.

Tabelle 5.5: GMA- und MAA-Pfropfungsgrad von SGTR-Partikeln ermittelt mittels XPS-Analyse

Bezeichnung	Pfropfungsbedingungen	XPS O/C [1]	Pfropfungsgrad [%]
GMA-g-SGTR	6 mol GMA / l _{Lösung} , 0,2 mol PH2 / l _{Lösung} , 20 °C, N ₂ , 30 s UV-Bestrahlung	0,0276	8,95
MAA-g-SGTR	6 mol MAA / l _{Lösung} , 0,2 mol PH2 / l _{Lösung} , 20 °C, N ₂ , 30 s UV-Bestrahlung	0,0103	3,06

Die Berechnung der gepfropften Monomer-Mengen aus den XPS-Übersichtsspektren erfolgte entsprechend den vorgenannten Berechnungen für Altgummi-Filme. Es bestätigt sich der bereits an SGTR-Filmen gefundene Trend, dass das Monomer MAA bei der gewählten Monomer-Konzentration von 6 mol/l_{Lösung} wesentlich geringer als GMA auf SGTR-Partikel gepfropft werden kann.

Die Pfropfungsergebnisse der untersuchten SBR-Kautschuke, Altgummi-Filme und Altgummipartikel einschließlich deren Kalibrierung werden in Kapitel 5.6 interpretiert.

5.5 Weitere Eigenschaften der modifizierten Altgummi-Filme und Altgummipartikel

Betrachtet man den Gelgehalt der aufgereinigten Altgummipartikel (Abbildung 5.24), so lässt sich zum Pflopfungsgrad keine eindeutige Tendenz erkennen. Den höchsten Gelgehalt von ca. 98,1 % findet man für GMA-g-SGTR. Entgegen der Annahme, dass höhere Gelgehalte, d. h. stärkere Vernetzungen, bei niedrigeren Pflopfungsgraden gefunden werden, werden bei der MAA-g-SGTR-Probe geringere Werte ermittelt.

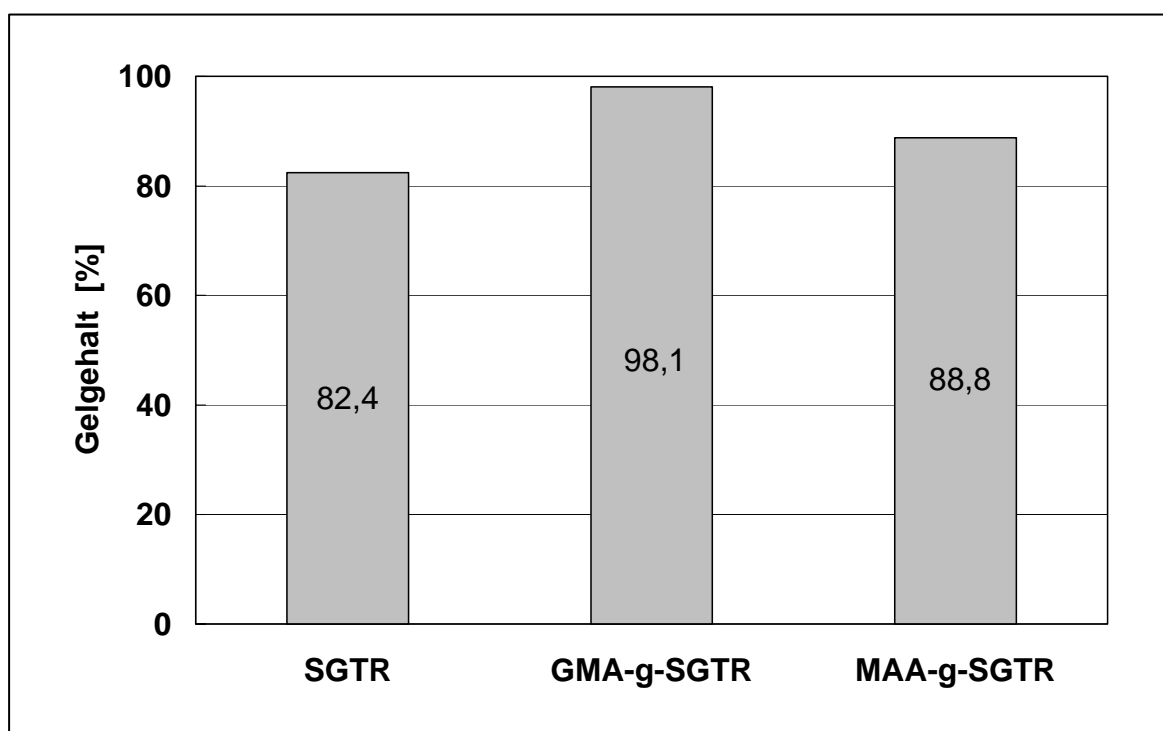


Abbildung 5.24: Gelgehalt von unbehandelten (SGTR) und gepflopferten SGTR-Partikeln (GMA-g-SGTR, MAA-g-SGTR)

Die Bestimmungen zum Gelgehalt der GMA modifizierten Proben sind fehlerbehaftet, da das verwendete Lösungsmittel Aceton bereits zur Homopolymer- und Restmonomer-Abtrennung zum Einsatz kam. Neben den Prozessnebenprodukten wurden auf diesem Wege auch die Aceton-löslichen Bestandteile des Gummipulvers abgetrennt und konnten mit der anschließend stattfindenden Gelgehaltsbestimmung nicht mehr erfasst werden. Aus diesen Gründen kann die Bestimmung des Gelgehaltes nach dieser Methode für GMA-g-SGTR nicht angewandt werden. Anhand den Ergebnissen für die MAA-gepflopferten Proben kann jedoch festgehalten werden,

dass der Gelgehalt mit der Pfropfung zunimmt und folglich von der Art des Gummipulvers beeinflusst wird. Der Gelgehalt von GMA-g-SGTR liegt voraussichtlich in Analogie zu MAA-g-SGTR zwischen 82 und 89 %.

Anhand der DMTA-Messungen von gepfropften SGTR-Platten konnten keine Unterschiede im viskoelastischen Verhalten festgestellt werden. Der Glasübergangsbereich sowie das Dämpfungsmaximum lagen auf vergleichbarem Niveau. Untersuchungen an GTR-Platten bestätigten dieses Ergebnis.

Bei den Kontaktwinkelmessungen können Streuungen in den Ergebnissen auf unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten der Altgummi-Filme zurückgeführt werden. Die Versuche zeigten, dass für die gepfropften Proben prinzipiell niedrigere Kontaktwinkel gemessen wurden als für die unbehandelten Proben. Diese Tatsache weist auf eine Erhöhung der Benetzbarkeit von Wasser durch das Einbringen polarer Gruppen hin. Bei den MAA-gepfropften Proben sind die Unterschiede im Benetzungsverhalten stärker ausgeprägt (Abbildung 5.25).

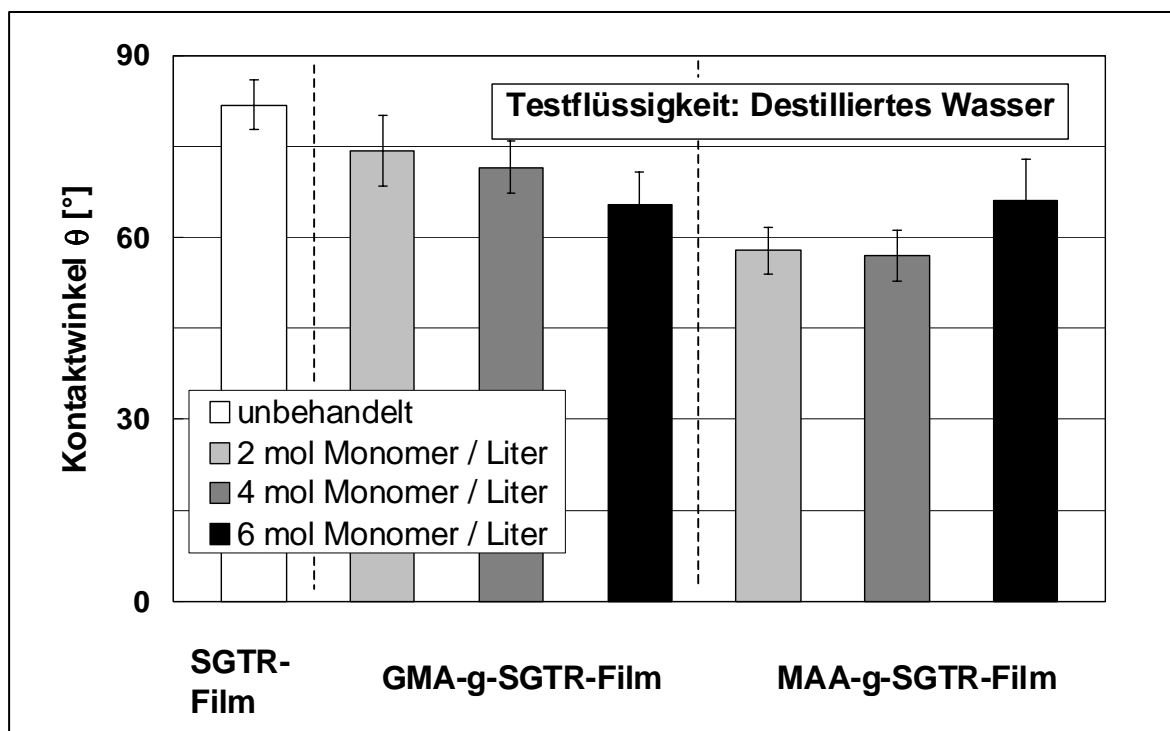


Abbildung 5.25: Kontaktwinkel gegen Wasser von unbehandelten und gepfropften SGTR-Filmen in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

Mit steigender GMA-Konzentration in der Pflöpfungslösung ist eine deutliche Abnahme der Kontaktwinkel erkennbar. Dagegen werden bei MAA kleinere Kontaktwinkel bei niedrigeren Monomer-Konzentrationen beobachtet.

Auch im Falle der anderen Testflüssigkeiten streuen die gemessenen Kontaktwinkel stark. Im Durchschnitt liegt die Streuung bei $\pm 25\%$. Nur durch eine relativ hohe Anzahl von Messungen (bis zu 15 Werte pro Material und Testflüssigkeit) konnten aussagekräftige Werte für die Oberflächenenergien der SGTR-Filme sichergestellt werden. In Abbildung 5.26 ist erkennbar, dass die Oberflächenenergien der Altgummi-Filme durch die GMA- und MAA-Pflöpfung leicht zunehmen. Generell liegen die Oberflächenenergien der gepflöpften Proben auf einem vergleichbaren Niveau. Eine deutliche Zunahme kann jedoch für die polaren Oberflächenenergieanteile im Vergleich zu der ungepflöpften Probe festgestellt werden. Die höchste polare Oberflächenenergie wurde für die GMA-modifizierten SGTR-Filme erzielt.

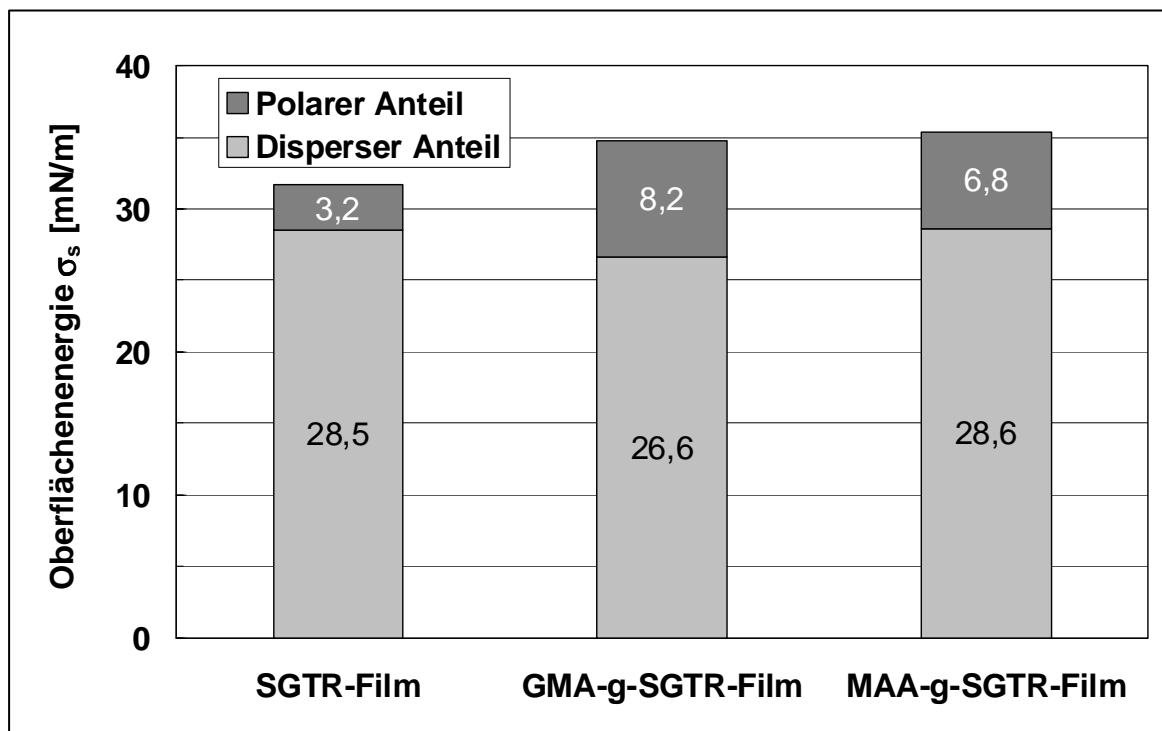


Abbildung 5.26: Oberflächenenergien von unbehandelten und gepflöpften SGTR-Filmen bei einer Monomer-Konzentration von $6 \text{ mol/l}_{\text{Lösung}}$

5.6 Diskussion der Pflropfungsergebnisse

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der stofflichen Wiederverwertung von Altgummipartikeln aus zerkleinerten Altreifen- bzw. Altgummiabfällen in ausgewählten Thermoplast-, Elastomer- und Duromer-Mischungen. Voraussetzung für die Herstellung von gummiartikelmodifizierten Polymerblends mit guten mechanischen Eigenschaften ist eine gezielte chemische Modifizierung der Altgummipartikel. Aus den Untersuchungsergebnissen in den Kapiteln 5.3 und 5.4 geht eindeutig hervor, dass durch photochemisch initiierte Pflropfung die Monomere GMA und MAA auf Altgummipartikel, SBR-Kautschuke sowie SBR-Vulkanisate aufgefropft werden können. Die Pflropfungsergebnisse unterscheiden sich zum Teil deutlich im Monomer-Pflropfungsgrad, im Grad der Vernetzung der Kautschukkomponenten und im Benetzungsverhalten. Es konnte nachgewiesen werden, dass der Pflropfungsgrad, der Kontaktwinkel bzw. die Oberflächenenergien von Altgummi-Filmen aus verpressten Altgummipartikeln durch die eingestellten Pflropfungsbedingungen beeinflusst werden.

Um die GMA und MAA Pflropfung auf Altgummipartikel zu optimieren, ist es zunächst notwendig herauszufinden, welche Einflussfaktoren die Güte des Pflropfproduktes nachhaltig bestimmen. Die Optimierung wurde in diesem Zusammenhang an SBR-Kautschuken, SBR-Vulkanisaten, ölverstreckten SBR-Vulkanisaten sowie verstärkten SBR-Vulkanisaten durchgeführt. Ziel war es, jene Pflropfungsbedingungen herauszuarbeiten, bei denen ein maximaler Monomer-Pflropfungsgrad bei gleichzeitig minimaler Vernetzung der Kautschukkomponenten realisiert werden kann. Weiterhin wird angestrebt, die Entstehung der Homopolymerisate Polyglycidylmethacrylat (PGMA) bzw. Polymethacrylsäure (PMAA) so gering wie möglich zu halten. Darüber hinaus spielen verfahrenstechnische Überlegungen eine Rolle, mit dem Ziel, die Durchführbarkeit bei minimalen Aufwand an Prozessschritten zu ermöglichen.

5.6.1 Optimierung des Pflropfungsverfahrens

Als wesentliche verfahrenstechnische Einflussfaktoren auf die Pflropfung sind die Art des Spülgases, die Reaktionstemperatur und die Bestrahlungszeit herausgearbeitet worden. Als chemische Einflussparameter wurden die Art des eingesetzten Photoinitiators und Monomers sowie deren Konzentrationen ermittelt. Darüber hinaus

beeinflussen das angewandte Vulkanisationssystem, die Verarbeitungshilfsmittel sowie die Art des Füllstoffes das Pfpfungsresultat. Nachfolgend sollen die einzelnen Parameter separat betrachtet und bewertet werden.

5.6.1.1 Verfahrenstechnische und chemische Einflussgrößen

Die Art des **Spülgases** hat einen wesentlichen Einfluss auf die Pfpfungsreaktion. Der Sauerstoff der Luft wirkt sich hemmend auf die Pfpfungsreaktion aus, da Sauerstoff zum Abbruch der Pfpfungsreaktion führt, in dem er die erzeugten Polymer- und Photoinitiator-moleküle „einfängt“. Führt man die Pfpfungsreaktion dagegen in Stickstoffatmosphäre, d. h. unter anaeroben Bedingungen durch, so kann eine wesentliche Steigerung des Pfpfungsresultates erzielt werden. Dieses Resultat stimmt auch mit den Erkenntnissen von *Heger* [101] und *Christen* [126] überein.

Deng, Yang und Rånby [137] beschreiben die Pfpfung von Vinylacetat (VAC) aus wässriger Lösung auf PE-LD-Filme nach der Simultanmethode und nach der Vorbestrahlungsmethode. Um den thermischen Zerfall der gebildeten Peroxidspezies und damit die Pfpfungsreaktion bei der Vorbestrahlungsvariante auszulösen, wurde die anschließende Pfpfung bei Temperaturen von 60 bis 80 °C durchgeführt. Die Autoren stellten unter identischen Bedingungen niedrigere Pfpfungsgrade bei der Vorbestrahlungsmethode fest.

Dieses Resultat kann durch die vorliegende Arbeit teilweise bestätigt werden. Unter Anwendung der Vorbestrahlungsmethode konnte kein Pfpfungsresultat, sondern nur die Entstehung von homopolymeren Strukturen nachgewiesen werden. Verantwortlich für diesen Effekt sind einerseits die unzureichenden Konzentrationen an erzeugten Peroxidspezies während der UV-Bestrahlung sowie die geringe Konzentration an erzeugten Polymerradikalen für den Pfpfungsprozess. Eine weitere Ursache ist der hohe Dampfdruck des Monomers. Bei der gewählten Pfpfungstemperatur um ca. 80 °C verdampfte bereits ein Großteil der eingebrachten Monomerlösung auf der heißen Kautschukoberfläche, noch bevor eine Pfpfungsreaktion gestartet werden konnte. Auch die Versuche, die Monomerlösung direkt vor der Aufheizphase zuzugeben, zeigten keine Pfpfungsresultate. Die Untersuchungen von *Uchida, Uyama und Ikada* [177], welche ohne Photoinitiator Acrylamid aus wässriger Lösung auf Polyethylenterephthalat-Filme pfpften, bestätigen diesen Trend. Sie fanden heraus, dass unter Anwendung vorbestrahlter

Filme keine Pfropfung an der Oberfläche stattfand, wohingegen nach der Simultanmethode Pfropfungsgrade über 30 % erzielt werden konnten.

Auch die **Reaktionstemperatur** beeinflusst das Pfropfungsergebnis. Bei höheren Temperaturen sinkt der Pfropfungsgrad deutlich ab. Um hohe Pfropfungsanteile bei gleichzeitig niedrigen Homopolymerisatbildungen und geringen Vernetzungen darzustellen, sollte die Pfropfungstemperatur so niedrig wie möglich, d. h. nahe bei Raumtemperatur, gewählt werden. Auf diese Weise können auch die hohen Verdampfungsverluste des Monomers GMA reduziert werden. GMA zeigt trotz einer Siedetemperatur von 189 °C eine deutliche Flüchtigkeit bereits bei niedrigen Temperaturen.

Der Zusammenhang zwischen **Bestrahlungszeit** und relativem Pfropfungsverhältnis ist nicht einheitlich für alle untersuchten Pfropfungssubstrate ausgeprägt. Für SBR-Kautschuke werden die höchsten Pfropfungsergebnisse bei einer mittleren UV-Bestrahlungszeit von 30 Sekunden erreicht. Bei SBR-Vulkanisaten hingegen werden mit einer Verlängerung der UV-Bestrahlung höhere Pfropfungsergebnisse erzielt. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Untersuchungen von *Yu et al.* [141] und *Allmér et al.* [132, 139] überein. Auffällig ist weiterhin, dass die optimalen Bestrahlungszeiten von der Strahlungsintensität des UV-Strahlers abhängen. Während in der vorliegenden Arbeit und bei den Untersuchungen von *Rånby* und *Zhang* [130, 138] Bestrahlungszeiten von wenigen Sekunden für befriedigende Pfropfungseffekte ausreichten, waren bei den Forschungsarbeiten von *Yu et al.* [141] und *Allmér et al.* [132, 139] UV-Bestrahlungszeiten im Minutenbereich erforderlich.

Darüber hinaus weist *Rånby* [130] darauf hin, dass Kautschuke mit Doppelbindungen in der Hauptkette, wie z. B. SBR, durch die UV-Bestrahlung degradiert werden können. Dieser Effekt lässt sich auch anhand der Oberflächenstruktur der bestrahlten SBR-Folien nachweisen. Mit steigender Bestrahlungszeit wurde eine zunehmende Braunfärbung und Blasenbildung beobachtet. Höhere Bestrahlungszeiten bewirken außerdem stärkere Vernetzungen, d. h. höhere Gelgehalte der Proben. Diese Effekte sind unerwünscht. Aus diesen Gründen sollte für die Pfropfungsuntersuchungen eine möglichst niedrige Bestrahlungszeit gewählt werden.

Die **Art des Photoinitiators** spielt ebenfalls eine wichtige Rolle im Optimierungsprozess. Mit dem Photoinitiator PH2, welcher sich zu 80 % aus 2-

Hydroxy-2-methyl-phenyl-propanon und zu 20 % aus 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon zusammensetzte, lassen sich bei identischen Pfröpfungsbedingungen deutliche Pfröpfungs Vorteile gegenüber Benzophenon (PH1) erzielen.

Interessanterweise ist der Autorin keine aktuelle Veröffentlichung bekannt, in der das Photoinitiatorgemisch PH2 bei der photochemisch initiierten Pfröpfung von Vinylmonomeren Verwendung findet. Die am häufigsten eingesetzten Photoinitiatoren sind Benzophenon [129, 130, 132, 136-139, 141], Xanthon [178, 179] und Anthrazen [180, 181].

Generell zeigen die relativen Pfröpfungsverhältnisse mit steigender **Photoinitiator-Konzentration** eine fallende Tendenz auf.

Die Ergebnisse sind in Einklang mit den Forschungsergebnissen von *Hu* [106] auf dem Gebiet der thermisch initiierten Pfröpfung von GMA auf PP, welcher feststellte, dass die Pfröpfungsausbeute nicht durch einfaches Erhöhen der Initiator-Menge erhöht werden kann.

Dieses Ergebnis kann mit dem steigenden Anteil unerwünschter Vernetzungen erklärt werden. Steigende Photoinitiator-Konzentrationen bewirken automatisch eine Konzentrationserhöhung der initiierten Polymerradikale. Mit einer höheren Konzentration der Polymerradikale nimmt gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit der Kopplung zweier benachbarter Makroradikale (Gleichung 2.17) und somit der Vernetzungsgrad zu.

Weitere Einflussgrößen auf das Pfröpfungsergebnis sind die **Monomer-Art und Monomer-Konzentration**. Unabhängig von der Monomer-Art lässt sich für SBR-Kautschuke und deren Vulkanisate ein einheitlicher Trend feststellen: Mit steigenden Monomer-Konzentrationen in der Pfröpfungslösung steigen die jeweiligen relativen Pfröpfungsergebnisse an. Untersuchungen von *Yu et al.* [141] und *Zhang et al.* [138] bestätigen dieses Ergebnis.

Bei gleichen Pfröpfungsergebnissen können mit MAA deutlich bessere Pfröpfungsergebnisse realisiert werden. Die relativen Pfröpfungsergebnisse von MAA-g-SBR sind ca. um das 3-fache höher gegenüber GMA-g-SBR. Das unterschiedliche Pfröpfungserhalten der Monomere kann mit Hilfe der Ergebnisse aus den Quellungsuntersuchungen erklärt werden. SBR-Kautschuk weist gegenüber MAA eine deutlich höhere Affinität auf. Zum anderen waren nach der GMA-

Pfropfung bei der Gegenüberstellung der FTIR-Spektren unextrahierter und extrahierter Kautschukproben höhere Homopolymerisationsgrade zu erkennen.

Das Ausmaß der Homopolymerisatbildung beruht auf den unterschiedlichen C-H-Bindungen im Monermolekül. Das Monomer MAA weist nur Ethylen- und Primär-Bindungen, d. h. Bindungen mit hohen Bindungsenergien, auf. GMA besitzt hingegen auch Sekundär- und Tertiär-Bindungen und ist deshalb leichter Radikalangriffen zugänglich (vergleiche hierzu auch Tabelle 2.3).

Für möglichst niedrige Homopolymerisationsgrade sind folglich Monomere mit hohen C-H-Bindungsenergien zu bevorzugen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die photochemisch initiierte Pfropfung von Kautschuken nach der Simultanmethode eine interessante Option zur chemischen Modifizierung darstellt. Zu diesem Zweck wird das zu modifizierende Material mit der Pfropfungslösung für 2 Stunden vorbehandelt und anschließend in einem Schritt unter Einfluss von UV-Strahlung gepfropft.

Die besten Funktionalisierungsergebnisse von GMA und MAA auf SBR werden unter Verwendung des Photoinitiators PH2 in Stickstoff-Atmosphäre erzielt. Dieser Initiator ermöglicht bei der gewählten Strahlungsintensität von 120 mW/cm^2 hohe Pfropfungsausbeuten bei niedrigen Temperaturen und sehr kurzen Bestrahlungszeiten. Eine energieintensive Aufheizung des zu pfropfenden Materials ist deshalb nicht erforderlich. Dies ist ein wesentlicher Vorteil dieser Pfropfungsvariante vor allem in Bezug auf eine Vermeidung von homopolymerisierten Monomerstrukturen.

Um eine Degradation und Vernetzung des Kautschukes während der UV-Bestrahlung zu vermeiden, sollte die Bestrahlungszeit bei der o. g. Strahlungsintensität auf 30 Sekunden beschränkt werden. Außerdem ist eine Temperierung des Reaktionsapparates erforderlich, um Überhitzungen des Kautschuks und Verdampfungsverluste des Monomers zu vermeiden. Als optimale Konzentrationen in der Pfropfungslösung wurden eine Photoinitiatorkonzentration von $0,2 \text{ mol/l}_{\text{Lösung}}$ und eine Monomer-Konzentration von $6 \text{ mol/l}_{\text{Lösung}}$ herausgearbeitet.

Dieses Verfahren liefert sehr gute Pfropfungsergebnisse für SBR-Kautschuke. Eine Übertragung auf SBR-Vulkanisate, Altgummi-Filme und Altgummipartikel steht aller Voraussicht nach nichts im Wege.

5.6.1.2 Einfluss von Vulkanisations- und Verarbeitungshilfsmitteln

Die bisherigen Versuche wurden bisher an unvulkanisierten Kautschuken durchgeführt. Um den Einfluss des Vulkanisationssystems zu erfassen, wurden daher die Pfpfungsbedingungen auch auf deren Vulkanisate übertragen. Es konnte nur ein geringer Einfluss des Vulkanisationssystems festgestellt werden. Auch Verarbeitungshilfsmittel beeinflussen das Pfpfungsverhalten der SBR-Vulkanisate kaum. Es muss aber an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die hergestellten Vulkanisate teilweise unzureichend vernetzt waren. In Abbildung 5.27 ist beispielhaft die Vernetzungsisotherme von einer rußgefüllten SBR-Kautschukmischung (SBRR2) dargestellt. Außerdem ist in der Abbildung noch die Ermittlung der Kenngrößen t_{90} , ML und MH aus der Vernetzungsisotherme skizziert.

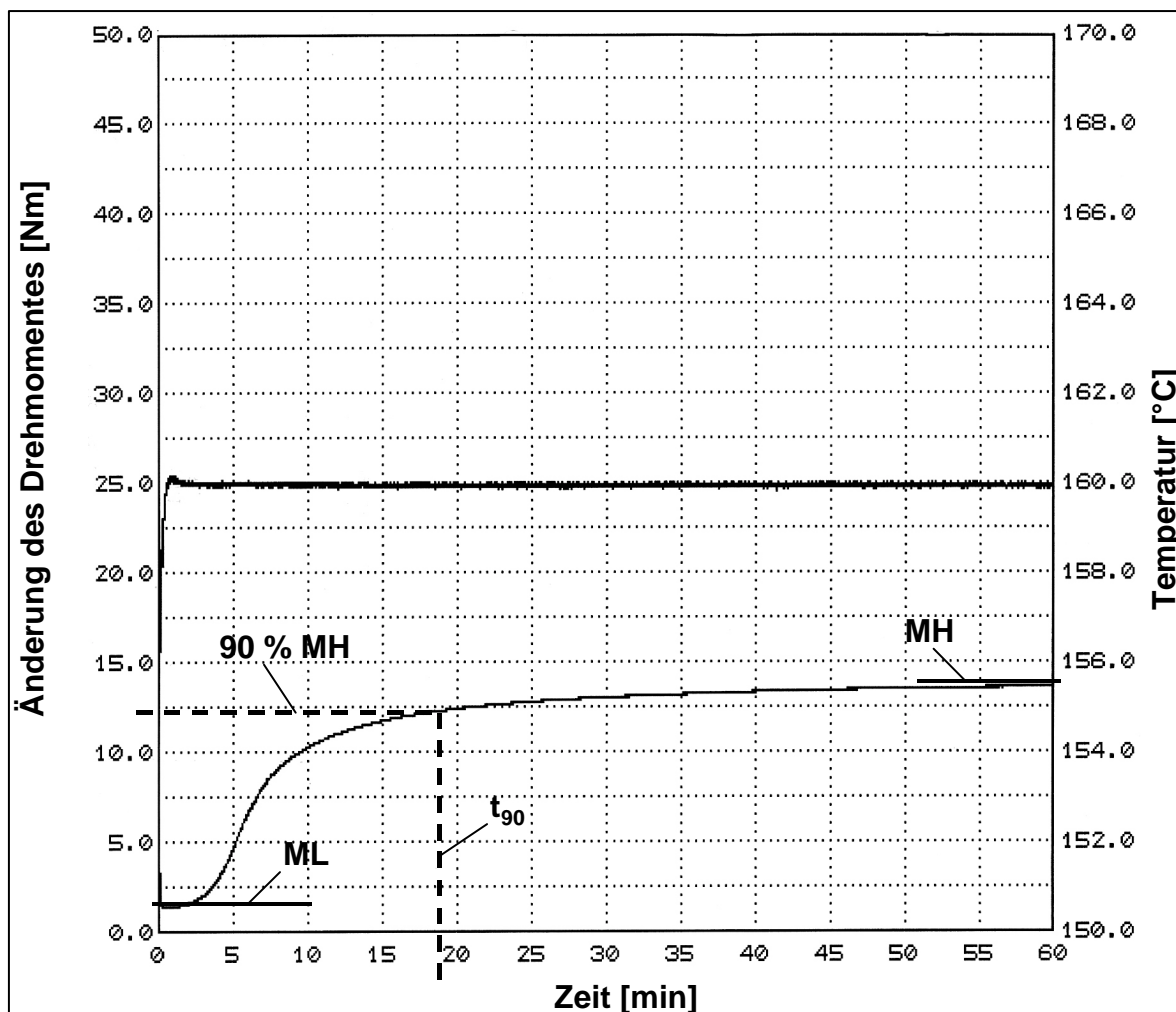


Abbildung 5.27: Vernetzungsreaktion von SBRR2-Mischungen im Vulkameter MDR2000E
Vernetzungsisotherme von rußgefüllten SBR-Kautschukmischungen (SBRR2), Ermittlung von t_{90} , ML und MH

Anhand der in Tabelle 5.6 aufgelisteten Kennwerte ist ersichtlich, dass im Falle der unverstärkten und kieselsäureverstärkten SBR-Mischungen (SBRV bzw. SBRS) die tatsächliche Vulkanisationszeit t_{90} größer als jene Vulkanisationszeit von 20 Minuten ist, welche für die Herstellung der Pfropfungssubstrate angewendet wurde. Dies weist darauf hin, dass für eine vollständige Vulkanisation innerhalb des 20-minütigen Zeitraumes Rezepturanpassungen für SBRV- und SBRS-Mischungen erforderlich sind. Die Rezepturanpassung kann z. B. für SBRS durch den alternativen Einsatz einer hochdispergierbaren Kieselsäure anstelle der verwendeten Standard-Kieselsäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Variation des Schwefel-Beschleuniger-Verhältnisses. Dieser Einfluss der ungenügenden Vernetzung muss bei der Interpretation der Wirkung der Vulkanisationsmittel mit berücksichtigt werden.

Tabelle 5.6 Kennwerte der Kautschukmischungen aus den Vernetzungsisothermen

Bezeichnung	t_{90} [min]	ML [Nm]	MH [Nm]
SBRV	40,14	0,71	6,81
SBRR2	19,70	1,40	13,67
SBRS	53,80	2,93	13,15

5.6.1.3 Einfluss von Füllstoffen

Das Pfropfungsergebnis hängt entscheidend von der Art und Konzentration des Füllstoffes in der Kautschukmischung ab. Mit steigenden Rußanteilen werden zunehmend niedrigere relative Pfropfungsverhältnisse ermittelt. Verantwortlich für die negative Wirkung von Ruß auf die Pfropfung von GMA und MAA ist dessen Fähigkeit zur Absorption von UV-Strahlung. Indem Ruß einen Großteil der eingebrachten UV-Strahlung absorbiert, sinkt die Radikalbildungsrate ab. Auch Yu und Ryu [141] stellten in ihren Forschungsarbeiten zur Dampfphasenpfropfung und simultanen Pfropfung von SBR-Vulkanisaten eine hemmende Wirkung von Ruß fest. Der Rußgehalt der Altgummipartikel wird daher zu einem limitierenden Faktor für den Modifizierungsprozess. Altgummipartikel von herkömmlichen Reifenabfällen, welche üblicherweise einen Rußgehalt von ca. 30 phr aufweisen, können deshalb mit dieser Modifizierungsmethode nur mit sehr geringem Pfropfungserfolg modifiziert werden.

Im Gegensatz dazu beeinträchtigen Fällungskieselsäuren das Pfröpfungsverhältnis nicht. Als Ursache hierfür kann das polare Verhalten der Fällungskieselsäuren herangezogen werden. Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits gezeigt, dass das Pfröpfungsverhalten auch von der chemischen Verträglichkeit des Monomer / Kautschuk-Systems abhängig ist. Es wird angenommen, dass kieselsäureverstärkte Vulkanisate eine höhere Polarität gegenüber unverstärkten und rußverstärkten Vulkanisaten und folglich eine höhere Verträglichkeit gegenüber den polaren Monomeren GMA und MAA besitzen. Die Ursache für das verbesserte Pfröpfungsverhalten ist somit die erhöhte Verträglichkeit des Vulkanisat / Monomer-Systems.

Kieselsäuregefüllte SBR-Vulkanisate (SBRS) zeigen während der Modifizierung außerdem eine synergistische Wirkung im Hinblick auf die erzielten Oberflächeneigenschaften der Gummipartikel. Unter Verwendung von kieselsäuregefüllten Vulkanisaten wird bei höheren Monomer-Konzentrationen eine wesentliche Steigerung der relativen GMA-Pfröpfungsverhältnisse gegenüber ungefüllten SBR-Vulkanisaten erzielt. Die unzureichende Vernetzung der SBRS-Systeme spielt hier nur eine geringe Rolle, da auch SBRV-Systeme unzureichend vernetzt waren.

Analog zu den ungefüllten SBR-Vulkanisaten steigen die relativen GMA-Pfröpfungsverhältnisse mit steigender GMA-Konzentration an. Im Gegensatz dazu werden für MAA-g-SBRS die höchsten Pfröpfungsgrade bei 4 mol MAA / $I_{\text{Lösung}}$ erreicht. Dieser Effekt kann nicht erklärt werden.

Anhand der Ergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass die photochemische Pfröpfung von SBR-Vulkanisaten, welche Ruß in Anteilen größer als 10 phr enthalten, nicht die erhoffte Wirkung in Bezug auf eine chemische Modifizierung der Oberfläche ausübt. Die Vulkanisations- und Verarbeitungshilfsmittel beeinträchtigen im Gegensatz dazu das Pfröpfungsverhalten nur gering. Außerdem kann festgestellt werden, dass die Pfröpfung von kieselsäuregefüllten Vulkanisaten das Potential der photochemischen Oberflächenmodifizierung am besten widerspiegelt.

5.6.2 Pfröpfung von Altgummi-Filmen

Vor dem Hintergrund der einfacheren Handhabbarkeit für die Oberflächenanalytik, wurden die Pfröpfungsuntersuchungen zunächst an SGTR- und GTR-Filmen, welche aus SGTR- bzw. GTR-Partikeln hergestellt worden, durchgeführt. Beide Altgummi-

substrate unterscheiden sich wesentlich in ihrer stofflichen Zusammensetzung. So beträgt der Rußgehalt von SGTR ca. 4,3 phr und der Kieselsäure-Anteil ca. 30 phr, während GTR-Fractionen Rußgehalte von ca. 34 phr und keine Kieselsäure aufweisen (siehe hierzu auch Tabelle 4.2).

Wie schon in Kapitel 5.3 erläutert wurde, verursacht die Erhöhung der GMA-Konzentration in der Pflöpfungslösung eine Zunahme der relativen GMA-Pflöpfungsverhältnisse an der SGTR-Filmoberfläche. Im Fall der MAA-Pflöpfungen werden die höchsten Pflöpfungsergebnisse bei einer Monomerkonzentration von 4 mol/l_{Lösung} erzielt. Diese Resultate entsprechen prinzipiell dem Pflöpfungsverhalten von kieselsäureverstärkten SBR-Vulkanisaten (SBRS). Die relativen Pflöpfungsverhältnisse von SGTR-Filmen zeigen im Allgemeinen niedrigere Werte als die relativen Pflöpfungsverhältnisse von SBRS. Die Ursache hierfür beruht auf dem Einfluss der Kautschukkomponenten NR und BR im SGTR-Film / Monomer-System. Die veränderte chemische Oberflächenstruktur von SGTR-Filmen durch das Aufpflöpfen polarer Gruppen kann auch anhand des Benetzungsverhaltens interpretiert werden. In Abbildung 5.28 ist der Kontaktwinkel gegen Wasser als Funktion des relativen Pflöpfungsverhältnisses dargestellt.

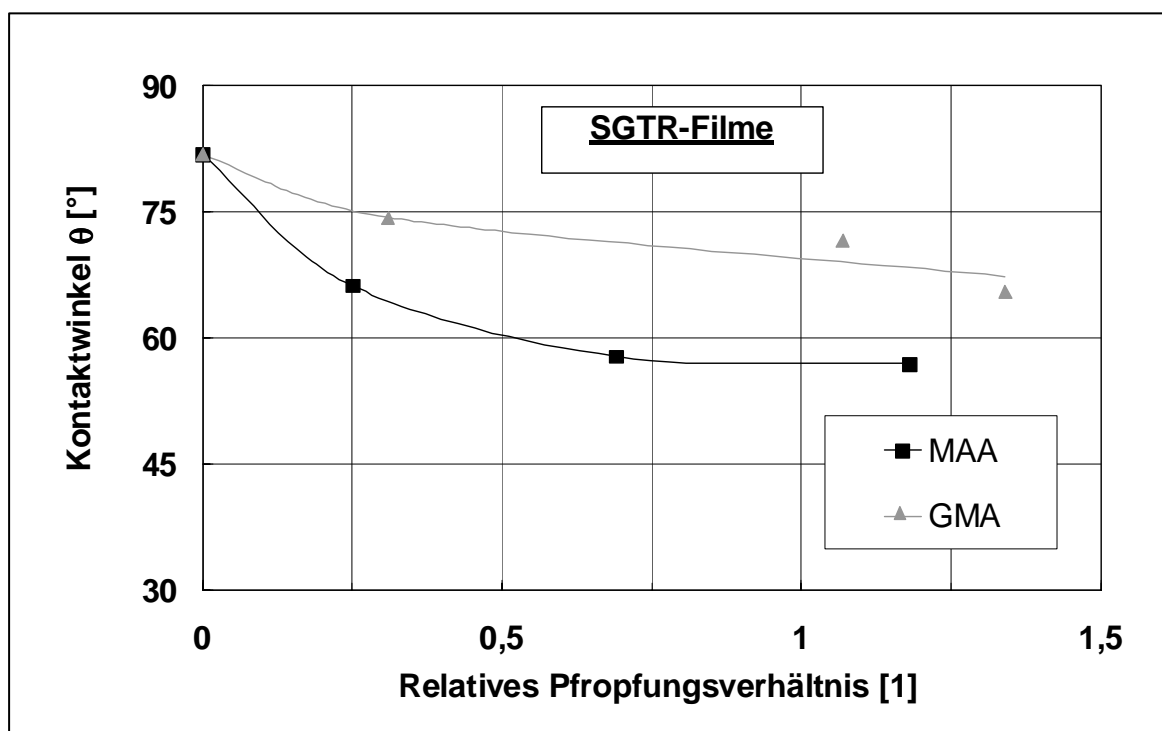


Abbildung 5.28: Kontaktwinkel gegen Wasser von MAA und GMA gepflöpften SGTR-Filmen als Funktion des relativen Pflöpfungsverhältnisses

Prinzipiell besteht ein Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und relativem Pflöpfungsverhältnis. In dem Maße wie das Pflöpfungsverhältnis ansteigt, sinkt auch der Kontaktwinkel ab. Dies deutet darauf hin, dass durch die Pflöpfung die Benetzungsfähigkeit und somit die Polarität von Altgummi-Filmen und Altgummipartikeln gesteigert werden kann.

Ein weiteres Indiz für die erhöhte Polarität der modifizierten SGTR-Filme ist die Zunahme der polaren Oberflächenenergieanteile gegenüber unbehandelten SGTR-Filmen im betrachteten Monomer-Konzentrationsbereich von 6 mol/l_{Lösung}. Außerdem lassen sich durch die GMA und MAA Pflöpfung die Oberflächenenergien von SGTR-Filmen erhöhen.

Da die stoffliche Zusammensetzung von SGTR-Partikeln und SGTR-Filmen identisch ist, wird angenommen, dass die erzielbaren Oberflächeneffekte von SGTR-Partikeln ähnlich denen der untersuchten SGTR-Filme sind. Demgegenüber bewirken die photochemischen GMA und MAA Pflöpfungen auch Vernetzungsreaktionen von SGTR-Partikeln, was anhand des erhöhten Gelgehaltes von MAA-g-SGTR nachgewiesen wurde.

Vergleichbar mit rußgefüllten SBR-Vulkanisaten liegen die Pflöpfungsergebnisse von GTR-Filmen deutlich unter dem Niveau von SGTR-Filmen. Der Pflöpfungserfolg ist hier sehr gering. Dies kann anhand des höheren Rußgehaltes der Proben und der dadurch verstärkten Hemmung der Radikalbildung begründet werden.

5.6.3 Kalibrierung der FTIR Pflöpfungsgradbestimmung mittels Elementaranalyse und Photoelektronenspektroskopie

Für die Berechnung des absoluten Pflöpfungsgrades an der Kautschuk-, Altgummifilm- bzw. Altgummipartikeloberfläche sowie zur Kalibrierung der relativen Pflöpfungsverhältnisse aus der FTIR-Analyse ist eine genaue Kenntnis der Pflöpfungsmechanismen erforderlich. Zu diesem Zweck sollen die Mechanismen der Radikalbildung und deren Stabilität näher beleuchtet werden, da die Erzeugung freier Polymerradikale Grundvoraussetzung für den Pflöpfungsprozess ist.

Die Position des durch freie Radikale gepfropften Monomers in der Polymerkette hängt vor allem von den Dissoziationsenergien der betreffenden C-H-Bindungen ab. Allyl-H-Bindungen sind beispielsweise bedeutend schwächer und somit wesentlich reaktionsfreudiger gegenüber Radikalangriffen als primäre C-H-Bindungen [126]. Ein

weiteres Kriterium für die Position der gebildeten radikalischen Stellen ist die Stabilität der Radikale. Folglich wird angenommen, dass der Radikalangriff an der Doppelbindung des SBR-Kautschukes stattfindet.

Die Gummipartikelfraktion SGTR enthält neben SBR-Kautschuk zugleich BR- und NR-Kautschuk als Kautschukkomponenten. Der Radikalangriff ist in diesem Falle deshalb auch noch an den Doppelbindungen von NR- und BR-Kautschuk möglich.

Aus diesen Gründen kann geschlussfolgert werden, dass der Erfolg der Pfropfung von der Anzahl der verfügbaren Doppelbindungen im Pfropfungssubstrat abhängig ist.

Zur Bestimmung des absoluten Pfropfungsgrades an der Substratoberfläche kamen die CHN-Elementaranalyse und die Photoelektronenspektroskopie (XPS) zur Anwendung.

Der Pfropfungsgrad des Monomers wird definiert als der Anteil des tatsächlich aufgepfropften Monomers bezogen auf die gesamte Kautschuk- bzw. Altgummi-oberfläche.

Die Gleichungen 5.6 und 5.7 stellen normalisierte und allgemein anwendbare Kalibrierfunktionen zur Korrelation von FTIR-Daten und Monomer-Pfropfungsgraden von reinen SBR-Kautschuken dar. Anhand dieser aufgestellten Kalibrierfunktionen können die absoluten Pfropfungsgrade von SBR-Kautschuken berechnet und miteinander verglichen werden. Generell bestätigen die absoluten Pfropfungsgrade das aus den FTIR-ATR-Untersuchungen abgeleitete Pfropfungsverhalten von SBR-Kautschuken.

Die durch Elementaranalyse ermittelten Pfropfungsgrade liegen jedoch deutlich unter den Werten, welche anhand der O/C-Verhältnisse aus den XPS-Analysen berechnet worden (Tabelle 5.2). Die Gründe hierfür sind einerseits die unterschiedlichen Informationstiefen der Analytikmethoden. Bei der Elementaranalyse wird der Sauerstoffgehalt der gesamten Probe erfasst. Im Gegensatz dazu beträgt die Informationstiefe bei der XPS-Analyse nur 5 bis 8 nm von der Kautschukoberfläche. Eine weitere Ursache beruht auf dem unterschiedlichen Prinzip beider Verfahren. Während mit Hilfe der Elementaranalyse ein gewichtsbezogener Pfropfungsgrad bestimmt wird, erhält man aus der XPS-Analyse einen häufigkeitsbezogenen Pfropfungsgrad.

Entsprechend werden bei der XPS-Analyse nur die obersten Schichten der Oberfläche erfasst. In diesem Zusammenhang ist auch die Informationstiefe während der FTIR-ATR-Messung interessant. Die FTIR-Analyse wurde im ATR-Modus durchgeführt. Die Informationstiefe kann über die Eindringtiefe des Infrarotstrahles d_p mit Hilfe folgender Gleichung [139] berechnet werden:

$$d_p = \frac{\lambda_1}{4\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \alpha - n_{21}^2}} \quad (5.15)$$

wobei λ_1 = Wellenlänge, n_1 = Brechungsindex des ATR-Kristalls ($n_1 = 4$), n_{21} = Brechungsindex-Verhältnis ($n_{21} = \frac{n_2}{n_1}$), n_2 = Brechungsindex der Probe und α = Einfallswinkel des Infrarotstrahles (45°) ist.

Bei einem Brechungsindex von $n_2 = 1,56$ [182] ergibt sich beispielsweise für SBR-Kautschuk eine Eindringtiefe von $d_p = 0,60 \mu\text{m}$.

Als Fazit kann geschlussfolgert werden, dass die XPS-Analyse für eine genaue Analyse der chemischen Oberflächenstruktur am besten geeignet ist. Sie erfasst nur die oberflächennahen Schichten der Probe.

Aus den dargestellten C 1s Spektren von gepfropften SGTR-Filmen in Abbildung 5.23b) und 5.23c) geht eindeutig hervor, dass bei der photochemisch initiierten Pfropfung von GMA und MAA GMA-g-SGTR bzw. MAA-g-SGTR entsteht.

Die Korrelation der berechneten absoluten Pfropfungsgrade von SGTR-Filmen mit den dazugehörigen relativen Pfropfungsverhältnissen aus der FTIR-Analyse zeigt, dass auch hier ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der FTIR-ATR-Analyse und der XPS-Analyse besteht. Die aufgestellten Kalibrierfunktionen weichen jedoch vom idealen linearen Verlauf ab. Die Abweichungen vom linearen Verlauf resultieren zum Teil aus den mittelmäßigen Signal/Rausch-Verhältnissen bei der FTIR-ATR-Analyse, da die rußgefüllten SGTR-Filme im interessierenden Wellenzahlgebiet absorbieren. Eine weitere Fehlerquelle

ist auf die Vielzahl der Elemente in den Oberflächenregionen von SGTR-Filmen und die eingebrachten Verunreinigungen zurückzuführen. Für eine exakte Kalibrierung der FTIR-Ergebnisse sollte deshalb eine Präzisierung der XPS-Untersuchungen durchgeführt werden.

5.6.4 Pfropfung von Altgummipartikeln

Die Pfropfung von SGTR-Partikeln mit GMA erfolgte anhand den in Kapitel 5.6.1 und 5.6.2 diskutierten optimierten Pfropfungsbedingungen. Zur vergleichenden Betrachtung der MAA- und GMA-Pfropfungen von SGTR-*Partikeln* wurden die für die GMA Pfropfung von SGTR-*Filmen* ermittelten optimierten Reaktionsbedingungen direkt auf die MAA Pfropfung von SGTR-Partikeln übertragen. Anhand der quantitativen Bestimmung der Monomermengen mittels XPS-Analyse ergibt sich für GMA-g-SGTR ein absoluter Pfropfungsgrad von ca. 9 % und für MAA-g-SGTR ein Pfropfungsgrad von ca. 3 %. Der ermittelte MAA-Pfropfungsgrad von SGTR-*Partikeln* ist wesentlich niedriger als der GMA-Pfropfungswert. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen aus der FTIR-ATR-Analyse von SGTR-*Filmen* bei der entsprechenden Reaktionsbedingung (6 mol Monomer / $I_{\text{Lösung}}$) überein.

Vergleicht man die absoluten Pfropfungsgrade von SGTR-Filmen und SGTR-Partikeln bei gleichen Pfropfungsbedingungen, so ist erkennbar, dass die Pfropfungsgrade von SGTR-Partikeln deutlich geringer als von SGTR-Filmen sind. Dieser Effekt ist einerseits auf die einseitige Bestrahlung der SGTR-Partikel zurückzuführen. Andererseits ist die Informationstiefe der XPS-Messung in den Randzonen der Gummipartikel aufgrund ihrer zerklüfteten Teilchenstruktur deutlich geringer. Nur im mittleren Bereich der Gummipartikel ist die Informationstiefe mit jener von SGTR-Filmen vergleichbar.

Als Fazit ergibt sich, dass die photochemisch initiierte Pfropfung mit GMA und MAA eine interessante Möglichkeit zur chemischen Modifizierung von kieselsäuregefüllten Altgummipartikeln bietet. Durch die Pfropfungsreaktionen können Epoxy- und Carbonylgruppen bzw. Carboxylgruppen an der Oberfläche generiert werden. Auch bei Altgummipartikeln mit einem Rußanteil bis zu 10 phr kann die GMA und MAA Pfropfung erfolgreich dargestellt werden.

5.7 Thermoplast / Altgummipartikel-Blends

In diesem Kapitel sollen PBT / Altgummipartikel- und PA-6 / Altgummipartikel-Blends mit und ohne Gummipartikel-Funktionalisierung untersucht werden. Für die Herstellung der Blends fanden jene funktionalisierten SGTR-Partikel, welche in Tabelle 5.5 in Kapitel 5.4 vorgestellt worden, Verwendung. Der SGTR-Anteil variierte mit 0, 10 und 20 Gew.%. Ziel der Untersuchungen ist es herauszufinden, welchen Einfluss die vorher durchgeführte Funktionalisierung der Altgummipartikel auf das Eigenschaftsprofil der Thermoplast-Blends ausübt.

5.7.1 Mechanische Eigenschaften

Mit Erhöhung des Altgummipartikelgehaltes zeigen die PBT-Blends erwartungsgemäß einen starken Abfall von Zugfestigkeit und E-Modul (Tabelle 5.7). Der ermittelte Zugfestigkeitswert, der E-Modul und die Zugdehnung für reines PBT ohne Gummipartikel-Anteil weicht geringfügig von den Herstellerangaben ab. Verantwortlich für diesen Effekt ist die zweifache Verarbeitung des PBT-Granulates (Extrusion und Spritzguss). Das PBT-Granulat wird dabei zweimal aufgeschmolzen, was eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften zur Folge hat. Weiterhin kann festgestellt werden, dass PBT-Blends mit 20 Gew.% MAA-g-SGTR höhere mechanische Kennwerte gegenüber PBT-Blends mit 20 Gew.% SGTR-Partikeln aufzeigen. Für PBT-Compounds mit einem Gummipartikelgehalt von 10 Gew.% ist kein Unterschied zwischen den Kennwerten für Proben mit unbehandelten und gepfropften Gummipartikeln erkennbar. D. h. die Pfropfung der Gummipartikel mit MAA wirkt sich erst ab 20 Gew.% Gummipartikeln positiv auf das mechanische Verhalten der gummipartikelmodifizierten PBT-Blends aus.

Tabelle 5.7: Mechanische Eigenschaften der PBT-Blends

Material / Zusammensetzung	Zugmodul E [MPa]	Zugfestigkeit σ_B [MPa]	Zugdehnung ϵ_B [%]
PBT	2719	50,2	10
PBT + 10 Gew.% SGTR	2086	40,5	11
PBT + 20 Gew.% SGTR	1643	31,4	9
PBT + 10 Gew.% MAA-g-SGTR	2083	40,0	11
PBT + 20 Gew.% MAA-g-SGTR	1850	33,6	11

Untersuchungen des Zähigkeitsverhaltens mit Hilfe des Kerbschlagbiegeversuches nach *Charpy* bestätigen diesen Trend. Die niedrigsten Charpy-Kerbschlagzähigkeiten werden für PBT-Blends mit 20 Gew.% SGTR erreicht, währenddessen für PBT-Blends mit gefropften Gummipartikeln mit einer Steigerung des Gummipartikelgehaltes kein Absinken der Kerbschlagzähigkeiten auftritt (Abbildung 5.29). Das Niveau der PBT-Matrix ohne Gummipartikel wird jedoch nicht erreicht.

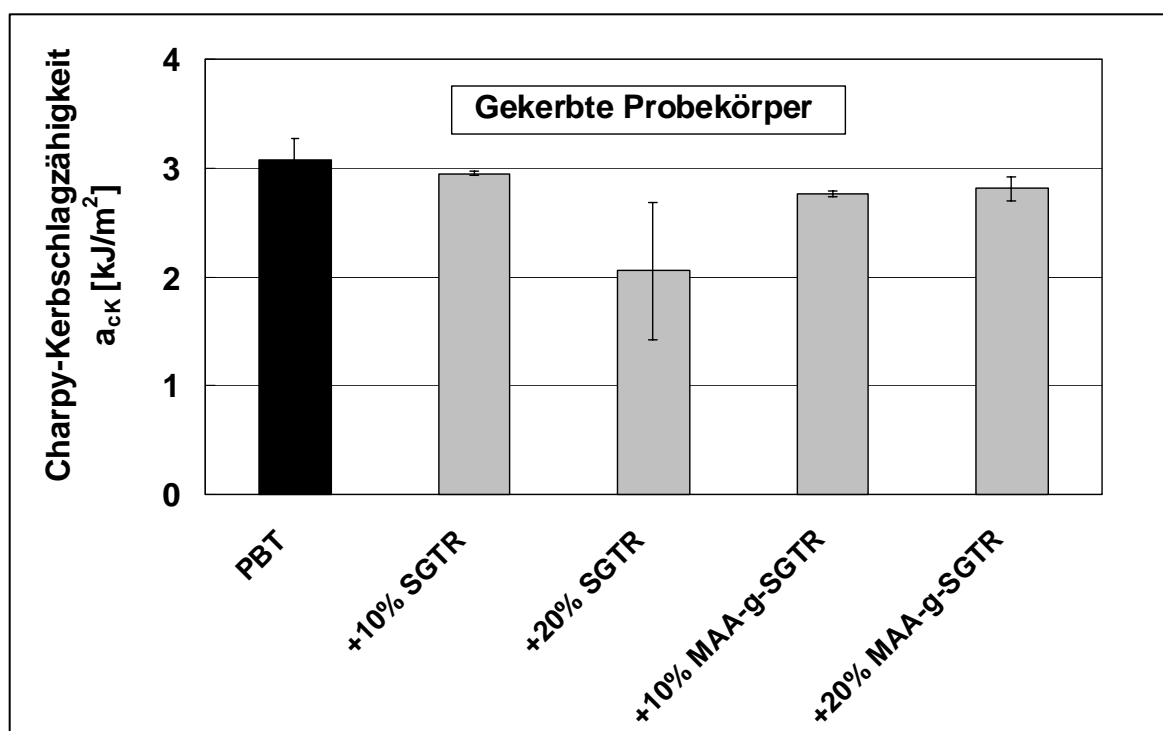


Abbildung 5.29: Einfluss des Gummipartikelanteils und der Oberflächenmodifizierung auf die Charpy-Kerbschlagzähigkeit von PBT-Blends

Das mechanische Verhalten der gummipartikelmodifizierten PA-Blends ist stark von deren Feuchtegehalt abhängig. Bei den kommerziell erhältlichen PA-6-Varianten gibt in der Regel der Hersteller E-Modul und Festigkeit für trockene oder mit Feuchtigkeit gesättigte Proben (konditionierte Proben) an. Für viele Bauteile z. B. im Fahrzeugbau liegt jedoch keiner der angegebenen Zustände vor. Es wurden daher ausgelagerte Proben (60 Tage, 23 °C, 50 % relative Feuchte) mit einem niedrigen Sättigungsgrad, ca. 30 % der maximalen Feuchtigkeitsaufnahme, untersucht. Um einen Vergleich mit den Herstellerangaben bzw. anderen PA-6-Blends zu ermöglichen, wurden die Zug-, DMTA- und Charpy-Versuche sowie die morphologische Charakterisierung auch an konditionierten, d. h. vollständig gesättigten, PA-6-Proben durchgeführt.

In Tabelle 5.8 werden Zugfestigkeiten, Zugmoduln und Zugdehnungen der untersuchten gummipartikelmodifizierten PA-6-Blends miteinander verglichen. Generell wird erneut deutlich, dass die Zugabe von Gummipartikeln zu einem starken Absinken der Zugfestigkeiten und Zugmoduln führt. Gleiches gilt für die Zugdehnungen der ausgelagerten PA-6-Blends. Eine Ausnahme stellt jedoch der Wert für die Zugdehnung von Proben mit 10 Gew.% SGTR-Anteil dar, welcher sich auf dem Niveau von reinen PA-6-Blends ohne SGTR-Anteil befindet. Die mechanischen Kennwerte zeigen um ca. 10 bis 20 % niedrigere Kennwerte gegenüber den Herstellerangaben infolge des molekularen Abbaus während der Extrusionsverarbeitung.

Tabelle 5.8: Mechanische Eigenschaften der PA-6-Blends

Material / Zusammensetzung	Zugmodul E [MPa]	Zugfestigkeit σ_B [MPa]	Zugdehnung ϵ_B [%]
Konditionierte Proben: 70 °C / 62 % relative Feuchte			
PA-6	737	41,7	28
PA-6 + 10 Gew.% SGTR	725	37,0	35
PA-6 + 20 Gew.% SGTR	513	31,4	49
PA-6 + 10 Gew.% GMA-g-SGTR	664	36,4	41
PA-6 + 20 Gew.% GMA-g-SGTR	593	33,4	50
Ausgelagerte Proben: 23 °C / 50 % relative Feuchte			
PA-6	2324	55,7	24
PA-6 + 10 Gew.% SGTR	2120	49,8	24
PA-6 + 20 Gew.% SGTR	1729	39,7	16
PA-6 + 10 Gew.% GMA-g-SGTR	2049	49,7	21
PA-6 + 20 Gew.% GMA-g-SGTR	2128	42,9	15

Eine Konditionierung der PA-6-Proben bewirkt erwartungsgemäß eine deutliche Zähigkeitssteigerung verbunden mit deutlichen Einbußen an Festigkeit und Steifigkeit. Mit steigendem SGTR-Anteil zeigen die konditionierten PA-6-Proben im Gegensatz zu den ausgelagerten Proben höhere Dehnungen im Zugversuch auf. Die

Modifizierung mit Gummipartikeln wirkt sich jedoch auch in diesem Fall negativ auf die Zugmoduln und die Zugfestigkeiten der Blends aus.

Auffällig ist weiterhin, dass die PA-6-Blends mit 20 Gew.% GMA-g-SGTR etwas höhere Werte für die Zugfestigkeiten und die E-Moduln gegenüber den PA-6-Blends mit vergleichbarem SGTR-Anteil aufweisen. Dieser Effekt ist bei den ausgelagerten PA-6-Probekörpern stärker ausgeprägt.

Das verbesserte Zähigkeitsverhalten der PA-6-Compounds durch die Einlagerung von Gummipartikeln kann anhand der Charpy-Kerbschlagzähigkeiten belegt werden. In Abbildung 5.30 ist ersichtlich, dass durch eine Modifizierung von PA-6 mit Gummipartikeln die Kerbschlagzähigkeiten erhöht werden. Die ermittelten Werte liegen im Allgemeinen deutlich über dem Niveau der Werte der PA-6-Matrix ohne Gummipartikel.

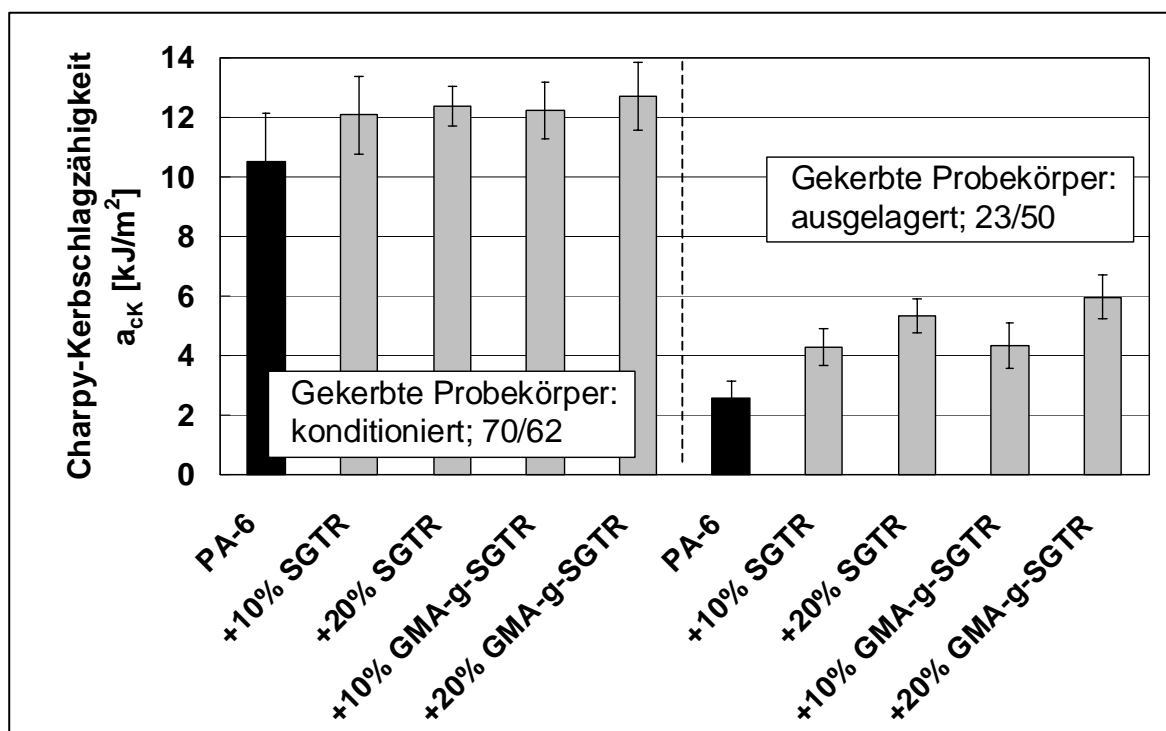


Abbildung 5.30: Einfluss des Gummipartikelanteils und der Oberflächenmodifizierung auf die Charpy-Kerbschlagzähigkeit von PA-6-Blends

Durch die Pffropfung der SGTR-Partikel mit GMA konnte bei einem Anteil von 20 Gew.% eine weitere Zunahme der Kerbschlagzähigkeiten erzielt werden. Für die konditionierten PA-6-Proben ist der Einfluss der Modifizierung der SGTR-Partikel wiederum geringer als bei den ausgelagerten PA-6 Proben.

5.7.2 Viskoelastische Eigenschaften

Im Vergleich zu den reinen Ausgangskomponenten findet man in Polymermischungen veränderte viskoelastische Eigenschaften. Diese Phänomene sind auf eine veränderte Verträglichkeit der Mischungskomponenten und resultierend daraus auf eine veränderte molekulare Beweglichkeit zurückzuführen. Die Veränderungen wurden mit DMTA-Messungen anhand von Verschiebungen des Glasübergangsbereiches T_g und anhand des Dämpfungsverhaltens (mechanischer Verlustfaktor $\tan\delta$) ermittelt.

Der Verlauf des Betrages des Komplexen Moduls $|E^*|$ und des mechanischen Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit der Temperatur zeigt für alle PBT-Composite ein qualitativ vergleichbares Verhalten (Abbildungen 5.31, 5.32). Generell liegt eine klar erkennbare Modulschulter und ein ausgeprägtes Dämpfungsmaximum vor, so dass die Glasübergangstemperatur relativ exakt bestimmt werden kann.

Für die untersuchten Blends wurde ein Glasübergangsbereich zwischen 59 und 65 °C ermittelt, wobei der für die unmodifizierte PBT-Matrix ermittelte Wert von $T_g = 62$ °C annähernd der Herstellerangabe ($T_g = 60$ °C) entspricht.

Die Pffropfung der Gummipartikel wirkt sich erst ab einem Gummipartikelgehalt von 20 Gew.% geringfügig auf das Dämpfungsverhalten aus. PBT-Blends mit GMA modifizierten Gummipartikeln zeigten geringfügig niedrigere Dämpfungsmaxima im Vergleich zu PBT-Blends mit unmodifizierten SGTR-Partikeln und ohne SGTR-Partikel. Die Unterschiede äußern sich neben einer Absenkung des α -Peaks in einer leichten Verschiebung des Glasübergangs der thermoplastischen PBT-Matrix zu höheren Temperaturen. Ein weiterer deutlicher Unterschied ist unterhalb der T_g festzustellen. PBT-Blends mit 20 Gew.% MAA-g-SGTR weisen in diesem Bereich niedrigere Werte für den mechanischen Verlustfaktor auf (Abbildung 5.32).

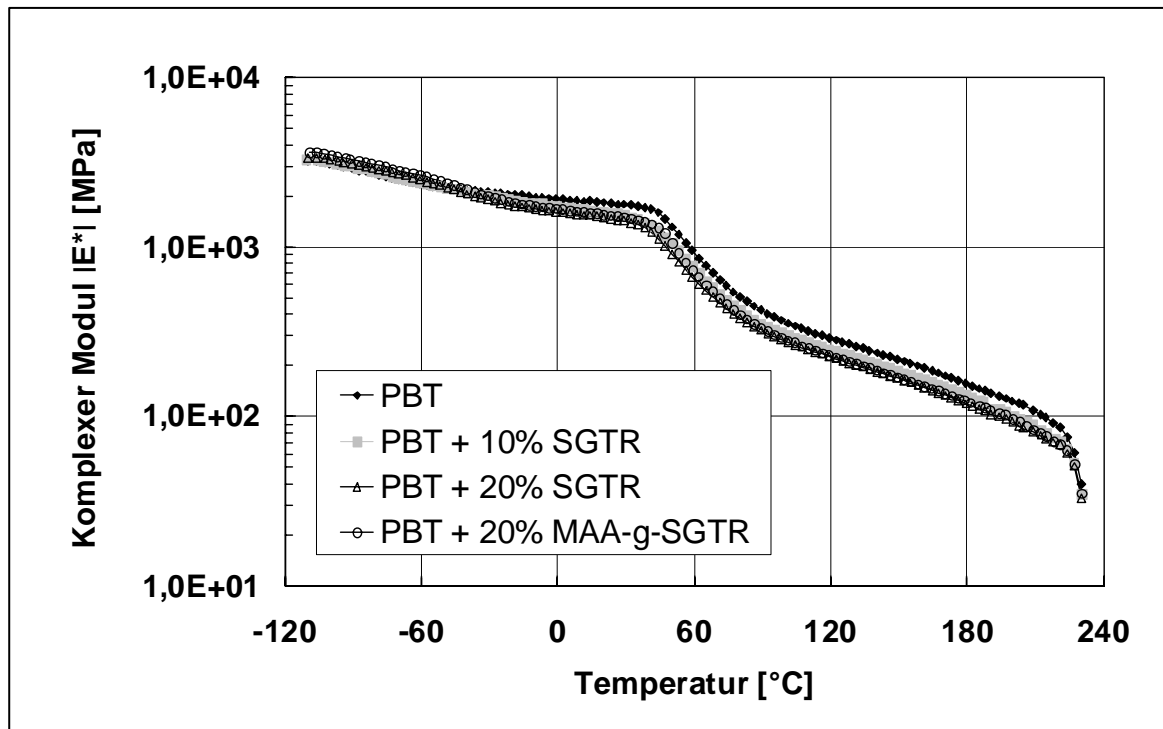


Abbildung 5.31: Betrag des Komplexen Moduls $|E^*|$ von PBT-Blends ohne und mit SGTR- bzw. MAA-g-SGTR-Anteil in Abhängigkeit von der Temperatur

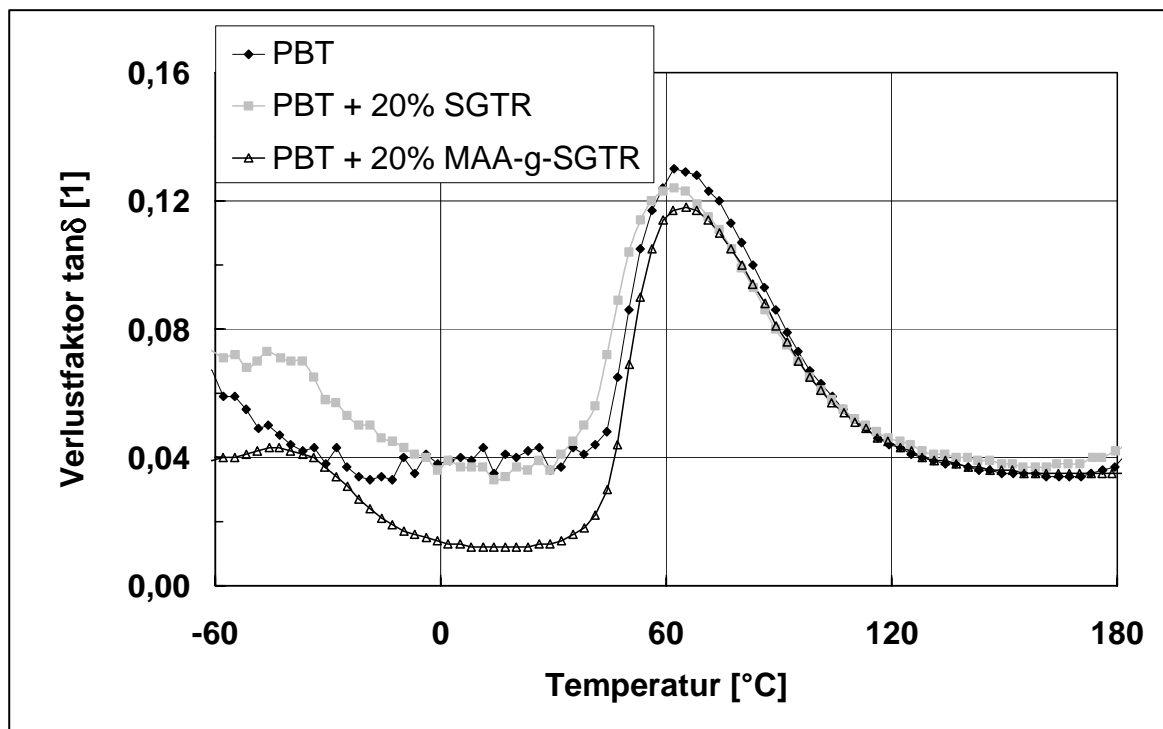


Abbildung 5.32: Verlustfaktor $\tan\delta$ von PBT-Blends ohne und mit SGTR- bzw. MAA-g-SGTR-Anteil in Abhängigkeit von der Temperatur

Die DMTA-Ergebnisse der gummiartikelmodifizierten PA-6-Blends sind in den Abbildungen 5.33 bis 5.35 aufgetragen. Bei allen ausgelagerten PA-6-Proben sinkt der Betrag des komplexen Moduls $|E^*|$ bereits unterhalb der T_g deutlich ab, so dass dort keine ausgeprägte Modulschulter existiert (Abbildung 5.33). Auffällig ist, dass durch die Zugabe von Gummiartikeln eine deutliche Verschiebung des Glasübergangs der PA-6-Matrix zu höheren Temperaturen auftritt. Für unmodifiziertes PA-6 wurde so eine Glasübergangstemperatur von 29 °C gemessen, während andererseits für die PA-6 Blends mit SGTR- bzw. GMA-g-SGTR-Anteil ein Glasübergangsbereich zwischen 62 bis 71 °C gemessen wurde. Dieser Effekt kann auf die Hemmung der Feuchtediffusion durch die eingelagerten Gummiartikel zurückgeführt werden.

Der große Einfluss der Gummiartikelzugabe auf das dynamisch mechanische Verhalten zeigt sich ebenfalls bei der Betrachtung des mechanischen Verlustfaktors $\tan\delta$ (Abbildung 5.34). Für unmodifiziertes PA-6 lässt sich ein stark ausgeprägtes Dämpfungsmaximum bei ca. 30 °C und ein weniger ausgeprägtes bei ca. -60 °C erkennen. Bei dem $\tan\delta(\alpha)$ -Peak um ca. 30 °C handelt es sich um die Glasübergangstemperatur von PA-6, während der $\tan\delta(\beta)$ -Peak bei ca. -60 °C auf die Mobilität dipolarer NH_2 - und OH -Endgruppen zurückzuführen ist [30]. Der Bereich von $\tan\delta(\alpha)$ lag prinzipiell bei den gummiartikelmodifizierten Varianten bei 63 bis 70 °C, während der $\tan\delta(\beta)$ -Peak zu höheren Temperaturen verschoben ist. Für die Blends mit GMA-g-SGTR kann auch keine Verschiebung der T_g zu niedrigeren Temperaturen festgestellt werden, wobei jedoch der Grad der Energiedissipation (mechanischer Verlustfaktor) bei den PA-6-Compounds mit SGTR-Partikeln ausgeprägter ist.

Vergleicht man die Modulverläufe von konditionierten PA-6-Proben (Abbildung 5.35) miteinander, so lässt sich im Gegensatz zu den ausgelagerten PA-Proben nur ein geringer Einfluss der Gummiartikelzugabe feststellen. Die Komplexen Moduln von SGTR-modifizierten PA-6-Mischungen liegen im betrachteten Temperaturbereich geringfügig unter denen der Ausgangsmatrix.

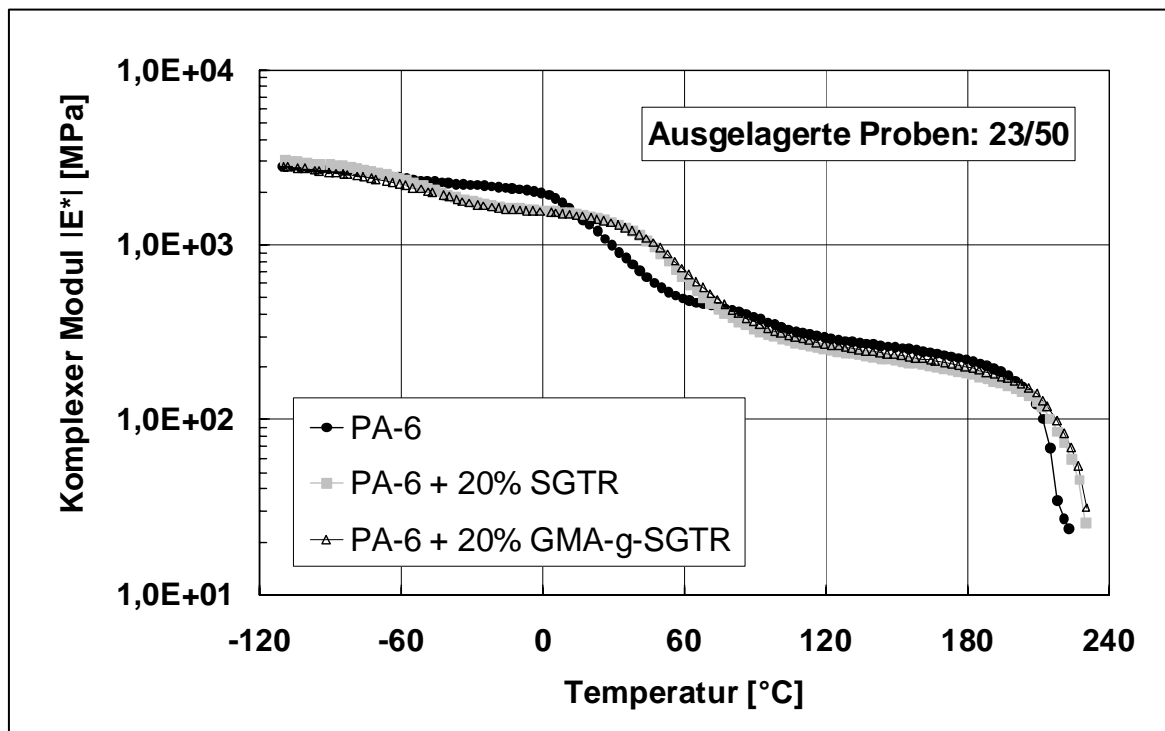


Abbildung 5.33: Betrag des Komplexen Moduls $|E^*|$ von PA-6-Blends (ausgelagert im Klima 23 °C, 50 % relative Feuchte) ohne und mit SGTR- bzw. GMA-g-SGTR-Anteil in Abhängigkeit von der Temperatur

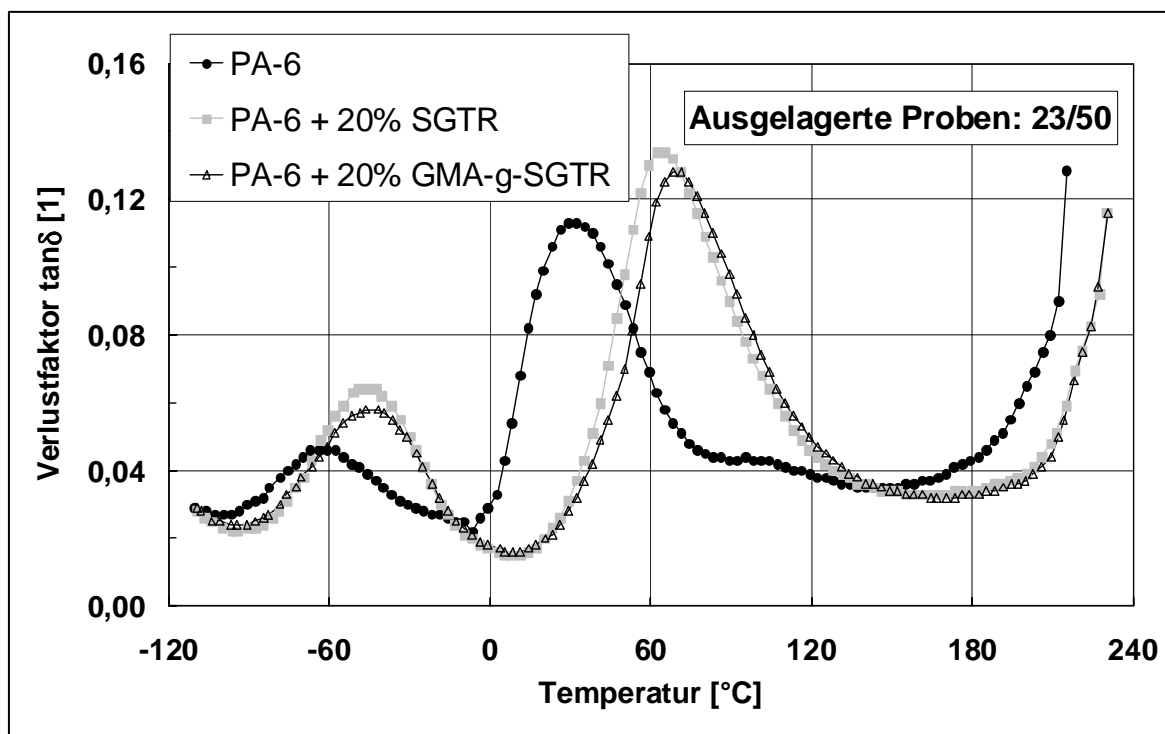


Abbildung 5.34: Verlustfaktor $\tan\delta$ von PA-6-Blends (ausgelagert im Klima 23 °C, 50 % relative Feuchte) ohne und mit SGTR- bzw. GMA-g-SGTR-Anteil in Abhängigkeit von der Temperatur

Darüber hinaus sinkt durch die vollständige Plastifizierung der PA-6-Matrix mit Wasser die Lage des Glasüberganges von gummipartikelmodifizierten PA-6 um mehr als 45 °C auf Temperaturen bis zu 26 °C ab. Auch für die untersuchten unmodifizierten PA-Materialien ist die T_g auf 26 °C hin verschoben. Als Ursache für das Absinken der Glasübergangstemperatur kann die Anlagerung von molekularem Wasser an die Carbonyl- oder NH-Gruppen der PA-6-Matrix angesehen werden [30]. Betrachtet man das Dämpfungsverhalten genauer, so zeigen sich wieder zwei deutlich separierte Peaks $\tan\delta(\alpha)$ und $\tan\delta(\beta)$. Durch die Zugabe von SGTR-Partikeln verschiebt sich die T_g von 26 auf 29 °C, währenddessen bei der Einmischung funktionalisierter SGTR-Partikel erwartungsgemäß ein Absinken der T_g auf das Niveau der PA-6-Matrix ohne Gummipartikel auftritt. Die Höhe der $\tan\delta(\alpha)$ und $\tan\delta(\beta)$ -Peaks bleibt bei allen konditionierten PA-6 Varianten annähernd konstant.

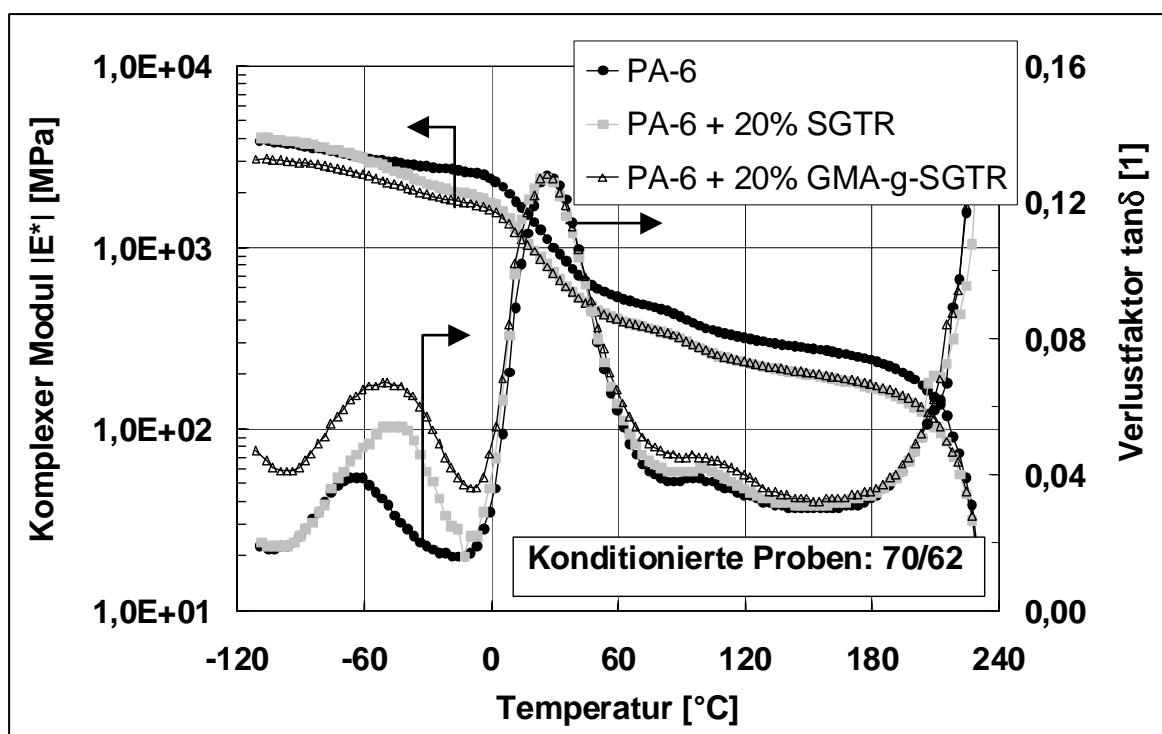


Abbildung 5.35: Betrag des Komplexen Moduls $|E^*|$ und Verlustfaktor $\tan\delta$ von PA-6-Blends (konditioniert bei 70 °C, 62 % relativer Feuchte) ohne und mit SGTR- bzw. GMA-g-SGTR-Anteil in Abhängigkeit von der Temperatur

5.7.3 Morphologische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der gummiartikelmodifizierten Polymere werden auch entscheidend von der Morphologie der Polymerblends beeinflusst.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) in Abbildung 5.36 zeigen die Bruchflächen der untersuchten PBT-Blends ohne und mit 20 Gew.% SGTR-Anteil. Die Bruchflächen wurden an 80 x 10 x 4 mm Flachstäben nach manuellem Bruch bei ca. $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach vorheriger Lagerung in flüssigem Stickstoff erzeugt.

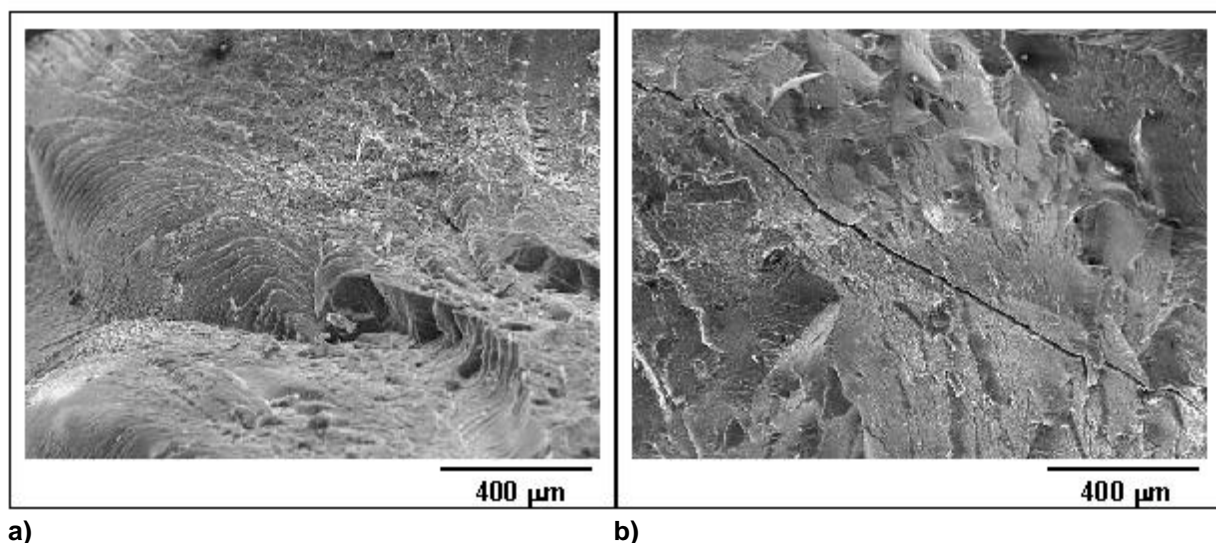


Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen von cryogen gebrochenen PBT-Blends
a) ohne Gummipartikel, b) mit 20 Gew.% SGTR

In Abbildung 5.36a) sieht man eine terrassenförmige Bruchstruktur. Die Bruchfläche mit SGTR-Anteil in Abbildung 5.36b) ist stärker zerklüftet als in Abbildung 5.36a). Darüber hinaus können in Abbildung 5.36b) Risse entlang der Partikelgrenzen detektiert werden.

Abbildung 5.37 zeigt die Bruchbilder von PBT mit SGTR- und MAA-g-SGTR-Anteil nach einem manuellen Tieftemperaturbruch. Eine selektive Ätzung der Gummipartikel war aufgrund ihrer vernetzten Struktur nicht möglich. Deutlich zu erkennen sind die tiefen Hohlräume und Löcher in den Bruchflächen mit unbehandelten SGTR-Partikeln (Abbildungen 5.37a) und 5.37b)), was auf ein Herauslösen der SGTR-Partikel aufgrund der fehlenden Matrixanbindung zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu sind in den Abbildungen 5.37c) und 5.37d) ein teilweise und ein gut angebundenes MAA-g-SGTR-Partikel erkennbar.

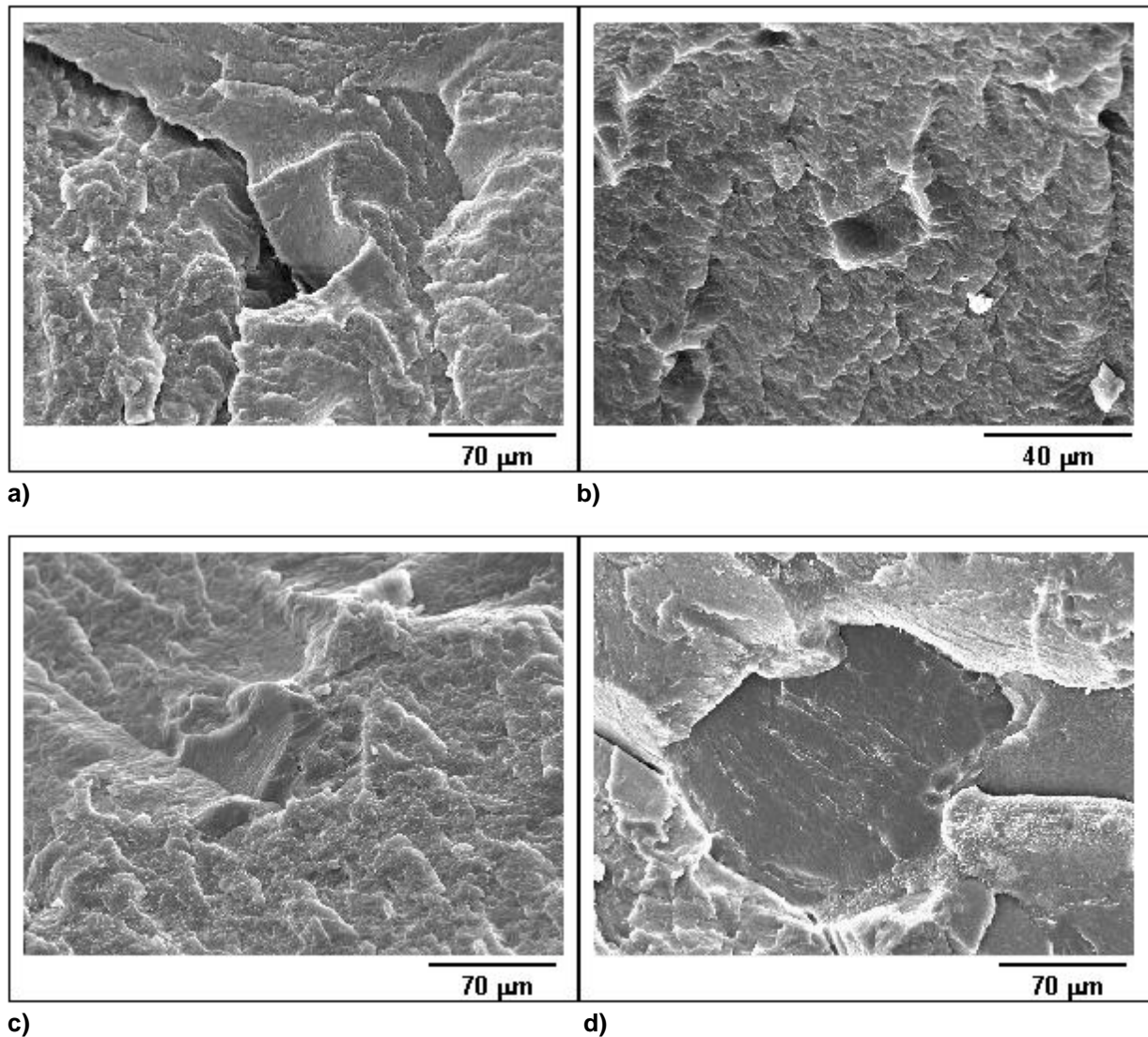


Abbildung 5.37: Anbindung der Gummipartikel an die PBT-Matrix
 a) und b) Ungefropftes Partikel (SGTR),
 c) und d) MAA gefropftes Partikel (MAA-g-SGTR)

In Abbildung 5.38 sind in der Übersicht die REM-Aufnahmen von ausgelagerten PA-6-Proben ohne und mit 20 Gew.% SGTR- bzw. MAA-g-SGTR-Anteil gegenübergestellt. Man kann verzweigte Risse durch die Feuchteplastifizierung erkennen. Die Bruchflächen der gummipartikelmodifizierten PA-6-Compounds (Abbildungen 5.38b) und 5.38c)) sind stärker zerklüftet als die der reinen Matrix ohne Gummipartikel (Abbildung 5.38a)).

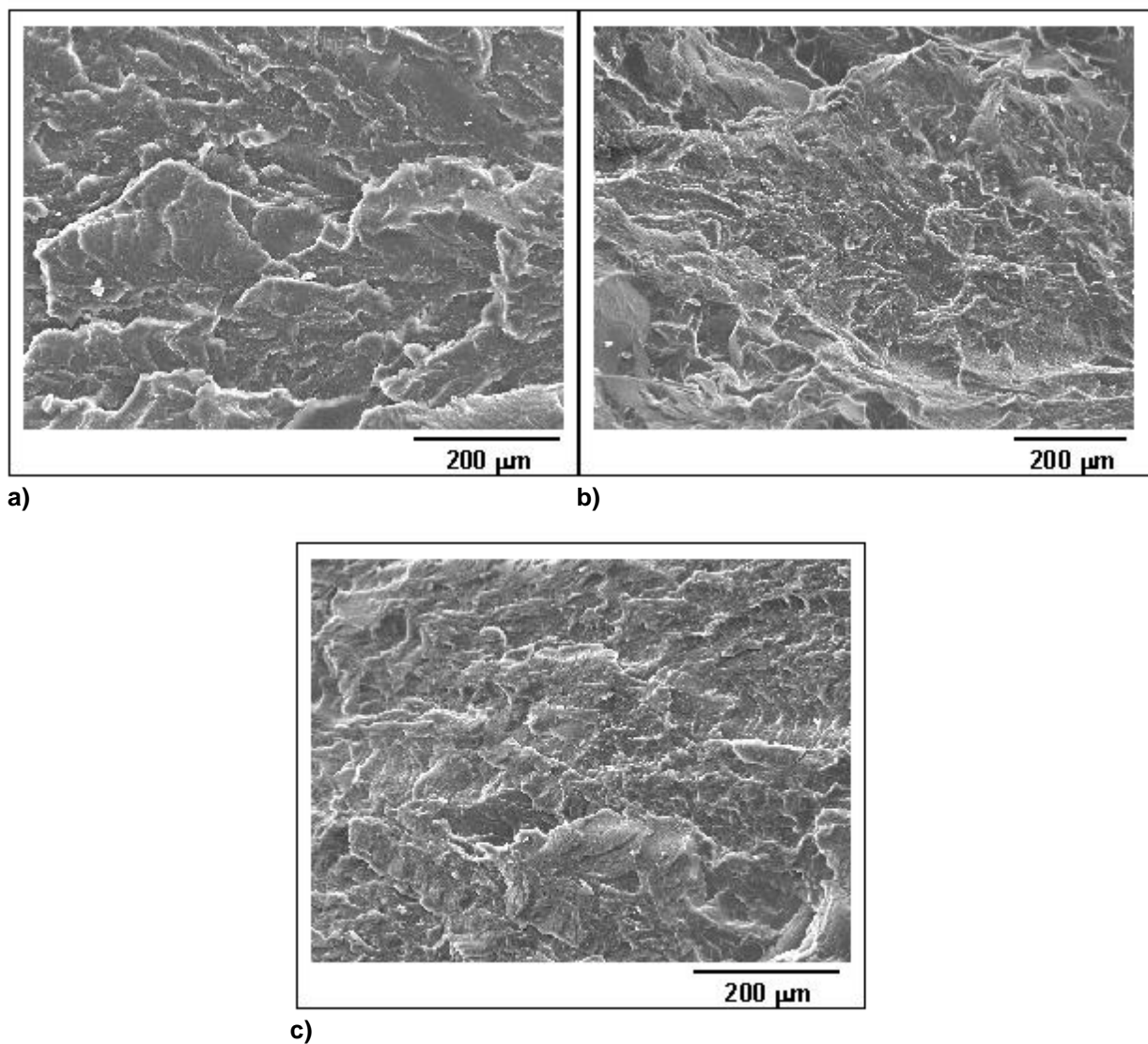


Abbildung 5.38: REM-Aufnahmen von cryogen gebrochenen PA-6-Blends (ausgelagert bei 23 °C, 50 % relative Feuchte), a) ohne Gummipartikel, b) mit 20 Gew.% SGTR, c) mit 20 Gew.% GMA-g-SGTR,

Untersucht man die Anbindung der Gummipartikel genauer bei hoher Vergrößerung (Abbildung 5.39), so zeigt sich, dass die unbehandelten SGTR-Partikel an die Matrix schlechter als die gepropften SGTR-Partikel angebunden sind. Entlang der Gummipartikeloberfläche kann in Abbildung 5.39a) eine ausgeprägte Hohlraum-bildung beobachtet werden, währenddessen in den Abbildungen 5.39b) und 5.39c) die MAA-g-SGTR-Partikel teilweise mit Matrixmaterial bedeckt sind.

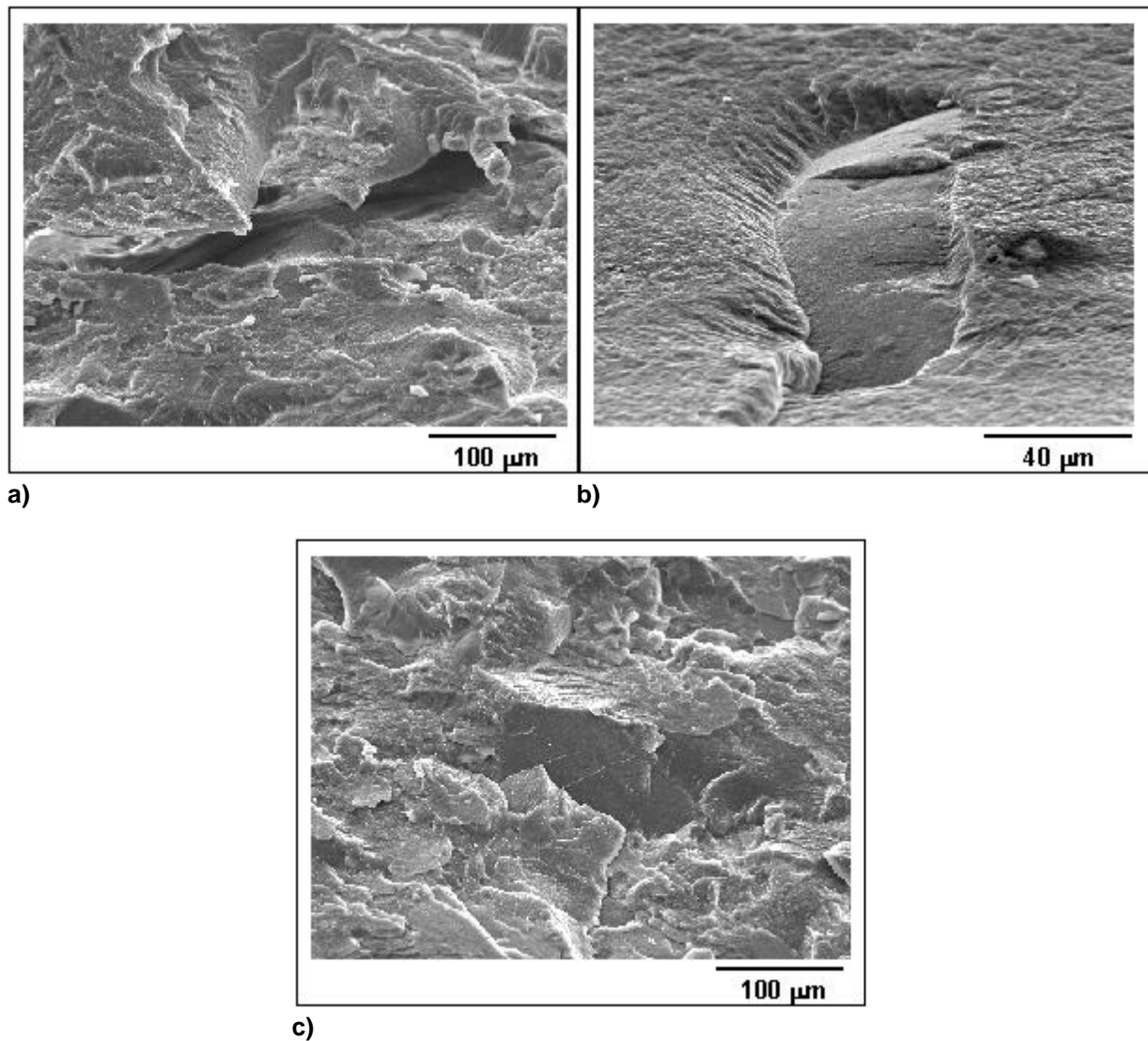


Abbildung 5.39: Anbindung der Gumpartikel an die PA-6-Matrix (ausgelagert bei 23 °C, 50 % relative Feuchte), a) ungepfropftes Partikel (SGTR), b) und c) GMA gepfropftes Partikel (GMA-g-SGTR)

In Abbildung 5.40 sind die Bruchflächen der untersuchten PA-6-Blends nach Konditionierung und Durchführung des Schlagbiegeversuches nach *Charpy* bei Raumtemperatur zu sehen. Die REM-Aufnahmen wurden unmittelbar am Beginn der Kerbe vorgenommen.

Es ist erkennbar, dass die Risse stärker verzweigt sind als die in den Abbildungen 5.38a) bis 5.38c). Dadurch sind die locker zusammenhängenden Bruchstücke kleiner als bei den ausgelagerten PA-Proben. Reine PA-6-Blends zeigen wiederum eine relativ glatte Struktur, während andererseits die Blends mit Gumpitkeln eine sehr

stark zerklüftete Bruchfläche aufweisen. Die stark zerklüftete Bruchfläche der gummiartikelmodifizierten PA-6-Blends weist auf duktiles Versagen hin.

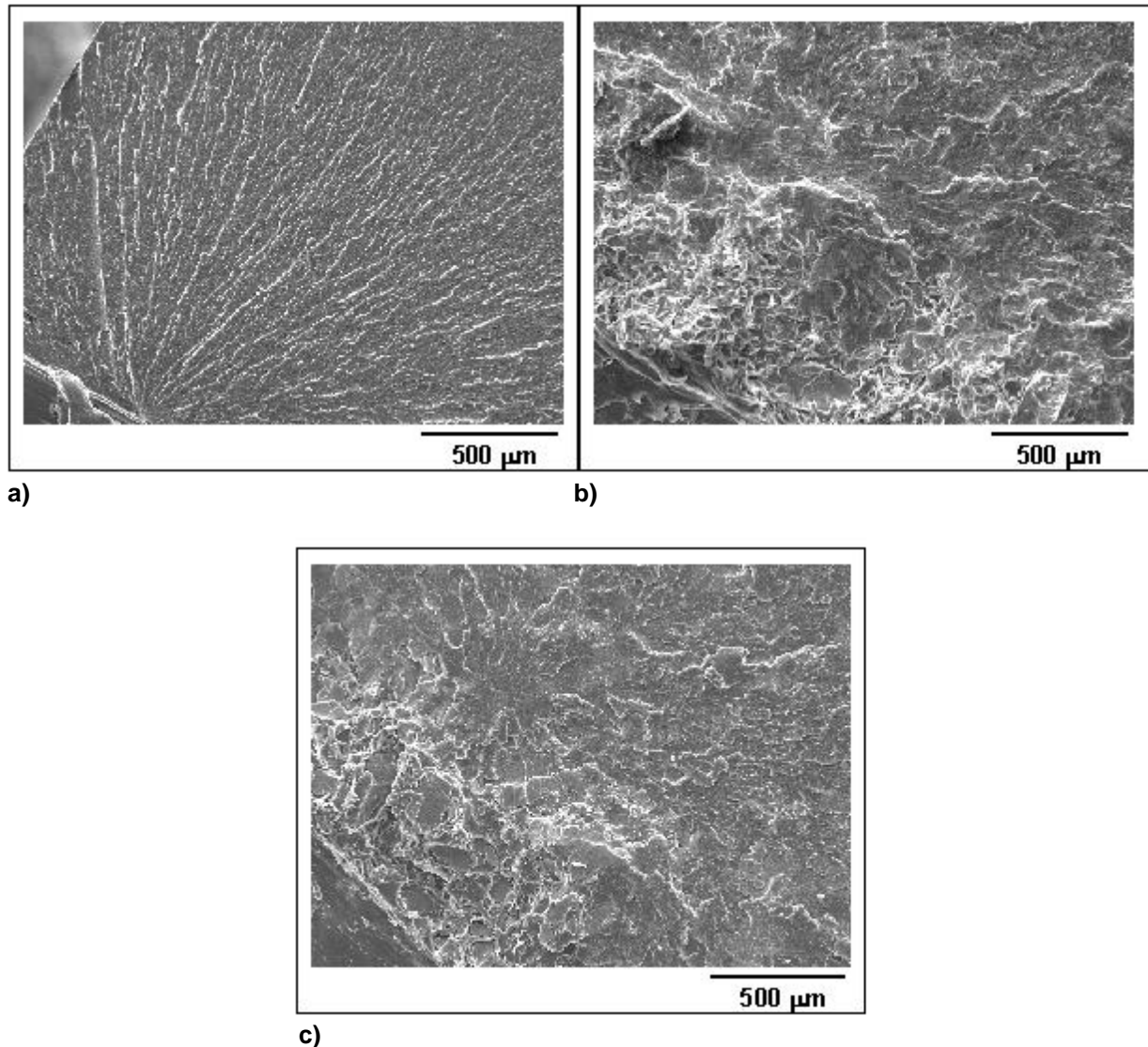


Abbildung 5.40: Bruchflächen von PA-6-Proben (Charpy-Proben, konditioniert bei 70 °C und 62 % relative Feuchte), a) ohne Gummipartikel, b) mit 20 Gew.% SGTR, c) mit 20 Gew.% GMA-g-SGTR

In den Abbildungen 5.41a) und 5.41b) sind die Bruchflächen der SGTR- und GMA-g-SGTR-modifizierten PA-6-Blends nach manuellem Tieftemperaturbruch dargestellt. Die PA-Matrix zeigt teilweise Zipfel-Strukturen auf, was auf duktilen Verhalten hindeutet. Dieser Effekt ist bei der Bruchfläche mit SGTR-Anteil geringer gegenüber der Bruchfläche mit GMA-g-SGTR-Anteil ausgeprägt. Darüber hinaus ist

eine deutlich bessere Anbindung der gefropften SGTR-Partikel erkennbar. Im Falle der ungefropften SGTR-Partikel kommt es aufgrund der fehlenden Phasenbindung zur Ablösung der Gummipartikel von der Matrix und zur Lochbildung (Abbildung 5.41a)). Im Gegensatz dazu werden die gefropften SGTR-Partikel (Abbildung 5.41b)) von der Matrix umhüllt. Andererseits ist auch hier eine Hohlraumbildung entlang der Phasengrenzen erkennbar.

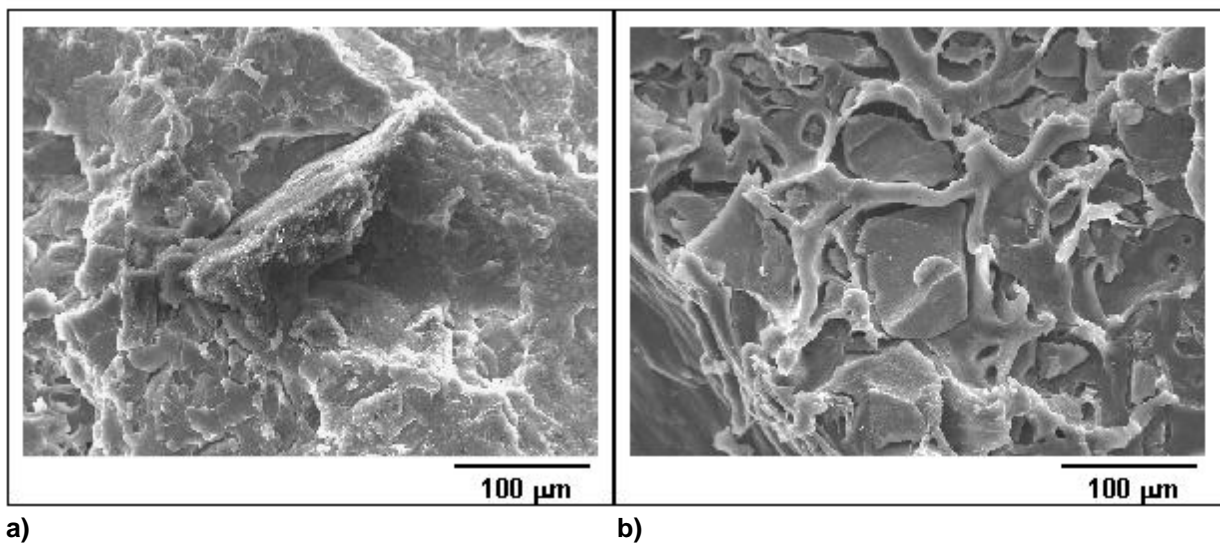


Abbildung 5.41: Anbindung der Gummipartikel in PA-6-Blends (konditioniert bei 70 °C, 62 % relative Feuchte), a) PA-6 + 20 Gew.% SGTR, b) PA-6 + 20 Gew.% GMA-g-SGTR

5.7.4 Diskussion der Thermoplast / Altgummipartikel-Blends

Eine typische Methode um die Zähigkeitseigenschaften von polaren Thermoplasten zu verbessern, ist die Einmischung von Kautschukteilchen bis zu einer Konzentration von 30 Gew.%. Zu diesem Zweck werden Kautschukpartikel in der Thermoplastmatrix fein verteilt (Disperssysteme). Bei der Anwendung modifizierter Kautschukpartikel erhofft man sich Verbesserungen hinsichtlich der erhöhten Verträglichkeit und optimalerer Teilchenmorphologien.

Anhand von Kombinationen aus PA-6 mit GMA modifizierten Altgummipartikeln sowie aus PBT mit MAA modifizierten Altgummipartikeln sollte untersucht werden, inwiefern modifizierte Altgummipartikel eine sinnvolle Alternative zu den verfügbaren Schlagzähmodifikatoren darstellen.

In der Vergangenheit sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, welche sich mit der Untersuchung der Zähigkeitsmechanismen und der Energieaufnahmeigenschaften von modifizierten polaren Thermoplasten befassen [26, 27, 29, 183]. Als allgemein anerkannte Mechanismen werden das Aufreißen der Elastomerpartikel und das Ablösen an den Phasengrenzflächen (Hohlraumbildung) sowie die Scherdeformation des angrenzenden Matrixmaterials betrachtet [26, 27, 29, 34].

Ein wichtiger Parameter für die Herstellung schlagzäher Polymer-Systeme ist die Teilchengröße. Zum Beispiel werden für die schlagzähen PA-6 in der Literatur optimale Durchmesser von 0,2 bis 0,5 μm genannt [183, 184], während kleinere und größere Teilchen zu einem starken Abfall der Schlagzähigkeit führen.

Die Pfropfung der Gummipartikel dient der Realisierung einer guten Phasenfestigkeit, damit unter mechanischer Belastung keine Phasentrennung und Lochbildung auftritt.

Bei den untersuchten PBT-Blends konnte durch die Dispergierung von Gummipartikeln keine Schlagzähigkeitserhöhung erreicht werden. Eine Erhöhung des Anteils unbehandelter Gummipartikeln resultierte in einer zunehmenden Verringerung der Kerbschlagzähigkeiten. Auch der Zugmodul und die Zugfestigkeit nahm mit steigendem SGTR-Anteil ab. Beim Einsatz MAA gepfropfter Gummipartikel war ebenfalls eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur unmodifizierten PBT-Matrix zu beobachten. Diese Ergebnisse lassen sich einerseits dadurch erklären, dass die Gummipartikel eine unzureichende Anbindung an die PBT-Matrix aufweisen. Die ungenügende Anbindung der Gummipartikel an die PBT-Matrix führt bei Schlagbeanspruchung zu einer Bruchinitiierung in der Gummipartikel-Matrix-Grenzfläche.

Eine weitere Ursache für die unbefriedigenden Zähigkeitseffekte ist die Partikelgröße der Gummipartikel. Die Gummipartikelgröße ist um 3 Größenordnungen größer als jene Kautschukteilchengrößen, welche üblicherweise für die Zähmodifizierung von teilkristallinen Thermoplasten angewendet werden [34]. Darüber hinaus beeinflusst die Gummipartikelgröße auch die Stärke der Phasenbindung. Die Phasenbindung ist um so größer je kleiner die Gummipartikel sind.

Gummipartikelmodifizierte Polyamide zeigen hingegen einen Schlagzähigkeitseffekt an. Generell sind die ermittelten Charpy-Kerbschlagzähigkeiten höher gegenüber unmodifizierten PA-6. Der Zähigkeitszuwachs ist bei den ausgelagerten PA-6-Proben

größer, beispielsweise werden für PA-6 / GMA-g-SGTR-Systeme eine Steigerung über das Doppelte im Vergleich zu unmodifizierten PA-6-Werkstoffen erzielt. Bei den gummiartikelmodifizierten PA-6-Systemen im konditionierten Zustand ist das Ausmaß der Zähigkeitsverbesserung geringer. Der Zuwachs der Kerbschlagzähigkeit beträgt bei den konditionierten PA-6-Blends mit 20 Gew.% GMA-g-SGTR 21 %. Das Niveau der Werte, welche durch eine Plastifizierung der Polyamide mit Wasser erzielt werden kann, wird jedoch nicht erreicht.

Bei der Interpretation der Charpy-Kerbschlagzähigkeitskennwerte muss auch berücksichtigt werden, dass die Messwerte neben dem Feuchtegehalt und den Verarbeitungsbedingungen vor allem durch die Probekörpergeometrie, die Geometrie und Qualität der Kerbung und durch die Beanspruchungsgeschwindigkeit bei der Prüfung beeinflusst werden. Ein direkter Vergleich der Charpy-Kerbschlagzähigkeitskennwerte der untersuchten gummiartikelmodifizierten PA-6-Compounds mit kommerziell verfügbaren schlagzähmodifizierten PA-6-Sorten, z. B. Produkte aus der Durethan BC-Reihe (Bayer AG) [185], ist daher nicht ohne weiteres möglich.

Das verbesserte Zähigkeitsverhalten der konditionierten PA-6-Blends kann anhand der Anlagerung von Wassermolekülen an die Amidgruppen und die Ausbildung von Wasserstoffbrücken begründet werden. Dabei wird das Wasserstoffatom der NH-Gruppe zum Sauerstoffatom der benachbarten CO-Gruppe hingezogen. Der Effekt ist um so stärker, je höher der Wassergehalt ist, so dass bei den konditionierten Proben weitaus mehr Wasserstoffbrücken zur Verfügung stehen. Mit steigendem Wassergehalt wird auch die Molekülbeweglichkeit und folglich das Zähigkeitsverhalten erhöht. Daher wird angenommen, dass bei den konditionierten Proben die positiven Effekte der Gummiartikelmodifizierung durch die Effekte der Feuchte überlagert werden. Diese Tatsache erklärt auch die geringeren Zähigkeitssteigerungsraten von konditionierten PA-6-Proben im Vergleich zu den ausgelagerten PA-6-Proben.

Andererseits geht die Zähigkeitssteigerung von PA-6 auch mit einer Minderung der Festigkeitskennwerte einher. Generell hat die Zugabe der Gummiartikel einen negativen Einfluss auf die Zugfestigkeit und den Zugmodul. Wie bei den PBT-Blends kann auch hier die Partikelgröße sowie die ungenügende Gummiartikel-Matrix-Anbindung als Ursache angenommen werden.

Der positive Einfluss der Pfropfung der Gummipartikel auf das mechanische Verhalten lässt sich vor allem bei einer Gummipartikel-Konzentration von 20 Gew.% erkennen. Bei dieser Konzentration wird in allen Fällen eine deutliche Zähigkeitssteigerung im Vergleich zu Blends mit vergleichbarem Gehalt an unbehandelten Partikeln erzielt. Dies beruht auf einer stärkeren Anbindung zwischen den Gummipartikeln und der kontinuierlichen Thermoplast-Phase durch chemische Ankopplung und eine günstigere Teilchenmorphologie. D. h. die Phasengrenzen werden durch echte chemische Bindungen überbrückt [30]. Die chemischen Bindungen entstehen z. B. durch chemische Reaktion der Epoxygruppe des GMA-g-SGTR mit der Aminoendgruppe des Polyamids. Im Falle der PBT-Blends sind Verträglichkeitssteigerungen durch Veresterungsreaktionen zwischen der OH-Endgruppe des PBT mit der COOH-Endgruppe des MAA-g-SGTR möglich. Darüber hinaus sind bei den PA-Blends physikalische Wechselwirkungen aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrücken wirksam.

Der Zusammenhang zwischen der chemischen Modifizierung der Gummipartikel und der Erhöhung der Verträglichkeit spiegelt sich auch in einem verbesserten Spannungs-Dehnungs-Verhalten und einem verbesserten viskoelastischen Verhalten wider. So kann beispielsweise bei den konditionierten PA-6 Proben ein Absinken der T_g um 3 °C in Richtung der T_g von unmodifizierten PA-6 beobachtet werden. Außerdem steigen bei 20 Gew.% auch die Duktilität der PBT/MAA-g-SGTR und der ausgelagerten PA-6 / GMA-g-SGTR-Blends im Vergleich zu Systemen mit 20 Gew.% unbehandelten Gummipartikeln an.

Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass sich die Pfropfung erst ab einer Konzentration von 20 Gew.% Gummipartikeln positiv auf die mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften der Blends auswirkt. Verantwortlich hierfür ist der geringe Pfropfungsgrad von MAA-g-SGTR von 3 % bzw. 9 % im Falle von GMA-SGTR und eine für eine effektive Verträglichkeitssteigerung ungenügende Anzahl funktioneller Gruppen an der Gummipartikeloberfläche.

Die aus dem mechanischen und viskoelastischen Verhalten abgeleiteten Aussagen können auch durch morphologische Untersuchungen von Bruchflächen, welche mittels manuellem Tieftemperaturbruch oder aus dem Schlagbiegeversuch nach *Charpy* erhalten werden, untermauert werden.

Im Falle einer fehlenden bzw. geringen Anbindung der Gummipartikel an die thermoplastische Matrix kommt es unter mechanischer Belastung zu einer Phasentrennung, so dass Hohlräume um die Gummipartikel ausgebildet oder die Gummipartikel sogar ganz aus der Matrix herausgelöst werden. Diese Hohlräume fungieren als Ausgangsstellen für Sekundärrisse und eine weitere endgültige Risseinleitung. Eine weitere Ursache sind die thermischen Eigenspannungen des Materials, die infolge unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten während der Abkühlung aus der Schmelze nach der Extrusions- und Spritzgussverarbeitung entstehen [26].

Der optimale Zustand hoher Zähigkeiten bei nur geringfügigen Festigkeitseinbußen kann folglich nur bei höheren Gummipartikel-Konzentrationen ab 20 Gew.% erreicht werden. Vor diesem Hintergrund wäre es interessant, Untersuchungen mit höheren Gummipartikelgehalten durchzuführen.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass MAA-g-SGTR-Partikel sich nicht als Schlagzähmodifikator für PBT-Materialien eignen. Bei den Polyamiden werden bei 20 Gew.% MAA-g-SGTR-Zugabe Zähigkeitssteigerungen um bis zu 133 % erzielt. Das Ausmaß der Zähigkeitssteigerung der ausgelagerten PA-6-Proben liegt jedoch auf deutlich niedrigerem Niveau im Vergleich zu den Zähigkeitssteigerungen, die durch eine Feuchtkonditionierung bis zur Sättigung erzielt werden. Im hier vorliegenden Fall liegt der notwendige Prozessmehraufwand durch die Pfropfung und Compoundierung in keinem Verhältnis zu den erzielten Eigenschaftsverbesserungen.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die Wiederverwertung von Altgummipartikeln der Größenordnung von 100 bis 400 μm in polaren Thermoplasten mit dem Ziel einer Schlagzähmodifizierung nicht sinnvoll ist. Die erzielten Eigenschaftsverbesserungen sind beispielsweise für PA-6 im Vergleich zur Feuchtkonditionierung nur als gering anzusehen. Andererseits könnten GMA-g-SGTR-Partikel den Aufwand der Feuchtkonditionierung, welche Lagerungszeiten im Normklima (23 °C / 50 % relative Feuchte) von ca. 1 Jahr erfordern, teilweise wettmachen. Um die Kerbschlagzähigkeit der ausgelagerten PA-6-Blends und PBT-Blends zu optimieren, ist der Einsatz feinerer gepfropfter Gummipartikel zukünftig denkbar. Weitere Anwendungspotentiale könnten sich bei höheren Gummipartikel-Anteilen ab ca. 20 Gew.% erschließen lassen.

5.8 Elastomer / Altgummipartikel-Blends

Neben der Einmischung von gepfropften Altgummipartikeln in polare Thermoplasten soll auch der Einfluss von MAA gepfropften Gummipartikeln (MAA-g-SGTR) in Polyurethan-Heißgießelastomeren (PUR) untersucht werden. Durch die Einmischung von MAA-g-SGTR werden wesentliche Eigenschaftsverbesserungen erwartet, da die Carboxyl-Gruppe von MAA-g-SGTR mit der Isocyanatgruppe des PUR-Prepolymers eine chemische Reaktion eingehen kann. Zur Beurteilung des Pfropfungseffektes sollen die Untersuchungen auch mit unbehandelten SGTR-Partikeln durchgeführt werden.

5.8.1 Mechanische Eigenschaften

In den Abbildungen 5.42 und 5.43 sind die mechanischen Kennwerte der gummipartikelmodifizierten PUR-Elastomere aus den Zugversuchen dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigendem Gummipartikel-Gehalt die Spannungen bei 100 und 300 % Dehnung zunehmen. Das Niveau der Werte der unmodifizierten PUR-Matrix wird im Falle der MAA-g-SGTR modifizierten Systeme jedoch erst ab 10 Gew.% und bei den PUR / SGTR-Systemen erst ab 15 Gew.% erreicht.

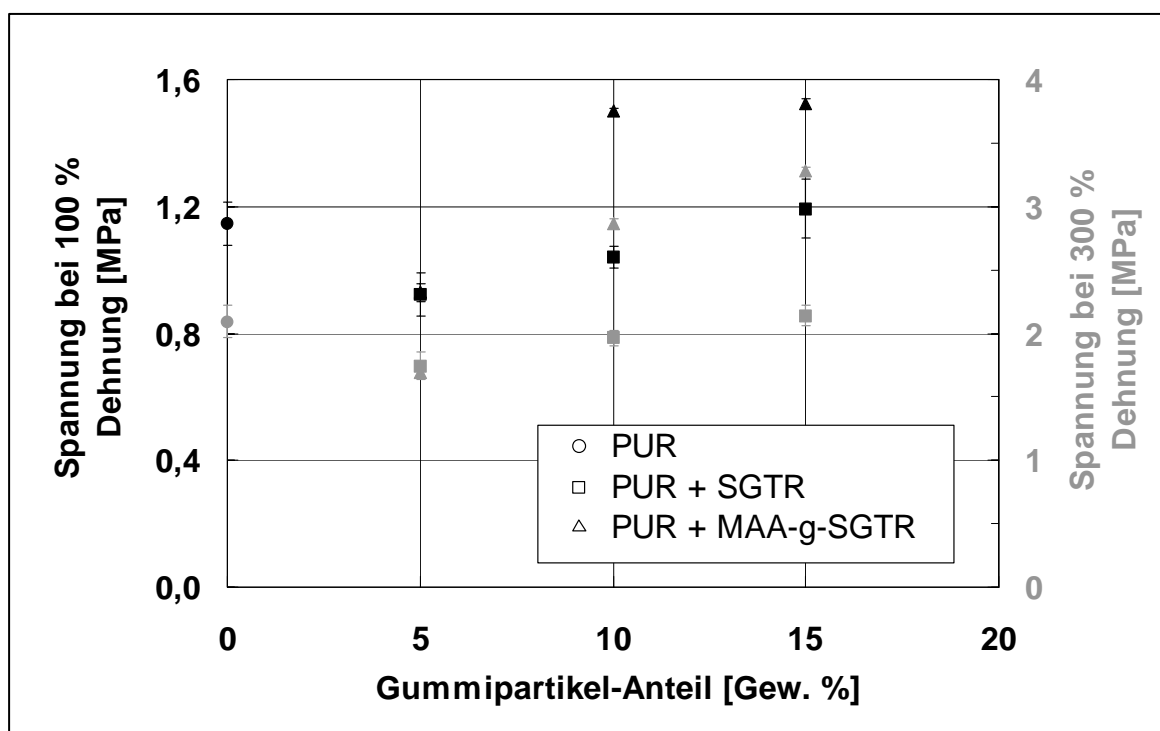


Abbildung 5.42: Spannungswerte bei 100 und 300 % Dehnung von PUR-Blends in Abhängigkeit vom Gummipartikel-Anteil und von der Oberflächenmodifizierung

Bei 10 Gew.% MAA-g-SGTR zeigt sich eindeutig der positive Effekt der MAA Pfropfung. Durch die Einmischung von 10 Gew.% MAA-g-SGTR in die PUR-Matrix konnte eine 1,4fache Steigerung der Spannungswerte im Vergleich zu ungefüllten PUR-Systemen erzielt werden.

Andererseits wird durch den Einsatz der Gummipartikel überwiegend eine Abnahme von Reißfestigkeit und Reißdehnung beobachtet (Abbildung 5.43).

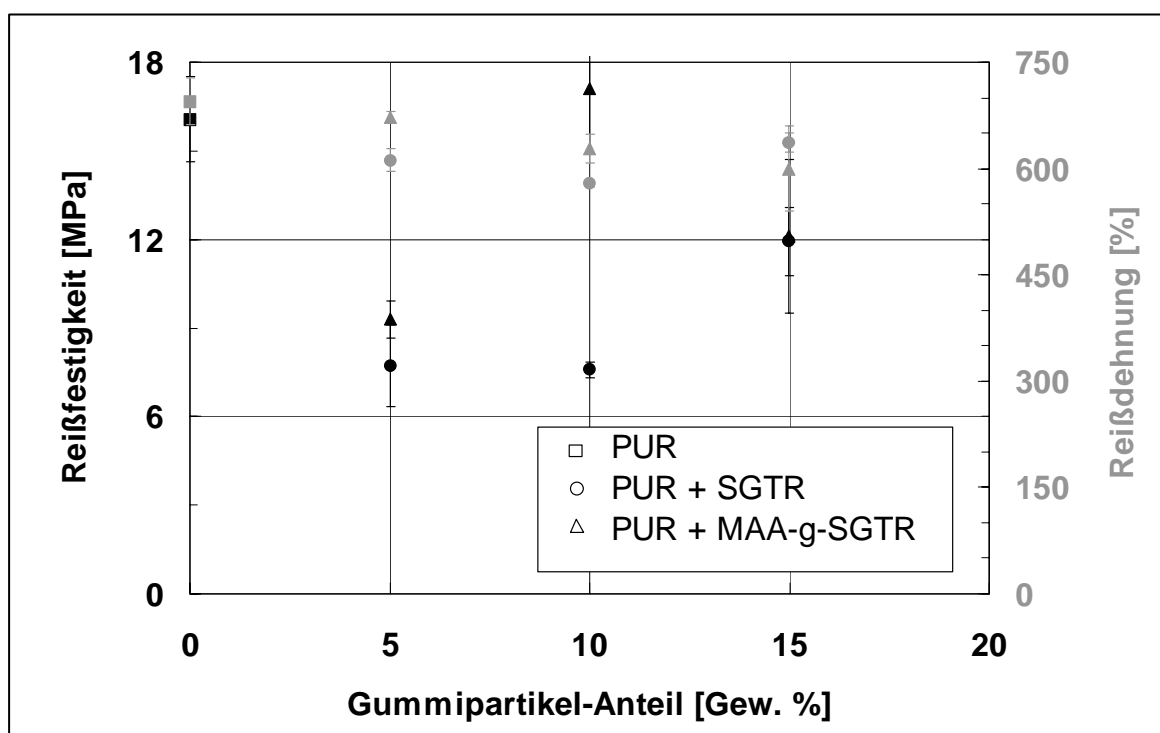


Abbildung 5.43: Reißfestigkeit und Reißdehnung von PUR-Blends in Abhängigkeit vom Gummipartikel-Anteil und von der Oberflächenmodifizierung

Die ermittelten Kennwerte sind geringfügig niedriger als die Herstellerangaben. Die Abweichung von den Herstellerangaben sowie die großen Streuungen der Messwerte resultieren aus einem Herausrutschen der Schulterstäbe aus den Einspannklemmen. Mit steigender Zugkraft verstärkte sich dieser Effekt. Um diesen Einfluss auszuschalten, sollten selbstspannende Einspannsysteme angewendet werden, welche mit ansteigender Zugkraft den Druck auf den Schulterstab beibehalten. Anhand der Ergebnisse können keine Aussagen zum Zusammenhang zwischen Gummipartikel-Masseanteil und Reißfestigkeit und -dehnung getroffen werden. Gleiches trifft für den Pflropfungseffekt zu.

Betrachtet man die Shore A-Härten der PUR-Blends in Abbildung 5.44, so kann festgestellt werden, dass die Shore A-Härten der PUR / MAA-g-SGTR-Proben geringfügig höher gegenüber den Vergleichsproben mit SGTR-Partikeln liegen, was vermutlich auf eine stattfindende Gummipartikelvernetzung zurückzuführen ist. Die höchsten Werte wurden wieder für das System mit 10 Gew.% MAA-g-SGTR-Anteil erzielt. Die Shore-A-Härte der PUR-Matrix stimmt gut mit den Herstellerangaben überein.

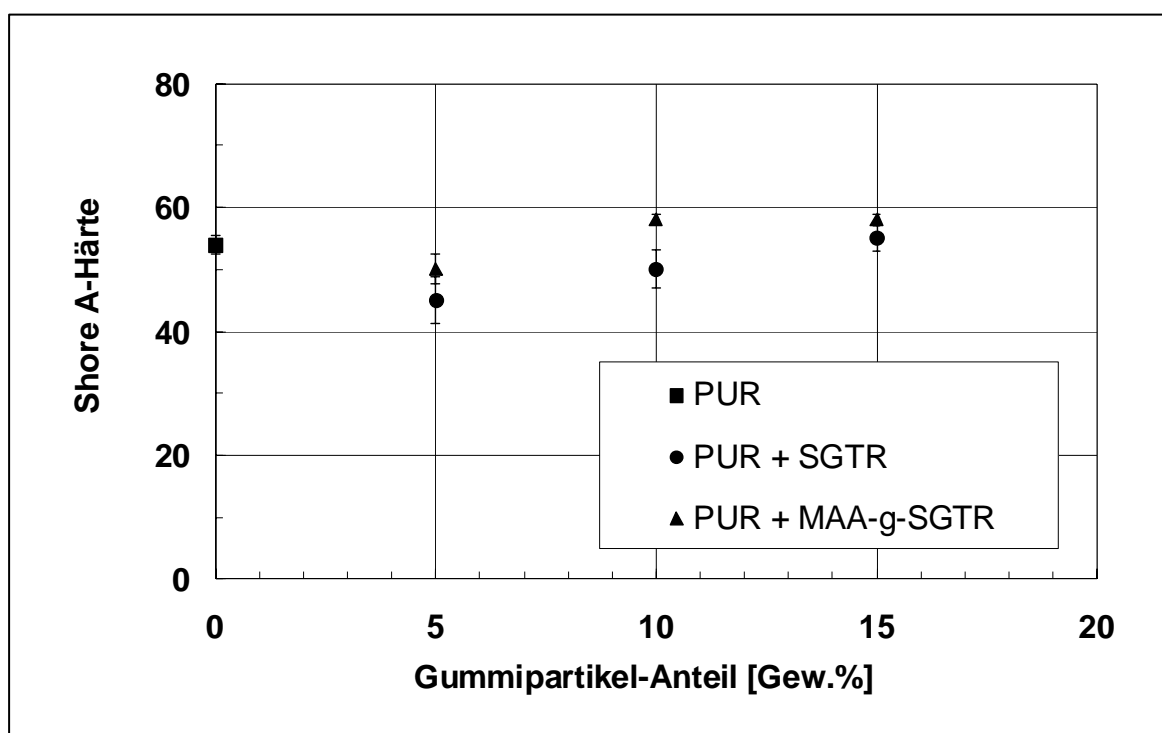


Abbildung 5.44: Shore-A-Härte von PUR-Blends in Abhängigkeit vom SGTR- bzw. MAA-g-SGTR-Anteil

5.8.2 Viskoelastische Eigenschaften

Die DMTA Ergebnisse in den Abbildungen 5.45 und 5.46 belegen die mechanischen Ergebnisse eindeutig. Die PUR-Blends mit 10 Gew.% MAA-g-SGTR zeigen mit Abstand die höchsten Moduln über dem gesamten Temperaturbereich. Darüber hinaus lässt sich für alle PUR-Blends im betrachteten Temperaturbereich nur ein Maximum im mechanischen Verlustfaktor $\tan\delta$ erkennen. Bei diesem Peak bei ca. -13 bis -16 °C (α -Relaxation) handelt es sich um die Glasübergangstemperatur T_g von PUR. Das unmodifizierte PUR zeigt mit $\tan\delta(\alpha) = 1,4$ den höchsten mechanischen Verlustfaktor auf.

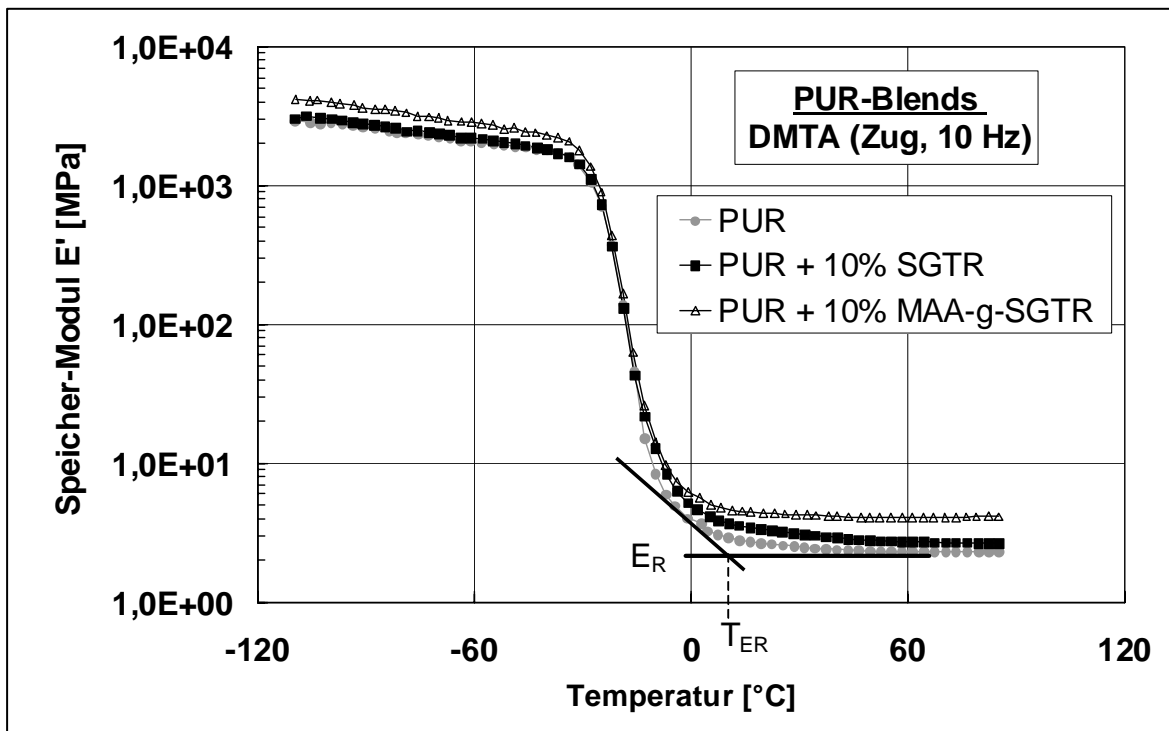


Abbildung 5.45: Speicher-Modul E' von PUR-Blends ohne und mit SGTR- und MAA-g-SGTR-Anteil in Abhängigkeit von der Temperatur

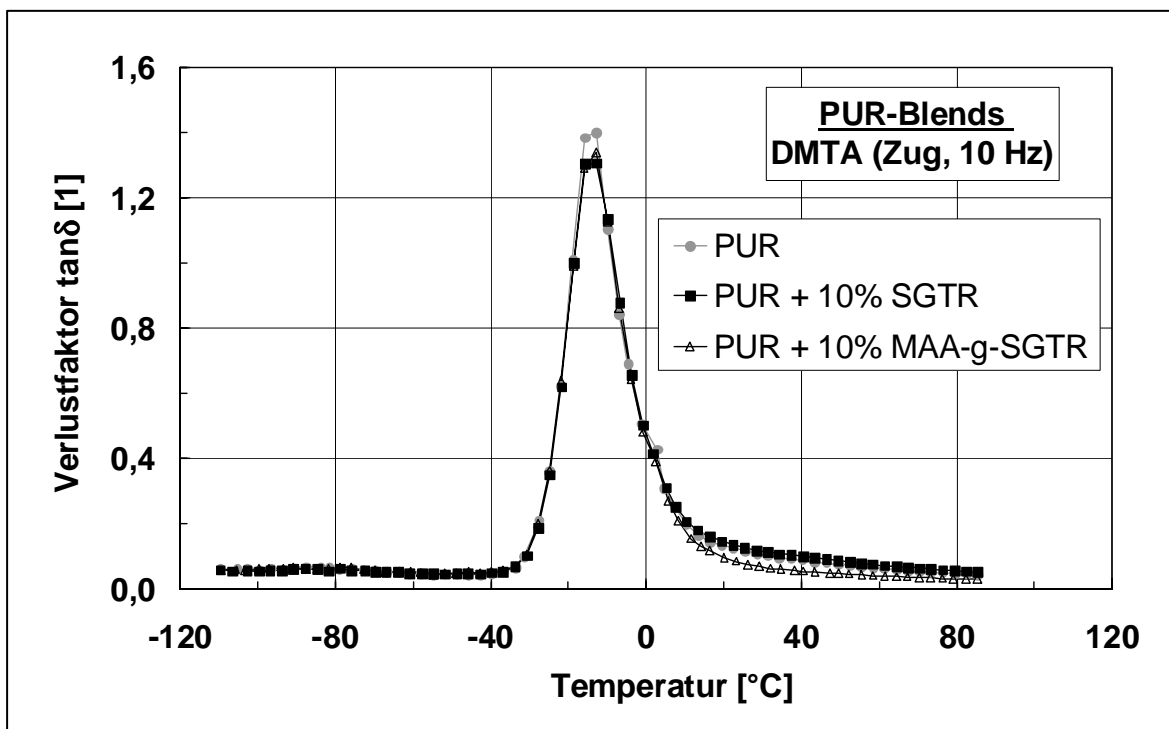


Abbildung 5.46: Verlustfaktor $\tan\delta$ von PUR-Blends ohne und mit SGTR- und MAA-g-SGTR-Anteil in Abhängigkeit von der Temperatur

Die dynamisch mechanischen Eigenschaften der anderen PUR / MAA-g-SGTR gleichen denen mit vergleichbarem SGTR-Anteil. Im Vergleich zur reinen PUR-Matrix weisen alle gummi-modifizierten PUR nach dem Glasübergang einen höheren Speicher-Modul auf.

Bestimmungen des Druckverformungsrestes sollten darüber Aufschluss geben, inwiefern die elastischen Eigenschaften der gummi-partikelmodifizierten PUR-Blends nach lang andauernder konstanter Druckverformung bei 70 °C erhalten bleiben. Die Ergebnisse der Druckverformungsrest-Prüfungen sind in Abbildung 5.47 aufgetragen.

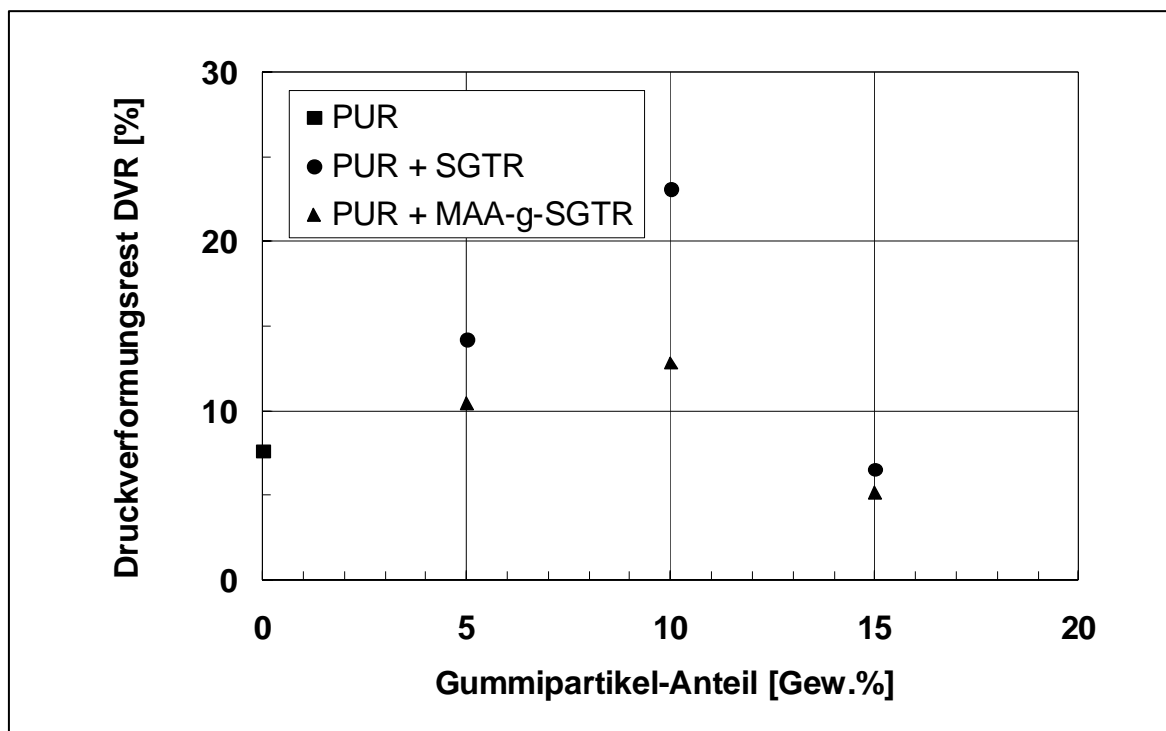


Abbildung 5.47: Druckverformungsrest von PUR-Blends in Abhängigkeit vom SGTR- bzw. MAA-g-SGTR- Anteil

Generell ist kein deutlicher Einfluss vom Gummipartikelgehalt erkennbar. Der Anteil an bleibender Verformung ist bei den Blends mit 5 und 10 Gew.-% Gummipartikel-Anteil jeweils höher gegenüber der Ausgangsmatrix. Dies weist darauf hin, dass durch die Einmischung von Gummipartikeln eine Minderung des elastischen Verhaltens eintritt. Dieser Effekt ist bei den PUR / SGTR-Systemen stärker ausgeprägt. Andererseits werden bei einem Anteil von 15 Gew.-% Gummipartikeln niedrigere DVR-Werte im Vergleich zur Ausgangsmatrix erhalten.

5.8.3 Morphologische Eigenschaften

REM-Untersuchungen der Bruchflächen von gummiartikelmodifizierten PUR-Elastomeren erlauben eine Beurteilung der Haftung zwischen Gummipartikeln und PUR-Matrix. Bemühungen für eine selektive Ätzung einer Phase zur Beurteilung von Verträglichkeit und Verteilung der Gummipartikel in der Matrix verliefen negativ. Stets wurden beide Phasen angegriffen.

In Abbildung 5.48 werden die Bruchflächen von PUR-Blends in Abhängigkeit vom Gummipartikelanteil gegenübergestellt.

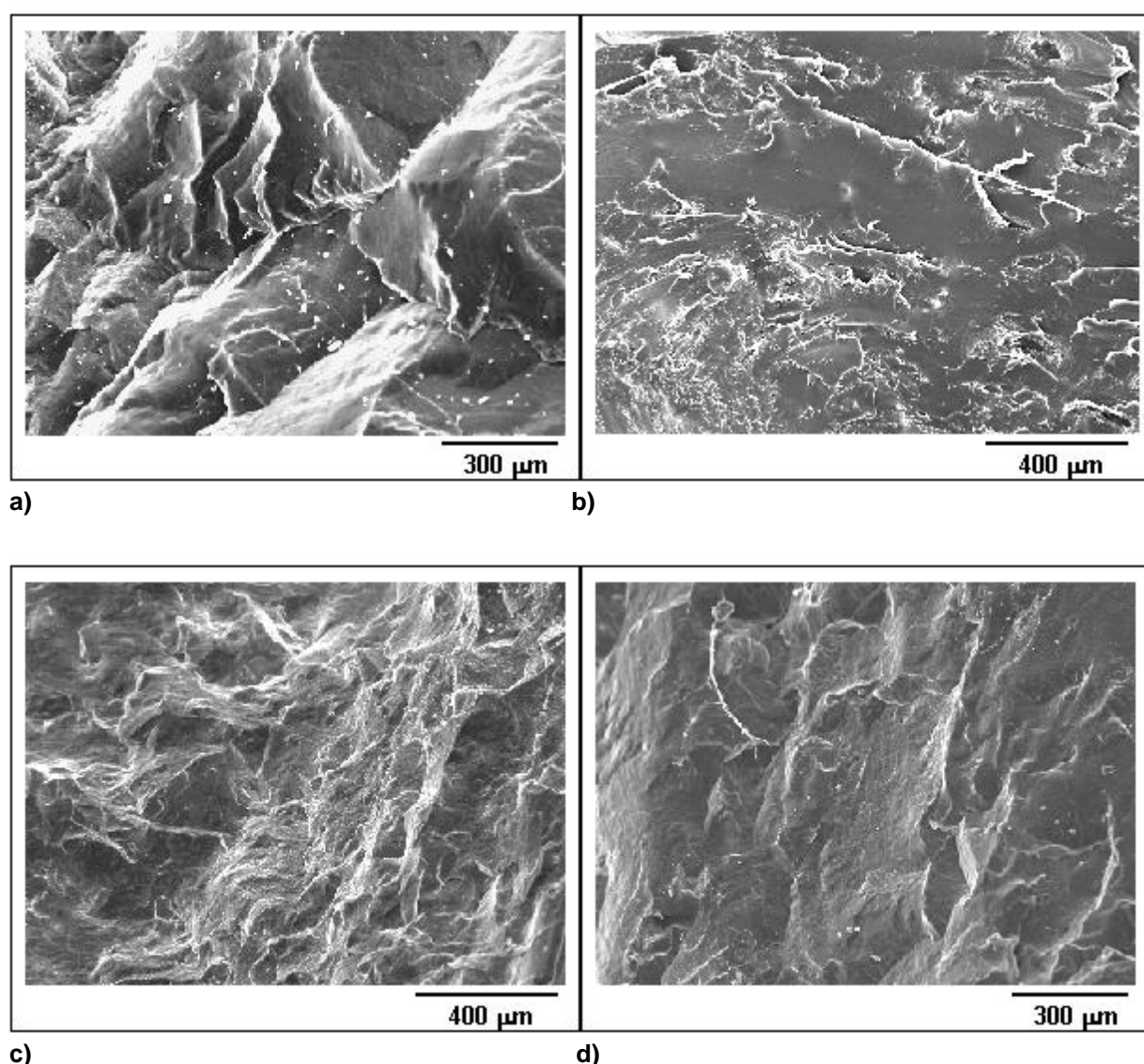


Abbildung 5.48: REM-Aufnahmen von cryogen gebrochenen PUR-Proben
a) ohne Gummipartikel, b) mit 5 Gew.% SGTR, c) mit 10 Gew.% SGTR,
d) mit 10 Gew.% MAA-g-SGTR

Die Bruchflächen wurden durch manuellen Tieftemperaturbruch nach einer Lagerung der zu untersuchenden PUR-Proben in flüssigen Stickstoff erzeugt. Die Bruchflächen der PUR-Proben mit Gummipartikeln (Abbildung 5.48b) bis 5.48d)) sind generell stärker strukturiert als die Vergleichsbruchfläche der Probe ohne Gummipartikel (Abbildung 5.48a)). Weiterhin lassen die REM-Aufnahmen der PUR-Bruchflächen mit Gummipartikeln tiefe Krater und Löcher erkennen, was auf eine Abtrennung der Gummipartikel von der PUR-Matrix während des Bruches bzw. auf eine geringe Verträglichkeit der Mischungspartner zurückzuführen ist. In Abbildung 5.48b) ist auch ersichtlich, dass die gebildeten Löcher eine Rissausbreitung bewirken können. Dieser Effekt ist die Ursache für die geringeren Reißfestigkeiten und Reißdehnungen der PUR / SGTR und PUR-MAA-g-SGTR-Blends gegenüber der unmodifizierten PUR-Matrix.

Die Abbildungen 5.49a) und 5.49b) verdeutlichen die Anbindung von ungepfropften und MAA gepfropften SGTR-Partikeln an die PUR-Matrix bei 500facher Vergrößerung.

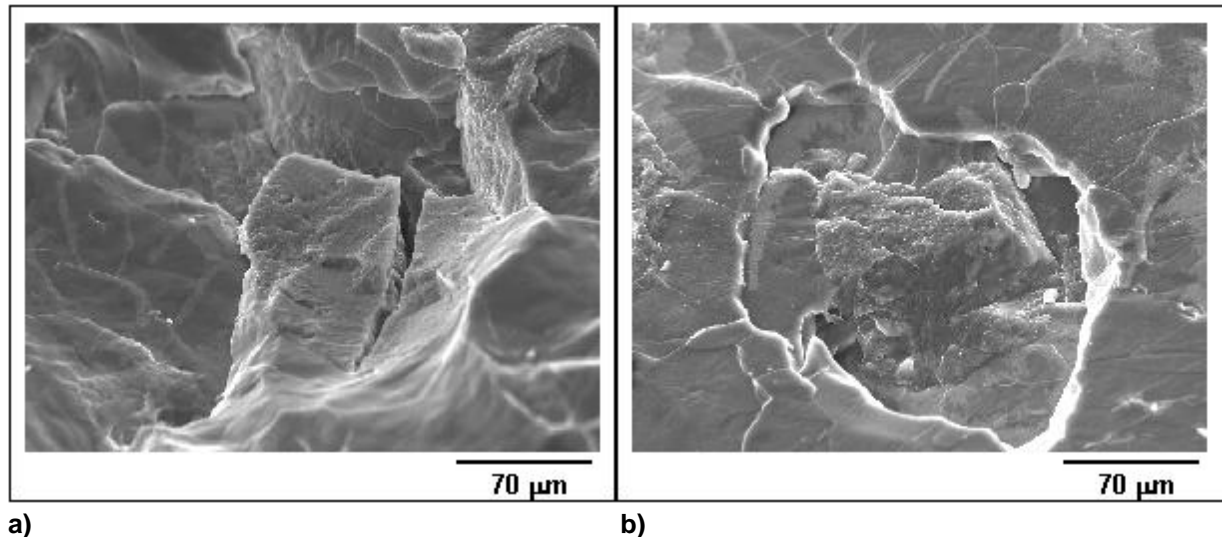


Abbildung 5.49: Anbindung der Gummipartikel an die PUR-Matrix
a) Ungepfropftes Partikel (SGTR), b) MAA-gepfropftes Partikel (MAA-g-SGTR)

In Abbildung 5.49a) ist deutlich eine Hohlrumbildung entlang der Gummipartikelgrenze zu sehen. Die Hohlrumbildung weist auf fehlende Anbindung der Gummipartikel an die PUR-Matrix und eine Phasentrennung hin. Bei den MAA modifizierten Gummipartikeln in Abbildung 5.49b) ist die Hohlrumbildung weniger stark ausgeprägt. Das MAA-g-SGTR-Partikel ist teilweise mit PUR-Matrix überdeckt.

Ein generelles Problem bei der Herstellung von PUR-Systemen mit hohen Gummipartikelgehalten war die Neigung zur Agglomeration der Gummipartikel. Damit verbunden war auch eine zunehmende Viskosität und schlechtere Verarbeitbarkeit der Vernetzerkomponente bzw. des auszuhärtenden PUR-Elastomers, so dass maximal nur Gummipartikel-Füllgrade bis zu 15 Gew.% realisiert werden konnten. In den REM-Aufnahmen von PUR-Systemen mit 15 Gew.% Gummipartikelgehalt waren sowohl bei den ungepfropften als auch bei den gepfropften Gummipartikeln teilweise übergroße Gummipartikelagglomerate zu finden. Bei näherer Untersuchung dieser Agglomerate war zu erkennen, dass sich diese Agglomerate aus lose zusammenhängenden einzelnen Gummipartikeln zusammensetzten.

5.8.4 Diskussion der Elastomer / Altgummipartikel-Blends

Eine typische Methode um die Materialeigenschaften von gummipartikelmodifizierten Elastomeren zu verbessern, ist die Erhöhung der Verträglichkeit zwischen Gummipartikeln und Matrix. Anhand von Mischungen aus PUR-Elastomer und Gummipartikeln sollte zunächst das optimale Verarbeitungsfenster für die Herstellung gummipartikelmodifizierter PUR-Elastomere erarbeitet werden. Die Verarbeitungsversuche sollten insbesondere vor dem Hintergrund einer feindispersierten Verteilung von Gummipartikeln in der PUR-Matrix durchgeführt werden. Weiterhin ist von Interesse, ob die Pfropfung der Gummipartikel überhaupt Eigenschaftsverbesserungen zulässt.

Bei der Gegenüberstellung des mechanischen und viskoelastischen Verhaltens kann der Erfolg der Gummipartikelmodifizierung bereits abgeschätzt werden.

Der Verlauf des Speichermoduls und des mechanischen Verlustfaktors ist für alle untersuchten PUR-Systeme mit Ausnahme des Systems PUR + 10 Gew.% MAA-g-SGTR nahezu identisch. Die DMTA Analyse hat gezeigt, dass die MAA Pfropfung der Gummipartikel einen wesentlichen Einfluss auf die Steifigkeit und Energiedissipation haben kann.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann auch anhand der Vernetzungsparameter abgeleitet werden.

In der Literatur wird eine elegante Möglichkeit zur Ermittlung des scheinbaren mittleren Molekulargewichts zwischen den Vernetzungsstellen (M_c) und zur

Ermittlung der scheinbaren Vernetzungsdichte ν (Anzahl der Ketten pro Volumeneinheit) von zähmodifizierten Epoxidharzen beschrieben [186, 187]. M_C und ν können danach mit Hilfe des Verlaufes des Gummielastizitätsplateaus E_R über der Temperatur und anhand der Grundgleichung der Gummielastizitätstheorie :

$$E_R = \frac{3\nu RT}{M_C} \quad (5.16)$$

und

$$\nu = \frac{\rho N_A}{M_C} \quad (5.17)$$

ermittelt werden, wobei ρ = Dichte des PUR-Elastomers, R = allgemeine Gaskonstante, N_A = Avogadro'sche Konstante und T = Temperatur zu Beginn des Plateaus T_{ER} bedeuten. Die Ermittlung der Kenngrößen E_R und T_{ER} aus den DMTA-Spektren ist in Abbildung 5.45 skizziert.

Tabelle 5.9 veranschaulicht die ermittelten Vernetzungsparameter in Abhängigkeit vom SGTR- bzw. MAA-g-SGTR-Anteil.

Tabelle 5.9: Vernetzungsparameter der PUR-Systeme in Abhängigkeit vom SGTR- und MAA-g-SGTR-Anteil

Gummiartikelart und -anteil	ρ [kg/m ³]	T_g [°C]	T_{ER} [°C]	E_R [MPa]	M_C [g/mol]	$\nu \cdot 10^{12}$ [cm ⁻³]
0 Gew.% SGTR, 0 Gew.% MAA-g-SGTR	508	-12,8	-6,9	2,4	1435,6	213,1
5 Gew.% SGTR	476	-12,8	-6,9	2,5	1289,7	222,1
10 Gew.% SGTR	413	-12,8	-5,3	2,9	967,0	257,1
15 Gew.% SGTR	405	-12,9	-5,3	3,5	778,4	313,3
5 Gew.% MAA-g-SGTR	418	-15,8	-9,9	2,6	1073,9	234,4
10 Gew.% MAA-g-SGTR	484	-12,8	-5,4	4,4	736,6	395,7
15 Gew.% MAA-g-SGTR	463	-12,9	-5,3	4,2	741,0	376,6

Mit Erhöhung des SGTR-Anteils steigt die scheinbare Vernetzungsdichte an. Für PUR-Systeme mit MAA gepfropften Gummiartikeln werden generell höhere Vernetzungsdichten gegenüber vergleichbaren PUR / SGTR-Systemen ermittelt. Dies ist auf die Erhöhung der Wechselwirkung zwischen Gummiartikeln und PUR-

Matrix zurückzuführen. Die Erhöhung der Vernetzungsdichte ist auch mit einer Zunahme der Shore A-Härten (Abbildung 5.44) verbunden. Die scheinbare Vernetzungsdichte von PUR / MAA-g-SGTR korreliert jedoch nicht mit dem MAA-g-SGTR-Anteil. Die höchste Vernetzungsdichte wurde für das PUR-System mit 10 Gew.% MAA-g-SGTR erhalten. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der Zug- und DMTA-Prüfungen überein. Anhand der erhöhten Moduln und der Spannungswerte bei 100 und 300 % Dehnung kann auch geschlussfolgert werden, dass MAA-g-SGTR an der Vernetzungsreaktion teilnimmt. So konnte z. B. auch festgestellt werden, dass durch die Anwendung von Gummipartikeln die Aushärtegeschwindigkeit in positiver Richtung beeinflusst wird.

Eine Erklärung für die schlechteren mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften bei 15 Gew.% MAA-g-SGTR erhält man anhand der morphologischen Untersuchung der Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop. Bei den PUR-Proben mit 15 Gew.% Gummipartikeln waren lose zusammengelagerte Gummipartikel-Agglomerate zu finden. Die Gummipartikel-Agglomerate weisen nur eine geringe innere Festigkeit auf. Unter mechanischer Belastung kommt es daher durch das Aufreißen der Agglomerate zu einem vorzeitigen Bruch.

Für die Agglomerationsneigung der Gummipartikel sind einerseits die geringe Verträglichkeit zwischen Gummipartikel- und PUR-Matrix und andererseits die Schwierigkeiten bei der Einarbeitung der Gummipartikel in die PUR-Elastomer-Matrix verantwortlich. Für die Herstellung der gummimodifizierten PUR mussten die Gummipartikel zunächst in der Polyolkomponente dispergiert werden. Aufgrund des geringen Mengenverhältnisses von Polyolkomponente zu Gummipartikeln traten mit steigenden Gummipartikelgehalten aufgrund der erhöhten Viskositäten Schwierigkeiten bei der Homogenisierung und Entgasung auf. Die REM-Aufnahmen zeigen bereits bei 15 Gew.% zahlreiche Blasen auf, welche selbst mittels mehrstündiger Vakuumentgasung mittels Dissolver nicht entfernt werden konnten. Eine Dispergierung der Partikel im Prepolymergemisch war nicht möglich, da MAA gefropfte Gummipartikel bereits mit der Isocyanatkomponente des Prepolymers unter Bildung von CO_2 reagierten und somit eine wirkungsvolle Entgasung verhinderten. Ein weiterer Grund für die mit steigenden Gummipartikelgehalten zunehmende Gasentwicklung kann auch die Restfeuchte der Gummipartikel sein, welche aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des PUR-Prepolymers ebenfalls eine

Freisetzung von CO₂ bewirkt. In diesem Kontext sind auch die Untersuchungen von *Bauman* [69] zu sehen, welcher gasmodifizierte Gummipartikel (*Vistamer*) in PUR-Gießelastomere einarbeitete. Auch er stellte fest, dass die *Vistamer*-Gummipartikel nur bis zu maximal 15 Gew.% in das PUR-System sinnvoll eingemischt werden können. Die Herstellung von PUR / Gummipartikel-Mischungen mit höheren Konzentrationen an Gummipartikeln erfordert nach *Bauman* [69] wegen des hohen Vakuumpumpenaufwandes drastische Veränderungen im Herstellungsprozess und der Ausstattung.

Auffallend ist weiterhin, dass die mechanischen Eigenschaften und die DMTA-Eigenschaften durch die Gummipartikelzugabe kaum oder nur geringfügig beeinflusst werden. Mit steigender Gummipartikelkonzentration nimmt jedoch der Anteil bleibender Verformung zu. Im Gegensatz dazu fand *Bauman* [69] heraus, dass durch die Einmischung von *Vistamer*-Partikeln die Elastizität der PUR-Elastomere nicht beeinträchtigt wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass MAA modifizierte Altgummipartikel ein großes Potential zur Eigenschaftsverbesserung von PUR-Elastomeren aufzeigen. Selbst unbehandelte Gummipartikel können ohne signifikante Einbußen der mechanischen Eigenschaften in PUR-Systeme eingebunden werden. Darüber hinaus können die gummipartikelmodifizierten PUR-Elastomere bis zu einer Gummipartikel-Konzentration von 15 Gew.% auf gleiche Art und Weise wie die unmodifizierten PUR-Elastomere hergestellt und verwendet werden. Durch die Kombination der hochwertigen und teuren PUR mit den billigeren Altgummipartikeln kann neben einer gezielten Einstellung von Eigenschaften auch ein günstiges Verhältnis zwischen PUR-Eigenschaften und Herstellungskosten erzielt werden. Außerdem eröffnen sich weitere Anwendungsfelder für PUR-Systeme mit Gummipartikeln, wie z. B. Polyurethan-Schaumstoffe, Polyurethan-Walzen, Polyurethan-Reifen und -Laufrollen.

5.9 Duomer / Altgummipartikel-Blends

5.9.1 Mechanische Eigenschaften

Die Modifizierung der Vinylesterurethan-Hybridharze (VEUH) mit Altgummipartikeln zielt auf eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, im Besonderen auf eine Schlagzähigkeitserhöhung, ab. Die bruchmechanischen Kennwerte Bruchzähigkeit K_{Ic} und Bruchenergie G_{Ic} sind ein gutes Maß für die Zähigkeit eines Werkstoffes. Aus diesen Gründen lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Ermittlung dieser Größen.

In den Abbildungen 5.50 und 5.51 sind die Ergebnisse aus den bruchmechanischen Untersuchungen unter quasistatischer Belastung zusammengestellt.

Für gummipartikelmodifizierte VEUH-Systeme sind im Allgemeinen höhere Bruchzähigkeiten im Vergleich zur reinen VEUH-Matrix ohne Gummipartikel zu beobachten. Durch die Pfropfung der Gummipartikel mit GMA kann eine weitere Steigerung der Bruchzähigkeit erzielt werden.

Andererseits besteht im betrachteten Konzentrationsbereich keine Abhängigkeit der Bruchzähigkeit vom GMA-g-SGTR-Anteil. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von SGTR-modifizierten VEUH-Elastomeren und kann nicht erklärt werden.

Aus der Fläche unter der Kurve im Kraft-Weg-Diagramm, aus einem Energie-Kalibrierungsfaktor und aus den Abmessungen des Probekörpers kann nach dem *ESIS-Testprotokoll* [165] auch die Bruchenergie G_{Ic} ermittelt werden (Abbildung 5.51). Je niedriger die Bruchenergie ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich Risse im Material fortpflanzen.

Auffällig ist, dass die Bruchenergie durch die Zugabe von Altgummipartikeln um mindestens das 1,5fache erhöht wird. Der Gummipartikel-Anteil übt wiederum keinen Einfluss auf die Bruchenergie aus. Darüber hinaus besteht im Gegensatz zu den K_{Ic} -Ergebnissen kein Zusammenhang zwischen Oberflächenmodifizierung und Bruchenergie G_{Ic} . Die höchste Bruchenergie wurde mit $0,24 \text{ kJ/m}^2$ für das VEUH-Blend mit 10 Gew.% GMA-g-SGTR erzielt.

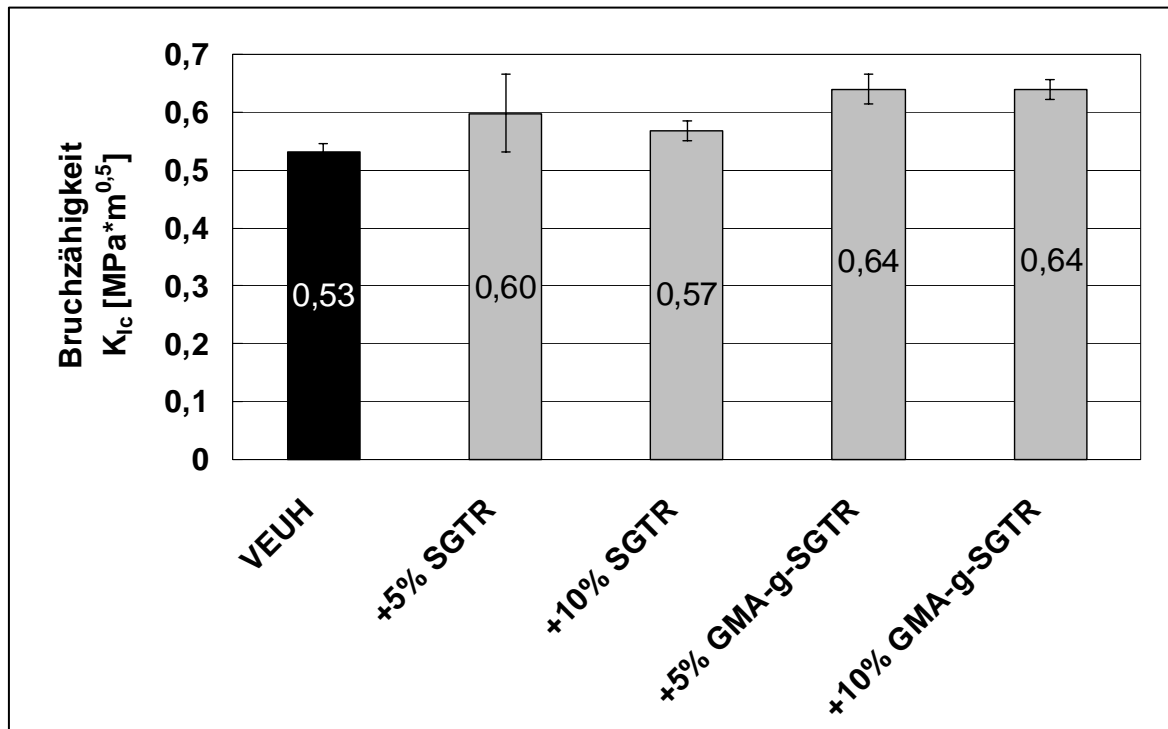


Abbildung 5.50: Bruchzähigkeit von VEUH-Systemen in Abhängigkeit vom SGTR- und GMA-g-SGTR-Anteil

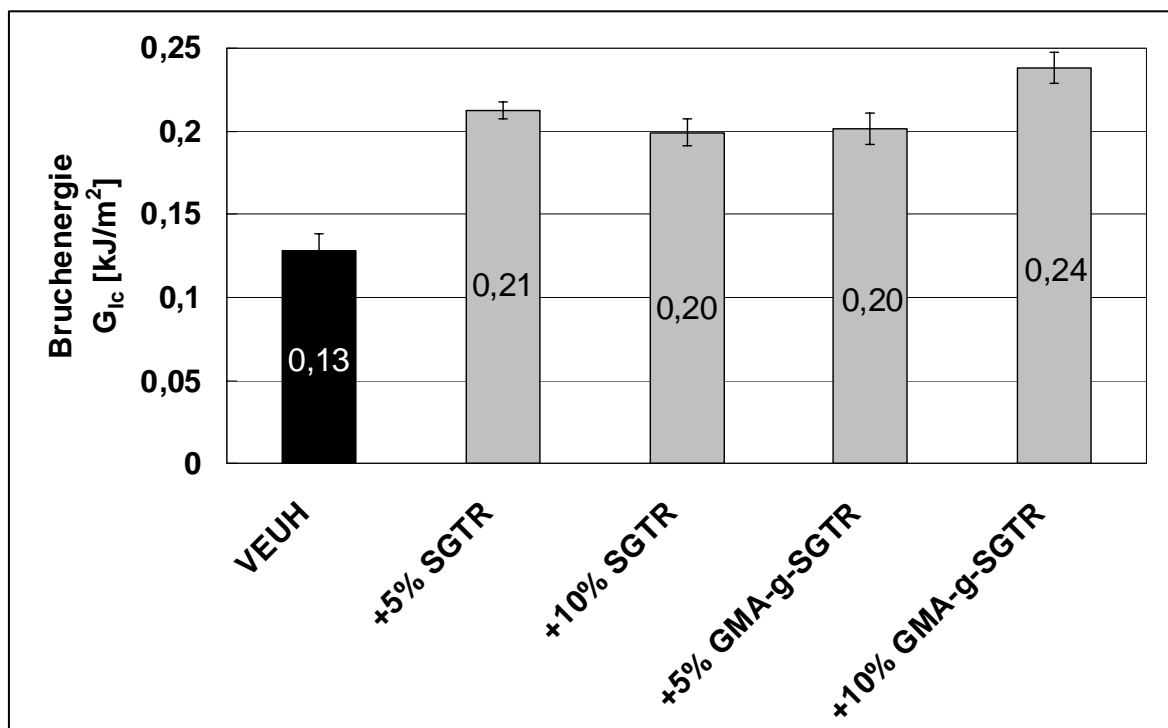


Abbildung 5.51: Bruchenergie von VEUH-Systemen in Abhängigkeit vom SGTR- und GMA-g-SGTR-Anteil

5.9.2 Diskussion der Duromer / Altgummipartikel-Blends

Ziel des Zusatzes von SGTR- und GMA-g-SGTR-Partikeln in VEUH-Systemen war die Erhöhung ihrer Zähigkeiten, ohne die anderen Eigenschaften negativ zu beeinflussen.

Voraussetzung für die Zähigkeit eines Werkstoffes ist seine Fähigkeit zur Energieabsorption. Als die entscheidenden Beiträge zur Energieabsorption in VEUH-Systemen werden von *Grychchuk et al.* [42, 148] der Rissstopp und die Rissabstumpfung an den Kautschukteilchen und deren Deformation (Brückenbildungsmechanismen) sowie die Bildung von Scherbändern im Matrixpolymer diskutiert.

In zahlreichen Veröffentlichungen wird auch auf die Existenz optimaler Schlagzähmodifikatorpartikelndurchmesser zur Herstellung schlagzäher Duromer-Systeme hingewiesen [26, 41]. Beispielsweise beträgt die durchschnittliche Kautschukteilchengröße in schlagzähmodifizierten VEUH-Systemen ca. 50 μm [42, 148].

Vor dem Hintergrund die sehr teuren Flüssigkautschuke durch preisgünstigere Ersatzstoffe zu ersetzen, sollte GMA-g-SGTR anstelle von funktionalisierten Flüssigkautschuken als Schlagzähmodifikator in VEUH Systemen eingesetzt werden. GMA-g-SGTR weist ebenfalls wie epoxyterminierte Flüssigkautschuke (ETBN) Epoxy-Gruppen an der Oberfläche auf, was die Anbindung an die VEUH-Matrix begünstigt. Zur Beurteilung des Pfropfungseffektes wurden auch ungepfropfte SGTR-Partikel in die Untersuchung mit einbezogen.

Im Allgemeinen wird durch die Einmischung der Gummipartikel eine Zunahme der Bruchzähigkeit und Bruchenergie bewirkt. So kann beispielsweise im Falle der GMA-g-SGTR-Einlagerung eine Zähigkeitssteigerung um bis zu 20 % erzielt werden. Der Effekt der Zähigkeitsverbesserung ist bei der Einmischung von GMA gepfropften Gummipartikeln im Vergleich zur Zugabe unbehandelter Partikel stärker ausgeprägt. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die GMA-g-SGTR-Partikel während der Vernetzung über die Reaktion von Epoxy- mit Isocyanatgruppen in das Netzwerk der VEUH-Harze mit eingebunden werden.

Das Ausmaß der Zähigkeitsverbesserung ist jedoch sowohl bei den VEUH-Systemen mit unbehandelten Gummipartikeln als auch bei den Systemen mit gepfropften Gummipartikeln um den Faktor 2 bis 3,5 niedriger gegenüber den flüssigkautschuk-

modifizierten VEUH-Systemen. Verantwortlich für die geringeren Zähigkeitssteigerungen ist die Größe der Gummipartikel. Die Partikelgrößen der verwendeten SGTR- bzw. GMA-g-SGTR-Partikel liegen im Bereich von 100 bis 400 μm und sind damit 2 bis 8 mal größer als die etablierten Kautschukmodifikatoren in VEUH-Systemen.

Andererseits müssen die erreichten Zähigkeitskennwerte immer im Zusammenhang mit den Festigkeitskennwerten betrachtet werden. Für eine Anwendung der zähmodifizierten VEUH-Systeme im ursprünglichen Einsatzgebiet können nur geringfügige Festigkeitseinbußen toleriert werden.

Nach der in Gleichung 4.5 genannten Beziehung bewirkt ein Ansteigen der Bruchenergie gleichzeitig einen Abfall des E-Moduls. In Tabelle 5.10 sind die ermittelten E-Moduln der untersuchten VEUH Systeme aufgelistet.

Tabelle 5.10: Berechnete E-Moduln der untersuchten VEUH-Systeme

Bezeichnung	VEUH	VEUH + 5 % SGTR	VEUH + 10 % SGTR	VEUH + 5 % GMA-g-SGTR	VEUH + 10 % GMA-g-SGTR
E-Modul [MPa]	2203	1681	1613	2030	1710

Der E-Modul sinkt mit Erhöhung der SGTR-Konzentration bis auf 73 % bzw. im Falle der GMA-g-SGTR-Einmischung bis auf 78 % des Niveaus der Ausgangsmatrix ab.

Anhand der Ergebnisse kann abgeleitet werden, dass die Einmischung von GMA gepfropften Gummipartikeln in VEUH-Harze eine sinnvolle Recyclingoption darstellt. Die Anwendung der Gummipartikel ist dabei nicht nur auf VEUH-Harze beschränkt, in gleicher Weise können auch UP- und EP-Harze modifiziert werden. Dabei besitzen gezielt chemisch funktionalisierte Altgummipartikel ein großes Anwendungspotential auch im Hinblick auf ökologische Stoffkreisläufe entsprechend des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit bestand darin, ein Verfahren zur chemischen Oberflächenmodifizierung von Altgummipartikeln zu entwickeln und zu optimieren. Die Modifizierung wurde durch photochemisch initiierte Pfropfung von Glycidylmethacrylat (GMA) und Methacrylsäure (MAA) nach einem radikalischen Polymerisationsmechanismus durchgeführt.

Die Untersuchungen zur Pfropfung von reinen SBR-Kautschuken und deren Vulkanisaten gestatten die Diskussion der wichtigsten Einflussparameter auf das Pfropfungsergebnis und eine Optimierung der Reaktionsbedingungen. Durch chemische Charakterisierung der gepfropften Kautschuke und Vulkanisate mittels Elementaranalyse, Fourier-Transformierter Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) konnte nachgewiesen werden, in welchem Maße die untersuchten Einflussgrößen das Pfropfungsverhalten beeinflussen. Als wichtige Verfahrensparameter wurden die Art des Spülgases, die Reaktionstemperatur und die UV-Bestrahlungszeit herausgearbeitet. Weiterhin beeinflussen die Photoinitiator- und Monomerart sowie deren Konzentrationen entscheidend das Pfropfungsverhalten.

Die vielversprechendsten Pfropfungsergebnisse wurden unter Verwendung eines Photoinitiatorgemisches aus 80 % 2-Hydroxy-2-methyl-phenyl-propanon und 20 % 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton bei sehr kurzen UV-Bestrahlungszeiten unter Einleitung von Stickstoff erzielt. Um Verdampfungsverluste des Monomers und Degradationsreaktionen des Polymers zu vermeiden, sollte die Reaktionstemperatur so gering wie möglich, d. h. nahe bei Raumtemperatur, eingestellt werden und die UV-Bestrahlungszeit sollte bei der gewählten Strahlungsintensität von 120 mW/cm^2 ca. 30 Sekunden betragen.

Besonders geeignet ist in diesem Zusammenhang die Modifizierung nach der Simultanmethode, wobei das Pfropfungssubstrat in der Pfropfungslösung vorbehandelt und anschließend in einem Schritt unter Einwirkung von UV-Strahlung gepfropft wird. Diese Pfropfungsvariante erwies sich neben den optimierten Reaktionsbedingungen als besonders vorteilhaft hinsichtlich hoher Pfropfungsgrade, einem geringem Anteil an unerwünschten Nebenreaktionen wie Homopolymerisationen und Vernetzungsreaktionen und minimalem Prozessaufwand. Als optimale Konzentrationen in der Pfropfungs- bzw. Einweichlösung wurde eine

Photoinitiator-Konzentration von $0,2 \text{ mol/l}_{\text{Lösung}}$ und eine Monomer-Konzentration von $6 \text{ mol/l}_{\text{Lösung}}$ ermittelt.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Art und Konzentration des Füllstoffes entscheidend das Pflropfungsverhalten von SBR-Vulkanisaten beeinflusst. Ruß wirkt sich hemmend auf die Radikalbildung und somit auf die Pflropfungsreaktion aus. Ab einem Rußanteil von 30 phr in SBR-Vulkanisaten wurde eine signifikante Verringerung der relativen Pflropfungsgrade festgestellt. Anhand der Ergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass das vorgestellte Pflropfungsverfahren für Kautschuke, Vulkanisate und Altgummipartikel mit einem Rußanteil über 10 phr nicht generell empfehlenswert ist. Im Gegensatz dazu wurde bei kieselsäureverstärkten SBR-Vulkanisaten eine leichte Erhöhung der relativen Pflropfungsverhältnisse im Vergleich zu unverstärkten Vulkanisaten festgestellt.

Das optimierte Verfahren konnte anschließend erfolgreich auf Gummipartikel mit geringen Rußanteilen, kleiner 10 phr, übertragen werden. Damit steht einer zukünftigen Übertragung auf weitere Kautschuke und Elastomersysteme aller Voraussicht nach nichts im Wege.

Durch Korrelation der FTIR-Ergebnisse mit den entsprechenden Ergebnissen der Elementaranalyse konnten für SBR-Kautschuke normalisierte Kalibrierfunktionen zur Bestimmung des absoluten GMA- und MAA-Pflropfungsgrades entwickelt werden. Für eine Kalibrierung der FTIR-Ergebnisse von Altgummi-Filmen wurden die relativen Pflropfungsverhältnisse aus der FTIR-Analyse analog den Ergebnissen aus der photoelektronenspektroskopischen Untersuchung zugeordnet.

Anhand der chemischen Charakterisierung von Altgummipartikel-Oberflächen zeigte sich, dass tatsächlich eine Pflropfung von Glycidylmethacrylat (GMA) bzw. Methacrylsäure (MAA) stattgefunden hat. Durch die GMA-Pflropfung werden Epoxy- und Carbonylgruppen an den Altgummipartikeloberflächen generiert. Analog gelingt es durch Pflropfungsreaktionen mit MAA, eine Carboxylierung der Oberflächen zu erzielen. Dadurch wird eine verbesserte Verträglichkeit mit polaren Matrixmaterialien erreicht. Auch die durchgeführten Kontaktwinkelmessungen bestätigen, dass die Benetzungsfähigkeit von Wasser und die Polarität der untersuchten Altgummi-Filme und somit die chemischen Wechselwirkungen zu polaren Matrixmaterialien erhöht werden.

Eine weitere Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Anwendung der funktionalisierten Altgummipartikel in ausgewählten Thermoplasten, Duromeren und Elastomeren mit dem Ziel, neue Polymer-Blends mit verbesserten Eigenschaften wie z. B. erhöhte Schlagzähigkeit zu entwickeln.

Für die Herstellung der altgummipartikelmodifizierten Thermoplaste wurden neben den zuvor funktionalisierten Altgummipartikeln Polyamid-6 (PA-6) und Polybutylenterephthalat (PBT) als Matrixkomponenten verwendet.

Die Modifizierung von PA-6 mit feinverteilten Gummipartikeln (SGTR) bewirkt bei geringfügigen Einbußen an Festigkeit und Steifigkeit deutliche Zähigkeitssteigerungen. Es wurde weiterhin festgestellt, dass bei einer Partikel-Konzentration von 20 Gew.% durch die Pfropfung der Gummipartikel eine deutliche Erhöhung von Festigkeit und Steifigkeit sowie eine weitere Erhöhung der Zähigkeit gegenüber Blends mit entsprechendem Gehalt an unbehandelten Partikeln erzielt werden kann. Das Ausmaß der Zähigkeitssteigerungen, welche durch eine Feuchteplastifizierung erzielt werden können, wird jedoch nicht erreicht.

Bei den untersuchten PBT-Blends konnte durch die Dispergierung von unbehandelten und MAA gepfropften Gummipartikeln (MAA-g-SGTR) keine Zähigkeitserhöhung erreicht werden. Auch der Zugmodul und die Zugfestigkeit nahm mit steigendem Gummipartikel-Anteil ab. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die funktionalisierten Gummipartikel im betrachteten Partikelgrößenbereich von 100 bis 400 μm für eine Zähmodifizierung von PA-6 und PBT nur begrenzt bzw. nicht geeignet sind.

Zur Herstellung gummipartikelmodifizierter Duromere wurde beispielhaft ein Vinyl-esterurethan-Hybrid-Harz (VEUH) als Harzkomponente ausgewählt. Der Zusatz von GMA gepfropften Altgummipartikeln (GMA-g-SGTR) in Anteilen von 5 und 10 Gew.% führte zu einer höheren Zähigkeit bei nur gering reduzierter Steifigkeit. Außerdem war es möglich, unbehandelte Gummipartikel zur Zähmodifizierung der VEUH-Harze einzusetzen. Jedoch waren die Zähigkeitsverbesserungen in diesem Falle geringer und der Abfall der E-Moduln war stärker ausgeprägt. Die VEUH-Harze mit fein verteilten Gummipartikeln können andererseits nicht mit den spezifischen Materialeigenschaften kautschukmodifizierter VEUH-Harze konkurrieren. Berücksichtigt man jedoch die Kosten der kommerziellen Kautschukmodifikatoren, dann ist prinzipiell ein Einsatz von Altgummi im feinzerkleinerten Zustand - auch im Hinblick auf eine stoffliche Wiederverwertung - denkbar.

Ein großes Potential für die Anwendung der funktionalisierten Altgummipartikel bietet die Einarbeitung in Polyurethan-Heißgießelastomer-Systemen (PUR). Die Gummipartikel ließen sich bis zu einem Anteil von 15 Gew.% problemlos mit der Polyolkomponente vermischen. Durch die Einmischung von 10 und 15 Gew.% MAA gepfropften Gummipartikeln in eine ungefüllte PUR-Matrix werden die Spannungswerte bei 100 und 300 % Dehnung sowie die Shore A-Härten gegenüber der PUR-Ausgangsmatrix erhöht. Die besten mechanischen Eigenschaften werden mit 10 Gew.% MAA gepfropften Gummipartikeln erreicht. So wurden beispielsweise mit Hilfe von dynamisch mechanischen Untersuchungen für PUR-Elastomere mit 10 Gew.% MAA-g-SGTR höhere Modulwerte über dem gesamten Temperaturbereich gemessen und ein verbessertes Dämpfungsverhalten im Vergleich zur ungefüllten PUR-Matrix beobachtet.

Folgende weiterführende Arbeiten sollten auf der Grundlage der vorgestellten Verarbeitungsbedingungen durchgeführt werden. Zur Herstellung von gummipartikelmodifizierten Polymerblends mit guten Werkstoffkennwerten kommt auch der Verteilung der Mischungspartner ineinander eine entscheidende Bedeutung zu. Für eine Optimierung der Verteilung bieten sich thermische und thermodynamische Prüfmethode wie z. B. Rheologiemessungen sowie elektronenmikroskopische Untersuchungen der Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen an.

Die Kalibrierung der FTIR Pfpfungsgradbestimmung von Altgummi-Filmen erfordert genauere photoelektronenspektroskopische Untersuchungen der modifizierten Oberflächen.

Weiterhin wäre es interessant, den Effekt der Altgummipartikel-Zugabe und Altgummipartikel-Pfropfung anhand weiterer PUR-Elastomere und Duromere zu untersuchen.

In Zukunft ist ein kontinuierliches Pfpfungsverfahren denkbar. Die Altgummipartikel könnten zunächst mit der Pfpfungslösung in Rührkesseln vorbehandelt und anschließend in spezielle Container mit Quarzglasdeckel dosiert werden. Die Container sollten anschließend entgast und verschlossen werden. In einem weiteren Schritt könnte die Pfpfung durch den Transport der Container innerhalb einer UV-Bandanlage, welche mit mehreren UV-Strahlungsquellen und einem Temperiersystem ausgestattet ist, erfolgen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Shulman, V.L.: The countdown to 2006 – progress with tyre recycling in the EU. Proceedings 'Aktuelle Trends in der Wiederverwertung von Reifen und Elastomerwerkstoffen', Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK) (Hrsg.), Hannover (2002).
- [2] Löwenhaupt, B.R.: Altreifen-Heizkraftwerke erzeugen Energie. Der Altreifen-Atlas. Sonderdruck der Gummi-Bereifung (1998), S. 38-52.
- [3] GAVS-Gesellschaft für Altgummiverwertungssysteme m.b.H.: Altgummiverwertung in Deutschland – Statusbericht, Stand März 1995. Statusbericht GAVS, Gesellschaft für Altgummiverwertungssysteme m.b.H. (1995), S. 1-18.
- [4] Röthemeyer, F., Sommer, F.: Kautschuktechnologie. München: Hanser Verlag 2001.
- [5] Affolter, S.: Elastomere: Schwefel- oder peroxidvernetzt? Chemisch-analytische Ansätze. Kautsch. Gummi Kunstst. 50 (1997), S. 216-225.
- [6] Hirsch, H.: Altgummiverwertung und Aussichten. Proceedings 'Aktuelle Trends in der Wiederverwertung von Reifen und Elastomerwerkstoffen', Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK) (Hrsg.), Hannover (2002).
- [7] Loreth, W.: Runderneuerung – ein Beitrag zum Recycling des "Werkstoffes" Reifenkarkasse. Proceedings 'Aktuelle Trends in der Wiederverwertung von Reifen und Elastomerwerkstoffen', Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK) (Hrsg.), Hannover (2002).
- [8] Willing, E.: Aktuelle Trends in der Verwertung von Altreifen und Elastomerwerkstoffen. Proceedings 'Aktuelle Trends in der Wiederverwertung von Reifen und Elastomerwerkstoffen', Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK) (Hrsg.), Hannover (2002).
- [9] Hirsch, H.: GAVS trägt zur deutlichen Kapazitätsausweitung bei. Der Altreifen-Atlas. Sonderdruck der Gummi-Bereifung (1998), S. 10-21.
- [10] Scheirs, J.: Polymer Recycling: Science, technology and applications. Chichester: John Wiley & Sons 1998.
- [11] Schaarschmidt, H., Dierckes, W.: Kontinuierliche Herstellung von Gummibahnen aus modifiziertem Altgummi. Kautsch. Gummi Kunstst. 48 (1995), S. 198-200.
- [12] Jones, K.P., Lawson, K.: An environmental approach to recycling. Rubb. Environ. Age – Progr. Recyc. (1994), S. 1-6.

- [13] Spendlove, P.: Use of recycled rubber as an impact absorbing medium in asphalt. *Rubb. Environ. Age – Progr. Recyc.* (1995), S. 1-3.
- [14] Vohwinkel, K.: Regenerat – eine Alternative zum Thema Recycling und Umweltschutz. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 44 (1991), S. 747-750.
- [15] Röthemeyer, F.: Aufbereitung von Altgummi für den Einsatz in Kautschukmischungen. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 46 (1993), S. 356-360.
- [16] Rätzsch, M.: Wechselwirkung zwischen Polymeren. In 'Polymerreaktionen und reaktives Aufbereiten in kontinuierlichen Maschinen'. Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.), Düsseldorf: VDI Verlag 1988, S. 41-66.
- [17] Utracki, L.A.: *Polymer Alloys and Blends*. New York: Hanser Verlag 1989.
- [18] Flory, J.P.: *Principles of polymer chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University (1953).
- [19] Barlow, J.W., Paul, D.R.: Mechanical compatibilization of immiscible blends. *Polym. Eng. Sci.* 24 (1984), S. 525-534.
- [20] Paul, D.R.: Interfacial agents for polymer blends. In 'Polymer Blends'. Paul, D.R., Newman, S. (Hrsg.), New York: Academic (1978), S. 35-86.
- [21] Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T.: *Polymer-Polymer Miscibility*. New York: Academic 1979.
- [22] Radusch, H.-J., Ding, J., Pham, T.: Reaktive Compoundierung von Polymerblends. *Proceedings 'Polymerwerkstoffe '96'*, Institut für Polymerwerkstoffe e.V., Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg (Hrsg.), Merseburg (1996), S. 164-168.
- [23] Xanthos, M.: Interfacial agents for multiphase polymer systems: Recent advances. *Polym. Eng. Sci.* 28 (1988), S. 1392-1400.
- [24] Liu, N.C., Baker, W.E.: Reactive polymers for blend compatibilization. *Adv. Polym. Technol.* 11 (1992), S. 249-262.
- [25] Xanthos, M., Dagli, S.S.: Compatibilization of polymer blends by reactive processing. *Polym. Eng. Sci.* 31 (1991), S. 929-935.
- [26] Michler, G.H.: *Kunststoff-Mikromechanik*. München: Hanser 1992.
- [27] Gaymans, R.J.: Toughened polyamides. In 'Rubber toughened engineering plastics.', Collyer, A.A. (Hrsg.), London: Chapman & Hall (1994), S. 210-242.
- [28] Epstein, B.N.: Tough thermoplastic nylon compositions. US Patent 4,174,358 (1979).

- [29] Keskkula, H., Paul, D.R.: Toughened nylons. In 'Nylon plastics handbook.', Kohan, M.I. (Hrsg.), München: Hanser (1995), S. 414-433.
- [30] Becker, G.W., Braun, D.: Kunststoff-Handbuch. Technische Thermoplaste. Polyamide. Band 3/4, München: Hanser 1998.
- [31] Hourston, D.J., Lane, S.: Toughened polyesters and polycarbonates. In 'Rubber toughened engineering plastics.', Collyer, A.A. (Hrsg.), London: Chapman & Hall (1994), S. 243-263.
- [32] Becker, G.W., Braun, D.: Kunststoff-Handbuch. Technische Thermoplaste. Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. Band 3/1, München: Hanser 1992.
- [33] Karger-Kocsis, J.: Recycling options for post-consumer PET and PET-containing wastes by melt blending. In 'Handbook of thermoplastic polyesters.', Fakirov, S. (Hrsg.), Weinheim: Wiley-VCH (2002), S. 1-28.
- [34] Gaymans, R.J.: Toughening semicrystalline thermoplastics. In 'Polymer Blends.', Vol. 2, Paul, D.R., Bucknall, C.B. (Hrsg.), New York: John Wiley & Sons (2000), S. 177-224.
- [35] Wu, S.: Phase Structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. *Polymer* 26 (1985), S. 1855-1863.
- [36] Braun, D., Illing, W.: Schlagzähe Polymerlegierungen: Aufbau und mechanische Eigenschaften. *Plastverarbeiter* 38 (1987), S. 32-36.
- [37] Gerth, C.: Polymerlegierungen durch Reaktivextrusion, Teil 2. Neue Werkstoffe mit verbessertem Eigenschaftsprofil. *Plastverarbeiter* 41 (1990), S. 112-120.
- [38] Machado, A.V., Covas, J.A., Walet, M., van Duin, M.: Effect of composition and processing conditions on the chemical and morphological properties of PA-6/EPM/EPM-g-MA blends in a corotating twin-screw extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001), S. 1535-1546.
- [39] Baranov, A.O., Medintseva, T.I., Zhorina, L.A., Zelenetskii, A.N., Prut, E.V.: Dispersivity of rubbers in thermoplastic polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1999), S. 1563-1567.
- [40] Shaw, S.J.: Rubber modified epoxy resins. In 'Rubber toughened engineering plastics.', Collyer, A.A. (Hrsg.), London: Chapman & Hall (1994), S. 165-209.
- [41] Yee, A.F., Du, J., Thouless, M.D.: Toughening of Epoxies. In 'Polymer Blends.', Vol. 2, Paul, D.R., Bucknall, C.B. (Hrsg.), New York: John Wiley & Sons (2000), S. 225-267.

- [42] Gryshchuk, O., Jost, N., Karger-Kocsis, J.: Toughening of vinylester-urethan hybrid resins by functional liquid nitrile rubbers and hyperbranched polymers. In 'Flüssigimprägnierung mit Duro- und Thermoplasten.', IVW-Schriftenreihe, Band 25, Neitzel, M. (Hrsg.), Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (2001).
- [43] Sommer, F.: Stoffliches Recycling von Altgummiabfällen. Elastomere und Umwelt, Düsseldorf: VDI Verlag 1991.
- [44] Michael, H., Scholz, H., Mennig, G.: Blends from recycled rubber and thermoplastics. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 52 (1999), S. 510-513.
- [45] Mennig, G., Michael, H., Scholz, H., Rzymiski, W.M.: Neue TPE-Werkstoffe aus Gummimehl-Kunststoff-Verschnitten. Proceedings VII-ICMR 97, Miedzynarodowa Konferencja Naukowa', *Recykulacja w Budowie Maszyn* (Hrsg.), Maszyn, Polen (1997), S. 203-211.
- [46] Michael, H., Scholz, H., Mennig, G.: Blends from recycled rubber and thermoplastics. Proceedings 'National Seminar on "Recycling and Plastics Waste Management"', CIDET (Hrsg.), Madras, Indien (1997), S. 237-249.
- [47] Ilisch, S., Marinow, S.: Modifizierung von Thermoplasten mittels disperser Gummizusätze. Proceedings 'Polymerwerkstoffe '98', Institut für Polymerwerkstoffe e.V., Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg (Hrsg.), Merseburg (1998), S. 240-247.
- [48] Liu, H.S., Richard, C.P., Mead, J.L., Stacer, R.G.: Development of novel applications of crosslinked elastomer scrap in thermoplastics. Proceedings 'ANTEC 2000', Volume III, Special Areas, Orlando / Florida, USA (2000), S. 2884-2888.
- [49] Naskar, A.K., Bhowmick, A.K. De, S.K.: Thermoplastic elastomeric composition based on ground rubber tire. *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001), S. 1087-1098.
- [50] Karger-Kocsis, J.: Thermoplastic rubbers via dynamic vulcanization. In 'Polymer Blends and Alloys', Shonaike, G.O., Simon, G.P. (Hrsg.), New York: Marcel Dekker (1999), S. 125-153.
- [51] Abdou-Sabet, S., Puydak, R.C., Rader, C.P.: Dynamically vulcanized thermoplastic elastomers. *Rubb. Chem. Technol.* 69 (1996), S. 476-494.
- [52] Radosch, H.-J.: Thermoplastische Elastomere durch dynamische Vulkanisation von Thermoplast-Kautschuk-Mischungen. Proceedings 'Polymerwerkstoffe '98', Institut für Polymerwerkstoffe e.V., Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg (Hrsg.), Merseburg (1998), S. 193-200.

- [53] Coran, A.Y., Patel, R.P.: Thermoplastic elastomers based on elastomer / thermoplastic blends dynamically vulcanized. In 'Reactive modifiers for polymers.', Al-Malaika, S. (Hrsg.), London: Chapman & Hall (1997), S. 349-391.
- [54] Hofmann, D.D.: Kaltzerkleinern von Kautschuk. Gummi Asb. Kunstst. 30 (1977), S. 85-89.
- [55] Schnecko, H.: Rubber Recycling. Kautsch. Gummi Kunstst. 47 (1994), S. 885-890.
- [56] Elfferding, P.: Gummimehl als Sekundärrohstoff für die Gummiindustrie. Sonderdruck aus Gummi Asb. Kunstst. 35 (1982), S. 2-8.
- [57] Capelle, G.: Stoffliche Verwertung von Altreifen und Gummiabfällen. Gummi Asb. Kunstst. 50 (1997), S. 297-303.
- [58] Choudhury, N.R., Bhattacharya, S.N.: Effect of compatibilization on mechanical and rheological properties of ground rubber tyre - polyethylene blends. Plast. Rubb. Comp. Proc. Appl. 25 (1996), S. 448-457.
- [59] Oliphant, K., Baker, W.E.: The use of cryogenically ground rubber tires as a filler in polyolefin blends. Polym. Eng. Sci. 33 (1993), S. 166-174.
- [60] Pramanik, P.K., Dickson, B.: Recycled plastic compounds containing ground rubber tires as filler. Proceedings '53. Annual Technical Conference', Society of Plastics Engineers (Hrsg.), Boston (1995), S. 3738-3742.
- [61] Rajalingam, P., Sharpe, J., Baker, W.E.: Ground rubber tire / thermoplastic composites: Effect of different ground rubber tires. Rubb. Chem. Technol. 65 (1993), S. 664-677.
- [62] McKirahan, J., Liu, P., Brillhardt, M.: Thermoplastic composites of recycled high density polyethylene and recycled tire particles. Proceedings 'ANTEC '96', Orlando / Florida, USA (1996), S. 3110-3114.
- [63] Deanin, R.D., Hashemiolya, S.M.: Polyblends of reclaimed rubber with eleven thermoplastics. Polym. Mater. Sci. Eng. 57 (1987), S. 212-216.
- [64] Pittolo, M., Burford, R.P.: Recycled rubber crumb as a toughener of polystyrene. Rubb. Chem. Technol. 58 (1994), S. 97-106.
- [65] Naskar, A.K., Bhowmick, A.K., De, S.K.: Melt-processable rubber: Chlorinated waste tire rubber-filled polyvinyl chloride. J. Appl. Polym. Sci. 84 (2002), S. 622-631.
- [66] Sipahi-Saglam, E., Kaynak, C., Akovali, G., Yetmez, M., Akkas, N.: Studies on epoxy modified with recycled rubber. Polym. Eng. Sci. 41 (2001), S. 514-521.

- [67] Rodriguez, E.L.: The effect of cryogenically ground rubber on some mechanical properties of an unsaturated polyester resin. *Polym. Eng. Sci.* 28 (1988), S. 1455-1461.
- [68] Bauman, B.D., Burdick, P.E., Mehta, R.K.: Polymeric materials having controlled physical properties. US Patent 4,833,205 (1989).
- [69] Bauman, P.D.: Surface-modified rubber particles for polyurethanes. In 'Plastics Additives: An A-Z Reference', Pritchard, G. (Hrsg.), London: Chapman & Hall (1998), S. 584-589.
- [70] Bauman, P.D.: High-value engineering materials from scrap rubber. *Rubber World* 212 (1995), S. 30-33.
- [71] Duhaime, J.R.M., Baker, W.E.: Reactive blending of polyethylene and scrap rubber. *Plast. Rubb. Compos. Proc. Appl.* 15 (1991), S. 87-93.
- [72] Phadke, A.A., Chakraborty, S.K., De, S.K. Cryoground rubber - Natural rubber blends. *Rubb. Chem. Technol.* 57 (1984), S. 19-33.
- [73] Zhenglian Xu, Losure, N.S., Gardener, St.D.: Epoxy resin filled with tire rubber particles modified by plasma surface treatment. *J. Adv. Mater.* 30 (1998), S.11-18.
- [74] Klüppel, M., Kührcke, A., Schuster, R. H.: Wiederverwertung von Altgummi in technischen Elastomerartikeln. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 50 (1997), S. 373-379.
- [75] Spittel, A., Schuster, R.H.: Lichtmikroskopische Verfahren zur Charakterisierung von Gummimehlen. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 47 (1994), S. 896-902.
- [76] Lozhechnikov, Y., Gohlisch, H.-J., Seidler, E., Schmidt, K.-H.: Verfahren und Vorrichtung zum Zerkleinern von Gummibrocken. Deutsches Patent DE 4213608A1 (1993).
- [77] Vo van, Binh, Hagemann, P., Eckart, W., Morgenstern, U., Straube, H., Francuskiewicz, F.: Verfahren zur Reaktivierung von bereits zerkleinerten Altgummiteilchen oder zerkleinerten Gummiabfällen. Deutsches Patent DE 44 25 049 C 1 (1996).
- [78] Smith, F.G., Daniels, E.J., Teotia, A.P.S.: Testing and evaluating commercial applications of new surface-treated rubber technology utilizing waste tires. *Resour. Conserv. Recycl.* 15 (1995), S. 133-144.
- [79] Adhikari, B., De, D., Maiti, S.: Reclamation and recycling of waste rubber. *Progr. Polym. Sci.* 25 (2000), S. 909-948.

- [80] Sekhar, Tan Sri Balachandra Chakkingal, Kormer, V.A.: Improvements in and relating to the reclaiming of natural and synthetic rubbers. Europäisches Patent EP 0 690 091 A1 (1996).
- [81] Sekhar, Tan Sri Balachandra Chakkingal, Subramaniam, Anantakrishnan: Improvements in and relating to the reclaiming of natural and synthetic rubbers. Europäisches Patent EP 0 748 837 A1 (1996).
- [82] Romine, R.A., Snowden-Swan, L.J.: Method for the addition of vulcanized waste rubber to virgin rubber products. US Patent 5,597,851 (1997).
- [83] Romine, R.A., Romine, M.F.: Rubbercycle: A bioprocess for surface modification of waste tyre rubber. *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998), S. 353-358.
- [84] De, D., Maiti, S., Adhikari, B.: Reclaiming of rubber by renewable resource material. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 53 (2000), S. 346-351.
- [85] Fix, S.R.: Microwave devulcanization of rubber. *Elastomerics* (1980), S. 38-40.
- [86] Straube, G., Straube, E., Neumann, W. Ruckauf, H., Forkmann, R., Löffler, M.: Method for Reprocessing Scrap Rubber. US Patent 5,275,948 (1994).
- [87] Isayev, A.I., Yushanov, S.P., Chen, J.: Ultrasonic devulcanization of rubber vulcanizates.II. Simulation and experiment. *J. Appl. Polym. Sci.* 59 (1996), S. 815-824.
- [88] Makoto Mouri, Hirotaka Okamoto, Mitsumasa Matsushita, Norio Sato: Mechanical properties of reclaimed rubber filled with carbon black. Proceedings '5th Japan International SAMPE Symposium' (1997), S. 193-196.
- [89] N.N.: Surcrum – ein Beitrag zum Gummirecycling. *Gummi Asb. Kunstst.* 44 (1991), S. 302-304.
- [90] Smits, R.A.J.: Process for activating vulcanized rubber particles and a process for producing a rubber-like article using said activated waste rubber particles. US Patent 5,425,904 (1995).
- [91] Asplund, J.: Scrap Rubber – An unpredictable waste or a useful raw material. *Rubb. Environ. Age – Progr. Recycl.* 2 (1996), S. 1-7.
- [92] Mahlke, D.: Wiederverwertung von Gummiabfällen mit modifizierter Oberfläche. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 46 (1993), S. 889-893.

- [93] N.N.: Surface-modification technology for scrap tire reuse: A technical brief. Fa. Air Products and Chemicals, Inc., USA. U.S. Department of Energy by Energetics (Hrsg.), <http://es.epa.gov/program/p2dept/energy/scrp-tir.html>, 20.11.1998.
- [94] McInnis, E.L., Bauman, B.D., Williams, M.A.: Higher modulus compositions incorporating particulate rubber. US Patent 5,506,283 (1996).
- [95] Naskar, A.K., De, S.K., Bhowmick, A.K.: Surface chlorination of ground rubber tire and its characterization. *Rubb. Chem. Technol.* 74 (2001), S. 645-661.
- [96] Kim, J.K., Burford, R.P.: Study on powder utilization of waste tires as a filler in rubber compounding. *Rubb. Chem. Technol.* 71 (1999), S. 1028-1041.
- [97] Pramanik, P.K., Baker, W.E.: Toughening of ground rubber tire filled thermoplastic compounds using different compatibilizer systems. *Plast. Rubb. Compos. Proc. Appl.* 24 (1995), S. 229-237.
- [98] Rajalingam, P., Baker, W.E.: The role of functional polymers in ground rubber tire - polyethylene composite. *Rubb. Chem. Technol.* 65 (1992) 908-916.
- [99] Boynton, M.J., Lee, A.: Fracture of an epoxy polymer containing recycled elastomeric particles. *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (1997), S. 271-277.
- [100] Gremmels, J., Karger-Kocsis, J.: Zähmodifizierung von Duroplasten. *Kunststoffe* 5 (2000), S. 112-114.
- [101] Heger, A.: *Technologie der Strahlenchemie von Polymeren*. München: Hanser Verlag 1990.
- [102] Abdel-Bary, E.M., Dessouki, A.M., El-Nesr, E.M., Hassan, M.M.: Radiation-induced graft copolymerization of some vinyl monomers onto waste rubber powder. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 36 (2) (1997), S. 241-256.
- [103] Naskar, A.K., Bhowmick, A.K., De, S.K.: Thermoplastic elastomeric composition based on maleic anhydride-grafted ground rubber tire. *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002), S. 622-631.
- [104] Adam, G., Sebenik, A., Osredkar, U., Veksli, Z., Ranogajec, F.: Grafting of waste rubber. *Rubb. Chem. Technol.* 63 (1991) S. 660-668.
- [105] Tuchman, D., Rosen, S.L.: The mechanical properties of plastics containing cryogenically ground tire. *J. Elastom. Plast.* 10 (1978), S. 115-128.
- [106] Hu, G.-H., Flat, J.J., Lambra, M.: Free radical grafting of monomers onto polymers. In 'Reactive Modifiers for Polymers'. Al-Malaika, S. (Hrsg.), London: Chapman & Hall (1997), S. 1-83.

- [107] Singh, R.P.: Surface grafting onto polypropylene - A survey of recent developments. *Prog. Polym. Sci.* 17 (1992), S. 251-281.
- [108] Cowie, J.M.G.: *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1997.
- [109] Papke, N.: Neue thermoplastische Elastomere mit co-kontinuierlicher Phasenstruktur auf Basis von Polyester/Elastomer Blends unter Verwendung gezielt chemisch funktionalisierter Elastomere. Dissertationsschrift, Universität Kaiserslautern, IVW-Schriftenreihe Band 13, 2000.
- [110] Hiatt, R.: *Organic Peroxides*. Vol. 2. New York: Wiley, 1971.
- [111] Pan, Y., Ruan, J., Zhou, D.: Solid-Phase grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1997), S. 1905-1912.
- [112] Zhang, X., Yin, Z., Li, L., Yin, J.: Grafting of glycidyl methacrylate onto ethylene-propylene copolymer: preparation and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996), S. 2253-2257.
- [113] Xanthos, M.: *Reactive Extrusion*. München: Hanser 1992.
- [114] Moad, G.: The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999), S. 81- 142.
- [115] Jois, Y.H.R., Harrison, J.B.: Modification of polyolefines: An overview. *J. Macromol. Chem. Phys.* 36 (1996), S. 433-455.
- [116] Pulat, M., Babayigit, D.: Surface modification of PU membranes by graft copolymerization with acrylamide and itaconic acid monomers. *Polym. Test.* 20 (2001), S. 209-216.
- [117] Zhou, M.-H., Hoang, T., Kim, I.-G., Ha, C.-S., Cho, W.-J.: Synthesis and properties of natural rubber modified with stearyl methacrylate and divinylbenzene by graft polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001), S. 2464-2470.
- [118] Vainio, T., Hu, G.-H., Lambla, M., Seppälä, J.V.: Functionalized polypropylene prepared by melt free radical grafting of low volatile oxazoline and its potential in compatibilization of PP / PBT blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996), S. 843-852.
- [119] Chandranupap, P., Bhattacharya, S.N.: Reactive processing of polyolefins with MAH and GMA in the presence of various additives. *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000), S. 2405-2415.
- [120] Oostenbrink, A.J., Gaymans, R.J.: Maleic anhydride grafting on EPDM rubber in the melt. *Polymer* 33 (1992), S. 3086-3088.

- [121] Gosh, P., Chattopadhyay, B., Sen, A.K.: Modification of low density polyethylene (LDPE) by graft copolymerization with some acrylic monomers. *Polymer* 39 (1998), S. 193-201.
- [122] Chan, C.-M.: *Polymer Surface Modification and Characterization*. München: Hanser-Verlag, 1994.
- [123] Garbassi, F., Morra, M., Occhiello, E.: *Polymer Surfaces - from physics to technology*. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.
- [124] Svarfvar, B.: Electron beam radiation graft modification of preformed polymer architecture. In 'Reactive Modifiers for Polymers'. Al-Malaika, S. (Hrsg.), London: Chapman & Hall (1997), S. 331-348.
- [125] Zou, X.P., Kang, E.T., Neoh, K.G.: Adhesion enhancement of evaporated copper on HDPE surface modified by plasma polymerization of glycidyl methacrylate. *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001), S. 1752-1761.
- [126] Christen, H.R.: *Grundlagen der organischen Chemie*. Aarau: Verlag Sauerländer und Frankfurt am Main: Diesterweg, Salle, 4. Auflage, 1977.
- [127] Decker, C.: Photoinitiated curing of multifunctional monomers. *Acta Polymer.* 45 (1994), S. 333-347.
- [128] Dworjany, P.A., Garnett, J.L.: Radiation grafting of monomers on plastics and fibers. In 'Radiation processing of polymers.', Singh, A., Silverman, J. (Hrsg.), Wien: Hanser (1992), S. 93-120.
- [129] Rånby, B.: Surface modification and lamination of polymers by photografting. *Intern. J. Adhes. & Adhesiv.* 19 (1999), S. 337-343.
- [130] Rånby, B.: Photochemical modification of polymers - Photocrosslinking, surface photografting and lamination. *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998), S. 1229-1243.
- [131] Issac, N.S.: *Reactive intermediates in Organic Chemistry*. New York: Wiley 1974.
- [132] Allmér, K., Hult, A., Rånby, B.: Surface modification of polymers. I. Vapour phase photografting with acrylic acid. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 26 (1988), S. 2088-2111.
- [133] Daniels, F., Alberty, R.A.: *Physical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 3. Auflage, 1966.
- [134] Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*. Weinheim, New York: VCH, 2. Auflage, 1996.

- [135] Wedler, G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Weinheim: Wiley-VCH, 4. Auflage, 1997.
- [136] Lei, J., Gao, J., Zhou, R., Zhang, B., Wang, J.: Photografting of acrylic acid on high density polyethylene powder in vapour phase. *Polym. Intern.* 49 (2000), S. 1492-1495.
- [137] Deng, J.-P., Yang, W.-T., Rånby, B.: Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAC), maleic anhydride (MAH), and their charge transfer complex (CTG). III. VAC (3). *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001), S. 1426-1433.
- [138] Zhang, P.Y., Rånby, B.: Surface modification by continuous graft copolymerization. II. Photoinitiated graft copolymerization onto polypropylene film surface. *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991), S. 621-636.
- [139] Allmér, K., Hult, A., Rånby, B.: Surface Modification of Polymers. III. Grafting of stabilizers onto polymer films. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 27 (1989), S. 3405-3417.
- [140] Kubota, H., Hata, Y.: Distribution of methacrylic acid-grafted chains introduced into polyethylene film by photografting. *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1990), S. 689-695.
- [141] Yu, J.J., Ryu, S.H.: Ultraviolet-initiated photografting of glycidyl methacrylate onto styrene-butadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1999), S. 1733-1739.
- [142] van Duin, M., Borggreve, R.J.M.: Blends of polyamides and maleic-anhydride-containing polymers: Interfacial chemistry and properties. In 'Reactive modifiers for polymers.', Al-Malaika, S. (Hrsg.), London: Chapman & Hall (1997), S. 133-162.
- [143] Karger-Kocsis, J.: Reinforced Polymer Blends. In 'Polymer Blends', Vol. 2: Performance. Paul, D.R., Bucknall, C.B. (Hrsg.), New York: John Wiley & Sons (2000), S. 395-428.
- [144] Pratt, C.F., Phadke, S.V., Olivier, E.J.: Olefinic impact modifiers for, and blends with, thermoplastic polyester resins. US Patent 4,965,111 (1990).
- [145] Olivier, E.J.: Polyesters having improved impact strength. US Patent 4,948,842 (1990).
- [146] Epstein, B.N.: Tough thermoplastic polyester compositions. US Patent 4,172,859 (1979).
- [147] FkuR – Forschungsinstitut Kunststoff-Recycling: Gummimahlgut-modifizierte Thermoplaste. Gebrauchsmuster DE 295 15 721 U 1 (1996).

- [148] Gryshchuk, O., Jost, N., Karger-Kocsis, J.: Toughening of vinylester-urethane hybrid resins through functionalized polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002), S. 672-680.
- [149] Bagheri, R., Williams, M.A., Pearson, R.A. Use of surface modified recycled rubber particles for toughening of epoxy polymers. *Polym. Eng. Sci.* 37 (1997), S. 245-251.
- [150] DIN 53670: Prüfung von Kautschuk in Standardtestmischungen. Teil 2: Naturkautschuk (NR). Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.) 1977.
- [151] DIN 53670: Prüfung von Kautschuk in Standardtestmischungen. Teil 3: Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR). Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.) 1977.
- [152] DIN 53670: Prüfung von Kautschuk in Standardtestmischungen. Teil 4: Butadien-Kautschuk (BR). DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.) 1985.
- [153] Görl, U., Nordsiek, K. H.: Rubber / filler batches in powder form. Contribution to the simplified production of rubber compounds. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 51 (1998), S. 250-258.
- [154] Buding, H., Jeske, W., Weidenhaupt, H.-J.: Vulcuren Trial product KA 9188 – A new bifunctional crosslinker for diene rubber. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 54 (2001), S. 8-13.
- [155] Sobhy, M.S., Mahdy, M.M.M., El-Fayouni, M.A.K., Abdel-Bary, E.M.: Effect of waste rubber powder in SBR formulations on the swelling of different organic solvents. *Polym. Test.* 16 (1997), S. 349-362.
- [156] The Natural Rubber Formulary and Property Index. MRPRA, 1984, Natural Rubber Techn. Information Sheets MRPRA.
- [157] <http://www.bayer.com>, 15.8.2001.
- [158] K. Moussa, C. Decker: Light-Induced Polymerization of New Highly Reactive Acrylic Monomers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 31 (1993), S. 2197-2203.
- [159] Polyurethan-Elastomere. Informationsschrift der Fa. Bayer AG, Leverkusen (2001).
- [160] High-Tech Polyurethan-Elastomer. Vulkollan® und Baytec® Heissgießsysteme, <http://www.bayer.com>, 29.8.2001.
- [161] <http://www.uni-kl.de/IFOS/XPS.htm>, 24.4.2002.

- [162] Owens, D.K., Wendt, R.C.: Estimation of the surface energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969), S. 1741-1747.
- [163] Wu, S.: *Polymer Interface and Adhesion*. New York: Marcel Dekker Publication 1982.
- [164] Lee, L.-H.: *Fundamentals of Adhesion*. New York: Plenum Press 1991.
- [165] ESIS TC4 Task Group: A Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for Determining K_{Ic} und G_{Ic} for Plastics. Test-Protokoll Schweiz (1990). In 'Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites'. Moore, D.R., Pavan, A., Williams, J.G. (Hrsg.), Oxford: Elsevier Sci. (2001), S. 14-26.
- [166] Moos, E: Zu den funktionalen Eigenschaften in Schichtverbunden aus Polymeren, Faserkunststoffverbunden und Werkstoffverbunden. Dissertationsschrift, Universität Kaiserslautern, IVW-Schriftenreihe, Band 15, 2000.
- [167] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 5. Aufl., Stuttgart: Georg Thieme Verlag 1995.
- [168] Blume, A.: Analytical properties of silica – a key for understanding silica reinforcement. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 53 (2000), S. 338-345.
- [169] Bomal, Y., Touzet, S., Barruel, R., Cochet, Ph., Dejean, B.: Developments in silica usage for decreased tyre rolling resistance. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 51 (1998), S. 434-441.
- [170] Bomal, Y., Cochet, Ph., Dejean, B., Gelling, I., Newell, R.: Influence of precipitated silica characteristics on the properties of a truck tyre tread, II. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 51 (1998), S. 259-267.
- [171] Uhrlandt, S., Blume, A.: Kieselsäure für den Grünen Reifen – Prozesse, Produkte, Eigenschaften. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 54 (2001), S. 520-527.
- [172] Wang, M.-J., Kutsovsky, Y., Zhang, P., Mehos, G., Murphy, L.J.: Using carbon-silica dual phase filler – Improve global compromise between rolling resistance, wear resistance and wet skid resistance for tires. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 55 (2002), S. 33-40.
- [173] N.N.: Sommerreifen 2000. *Krafthand* 73 (2000), S. 18-28.
- [174] Simon, F.: Schriftliche Mitteilung, Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 22.5.2002.
- [175] Beamson, G., Briggs, D.: *High resolution of organic polymers – The Sienta ESCA 300 Database*. Chichester, New York: J. Wiley & Sons 1992.

- [176] Simon, F.: Schriftliche Mitteilung, Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 10.12.2001.
- [177] Uchida, E., Uyama, Y., Ikada, Y.: Surface graft polymerization of acrylamide onto poly(ethylene terephthalate) film by UV irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 27 (1989), S. 527-537.
- [178] Kubota, H., Hata, Y.: Effect of Hydroquinone on location of methacrylic acid-grafted chains introduced into polyethylene film by photografting. *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991), S. 2029-2033.
- [179] Irwan, G.S., Kuroda, S.-I., Kubota, H., Kondo, T.: Photografting of methacrylic acid on polyethylene film: Effect of mixed solvents consisting of water and organic solvent. *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002), S. 2454-2461.
- [180] Geuskens, G., Kanda, M.N.: Surface modification of polymer - I. grafting initiated by photo-generated hydroperoxides. *Eur. Polym. J.* 27 (1991), S. 877-879.
- [181] Geuskens, G., Thiriaux, Ph.: Thermal decomposition of polymeric hydroperoxides and surface grafting of acrylamide. *Polym. Degr. Stab.* 48 (1995), S. 371-376.
- [182] Telefonische Auskunft von Herrn Grimmbach, Bayer AG, 28.6.2002.
- [183] Cruz-Ramos, C.A.: Core-shell impact modifiers. In 'Polymer Blends.' Vol. 2, Paul, D.R., Bucknall, C.B. (Hrsg.), New York: John Wiley & Sons (2000), S. 137-175.
- [184] Bucknall, C.B.: Characterizing toughness using standard empirical tests. In 'Polymer Blends.' Vol. 2, Paul, D.R., Bucknall, C.B. (Hrsg.), New York: John Wiley & Sons (2000), S. 83-117.
- [185] Produktdatenbank der Firmen BASF AG, Bayer AG, Borealis, Creanova GmbH, DuPont Engineering Polymers, Targor und Ticona GmbH, www.basf.de/en/produkte/kstoffe/werkst./campus.htm, 25.6.2002.
- [186] Karger-Kocsis, J., Friedrich, K.: Microstructure-related fracture toughness and fatigue crack growth behavior in toughened, anhydrate-cured epoxy resins. *Compos. Sci. Technol.* 48 (1993), S. 263-272.
- [187] Barkoula, N.-M.: Solid particle erosion behaviour of polymers and polymeric composites. Dissertationsschrift, Universität Kaiserslautern, IVW-Schriftenreihe Band 29, 2002.

8 Liste der Veröffentlichungen

1. Lefèvre, J., Husemann, I.: Eco Design: Einblicke. Umwelt Magazin 26 (1997), S. 22.
2. Husemann, I., Karger-Kocsis, J.: Wiederverwertung von Altgummipartikeln in Polymerprodukten. Proceedings 'IVW-Kolloquium 1998', Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Hrsg.), Kaiserslautern (1998), S. 233-235.
3. Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J.: Einfluß von Altgummipartikeln auf das mechanische Eigenschaftsprofil von Thermoplast-Blends. Kautschuk Gummi Kunststoffe 52 (1999), S. 836-841.
4. Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J.: Promising approach to functionalisation of ground tyre rubber – photochemically induced grafting. Plastics Rubber and Composites 28 (1999), S. 500-504.
5. Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J.: Oberflächenaktivierung von Altgummipartikeln und deren Anwendung. Proceedings 'IVW-Kolloquium 2000', IVW-Schriftenreihe, Band 4 (2000), Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (Hrsg.), S. 199-202.
6. Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J.: Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung von Kautschuken und deren Vulkanisate durch photochemisch initiierte Pfropfung. Deutsche Patentanmeldung (Nov. 2001).
7. Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J.: Surface activation of crosslinked rubbers and ground tyre rubber via monomer grafting. SPE-ANTEC 60 (2002), S. 2909-2913.
8. Radhesh Kumar, C., Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J.: LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing. Polymer Degradation and Stability 76 (2002), S. 137-144.
9. Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J.: Surface activation of crosslinked rubbers and ground tyre rubber via monomer grafting and potential use of the related products. Proceedings 'Aktuelle Trends in der Wiederverwertung von Reifen und Elastomerwerkstoffen', Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK) (Hrsg.), Hannover (2002).
10. Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J.: Use of surface grafted ground tyre rubber (GTR) in PA-6, PBT and PUR elastomers. Kautschuk Gummi Kunststoffe, angenommen September (2002).
11. Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J.: Photoinitiated grafting of glycidyl methacrylate (GMA) and methacrylic acid (MAA) on ground tyre rubber (GTR). Journal of Applied Polymer Science, angenommen November (2002).