

Inverse Vulkanisation –  
Copolymerisation von elementarem  
Schwefel mit Vinylmonomeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

an der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Sergej Diez

Hamburg

2018



Die vorliegende Arbeit wurde unter Betreuung von Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz und Dr. Werner Pauer in der Zeit von Juli 2013 bis Juli 2018 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Datum der Disputation und Druckfreigabe der Dissertation: 7 September 2018

**Gutachter:**

**1. Prof. Dr. H.-U. Moritz**

**2. Prof. Dr. G. Luinstra**

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit als Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg im Institut der Technischen und Makromolekularen Chemie vom Juli 2013 bis Juli 2018 angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Dr. W. Pauer für die kompetente Betreuung dieser Doktorarbeit. Vor allem für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz danke ich für die Übernahme des Referats, die Bereitstellung aller Mittel, die konstruktiven Hinweise sowie die kritische Durchsicht meiner Dissertation. Ich wünsche ihm und seiner Familie alles Gute in seinem Ruhestand.

Herrn Prof. Dr. Gerrit Luinstra danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Für die stets anregenden Gespräche und Hilfestellungen zu Herausforderungen, sowie Korrekturen zu Manuskripten bedanke ich mich sehr herzlich bei A. Baljak, C. Bernstein, D. Bloch, E. Fomenko, J. Koch, N. Meisel und D. Wong.

Ein Dank gilt auch meinen Praktikanten A. Fortunato, R. Özkayaalp, E. Schoeneberger und R. Nevermann, die mit Hilfe einer Bachelorarbeit oder Forschungspraktikum zur Arbeit beigetragen haben. Insbesondere A. Baljak danke ich für den konstruktiven Beitrag während ihrer Masterarbeit.

Für die vielfältigen Diskussionen bezüglich analytischer Herausforderungen möchte ich mich bei M. Gröger, S. Grieser, Dr. Y. J. Lee, K. Rehmke, S. Bleck, U. Sazama und R. Walter bedanken.

Ich danke ebenfalls M. Quade und B. Otto für den Informationsaustausch zu beruflichen Themen. Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen meines Arbeitskreises für ihre aufheiternenden Gespräche und Hilfestellungen aller Art.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. P. Théato und A. Hoefling für die Diskussionen und Korrektur der Publikation bedanken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau und Tochter für ihre Geduld und ihre Unterstützung. Ebenso meinen Eltern sowie meinem Bruder und seiner Frau für jegliche private Ablenkung und Unterstützung.



## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

### Fachjournal

02/2017 S. Diez, A. Hoefling, P. Theato, W. Pauer, Mechanical and Electrical Properties of Sulfur-Containing Polymeric Materials Prepared via Inverse Vulcanization, *MDPI–Polymers* **2017**, 9, 59, 1–16. doi: 10.3390/polym9020059

### Wissenschaftlicher Vortrag und Poster Präsentation

05/2016 S. Diez, A. Baljak, A. Florian, H.-U. Moritz, P. Theato, W. Pauer, Inverse Vulcanization, *PRE (Polymer Reaction Engineering)*, Hamburg **2016**.

10/2015 S. Diez, A. Baljak, A. Florian, H.-U. Moritz, W. Pauer, P. Theato, Inverse Vulcanization, *ESCRE (European Symposium on Chemical Reaction Engineering)*, Fürstenfeldbruck **2015**.

## Abkürzungsverzeichnis

Ac	Aceton
AcCN	Acetonitril
ANOVA	Mathematische Analyse der Varianzen ( <i>analysis of variance</i> )
BDD	1,4-Butandioldiacrylat
BHT	Butylhydroxytoluol
BPK	Benzpinakol
BR	Butadien-Kautschuk
Cp	Cyclopentadien
$cp,m$	molare Wärmekapazität [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
CP/MAS	engl.: cross polarization / magic angle spinning
$\Delta H$	Schmelzenthalpie [ $\text{mJ}$ ] oder [ $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ ]
$\Delta T$	Temperaturänderung [ $\text{K}$ ]
$D$	Polydispersität ( $\text{PDI} = M_w/M_n$ )
DCB	1, 2-Dichlorbenzol
DCP	Dicyclopentadien
DIB	1,3-Diisopropenylbenzol
DiPhDY	1,4-Diphenylbutadiin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DoE	Design of Experiments
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
DVB	Divinylbenzol (Isomerengemisch)
E570	Stearinsäure
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>Energy dispersive X-Ray spectra</i> )
EMIM Ac	1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat
ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
IR	Infrarotspektroskopie
<i>IR</i>	Poly-Isopren-Kautschuk
<i>ISO</i>	<i>International Organization for Standardization</i>
ITO	Indiumzinnoxid
$k$	Wärmedurchgangszahl [ $\text{kcal}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{grd}^{-1}$ ]

Li-S	Lithium-Schwefel
LSM	Lösungsmittel
$M$	Molare Masse
$m$	Masse
max	maximal
MB	2-Methyl-2-buten
Min	minimal
$M_n$	Zahlenmittlere molare Masse
$M_w$	Gewichtsmittlere molare Masse
NB	Norbornen
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
NR	Naturkautschuk ( <i>natural rubber</i> )
NVP	<i>N</i> -Vinyl-2-pyrrolidon
$\theta$	Kontaktwinkel.
OAPS	Oligomeres Alkenyl-Polysulfid
$p$	Druck
phr	parts per hundred rubber
PTFE	Polytetrafluorethylen
RCT:	Durchtrittswiderstand ( <i>charge transfer resistance</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROMP	Ringöffnungsmetathesepolymerisation
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
$\sigma_L$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$\sigma_{LS}$	Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper
$\sigma_S$	Oberflächenenergie des Festkörpers
STY	Styrol
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$T_b$	Siedepunkt
<i>t</i> BMA	<i>tert</i> -Butylmethacrylat
$T_c$	Kristallisationstemperatur

$T_g$	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
$T_m$	Schmelzpunkt
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
$T_R$	Reaktionstemperatur
VAc	Vinylacetat
VAcry	Vinylacrylat
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Schwefel .....	2
1.2	Vulkanisation vs. inverse Vulkanisation .....	7
1.3	Stand des Wissens .....	10
2	Problemstellung.....	14
3	Experimenteller Teil.....	15
3.1	Aufbau des 15 mL-Druckreaktors .....	15
3.2	Aufbau des 600 mL-Druckreaktors .....	15
3.3	Aufbau der Soxhlet-Reaktionsapparatur .....	17
3.4	Thermisches Cracken von Dicyclopentadien .....	18
3.5	Darstellung des Vernetzers Oligomeres Alkenyl Polysulfid (OAPS).....	18
3.6	Darstellung von Schwefelcopolymeren in Glas-Vials.....	20
3.7	Darstellung von Schwefelcopolymeren im kleinen Druckreaktor .....	22
3.8	Darstellung der Schwefelcopolymere im 200 g-Maßstab .....	25
3.9	Darstellung von Schwefelcopolymeren in einer Soxhlet-Reaktionsapparatur .....	27
3.10	Darstellung von Schwefelcopolymeren mit Initiatoren .....	29
3.11	Untersuchung des thermischen Reaktionsverlaufs der inversen Vulkanisation ...	32
3.12	Aufarbeitung der Schwefelcopolymere .....	34
3.13	Herstellung von Polymerfilmen mittels Heizpresse.....	35
3.14	Extraktion der Restmonomere mittels Soxhlet-Extraktion .....	36
3.15	Darstellung von Schwefelcopolymeren mit Additiven.....	37

4	Ergebnisse und Diskussion.....	39
4.1	Quantifizierung von relevanten Prozessparametern der inversen Vulkanisation .....	39
4.2	Substanzpolymerisation von Schwefelcopolymeren im 200 g-Maßstab.....	50
4.3	Lösungspolymerisation von Schwefelcopolymeren .....	77
4.4	Substanzpolymerisation von Schwefelcopolymeren mit Initiatoren .....	123
4.5	Depolymerisation als Alterungsprozess .....	136
4.6	Substanzpolymerisation von Schwefelcopolymeren mit Vulkanisationsadditiven...	142
5	Zusammenfassung .....	153
6	Abstract .....	157
7	Ausblick .....	161
8	Literatur .....	162
9	Sicherheit und Entsorgung .....	169
10	Anhang .....	172
10.1	Verwendete Chemikalien .....	172
10.2	Verwendete Software .....	172
10.3	Verwendete Geräte.....	173
10.4	Analytische Methoden .....	174
10.5	Strukturformeln der Vernetzermomere .....	182
10.6	Rezepturen und Einflussgrößen .....	183
10.7	Graphiken und Diagramme .....	194

### 1 Einleitung

Seit Mitte des 20. Jahrhunderts befinden wir uns im Zeitalter der Kunststoffe. Eingeleitet durch die von BECK (1950) erfundenen Schnecken- und Spritzgießmaschinen, sowie der daraus resultierenden globalen Produktion von einer Million Tonne an Kunststoffen.<sup>[1]</sup> Dieser Werkstoff unterliegt einem stetigen Wachstum, der aktuell bei einer jährlichen Weltproduktion von über 300 Millionen Tonnen (322 Mio. t, Stand: 2015)<sup>[2]</sup> liegt. Für die Produktion ausgehend von Makromolekülen (Polymeren) samt Hilfsstoffen sowie der nötigen Energie für deren Verarbeitung zum Kunststoff sind eine Vielzahl an unterschiedlichen Rohstoffen notwendig. Angesichts des exponentiellen Wachstums der Weltbevölkerung (7.35 Mrd., Stand 2015)<sup>[3]</sup> liegt die Herausforderung in der steigenden Sättigung des Bedarfs an diesen Ressourcen. Zurzeit werden jährlich über 60 Mrd. t Ressourcen verbraucht.<sup>[4]</sup> Die für die Polymere notwendigen Monomerbausteine zählen insbesondere zu den fossilen Rohstoffen (Erdöl, Erdgas), welche endliche Vorräte (Reserven) beherbergen. Aufgrund der limitierten Rohstoffvorkommen auf der Erde hinsichtlich der ausbeutbaren Ressourcen sind im 21. Jahrhundert ökologische und ökonomische Aspekte von besonderer Wichtigkeit. Unter diesem Gesichtspunkt verfolgte beispielsweise die deutsche Bundesregierung die Nachhaltigkeitsstrategie<sup>[5]</sup> und Europa die Strategien der Ressourcenschonung,<sup>[6]</sup> die auf die zukünftige Sicherung einer nachhaltigen Rohstoffversorgung hinzielt, um die Natur nicht weiter zu strapazieren. Im Sinne dieser politischen Vorgabe, bei der in der Wirtschaft die Einhaltung eines nachhaltigen Kurses gefördert, andererseits blockiert wird, etablierten sich in der chemischen Industrie Nachhaltigkeitsprojekte sowie Veröffentlichungen von Geschäfts- oder Umweltberichten. Folgenderweise sind Bewertungen von Unternehmen nach *Sustainability criteria* üblicher Standard.<sup>[4]</sup>

Geeignete Ansätze der Verwendung von nachhaltigen Ressourcen für die Kunststoffindustrie liegen im Bereich der regenerierbaren Ressourcen, der Verwertung von Rohstoff-Nebenprodukten oder dem Rohstoffrecycling. In dieser Arbeit wurde der zweite Ansatz als Leitgedanke weiterverfolgt. Für diese Kategorie besitzt der Rohstoff „elementarer Schwefel“ ein beachtliches Potenzial mit dessen umfangreich verfügbaren Reservoirs. Elementarer Schwefel fällt im Millionentonnenmaßstab als Abfallprodukt beim Hydrodesulfurierungsprozess in der Erdölraffination an. Dabei wird ein jährlicher Überschuss von über 7 Mio. t<sup>[7]</sup> nicht verwertet und aufgrund der beträchtlichen Kapazität in oberirdischen Lagerstätten aufbewahrt. Dabei ist der stetige Zuwachs der Deponierung in der freien Natur ökologisch bedenklich. Angesichts der weltweit leichten Verfügbarkeit sowie des geringen Kostenpunkts (145 \$·t<sup>-1</sup>)<sup>[8]</sup> besteht eine starke Motivation diesen Rohstoff als Ausgangsmaterial für die Entwicklung innovativer Werkstoffe zu verwerten. Bis *dato* ist die industrielle Verwendung von elementarem Schwefel in Polymermaterialien auf die durch GOODYEAR bekannte Vulkanisation von ungesättigten Kautschukpolymeren zu Elastomeren und/oder Duromeren limitiert.<sup>[9]</sup>

Die Tendenz des Schwefels bei hohen Temperaturen oberhalb der Floor Temperatur (159 °C) zu kettenförmigen Polysulfideinheiten zu polymerisieren, machten sich die Gruppe von PYUN

zunutze. Über einen direkten Syntheseweg unter einfachen Bedingungen induzierten sie eine *in situ* Vernetzung der Schwefelketten mit vinylicischen Monomeren. Die simple Methode wurde unter den Namen „inverse Vulkanisation“ etabliert. Bei dieser erfolgt eine freie radikalische Substanzpolymerisation mit Massenanteilen von bis zu 90 % an Schwefel.<sup>[7]</sup> Es werden neuartige transluzente, verarbeitbare Polymermaterialien erhalten, die bis *dato* bereits eine hohe Anwendungsvielfalt (siehe Kapitel 1.3) besitzen. Im Fokus dieser Arbeit steht die Erschließung der neuartigen Materialien als Werkstoff, um neue Anwendungsgebiete für Copolymere in Schwefelbasierten-Systemen zu erschließen. Infolgedessen sind vor allem Untersuchungen im Bereich der elektrischen und mechanischen Eigenschaften notwendig, um die Anwendungsmöglichkeiten zu erweitern und dadurch den Überschuss an elementarem Schwefel effizient auszuschöpfen.

## 1.1 Schwefel

### 1.1.1 Vorkommen

Schwefel nimmt bezüglich der Elementhäufigkeit auf der Erde die 15. Stelle ein. In der Natur kommt er in freiem Zustand zugleich gediegen als auch in Form von zahlreichen anorganischen Verbindungen vor, insbesondere als Sulfid oder Sulfat. Einige organische Verbindungen wie Aminosäuren und Coenzyme enthalten Schwefel; besonders bei der anaeroben Energiegewinnung von Mikroorganismen wird das Element als Nebenprodukt gebildet.<sup>[10]–[12]</sup>

Die natürlichen Vorkommnisse des Schwefels werden durch geologische Prozesse induziert; wie die Freisetzung bei Vulkanausbrüchen (Aerosole), durch sedimentären Schwefel (Ausscheidungsprodukt von Bakterien, Reduktion mittels organischer Substanzen, etc.), der Bildung des Schwefels als Verwitterungsprodukt (besonders aus Sulfiden), als kugelige Konkretionen (lokale Anreicherung in Steinkohle- und Braunkohleabbau, Marmor, etc.) oder der Entstehungen durch antropogene Aktivitäten (Bildung durch Sublimation).<sup>[13]</sup>

Weitere bemerkenswerte natürliche Vorkommnisse an Schwefel (Rohschwefel oder schwefelhaltige Verbindungen) liegen in großen Lagerstätten in den USA (Texas, Louisiana), Russland, Kanada, Japan, Frankreich, Mexiko, Polen (Deckgestein von Salzstöcken und in Beckenfüllungen) und Sizilien vor. Die Bedeutung an Schwefelablagerungen in Erdgas und Erdöl im Handel steigt zunehmend an. Die Weltreserven an Schwefel, die ökonomisch zugänglich sind, werden auf mehr als 5 Billionen Tonnen geschätzt.<sup>[10],[14],[15]</sup>



### 1.1.2 Gewinnung

Die aktuelle jährliche Weltproduktion von Schwefel liegt bei ca. 72 Mio. Tonnen pro Jahr, wobei eine Tonne preislich bei etwa 145 \$ liegt.<sup>[8],[15],[16]</sup> Ein großer Teil des Schwefels fällt durch die Erdölaufbereitung als Abfallprodukt beim Hydrodesulfurierungsprozess an.<sup>[16]</sup> Anhand dieses Verfahrens wird der Schwefelgehalt in fossilen Rohstoffen reduziert, um die Schwefeldioxid-Emissionen bei der Verbrennung von Erdölprodukten zu unterbinden. Indessen wird  $\text{SO}_2$  bei der Abtrennung vom Erdöl sowie bei der Reinigung von technischen Gasen und Abgasen zu elementarem Schwefel reduziert. Des Weiteren wird Schwefel in großen Mengen aus Erdgasen (Oxidation von  $\text{H}_2\text{S}$ : CLAUS-Prozess)<sup>[14]</sup> gewonnen. Durch eine intensive Aufbereitung werden schwefelhaltige Verbindungen vom Erdöl, welches aus Ölsand gewonnen wird (z.B. in Kanada), abgetrennt (Abbildung 1).<sup>[17]</sup>



Abbildung 1: Ölsand-Schwefelstapel von SYNCRUDE Canada Ltd.<sup>[18]</sup>

Eine weitere Methode um Schwefel zu gewinnen, ist das Ausschmelzen schwefelhaltiger Gesteine: Sulfate in Form von Gips oder das Rösten von sulfidischen Erzen (meist Direktsynthese von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  über  $\text{SO}_2$ ). Die Förderung des Schwefels durch Ausschmelzen unterirdischer Lager (FRASCH-Verfahren) ist seit 2001 aufgrund von Umweltschutzgründen stark rückläufig und wird kaum noch praktiziert.<sup>[14],[19],[20]</sup>

### 1.1.3 Eigenschaften

Das chemische Element Schwefel gehört zu der Gruppe der Chalkogenen (Erzbildner) und befindet sich in der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems. Schwefel ist ein geruchloser, hellgelber, ungiftiger und spröder Feststoff von geringer Härte (Mohshärte  $< 2$ ). Er ist beständig gegen Luft und Wasser. Das Element Schwefel ist diamagnetisch und ein elektrischer Isolator ( $10^{15} \Omega \cdot \text{m}$ ).<sup>[21]</sup> Es besitzt eine hohe Dichte von  $2.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  und eine Elektronegativität von 2.44 nach PAULING.<sup>[22],[23]</sup>

Die Wertigkeit des nicht metallischen Elements beträgt  $\pm 2, 4$  und  $6$ . Relevante thermische Werte sind der Schmelzpunkt bei  $119.6 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\beta$ -Schwefel) und der Siedepunkt bei  $444 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie eine Zündtemperatur bei  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es sind 25 Isotope des Schwefels bekannt, wovon fünf Isotope ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  und  $^{36}\text{S}$ ) stabil sind. Schwefel ist bei Raumtemperatur reaktionsträge, aus-

genommen mit den Elementen Fluor und Quecksilber. Die Reaktivität und Absorption des Schwefels steigt mit zunehmender Temperatur an. Schwefel reagiert mit allen Metallen, abgesehen mit Gold, Platin und Iridium unter Bildung von Sulfiden. Ebenso weist Schwefel bei hoher Temperatur eine hohe Reaktivität gegenüber allen Nichtmetallen, außer Stickstoff, Iod und Edelgasen, auf. Bei Verbrennung an der Luft reagiert Schwefel zu Schwefeldioxid.<sup>[10],[22],[23]</sup>

### 1.1.4 Allotrope

Das Element Schwefel ist hinsichtlich seiner Allotropenvielfalt einzigartig, da kaum andere Elemente eine annähernd hohe Vielzahl an Modifikationen der Kristallstruktur aufweisen. Aktuell sind 14 Allotrope bekannt. Hinzu kommen noch weitere nicht kategorisierte Allotrope, welche vermutlich aus einer Mischung der bekannten Allotropen bestehen. Die unterschiedlichen Schwefelallotrope sind stark temperaturabhängig und besitzen unterschiedliche Eigenschaften bezogen auf Farbe, Dichte, Viskosität, etc. Die thermodynamisch stabilste Form des Schwefels, die zugleich elementar in der Natur vorkommt, ist der orthorhombische Schwefel. Er wird als  $\alpha$ -Schwefel bezeichnet und liegt als  $S_8$ -Ringe in einer Kronenkonfiguration vor (Abbildung 2). Die Struktur des  $\alpha$ -Schwefels liegt in einem breiten Temperaturbereich unter Raumtemperatur bis zur Allotropumwandlung bei  $95.6\text{ °C}$  vor.<sup>[10],[20],[24],[25]</sup>

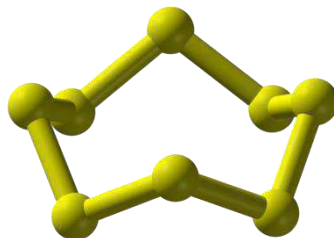


Abbildung 2: Kronenkonfiguration des  $\alpha$ -Schwefels.<sup>[26]</sup>

Bei weiterer Temperaturerhöhung findet eine reversible Phasenumwandlung vom orthorhombischen zum monoklinen Schwefel ( $\beta$ -Schwefel) bis der Schmelzpunkt des  $\beta$ -Schwefels bei einer Temperatur von  $119.6\text{ °C}$  erreicht wird, statt. In der Schmelze liegen die Schwefelmoleküle als  $\lambda$ -Schwefel vor, die aus etwa 95 %  $S_8$ - und 5 %  $\pi$ -Schwefel besteht (alle anderen Ringgrößen  $S_n$ :  $n = 6\text{--}26$ ), und wandeln sich mit steigender Temperatur zum  $\mu$ -Schwefel (polymere Ketten) um, zwischen denen ein temperaturabhängiges Gleichgewicht herrscht. Die simultane Anwesenheit von  $\pi$ -Schwefel,  $\mu$ -Schwefel und  $\lambda$ -Schwefel impliziert eine Siedepunktserniedrigung um 5 K auf  $114.5\text{ °C}$  (natürlicher Schmelzpunkt) durch die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts.<sup>[12],[14],[27],[28]</sup>

Über einer Temperatur von  $159\text{ °C}$  (FLOOR-Temperatur) bildet sich polymorpher Schwefel. Bei weiterem Heizen setzt sich der polymorphe Schwefel zu einem metastabilen eindimensionalen Elastomer um. Beim Quenchen diese Schmelze in einem Medium (Wasser,  $N_2$ ), wird

polymerer Schwefel erhalten. Findet jedoch eine rasche Abnahme auf Raumtemperatur statt, depolymerisiert die Schwefelschmelze wieder in die zyklische S<sub>8</sub>-Form. Die Ursache hierfür ist die deutlich geringere Bindungsenergie von S–S-Bindungen in Polysulfiden (130 kJ·mol<sup>-1</sup>) im Vergleich zu C-C-Bindungen (335 kJ·mol<sup>-1</sup>) in aliphatischen Ketten. Weitere instabile Allotrope werden von MEYER beschrieben.<sup>[24]</sup>

Oberhalb der *Ceiling*-Temperatur von 200 °C erfolgt eine Viskositätsabnahme durch die Zunahme der Polymerspezies mit abnehmender Kettenlänge (statistische Kettenspaltung).<sup>[25]</sup> Bei der Überschreitung des Siedepunktes von 444,6 °C liegen Schwefelringe mit 1 bis 8 Schwefelatome vor, deren Ringgröße sich bei weiterer Temperaturzunahme verringert. So liegen bei Temperaturen oberhalb von 2727 °C überwiegend Schwefelatome (72,6 %)<sup>[11]</sup> vor. Das Schema der Schwefelzustandsformen mit deren Anteilen ist in Abbildung 3 veranschaulicht.<sup>[11],[14],[24],[25]</sup>

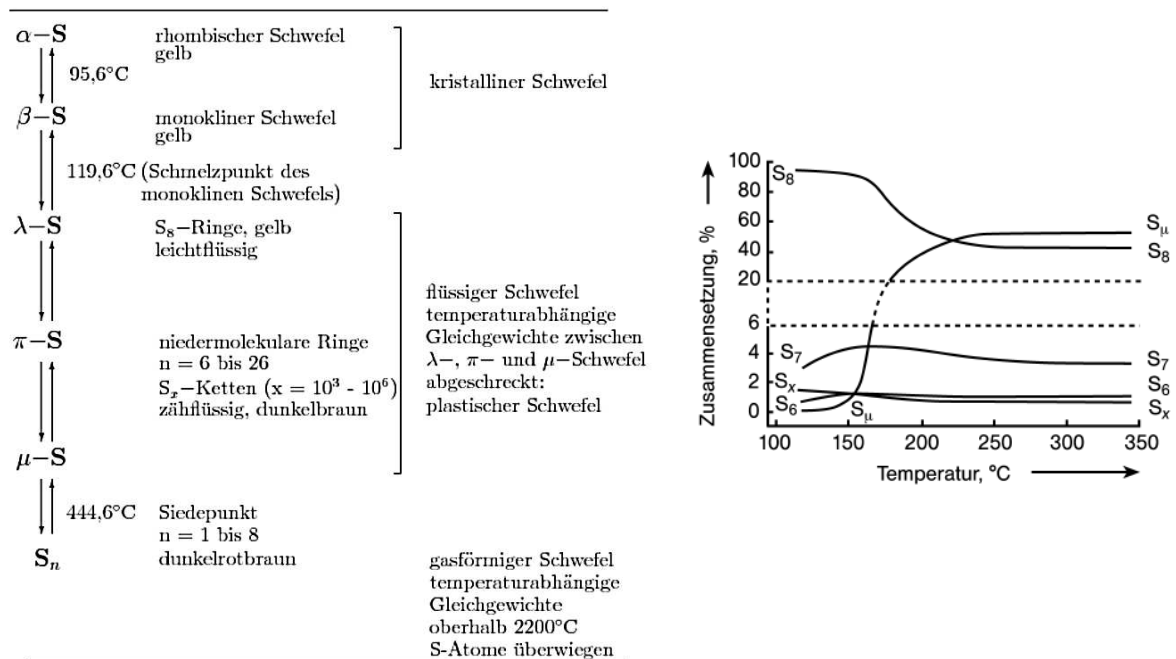


Abbildung 3: Temperaturabhängige Zustandsformen des Schwefels (Beschreibung: links,<sup>[29]</sup> Zusammensetzung: rechts).<sup>[11]</sup>

### 1.1.5 Anwendung

Über 90 % des elementaren Schwefels wird für die Herstellung von Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verwendet, die als bedeutendste Industriechemikalie gilt und für unterschiedlichste Feinchemikalien als Ausgangsmaterial dient: 70 % wird zu Düngemitteln und Sulfaten weiterverarbeitet und die verbleibende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beispielsweise zu Bleiakkus und Autobatterien, Explosivstoffen verarbeitet oder zur Waschmittel- oder Chlorherstellung verwendet.<sup>[30]</sup> Zur Zeit der

Antike wurde Schwefel bei Desinfektionsmitteln, Arzneimitteln oder zum Bleichen und im Mittelalter als Zusatz bei Spreng- und Explosivstoffen verwendet.

In der chemischen Industrie wird Schwefel als Vulkanisationsmittel von Kautschuk (Vernetzung von Butadien), Zündhölzern, Feuerwerkskörpern, Farbstoffen, Insektiziden und für Tenside bei der Waschmittelindustrie eingesetzt. Zudem gewinnt Schwefel zunehmend an Bedeutung bei der Anwendung in Lithium- und Natrium-Schwefel-Batterien.<sup>[31],[32]</sup> Ebenso findet dieser Verwendung im Straßenbau (Asphalt) und Bauwesen (Hoch- und Tiefbau), wie der Betonproduktion, Füllmaterial in Mörtel und Schäumen, Isoliermaterialien oder Spritzvorgängen.<sup>[14],[33]</sup>

### 1.1.6 Polymerer Schwefel

Schwefel ist das einzige Element, welches beim Erhitzen polymerisiert und beim anschließenden langsamen Abkühlen wieder depolymerisiert.<sup>[12]</sup> Ab einer Temperatur von 159 °C kommt es zur Ringöffnung des Cyclooctaschwefels und die gebildeten Diradikale (lineare Polysulfate) polymerisieren zu Schwefelketten. Dabei besteht ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Polymerisation zur Kettenstruktur und Depolymerisation zum rhombischen Cyclooctaschwefel (Abbildung 4).<sup>[10],[12],[24],[34]</sup>



Abbildung 4: Temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Polymerisation und Depolymerisation. (Modifiziert nach SCHMIDT)<sup>[34]</sup>

Oberhalb der FLOOR-Temperatur ( $T > 159 \text{ °C}$ ) wird die Polymerisation durch eine freie radikalische Ringöffnungspolymerisation (ROP) eingeleitet und es resultiert amorpher polymerer Schwefel, der unlöslich ist und dessen Schwefelatome in jeweils links- und rechtsdrehenden Helices angeordnet sind. Hierbei gibt es vier unterschiedliche Superstrukturen des polymeren Schwefels:<sup>[14],[25]</sup>

- (a) Plastisch/elastisch → Quenchen der Schwefelschmelze in einem Medium (Wasser, flüssiger Stickstoff, etc.)
- (b) Faserartige-A Form → Dehnung des plastischen Schwefels
- (c) Faserartige-B Form → Komprimierung des Schwefels bei sehr hohen Drücken (20–60 kbar) und hoher Temperatur
- (d) Unlöslicher Schwefel → Quenchen von gasförmigem Schwefel bei RT

Je nach Polymerform sind die Superstrukturen viskoelastisch (gummiartig) oder teilweise kristallin und leicht zu pulverisieren (spröde). Aufgrund dieser physikalischen Eigenschaften findet eine Unterteilung in die Allotropenklassen  $S_{\omega 1}$  und  $S_{\omega 2}$  statt. Dies wurde erstmalig durch TUINSTRA erkannt und klassifiziert.  $S_{\omega 1}$  ist faserartiger plastischer Schwefel **(b)/(c)**, dessen Schwefelketten helixförmig in parallelen Schichten übereinander angeordnet sind. Hierbei findet ein Wechsel von links- und rechtsdrehenden Schrauben pro Schicht statt. Das  $S_{\omega 1}$  besitzt viskoelastische Eigenschaften, die zeitlich begrenzt sind, da es langsam zum  $S_8$ -Cyclooctaschwefel depolymerisiert und teilweise zur  $S_{\omega 2}$ -Struktur übergeht. Das  $S_{\omega 2}$  **(d)** hat eine sperrholzartige Struktur, bei der in einer Ebene liegende Schwefelhelices senkrecht zur nächsten Ebene von Schwefelhelices stehen. Hier findet ebenfalls ein Wechsel von links- und rechtsdrehenden Schrauben pro Schicht statt.<sup>[24],[25]</sup>

Der plastische Schwefel, der aus der Schwefelschmelze gequencht wird **(a)**, weist elastische Eigenschaften auf. Das Quenchen bei niedriger Temperatur (Trockeneis/Aceton-Gemisch,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ergibt gelben, transluzenten glasartigen Schwefel ohne Kristallinität. Die Materialien, welche bei hoher Temperatur ( $> -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gequencht werden, sind extrem elastisch und werden als elastischer bzw. plastischer Schwefel bezeichnet. Diese besitzen einen Glasübergangstemperatur  $T_g$  von etwa  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durch ein längeres Verweilen des polymeren Schwefels bei hohen Temperaturen oder bei Raumtemperatur kommt es zur allmählichen Bildung des thermodynamisch stabileren Cyclooctaschwefels. Dies erfolgt anhand der Verschiebung der Gleichgewichtseinstellung zur Depolymerisation, die mit einem Verlust der viskoelastischen Eigenschaften einhergeht. Extrahierter plastischer Schwefel (unlöslicher Schwefel) aus einem Allotropengemisch ist unter den Handelsnamen Crystex oder Hereupon bekannt und wird u.a. in der Gummiindustrie verwendet.<sup>[24],[25]</sup>

### 1.2 Vulkanisation vs. inverse Vulkanisation

Reiner Schwefel wird bei der Vulkanisation von synthetischem Kautschuk (IR, BR SBR, etc.) oder Naturkautschuk NR als Vernetzungsagens verwendet. Dazu wird synthetischer Kautschuk oder Naturkautschuk mit einer geringen Menge elementaren Schwefels oder schwefelhaltigen Verbindungen versetzt, um eine starke Vernetzung zu implizieren. Dieses Verfahren wurde bereits 1839 von GOODYEAR entwickelt und ist unter dem Begriff Vulkanisation durch HANCOCK bekannt geworden.<sup>[14]</sup> Aktuell wird das Verfahren der Vulkanisation weiterhin nach dieser patentierten Methode praktiziert. Durch die Vulkanisation werden lineare Kohlenwasserstoffketten mit Doppelbindungen unter Ausbildung von Sulfidbrücken ( $S_n$ ,  $n = 1-4$ ) dreidimensional vernetzt und in widerstandsfähige Elastomere (Primärpolymer) überführt. Beim Mechanismus der Schwefelvulkanisation wird von einem ionischen Prozess ausgegangen. In Abbildung 5 wird der vermutete Mechanismus nach ELIAS dargestellt.<sup>[9],[35]</sup>

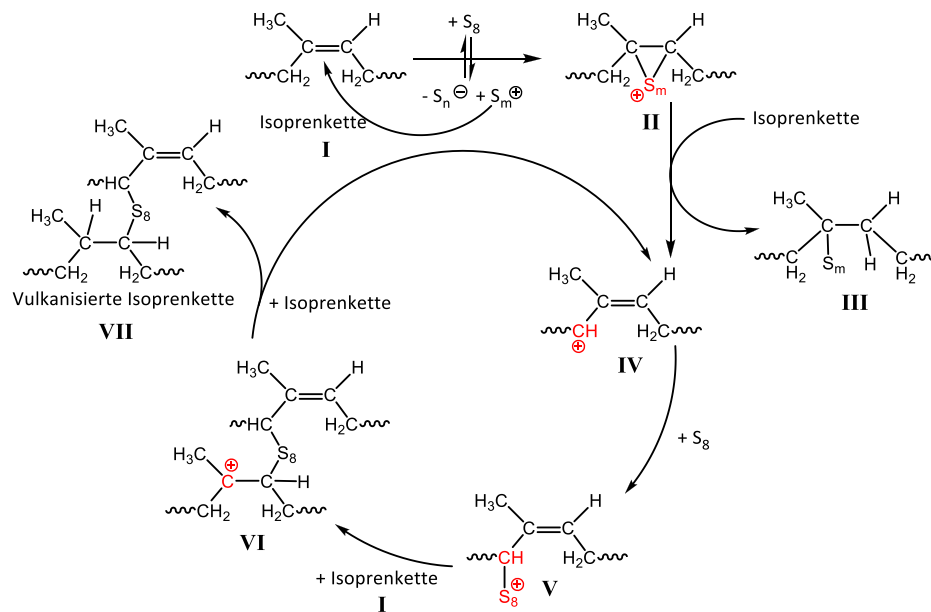


Abbildung 5: Vermuteter Mechanismus der Vulkanisation nach ELIAS.<sup>[35],[36]</sup>

Der Mechanismus der Vulkanisation ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Laut ELIAS wird dieser vermutlich über organische Säuren und Basen initiiert und ist somit ionischen Ursprungs. Demzufolge findet eine Polarisierung des Cyclooctaschwefel  $S_8$  statt oder eine Dissoziation nach  $S_8 \rightleftharpoons S_m^{\oplus} + S_n^{\ominus}$ . Es erfolgt im ersten Schritt eine Anlagerung des Schwefelkation  $S_m^{\oplus}$  an Doppelbindungen der Monomereinheit **I** des Naturkautschuks. Das Additionsprodukt **II** reagiert erneut mit einer Monomereinheit **I** zum substituierten Rest **III** und allylischen Carbeniumion **IV**, welches weiter  $S_8$  zu **V** anlagert. Der kationische Schwefelrest von **V** bildet eine Vernetzungsbrücke mit **I** zum **VI**. Mit dem letzten Schritt wird durch die Übertragungsreaktion von **VI** mit **I** das **VII** gebildet und das Carbeniumion **IV** für den Vulkanisationskreislauf regeneriert (Abbildung 5).<sup>[35],[36]</sup> Die Verknüpfung zu Schwefelbrücken erfolgt von maximal 8 Schwefelatomen.

Bei der Herstellung von Gummi, wobei es sich um vernetzten Kautschuk handelt, sind Additive und Hilfsmittel maßgeblich, um den Reaktionsprozess oder Eigenschaften wie die Alterungsbeständigkeit, Festigkeit, Steifigkeit, Zähigkeit, etc. zu optimieren. Wichtige Beispiele sind Beschleuniger, Füllstoffe, Antioxidantien, Aktivatoren, Weichmacher, Treibmittel, Haftmittel und Verzögerer. Diese reduzieren die Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und Schwefelmenge pro Vernetzungsstelle oder optimieren die Polymereigenschaften zu Anforderung der Anwendung.<sup>[35]</sup>

In Kontrast dazu handelt es sich bei der inversen Vulkanisation um eine hohe Menge an polymeren Schwefel (Schwefelketten), die mit geringeren Mengen Divinylmonomeren (Kohlenwasserstoffen) vernetzt oder stabilisiert werden. Wie in Kapitel 1.1.6 beschrieben, werden bei hohen Temperaturen oberhalb der FLOOR-Temperatur (159 °C) mittels einer freien radikalischen Ringöffnungspolymerisation (ROP) Schwefelketten gebildet. Hierbei werden bei der ROP die Ringe des Cyclooctaschwefels thermisch geöffnet (homolytische Spaltung) und

Schwefeldiradikale gebildet, welche die eigentliche Polymerisation initiieren und zu Schwefelketten polymerisieren (Abbildung 6, links).<sup>[7]</sup> Um die Depolymerisation zum  $\alpha$ -Schwefel beim Abkühlungsvorgang zu unterbinden, wird durch Vernetzung mit Divinylmonomeren für eine lang anhaltende Stabilisierung des Polymerisats gesorgt. Gegenüber der herkömmlichen Vulkanisation, bei der eine Vernetzung von olefinischen Kohlenwasserstoffketten durch Schwefelbrücken eintritt, wird diese Methode der Copolymerisation als Inverse Vulkanisation bezeichnet. Hierbei werden Schwefelpolymerketten mit Divinylmonomeren vernetzt (Abbildung 6, rechts). Diese exotherme Reaktion wird bei Temperaturen von 130 bis 185 °C durchgeführt.<sup>[7],[37]–[39]</sup>

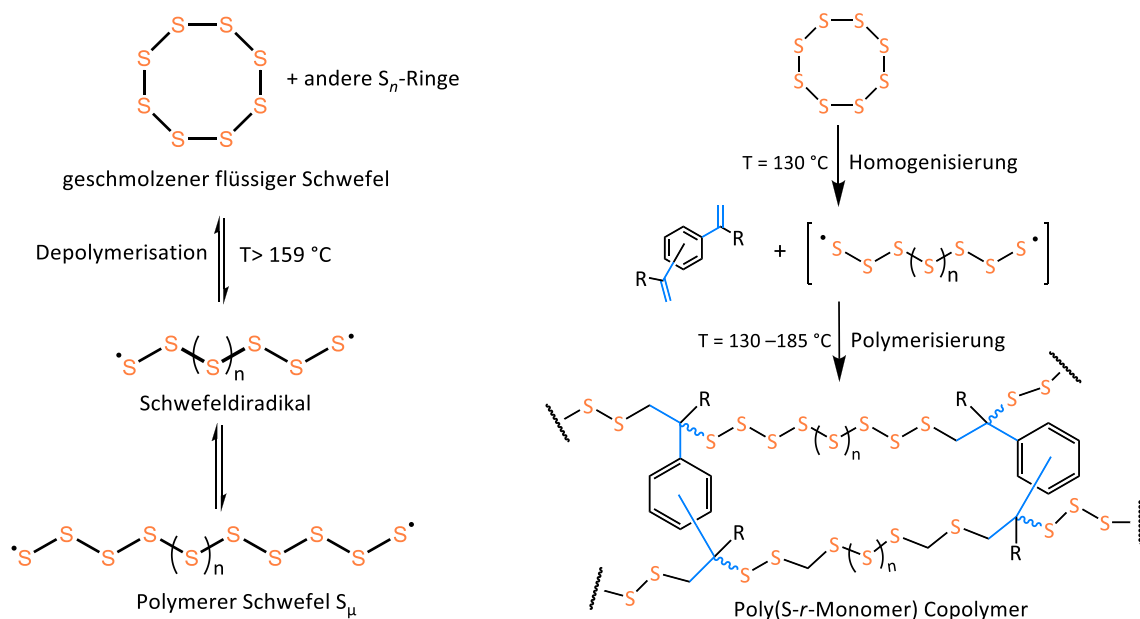


Abbildung 6: Schematische Darstellung der ROP von Schwefel (links)<sup>[7]</sup> und der inversen Vulkanisation (rechts, transformiert nach SIMMONDS)<sup>[7]</sup>

Bei großen Ansätzen muss aufgrund des Geleffekts (TROMMSDORFF-Effekt) die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden (130 °C), um diesem entgegenzuwirken.<sup>[39]</sup> Ebenso werden Temperaturen nahe bzw. über der *Ceiling*-Temperatur (200 °C) vermieden, da ab diesem Punkt eine Zunahme der Polymerspezies mit einhergehenden Reduktion der Kettenlänge resultiert.<sup>[25]</sup> Anstelle einer Substanzpolymerisation können Schwefelcopolymere bei der inversen Vulkanisation auch durch die Verwendung eines Lösungsmittels bei hohen Temperaturen hergestellt werden. Dabei kann nahezu jedes Lösungsmittel verwendet werden, beispielsweise Chloroform, Toluol, 1,2-Dichlorbenzol, etc.<sup>[39],[40]</sup> Die Lösungspolymerisation liefert eine erhöhte Anzahl an niedermolekularen Produkten, wobei das verbleibende Lösungsmittel nach der Abtrennung als Weichmacher fungiert.

Geeignete Vernetzermomere für die inverse Vulkanisation sind Vinylmonomere, die Phenylgruppen als Grundgerüst aufweisen oder andere stark unpolare und große Monommoleküle. Beispiele für geeignete Vernetzermomere sind Styrol,<sup>[41],[42]</sup> Dicyclopentadien (DCP),<sup>[42],[43]</sup> Divinylbenzol (DVB),<sup>[7],[16],[41]</sup> 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB),<sup>[7],[16],[39],[40],[44]</sup>

1,3-Diethynylbenzol (DEB),<sup>[45]</sup> Oleylamin,<sup>[41],[46]</sup> 1,4-Diphenylbutadiin (DiPhDY),<sup>[47]</sup> Styrol funktionalisiertes 3,4-Propylenedioxythiophen (ProDOT-Sty),<sup>[48]</sup> etc.

Durch die Copolymerisation des Schwefels mit Divinylmonomeren werden vielfältige chemisch stabile und verarbeitbare polymere Materialien erhalten, die meist amorph, hydrophob und transluzent sind. Diese Schwefelcopolymeren weisen eine hohe thermische Resistenz auf und besitzen hohe elektrochemische Kapazitäten und hohe Brechungsindizes.<sup>[7]</sup> Die thermomechanischen Eigenschaften und optische Durchlässigkeit, sowie andere Polymereigenschaften der Schwefelcopolymeren können durch die Variation des Monomertyps und Schwefelanteils gesteuert werden. Infolgedessen können plastische, elastische und duroplastische Schwefelcopolymeren oder Schmelzpasten synthetisiert werden.<sup>[7],[39]</sup>

### 1.3 Stand des Wissens

Elementarer Schwefel ist leicht verfügbar und ein kostengünstiger Rohstoff, welcher als Ausgangsstoff bei der Synthese von diversen polymeren Materialien dient. In der aktuellen Forschung spielt die inverse Vulkanisation durch Verwendungen eines hohen Schwefelanteils bezüglich der Entwicklung neuartiger Polymere eine große Rolle.<sup>[7],[37],[48],[49]</sup>

Die Literaturrecherche des übergeordneten Themas „*Polysulphides*“ bzw. „*Polysulfides*“ liefert 22739 Einträge über die Datenbank *SciFinder*®, wobei die Hälfte (10630) patentierte Anwendungen sind. Die häufigsten Patente sind hierbei mit über 900 Einträgen im Bereich Bauwesen (Dichtung,<sup>[50],[51]</sup> Leim,<sup>[52]</sup> Isoliermaterial,<sup>[53],[54]</sup> etc.). Anschließend folgen 644 Einträge im Bereich Lithium-Schwefel-Batterien,<sup>[55]–[58]</sup> 619 Einträge im Bereich Reifenproduktion,<sup>[59],[60]</sup> 558 Einträge als Farbstoffe,<sup>[61],[62]</sup> 302 Einträge für optische Materialien bzw. Linsen<sup>[63]</sup>, 215 Einträge als Additiv bei der Papierherstellung<sup>[64]</sup> und 47 Einträge im Bereich Düngemittel,<sup>[65]</sup> sowie diverse andere Anwendungsgebiete.<sup>[17],[66]</sup>

Bei der Suche des Stichwortes „*sulfur copolymer*“ ergeben sich 4780 Einträge. Hiervon bestehen 3001 Einträge aus Patenten, die hauptsächlich beide Begriffe im abweichenden Kontext beinhalten. Bei einer Erweiterung der Suche auf „*elemental sulfur copolymer*“ reduzieren sich die Einträge der Veröffentlichungen auf 70 und die Patente auf 30. Die Patente beschäftigen sich hauptsächlich mit den Themen Li-S-Batterien (4 Einträge),<sup>[67]–[70]</sup> Asphaltproduktion (3 Einträge)<sup>[71],[72]</sup> und Düngemittel (6 Einträge).<sup>[73]–[75]</sup> Die erste Publikation von PYUN *et al.*, die die Tore zum Begriff der inversen Vulkanisation öffnete, ist ebenfalls aufgeführt.

Die Literatursuche nach dem wesentlichen Begriff „*sulfur inverse vulcanization*“ ergibt lediglich 22 Veröffentlichungen, von denen 17 nach Etablierung der inversen Vulkanisation durch PYUN *et al.* 2013 publiziert wurden. Diese Publikationen beinhalten 8 Einträge zu Li-S-Batterien,<sup>[39],[40],[47]</sup> 6 Einträge zu IR-Optik<sup>[37]</sup> und 2 Einträge in Verbindung mit Nanomaterialien.<sup>[76]</sup> 12 der genannten Publikationen stammen von PYUN *et al.* Es sind keine Patente zu dem Stichwort „*sulfur inverse vulcanization*“ gelistet (Stichtag 22.07.2015).



Patentiertere Anwendungen für schwefelhaltige polymere Materialien liegen in der Betonproduktion<sup>[77],[78]</sup> und bei Spritzvorgängen, sowie im Bereich Bauwesen, im Asphalt als Straßenbeläge<sup>[79],[80]</sup> und als Isoliermaterial<sup>[81]</sup> vor. In diesen gelisteten Bereichen sind Anwendungen der Schwefelmaterialien vorteilhaft, aufgrund ihrer Widerstandsfähigkeit gegen wässrige Säuren und konzentrierten Salzlösungen.<sup>[82]</sup>

Die Grundlage zur Synthese von Polysulfiden legten DUDA und PENCZEK im Jahre 1978. Diese haben durch die anionische Copolymerisation zyklischer Sulfide mittels Lösungspolymerisation bei Temperaturen zwischen 50–90 °C stabile polymere Schwefelketten synthetisiert. Im Fokus liegt die gezielte Kinetik der anionischen Copolymerisation von Cyclooctaschwefel mit zyklischen Sulfiden, wie 2-Methylthiiran und 2,2-Dimethylthiiran. Als Initiator dient Natriumthiophenoxid. Diese elastischen Polysulfide erzielen eine zahlenmittlere Molmasse von  $M_n > 104 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>[83]–[85]</sup>

Bevor der Begriff inverse Vulkanisation etabliert wurde, waren Dicyclopentadien (DCP) und Styrol (STY) die Vorläufer der vinylischen Monomere, die für die Copolymerisation mit Schwefel als Vernetzer verwendet wurden. Es wurde eine Lösungspolymerisation bei 140 °C mit variierenden Reaktionszeiten durchgeführt und von STILLO *et al.* mit dem Schwerpunkt auf der Strukturaufklärung der Produkte und Nebenprodukte untersucht. Das Copolymer mit DCP bildet ein sprödes, kristallines Material aus und bei Zugabe von Styrol werden hingegen hauptsächlich vollständig lösliche Oligomere gebildet.<sup>[42]</sup>

Die erhaltenden polymeren Materialien (Poly(S-*r*-DIB)-Copolymere), aus der inversen Vulkanisation von PYUN *et al.* besitzen herausragende thermomechanische und elektrochemische Eigenschaften. Aufgrund ihrer hohen spezifischen Kapazität ( $823 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  bei 100 Zyklen)<sup>[7]</sup> und einer verbesserten Energiedichte werden sie als aktives Kathodenmaterial in Li-S-Batterien untersucht,<sup>[7],[38],[39],[44]</sup> bei dem ein hoher Schwefelgehalt bezüglich der elektrochemischen Anwendung von Vorteil ist. Durch weitere Optimierung haben PYUN *et al.* die Ladekapazität der Batterien um 20 % auf  $1005 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  (100 Zyklen) gesteigert. Nach 500 Lade-/Entladezyklen weist die spezifische Kapazität noch knapp die Hälfte der Ausgangskapazität auf.<sup>[38]</sup> Geeignete Comonomere, die hohe elektrochemische Kapazitäten mit angemessene Energiedichten sowie eine hohe Zyklenlebensdauer in der Li-S-Batterie Technologie aufweisen, sind 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB)<sup>[7],[38],[39]</sup>, Divinylbenzol (DVB)<sup>[86],[87]</sup>, Styrol<sup>[88]</sup>, 1,4-Diphenylbutadiin (DiPhDY)<sup>[47]</sup>, etc. Insbesondere DVB und STY bieten durch die geringen Kosten als großtechnisches Produkt gute Voraussetzungen. DVB erzeugt ein Schwefelpolymeretzwerk mit hoher chemischer Stabilität und zeigt eine hohe Reaktivität. STY bildet mit Schwefel bei geringen Reaktionstemperaturen (130 °C) in Abhängigkeit des STY-Anteils gelbe viskose Fluide (10-20 %) oder gelbe bis orange transparente, glasartige Materialien (30-50 %) mit akzeptablen Reaktionsgeschwindigkeiten. Durch den Einsatz des Vernetzermonomers DiPhDY mit C–C-Dreifachbindungen können durch FLORIAN *et al.* aktive Kathodenmaterialien hergestellt werden, die die bis *dato* die höchste Batterieleistung mit einer spezifi-

schen Kapazität von  $800 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  bei 300 Lade-/Entladezyklen erzielt haben. Die Batteriebensdauer erreicht einen maximalen Wert von 850 Zyklen durch eine C/5 Rate.<sup>[47]</sup>

Untersuchungen von Schwefelcopolymeren im Kilogrammmaßstab weisen vergleichbare Eigenschaften bezüglich der spezifischen Kapazität und Energiedichte hinsichtlich der Anwendung in Li-S-Batterien auf. Indessen weist die Maßstabsvergrößerung um den Faktor 100 eine Selbstbeschleunigung der Polymerisation durch den Geleffekt auf. Hierbei werden meist DIB-Umsätze von lediglich 70 % bei einer Reaktionszeit von 5 h erreicht. Andererseits fördern hohe Reaktionszeiten ( $> 21 \text{ h}$ ) die Depolymerisation vom Schwefelnetzwerk, niedermolekulare Copolymere und viel geringere Polydispersitäten ( $M_n=2050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w/M_n=1.63$ ).<sup>[39],[89]</sup> Zur Unterdrückung des Geleffekts sind Änderungen der Reaktionsparameter oder der Reaktionsart erforderlich. Eine Reduktion der Reaktionstemperatur oder die Wahl der Lösungspolymerisation als Polymerisationsart führt erfolgreich zu einer Maßstabsvergrößerung mit gleichbleibenden Produkteigenschaften.<sup>[39],[89]</sup>

KIM *et al.* haben 2014 eine allgemeine Synthesestrategie zur Herstellung von Poly(OLA-*r*-S) Copolymeren mit in *situ* PbS Nanopartikeln ausgearbeitet. Diese klar definierten PbS/Poly(OLA-*r*-S)-Nanokomposite wurden durch eine *One-pot* Synthese mit Hilfe von Schwefel, Oleylamin und  $\text{PbCl}_2$  in 1,2-Dichlorbenzol synthetisiert. Die Oleylamin basierenden Schwefelcopolymeren wurden hinsichtlich der Anwendung als Chalcogenid-Halbleiter-Nanokristalle im Bereich der Nanosynthese untersucht.<sup>[41]</sup> PYUN *et al.* stellten 2011 ebenfalls vulkanisierte Nanokomposit-Materialien basierend auf Gold-Nanopartikeln (AuNP) her. Nach der Bildung der diskreten, dispergierten AuNP werden sie durch eine Vernetzung des polymeren Schwefels mit Divinylbenzol mittels Netzwerk verkapselt. Die Schwefelschmelze dient zugleich als Lösungsmittel und Reaktionsmedium.<sup>[16]</sup> Zusätzlich zu den Nanopartikeln PbS und Au erweitern BEAR *et al.* die Untersuchung auf InP/ZnS-Quantenpunkte,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und CoO. Das Schwefelcopolymer Poly(S-*r*-DIB)-Copolymer (pS-DIB) dient dabei als Matrix für die anorganischen Nanopartikel. Die resultierenden Schwefelcopolymer-Nanopartikel-Komposite weisen einstellbare physikalische und optische Eigenschaften auf, die sich besonders für die Anwendung als multifunktionale optische Materialien für Linsen und Filter oder dauerhafte Verbundwerkstoffe für strukturelle Anwendungen eignen.<sup>[76]</sup>

LIU *et al.* haben Schwefeleinheiten in Polymeren eingebaut oder Polymermatrizes mit hochbrechenden Nanopartikeln kombiniert, um organische Filme mit hohen Brechungsindizes für optoelektronische Anwendungen herzustellen. Das Ziel sind intrinsische Hoch-Brechungsindexpolymere (HRIP) bei der Anwendung als Wellenleitermaterialien für die zukünftige optische Faserkommunikation.<sup>[49]</sup>

Weiterhin untersuchen DING *et al.* 1997 die radikalische Copolymerisation von zyklischen Aryldisulfiden und elementarem Schwefel in Lösung mittels Substanzpolymerisation. Durch eine oxidative Kupplung von aromatischen Dithiolen erfolgt eine Ringöffnungspolymerisati-

on von zyklischen Disulfid-Oligomeren (mit Sauerstoff und Kupfer-Amin-Katalysator), wobei hochmolekulare lineare Polyarylsulfane mit hohem Schwefelgehalt gebildet werden.<sup>[90]</sup>

Die aktuelle Errungenschaft von PYUN *et al.* ist die elektrochemische Polymerisation und Copolymerisation von Polythiophen-Segmenten in einer Schwefel-Copolymer-Matrix, die zu einer erhöhten Leitfähigkeit der gebildeten Widerstandsmaterialien führen und infolgedessen die Anwendung auf Li-S-Batterien verbessern. Bei der Synthese findet zunächst der Einbau der elektroaktiven Seitenkettengruppen ProDOT-STY bei der homolytischen ROP des Schwefels statt und anschließend die inverse Vulkanisation mit DIB zum Poly(ProDOT-Sty-*r*-DIB-*r*-S)-Copolymer (ProDIBS). Schließlich erfolgt, nach der Verarbeitung in dünne Filme über das Substrat Indiumzinnoxid (ITO), die Elektropolymerisation (elektrochemische Oxidation) der ProDOT-Seitenkette zum endgültig elektroaktiven Schwefelcopolymer pProDIBS. Dieses funktionalisierte Schwefelcopolymer besitzt neben den neu erworbenen elektrochemischen Eigenschaften eine geringe Molekularmasse von  $M_n = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und eine hohe Polydispersität von 1.75. Durch den Einbau der leitfähigen Seitenkette ProDOT resultiert eine Abnahme des Durchtrittswiderstands (RCT: *charge transfer resistance*) von mehr als 95 %.<sup>[48]</sup> Die elektrischen Eigenschaften (Redoxprozesse) der funktionalisierten Copolymere wurden mit spektroelektrochemischen Methoden, wie die dielektrische Impedanzspektroskopie (EIS: *electrochemical impedance spectroscopy*), ESR- (Equivalent Series Resistance), UV-VIS-NIR- und FTIR-Spektroelektrochemie charakterisiert. Mit diesen Methoden konnten während der elektrochemischen Oxidation der funktionalisierten leitfähigen Polymere verschiedene Polymer- bzw. Copolymer-Ladungsträger (Polaronen, Bipolaronen, etc.) sowie diamagnetische Spin-Spin-Wechselwirkungen nachgewiesen werden. Mithilfe der Potenziometrie werden die sensorischen Eigenschaften getestet.<sup>[91]</sup>

Überdies werden hochporöse Polymere aus invers vulkanisierten Schwefelcopolymeren durch Schäumen unter superkritischer CO<sub>2</sub>-Kompression (scCO<sub>2</sub>) generiert. Diese Schaumstoffe weisen eine Makroporosität mit engen Porengrößenverteilungen auf und haben das Potenzial bei der Anwendung als Adsorptionsmittel im Bereich der Gasspeicherung und -trennung<sup>[92]</sup> sowie bei der Entgiftung von toxischen Schadstoffen aus Trinkwasser (Quecksilberisolierung, -filtration)<sup>[93],[94]</sup>. Durch die scCO<sub>2</sub>-Prozedur resultiert eine Zunahme der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ). Unter dem Gesichtspunkt der *Green Chemistry* werden von PARKER *et al.* die inverse Vulkanisation mit kostengünstigen regenerativen Vernetzermomeren (Pflanzenöle, Terpene) verwendet. Dabei handelt es sich um ungesättigte linearen oder zyklische Verbindungen wie Limonen, Farnesol, Farnesen und Myrcen. Diese alternativen Monomere haben ein vergleichsweise geringes Molekulargewicht und ein geringerer  $T_g$  gegenüber konventionellen Vernetzern (DIB, DVB, DCP, etc.).

## 2 Problemstellung

Jährlich fällt ein Überschuss von über 7 Mio. Tonnen<sup>[7]</sup> an elementarem Schwefel als Nebenprodukt beim Hydrodesulfurierungsprozess in der Erdölraffination an und wird in oberirdischen Lagerstätten verwahrt. Angesichts des einfachen Zugangs sowie des geringen Marktpreises ( $145 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ )<sup>[8]</sup> besteht eine starke Motivation diesen preiswerten Rohstoff als Ausgangsmaterial für die Entwicklung innovativer Materialien zu verwerten. Der Rohstoff Schwefel weist bei hohen Temperaturen die Tendenz zur Bildung kettenförmiger Polysulfideinheiten auf, die durch eine *in situ* Vernetzung mit vinyllischen Monomeren vor Depolymerisation geschützt werden können. Aus dieser, als inverse Vulkanisation<sup>[7]</sup> bekannten Methode, gehen Schwefelcopolymere hervor, die bis dato bereits eine hohe Anwendungsvielfalt anbieten: Halbleiternanokristalle, optoelektronische Technologien<sup>[82]</sup>, Wellenleitermaterialien<sup>[49]</sup>, Kathodenmaterial in Li-S-Batterien<sup>[96]–[99]</sup>, etc.

Im Fokus der vorliegenden Arbeit steht die Erschließung der neuartigen Materialien als Werkstoff, da diesbezüglich noch keine umfassenden Untersuchungen vorliegen. Dazu ist zunächst eine Maßstabsvergrößerung von 10 g auf 200 g der Copolymerisation notwendig, um ausreichend Material für die analytische und werkstoffliche Charakterisierung zu synthetisieren. Es sollten anschließend die thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Copolymere charakterisiert werden. Hinsichtlich der Einflussfaktoren sollten die Reaktionstemperatur und -zeit sowie die Vernetzermomere und -massenanteile variiert werden. Es sollten unterschiedliche unpolare Vernetzermomere mit bevorzugt zwei vinyllischen Gruppen verwendet werden, da diese sich hervorragend zur Stabilisierung eignen. Die Auswahl sollte sich auf eine Arylgruppe beschränken, um die erforderliche Löslichkeit in der Schwefelschmelze zu gewährleisten.<sup>[7]</sup>

Ein besonderes Merkmal der inversen Vulkanisation ist die Alterung durch die Depolymerisation. Es gilt diese näher zu untersuchen und den Einfluss auf die Materialeigenschaften und Verarbeitungsfähigkeit zu bestimmen. Zwecks Optimierung oder Reduktion der Alterung sollte die Durchführung einer statistischen Versuchsplanung der Substanzpolymerisation mit Zugabe von gängigen Additiven der konventionellen Vulkanisationen erfolgen. Bevorzugt sollte ein hoher Anteil an elementarem Schwefel (> 65 %) eingesetzt werden, um die Vorteile hinsichtlich der Rohstoffkosten und der Verfügbarkeit optimal auszuschöpfen.

Sowohl die Zunahme des Vernetzermomenteils als auch eine Maßstabsvergrößerung begünstigen den Geleffekt (TROMMSDORFF-Effekt), was beim Überschreiten der *Ceiling*-Temperatur durch die Kettenreduktion (Kapitel 1.2, S. 7) negative Auswirkungen auf die Produkteigenschaften hat.<sup>[39].<sup>[89]</sup></sup> Daher muss die Ausarbeitung einer Syntheseroute über die Lösungspolymerisation erfolgen. Hierbei sollte im Lösungsmittel gelöster Schwefel in semi-batchweise Dosierung zum Vernetzer-Lösungsmittel-Gemisch gegeben werden. Die Produkteigenschaften sollte mit der der Substanzpolymerisation verglichen werden.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Aufbau des 15 mL-Druckreaktors

Zur Substanz- und Lösungspolymerisation von elementarem Schwefel mit Vinylmonomeren wurde ein Druckbehälter aus Edelstahl 1.4571 mit PTFE-Inlay verwendet. Der PTFE-Inlay besitzt ein Volumen von 15 mL und dient als Gefäß, welches vor Kontakt der Reaktionslösung mit dem Metall verhindern soll und zusätzlich als Dichtung zum Deckel hin fungiert. Eine Darstellung des 15 mL-Druckreaktors, sowie dessen Abmessungen sind in Abbildung 7 illustriert. Nach hermetischem Abschluss mit dem Edelstahldeckel ist ein Höchstdruck von 100 bar zugelassen (Zertifizierung nach ISO 9001 durch JUCHHEIM).

Ebenfalls wurde ein mit zwei Zugängen modifizierter Deckel verwendet, der mit Swagelok® Rohradapter angeschweißt wurde. Ein Zugang wurde mit einem Blindstopfen verschlossen und der Andere mit einem Pt100-Tempersensord betrieben, welcher durch ein NuDAM Modul ND6013 ausgelesen wurde. Der zulässige Druck bei Inbetriebnahme des modifizierten Deckels wurde nicht bestimmt.

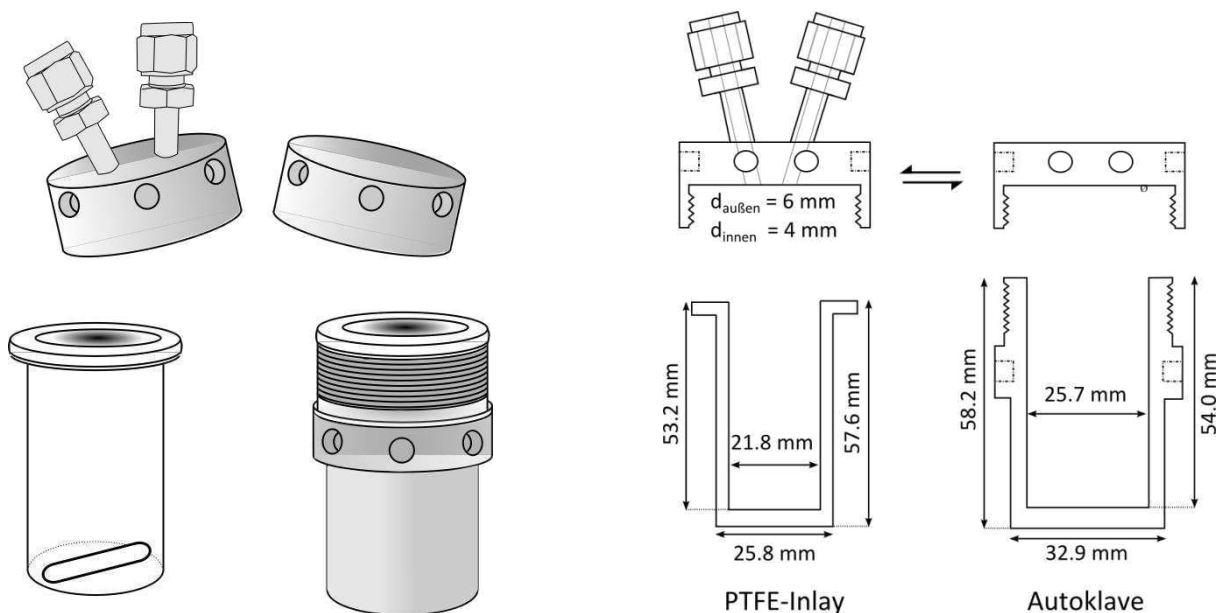


Abbildung 7: Darstellung des 15 mL-Druckreaktors mit PTFE-Inlay (links) und schematische Darstellung der Abmessungen (rechts).

#### 3.2 Aufbau des 600 mL-Druckreaktors

Zur Durchführung der inversen Vulkanisation mittels Substanzpolymerisation in einem Maßstab von 200 g wurde ein speziell dafür angefertigter Druckreaktor verwendet. Dieser besteht aus einem Edelstahlbehälter (1.4571). Es wurde ein PTFE-Inlay mit PTFE-Deckel verwendet. Der PTFE-Inlay fasst ein Volumen von etwa 600 mL. Für den Zusammenbau des Druckbehälters wurden auf den Edelstahlbehälter in der Reihenfolge, PTFE-Inlay, PTFE-Deckel,

Edelstahl-Deckeldichtung und Edelstahldeckel aufeinander aufgesetzt und in die überstehenden Edelstahlflächen eingehakt. Das einzelne Zubehör des Druckreaktors ist in Abbildung 8 abgebildet.

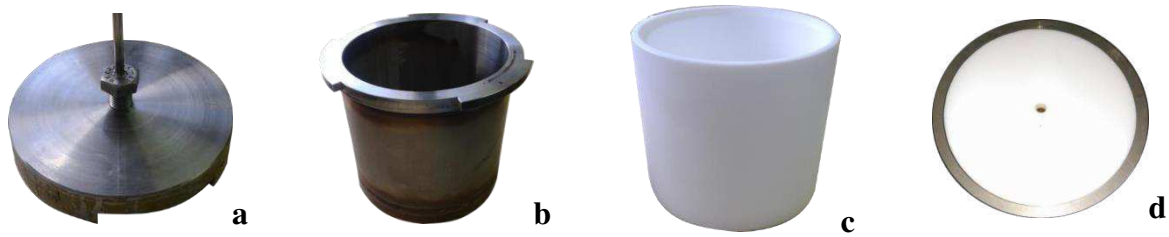


Abbildung 8: Bestandteile des Druckreaktors: Edelstahldeckel (a), Edelstahlbehälter (b), PTFE-Inlay (c), PTFE-Deckel mit Edelstahl-Deckeldichtung (d).

Die Maße des Reaktorbehälters sowie PTFE-Inlays sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Maße der beiden Reaktionsbehälter.  $\varnothing$ : Durchmesser, h: Höhe, d: Dicke.

Maße [mm]	PTFE	Edelstahl
$\varnothing_{\text{innen}}$	94.12	109.64
$\varnothing_{\text{außen}}$	109.60	120.44
$h_{\text{innen}}$	85.00	-
$h_{\text{außen}}$	98.50	112.56
d	7.75	5.40

Der hermetisch Abschluss der Konstruktion konnte über die Drehung der Deckelschraube mit Zugang im Uhrzeigersinn gewährleistet werden, wobei die übereinander liegenden Edelstahl- und PTFE-Platte mittig herabgesetzt wurden und infolgedessen abdichteten. Der Zugang wurde mit einem Pt100-Temperatursensor betrieben, welcher durch ein NuDAM Modul ND6013 ausgelesen werden konnte. Der Swagelok<sup>®</sup> Rohradapter wurde über ein Kreuzstück verlängert, wodurch zusätzlich zum Temperatursensor ein Manometer und ein Überstromventil angebracht wurden. Das Überstromventil fungiert als Sicherheitsventil, das bei der Überschreitung von einem Druck von 10 bar automatisch öffnete. Zudem konnte über einen Kugelhahn manuell Druck entlastet werden. Der Aufbau des 600 mL-Druckreaktors ist in Abbildung 9 dargestellt. Der zulässige Druck bei Inbetriebnahme des 600 mL-Druckreaktors wurde nicht bestimmt.

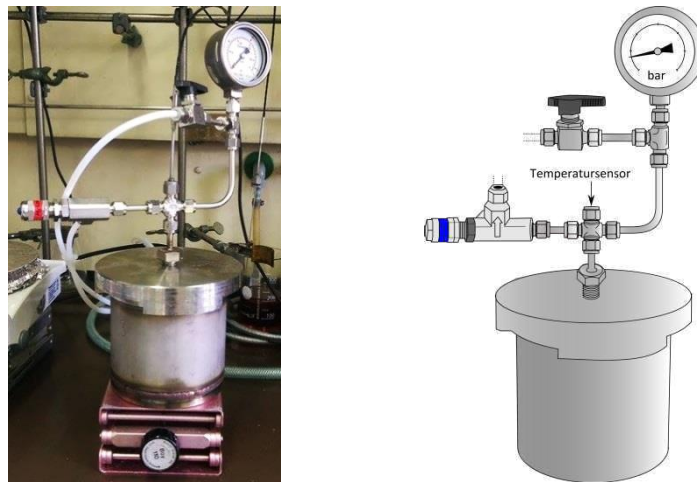


Abbildung 9: Darstellung des zusammengesetzten Druckbehälters mit Überströmventil, Manometer, Temperatursensor und Kugelhahn.

### 3.3 Aufbau der Soxhlet-Reaktionsapparatur

Bei der Lösungspolymerisation von elementarem Schwefel mit Vinylmonomeren wurde eine Soxhlet-Reaktionsapparatur verwendet. Die Soxhlet-Reaktionsapparatur ist in Abbildung 10 dargestellt. Sie besteht aus einem Rundkolben, Soxhletaufsatz und Dimrothkühler. Diese Apparatur wurde mit einem 15 mL und 150 mL Soxhletaufsatz<sup>[100]</sup> betrieben. Das Lösungsmittel und Vernetzermomomer wurde im Rundkolben und der elementare Schwefel in der Extraktionshülse vorgelegt. Alternativ wurde die Lösungspolymerisation in dem 15 mL-Druckreaktor (Kapitel 3.1) durchgeführt.

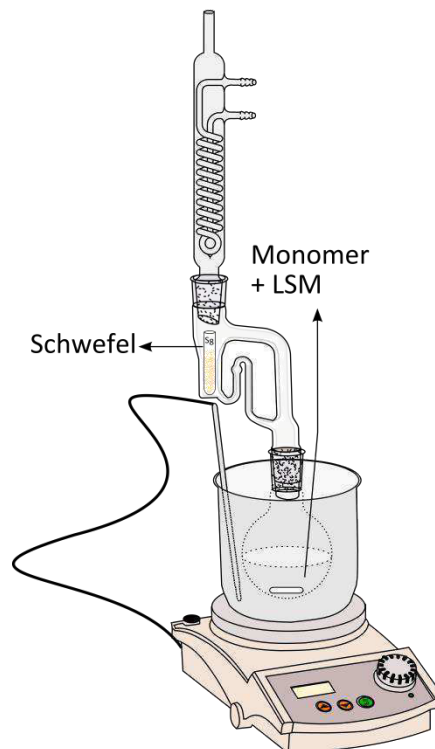


Abbildung 10: Darstellung der Soxhlet-Reaktionsapparatur, bestehend aus Dimrothkühler, Soxhletaufsatz und Rundkolben.

### 3.4 Thermisches Cracken von Dicyclopentadien

Es wurden in einem 250 mL-Einhalskolben 150 mL (1.13 mol) Dicyclopentadien (kommerzielles Produkt) vorgelegt und bei einer Temperatur von 200 °C so lange gerührt, sodass der Vorlagekolben nicht vollständig ausdampfte. Das Dicyclopentadien (DCP) ging in die Dampfphase über und wurde durch die thermische Behandlung im Bereich der Vigreux-Kolonnen ab 170 °C zügig zum Cyclopentadien (Cp) zersetzt. Bei der Destillation konnte beim Übergangsstück zwischen Vigreux-Kolonnen und CLAISEN-Destillationsbrücke eine Temperatur von 41 °C verzeichnet werden, welches der Siedepunkt des Cyclopentadiens entsprach. Das frische Cyclopentadien-Destillat wurde im Auffangkolben in einem Eisbad gekühlt. Die Destillationsapparatur zum Cracken von Dicyclopentadien ist in Abbildung 11 dargestellt.<sup>[101]</sup>

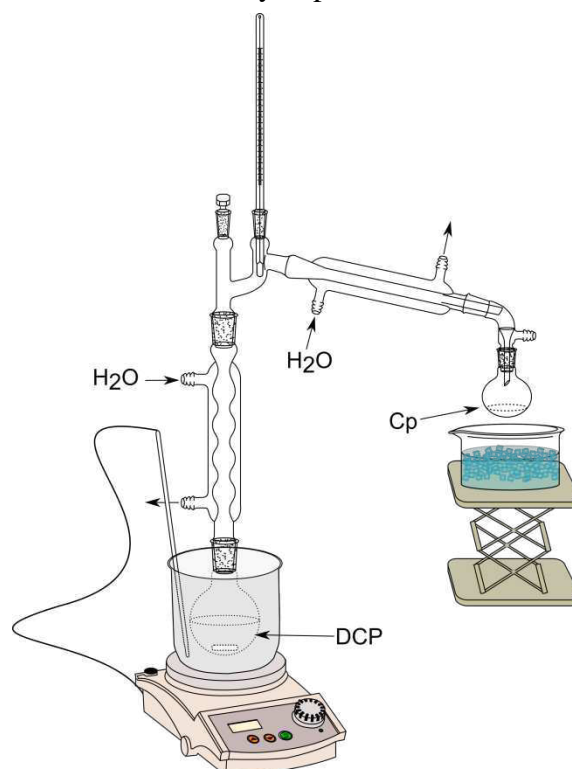


Abbildung 11: Schematischer Aufbau der Destillationsapparatur von zum thermischen Cracken von Dicyclopentadien zum Cyclopentadien.<sup>[101]</sup>

Der Rührvorgang wurde mit einem Rührstab gewährleistet. Für die strukturelle Identifizierung des Cyclopentadiens wurde die NMR-Spektroskopie durchgeführt.

### 3.5 Darstellung des Vernetzers Oligomeres Alkenyl Polysulfid (OAPS)

Die Hälfte des Allylmercaptans (2-Propen-1-thiol, 70 %) von 25 mg (0.24 mmol) wurde vor der Reaktion durch eine Destillation gereinigt. Die Destillation erfolgte bei 85 °C für 5 h über eine Destillationsbrücke. Die Destillationsapparatur ist in Abbildung 12 (links) abgebildet.



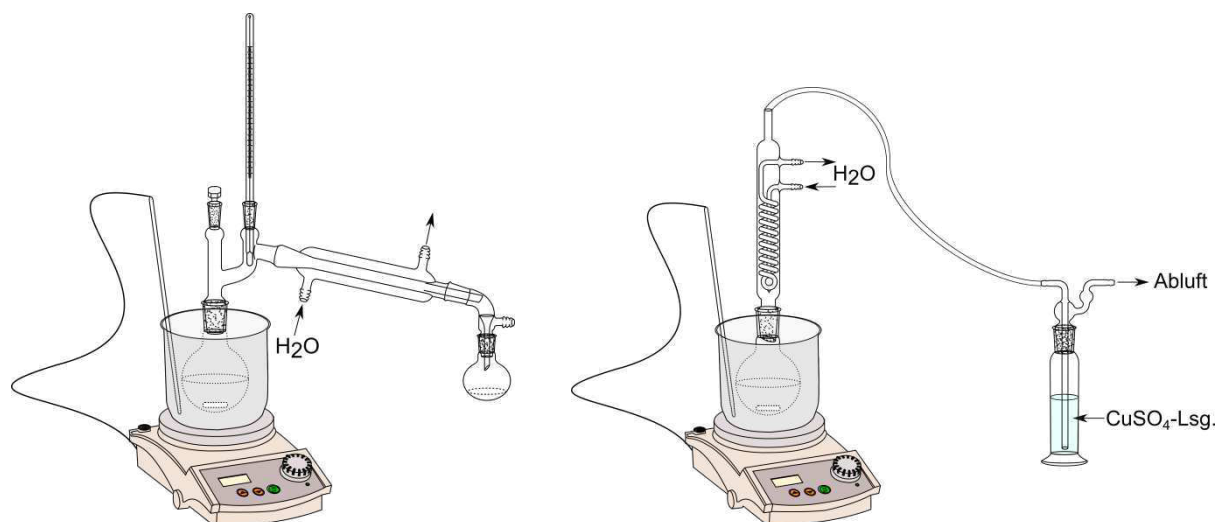


Abbildung 12: Schematischer Aufbau der Destillationsapparatur von Allylmercaptan (links) und der Reaktionsapparatur der Synthese von OAPS (rechts).

Die frisch destillierte Allylmercaptan-Lösung (11.09 g, 149.6 mmol) und die verbleibende, mit Edukt verunreinigte Allylmercaptan-Lösung (13.08 g, 176.0 mmol) wurden jeweils für die weitere Synthese von OAPS verwendet. Hierbei wurde zu der jeweiligen Allylmercaptan-Lösung, bezogen auf deren Massenanteil, 3/5 an elementarem Schwefel hinzugegeben, sowie eine katalytische Menge an Diethylamin (2 Tropfen). Bei der verunreinigten Lösung wurde der Gehalt an Allylmercaptan, der sich aus der Reinheit von 70 % ergab und durch den bei der Destillation aufkonzentrierte Eduktanteil weiterhin verringert wurde, berücksichtigt. Die Reaktion fand in einem Einhalskolben, versehen mit einem Rückflusskühler, statt. Der Rührvorgang wurde mit einem Rührstab gewährleistet. Um die Freisetzung des sich bei der Synthese bildenden gasförmigen H<sub>2</sub>S zu verhindern, wurde eine Waschflasche hinter die Reaktionsapparatur geschaltet. Die Waschflasche enthielt eine CuSO<sub>4</sub>-Lösung, die das H<sub>2</sub>S abfing, indem es mit CuSO<sub>4</sub> einen schwer löslichen CuS-Niederschlag bildete. Der Versuchsaufbau zur Synthese von OAPS ist in Abbildung 12 (rechts) abgebildet.

Die Reaktion sollte laut BORDOLOI<sup>[43]</sup> nahezu vollständig innerhalb von etwa 1 h abgelaufen sein. Trotzdem sollte im ersten Schritt die Reaktion für 20 h bei 50 °C, aufgrund der weiteren Umsetzung des giftigen Eduktes, durchgeführt werden. In einem zweiten Schritt wurde die Wasserkühlung des Rückflusskühlers abgeschaltet und nochmals 2 h bei 75 °C weiter unter Rühren geheizt, um das in der Reaktionsapparatur befindliche gelöste H<sub>2</sub>S zu entfernen. Die Reaktionsgleichung der Synthese von OAPS ist in Abbildung 13 dargestellt.

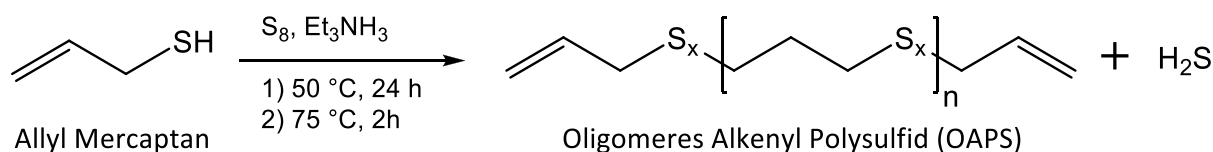


Abbildung 13: Reaktionsgleichung der Synthese von OAPS.

### 3.6 Darstellung von Schwefelcopolymeren in Glas-Vials

Die Substanzpolymerisationen fanden zur Untersuchung des Systems und der Reproduzierbarkeit der Schwefelcopolymeren, in einem aus Borosilikatglas bestehenden Vial mit einem Fassungsvermögen von 7.5 mL statt. Es wurden konstante Reaktionsansätze von 5 g mit einer Reaktionszeit zwischen 10 und 100 min bei einer Rührgeschwindigkeit von  $800 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt. Der Rührvorgang wurde mit einem Magnetrührstab sichergestellt. Die Regelung der Temperatur erfolgte vor Beginn der Polymerisation über ein Ölbad (Marlotherm SH) und betrug zwischen 120 und 185 °C.

Das Monomerverhältnis von Schwefel zum jeweiligen Vernetzermomomer (Vinyl- bzw. Divinylmonomer) wurde variiert. Als Vernetzermomomere kamen Divinylbenzol (DVB), 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB) und Dicyclopentadien (DCP) zum Einsatz, deren Anteile zwischen einem Massenanteil von 5 und 35 % betragen. Der Reaktionsaufbau der Copolymerisation in Glas-Vials ist in Abbildung 14 gezeigt.



Abbildung 14: Reaktionsaufbau der inversen Vulkanisation im Glas-Vial.

Die Reaktionsparameter für die beschriebene Copolymerisation sind in Tabelle 2 aufgeführt. Abweichende Reaktionsparameter oder -bedingungen werden bei der Beschreibung der Ergebnisse hervorgehoben oder sind im Kapitel 10.6 des Anhangs in Tabelle 26 (S. 183) aufgelistet.

Tabelle 2: Reaktionsparameter der Polymerisationen in Glas-Vials.

<b>Parameter</b>	<b>Glas-Vial</b>
Material (Reaktionsbehälter)	Silikatglas
Volumen	7.5 mL
Rührstab (zylindrisch)	Ø = 1.2 mm, l = 4.4 mm
Reaktionsansatz	5 g
Massenanteil Vinylmonomer	5–35 %
Reaktionszeit	10–100 min
Rührgeschwindigkeit	800 U·min <sup>-1</sup>
Temperatur	120–185 °C

Bei der Probenvorbereitung für die Synthese der Schwefelcopolymere wurde eine Gesamtmasse von 5 g des Eduktes eingewogen. Es wurde je nach gewünschtem Massenanteil (5–35 %) des Vernetzermomomers 3.25 bis 4.75 g an elementarem Schwefel in dem PFTE-Inlay vorgelegt und auf 5 g mit dem Vernetzermonomer (DVB, DIB oder DCP) ergänzt. Die Rezepturen des 5 g-Maßstabs sind im Anhang in Tabelle 26 (S. 183) aufgeführt.

Für die Synthese wurde ein an einem Aluminiumband befestigtes und ein Rührstab enthaltendes Glas-Vial mit Schnappdeckel als Reaktionsbehältnis verwendet. Der elementare Schwefel wurde vorgelegt. Die Zugabe des Vernetzermomomers erfolgte teilweise zu Beginn oder wurde nach dem vollständigen Schmelzvorgang des Schwefels zu dosiert. Das mit der Reaktionslösung versetzte Glas-Vial wurde in das temperierte Heizmedium eingetaucht und mithilfe des Aluminiumbands an der geformten Halterung fixiert. Die Reaktion wurde bei einer Reaktionszeit von 10 bis 100 min unter Rühren mit 800 U·min<sup>-1</sup> temperiert.

Es wurde ein Screening im Temperaturbereich von 130–185 °C durchgeführt, bei dem die Auswahl des Temperaturminimums nach dem Schmelzpunkt des Schwefels und des Temperaturmaximums nach dem Literaturwert der inversen Vulkanisation von 185 °C erfolgte.<sup>[7]</sup> Eine weitere Temperaturerhöhung wurde aufgrund einer resultierenden Reduktion der Kettenlängen mit Zunahme der Polymerspezies nicht berücksichtigt, da es eine unerwünschte Viskositätsabnahme zur Folge hätte. Zur Abtrennung des Polymerisats aus dem Reaktionsbehälter wurde das Glas-Vial mit flüssigem Stickstoff versetzt, der Glasbehälter zerstört und das Schwefelcopolymer entnommen.

### 3.7 Darstellung von Schwefelcopolymeren im kleinen Druckreaktor

#### 3.7.1 Synthese von Schwefelcopolymeren über die Substanzpolymerisation

Die Substanzpolymerisationen wurden in hermetisch abgeschlossenen Druckautoklaven aus Edelstahl durchgeführt (siehe Kapitel 3.1, S. 15). Als Reaktionsbehälter wurde ein passender PTFE-Inlay mit einem Fassungsvermögen von 15 mL verwendet. Es wurde ein konstanter Reaktionsansatz von 10 g mit einer Reaktionszeit zwischen 30 und 115 min bei einer Rührgeschwindigkeit von  $850 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt. Der Rührvorgang wurde mit einem Magnetrührstab sichergestellt. Die Regelung der Temperatur erfolgte über das Ölbad (Marlotherm SH) und wurde zwischen 140 und 185 °C variiert. Die Innentemperatur des Reaktionsmediums wurde nicht gemessen. Die Abbildung des verwendeten Druckreaktors ist in Abbildung 15 dargestellt.

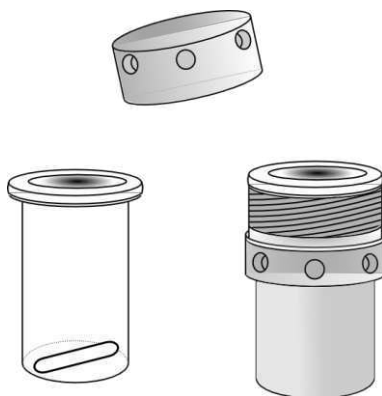


Abbildung 15: 3D-Abbildung des 15 mL-Druckreaktors mit PTFE-Inlay.

Bei der Polymerisation wurde das Monomerverhältnis von Schwefel zu Vernetzermomomer (Vinyl- bzw. Divinylmonomer) variiert. Als Vernetzermomomere kamen Divinylbenzol (DVB), 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB), Dicyclopentadien (DCP) und Cyclopentadien (Cp) zum Einsatz, deren Anteile zwischen einem Massenanteil von 1–35 % betragen. Der jeweilige Monomeranteil wurde immer in Massenprozent angegeben. Die Edukte wurden im Druckreaktor vorgelegt und das Reaktionsgemisch nach dem Schmelzvorgang des Schwefels 15 min bei 140 °C gerührt, um vor der glasartigen Erstarrung des Polymerisats eine ausreichende Homogenisierung zu gewährleisten. Der Autoklave wurde bis zu den Verschlusslöchern des Behälters in das Heizmedium eingetaucht. Der Reaktionsaufbau der Copolymerisation im kleinen Druckreaktor (10 g-Maßstab) ist in Abbildung 16 abgebildet.



Abbildung 16: Reaktionsaufbau der inversen Vulkanisation im kleinen Druckreaktor.

Die Reaktionsparameter für die beschriebene Copolymerisation im 10 g-Maßstab sind in Tabelle 3 gelistet. Abweichende Reaktionsparameter oder -bedingungen werden bei der Beschreibung der Ergebnisse hervorgehoben oder sind im Kapitel 10.6 des Anhangs in Tabelle 27 (S. 183) aufgelistet.

Tabelle 3: Reaktionsparameter des 10 g-Maßstabs im Druckreaktor.

Parameter	Kleiner Reaktor
Material (Reaktionsbehälter)	Edelstahl 1.4571
Inlay: Material / Volumen	PTFE / 15 mL
Rührstab (zylindrisch)	$\varnothing = 6 \text{ mm}$ , $l = 20 \text{ mm}$
Reaktionsansatz	10 g
Massenanteil Vinylmonomer	1–35 %
Reaktionszeit	10–116 min
Rührgeschwindigkeit	$850 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$
Temperatur	140–185 °C

Bei der Probenvorbereitung für die Synthese der Schwefelcopolymere wurde eine Gesamtmasse von 10 g des Eduktes eingewogen. Es wurde je nach gewünschtem Massenanteil (1–35 %) des Vernetzermomomers 6.5–9.9 g an elementarem Schwefel in dem PTFE-Inlay vorgelegt und auf 10 g mit dem Vernetzermomomer (DVB, DIB, DCP oder Cp) ergänzt. Die Rezepturen des 10 g-Maßstabs sind im Anhang in Tabelle 27 (S. 183) aufgeführt.

Um das Verfahren des gesamten Polymerisationsprozesses zum Erhalt des Schwefelcopolymer unter Berücksichtigung aller Versuchsparameter zu vereinfachen, wurde eine experimentelle Vorgehensweise der Synthese ausgearbeitet (Abbildung 17).

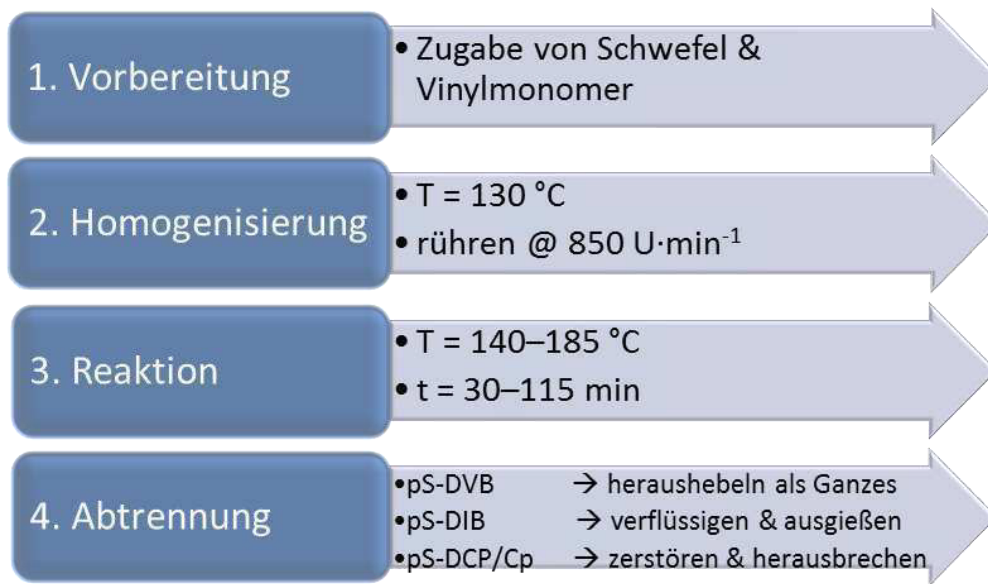


Abbildung 17: Schema der experimentellen schrittweise Vorgehensweise im 15 mL-Druckreaktor.

Im ersten Schritt der Vorbereitung wurden die Edukte in einen mit Rührstab versetzten PTFE-Inlay vorgelegt und dieser in den Reaktor positioniert und hermetisch verschlossen, um auch niedersiedende Monomere wie Cp vor Evaporation aus dem Reaktionsraum zu schützen. Im anschließenden Schritt, der Homogenisierung, wurde das Reaktionsmedium knapp über den Schmelzpunkt des Schwefels (130 °C) erhitzt, damit das flüssige Vernetzermomomer mit der Schwefelschmelze ausreichend homogenisiert werden konnte. Dieser Schritt ist notwendig, um die zügig glasartige Erstarrung der Schwefelschmelze zu unterbinden, die mit zunehmender Temperatur schneller eintritt. Die eigentliche Polymerisation erfolgt bei einer Reaktionstemperatur zwischen der Minimaltemperatur von 140 °C (zzgl. gebildeter exothermer Energie; ROP des S<sub>8</sub>) und der Maximaltemperatur von 185 °C (Viskositätsabnahme ab *Ceiling*-Temperatur von 200 °C). Ebenso wird eine ausreichende Reaktionszeit (30–115 min) für den Verbrauch der Vinylgruppen der Monomere gewählt.

Die Verfahrensart der Abtrennung des Polymerisats aus dem Reaktionsbehälter erfolgte je nach Einsatz des Vernetzermomomers bzw. der resultierenden Konsistenz des Copolymers. Wenn möglich wurde die heiße Reaktionsmasse sofort aus dem Reaktor entnommen und zur Abkühlung auf Raumtemperatur auf PTFE-Platten abgelegt. Die Abtrennung erfolgte bei noch heißen, hochviskosen Materialien (pS-DIB) über das Ausgießen. Bei plastischen bis elastischen Materialien (pS-DVB) wurde die Masse, wenn möglich, als Ganzes herausgeholt. Rückstände und stark spröde Materialien (pS-DCP/pS-Cp) wurden mit flüssigen Stickstoff versetzt, mechanisch zerstört und portionsweise dem Reaktor als Bruchstücke entnommen.

#### 3.7.2 Synthese von Schwefelcopolymeren über die Lösungspolymerisation

Die Reaktion mittels Lösungspolymerisationen fand analog zur Substanzpolymerisationen in den bereits beschriebenen Druckautoklaven mit PTFE-Inlay statt. Hierfür wurden als Lösungsmittel (LSM) 1,2-Dichlorbenzol, Toluol, Kohlenstoffdisulfid oder *p*-Xylol verwendet. Das Reaktionsgemisch (inklusive LSM) betrug zwischen 10 und 15 g. Die Reaktionsparameter der Lösungspolymerisationen entsprachen denen der Substanzpolymerisationen (Tabelle 3). Es wurde ein konstanter Reaktionsansatz von 10 g mit einer Reaktionszeit zwischen 30 und 115 min bei einer Rührgeschwindigkeit von  $850 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt. Der Rührvorgang wurde mit einem Magnetrührstab sichergestellt. Die Regelung der Temperatur erfolgte über das Ölbad (Marlotherm SH) und wurde zwischen 140 und 185 °C variiert. Die Innentemperatur des Reaktionsmediums wurde nicht gemessen. In Abbildung 15 ist der verwendete Druckreaktor und in Abbildung 16 der gesamte Versuchsaufbau dargestellt.

Das Polymergemisch wurde aufgrund seiner geringeren Viskosität aus dem PTFE-Inlay in ein anderes Gefäß überführt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Die Abtrennung der erhaltenen Suspension erfolgte bei der Verwendung des Lösungsmittels 1,2-Dichlorbenzol (DCB) über das Zentrifugieren bei  $9000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  für 20 min. Nach dem Abdekantieren wurde der Rückstand im Ofen bei 120 °C für 24 bis 48 h getrocknet. Bei Verwendung der anderen Lösungsmittel (Toluol, *p*-Xylol,  $\text{CS}_2$ ) entstand ein eher klebrige Masse, die direkt in Aluminiumschalen überführt und bei 160 °C für 24–48 h zur Entfernung des Lösungsmittels temperiert wurden. Das Verfahren der Lösungspolymerisation wurde gemeinsam mit BALJAK<sup>[100]</sup> konzipiert.

Die Zusammensetzung und die Variation der Einflussgrößen sind im Anhang in Tabelle 28 (S. 184) aufgeführt. Der Lösungsmittelanteil wurde zwischen 20 und 70 % gewählt. Der verbleibende Monomeranteil ( $\text{S}_8$  und Vernetzermomomer) wurde in unterschiedliche Verhältnisse variiert. Der Schwefelanteil betrug dabei zwischen 15 und 50 %. Die Einflussgrößen Vernetzermomomertyp, Reaktionstemperatur (140–200 °C) und -zeit (3–68 h) wurden zusätzlich variiert. Als Vernetzermomomere wurden DVB, DIB, DCP, STY oder OAPS verwendet.

#### 3.8 Darstellung der Schwefelcopolymeren im 200 g-Maßstab

Die Substanzpolymerisation wurde in hermetisch abgeschlossenen Druckautoklaven aus Edelstahl, die speziell für die Anforderungen der Maßstabsvergrößerung angefertigt worden sind, durchgeführt. Als Reaktionsbehälter wurde ein passender PTFE-Inlay mit einem Fassungsvermögen von 600 mL verwendet. Es wurde ein konstanter Reaktionsansatz von 200 g mit einer Reaktionszeit von 90 min bei einer Rührgeschwindigkeit von  $350 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt. Der Rührvorgang wurde mit einem Rührstab sichergestellt. Die Regelung der Temperatur erfolgte über ein Ölbad (Marlotherm SH) und betrug  $160 \pm 5 \text{ °C}$ . Die Innentemperatur des Reaktionsmediums wurde teilweise gemessen.

Bei den Polymerisationen wurde das Monomerverhältnis von Schwefel zu Vernetzermomomer variiert. Als Vernetzermomere wurden Divinylbenzol (DVB), 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB) und Styrol (STY) verwendet, deren Anteile zwischen einem Massenanteil von 12.5–35 % betragen. Der jeweilige Monomeranteil wurde immer in Massenprozent angegeben. Die Edukte wurden im Druckreaktor vorgelegt und die Temperierung, nachdem der Druckreaktor über dem Ölbad positioniert war, gestartet. Der Autoklave wurde annähernd zum Deckelan-satz in das Heizmedium eingetaucht. Der Reaktionsaufbau der Copolymerisation im Druckreaktor des 200 g-Maßstabs ist in Abbildung 18 dargestellt.

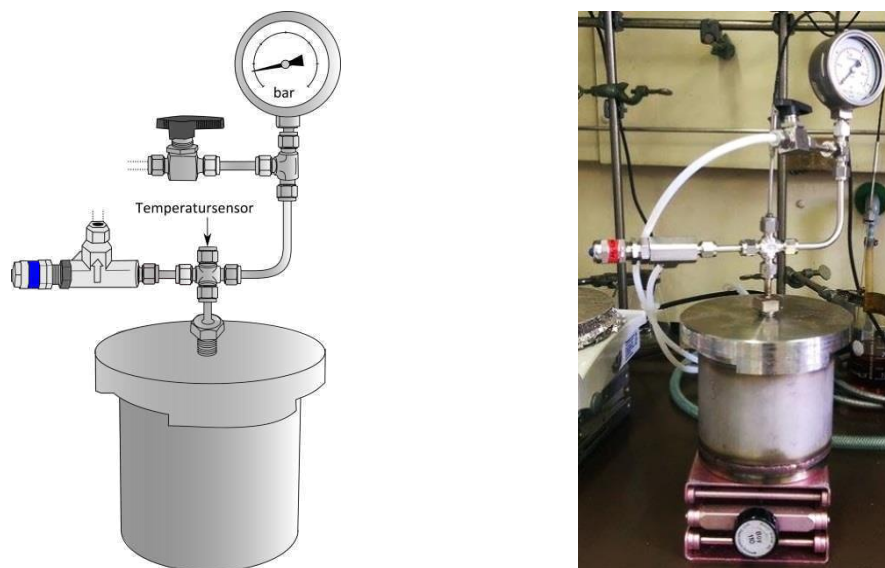


Abbildung 18: Vollständiger Reaktionsaufbau des Druckbehälters mit Sicherheitsventil, Manometer und Kugelhahn.

Die Reaktionsparameter für die beschriebene Copolymerisation im 200 g-Maßstab sind in Tabelle 4 aufgeführt. Abweichende Reaktionsparameter oder -bedingungen von der beschriebenen Durchführung werden bei der Beschreibung der Ergebnisse hervorgehoben oder sind im Kapitel 10.6 des Anhangs in Tabelle 29 (S. 186) aufgelistet.

Tabelle 4: Reaktionsparameter des großen Druckreaktors (Scale Up).

Parameter	Großer Reaktor
Material (Reaktionsbehälter)	Edelstahl 1.4571
Inlay: Material / Volumen	PTFE / 592 mL
Rührstab	Ø = 20 mm, l = 50 mm (Komet)
Reaktionsansatz	200 g
Massenanteil Vinylmonomer	12.5–35 %
Reaktionszeit	90 min
Rührgeschwindigkeit	350 U·min <sup>-1</sup>
Temperatur	160 ± 5 °C



Bei der Probenvorbereitung für die Synthese der Schwefelcopolymere wurde eine Gesamtmasse von 200 g des Eduktes eingewogen. Es wurde je nach gewünschtem Massenanteil (10–35 %) des Vernetzermomomers 130 bis 180 g an elementarem Schwefel in dem PTFE-Inlay vorgelegt und auf 200 g mit dem Vernetzermonomer (DVB, DIB oder STY) ergänzt. Die Rezepturen des 200 g-Maßstabs sind im Anhang in Tabelle 29 (S. 186) aufgeführt. Es wurden zusätzlich zwei unterschiedliche Vernetzermomomere in Schwefelcopolymeren gemeinsam kombiniert. Hierbei wurden dem Vernetzermonomer DVB jeweils die Vinylmonomere DIB und STY zugesetzt. Dabei entsprach der Gesamtmassenanteil 20 % bezogen auf den Vernetzermomomeranteil. Der Massenanteil beider Vernetzermomomere variierte zwischen 5 und 15 %. Die Rezepturen des 200 g-Maßstabs mit gemischten Vernetzermomomeren sind im Anhang in Tabelle 30 (S. 186) gelistet.

Bei einer Maßstabsvergrößerung der Synthese von Schwefelcopolymeren um den Faktor 20 (200 g-Ansatz) wurden die Edukte in einen mit einem Magnetührstab versetzten PTFE-Inlay vorgelegt, in den Reaktor eingesetzt und hermetisch verschlossen, um niedersiedende Monomere wie STY vor Evaporation aus dem Reaktionsraum zu schützen. Der mit der Reaktionslösung versetzte Druckreaktor wurde direkt in das bereits temperierte Heizmedium bis zum Deckelansatz eingetaucht und mittels Halterung in dieser Position fixiert. Die Polymerisation wurde, wenn nicht anders angegeben, für 90 min bei  $350 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  und einer konstanten Reaktionstemperatur von  $160 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt.

Die Verfahrensart der Abtrennung des Polymerisats aus dem Reaktionsbehälter erfolgte je nach Einsatz des Vernetzermomomers bzw. der resultierenden Konsistenz des Copolymers. Wenn möglich wurde die heiße Reaktionsmasse sofort aus dem Reaktor entnommen und zur Abkühlung auf Raumtemperatur auf PTFE-Platten abgelegt. Die Abtrennung erfolgte bei noch heißen, hochviskosen Materialien (pS-DIB und pS-STY) über das Ausgießen. Bei plastischen bis elastischen Materialien (pS-DVB) wurde die Masse als Ganzes herausgehoben. Verbleibende Rückstände wurden mit flüssigen Stickstoff versetzt, mechanisch zerstört und aus dem Reaktor entfernt.

### **3.9 Darstellung von Schwefelcopolymeren in einer Soxhlet-Reaktionsapparatur**

Die Lösungspolymerisation wurde in einer speziell angefertigten Extraktionsapparatur aus DURAN-Glas (Soxhlet-Reaktionsapparatur), dessen Extraktionsraum ein Fassungsvermögen von 10 mL fasst, durchgeführt (Abbildung 19). Wird das Lösungsmittelvolumen im Extraktionsraum überschritten, wird es durch den hydrodynamischen Druck über das Heberohr in den Reaktionskolben befördert. Im Reaktionskolben wurden das Lösungsmittel und das jeweilige Vernetzermonomer vorgelegt. Der elementare Schwefel wurde in der Soxhlethülse des Extraktionsraums vorgelegt und über die Überlaufeinrichtung in gelöster Form kontinuierlich dem Reaktionskolben zugeführt. Das Lösungsmittelvolumen wurde mit 15–20 mL konstant

festgelegt, wodurch die Reaktionsansätze in ihrer Größe variierten aufgrund der Variation des Schwefels und/oder der Monomeranteile. Bei der Polymerisation erfolgt die Änderung von zwei unterschiedlichen Größen: das Lösungsmittel/Monomer-Verhältnis (Gesamtmonomer bestehend aus  $S_8$ -Monomer und Vernetzermomomer) und das Monomer-Verhältnis von Schwefel und Vernetzermomomer zueinander. Beide Verhältnisse werden in Massenanteilen in Prozent angegeben und ergeben immer einen Gesamtmassenanteil von 100 %.

Das Heizmedium (Marlotherm SH) der Lösungspolymerisation wurde zwischen 165–180 °C temperiert. Die Innentemperatur des Reaktionsmediums wurde nicht gemessen. Der Rührvorgang der Reaktionslösung wurde mit einem Rührstab bei einer Rührgeschwindigkeit zwischen 250–350  $U \cdot \text{min}^{-1}$  sichergestellt. Es wurde ein Rückflusskühler oberhalb des Soxhletaufsatzes verwendet. Dieser kondensierte das siedende Lösungsmittel, welches den in der Zellulosehülse vorliegenden Schwefel in den Reaktionskolben übertrug.

Der eingesetzte Schwefel benötigt je nach Menge unterschiedlich viele Extraktionszyklen bis er vollständig gelöst im Kolben vorliegt. Dieser Zeitpunkt ist als Beginn der Reaktionszeit definiert und wurde von 3–24 h variiert. Die Abbildung der verwendeten Soxhlet-Reaktionsapparatur ist in Abbildung 19 dargestellt. Das erhaltene Polymerisat (Lösung, Suspension oder feste Masse) wurde nach beendeter Reaktion in Aluminiumschalen überführt und bei 180 °C für 24 h vom Lösungsmittel durch Evaporation befreit. Das Verfahren der Lösungspolymerisation wurde gemeinsam mit BALJAK<sup>[100]</sup> konzipiert.

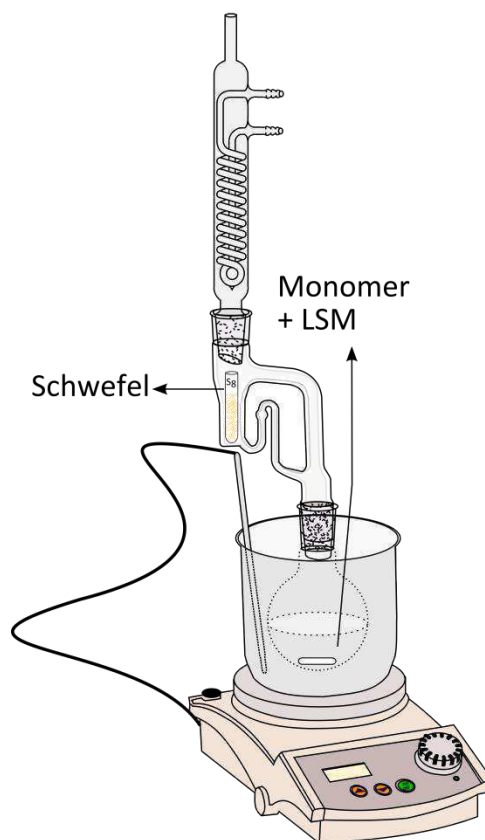


Abbildung 19: Schematischer Aufbau der Soxhlet-Reaktionsapparatur.

Die Reaktionsparameter für die beschriebene Copolymerisation sind in Tabelle 5 aufgeführt. Abweichende Reaktionsparameter oder -bedingungen werden bei der Beschreibung der Ergebnisse hervorgehoben oder sind im Kapitel 10.6 des Anhangs in Tabelle 28 (S. 184) aufgelistet.

Tabelle 5: Reaktionsparameter der Lösungspolymerisation.

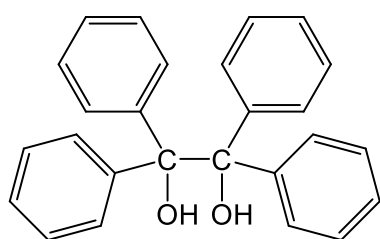
<b>Parameter</b>	<b>Soxhlet-Reaktionsapparatur</b>
Material (Reaktionsbehälter)	DURAN-Glas
Volumen (Lösungsmittel)	15 mL und 150 mL <sup>[100]</sup>
Rührstab (zylindrisch)	Ø = 6 mm, l = 20 mm
Reaktionsansatz	5–500 g
Massenanteil Vinylmonomer	10–50 %
Massenanteil LSM (auf Gesamtmonomer bezogen)	20–70 %
Reaktionszeit	3–24 h
Rührgeschwindigkeit	250–350 U·min <sup>-1</sup>
Temperatur	155–180 °C

Für die Synthese der Schwefelcopolymeren wurden unterschiedliche Lösungsmittel/Monomer-Verhältnisse und Monomeranteile eingesetzt. Ebenso wurden die Vernetzermomere sowie Reaktionstemperatur und -zeit variiert. Als Vernetzermomere wurden DVB, DIB<sup>[100]</sup> oder DCP verwendet, deren Massenanteil des jeweiligen Vernetzermomers zwischen 10–50 % festgelegt wurde. Die Rezepturen und Einflussgrößen sind im Anhang in Tabelle 31 (S. 187) gelistet.

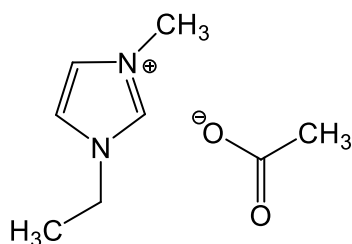
### 3.10 Darstellung von Schwefelcopolymeren mit Initiatoren

Die Bildung von Schwefelketten aus dem Cyclooctaschwefel wird thermisch über die Ringöffnung initiiert. Ungeachtet dessen wurde der Einfluss von zusätzlichen thermischen Initiatoren bei der inversen Vulkanisation untersucht. Möglicherweise liefern die Ansätze eine gleichmäßigere Verteilung der Vernetzungspunkte in der Schwefelketten oder die Bildung eines höheren Vernetzungsgrades. Ziel wäre eine höhere Anzahl an simultanen Reaktionen der vinyliischen Gruppen mit den Schwefelketten, was zu einer intensiveren Stabilisierung zur Folge hätte, sowie die Unterdrückung der Depolymerisation begünstigen könnte. Es wurde sich für unpolare Initiatoren entschieden, da in Anbetracht der negativen Erfahrung mit polaren Vernetzern (Kapitel 4.1.1, S. 40) bei der Vermischung ebenso starke Separationen erwartet werden. Die Wahl fiel auf die in Abbildung 20 veranschaulichten Initiatoren: zu einem der thermische Initiator Benzpinakol BPK (links) und zum anderen der auf dem *N*-hetero-

zyklischen-Carben-basierte Initiator namens 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat EMIM Ac (rechts).



Benzpinakol (BPK)



1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat (EMIM Ac)

Abbildung 20: Strukturformeln des thermischen Initiators Benzpinakol (links) und des *N*-heterozyklischen-Carben-Liganden 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (rechts).

Die Substanzpolymerisationen wurden analog zu der in Kapitel 3.7.1 (S. 22) beschriebenen Vorgangsweise in dem hermetisch abgeschlossenen 15 mL Druckreaktor (Abbildung 7, S. 15) durchgeführt. Zu den konstanten Ansätzen wurden zu den 10 g Reaktionsgemisch 0.01 % an jeweiligem Initiator hinzugesetzt. Zu jedem Initiatoransatz wurde eine Referenzreaktion mit selber Rezeptur und Reaktionsparameter ohne Initiator durchgeführt.

Es wurde ein konstanter Reaktionsansatz von 10 g mit einer Reaktionszeit von 30 min bei einer Rührgeschwindigkeit von  $850 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt. Die Temperatur des Ölbad betrug 160 und  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Innentemperatur des Reaktionsmediums wurde nicht gemessen. Der Reaktionsaufbau ist in Abbildung 16 illustriert. Als Vernetzermomere wurden Divinylbenzol (DVB) und 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB) verwendet. Die Reaktionsparameter für die beschriebene inverse Vulkanisation im 10 g-Maßstab ist zur Übersicht zusätzlich in Tabelle 6 veranschaulicht.

Tabelle 6: Reaktionsparameter der Polymerisationen mit Initiatoren.

Parameter	15 mL-Reaktor
Rührstab (zylindrisch)	$\varnothing = 6 \text{ mm}$ , $l = 20 \text{ mm}$
Reaktionsansatz	10 g
Massenanteil Vinylmonomer	12.5–15 %
Initiator	BPK, EMIM Ac
Massenanteil Initiator	0.01 %
Reaktionszeit	30 min
Rührgeschwindigkeit	$850 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$
Temperatur (Ölbad)	160 bzw. $200 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei der Probenvorbereitung für die Synthese der Schwefelcopolymer wurde eine Gesamtmasse von 10 g des Eduktes eingewogen und anschließend der Initiator zugegeben. Der Schwefel, die Vernetzermomere und Initiator wurden in dem PFTE-Inlay vorgelegt. Die

Rezepturübersicht mit Temperaturangabe jeder einzelner Versuche ist in Tabelle 7 aufgelistet. Des Weiteren sind die genauen Einwaagen und Molmassen der Rezepturen des 10 g-Maßstabs im Anhang in Tabelle 33 (S. 189) aufgeführt. Die Synthese, Abtrennung und Aufbereitung erfolgten analog zum Kapitel 3.7.1 (S. 22).

Tabelle 7: Rezeptur und Einflussgrößen der Substanzpolymerisation in 15 mL-Druckreaktor mit Initiatoren BPK und EMIM Ac und Vergleichsproben ohne Initiator. Die Reaktionszeit betrug 30 min. Prozentangaben sind in Massenanteilen angegeben.

Bezeichnung	Vernetzermomomer	Vernetzeranteil [%]	Schwefelanteil [%]	Initiator	T <sub>R</sub> [°C]
INI-01		12.5	87.5	—	160
INI-02		15.0	85.0	—	160
INI-03		15.0	85.0	BPK	160
INI-04		15.0	85.0	EMIM Ac	160
INI-05	DVB	12.5	87.5	—	200
INI-06		12.5	87.5	BPK	200
INI-07		15.0	85.0	—	200
INI-08		15.0	85.0	BPK	200
INI-09		15.0	85.0	EMIM Ac	200
INI-10		15.0	85.0	—	160
INI-11		15.0	85.0	BPK	160
INI-12		15.0	85.0	EMIM Ac	160
INI-13	DIB	17.5	82.5	—	160
INI-14		15.0	85.0	—	200
INI-15		15.0	85.0	BPK	200
INI-16		15.0	85.0	EMIM Ac	200

Die Verarbeitung der Rohpolymere zu 2 mm dicken Polymerfilmen erfolgt ebenfalls über die Heizpresse analog zu der in der Vorschrift beschriebenen Anleitung in Kapitel 3.13 (S. 35). Es wurden abweichend PTFE-Platten mit einem kleineren Formausschnitt aufgrund der geringeren Materialmenge verwendet.

In einem zusätzlichen Schritt sollte mittels Sublimation die Entfernung des nicht umgesetzten elementaren Schwefels untersucht werden. Dafür wurden die Schwefelcopolymere in Glas-Vials gegeben und in eine Filterflasche mit Schliff positioniert, welche durch ein Ölbad temperiert wurde. Um den sublimierten Schwefel abzufangen, wurde ein Kühlfinger eingesetzt und über Vakuum bei 100 °C temperiert. Es wurde zusätzlich eine Kühlfalle zwischen dem Erlenmeyerkolben und Rotationsverdampfer geschaltet. Der Versuchsaufbau zur Sublimation des nicht umgesetzten Schwefels in den Schwefelcopolymeren ist in Abbildung 21 dargestellt.

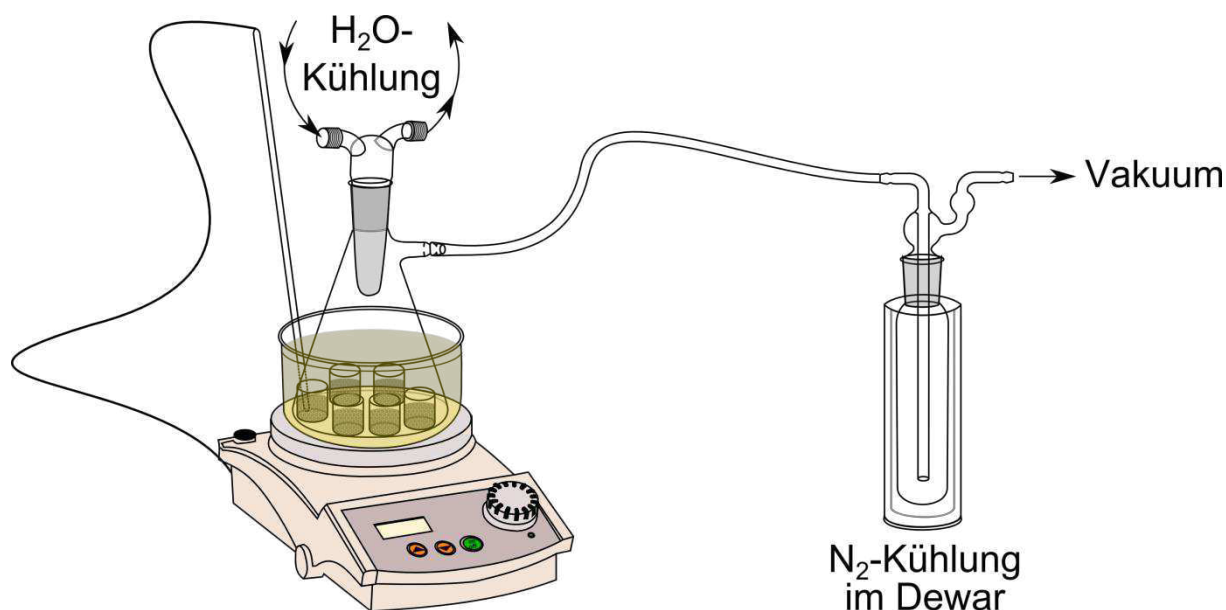


Abbildung 21: Versuchsaufbau zur Sublimation des nicht umgesetzten Schwefels in den Schwefelcopolymeren. Bestehend aus einer im Ölbad temperierten Heizkammer und Kühlfinngeraufsatz sowie einer nachgeschalteten Kühlfalle mit Vakuumschluss.

Der Vorgang wurde über 12 h bei 24 mbar und zusätzlich über 48 h ohne Vakuum temperiert. Die genauen Temperierzeiten der bei 160 °C, sowie 200 °C synthetisierten Schwefelcopolymeren sind in Tabelle 8 veranschaulicht.

Tabelle 8: Temperierzeitraum der Eduktabtrennung mittels Sublimation.

Schwefelcopolymeren	Gesamtzeit [h]	Zeit unter Vakuum [h]	Zeit ohne Vakuum [h]
160 °C-Produkte	47	14	33
200 °C-Produkte	75.5	21.5	54

### 3.11 Untersuchung des thermischen Reaktionsverlaufs der inversen Vulkani-sation

Untersuchungen zum thermischen Reaktionsverlaufs der Substanzpolymerisationen wurden im hermetisch abgeschlossenen Bombenkalorimeter aus Edelstahl im isoperibolen Betrieb durchgeführt. Als Reaktionsbehälter wurde ein passender PTFE-Inlay mit einem Fassungsvermögen von 15 mL verwendet. Die Temperatur des Ölbad (Marlotherm SH) betrug konstant  $160 \pm 5$  °C. Die Innentemperatur des Reaktionsmediums wurde kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Der Rührvorgang wurde mit einem Rührstab mit einer Rührgeschwindigkeit von  $850 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  sichergestellt. Es wurde ausschließlich die thermische Reaktionsverlauf des Poly(S-*r*-DVB)-Copolymers untersucht. Die Edukte wurden vor Beginn der Reaktion im Bombenkalorimeter vorgelegt. Anschließend wurde dieses bis zu den Verschlusslöchern des Behälters in das temperierte Heizmedium eingetaucht. Die Abbildung des verwendeten

Druckreaktors ist in Abbildung 22 (links) zuzüglich schematischer Darstellung der Abmessungen (rechts) veranschaulicht.

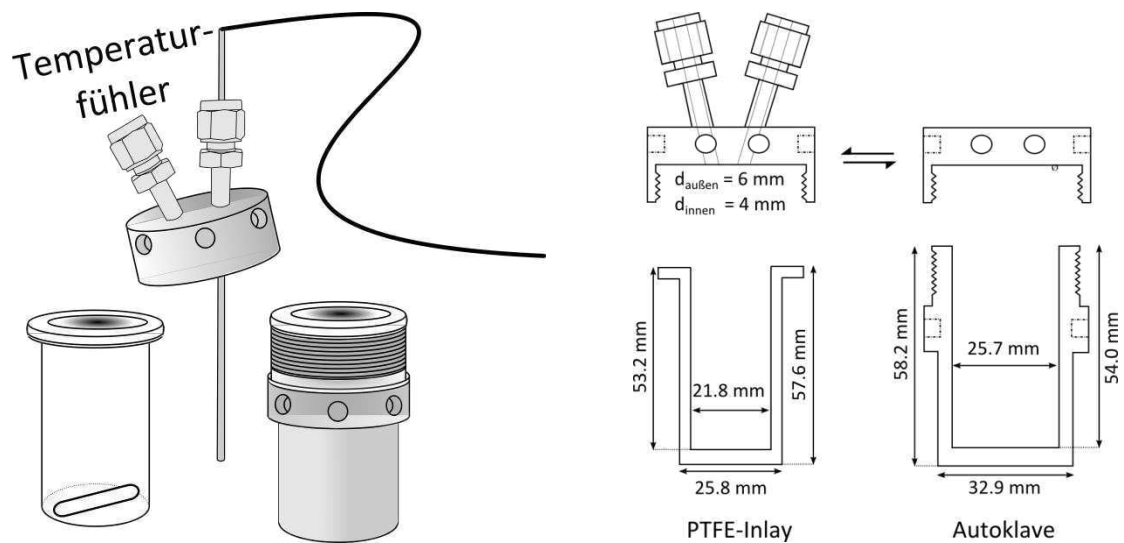


Abbildung 22: 3D-Abbildung des Bombenkalorimeters mit PTFE-Inlay (links) und schematische Darstellung der Abmessungen (rechts).

Bei der thermischen Untersuchung der Exothermie wurde das Monomerverhältnis von Schwefel zu Vernetzermomomer variiert. Der Massenanteil des Vernetzermomomers DVB betrug zwischen 15 und 35 % in 5 % Intervallen. Der jeweilige Monomeranteil wurde immer in Massenprozent angegeben. Es wurde ein konstanter Reaktionsansatz von 10 g verwendet. In Anbetracht der Reaktionszeit wurde die Polymerisation erst beendet, als die on-line Aufnahme der Temperatur/Zeit-Kurve ein zehn-minütig konstantes Abflachen des exothermen Peaks aufwies. Hierbei beträgt die Reaktionszeit etwa 50 min.

Bei der Untersuchung des Vernetzungsgrades in Abhängigkeit der Reaktionszeit der inversen Vulkanisation wurde ein konstanter Massenanteil von 15 % des Vernetzermomomers DVB sowie ein gesamter Reaktionsansatz von 5 g verwendet. Es wurden 12 sich wiederholende Polymerisationen durchgeführt, deren Reaktionszeit von 5–60 min in 5 min Intervallen variierte und durch das Quenchen mit flüssigem Stickstoff beendet wurde. Die einzelnen Copolymeren, die sich ausschließlich von der Reaktionszeit voneinander unterscheiden, wurden mittels Soxhletapparatur extrahiert. Das Eluat wurde quantitativ auf den Gehalt an Vernetzermomomeren über eine GC (gemäß Kapitel 10.4.2) bestimmt. Der Aufbau der Untersuchungen zum thermischen Reaktionsverlauf ist in Abbildung 23 dargestellt.

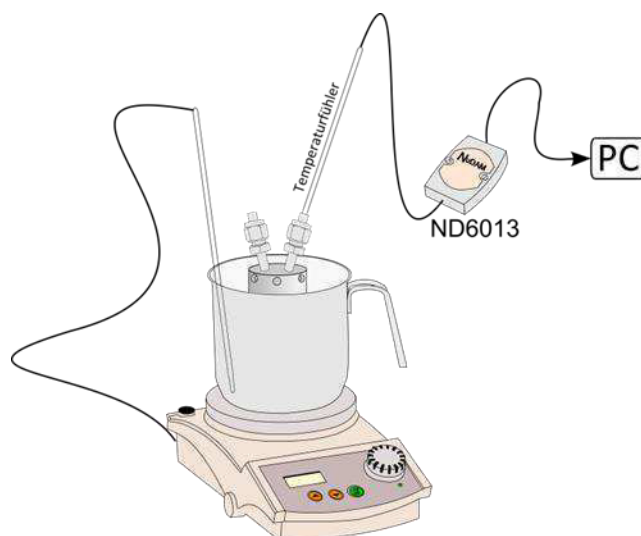


Abbildung 23: Reaktionsaufbau zur Untersuchung des thermischen Reaktionsverlaufs.

Die Reaktionsparameter für die thermische Untersuchung der Exothermie und des Vernetzungsgrads im Bombenkalorimeter sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Reaktionsparameter zur Untersuchung des thermischen Reaktionsverlaufs.

Parameter	Variation des Vernetzungsmonomeranteils	Variation der Reaktionszeit
Material (Reaktionsbehälter)		Edelstahl 1.4571
Material (Inlay)		PTFE
Volumen		15 mL
Rührstab		$\varnothing = 6 \text{ mm}$ , $l = 20 \text{ mm}$ , zylindrisch
Reaktionsansatz	10 g	5 g
Massenanteil Vinylmonomer	15–35 %, 5 % Intervalle	15 % DVB
Reaktionszeit	$\approx 50 \text{ min}$	5–60 min, ab $T_{\text{innen}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$
Rührgeschwindigkeit		$850 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$
Temperatur		$160 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

### 3.12 Aufarbeitung der Schwefelcopolymere

Zur Aufarbeitung wurden die synthetisierten Polymermaterialien für sämtliche analytische Untersuchungen pulverisiert. Dabei wurden sie mit Stickstoff herunter gekühlt, um spröde Materialien durch das Unterschreiten der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) zu erhalten. Durch den Kühlvorgang resultierten glasartig brüchige Proben, die mithilfe eines Achatmörser oder einer Kryomühle homogenisiert wurden. Die Vorgehensweise der Aufarbeitung ist in Abbildung 24 schematisch dargestellt.



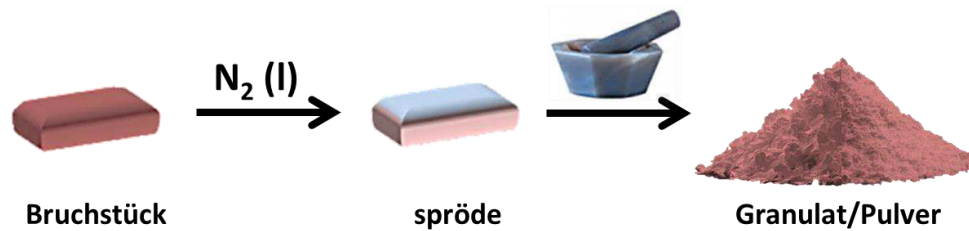


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Vorgehensweise der Homogenisierung durch Pulverisierung.

Die Polymerpulver konnten direkt für unterschiedliche analytische Methoden, wie der Elementaranalyse, XRD, TGA, DSC, etc. verwendet werden. Hinsichtlich der mechanischen und elektrischen Analytik war eine weitere Verarbeitung der Polymerpulver in Polymerfolien erforderlich. Diese Herstellung bzw. Verarbeitung erfordert eine hohe Temperatur und Druck. Dieser Vorgang konnte durch die in Kapitel 3.13 (S. 35) beschriebene Verwendung einer hydraulischen Heizpresse realisiert werden. Die Zugänglichkeit zu Analytikmethoden, die das gelöste Schwefelcopolymer in einem Lösungsmittel erfordert, wird aufgrund der schlechten Löslichkeit des vernetzten Polymernetzwerks erschwert und kann nur durch spezielle Techniken wie beispielsweise der Festkörper-NMR ermöglicht werden.

### 3.13 Herstellung von Polymerfilmen mittels Heizpresse

Die Verarbeitung der Schwefelcopolymerpulver zu Folien erfolgte in einer Heizpresse (Typ 160•160, Fabr.Nr. 385) der Firma KELLER IHNE & TESCH KG. Hierbei wurde zwischen beiden hydraulisch steuerbaren und beheizbaren Metallplatten zwei dünne Edelstahlplatten positioniert. Zwischen diesen Platten wurden zusätzlich zwei PTFE-Platten platziert, die als Kontaktflächen zum Polymer dienten sowie eine quadratisch ausgeschnittene PTFE-Form. Die Fläche sämtlicher Platten entsprach  $200 \times 200$  mm. Der PTFE-Formschnitt entsprach  $100 \times 100$  und besaß eine Tiefe von 2 mm. Diese Form wurde mit etwa 35–50 g Granulat der jeweiligen Proben versetzt und mit der beschriebenen Reihenfolge der Platten abgedeckt. Das Probenmaterial wurde bei einer Temperatur von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $40 \pm 10$  bar für 20 Minuten temperiert. In Abbildung 25 ist die Heizpresse abgebildet. Die hergestellten Polymerplatten wurden für weitere Analysemethoden, wie die Zug-Dehnungs-Experimente, die Bestimmung der SHORE-Härte der Kontaktwinkelmessung und Bestimmung der Oberflächenenergie, etc. verwendet.



Abbildung 25: Fotografische Abbildung der Heizpresse.

### 3.14 Extraktion der Restmonomere mittels Soxhlet-Extraktion

Die Extraktion der Edukte zur Bestimmung des Umsatzes wurde mithilfe einer Soxhletapparatur realisiert. Der Aufbau ist in Abbildung 26 gezeigt. Als Extraktionsmittel diente THF oder Toluol. Die Wahl des Lösungsmittelvolumens richtete sich nach den erforderlichen Volumen des verwendeten Soxhletaufsatzes (100–150 mL), wonach die anschließende Auswahl des Rundkolbens erfolgte. Es wurden 0.5–2 g des pulverisierten Copolymers in der Cellulosehülse vorgelegt.

Der Rundkolben der Soxhletextraktion wurde bei Verwendung des Lösungsmittels THF auf 80 °C bzw. Toluol auf 130 °C temperiert (Ölbad). Die Extraktion wurde nach vollständiger Entfärbung des Lösungsmittels im Extraktionsraum zwischen 12–120 h beendet. Anschließend wurde zur quantitativen Bestimmung der Vernetzermomere das Extrakt mit Hilfe von GC-Messungen (gemäß Kapitel 10.4.2, S. 176) durchgeführt.



Abbildung 26: Schematischer Aufbau der Soxhletapparatur zur Extraktion der Vernetzermomere.

### 3.15 Darstellung von Schwefelcopolymeren mit Additiven

Die Additive einer konventionellen Vulkanisation wurden gemäß Kapitel 3.15 (S. 37) einer inversen Vulkanisation von Poly(*S-r*-DIB)-Copolymeren zugegeben. Die Synthese der pS-DIB erfolgte mittels Substanzpolymerisation im Druckreaktor analog zu Kapitel 3.7.1. (S. 22)

Demzufolge wurde als Aktivator eine Mischung aus Zinkoxid (ZnO) und Stearinsäure (E570) im Verhältnis von ZnO/E570 9:1 festgelegt. Zudem wurden den Comonomeren der Beschleuniger Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) und das Alterungsschutzmittel Butylhydroxytoluol (BHT) zugegeben. Das Gesamtcopolymer bestehend aus dem Schwefelketten und dem Vernetzer Diisopropenylbenzol (DIB) zählt als 100 %iges Copolymer. Darauf bezogen werden die Additive mit der gängigen Einheit phr (parts per hundred rubber) angegeben, um die eingesetzten Mengen mit der herkömmlichen Vulkanisation vergleichbar anzugeben.

Die Wahl der Zusammensetzung der Synthese von pS-DIB mit Additiven erfolgte anhand eines Screenings mithilfe der statistischen Versuchsplanung. Es wurde das faktorielle Design „Optimal (Custom)“ für die Planung eingesetzt, wobei es sich um ein optimales benutzerdefiniertes Design handelt. Beim optimalen Plan wurde sich für die Anpassung des vorgesehenen Regressionsmodells nach *D*-Optimal entschieden, welches beim Screening einen Schwerpunkt auf der Identifikation von Effekten legt. Anschließend wurden für alle Einflussfaktoren der minimale sowie maximale Wert in dem zu untersuchenden Vertrauensbereich angegeben (siehe Tabelle 10). Die Auswahl der Einflussfaktoren basieren aus den Erkenntnissen vorheriger Versuche mittels Substanzpolymerisation.

Tabelle 10: Minimale und maximale Begrenzung der eingesetzten Einflussfaktoren im Screening zur Synthese von pS-DIB. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

<b>Einflussfaktor</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>
Schwefel [%]	60	85
Vernetzermomomer DIB [%]	15	40
Aktivator ZnO/E570 [phr]	2	10
Beschleuniger TMTD [phr]	1	5
Antioxidans BHT [phr]	2	10

Das Programm DesignExpert<sup>®</sup> fertigt, basierend auf den angegebenen Parameter für das Modell, einen individuellen Versuchsplan zur Durchführung von Experimenten an (Tabelle 11).

Tabelle 11: Screening bzw. Versuchsplan mit Angabe der Zusammensetzung aller Einflussfaktoren zur Synthese von pS-DIB. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

<b>Run</b>	<b>Schwefel [%]</b>	<b>Aktivator ZnO/E570 [phr]</b>	<b>Beschleuniger TMTD[phr]</b>	<b>Antioxidans BHT [phr]</b>
1	85.00	4.320	5.000	10.00
2	60.00	6.040	2.500	10.00
3	85.00	10.00	1.500	10.00
4	72.50	6.040	3.252	6.036
5	85.00	2.000	2.600	6.000
7	77.88	2.000	5.000	2.000
8	60.00	6.040	2.500	10.00
9	85.00	5.920	1.000	2.000
10	60.00	2.000	1.580	2.000
11	72.50	6.000	1.000	5.990
12	85.00	10.00	5.000	4.240
13	85.00	2.000	2.600	6.000
14	72.50	6.040	3.252	6.036
15	72.50	2.000	1.000	10.00
16	72.75	10.00	2.560	2.000
17	60.00	7.760	5.000	2.000
18	72.50	6.040	3.252	6.036
19	72.75	10.00	2.560	2.000
20	60.00	10.00	1.000	5.800
21	66.88	10.00	5.000	10.00
22	60.00	2.000	5.000	7.800
23	60.00	6.040	3.252	6.036
24	60.00	6.040	2.500	10.00

Prozentangaben im Versuchsplan beziehen sich auf den Massenanteil des elementaren Schwefels. Der ergänzende Anteil auf 100 % entspricht dem Vernetzermomomeranteil an DIB. Die Angabe von phr der Additive bezieht sich auf das Gesamtcopolymer Poly(Schwefel-*r*-DIB)-Copolymer ohne Zusatz. Die letzten beiden Versuche (Run 23 und 24) sind zusätzlich gewählte Versuche, bei denen zugleich die Reaktionstemperatur on-line aufgezeichnet wurde. Im Anhang sind in Tabelle 35 (S. 190) die Einwaage jeglicher Edukte und Additive aufgeführt sowie die in Tabelle 36 (S. 191) daraus korrigierte ausführliche Zusammensetzung aller Substanzen in Massenprozent und phr.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Quantifizierung von relevanten Prozessparametern der inversen Vulkanisation

Der Fokus der vorliegenden Arbeit ist die „inverse Vulkanisation“, die im Besonderen durch PYUN *et al.* geprägt wurde.<sup>[7]</sup> Anlehnend an dessen Publikation wurde sich in der vorliegenden Arbeit das Ziel gesetzt mithilfe einer Maßstabsvergrößerung die Identifizierung neuer Eigenschaften des Schwefelcopolymer-Systems, insbesondere auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften, zu erweitern. Die Publikation der „inversen Vulkanisation“ nach PYUN weist allerdings nur eine strikte Synthesevorschrift mit bereits festgelegten Parametern auf, mit Ausnahme der Variation des Vernetzeranteils. Bevor die Durchführung der Maßstabsvergrößerung erfolgt, bedarf es der Identifikation grundlegender Parametereinstellungen, um die Copolymerisation in einem robusten Bereich (Prozessfenster) durchzuführen, bei dem der Prozess stabil bleibt. Entsprechend muss die Variation sämtlicher numerischer und kategorischer Einflussgrößen eingebracht werden, die relevant für das Copolymer-System sind. In Anbetracht des wirtschaftlichen Aspekts wird bei der Parameterauswahl als einer der wichtigen Voraussetzung die Auswahl eines hohen Anteils des elementaren Schwefels festgelegt, um sich die Vorteile wie der hohen Verfügbarkeit, der geringen Kosten, geringen Toxizität, der einfachen und schnellen Synthese (hohe Reaktivität) sowie der chemischen Stabilität zunutze zu machen.

Im Folgenden Unterkapiteln werden auf die relevanten Einflüsse der jeweiligen Parametereinstellungen eingegangen sowie deren Korrelationen mit bestimmten Eigenschaften und Interaktionen untereinander hervorgehoben. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass bei der Korrelation der Parameter mit den resultierenden Eigenschaften kein linearer Zusammenhang bestehen muss. Ungeachtet der resultierenden Eigenschaften durch die Einflussfaktoren, besitzen die Schwefelcopolymere einige spezifische Eigenschaften, die nahezu unabhängig von Parametern im genannten Prozessfenster sind. Wird vom Depolymerisationsvorgang abgesehen, sind sämtliche Schwefelcopolymere amorpher Natur und weisen eine erhöhte Hydrophobie ( $> 90^\circ$ ) auf. Zudem sind sie stark isolierend ( $10^{15}$ – $10^{16}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ ) und weisen bei den Vernetzermomeren DIB und DVB eine hohe Transluzenz auf.

In Abbildung 27 wurden die Parameter mit höchster Signifikanz mit der dazugehörigen Zielgröße veranschaulicht. Mit der Auswahl des Vernetzermomeres wurden erheblich die Farbgebung, der Bereich des Glasübergangs und der resultierende Polymertyp (Elastomer, Thermoplast, Duromer) beeinflusst. Anhand der charakteristischen Eigenschaften kann auf das eingesetzte Vernetzermomere geschlossen werden.

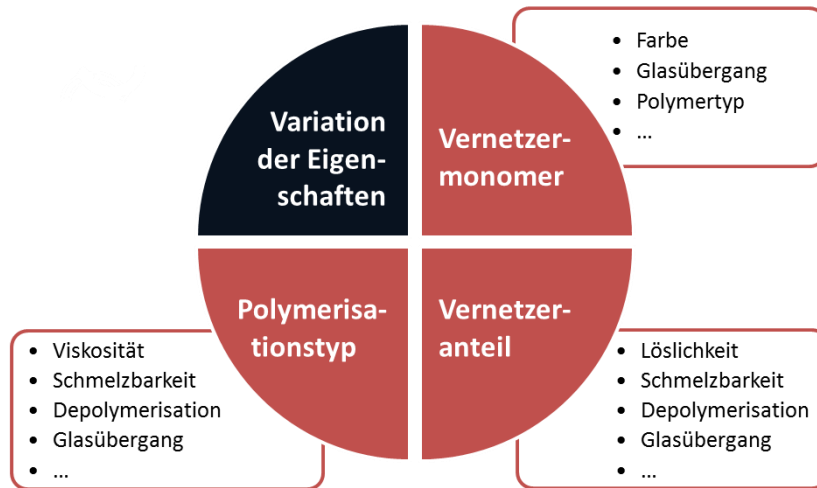


Abbildung 27: Signifikante Einflussfaktoren und deren Auswirkung auf die Eigenschaften.

Bei der Variation des Vernetzeranteils resultiert eine Abnahme der Depolymerisation (Schwefelrückstand bzw. Kristallinität) sowie Zunahme der Glasübergangstemperatur (Vernetzungsdichte), Löslichkeit (Interaktion des organischen Vernetzers mit LSM) und Schmelzbarkeit (thermische Verarbeitbarkeit) mit steigendem Monomeranteil. Meist ist mit Zunahme des Monomeranteils ein Übergang von spröde über (thermo)plastisch zu duroplastisch zu beobachten. In Anbetracht des gewählten Polymerisationsverfahrens, in dem Falle die Lösungs- oder Substanzpolymerisation, resultiert eine starke Verschiebung der Eigenschaften voneinander. Bei der Durchführung der inversen Vulkanisation mittels Lösungspolymerisation resultiert eine Erhöhung der Schmelzbarkeit, der Glasübergangstemperatur und Homogenität sowie eine Verringerung der Viskosität im Vergleich zur Synthese über die Substanzpolymerisation.

Diese Ergebnisse sollen nur einen Überblick über die identifizierten Eigenschaften angeben sowie deren relativen Korrelationen und Einflussrichtung mit bestimmten Einflussfaktoren. In Kapitel 4.2 (S. 50) wird explizit auf die Ergebnisse der Substanzpolymerisation und in Kapitel 4.3 (S. 77) auf die Ergebnisse der Lösungspolymerisation eingegangen und quantitative Werte angegeben.

#### 4.1.1 Parameter Vernetzermomomer

Die Wahl der geeigneten Vernetzermomomere wurde nach einer ausführlichen Literaturrecherche getroffen. Als Grundlage stellen olefinische Substanzen mit bevorzugt zwei Doppelbindungen geeignete Vernetzer dar. Laut Literatur<sup>[7],[42],[43],[90],[102]</sup> werden größtenteils Monomere verwendet, die ein Aryl-Grundgerüst besitzen, da diese eine lösungsvermittelnde Funktion in der Schwefelschmelze aufweisen. Somit leisten sie einen essenziellen Beitrag zur Stabilität der Schwefelketten durch deren Vernetzung als Copolymer im System. Die Ursache dafür ist der Beitrag der Arylgruppe zu einer hinreichenden Homogenisierung wäh-

rend der Polymerisation, wobei eine effiziente Mischung und gleichmäßige Verteilung der Vernetzungspunkte gewährleistet wird. Diesbezüglich zeigte bereits BLIGHT, dass unpolare organische Arylverbindungen für Reaktionen mit dem anorganischen Schwefel, aufgrund der erfolgreichen Wechselwirkung der Moleküle untereinander, geeignet sind.<sup>[42]</sup>

Im ersten Schritt erfolgt die Auswahl der Monomere, die bereits in der Literatur bei Reaktionen mit erhöhtem Anteil an Schwefel eingesetzt wurden. Folglich wurden die Copolymerisationen mit den Monomeren Styrol (STY)<sup>[42]</sup>, Divinylbenzol (DVB)<sup>[103]</sup> und 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB)<sup>[7]</sup> im Maßstab von 5–10 g erfolgreich durchgeführt. Überdies wurden auch Divinylmonomere ohne Arylgruppe verwendet, wie das Oligomere Alkenyl Polysulfid (OAPS)<sup>[43],[104]</sup> oder der verbrückte trizyklische Kohlenwasserstoff Dicyclopentadien (DCP).<sup>[42],[43]</sup> Beide wurden bereits in den 80er Jahren erfolgreich mit Schwefel copolymerisiert. Aufgrund ihrer ähnlichen Polarität (kein permanentes Dipolmoment) gewährleisten sie eine gute Homogenisierung. Bevor die inverse Vulkanisation etabliert wurde, sind diese Vernetzermomere die Vorreiter gewesen, um polymeren Schwefel gegen Depolymerisation zu schützen.

Zwecks Verifizierung wurden ebenfalls unpolare olefinische Substanzen (Divinylmonomere) ohne Arylgrundgerüst der inversen Vulkanisation zugesetzt. Dabei handelt es sich um lineare, zyklische oder leicht verzweigte Moleküle geringer Molmasse, die eine Vinyl- oder Divinylgruppe enthalten. Bei diesen potenziellen Vernetzerkomponenten handelt es sich um, Acetonitril (AcCN), Cyclopentadien (Cp), 2-Methyl-2-buten (MB) und Norbornen (NB). Ebenfalls wurden unpolare Vernetzermomere mit polaren funktionellen Gruppen (Carbonyl-, Acetat-, Acrylatgruppe) zur Evaluierung verwendet, wie 1,4-Butandiol Diacrylat (BDD), Vinylacetat (VAc), Vinylacrylat (VAcry), Vinylpyrrolidon (NVP) und *tert*-Butylmethacrylat (*t*MBA).

Zyklische und Polyzyklische Vernetzermomere wie DCP, Cp und NB weisen eine ausreichende Löslichkeit in der Schwefelschmelze auf, damit eine Umsetzung zum Schwefelcopolymer eintritt. Allerdings weist das Produkt der Copolymerisation mit dem Vernetzermomere NB viskose Materialien auf, die keine Formstabilität für die mechanische und elektrische Analytik besitzen. Das Copolymer mit DCP liefert wie in der Literatur glasartige formstabile Produkte.<sup>[42]</sup> Ebenfalls kommt das Spaltprodukt Cyclopentadien infrage, aufgrund der Wahrscheinlichkeit der thermischen Freisetzung bei der Copolymerisation von DCP. Wie vermutet werden unabhängig vom DCP oder Cp identische Produkte erhalten, die ebenfalls im zugrunde liegenden Mechanismus der Copolymerisation von DCP mit S<sub>8</sub> durch PARKER *et al.* bestätigt werden.<sup>[94]</sup>

Bei der Verwendung der polaren Vernetzermomere hat kein Umsatz mit dem Schwefel stattgefunden. Das Produkt bleibt in seiner Farbe, Aussehen, Sprödigkeit, Kristallinität etc. unverändert und gleicht dem des elementaren Schwefels. Das jeweilige Vernetzermomere ist entweder als nicht umgesetzte ölige Schicht am Reaktorboden und Schwefeloberfläche

wiederzufinden oder separiert als Homopolymer. Im speziellen wird auf das 1,4-Butandiol-diacrylat (BDD) bzgl. des Einbaus des Vernetzermomomers eingegangen. Die Elementarzusammensetzung des Reaktionsprobe enthielt unabhängig vom zugegebenen Vernetzeranteil hauptsächlich elementaren Schwefel (Abbildung 137, links, S.200). Der organische Restgehalt von 3–12 % (C & H) stammt vom Vernetzermonomer, das den Schwefel als ölige Schicht benetzte. Die TGA- (Abbildung 144, rechts, S. 203) und DSC-Ergebnisse (Abbildung 146, rechts, S. 203) stützten diese These. In den TGA-Thermogrammen kann, ins Besondere bei den Proben oberhalb eines 3 %igen Anteils an BDD, eine Masseabnahme beobachtet werden. Diese beginnt ab dem Siedepunkt des Vernetzers BDD und endet bei ca. 140 °C. Mit Ausnahme der Verflüchtigung des BDD bei den Proben oberhalb eines 3 %igen Anteils, handelt es sich um spezifische Zersetzungsstufen des elementaren Schwefels (Abbildung 144, rechts, S. 203), die im Bereich von 160–300 °C liegen. Der *Onset* der Zersetzungskurven liegt bei etwa 250 °C. Das DSC-Thermogramm weist sowohl die spezifischen Schmelzpeaks des  $S_{\alpha}$ - und  $S_{\beta}$ -Allotropes als auch ähnliche Schmelzenergien des reinen elementaren Schwefels auf (Abbildung 146, rechts, S. 203). Hinsichtlich der charakteristischen Übergänge des (nicht-)umgesetzten BDD sind aufgrund des minimalen Anteils keine oder zu schwache Signale vorhanden.

Die Begründung für die geringfügige bis nicht vorhandene Umsetzung der polaren Vernetzermomomere ist die hohe Polarität des Divinylmonomers, die eine Homogenisierung des Reaktionsgemisches verhindert. Zudem wird der Einbau des BDD bei steigendem Anteil am polaren BDD (15–35 %) geringer. Dies lässt sich durch den zunehmenden polaren Monomereanteil, der die Herabsetzung der Vernetzung durch Reduktion der Kontaktfläche zwischen den Vernetzermomomeren und Schwefel begünstigt, erklären. Während des Homogenisierungsvorgangs konnte die Phasenseparation der Schwefelschmelze und des jeweiligen Vernetzermomomers bereits visuell nachgewiesen werden und überdies eine zufriedenstellende Vermischung auch nicht durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit erzwungen werden.

#### 4.1.2 Parameter Vernetzermomomeranteil

Zusätzlich zum starken Einfluss der Vernetzermomomerauswahl im Schwefelcopolymer ist dessen eingesetzter Anteil ebenso ausschlaggebend auf die resultierenden Eigenschaften. In der Literatur wird meist ein Massenanteil von 10–50 % des Vernetzermomomers eingesetzt.<sup>[7][38][39][88][105]</sup> Der Vernetzermomomeranteil beeinflusst stark die Glasübergangstemperatur  $T_g$  (Abbildung 145 bis Abbildung 148, S. 203–204) und somit indirekt die Sprödigkeit bzw. Plastizität/Elastizität sowie eine Reihe weiterer physikalischer, optischer, mechanischer und elektrischer Eigenschaften. Daher können die Eigenschaften der resultierenden Copolymere mit dem jeweiligen Monomer gesteuert werden. Einige Zusammenhänge der Eigenschaften mit dem Vernetzermomomeranteil werden mit den eingesetzten Vernet-



zemonomeren beschrieben und auf Basis einer Literaturrecherche gestützt, wobei es sich um einen geringen Maßstab von etwa 5–10 g der Copolymerisation handelt.

Die Löslichkeit von Schwefelcopolymeren in organischen Lösungsmitteln nimmt mit steigendem Vernetzermomenteil zu. Bei einem geringen Anteil (< 20 %) des organischen Comonomers DVB neigen sich die resultierenden Copolymere hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften wie Löslichkeit und Kristallinität, wie elementarer Schwefel zu verhalten. Bei hohen DVB-Anteilen (> 40 %) neigt sich das Material hingegen dazu wie ein organisches Polymer zu verhalten, das sich in üblichen, nicht polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Toluol löst.<sup>[86]</sup> Je nach Monomerauswahl variiert der Wendepunkt der Übergangseigenschaft von Schwefel zum organischem Polymer. Bei Verwendung von STY als Vernetzermomenteil werden bei geringen Anteilen (10-20 %) gelbe viskose Fluide und bei hohen Anteilen (30-50 %) orange bis bräunlich transluzent glasartige Materialien erhalten. Der Einsatz von relativ hohen Schwefelanteilen unterdrückt bei den pS-STY die Homopolymerisation von Styrol.<sup>[93]</sup> pS-DCP hingegen liefert bei geringen Anteilen von DCP (10-15 %) beige-braune weiche plastische Materialien und hohen Anteilen (20-35 %) schwarz spröde glasartige Materialien.<sup>[42],[94]</sup> Bei dem Vernetzermomenteil DIB resultiert bei geringen Anteilen (1-10 %) ein gelborangefarbenes opakes plastisches Material und bei hohen Anteilen (15-50 %) ein rotes transluzentes glasartiges Material.<sup>[7]</sup>

Der steigende  $T_g$  mit der Erhöhung des Vernetzermomenteils wird u.a. durch die verstärkte Hyperverzweigung der Struktur verursacht, die eine Kettenbewegung stark einschränkt.<sup>[7]</sup> Trotz alledem besitzen alle Schwefelcopolymere unabhängig vom Vernetzermomenteil oberhalb von etwa 130 °C einen zusätzlichen Erweichungspunkt, der durch die dynamisch-kovalenten S–S-Bindungen der Schwefelketten eine Verarbeitung mehr oder weniger zulässt. Diese Eigenschaft ist auf die geringe Dissoziationsenergie der S–S-Bindung zurückzuführen, indem eine Änderung der Mikrostruktur des Schwefelcopolymeren durch Spaltung und Neuordnung der Polysulfideinheiten erfolgt. Der reversible Bindungsbruch konnte durch Detektion von Polysulfidradikalen mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) bestätigt werden.<sup>[44],[106]</sup>

Ebenso ist zu beobachten, dass ein steigender Vernetzermomenteil mit einer Abnahme der Opazität bzw. eine Zunahme der Transluzenz einhergeht, was für die optischen Eigenschaften einen interessanten Aspekt bietet. Die Transluzenz wird durch die amorphe Struktur der Schwefelcopolymeren hervorgerufen und kann bei Anwesenheit von elementarem Schwefelrückständen oder nachträglich depolymerisiertem  $\alpha$ -Schwefel zu einer zunehmenden Opazität, aufgrund der Erhöhung des kristallinen Anteils, führen.

In Abbildung 28 ist die visuelle Verschiebung der Emission in die höhere Wellenlänge mit steigendem Vernetzermomenteil abgebildet. Zudem nimmt die Farbintensität mit steigendem Vernetzermomenteil ebenfalls zu. Die gelbe Farbe ist durch den Rohstoff Schwefel bedingt und weicht mit zunehmendem Anteil an Vernetzermomenteil kontinuierlich

von dieser Farbe ab. Weiter nimmt dieser die typische Farbgebung des jeweiligen Vernetzermomomers im Copolymer an.

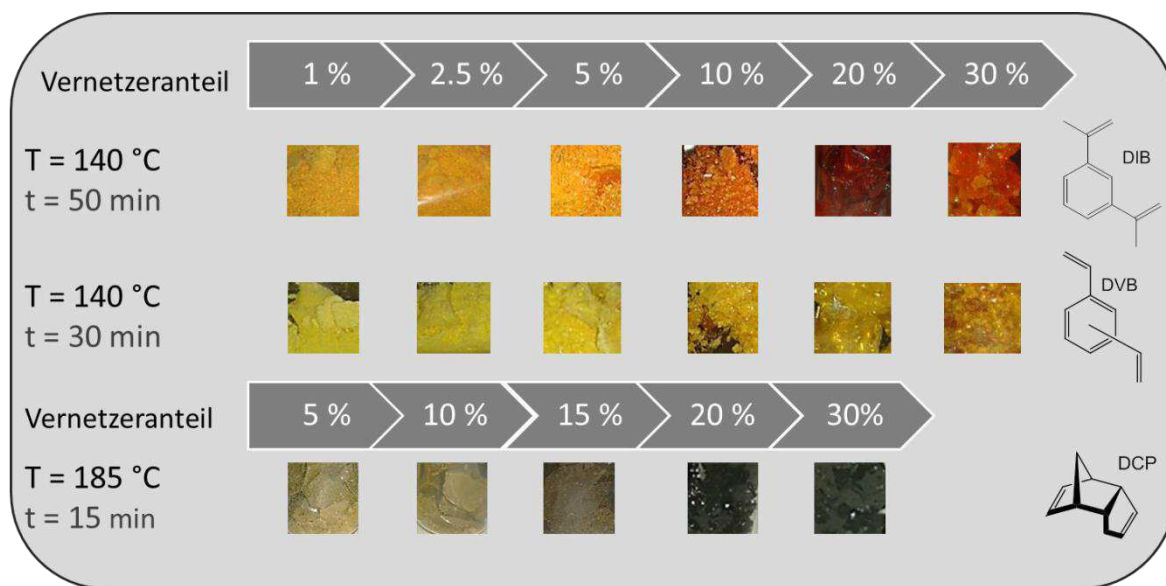


Abbildung 28: Visuelle Eigenschaften der pS-DIB, -DVB und -DCP in Abhängigkeit des Vernetzermomomeranteils.

#### 4.1.3 Parameter Reaktionstemperatur

Die Wahl der Reaktionstemperatur zur Copolymerisation des Schwefels mit Vernetzer ist auf einen bestimmten Temperaturbereich limitiert. Die minimale Reaktionstemperatur beschränkt sich auf die notwendige Energie, um eine Schwefelschmelze zu initiieren. Diese Temperatur liegt bei etwa  $140\text{ °C}$  und kann bei der Substanzpolymerisation durch eine ausreichend hohen zeitlichen Temperierung mithilfe des Geleffekts die FLOOR-Temperatur erreichen. Ab dieser Temperatur wird die ROP des Schwefels ( $159\text{ °C}$ ) initiiert und es resultiert ein Umsatz der Monomere. Die maximale Reaktionstemperatur wird über die *Ceiling*-Temperatur bei  $200\text{ °C}$  festgelegt, da oberhalb dieser Temperatur eine Kettenlängenreduktion mit einhergehenden Zunahme der Polymerspezies (Viskositätsabnahme) auftritt.<sup>[25]</sup> Aufgrund dieser Erkenntnis wird für die Maßstabsvergrößerung eine Reaktionstemperatur von  $160\text{ °C}$  festgelegt. Zu einem entspricht dies der FLOOR-Temperatur, die zur Initiierung der homolytischen  $S_8$ -ROP nötig ist, zum anderen bietet sie einen Pufferbereich zur *Ceiling*-Temperatur ( $200\text{ °C}$ ), bei der die Temperaturzunahme des Geleffekts berücksichtigt wird. Im Anhang sind in Abbildung 141 bis Abbildung 143 (links, S. 202–202) die TGA-Ergebnisse und in Abbildung 145 bis Abbildung 148 (S. 203–204) die DSC-Ergebnisse in Abhängigkeit der Temperaturvariation im festgelegten Bereich abgebildet, die sich nur geringfügig bei identischen Parametern unterscheiden.

Der Geleffekt (TROMMSDORFF-Effekt) wurde bei pS-DVB am stärksten beobachtet. In Abbildung 29 wird gezeigt, dass mit zunehmendem Anteil des Vernetzermomomers einen Anstieg der exothermen Reaktion zur Folge hat, wobei eine höhere Wärmeenergie frei wird. Die Abnahme der Formstabilität bzw. Verringerung der Viskosität der Produkte bei einem

DVB-Anteil von meist 30–35 % ist mit der Überschreitung der *Ceiling*-Temperatur (rote Linie) zu erklären, die eine Kettenlängenreduktion hervorruft.

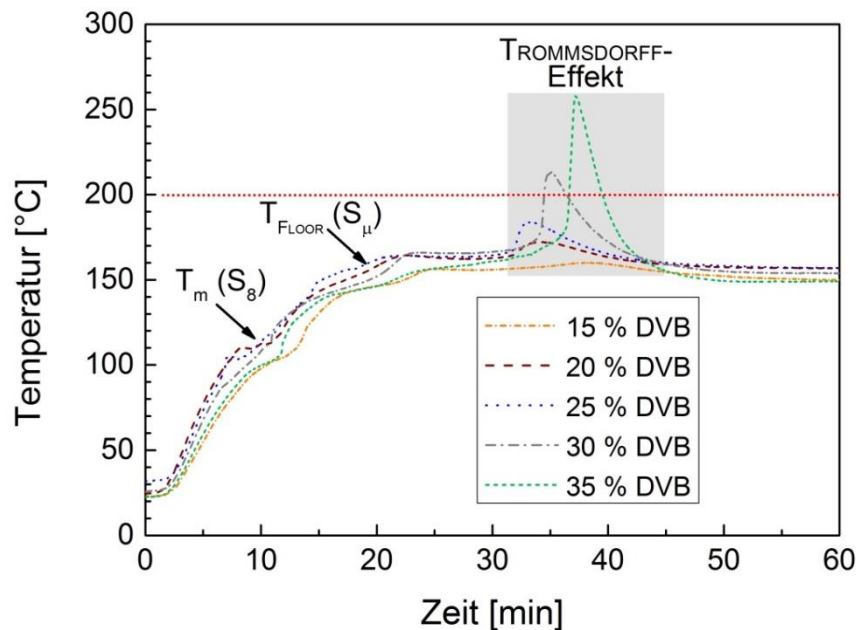


Abbildung 29: Temperaturverlauf der pS-DVB in Bezug auf die Darstellung des Geleffekts mit variierendem DVB-Anteil (gemäß Kapitel 3.11, S. 32).

Die beiden Temperatureinbrüche bzw. -fluktuationen beim Anstieg der Sättigungskurve der aufgetragenen Temperaturkurve gegen die Reaktionszeit wird dem Schmelzpunkt  $T_m$  (130 °C) und der FLOOR-Temperatur (159 °C) zugeschrieben, die durch eine Aufnahme der exothermen Energie eintreten und im Kurvenverlauf zu beobachten sind.

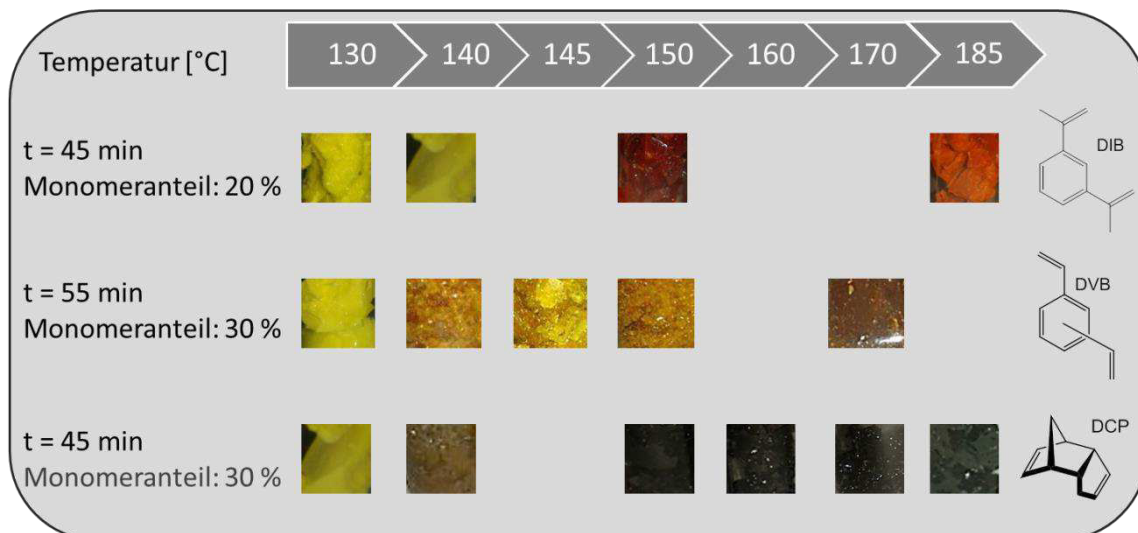


Abbildung 30: Visuelle Korrelation der pS-DIB, -DVB und -DCP in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

In Abbildung 30 wird ein visueller Eindruck der pS-DIB, -DVB und -DCP in Abhängigkeit der Temperaturerhöhung im Bereich von 140–185 °C gezeigt. Dabei handelt es sich um die 10 g-Ansätze der in Kapitel 3.6 und 3.7.1 (S. 20–22) beschriebenen Copolymerisationen. Wie zu erkennen ist, resultiert unabhängig vom Vernetzermomomer bei einer Reaktionstem-

peratur von 130 °C ein gelbes opakes hartes, sprödes Material, was auf einen geringen Umsatz hinweist. Das DSC-Thermogramm bestätigt dies, da die Anwesenheit der orthorhombischen und monoklinen Schwefelpeaks mit entsprechend starker Enthalpieänderung  $\Delta H$  (Integral) fast vollständig mit dem des elementaren Schwefels übereinstimmen.

Die Farbverschiebung im Schwefelcopolymer nähert sich mit steigendem Vernetzermomeranteil zunehmend der Farbe, die der charakteristischen Farbgebung des jeweiligen Vernetzers im Polymer entspricht (DIB: Rot, DVB: Bernsteinfarben, DCP: Schwarz, STY: Dunkel gelb, etc.). Ebenso ist die Beobachtung der Transluzenz mit steigendem Vernetzermomeranteil intensiver durch die stärker ausgeprägte Amorphie der Schwefelpolymerstruktur. Beim pS-DIB, das bei 185 °C synthetisiert wurde (Abbildung 30), entspricht nicht dieser Korrelation, da durch den Geleffekt das Polymer die *Ceiling*-Temperatur von 200 °C überschritten hat. Die Folge sind kürzere Schwefelketten, die nicht ausreichend durch den Vernetzer stabilisiert werden. Dies führt dazu, dass über eine begünstigte Depolymerisation eine erhöhte Menge an Schwefelkristallen vorliegt, die das Licht reflektieren und das Material opak erscheinen lassen. Im Anhang ist in den Abbildung 130 bis Abbildung 132 (S. 194–195) ein Überblick der visuellen Eigenschaften und Fotografie der Schwefelcopolymeren pS-DVB, pS-DIB und pS-DCP gezeigt.

#### 4.1.4 Parameter Reaktionszeit

Die Wahl der Reaktionszeit der Copolymerisation von Schwefel mit Vernetzermomeren richtet sich stark nach dem Maßstab des Reaktionsproduktes. Dies liegt maßgeblich an dem hohen abweichenden Oberflächen-Volumen-Verhältnisses und die Zunahme der Exothermie durch Erhöhung des Ansatzes. Des Weiteren spielt die Wahl des Vernetzermomers eine große Rolle hinsichtlich dessen spezifischen Kinetik. Somit hat die Kinetik des Vernetzungsvorgangs einen entsprechenden Einfluss auf den Ablauf und Umsatz der Polymerisation. Kleine Maßstäbe von 5–10 g sind in Abhängigkeit vom Vernetzermomeranteil in der Regel bereits zwischen 5 und 30 min umgesetzt. Als Nachweis gelten hier insbesondere die Detektion von Monomerrückständen mittels GC- und DSC-Ergebnisse (zeitliche Depolymerisation muss berücksichtigt werden). Der zeitliche Umsatz der Copolymeren liegt bei diesem Maßstab im Bereich der Literaturwerte. Das Vernetzermomer DVB besitzt im Vergleich zum herkömmlich verwendeten DIB eine schnellere Kinetik. Abhängig vom Vernetzermomeranteil wird ein vollständiger Umsatz des pS-DVB bereits zwischen 5–15 min erreicht.<sup>[86]</sup> Das Copolymer pS-DIB benötigt hierfür einen Zeitraum von 8–20 min.<sup>[7]</sup> Für einen vollständigen Umsatz der pS-STY wird laut ZHANG sogar eine Reaktionszeit von 4–8 h benötigt.<sup>[88]</sup> Der Mechanismus beinhaltet eine Gleichgewichtsreaktion der benzyliischen Proton-Abstraktion sowie Reversibilität von Thiolenreaktionen. Einerseits führt dies zu höheren Verzweigungsstellen, um ein verzweigtes Fragment zu generieren, und andererseits zu einer langwierigen Reaktionszeit der pS-STY.<sup>[88]</sup> Die pS-STY in der vorliegenden

Arbeit weisen bei  $> 30$  min ausschließlich einen vollständigen Umsatz hinsichtlich des STY auf. Bei den geringfügig verzweigten Copolymeren resultiert durch das stark ausgeprägte De-/Polymerisations-Gleichgewicht eine kontinuierliche Bildung von  $S_8$ . Sogar nach einer Extraktion des elementaren  $S_8$  generiert das verbleibende Copolymer durch dieses Gleichgewicht neuen elementaren  $S_8$ . Ein nahezu vollständiger Umsatz des Vernetzermomeres DCP eines geringen Maßstabs ist laut PARKER nach einer Reaktionszeit von 1–2 h zu beobachten.<sup>[94]</sup> Hierbei werden fünf mögliche Synthesewege der Copolymerisation von  $S_8$  und DCP angegeben. Die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit lassen jedoch auf den Syntheseweg über die thermische Spaltung zum Cyclopentadien (Cp) hin, da der Kontrollversuch mit Cp zu identischen Eigenschaften führt. Die Reaktion ist im 10 g Ansatz aufgrund der hohen Reaktivität des DCP (Cp) innerhalb von 10 min mit vollständigem Umsatz bei DCP-Anteilen oberhalb von 15 % abgeschlossen. Beide Edukte sind weder in der GC- noch in den DSC-Ergebnissen präsent (Abbildung 130–Abbildung 131, S.194).

Lange Reaktionszeiten ( $>> 10$  h, z.B. 21 h beim Maßstab von 1 kg, pS-DIB) bei hohen Reaktionstemperaturen ( $> 160$  °C) begünstigen den Depolymerisationsvorgang bei der Substanzpolymerisation.<sup>[39]</sup> Grund für diesen Vorgang ist das dynamische Gleichgewicht des Bindungsbruchs und Neuknüpfung der S–S-Bindungen in den Schwefelketten des Copolymeren, wobei die gespaltenen Schwefelfragmente vermehrt zum Cyclooctaschwefel depolymerisieren, bevor sie erneut in das Copolymer eingebaut werden können. Somit verschiebt sich durch die zeitintensive thermische Behandlung das Gleichgewicht der Spaltung-Neuknüpfung zur Seite der Spaltung und begünstigt dadurch die Depolymerisation des Schwefels zu spröden  $S_8$ -Kristallen.

Mit Erhöhung der Reaktionszeit der Copolymerisation ist eine Intensivierung der Farbtiefe zu beobachten. Diese Beobachtung kann durch die Verunreinigung im Polymerisat erklärt werden, die durch die organische Nebenproduktbildung über die zeitliche Temperierung erfolgt und dadurch das Produkt dunkler erscheint.<sup>[76]</sup> Durch Verringerung der Reaktionstemperatur, kann diese Nebenproduktbildung reduziert werden und somit der intensiven Farbgebung entgegengewirkt werden. Soweit die Reaktionstemperatur und -zeit im festgelegten Rahmen liegt ( $T_R = 140$ – $200$  °C,  $t_R = 10$ – $90$  min), hat eine leicht abweichende Farbgebung zweier unterschiedlicher Batch-Versuche nahezu keinen Unterschied hinsichtlich der Materialeigenschaften.

Bei der Maßstabsvergrößerung handelt es sich um eine Copolymerisation eines 200 g-Maßstabs, die zwecks Prüfkörperherstellung anschließend für die erforderliche mechanische und elektrische Analytik thermisch zu Folien mittels Heizpresse verarbeitet werden. Bei dieser Ansatzgröße wird eine Reaktionszeit von 90 min festgelegt. Für den Fall eines nicht vollständigen Umsatzes der Monomere, in Abhängigkeit des Vernetzermomeres, wurde bei diesem Scale Up die nachträgliche Wärmebehandlung mittels Heizpresse mitberücksichtigt. Angesichts einer Nachvernetzung zur Umsatzsteigerung der Doppelbindungen des Vernet-

zermomomers wird bereits in der Literatur nach der Copolymerisation in einem zweiten Schritt das Material temperiert. Im Idealfall in der benötigten Prüfkörperform (z.B. Silikonform).<sup>[76],[92]</sup>

#### 4.1.5 Parameter Rührvorgang

Beim Beginn der Schwefelschmelze im Bereich des  $T_m$  treten zwei Phasen in Anwesenheit der organischen Vernetzermomere auf, die zur vollständigen Homogenisierung eine geeignete Rührgeometrie bedürfen.<sup>[7]</sup> Im 5–10 g-Maßstab wurde zunächst die Versuchsdurchführung der inversen Vulkanisation gemäß PYUN<sup>[7]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde ein kleiner zylindrischer Magnetrührstab in Glas-Vials verwendet, der den Durchmesser des Bodens entspricht (Kapitel 3.6), um einen effizienten Rührvorgang sicherzustellen. Der Rührstab hat sich gut bewährt und eine angemessene Homogenisierung hervorgerufen und durch seine hydrophobe PTFE-Oberfläche eine hervorragende Abtrennung des Copolymers gewährleistet. Das zylindrische Reaktionsgefäß (Glas-Vial oder PTFE-Inlay des 15 mL-Druckreaktors) hat eine hohes Höhe/Durchmesser-Verhältnis von 5:2, weshalb eine Rührgeschwindigkeit von mindestens  $850 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  gewählt werden musste, um eine ausreichende Homogenisierung der Edukte zu gewährleisten.

Bei der Polymerisation im 200 g-Maßstab wurde die Idee des Einsatzes eines KPG-Rührers verworfen, da nach der Vitrifizierung des Copolymerisats durch eine weitere Vermischung eine mechanischen Zerstörung eintritt. Hierbei wird der Wärme- und Stofftransfer durch das Material gestört. Es wurde sich erneut für einen PTFE-Rührstab entschieden, da dieser zu einer ausreichenden Homogenisierung durch das geringe Höhe/Durchmesser-Verhältnis des Reaktorraumes von max 1:1 führt. Zudem kann es vom Material problemlos abgetrennt werden. Nach der Vitrifizierung des Copolymerisats bleibt das Material in einem Einzelteil und hat somit die höchste Kontaktfläche untereinander, wodurch über den Wärmetransfers ein weiterer Umsatz der Monomere vonstattengeht. Angesichts der Zunahme des Reaktionsvolumens um den Faktor 20–40, die über die Maßstabsvergrößerung resultiert, benötigt der Rührstab einen höheren Energieeintrag um eine gleichbleibende Homogenisierung zu erreichen. Hierfür wurde zunächst das Reaktionsgefäß in einem vorteilhafteren Höhe/Durchmesser-Verhältnis gewählt (von 5:2 auf 1:1), damit der Rührstab einen geringeren Energieeintrag in das System benötigt, um das komplette Volumen zu homogenisieren. Weiterhin wurden drei Parameter hinsichtlich der Rührstabsmodifizierung untersucht: Größe, Magnetstärke und Rührgeometrie des Rührstabs. Hierzu wurden vier unterschiedliche Rührstabgeometrien (Abbildung 31), die eine für das Reaktionsgefäß angepasste Größe besaßen, in der Schwefelschmelze mit 15 % Vernetzermomere mit variierender Rührdrehzahl getestet (Tabelle 41). Es wurde sich für den Rührstab in der Geometrieform Komet<sup>TM</sup> entschieden, da dieser einerseits mit einem starken Neodym-Magneten ausgestattet ist und

andererseits bereits bei  $350 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  für eine effektive Homogenisierung beider Phasen gewährleistet.

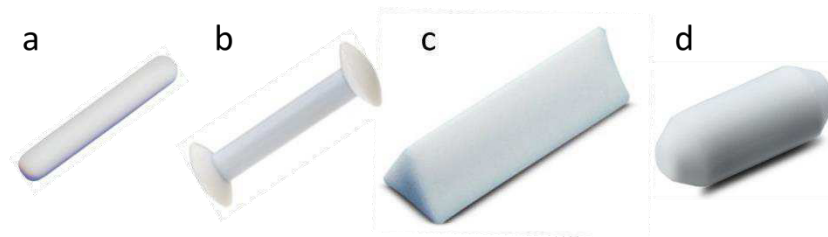


Abbildung 31: Rührstabvariation. a: zylindrisch, b: dreieckig, c: hantelförmig, d: *Komete*<sup>TM</sup>.

## 4.2 Substanzpolymerisation von Schwefelcopolymeren im 200 g-Maßstab

Die Bachelorarbeit von A. FORTUNATO<sup>[107]</sup> und R. ÖZKAYAALP<sup>[108]</sup> hat zu den Ergebnissen zur Synthese und Analytik sowie der Verarbeitung einen essenziellen Beitrag geleistet. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden größtenteils am 25 Februar 2017 unter dem Titel „Mechanical and Electrical Properties of Sulfur-Containing Polymeric Materials Prepared *via* Inverse Vulcanization“ in der wissenschaftlichen Fachzeitschrift MDPI-*Polymers* veröffentlicht.<sup>[109]</sup>

### 4.2.1 Visuelle Eigenschaften und Strukturbeschaffenheit

Bei der Maßstabsvergrößerung zu 200 g im dazu angefertigten Druckreaktor (Kapitel 3.2, S. 15) wurde der inverse Vulkanisationsprozess nach PYUN<sup>[7]</sup> mittels Substanzpolymerisation durchgeführt (gemäß Kapitel 3.8, S. 25). Es erfolgt die Variation der Vernetzermomere Styrol (STY), 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB) und Divinylbenzol (DVB) sowie die der Massenanteile der jeweiligen Vernetzermomere (10–35 %). Andere Parameter wurden fest definiert.

Bei der Copolymerisation des elementaren Schwefels mit DVB werden je nach eingesetzten Schwefel-DVB-Massenverhältnis eine Farbigkeit von Gelb bis Dunkel-braun und eine Konsistenz von festen Gummimassen bis hochviskose Massen erhalten. Mit steigendem Massenanteil des DVB werden die Copolymere von Gelb über orange/bernsteinfarbig zu dunkelbraun. Mit zunehmender Farbtiefe kann auf einen steigenden Vernetzermomereanteil geschlossen werden. In Abbildung 32 sind beispielhaft Vernetzermomereanteile zwischen 10–35 % der Poly(S-*r*-DVB)-Copolymere (pS-DVB) jeweils einer Probe dargestellt. Das dritte farblich abweichende pS-DVB mit einem DVB-Massenanteil von 15 % wurde unter anderen Bedingungen synthetisiert (t = 6 h, T = 140 °C, Reaktionsbehälter: Becherglas) und aufgrund abweichender Eigenschaften dargestellt.

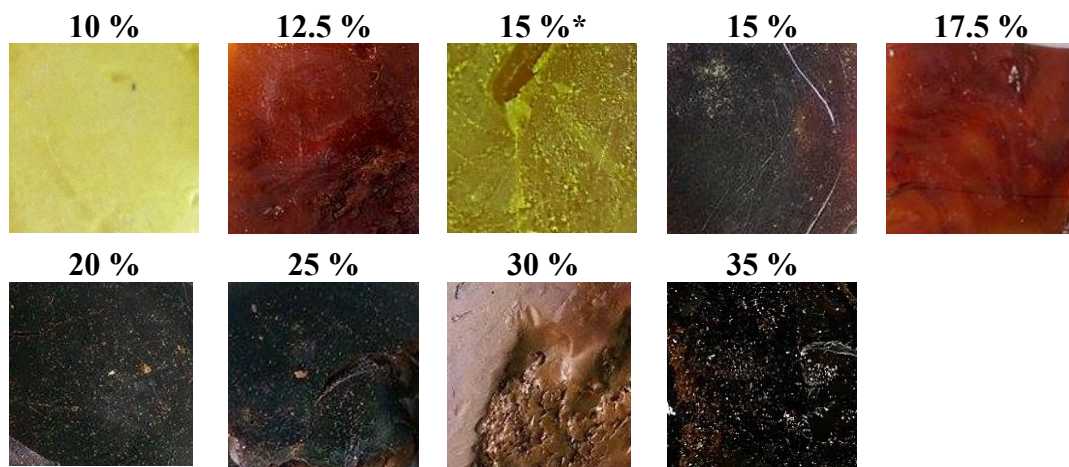


Abbildung 32: Fotografische Abbildung der pS-DVB der Maßstabsvergrößerung. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil des Vernetzermomers. (\*Probe wurde 6 h bei 140 °C in einem Becherglas synthetisiert)



Ab einem Massenanteil von  $\geq 30\%$  des DVB findet eine vom Trend abweichende Änderung der Konsistenz der Poly(S-*r*-DVB)-Copolymere (pS-DVB) statt, bei denen es zu einer Viskositätsabnahme kommt und klebrige Massen entstehen. Diese Beobachtung wird durch den Geleffekt<sup>[39]</sup> hervorgerufen, bei dem eine Überschreitung der *Ceiling*-Temperatur (200 °C) eintritt. Hierbei resultiert eine Reduktion der Kettenlänge, was eine Abnahme der Viskosität zur Folge hat.<sup>[25]</sup> Zudem nimmt die Sprödigkeit mit steigendem Massenanteil des DVB in den Copolymeren ab, was besonders im geringeren DVB-Anteil (10–20 %) zu beobachten ist, da der hohe Schwefelanteil mit seinen Eigenschaften überwiegt (siehe Kapitel 4.1.2, S. 42).

Bei der Copolymerisation des elementaren Schwefels mit DIB werden unabhängig vom eingesetzten Schwefel/DIB-Massenverhältnis eine rötliche Farbe sowie eine plastische, kneteartige Konsistenz erhalten. Mit steigendem Massenanteil des DIB resultiert eine Zunahme der Farbintensität pS-DIB. (hell-rot bis dunkel-rot) sowie eine Zunahme der Plastizität. Zudem nimmt die Sprödigkeit mit steigendem Massenanteil des DIB in den Copolymeren ab, was besonders beim geringeren DIB-Anteil ( $\leq 10\%$ ) zu beobachten ist. In Abbildung 33 sind beispielhaft von allen Vernetzermomenteilen (10–35 %) jeweils eine Probe der pS-DIB dargestellt. Die pS-DIB sind ab einer Temperatur von ca. 130 °C verformbar.

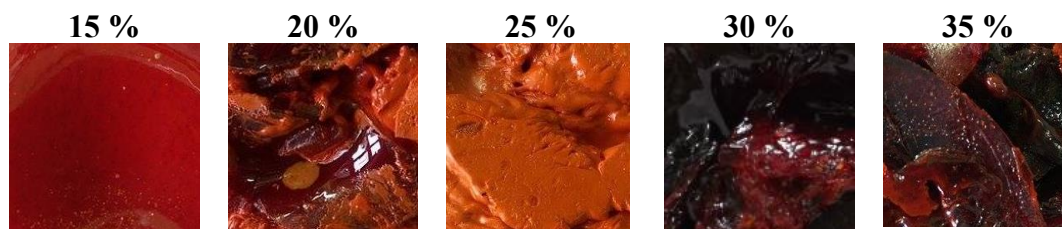


Abbildung 33: Fotografische Abbildung der pS-DIB der Maßstabsvergrößerung. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil des Vernetzermoments.

Abgesehen von der variierenden Farbintensität sind die Schwefelcopolymere pS-DVB, pS-DIB und pS-STY transluzent. Wenn räumlich getrennte Fragmente in den Proben eine gelbe Farbe sowie eine kristalline, spröde Konsistenz aufweisen, deutet dies auf nicht umgesetzten elementaren Schwefel hin. Der Farbintensität und der Verringerung der Sprödigkeit bzw. Kristallinität liegt dem erhöhten Vernetzungsgrad zugrunde. Bei einem hohen Vernetzermomenteil sinkt diesbezüglich der Schwefelanteil durch die zunehmende Vernetzung im Copolymer.

Bei der Copolymerisation des elementaren Schwefels mit STY werden je nach eingesetztem Schwefel/STY-Massenverhältnis eine gelbliche bis bräunliche Farbe sowie eine plastische, kneteartige Konsistenz erhalten. In Abbildung 34 sind von allen Vernetzermomenteilen (15–35 %) jeweils ein Beispiel der pS-STY dargestellt. Die pS-STY sind analog zu pS-DIB alle ab einer Temperatur von ca. 130 °C thermisch verformbar. Mit steigendem Massenanteil des STY resultiert eine Zunahme der Farbintensität/-tiefe und der Plastizität sowie eine Abnahme der Sprödigkeit in den Copolymeren. Nichtsdestotrotz sind alle Produkte unabhängig

vom Vernetzermomenteranteil im Vergleich zu anderen Vernetzermomeren sehr weich und plastisch.



Abbildung 34: Fotografische Abbildung der pS-STY der Maßstabsvergrößerung. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil des Vernetzermomomers.

Bei der Polymerisation des elementaren Schwefels von 80 % mit zwei unterschiedlichen Vernetzermomeren mit einem Gesamtanteil von 20 % werden je nach eingesetztem DVB/Vernetzer 2-Massenverhältnis (5:15, 10:10 und 15:5) eine Dunkel-braune Farbe sowie eine gummiartige Konsistenz von Terpolymeren erhalten. In Abbildung 35 sind die Terpolymere dargestellt.



Abbildung 35: Fotografische Abbildung der Poly(S-*r*-DVB-*r*-DIB)-Copolymere und Poly(S-*r*-DVB-*r*-STY)-Copolymere der Maßstabsvergrößerung. Der Massenanteil des Vernetzermomomers beträgt konstant 20 %.

Die Konsistenz beruht auf der konstanten Verwendung des Vernetzermomomers DVB. Als weiteres Vernetzermomomer wurde DIB oder STY verwendet, welche dem Copolymer zusätzlich eine weichere Konsistenz bzw. höhere Plastizität verleihen. Mit steigendem Massenanteil des STY und/oder DIB resultiert eine Zunahme der Plastizität sowie eine Zunahme der Farbtintensität der Poly(S-*r*-DVB-*r*-STY)-Copolymere (pS-DVB-STY). Sämtliche Terpolymere sind allesamt transluzent. Zudem nimmt die Sprödigkeit mit steigendem DIB- und/oder STY-Anteil des Copolymers ab. Bei einem abnehmendem DIB- und/oder STY-Anteil sinkt der Schwefelanteil durch den zunehmenden Vernetzungsgrad im Terpolymer. Die Poly(S-*r*-DVB-*r*-DiB)-Copolymere (pS-DVB-DIB) ähneln hinsichtlich der Eigenschaften dem der pS-DVB mit einem Massenanteil von 20 % DVB.

Unabhängig vom Vernetzermomenteranteil sind alle synthetisierten Schwefelcopolymere amorpher Natur. Nur eine geringe Menge der Polymere zeigten im Pulverdiffraktogramm Reflexe. Die dargelegten Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen entsprechen den charakteristischen Diffraktogramm des elementaren Schwefels in geringerer Intensität. Diese wurden folglich von nicht umgesetzten oder depolymerisierten Schwefel hervorgerufen, da die darge-

stellten Reflexe mit denen des elementaren Schwefels vollständig übereinstimmen (siehe Abbildung 108, S. 137).

Die REM-Aufnahmen zeigen z.T. den nicht umgesetzten Schwefel auf der Oberfläche der Schwefelcopolymeren. Die Kristallstrukturen sind beispielhaft in Abbildung 36 (**e**: pS-DVB<sub>15</sub>, **h**: pS-DIB<sub>15</sub>) visualisiert. In Abbildung 107 (S. 136) sind Nahaufnahmen der Schwefelkristalle abgebildet. Die Schwefelcopolymeren besitzen eine ebene Oberfläche, teilweise mit unregelmäßig verteilten runden bis stabförmigen Mulden (Abbildung 36: **d**, **g**). Die Mulden sind vermutlich die Rückstände von Schwefelkristallen und -agglomeraten besetzten Lücken (Abbildung 36: **e**, **h**). Nach der Behandlung der Schwefelcopolymeren mit der Heizpresse wird der elementare Schwefel fast vollständig entfernt und es verbleiben lange Risse durch die Sublimation des Schwefels und des starken hohen Druckeinflusses (Abbildung 36: **f**, **i**).

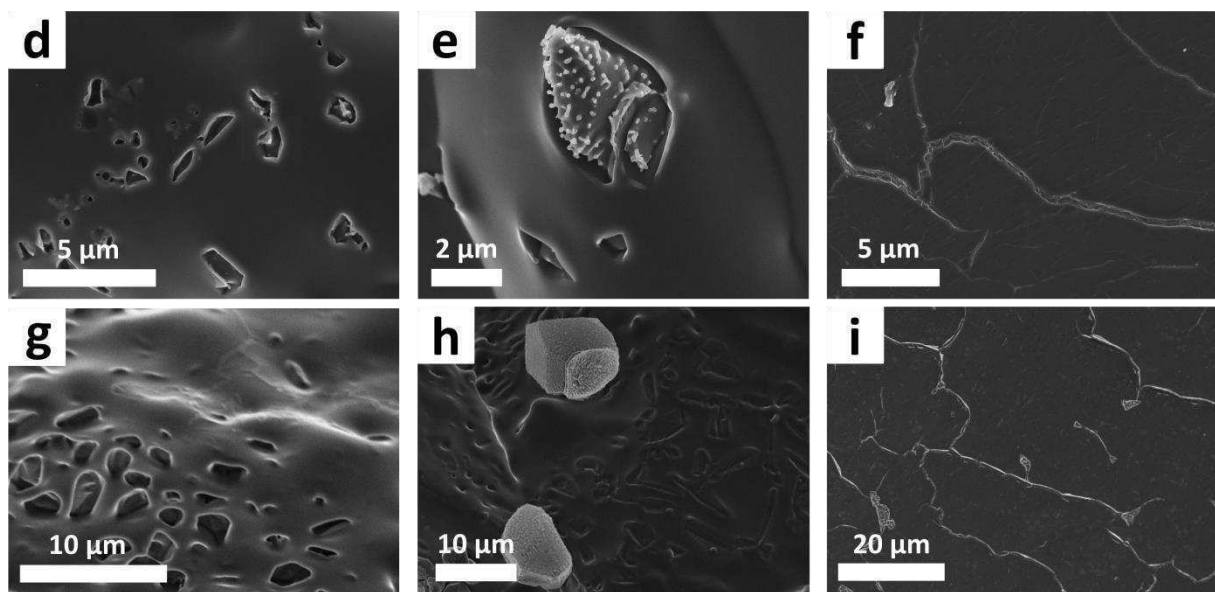


Abbildung 36: REM-Aufnahme von Schwefelcopolymerem mit teilweise porenartigen Mulden (**d**, **g**), mit Rückständen von S<sub>8</sub>-Kristallen (**e**, **h**) und heizgepresste Polymerfolien mit Rissen (**f**, **i**). Oberhalb: pS-DVB, unterhalb: pS-DIB mit 15 % Vernetzermomonomer.

Bei den durch die Heizpresse behandelten Schwefelcopolymeren wurde die Transluzenz durch die Verarbeitung zu Folien erhöht aufgrund der Verringerung der Wandstärke und Reduktion der Schwefelrückstände mittels Verdampfung oder Nachvernetzung. Die REM-Aufnahmen der Proben bestätigen die These. In der Struktur sind deutliche Mikrorisse zu erkennen, wo sich vor dem Heizpressen vermutlich noch Agglomerate von Schwefelkristallen (REM: noppenartigen Kügelchen) befunden haben. In Abbildung 37 sind die mittels Heizpresse (Kombination von Druck und hoher Temperatur) hergestellten Polymerfolien von pS-DVB und in Abbildung 38 die der pS-DIB dargestellt.

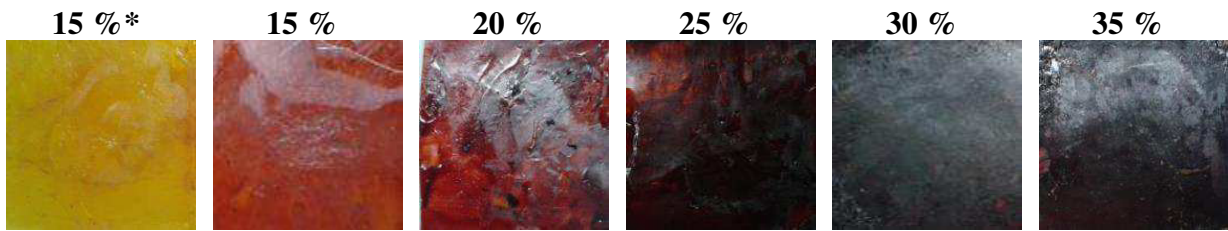


Abbildung 37: Fotografische Abbildung der Polymerfilme der Poly(S-r-DVB)-Copolymere. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil des Vernetzermomomers. (\*Probe wurde 6 h bei 140 °C in einem Becherglas synthetisiert)

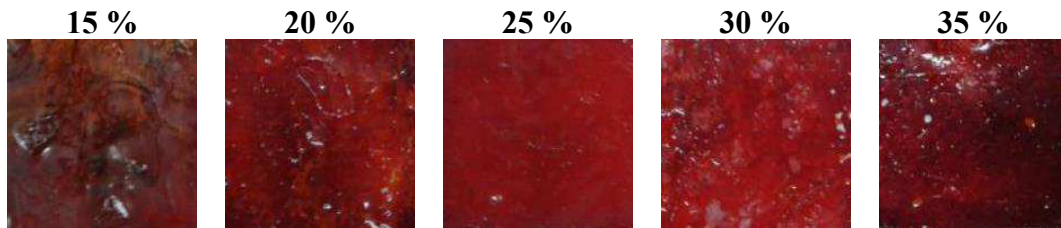


Abbildung 38: Fotografische Abbildung der Polymerfilme der Poly(S-r-DIB)-Copolymere. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil des Vernetzermomomers.

Die Verarbeitung zu Polymerfolien ist nicht nur für die weitere Analytik vorteilhaft, sondern auch aufgrund der Optimierung der Materialeigenschaften. Sie weisen eine homogenere und transluzentere Oberfläche auf und enthalten geringere Rückstände an elementarem Schwefel. Zudem besitzen diese geringere strukturelle Artefakte, was zur Formstabilität gegenüber mechanischer Einwirkungen von außen beiträgt.

Die Kontaktwinkel sämtlicher Folien Schwefelcopolymer betragen  $100 \pm 7^\circ$ , ungeachtet von der Auswahl oder Anteils der Vernetzermomomers. Folglich sind die Oberflächen aller Schwefelpolymere hydrophob. Im Anhang sind in Abbildung 136 (S. 194) die Wassertropfen auf Schwefelcopolymerfolien für die Messung der Kontaktwinkel dargestellt.

Die Vernetzermomomers sind über die GC-Ergebnisse nicht nachzuweisen und somit vollständig im Copolymer eingebaut. Infolgedessen beträgt der Umsatz des Vernetzermomomers nahezu 100 %. Demzufolge betrifft dies mindestens eine Vinylgruppe der Vernetzermomomers, aber nicht zwingend beide Vinylgruppen eines Vernetzermomomers. Der elementare Schwefelrückstand kann hingegen aus dem Copolymer extrahiert. Ungeachtet dessen findet weiterhin eine zeitabhängige Depolymerisation im Copolymer statt. Dies hat eine steigende Sprödigkeit zur Folge und beeinflusst die mechanischen Eigenschaften negativ. Dieser Vorgang kann auf Dauer bei den Polymeren beobachtet und als Alterung bezeichnet werden. Durchschnittlich kann das Schwefelmaterial nach etwa sechs Monaten keiner mechanischen Einwirkung standhalten ohne zu brechen. Diese Begebenheit kann durch die sichtbare Opazität und Sprödigkeit des Materials visuell verifiziert werden, welches mit agglomerierten Schwefelkristallen versehen ist.



### 4.2.2 Zusammensetzung und Umsatz der Comonomere

Zur Untersuchung des Einbaus der Monomere wurde die elementare Zusammensetzung der synthetisierten Schwefelcopolymeren mittels Elementaranalyse bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt. Die gemessene Elementarzusammensetzung der pS-DVB (Abbildung 39, links), pS-DIB (Abbildung 39, rechts) und pS-STY (Abbildung 40, links) entsprechen bei Massenanteilen oberhalb von 15 % des Vernetzermomomers nahezu vollständig den erwartenden Ergebnissen. Demzufolge ist der Einbau der Vernetzermomere in den Schwefelketten hinsichtlich der Anwesenheit des vollständig eingesetzten Eduktes in diesem Bereich erfolgreich verlaufen. Liegt der Massenanteil des Vernetzermomomers unterhalb von 15 %, ist ein fehlender Anteil des Vernetzermomomers zu verzeichnen. Das Fehlen des Vernetzermomomers wird sowohl der Verflüchtigung beim Öffnen des heißen Druckreaktors zugeschrieben als auch des Verbleibens als flüssiger Rückstand im Reaktionsbehälter bei der Überführung zur Aufarbeitung der Pulverisierung. Der flüssige Rückstand kann visuell und anhand des Geruchs bereits identifiziert werden.

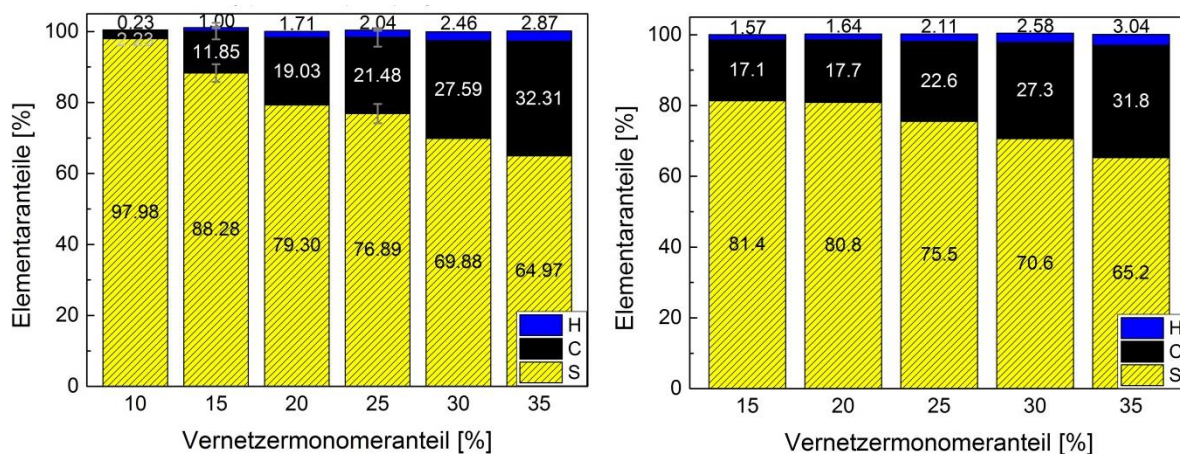


Abbildung 39: Elementarzusammensetzung der synthetisierten Schwefelcopolymeren (links: pS-DVB, rechts: pS-DIB). Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Die Ergebnisse der Elementarzusammensetzung der Terpolymere Poly(S-*r*-DVB-*r*-STY)- (pS-DVB-STY) und Poly(S-*r*-DVB-*r*-DIB)-Copolymeren (pS-DVB-DIB) sind in Abbildung 40 dargestellt. Die gemessene Elementarzusammensetzung der Terpolymere entspricht nahezu vollständig den erwartenden Ergebnissen. Der Einbau der Vernetzermomere in den Schwefelketten ist vollständig und entspricht 20 %. Ausgenommen das pS-DVB-STY mit einem Monomerverhältnis von DVB/STY 15:5 fehlen 5 % des Massenanteils der Vernetzermomere. Dieses abweichende Ergebnis ist jedoch auf die starke Inhomogenität des Materials zurückzuführen und simultan sind gelbe Regionen vertreten, die auf nicht umgesetzten Schwefel hindeuten.

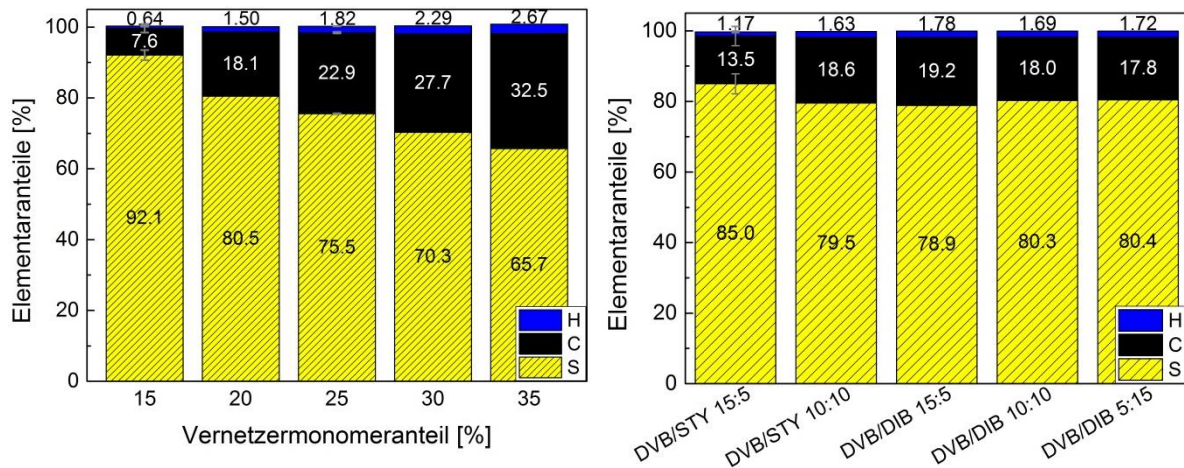


Abbildung 40: Elementarzusammensetzung des Copolymers pS-STY (links) und der Terpolymere pS-DVB-STY und pS-DVB-DIB. Der Gesamtanteil der Vernetzermomere in Terpolymeren beträgt 20 %. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

### 4.2.3 Oberflächeneigenschaften

Die Oberflächeneigenschaften des elementaren Schwefels weisen im Vergleich zu denen der Schwefelcopolymeren signifikante Unterschiede auf. Laut Literatur besitzt fester elementarer Schwefel einen Kontaktwinkel von  $81\text{--}90^\circ$ <sup>[110]–[112]</sup> und viskoser Schwefel bei  $120\text{ °C}$  eine Oberflächenenergie von  $26\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .<sup>[113]</sup> Für eine Bestimmung der Oberflächeneigenschaften des pulverförmigen elementaren Schwefels wurde dieser jeweils bei  $140\text{ °C}$  und  $180\text{ °C}$  zu Folien gepresst (gemäß Kapitel 3.13, S. 35). Die Messergebnisse der Kontaktwinkel mit Wasser ( $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 118^\circ$ ) und Formamid ( $\Theta_{\text{CH}_3\text{NO}} = 95^\circ/97^\circ$ ) sind bei beiden Schwefelfolien gleich, wobei die aus der Kontaktwinkel resultierende Oberflächenenergie eine Differenz von  $22\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  aufweist. Demzufolge beträgt Oberflächenenergie bei  $\text{S}_{140}$   $52\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und bei  $\text{S}_{180}$   $74\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Grund ist die erheblich unterschiedliche Kontaktwinkel bei Verwendung von Diiodmethan ( $\Theta_{\text{CH}_2\text{I}_2} = 41^\circ / 7^\circ$ ). Da die Oberflächenbeschaffenheit beider Schwefelfolien sich leicht in der Struktur unterscheiden und das verwendete Lösungsmittel Diiodmethan nach kürzester Zeit vom Material absorbiert wird, ergeben sich signifikante Unterschiede bei der Bestimmung der freien Oberflächenenergie über die YOUNG'sche Gleichung (Gleichung (1), S. 175). Die Strukturbildung der Oberfläche ist von der thermischen Behandlung mittels Heizpresse abhängig (allotrope Formen). Der sich dadurch bildende polymere Anteil kann für den Aspekt der abweichenden Adsorptionsgeschwindigkeit des Diiodmethans herangezogen werden. Allerdings überwiegt dieser nicht, da die Schwefelschmelze nicht *gequencht* wurde, um gezielt polymeren Schwefel herzustellen.

Der polare Anteil der Oberflächenenergie des elementaren Schwefels entspricht 9 % bei  $\text{S}_{140}$  und 14 % bei  $\text{S}_{180}$ , wobei der verbleibende Anteil der dispersen Wechselwirkungen zuzuschreiben ist. In dieser Hinsicht nimmt der polare Anteil mit steigender Temperatur zu. Entsprechend basiert die freie Oberflächenenergie hauptsächlich auf dispersen Wechselwirkungen, welche auf temporären, nicht permanent im Molekül lokalisierten Schwankungen der

Elektronendichte beruhen.<sup>[114]</sup> Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass elementarer Schwefel einen starken hydrophoben Charakter aufweist und teilweise eine höhere Hydrophobie als PTFE-Materialien besitzt.<sup>[115]</sup> Die freie Oberflächenenergie liegt im Bereich des Werkstoffs Glas ( $43\text{--}73\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) und somit über dem der konventionellen Polymere, wie die Werkstoffe PE ( $\sim 30\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), PET, PMMA, PS ( $\sim 40\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ).<sup>[112]</sup> Die Messergebnisse der Schwefelcopolymeren sind in Abbildung 41 bis Abbildung 43 als Referenz zu den Schwefelcopolymeren dargestellt.

In Abbildung 41 sind die Kontaktwinkel und Oberflächenenergie mit dispersen und polaren Anteilen der pS-DVB in Abhängigkeit des DVB-Anteils veranschaulicht. Die Kontaktwinkel  $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$  variieren leicht ohne geordnete Korrelation hinsichtlich des DVB-Anteils, folglich liegt dieser insgesamt im Bereich von  $102 \pm 8^\circ$ . Die Schwefelcopolymeren sind leicht hydrophiler im Vergleich zum elementaren Schwefel.

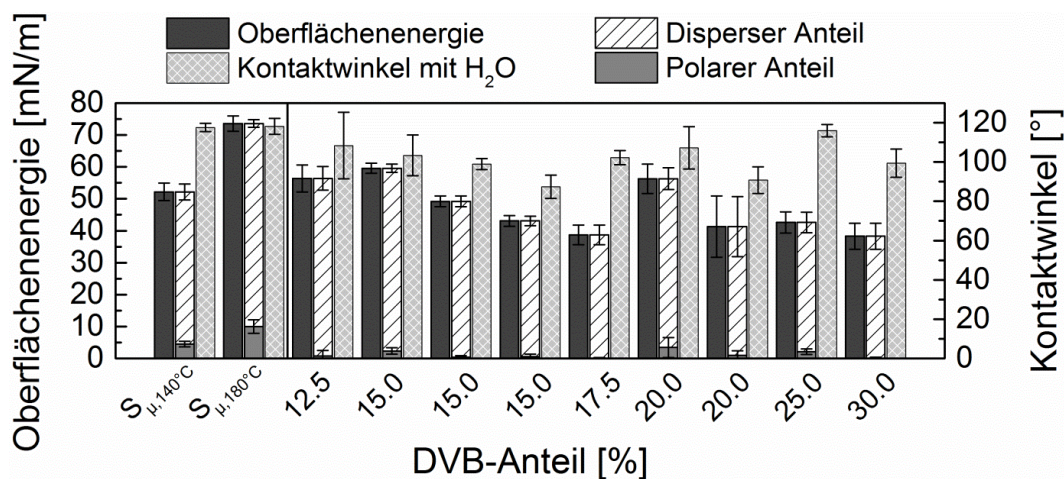


Abbildung 41: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie mit dispersen und polaren Anteil der Oberfläche von pS-DVB. Der Monomeranteil bezieht sich auf den Massenanteil. Fehlerangabe bei Kontaktwinkel ist die Standardabweichung, andere sind vom Auswerteprogramm vorgegeben und mit unbekannter Methode berechnet.

Die freie Oberflächenenergie zeigt ebenso wie die Kontaktwinkel keine eindeutige Korrelation mit variierendem DVB-Anteil und liegt im Bereich von  $47 \pm 8\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Im Gegensatz zum elementaren Schwefel weist dieser einen geringen polaren Anteil von  $2 \pm 2\%$  auf, was den hydrophoben Charakter des Schwefelcopolymeren verdeutlicht.

Das Schwefelcopolymer pS-DIB (Abbildung 42) besitzt vergleichbare Kontaktwinkel ( $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 99 \pm 6^\circ$ ,  $\Theta_{\text{CH}_3\text{NO}} = 80 \pm 4^\circ$ ) wie pS-DVB mit dem gravierenden Unterschied, dass die Kontaktwinkel mit Diiodmethan bei Werten von  $53 \pm 7^\circ$  liegen. Aufgrund dieses hohen Wertes lässt sich die höhere Stabilität der Tropfen verifizieren, die gleichermaßen für die hohe Beständigkeit des Materials gegenüber der Adsorptionsfähigkeit von Lösungsmitteln spricht. Folglich resultieren nach Anwendung der YOUNG'schen Gleichung geringere Werte für die Oberflächenenergie von  $33 \pm 4\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , wobei der polare Anteil erneut gering mit  $2 \pm 3\%$  ist. Ein Zusammenhang der höheren Stabilität mit Diiodmethan könnte mit der inneren Struktur



des Materials bestehen, wodurch die Adsorption stark verzögert wird. Eine korrelierende Wirkung der Oberflächenenergie mit variierendem Monomeranteil ist nicht zu beobachten.

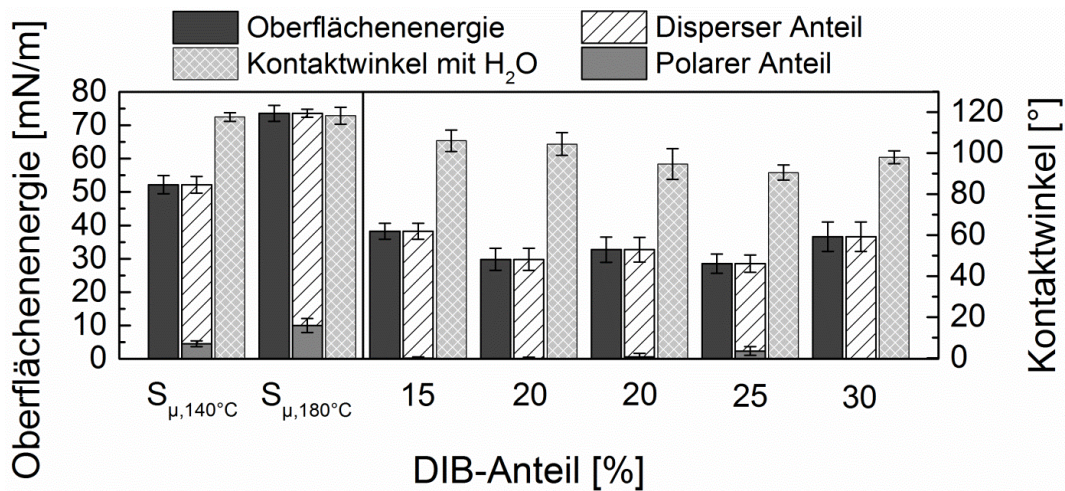


Abbildung 42: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie mit dispersen und polaren Anteil der Oberfläche von pS-DIB. Der Monomeranteil bezieht sich auf den Massenanteil.

Bei Verwendung zweier Vernetzermomere mit Schwefel weisen die resultierenden Terpolymermaterialien abweichende Eigenschaften auf. Die DVB-basierten Materialien zeigen mit steigendem DVB-Anteil eine Tendenz zur Zunahme der Hydrophobie (Kontaktwinkelzunahme) auf sowie mit zunehmendem DIB- oder STY-Anteils eine Verdeutlichung der Tendenz zur Abnahme der Hydrophobie (Kontaktwinkelabnahme) im Terpolymer.

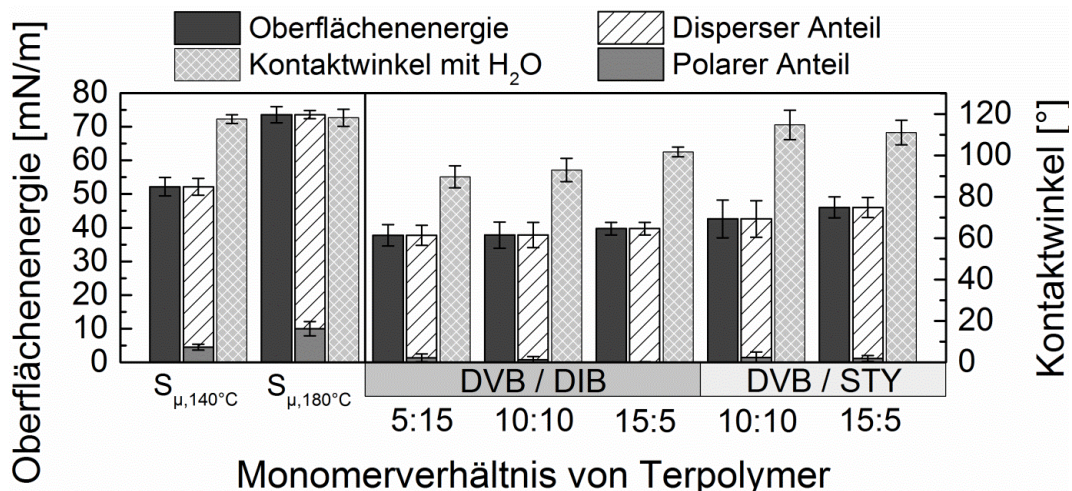


Abbildung 43: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie mit dispersen und polaren Anteil der Oberfläche von pS-DVB-DIB und pS-DVB-STY. Der Gesamtmassenanteil des Vernetzermomere entspricht 20 %.

Die aus den Kontaktwinkeln sämtlicher Flüssigkeitströpfchen resultierende freie Oberflächenenergie bleibt unabhängig vom Vernetzermomereanteil beider Terpolymermaterialien nahezu gleich: Das pS-DVB-DIB liegt im Bereich von  $38 \pm 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und das pS-DVB-STY im Bereich von  $44 \pm 2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Die Terpolymermaterialien weisen ebenfalls sehr geringe polare Wechselwirkungen zwischen Tropfen und der Materialoberfläche auf (pS-DVB-DIB:  $2 \pm 2 \%$ , pS-DVB-STY:  $3 \pm 1 \%$ ).



Den höchsten Wert der Oberflächenenergie besitzt der elementare Schwefel, anschließend folgen mit abnehmender Oberflächenenergie das Schwefelcopolymer pS-DVB, die Terpolymere pS-DVB-STY und pS-DVB-DIB sowie pS-DIB mit dem geringsten Wert (Abbildung 44). Den größten Einfluss auf die Oberflächenenergie hat der Wert des Kontaktwinkels mit Diiodmethan, dessen Werte zwischen 3–59° liegen. Die Werte fluktuieren sehr stark, da die Oberfläche der Schwefelmaterialien dessen Tröpfchen schneller adsorbieren, als die beiden anderen Flüssigkeiten. Diese Diskrepanz der Werte ist mit der abweichenden Strukturen der Polymer- bzw. Schwefelmaterialien zu erklären.

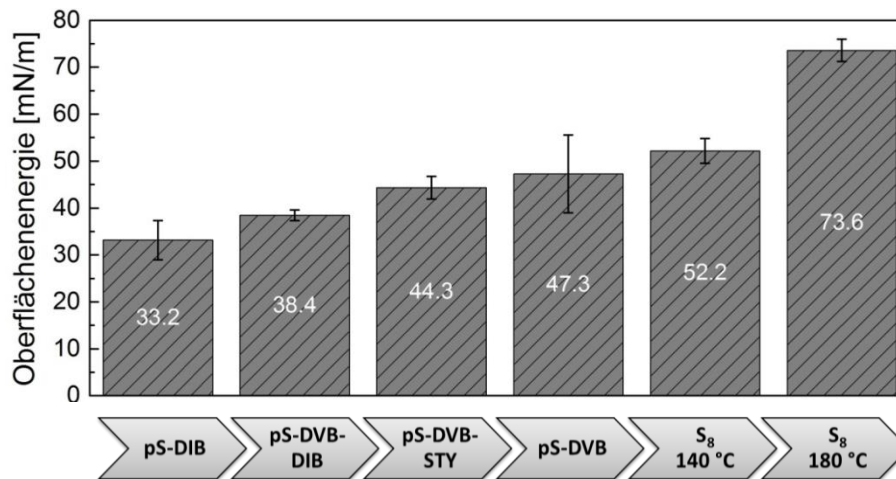


Abbildung 44: Reihenfolge der schwefelbasierten Materialien nach zunehmender Oberflächenenergie.

In Anbetracht der ähnlichen Kontaktwinkel bzw. der daraus resultierenden Oberflächenenergie sämtlicher Schwefelcopolymere im Vergleich zum elementaren Schwefel wurde von HOEFLING *et. al* ein bedeutender Zusammenhang identifiziert.<sup>[116]</sup> Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kann die elementare Zusammensetzung auf der Copolymeroberfläche verifiziert werden. Die Ergebnisse lieferten unabhängig vom eingesetzten Vernetzermolekülanteil immer einen ähnlich hohen Anteil an Kohlenstoffatomen auf der Oberfläche des Materials. Dieser erhebliche Anteil an Kohlenstoffatomen legt die Annahme zugrunde, dass eine Migration der Vernetzermoleküle zur Oberfläche hin stattfindet, wobei sich gegenüber dem Schwefel die Oberflächenenergie verringert. Dies hat eine fast konstante Oberflächenenergie trotz Variation der Vernetzer und Vernetzeranteils zur Folge. Im Sinne dieser ungewöhnlichen Beobachtung erfolgten eigene Messungen zur Verifizierung der Vernetzermigration zur Oberfläche der Schwefelcopolymere. Anhand der XPS-Analytik von 8 Messungen des pS-DIB konnte die hohe Kohlenstoffanwesenheit gegenüber dem Schwefelanteil bestätigt werden. Unabhängig vom eingesetzten Vernetzeranteil von 15–40 % an DIB zeigten die Messergebnisse einen Kohlenstoffanteil von  $81 \pm 3$  % auf der Oberfläche des Materials.

#### 4.2.4 Thermische Eigenschaften

Die Untersuchung der thermischen Stabilität erfolgt über die thermogravimetrische Analyse (TGA) gemäß Kapitel 10.4.3 (S. 176) bis zu einer Maximaltemperatur von 800 °C. Die Mes-

sungen verlaufen unter Stickstoffatmosphäre, um Oxidationsprozesse zu unterbinden. In Abbildung 45 ist das TGA-Thermogramm von Poly(S-*r*-DVB)- und in Abbildung 46 die der Poly(S-*r*-DIB)-Copolymere abgebildet. Beide Kurvenverläufe der Zersetzungskurven verlaufen durch einen sigmoidalen Abfall ähnlich zum Kurvenverlauf des elementaren Schwefels. Nach der Zersetzung des elementaren Schwefels verbleibt unabhängig von der Verwendung des Spülgases (Luft oder Stickstoff) ein Restbestand unterhalb von 2 % des ursprünglichen Massenanteils. Die Thermogramme der Schwefelcopolymeren weisen eine Temperaturbeständigkeit oberhalb von 200 °C auf (*Onset*: > 200 °C). Es folgt eine 100 K-Temperaturphase ( $\approx 220\text{--}320\text{ °C}$ ), bei der ein hoher exponentieller Abfall bzw. starker Gewichtsverlust eintritt. Gemäß der Zersetzungsprodukte der TGA-MS-Ergebnisse in Abbildung 149 bis Abbildung 151 (S. 204–205) des Anhangs sowie durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) nach BEAR)<sup>[92]</sup> handelt es sich hauptsächlich um den elementaren Schwefel (> 90 %). Im weiteren Verlauf des Heizprozesses tritt nur ein geringfügiger Gewichtsverlust ein (< 10 %), der hauptsächlich auf die Zersetzung der Vernetzermomere zurückzuführen ist. Hinweis liefern die Fragmente arylischen Ursprungs der TGA-MS-Ergebnisse in Abbildung 149 bis Abbildung 151 (S. 204–205) sowie die TGA-IR-Ergebnisse in Abbildung 152 bis Abbildung 154 (S. 206–207). Oberhalb von 300 °C bis höchstens 600 °C werden lediglich Spuren von Schwefel detektiert, die durch Zersetzungsfragmente des elementaren Schwefels nachweisbar sind (siehe Abbildung 149 bis Abbildung 151, S. 204–205).

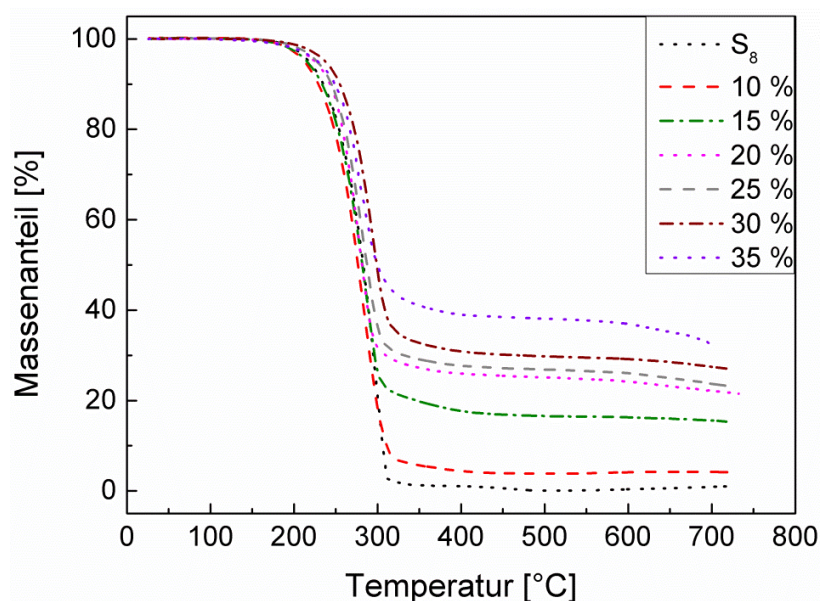


Abbildung 45: TGA-Thermogramm der pS-DVB. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil des Vernetzermomers DVB.

Am Ende der Zersetzungskurve weisen die pS-DVB (Abbildung 45) mit steigendem Vernetzermomenteil einen zunehmenden Rückstand auf. Dieser verbleibende Rückstand entspricht dem eingesetzten Anteil des Vernetzermomers DVB, der mit der simultanen Erhöhung des Vernetzungsgrades korreliert. Bei leichten Abweichungen liegt dies wahrscheinlich an der nicht ausreichenden Homogenisierung des Copolymers durch die Pulverisierung. Bei

Massenanteilen von  $\leq 10\%$  DVB resultiert ein Kurvenverlauf, der annähernd an dem des elementaren Schwefels heranreicht (1 Prozentpunkt). Die Ergebnisse der Untersuchungen der thermischen Zersetzung des pS-DVB nach GOMEZ.<sup>[86]</sup> zeigen eine hohe Übereinstimmung hinsichtlich der Rückstand/Vernetzer-Korrelation zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

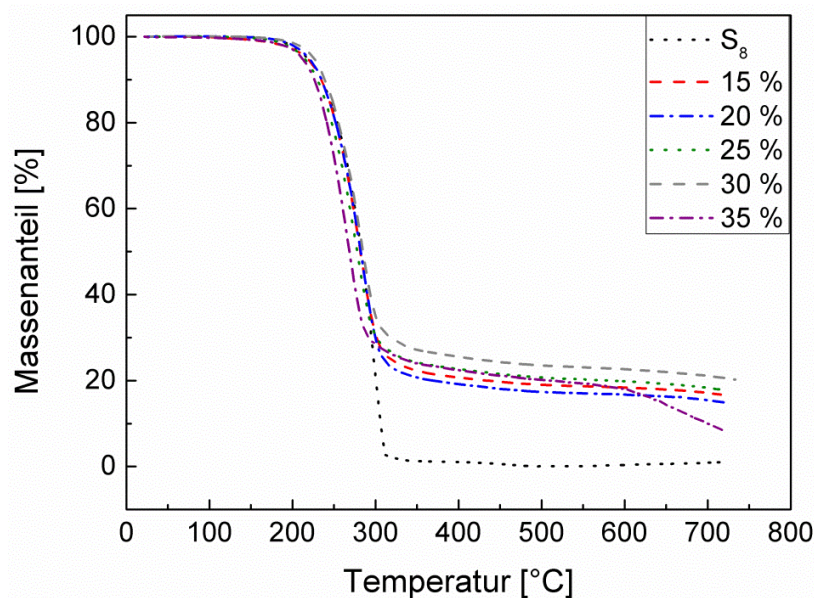


Abbildung 46: TGA-Thermogramm der pS-DIB. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil des Vernetzermomomers DIB.

Das Thermogramm der pS-DIB (Abbildung 46) besitzt in dem angegebenen Temperaturbereich unabhängig vom Vernetzermomomeranteil untereinander einen ähnlichen Verlauf der Massenabnahme. Der Rückstand entspricht im Vergleich zu den pS-DVB ausschließlich bei einem Massenanteil von 15 % des DIB dem des eingesetzten Vernetzermomomeranteils. Die anderen Rückstände der abweichenden Vernetzermomomeranteile (20–35 %) besitzen relativ ähnliche verbleibende Rückstände von  $16 \pm 4\%$  mit einer geringen Tendenz einer Zunahme des Rückstands mit steigendem Vernetzermomomeranteil.

Die Verläufe der pS-STY- und pS-BDD-Kurven der TGA-Thermogramme gleichen denen des elementaren Schwefels und wurden diesbezüglich nicht abgebildet. Grund hierfür ist bei dem pS-BDD ein nicht ausreichender Einbau in die Schwefelketten aufgrund der separierten heterogenen Phasen während der Polymerisation. Bei dem pS-STY fand aufgrund der einzelnen Vinylbindung keine ausreichende Vernetzung statt, sondern eher eine leichte Verzweigung. Hierbei kann der Schwefel bei der thermischen Einwirkung ungehindert sublimieren und das teilvernetzte Styrol sich bereits unterhalb von 300 °C zersetzen (Zersetzung von Polystyrol: 300–400 °C).<sup>[117]</sup> Dementsprechend besitzen die mittels TGA charakterisierten Proben der beiden Copolymeren nahezu keine Rückstände nach der Verbrennung.

Bei einem konstanten Massenanteil des Vernetzermomomers von 20 % verbleiben bei reinen DVB-basierten Copolymeren oder DVB-basierten Terpolymeren nach der Verbrennung höhere Rückstände als bei den anderen eingesetzten Vinylmonomeren. Dies weist auf die hohe

Stabilität, die durch das DVB hervorgerufen wird und dessen hoher Stellenwert als Vernetzer. Zudem tritt bei einigen Terpolymeren, die eine Mischung aus unterschiedlichen Vernetzermomeren enthalten, ein stärkerer Masseverlust ab 600 °C ein (Abbildung 47).

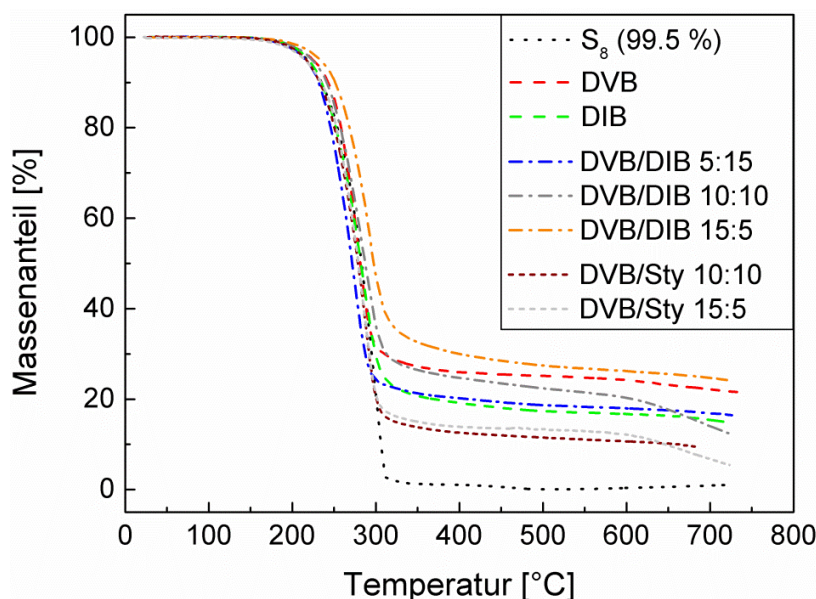


Abbildung 47: TGA-Thermogramme der pS-DIB-DVB und pS-DVB-STY. Der Gesamtmassenanteil an Vernetzermonomer beträgt 20 %.

Es konnte allerdings keine Ursache diesbezüglich festgestellt werden. In Abbildung 47 ist das TGA-Thermogramm der reinen Copolymere pS-DVB und pS-DIB sowie der Terpolymere pS-DIB-DVB und pS-DVB-STY mit einem Massenanteil am Gesamtvernetzermonomer von 20 % abgebildet. Eine Erhöhung des Anteils an DVB im pS-DIB-DVB liefert einen höheren Rückstand. Im Kontrast dazu besitzt eine Erhöhung an DVB bei den pS-DIB-STY lediglich einen geringen Einfluss. Das Vernetzermonomer DVB besitzt die höchste thermische Stabilität gegenüber der Zersetzung im Vergleich zu anderen Vernetzern.

Die TGA-Auswertung gekoppelt mit MS in Abbildung 149 bis Abbildung 151 (S. 204–205) und IR-Auswertung in Abbildung 152 bis Abbildung 154 (S. 206–207) zeigt, dass die Vernetzermomere die thermische Stabilität der Copolymere positiv beeinflussen. Im Temperaturbereich bis 300 °C resultiert in Bezug auf die Vernetzermomere hauptsächlich eine Rückbildung der Vernetzung zu den Schwefelketten, wobei nur geringe Spuren an Vernetzerfragmenten unterhalb von 200 °C zersetzt werden. Anschließend erfolgt überwiegend die Reduktion der Schwefelketten und die daraus folgende Sublimation des gebildeten Cyclooctaschwefels und Bildung anderer gasförmiger niedermolekularer Schwefelfragmente. Die Zersetzungskurve des Copolymers wird lediglich hinausgezögert, sodass es sich um eine verzögerte Sublimationskurve des Schwefels im Bereich des ersten sigmoidalen Verlaufs handelt, was auch der identische Verlauf der Verbrennungskurve der Schwefelcopolymere zu der des elementaren Schwefels erklären würde. Der Vernetzeranteil beeinflusst den weiteren Masseabfall und den verbleibenden Rückstand des Copolymers. Mit zunehmendem Vernetzeranteil



steigt der verbleibende Rückstand nach vollständiger Zersetzung aufgrund des zunehmenden Restkohlenstoffs.

Als Maß für den Vergleich der thermischen Stabilität bezüglich des Zersetzungsbeginns wird die Grenztemperatur des Schwefelcopolymer angegeben, bei der 5 % des Masseverlustes eingetreten ist. Die Angabe der Temperaturen des 5 %-Masseverlustes der Schwefelcopolymer ist in Tabelle 12 abgebildet. Ebenso würde sich der *Onset* eignen, dessen Wert liegt durchschnittlich  $20 \pm 6$  °C höher.

Tabelle 12: Thermische Stabilität ( $T_z$ ) durch Angabe des 5 %-Masseverlustes mithilfe der TGA. Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Vernetzer- anteil [%]	$T_z$ [°C]			Terpolymer (20 % Vernetzer)		
	pS-DVB	pS-DIB	pS-STY	Material	Verhältnis	$T_z$ [°C]
10	212			Schwefel		$216 \pm 4$
15	$231 \pm 21$	$226 \pm 11$	$211 \pm 4$	pS-	5:15	216
20	$226 \pm 8$	$215 \pm 7$	$213 \pm 2$	DVB-	10:10	224
25	$227 \pm 8$	$224 \pm 14$	$217 \pm 8$	DIB	15:5	234
30	$241 \pm 4$	$221 \pm 7$	218	pS-	10:10	216
35	$231 \pm 3$	212	207	DVB- STY	15:5	$213 \pm 4$

Die thermische Beständigkeit der Schwefelcopolymer liegen durchschnittlich bei  $222 \pm 11$  °C und weisen keine eindeutige Korrelation mit dem Vernetzermomeranteil auf. Sie liegen meist über der des  $S_8$ . Die Grenztemperatur des pS-DVB liegt etwa 10 K über der des pS-DIB, bei der 5 % des Materials zersetzt worden sind. Folglich sorgt ein Anstieg des DVB in den Terpolymeren für eine Zunahme der thermischen Stabilität. Das pS-STY besitzt mit einem durchschnittlichen  $T_z$  von  $213 \pm 6$  °C die geringste thermische Beständigkeit.

Die Untersuchung andere wichtiger thermischer Größen, wie die Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) sowie Schmelz- ( $T_m$ ) und Kristallisationstemperaturen ( $T_c$ ), können durch die Differenzkalorimetrie (DSC) gemäß Kapitel 10.4.4 (S. 177) bestimmt werden. In Abbildung 48 sind der elementare Schwefel, sowie zwei bei unterschiedlichen Temperaturen (140 °C und 180 °C) synthetisierte polymere Schwefel dargestellt. Der elementare Schwefel besitzt in der ersten Heizphase zwei Schmelzpeaks. Der erste Schmelzpeak entspricht kleineren Schwefelringen, die durch eine Teilumwandlung der  $S_8$ -Ringe zur Schmelzpunktniedrigung führen. Der zweite Peak kann dem orthorhombischen  $\beta$ -Schwefel zugeordnet werden (siehe Kapitel 1.1.4, S 4). Zudem ist die Umwandlung vom  $\alpha$ - in den  $\beta$ -Schwefel kinetisch gehemmt, weshalb das Schmelzen von Einkristallen des  $\alpha$ -Schwefels bereits vor dem idealen Schmelzpunkt erfolgt.<sup>[12]</sup> In der folgenden Kühlphase ist ein geringer endothermer breiter Peak (Fest-Fest-Umwandlung von  $S_\beta$  zu  $S_\alpha$ ) sichtbar, gefolgt von einem Kristallisationspeak, der vermutlich als  $S_\beta$ -Allotrop kristallisiert. Bei einer erneuten Heizphase ist lediglich ein Schmelzpeak vorhanden, der zwischen beiden genannten Allotropen liegt (117 °C). Vermutlich erfolgt die Bildung neuer Moleküle, verursacht durch den vorherigen Heizvorgang, wodurch eine

Schmelzpunktniedrigung eintritt, die auch als Verunreinigung des eigentlichen Schwefels interpretiert werden kann.<sup>[10]</sup>

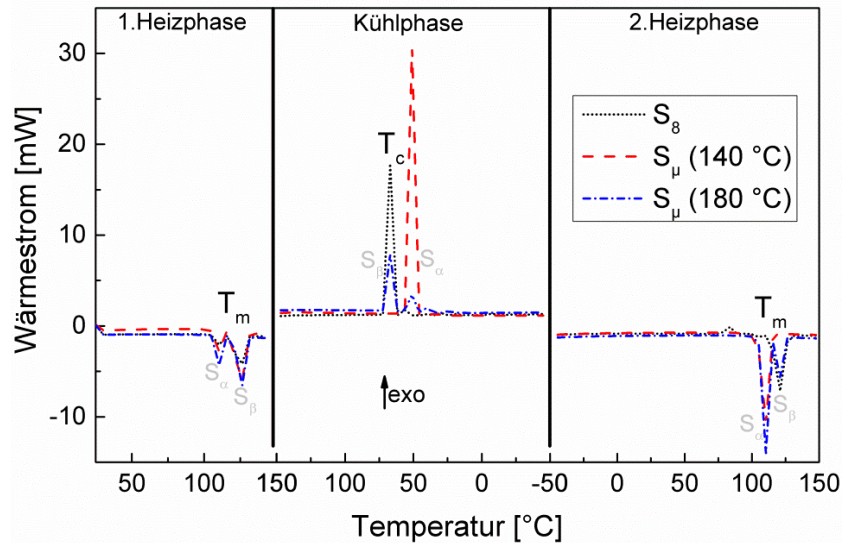


Abbildung 48: DSC-Thermogram des elementaren und polymeren Schwefels bei 140 und 180 °C.

Der polymere Schwefel wurde über eine Homopolymerisation mittels Heizpresse 20 min konstant bei jeweils 140 und 180 °C synthetisiert. Hierbei entstehen aus dem Cyclooctaschwefel andere ringförmige Schwefelmoleküle  $S_n$ , sowie polymerer Schwefel  $S_\mu$  bis sich innerhalb von 12 h eine konstante Gleichgewichtszusammensetzung einstellt. Diese Mischungen der Schwefelallotrope ergeben eine Verringerung und/oder zusätzliche Schmelzpunkte bei der Erstarrung.<sup>[12]</sup> In der Literatur wird das nicht vollständig untersuchte Phänomen als Unterschied zwischen *idealem* und *natürlichem* Schmelzpunkt des Schwefels beschrieben. Dementsprechend existiert kein reversibler Schmelzpunkt. Vor dessen Schmelzpunkt wird die Zersetzung unter Bildung anderer Moleküle, die die Erstarrungstemperatur verringern, impliziert.<sup>[34]</sup>

Beide synthetisierte polymere Schwefel besitzen analog zum elementaren Schwefel die beiden typischen Schmelzpeaks ( $S_\alpha$  und  $S_\beta$ ) in der ersten Heizphase. Der bei 140 °C synthetisierte polymere Schwefel weist in der zweiten Erwärmungsphase unerwartet einen starken abweichenden Kristallisationspeak auf, der dem des  $S_\alpha$  zuzuschreiben ist. Ebenso ist der Schmelzpeak des  $S_\alpha$  in der zweiten Heizphase in höherer Intensität präsent. Der bei 180 °C synthetisierte polymere Schwefel weist in der zweiten Erwärmungsphase zwei deutliche Kristallisationspeaks ( $S_\beta$  und  $S_\alpha$ ), sowie zwei kaum sichtbare Folgepeaks auf. Die beiden deutlichen Peaks besitzen dieselbe Lage wie die Kristallisationspeaks des elementaren Schwefels zuzüglich der des bei 140 °C synthetisierten polymeren Schwefels. Wobei der erstere Peak eine höhere Intensität um Faktor 3 ( $S_\beta$ ) als der Zweite ( $S_\alpha$ ) besitzt. Analog verhält es sich mit  $S_\alpha$ - und  $S_\beta$ -Schmelzpeaks in der zweiten Erwärmungsphase, abgesehen das diese exotherm sind. Die Verschiebung und Zunahme der Peaks wird durch die in Kapitel 1.1.4 (S. 4) beschriebene Allotropumwandlung hervorgerufen. Diese hängt von der Reaktionstemperatur und -zeit des jeweiligen polymeren Schwefels ab und bildet infolgedessen unterschiedliche Anteile an Allotropen aus zuzüglich der Einflussnahme durch das De-/Polymerisation-Gleichgewicht.

Die DSC-Thermogramme der pS-DVB (Abbildung 49), der pS-DIB (Abbildung 50) und pS-STY (Abbildung 51) besitzen ausschließlich in der ersten Heizphase Schmelzpunkte zwischen  $\approx 108\text{--}122\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die auf nicht vollständig umgesetzten oder depolymerisierten Schwefel zurückzuführen sind. Die Auswahl der dargestellten Kurven in den DSC-Thermogrammen erfolgte nach optimalem Verlauf (geringer Schmelzpeak) des jeweiligen Copolymers.

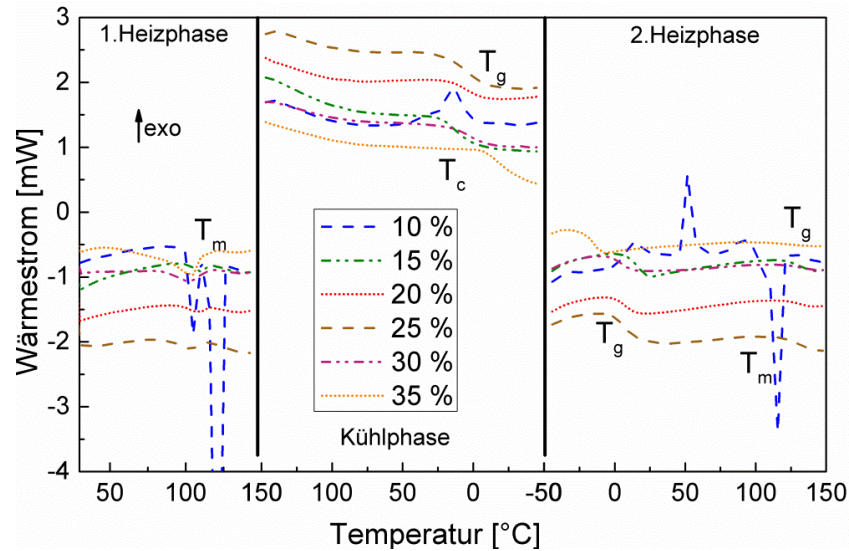


Abbildung 49: DSC-Thermogram der pS-DVB. Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Zahlreiche Schwefelcopolymerer (DVB-, DIB- und STY-basiertes Copolymerer) besitzen Rückstände an elementarem Schwefel, dennoch lassen sich keine eindeutigen Korrelationen mit Parameteränderungen feststellen. Tendenziell nimmt die Schmelzwärme der Schmelzpeaks mit steigendem Vernetzermomenteil aufgrund einer steigenden Vernetzung ab. Ab einem Massenanteil von 25 % des Vernetzermomenteils sind lediglich sehr geringe, bis gar keine Schmelzpeaks zu beobachten.

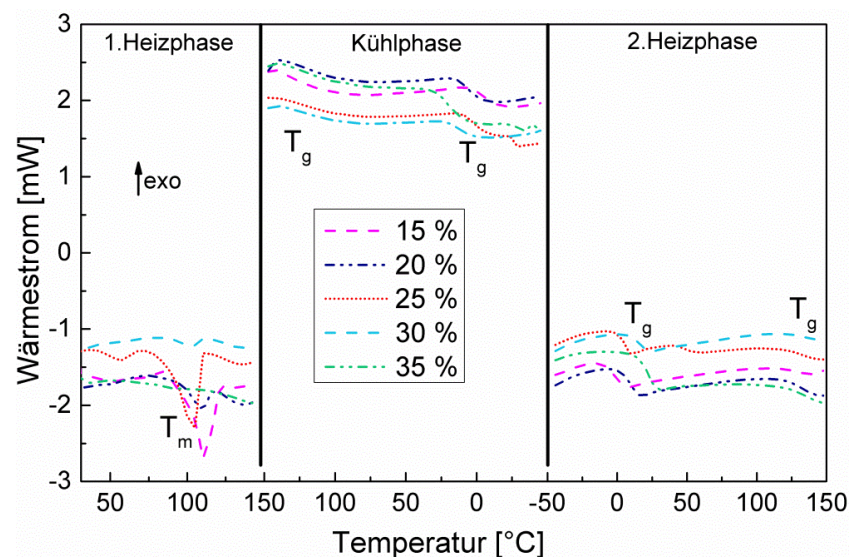


Abbildung 50: DSC-Thermogram der pS-DIB. Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Dieser elementare S<sub>8</sub>-Rückstand rekrystallisiert ab einem Massenanteil oberhalb von 15 % des Vernetzermomomers nicht mehr, sodass in den weiteren Kühl- und Heizphase weder Kristallisations-  $T_c$  noch Schmelzpeaks  $T_m$  detektiert werden. Es erfolgt eine Polymerisation des Schwefelrückstands zum polymeren Schwefel und eine Nachvernetzung (inkl. Neuknüpfung in der Hauptkette des Polysulfids), unter dem ein vollständiger Umsatz des Schwefels eintritt.

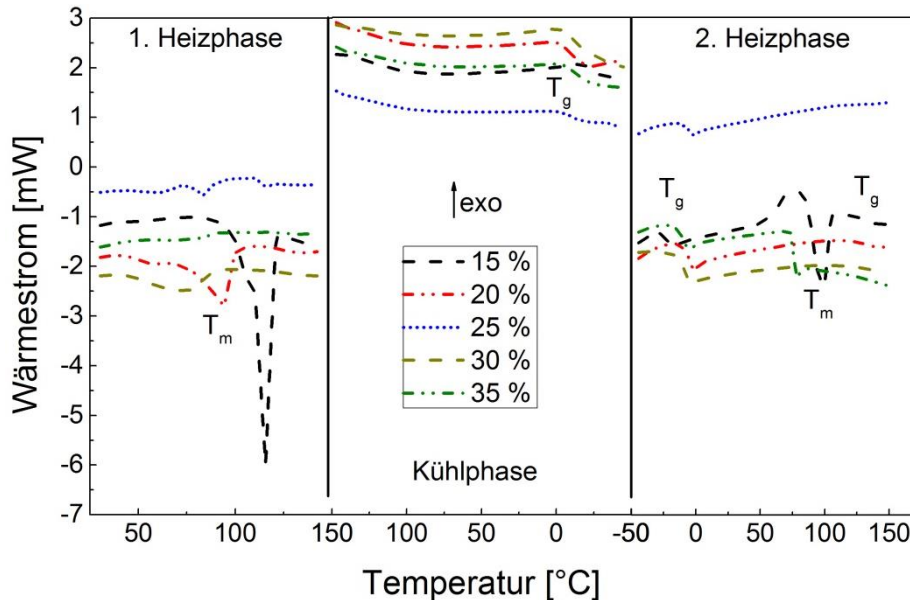


Abbildung 51: DSC-Thermogram der pS-STY. Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Die synthetisierten amorphen Polymermaterialien besitzen signifikante Glasübergangstemperaturen, die eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Formbeständigkeit des Kunststoffes bei Wärmeeinwirkung ist. Diese treten in allen drei Phasen auf. Die gesamten Schwefelcopolymeren besitzen eine Glasübergangstemperatur ( $\alpha$ -Relaxation) sowie eine weitere konstante Nebenrelaxation ( $\beta$ -Relaxation), die durch die Eigenschaften des Schwefels bedingt sind. Der Glasübergang  $T_g$  charakterisiert den Übergang des Materials von spröde zu elastisch/plastisch und die konstante Relaxation einen Erweichungspunkt des Polymermaterials. Diese Erweichung beruht auf dem dynamischen Gleichgewicht des Bindungsbruchs und Neuknüpfung der S–S-Bindungen in den Schwefelketten des Copolymers (Hauptkettenbewegung, -fluktuation), wodurch das Material in Abhängigkeit des Vernetzungsdichte durch Erweichung verformt oder zu kriechen beginnt.<sup>[44],[106]</sup>

Auf die Einordnung der Kunststoffklasse des jeweiligen Copolymers wird in Kapitel 4.2.6 (S. 69) näher eingegangen. Die Glasübergänge sind in der zweiten Heizphase des DSC-Thermogramms am deutlichsten zu identifizieren. Der  $T_g$  ist ausgeprägter im Vergleich zur konstanten Nebenrelaxation. Die zweite  $\beta$ -Relaxation ist in der Abkühlphase schwer zu identifizieren, sowie in der ersten Heizphase, wo die Überlappung oder Angrenzung des Schmelzpeaks die Identifikation erschwert. Der  $T_g$  liegt in der ersten Heizphase meist unter dem Temperaturstart (RT) und ist somit nicht sichtbar im Thermogram. Die Nebenrelaxation liegt bei allen Schwefelcopolymeren konstant bei etwa  $\approx 130$  °C (analog zum  $T_m$  von S<sub>8</sub>). Die



Proben sind oberhalb der  $T_g$  gummielastisch (pS-DVB) oder plastisch (pS-DIB und pS-STY) und werden oberhalb der Nebenrelaxation weich (pS-DVB) oder beginnen viskos zu fließen (pS-DIB und pS-STY).

Angesichts der Terpolymere (Abbildung 52) sind bei den pS-DVB-DIB keine Schmelzpeaks in der ersten Heizphase vorhanden, wohingegen sie bei dem pS-DVB-STY stark ausgeprägt sind. Die Verwendung des Styrols als Vernetzermomere beeinträchtigt die Vernetzung bzw. den Umsatz des elementaren Schwefels negativ.

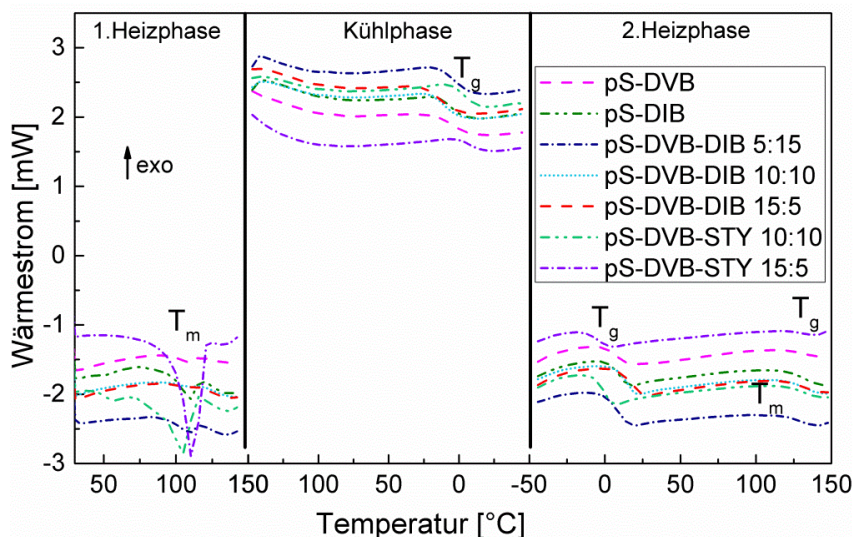


Abbildung 52: DSC-Thermogram der pS-DIB-DVB und pS-DIB-STY. Der gemeinsame Massenanteil der Covernetzer beträgt 20 %.

Bei näherer Betrachtung der  $T_g$  hinsichtlich einer Korrelation mit dem Vernetzermomereanteil lassen sich bei den unterschiedlichen Schwefelcopolymeren einige Tendenzen beobachten, die Rückschlüsse auf die relative Vernetzungsdichte bzw. Molmasse in Abhängigkeit des Vernetzeranteils erlauben. Die Glasübergänge sind in Abbildung 53 (pS-DVB und pS-DIB) und Abbildung 54 (pS-STY, pS-DVB-DIB und pS-DVB-STY) grafisch veranschaulicht.

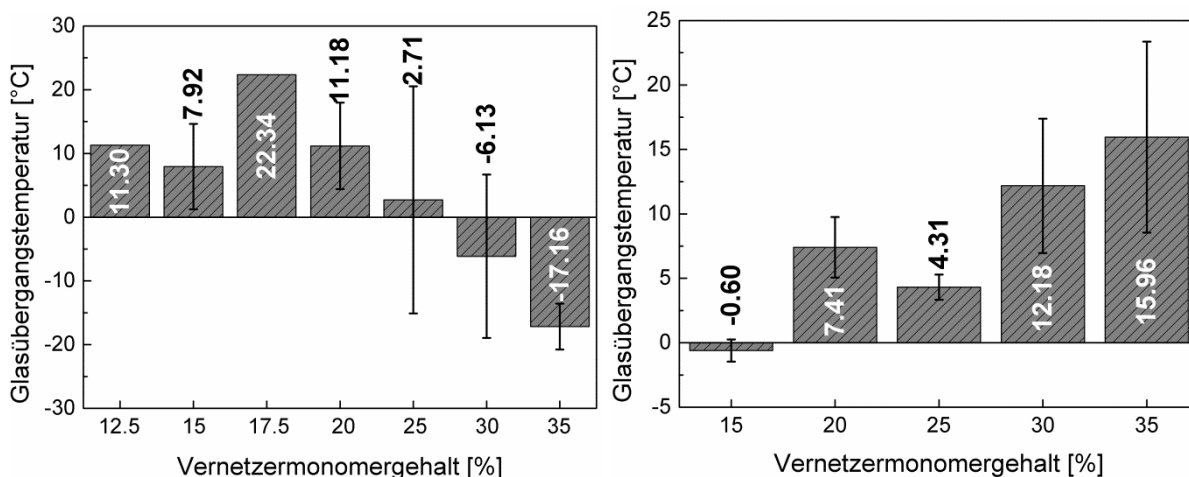


Abbildung 53: Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der pS-DVB (links) und pS-DIB (rechts). Die Angabe des Monomereanteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Bei den pS-DVB liegen die  $T_g$  innerhalb eines Massenanteils von 12.5–20 % an DVB zunächst im ähnlichen Bereich ( $T_g$ :  $11.5 \pm 7$  °C). In diesem Bereich ist der  $T_g$  unabhängig vom Vernetzeranteil. Das pS-DVB mit einem Massenanteil von 17.5 % liegt jedoch 10 K höher gegenüber dem Mittelwert und scheint ein Ausreißer zu sein. Mit weiterer Zunahme des DVB-Monomeranteils erfolgt anschließend eine Abnahme des Glasübergangs, was durch die Verringerung der Molmasse und Vernetzungsdichte hervorgerufen wird. Diese Wirkung beruht auf den steigenden Geleffekt, der eine Reduktion der Kettenlänge des Schwefelcopolymer oberhalb der *Ceiling*-Temperatur ( $\geq 200$  °C) bewirkt.

Abgesehen vom Massenanteil von 20 % des Vernetzermomomers ist bei den pS-DIB eine Tendenz bezüglich der Zunahme des Glasübergangs mit steigendem DIB-Monomeranteil zu verzeichnen. Daraus folgen ein Anstieg der Molmasse und der Vernetzungsdichte mit steigendem Vernetzermomomeranteil.

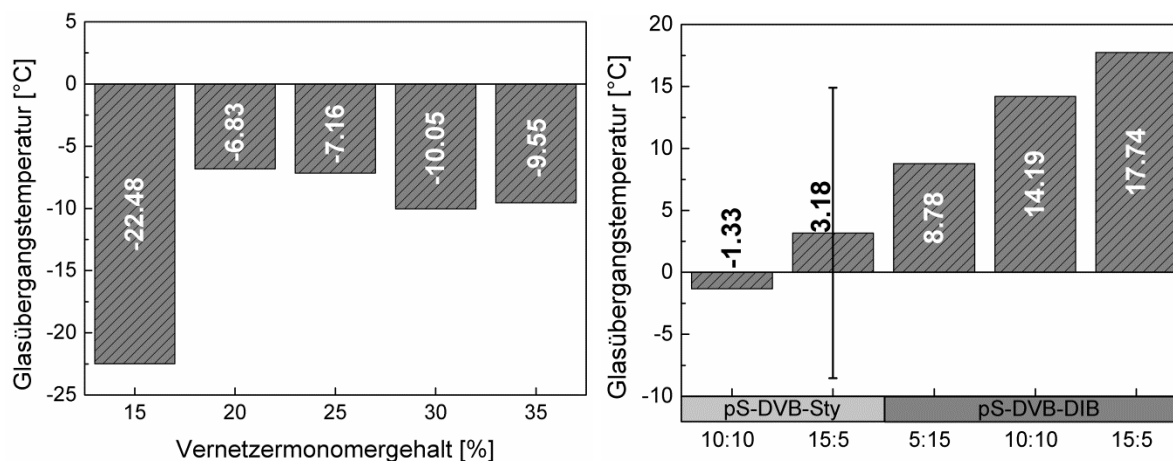


Abbildung 54: Glasübergangstemperatur  $T_g$  pS-DVB-STY (links) sowie der pS-DVB-DIB und pS-DVB-STY (rechts). Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Bei pS-STY liefert der Massenanteil von 15 % des Vernetzermomomers den geringsten  $T_g$ , der durch den geringfügigen STY-Anteil eine geringe Molmasse bzw. Vernetzungsgrad aufweist. Die fortschreitende Zunahme des STY-Monomeranteils weist nahezu ähnliche Glasübergänge mit einem mittleren  $T_g$ -Wert von  $-9 \pm 2$  °C auf. Somit korreliert bei einem Massenanteil zwischen 20–35 % des STY-Monomers der Vernetzeranteil nur gering mit den Glasübergängen. Bei einem Massenanteil von  $\leq 10$  % eines Vernetzermomomers sind keine  $T_g$  im DSC-Thermogram zu verzeichnen, da der Vernetzeranteil nicht ausreichend hoch ist, um die Schwefelcopolymeren mittels Vernetzung zu stabilisieren und vor Depolymerisation zu schützen. Die  $T_g$  der DVB-basierten Terpolymere tendieren dazu sich mit abnehmendem STY-Anteil zu erhöhen. Die Abnahme des DIB-Anteils führt ebenfalls zu einer Erhöhung des Glasübergangs, da das DVB eine höhere Vernetzung gegenüber dem DIB oder STY in den Schwefelketten impliziert. Und eine höhere Vernetzungsdichte hat einen höheren Glasübergang zur Folge.

### 4.2.5 Elektrische Eigenschaften

Die Untersuchung des spezifischen Durchgangswiderstands der Polymerfolien bei Raumtemperatur weisen sehr hohe Werte in der Größenordnung von  $10^{15}$  bis  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Diese Werte der Schwefelcopolymeren sprechen für hervorragend isolierende Materialien. In Abbildung 55 sind die spezifischen Durchgangswiderstände der Poly(S-*r*-DVB)- und Poly(S-*r*-DIB)-Copolymere (links) sowie der Terpolymere (rechts) dargestellt.

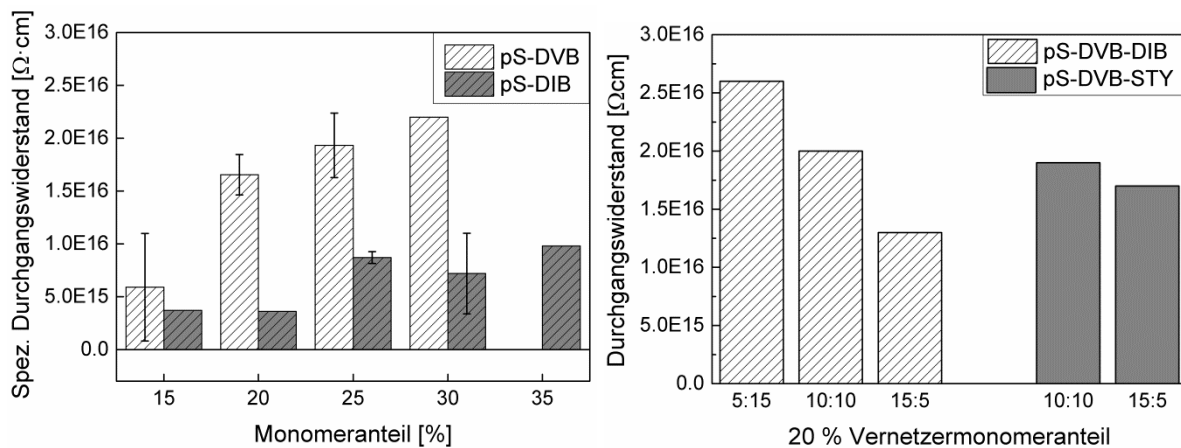


Abbildung 55: Spezifischer Durchgangswiderstand der Schwefelcopolymeren (links: pS-DVB und pS-DIB, rechts: pS-DVB-DIB und pS-DVB-STY). Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Die Durchschlagfestigkeit dieser Isolatoren ist hingegen sehr gering. Die geringen Werte sind hauptsächlich durch die Inhomogenitäten der Proben zu erklären. Diese Messung ist sehr empfindlich gegenüber Lufteinschlüssen und Inhomogenitäten der Probekörper. Der Wert der Durchschlagfestigkeit sämtlicher Proben liegt bei etwa  $9 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , was der Durchschlagfestigkeit des Werkstoffs Glas ( $10 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ ) entspricht.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Schwefelcopolymeren ein hohes Potenzial bezüglich ihrer isolierenden Eigenschaften besitzen. Es erfordert dafür eine Optimierung der Polymerisationstechnik und Herstellung der Polymerfolien, um die vorhandenen Inhomogenitäten zu beseitigen oder herabzusetzen, falls sie nicht Werkstoff bedingt sind.

### 4.2.6 Mechanische Eigenschaften

Für die mechanische Untersuchung der Schwefelcopolymeren wurden ausschließlich folienartige Prüfkörper berücksichtigt. Proben, die eine zu geringe Viskosität aufwiesen ( $\geq 30\text{--}35\%$  Vernetzeranteil bei pS-STY und pS-DVB), konnten nicht mittels Heizpresse zu den entsprechenden Folien verarbeitet werden und diesbezüglich nicht hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften weiter analysiert werden. Die 2 mm dicken Folien wurden in die entsprechenden Prüfmuster gestanzt und anschließend Messungen mittels Härte-, Zugprüfgeräts und DMA unterzogen.

Die SHORE-Härten der pS-DVB und pS-DIB weisen beide keine klare Korrelation in Abhängigkeit des Vernetzermomenteils auf oder sind aufgrund der hohen Streuung der Standardabweichung nicht zu identifizieren (Abbildung 56). Die hohen Abweichungen sind auf die Inhomogenitäten des Prüfkörpers und die Anwesenheit von agglomeriertem elementarem Schwefel zurückzuführen, die eine punktuelle Verteilung der Sprödigkeit implizieren und mit seiner Anwesenheit das Material negativ gegenüber äußerer Beanspruchung beeinflussen.

Die Werte der SHORE-Härte entsprechen denen von weichen bis harten Elastomeren. Die Polymerfilme der pS-DIB sind relativ weicher als die der pS-DVB bei Vernetzermomenteilen unterhalb von 30 % des Massenanteils. In Abbildung 56 ist die SHORE-Härte der pS-DVB (links) und die der pS-DIB (rechts) dargestellt.

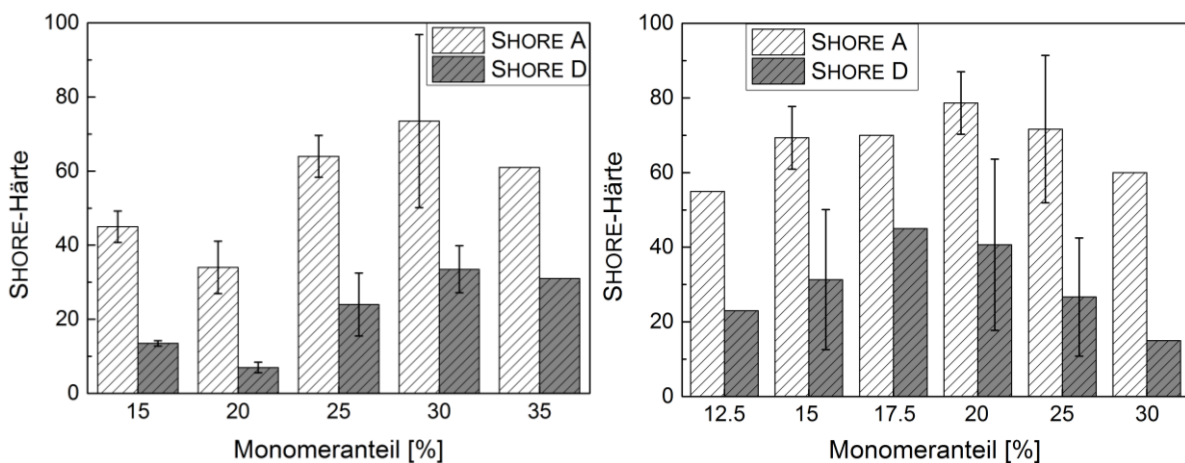


Abbildung 56: SHORE-Härte der pS-DVB (links) und pS-DIB (rechts). Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Mit steigendem Anteil an STY und DIB am DVB basierenden Terpolymer resultieren weichere Materialien im Vergleich zum vollständigen pS-DVB. Dies ist ebenfalls eine Bestätigung der geringeren Vernetzungsaffinität der Vernetzer DIB und STY gegenüber dem DVB. Die SHORE-Härten der pS-DVB-DIB und pS-DVB-STY sind in Abbildung 57 abgebildet.

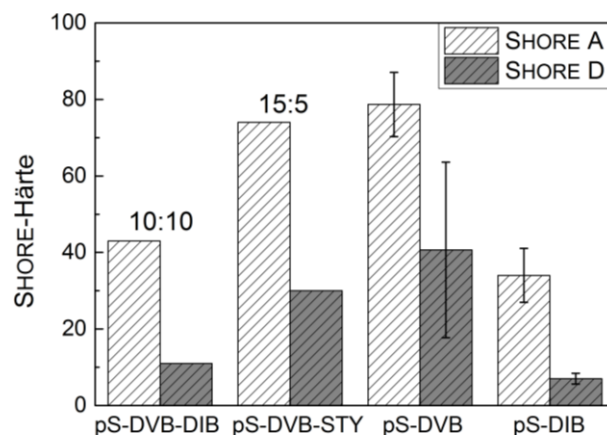


Abbildung 57: SHORE-Härte der pS-DVB-DIB und pS-DVB-STY mit einem Massenanteil von 20 % des Vernetzermomenteils.

Die Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Experimente zeigen, dass sich die Prüfkörper des pS-DVB wie amorphe Elastomere/Plastomere verhalten. Mit der Verringerung des Vernetzermomenteils erhöht sich die Bruchspannung kontinuierlich, die benötigt wird, um das Polymer um den gleichen Faktor zu dehnen (ausgenommen 17.5 % DVB). Dies impliziert, dass Copolymere mit einem geringeren Vernetzermomenteil im Bereich von 15–30 % eine höhere Materialstabilität aufweisen. Das Zug-Dehnungs-Diagramm der pS-DVB-Prüfkörper ist mit dem dazugehörigen  $E$ -Modul  $E$ , Bruchspannung  $\sigma_F$  und -dehnung  $\varepsilon_F$  in Abbildung 58 dargestellt. Bei den Zug-Dehnungs-Kurven der pS-DVB entspricht die Zugfestigkeit meist der Reißfestigkeit. Der plastische Anteil des Copolymers überwiegt im Zug-Dehnungs-Experiment und ist der Bereich, an dem das Material zu kriechen beginnt bis zur Reißdehnung. Mit Hilfe des Kurvenverlaufs kann der pS-DVB-Prüfkörper in die Zähigkeits-Steifigkeits-Klasse von steifen und festen Polymeren eingestuft werden.

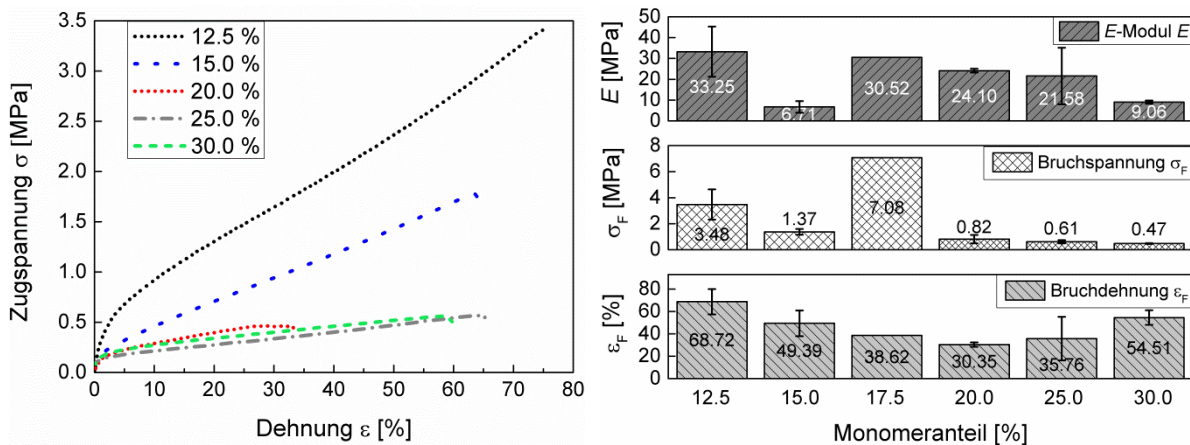


Abbildung 58: Zug-Dehnungs-Diagramme der pS-DVB-Prüfkörper (links) und relevanten Parameter:  $E$ -Modul  $E$ , Bruchspannung  $\sigma_F$  und -dehnung  $\varepsilon_F$  (rechts). Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Copolymere mit Massenanteilen von 30–35 % an Vernetzermomenteil entsprechen klebrigen, viskosen Harzen. Dies liegt an der durch die Exothermie hervorgerufenen Überschreitung der *Ceiling*-Temperatur, wobei eine Viskositätsabnahme durch die eintretende Kettenreduktion erfolgt. Diese Materialien können nicht zu Prüfkörpern für mechanische Messungen verarbeitet werden.

Die Zug-Dehnungs-Experimente zeigen eine Tendenz der Abnahme des  $E$ -Moduls mit zunehmendem Vernetzermomenteil (ausgenommen 15 % DVB). Der Widerstand der elastischen Verformung des verwendeten Materials ist bei Verwendung von 15 % an DVB am höchsten. Der Streckbereich des pS-DVB liegt im Bereich von 12–75 %. Hierbei verringert sich zunächst die Bruchdehnung mit Erhöhung des Vernetzermomenteils und steigt erneut mit abnehmender Viskosität des Prüfmaterials (25–30 % DVB).

Die Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Experimente der Prüfkörper des pS-DIB zeigen hingegen ein Verhalten von amorphen Plastomere. Das Zug-Dehnungs-Diagramm weist keinen linear-elastischen Bereich auf. Ab Massenanteilen von 30–35 % DIB entsprechen einige der Copo-



lymermaterialien spröden Duroplasten und brechen meist bei mechanischer Belastung. Sowohl beim Vorgang des Stanzens zum Prüfkörper als auch beim Anlegen einer Zugspannung der erfolgreich gestanzten Prüfkörper gibt das Material nach und bricht. Diese Beobachtung ist durch die Verarbeitung des Copolymers in der Heizpresse zu erklären, wobei eine nachträgliche Vernetzung oder Umvernetzung des pS-DIB im Schwefelcopolymer erfolgt. Anhand dessen werden im Zug-Dehnungs-Diagramm nur die plastomerartigen Prüfkörper berücksichtigt. Das Zug-Dehnungs-Diagramm der pS-DIB-Prüfkörper und deren Zugparameter  $E$ ,  $\sigma_F$  und  $\varepsilon_F$  sind in Abbildung 59 abgebildet.

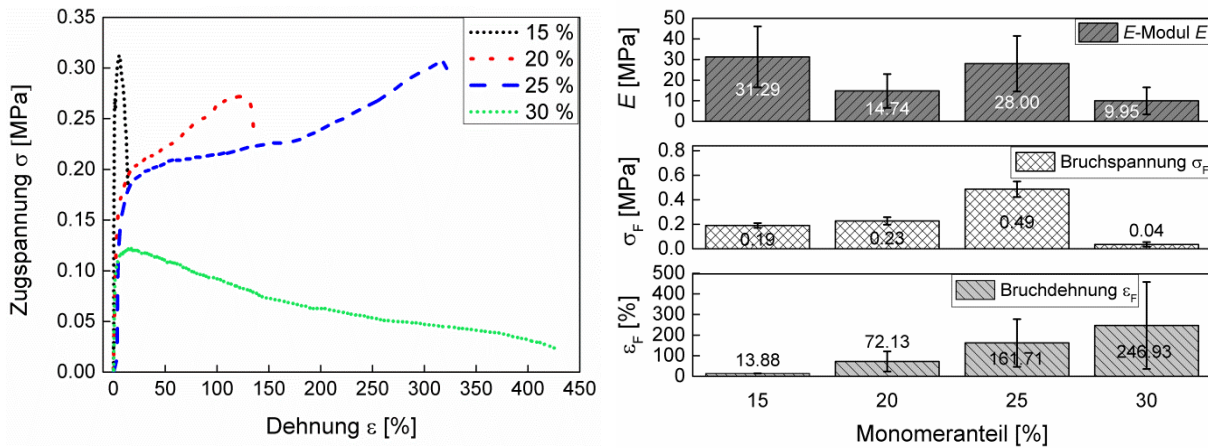


Abbildung 59: Zug-Dehnungs-Diagramme der pS-DIB-Prüfkörper (links) und die relevanten Parameter:  $E$ -Modul  $E$ , Bruchspannung  $\sigma_F$  und -dehnung  $\varepsilon_F$  (rechts). Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Bei den Kurven der pS-DIB erfolgt die Zugfestigkeit (obere Streckgrenze) gleich zu Beginn des Zugversuchs, die Reißfestigkeit hingegen folgt zum späteren Zeitpunkt. Das Copolymers zeigt ein rein unelastisches Verhalten, bei dem die plastische Verformung durch das Kriechverhalten des Plastomers beobachtet werden kann. Anhand des Kurvenverlaufs kann der pS-DIB-Prüfkörper in die Zähigkeits-Steifigkeits-Klasse von weichen und duktilen Materialien eingestuft werden. Außer Prüfkörper mit einem Massenanteil von 30 % DIB-Anteil sind in der Klasse von weichen und nicht duktilen (plastomerartig) oder von steifen und spröden Polymeren (duromerartig).

Der Streckbereich der pS-DIB liegt im Bereich von 15–432 % und nimmt kontinuierlich mit zunehmenden DIB-Anteil aufgrund des zunehmenden Vernetzungsgrades der pS-DIB zu. Der limitierende Faktor ist eine zu starke Vernetzung des Copolymers, welches duromere Eigenschaften annimmt. Dies erfolgt punktuell verstreut im Prüfkörper bei plastischen Materialien ab 30 % DIB-Anteil. Diese brechen anschließend durch leichte mechanische Beanspruchung. Dies spiegelt sich im linearen Verlauf der Zug-Dehnungskurve wider, die nahezu vertikal mit sehr geringer Dehnung verläuft (nicht abgebildet). Das  $E$ -Modul und die Bruchspannung zeigen keine eindeutige Korrelation mit dem variierenden DIB-Anteil. Der Bereich des  $E$ -Moduls liegt bei  $21 \pm 10$  MPa und die der Bruchspannung bei  $0,24 \pm 0,20$  MPa.

Bei Betrachtung variierender Vernetzermomere mit einem konstanten Vernetzermomenteanteil von 20 % weisen das pS-DIB eine vielfach höhere Duktilität auf als das pS-DVB und erfordern eine bis zu zehnfach geringere Zugspannung bis zum Versagen des Materials. Mit Zunahme des DIB-Anteils im Terpolymer pS-DVB-DIB erhöht sich infolgedessen die Duktilität sowie die Bruchspannung, -dehnung und das  $E$ -Modul. Mit zunehmendem STY-Anteil im Terpolymer pS-DVB-STY resultiert ebenfalls eine Erhöhung der Duktilität und Bruchspannung. Die Bruchdehnung und das  $E$ -Modul nehmen hingegen ab. Das Zug-Dehnungs-Diagramm der Terpolymerprüfkörper und die dazugehörigen Zugparameter  $E$ -Modul  $E$ , Bruchspannung  $\sigma_F$  und -dehnung  $\epsilon_F$  sind in Abbildung 60 veranschaulicht.

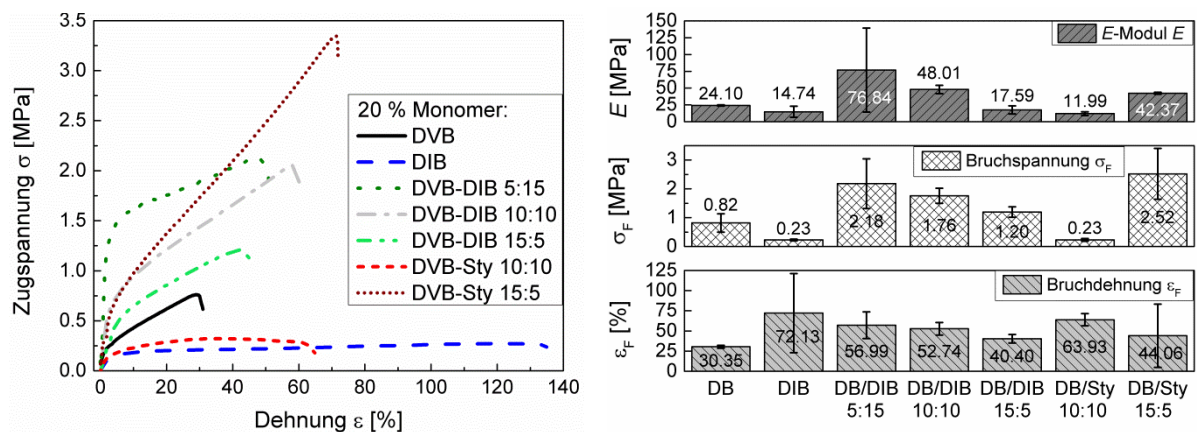


Abbildung 60: Zug-Dehnungs-Diagramm der pS-DIB-DVB- und pS-DVB-STY-Prüfkörper (links) und die relevanten Parameter  $E$ ,  $\sigma_F$  und  $\epsilon_F$  (rechts).

Die repetitiven Zugversuche sind schwer reproduzierbar, da die Schwefelcopolymeren Inhomogenitäten aufweisen, die durch Mikrorisse in den Prüfkörpern, teilweise agglomerierte Schwefelrückstände und die natürliche Alterung des Materials (zunehmende Depolymerisation) zustande kommen.

Durch die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) können Rückschlüsse auf den Aufbau und die Morphologie der Schwefelcopolymeren gezogen werden. Bei der DMA wird auf Prüfkörpern in Abhängigkeit von der Temperatur eine sinusförmige oszillierende Kraft angelegt und die Deformation des Materials gemessen. Dabei wird sowohl die Amplitude (Kraft- und Verformungsamplitude) als auch die Phasenverschiebung der Deformation hinsichtlich der angelegten Kraft bestimmt. Das viskoelastische Verhalten von Polymeren kann durch den Kurvenverlauf des Speichermoduls  $G'$  in vier charakteristische Bereiche eingeteilt werden: Den Glaszustand (anfänglicher horizontaler Verlauf,  $< T_g$ ), den lederartigen Glasübergangsbereich (sigmoidale Abnahme von  $G'$  mit Wendepunkt) und quasigummielastisches Plateau (zweiter horizontaler Verlauf) gefolgt vom viskoelastischen bis viskosen Fließbereich (erneute Abnahme).<sup>[118]</sup> Handelt es sich um ein Elastomer tritt ein gummielastisches Verhalten auf, worauf eine thermische Zersetzung (leichte Zunahme von  $G'$ ) folgt. Im Glaszustand sind die Makromoleküle starr und es ist nur eine Schwingung um die Ruhelage möglich. Im Glasübergangsbereich erhöht sich die Beweg-

lichkeit der Moleküle in der amorphen Phase und es treten Platzwechsel ganzer Kettensegmente ein. Bei teilkristallinen Polymeren wäre anstatt des Fließbereichs ein Schmelzbereich vorhanden, der abhängig von der Molmasse des Polymers früher oder später ein starkes Absinken der Kurve veranlasst.<sup>[119]</sup>

Die DMA-Diagramme der pS-DVB und pS-DIB unterscheiden sich innerhalb eines Schwefelcopolymeren kaum. Ausschließlich der Endverlauf des Speichermoduls ( $G'$ ) liegt höher mit zunehmendem Anteil des Vernetzermomomers, was einen höheren Vernetzungsgrad signalisiert. Die DMA-Diagramme der Prüfkörper der pS-DVB (links) und der pS-DIB (rechts) sind mit einem Massenanteil von 17.5 % Vernetzermomomeranteil exemplarisch für den jeweiligen Polymertyp in der Abbildung 61 dargestellt.

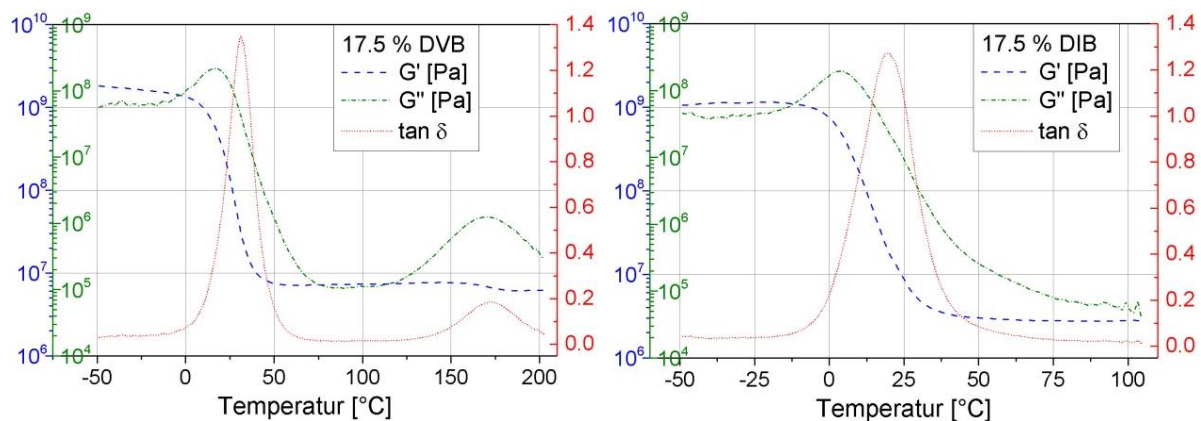


Abbildung 61: DMA-Diagramme des pS-DVB- (links) und pS-DIB-Prüfkörper (rechts). Der Massenanteil des Vernetzermomomers entspricht 17.5 %.

Ab einer Temperatur von  $-10\text{ °C}$  endet der Glaszustand der Materialien und es beginnt der Glasübergangsbereich mit einem starken Anstieg des Verlustmoduls ( $G''$ ). Dabei verliert das Copolymer zunehmend an elastischen Eigenschaften und es findet eine größer vorliegende Umwandlung der mechanischen Energie in Wärmeenergie statt. Dadurch erfolgt eine simultane Abnahme des  $G'$ . Das Verlustmodul erreicht sein Maximum im Bereich des Glasübergangs. Dieses Maximum folgt aus der benötigten Energie zur Erhöhung der Kettenbeweglichkeit (molekulare Reibungsprozesse), welche nicht erneut zurückgewonnen werden kann. Die Maxima können als Bezugspunkt zur Bestimmung der  $T_g$  herangezogen werden. Die gilt ebenfalls für das Maximum des Verlustfaktors ( $\tan \phi$ ). Die beiden jeweiligen Maxima der beiden Moduln gelten als Nachweis für zwei Relaxationen, die ebenfalls mittels DSC bestimmt worden sind. Bei der ersten stärkeren Hauptrelaxation ( $\alpha$ -Relaxation), die sich über 3 Dekaden erstreckt, handelt es sich um die Glasübergangstemperatur. Hierbei besteht ein Zusammenhang mit der Aktivierung der *mikrobrownschen* Bewegung. Daraus resultierten kooperative Umlagerungen von längeren Teilstücken der Polymerkette (ca. 50–100 Einheiten). Die zweite schwächere Nebenrelaxation ( $\beta$ -Relaxation) liegt innerhalb einer Dekade und wird durch molekulare Bewegungsvorgänge (S–S-Spaltung und Neuknüpfung) der kurzen Sequenzen der Hauptkette verursacht. Trotz des geringen Einflusses der  $\beta$ -Relaxation auf  $G'$



können sie teilweise deutliche Zähigkeitsänderungen hervorrufen.<sup>[119],[120]</sup> Dementsprechend ist beim pS-DVB eher ein Erweichen des Materials zu beobachten, wohingegen das pS-DIB sogar viskos zu fließen beginnt. Dies führt im Falle des pS-DIB dazu, dass die DMA-Messung auf 110°C limitiert ist, da der Prüfkörper ansonsten aus der Befestigung heraus fließt und folglich das Antwortsignal auf die Deformation verfälscht.

Das Speichermodul deutet auf ein thermoplastisches Material hin, wobei aufgrund des horizontalen Verlaufs auf eine Vernetzung oder Verzweigung geschlossen werden kann. Es handelt sich somit um einen leicht vernetzten bzw. hyperverzweigten Thermoplasten. Dies Ergebnis deckt sich mit der Charakterisierung mittels Spannungs-Dehnungs-Experimente ab.<sup>[119]</sup> Der höher liegende Endverlauf von  $G'$  beim pS-DVB im Vergleich zum pS-DIB lässt auf eine stärkere Vernetzung schließen.

### 4.2.7 Fazit der Substanzpolymerisation der Schwefelcopolymeren im 200 g Maßstab

Die Maßstabsvergrößerung der inversen Vulkanisation zu Schwefelcopolymeren führt zu vielfältigen Eigenschaften der Schwefelcopolymeren in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades. Aus dieser praktizierten Methode der inversen Vulkanisation resultieren verarbeitbare Schwefelcopolymeren mit beachtlichen mechanischen und isolierenden Eigenschaften. Das Produkt kann, über eine simple Synthese unter einfachen Bedingungen, der *inversen Vulkanisation*, erhalten werden.

Durch die Kombination aus hoher Temperatur und Druck können die Schwefelcopolymeren angemessen verarbeitet werden, sodass sich eine Vielzahl an neuen Möglichkeiten für die Anwendung von Schwefel ergibt. Die Verarbeitung des Schwefelcopolymeren mit der Heizpresse verbessert zudem die Materialeigenschaften in Bezug auf die mechanische Belastung und sorgt für eine Nachvernetzung des elementaren Schwefelrückstands, weshalb dieser nicht separat entfernt werden muss. Diese resultierende Formstabilität wird durch die thermische Aktivierung der dynamischen S-S-Bindungen bei Temperaturen oberhalb von 100 °C bedingt, die durch Bildung einer höheren Vernetzungsdichte anhand des Vorgangs der Neuknüpfung induziert wird.<sup>[106]</sup>

Aus der inversen Vulkanisation geht eine breite Palette an Polymertypen hervor. Das Copolymer pS-DVB weist plastische/elastische Eigenschaften bis hochviskose Schmelzpasten auf und die pS-DIB thermoplastische bis duroplastische Eigenschaften. Es wurden (thermo)plastische, wachsartige und spröde Materialien synthetisiert. Die Materialeigenschaften weisen eine starke Abhängigkeit vom Vernetzermomertyp und -anteil auf (Abbildung 62). Infolgedessen kann eine Kombination aus unterschiedlichen Vernetzermomeren die mechanischen Eigenschaften hinsichtlich der Dehnung oder Steifigkeit signifikant beeinflussen.

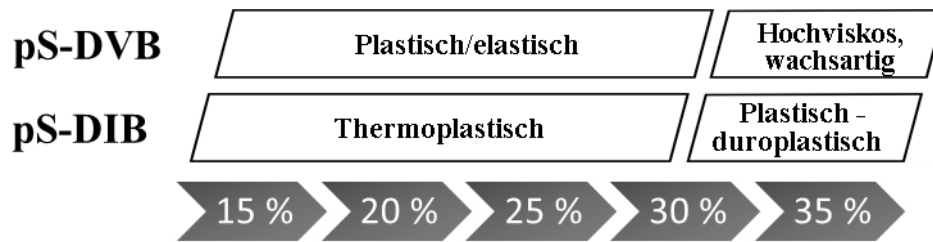


Abbildung 62: Schema der Abhängigkeit des Polymertyps vom Massenanteil des Vernetzermomomers.

Bei einem Vernetzermomomeranteil oberhalb von 30 % tritt bei den Schwefelcopolymeren eine drastische Änderung der mechanischen Eigenschaften auf. Ein Vernetzermomomeranteil von 15 % liefert bei allen Copolymeren die vorteilhaftesten Ergebnisse hinsichtlich der optischen Eigenschaften, der Duktilität und der Verarbeitung. In Tabelle 13 werden abschließend die Vor- und Nachteile der pS-DVB, pS-DIB und Terpolymere aufgeführt. Diese müssen nicht zwingend auftreten, da eine Abhängigkeit von unterschiedlichen Faktoren vorliegt, die nicht in diesem Kapitel erörtert werden.

Tabelle 13: Vor- und Nachteile der Schwefelcopolymeren.

Vorteile	Nachteile
Isolierend	Kaum alterungsbeständig
Formbar/fließbar	Kaum löslichkeitsresistent
Selbstheilend (pS-DIB)	Intensiver Geruch
Steuerung des Polymertyps	Depolymerisation
Formbeständig (pS-DVB)	Spröde durch S <sub>8</sub> -Rückstand
Temperaturbeständig	

### 4.3 Lösungspolymerisation von Schwefelcopolymeren

Im Rahmen einer Bachelorarbeit<sup>[121]</sup> (R. NEVERMANN) und einer Masterarbeit (A. BALJAK<sup>[100]</sup>) wurde ein essenzieller Beitrag zu den Ergebnissen der Lösungspolymerisation geleistet. Aufgrund der vorliegenden Problematik mit den Begleiterscheinung der thermischen Selbstbeschleunigung bei der Substanzpolymerisation mit hohen Vernetzermomenteanteilen wurde durch PYUN<sup>[39]</sup> und WEI<sup>[40]</sup> auf die Lösungspolymerisation zurückgegriffen. Es handelt sich um ein kaum erforschtes Gebiet der inversen Vulkanisation mittels Lösungspolymerisation, sodass sich in diesem Kapitel mit der Identifikation der optimalen Parameterauswahl (Lösungsmittel, -anteil, Reaktionszeit, -temperatur) befasst sowie eine eigene Methode zur Verringerung des elementaren Schwefelrückstands entwickelt wurde. Die Lösungspolymerisation wurde einerseits in dem 15 mL-Druckreaktor (Kapitel 3.1, S. 15) und andererseits in einer Soxhlet-Reaktionsapparatur (Kapitel 3.3, S. 17) durchgeführt. Als Vernetzermomente wurden Styrol (STY), 1,3-Diisopropenyl-benzol (DIB), Divinylbenzol (DVB), Dicyclopentadien (DCP) und das oligomere Alkenyl Polysulfid (OAPS) eingesetzt. Die Vernetzermomenteanteile wurden gemäß der Substanzpolymerisation gewählt. Das Lösungsmittel wurde weitestgehend aus dem Produkt mittels Zentrifuge und/oder Abdekantieren sowie einer thermischen Behandlung zur Entfernung unterzogen. Die Angabe des Lösungsmittelanteils wurde auf den Gesamtmonomeranteil ( $S_8$  + Vernetzer) bezogen.

#### 4.3.1 Parametereinfluss der Lösungspolymerisation

##### 4.3.1.1 Variation des Lösungsmittels

Bei der Lösungspolymerisation von Schwefelcopolymeren kommen im Vergleich zur Substanzpolymerisation zwei Reaktionsparameter hinzu, die einen signifikanten Einfluss auf die synthetisierten Materialien besitzen. Es handelt sich um die Variation des Lösungsmittels und des Lösungsmittelanteils. Die Auswahl der Lösungsmittel erfolgte anhand einer Literaturrecherche<sup>[39],[40]</sup> und anhand des Löslichkeitspotenzials für den elementaren Schwefel. Als Lösungsmittel werden 1,2-Dichlorbenzol (DCB), *p*-Xylol, Toluol und Kohlenstoffdisulfid verwendet, die aufgrund ihrer lösungsvermittelnden arylischen Gruppe (Ausnahme  $CS_2$ ) geeignete Kandidaten sind. Zudem weisen diese Lösungsmittel eine angemessene Löslichkeit des elementaren Schwefels auf. In Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels ist die Alterung durch die bedingte Depolymerisation stärker ausgeprägt, was z.T. der schlechteren Löslichkeit zuzuschreiben ist. Dadurch wird der vollständige Einbau des Cyclooctaschwefels in die Schwefelkette minimiert. In Abbildung 63 ist der Einfluss der verwendeten Lösungsmittel auf den steigenden Umsatz der Copolymerisation sowie Reduktion der Depolymerisation veranschaulicht. Die dargestellte Reihenfolge zeigt ebenfalls die zunehmende Löslichkeit des elementaren Schwefels. In Bezug auf den elementaren Schwefel weist *p*-Xylol ( $22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) laut Literatur eine leicht höhere Löslichkeit im Gegensatz zu Toluol ( $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) auf.<sup>[110]</sup>

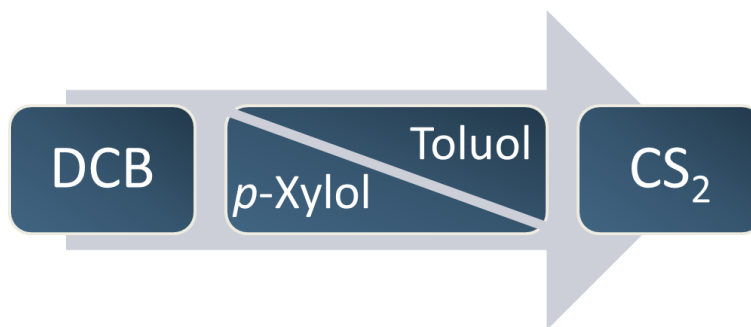


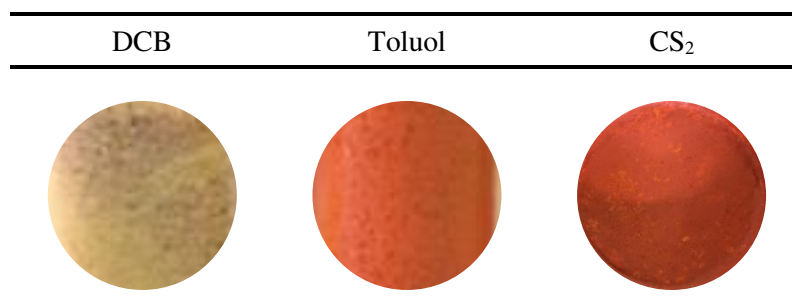
Abbildung 63: Abfolge des zunehmenden Einflusses der Lösungsmittel auf die Löslichkeit und Umsatz der Copolymerisation sowie Reduktion der Depolymerisation.

Ungeachtet dessen zeigen die Produkte bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel ähnliche Eigenschaften, darüber hinaus z.T. auch geringfügig bessere Produkteigenschaften in Bezug auf die Homogenität, Umsatz, thermische Eigenschaften, etc. auf. Dies ist vermutlich der bevorzugt günstigeren Interaktion des Lösungsmittels mit dem jeweiligen Vernetzer zuzuschreiben. Aufgrund der höheren Verfügbarkeit und des geringeren finanziellen Aufwands wird das Toluol als geeigneteres Lösungsmittel festgelegt und für weitere Untersuchungen der Lösungspolymerisation der Schwefelcopolymeren berücksichtigt.

Das DCB bringt bei der Lösungspolymerisation unter allen verwendeten Lösungsmitteln die unzureichendsten Resultate angesichts der Bildung des Copolymers (Umsatz, S<sub>8</sub>-Rückstand, Homogenität, etc.) hervor. Schwerwiegend ist der zu geringe S<sub>8</sub>-Umsatz, der bereits durch die gelbliche poröse kristalline Struktur ohne analytische Methoden festzustellen ist. Ebenfalls kann dies durch die sehr ähnlich übereinstimmenden Eigenschaften des Produktes mit dem des elementaren Schwefels anhand unterschiedlicher analytischer Methoden (XRD, DSC, TGA, REM, etc.) bestätigt werden.<sup>[100]</sup>

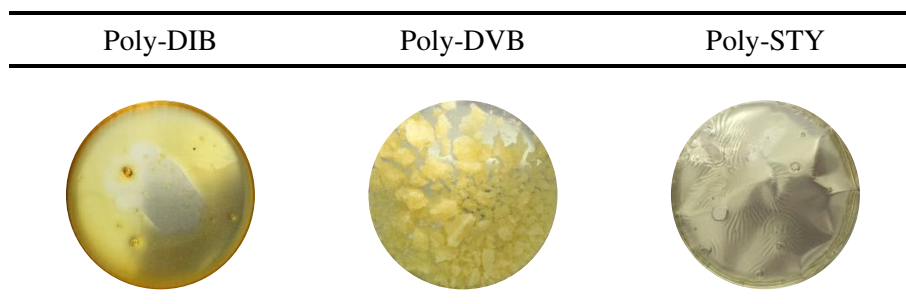
Das Lösungsmittel CS<sub>2</sub> weist kein arylisches Profil auf, besitzt hingegen ein hohes Potenzial als Lösungsmittel für die Polymerisation eingesetzt zu werden. Es besitzt das höchste Löslichkeitsvermögen für den orthorhombischen Schwefel von 406 g·L<sup>-1</sup>. Diese effektive Löslichkeit spiegelt sich in der Produktqualität hinsichtlich der hohen Homogenität, hoher Umsatz, etc. wider. In Tabelle 14 sind Abbildungen der pS-DIB Produkte bei Verwendung der Lösungsmitteln DCB, Toluol und CS<sub>2</sub> dargestellt.

Tabelle 14: Darstellung der p-DIB<sub>15</sub> in Abhängigkeit der verwendeten Lösungsmittel (30 % LM. Syntheseparameter: 160–180 °C für 3 h).<sup>[100]</sup>



Aufgrund der enorm hohen Löslichkeit und der strukturellen Divergenz gegenüber den Lösungsmitteln mit der löslichkeitsvermittelnden Arylgruppe wurde eine Untersuchung durchgeführt, ob und inwieweit das CS<sub>2</sub> als Reaktionspartner fungiert. Um auszuschließen, dass das CS<sub>2</sub> mit dem Vernetzermomomer eine Reaktion eingeht oder in das Homopolymer eingebaut wird, wurde ausschließlich das Vernetzermomomer unter gleichbleibenden Bedingungen im Lösungsmittel CS<sub>2</sub> temperiert. Dabei wurde lediglich das Homopolymer des jeweiligen eingesetzten Vernetzermonomers gebildet. In Tabelle 15 sind die Homopolymere Poly-DIB, Poly-DVB und Poly-STY abgebildet. Alle weisen hinsichtlich der Elementaranalyse nach Entfernung des Lösungsmittels eine übereinstimmende Zusammensetzung zum jeweiligen eingesetzten Vernetzermomomer auf sowie eine Übereinstimmung mit den thermischen Eigenschaften des jeweiligen Homopolymers ( $T_z > 300$  °C).

Tabelle 15: Fotografische Abbildung der im Druckreaktor mittels Lösungspolymerisation synthetisierten Homopolymere Poly-DIB, Poly-DVB und Poly-STY. Der Lösungsmittelanteil entspricht 50 % an CS<sub>2</sub>. Synthese bei 160 °C für 3 h (Produkt in Aluminiumschale).



Das Lösungsmittel CS<sub>2</sub> bietet bei der Lösungspolymerisation einige Vorteile gegenüber der anderen und führt zur erfolgreichen Copolymerisation, gilt dennoch angesichts der Kanzerogenität als ungeeignetste eingestufte Substanz. Letztendlich fiel die Auswahl als geeignetes Lösungsmittel auf das Toluol, aufgrund der leichten Verfügbarkeit und des geringen Kostenpunkts sowie der ausreichend guten Ergebnisse. Die Lösungspolymerisation in der Soxhlet-Reaktionsapparatur liefert im Vergleich zu der im Druckreaktor synthetisierten Produkten zu vorteilhafteren Eigenschaften bezüglich einer höheren Homogenität und S<sub>8</sub>-Umsatzes. Grund ist der kontinuierlicher Eintrag des elementaren Schwefels in gelöster Form. Hierdurch resultiert eine gleichmäßigere Copolymerisation, was zu einem höheren Anteil einer statistischen Verteilung der Vernetzungspunkte in den Schwefelketten führt.

Überdies liefert das Toluol in der Soxhlet-Reaktionsapparatur ähnliche Ergebnisse im Vergleich zur Verwendung des CS<sub>2</sub> als Lösungsmittel. Dies lässt vermuten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Ringöffnungspolymerisation des Cyclooctaschwefels nicht der limitierende Faktor bei der Copolymerisation ist, da das CS<sub>2</sub> zeitlich eine wesentlich höhere Menge an elementarem Schwefel für die Copolymerisation zur Verfügung stellt. Außerdem ist zu bemerken, dass bei Verwendung des Vernetzermonomers DVB abweichende Begebenheiten und Korrelationen eintreten als in diesem Kapitel beschrieben (näheres in Kapitel 4.3.1.3, S. 81).

#### 4.3.1.2 Variation des Lösungsmittelanteils





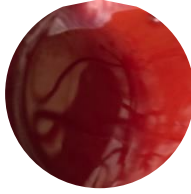


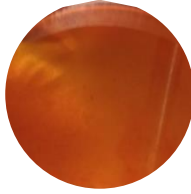




Der Lösungsmittelanteil wurde im 10 mL-Druckreaktor zwischen 20–70 % variiert,<sup>[100],[122]</sup> dessen Anteil sich auf den Gesamtmonomeranteil bezieht. Im Allgemeinen resultierten mit zunehmendem LSM-Anteil weichere und niederviskosere Produkte abnehmender Kettenlänge sowie eine Zunahme des Schwefelrückstands. Bei einem Lösungsmittelanteil von 20–40 % erfolgt meist die Bildung von Produkten fester, spröder Natur mit ausreichender Homogenität und nahezu vollständigem Umsatz der Monomere. ( $S_8$ -Peak in DSC, Vernetzerpeak in GC). Mit steigendem Vernetzermomeranteil nimmt die Plastizität beim jeweiligen Lösungsmittelanteil zu. Bei weiterer Erhöhung des Lösungsmittelanteils muss der Vernetzeranteil erhöht werden, da sich ansonsten der Umsatz des Cyclooctaschwefel verringert. Ein Lösungsmittelanteil von 70 % zeigt hingegen Produkte mit geringem Umsatz des Schwefels (DSC, XRD) und geringerer Vernetzungsdichte ( $T_g$ ), was zu einer höheren Depolymerisation des Schwefels führt. Die Interaktion der hohen Anzahl an Lösungsmittelmolekülen ( $\geq 50$  % LSM) mit dem gelösten Cyclooctaschwefel schirmt die Schwefelmoleküle voneinander ab, sodass anhand einer Separierung geringere Schwefelmengen zum Copolymer umgesetzt oder mit dem Vernetzermomeren ausreichend vor Depolymerisation geschützt werden.

Durch die Etablierung der Soxhlet-Methode bei der Lösungspolymerisation der inversen Vulkanisation werden ähnliche Produkte im Vergleich zum Druckreaktor erhalten, die jedoch eine stärker ausgeprägte Homogenität im Produkt aufweisen. Die Ursache ist der sich wiederholende kontinuierliche Eintrag einer geringeren Menge an gelösten Schwefel im Lösungsmittel, der eine homogene Verteilung erzeugt und dadurch in der zugeführten Reaktionslösung zu einer homogenen Copolymerisation beiträgt. Folglich extrahiert das Lösungsmittel im Extraktionsraum den pulverförmigen Schwefel aus der Extraktionshülse und führt diese kontinuierlich der Reaktionslösung zu. Durch den kontinuierlichen Zyklus der Verdampfung und Zuführung des Lösungsmittels werden die Monomere ( $S_8$  und Vernetzermomer) in der Reaktionslösung wiederholt durch die Lösungsmittelverdampfung aufkonzentriert und anschließend durch Lösungsmittelzuführung mit neuem Schwefel versetzt, wobei stark zur Homogenisierung und Zusammenführung der Reaktanden beigetragen wird. Ein Anteil von 20 % an Lösungsmittel ist ausreichend für die Durchführung der Copolymerisation von Schwefel mit Vinylmonomeren. Wenn bei hohen Vernetzermomeranteilen von 50 % der Lösungsmittelanteil zu hoch gewählt wird (50-70 % LSM), wird die Depolymerisation zum elementaren Schwefel begünstigt. Durch die sterische Abschirmung der Reaktanden aufgrund der zu hohen Anzahl an Lösungsmittelmolekülen werden viele kurze Schwefelketten eingebaut, die durch das  $S_\alpha/S_\mu$ -Gleichgewicht (Abbildung 4) während des Abkühlvorgangs nach der Synthese bereits depolymerisieren und auskristallisieren.

Bei Verwendung von Lösungsmittelanteilen zwischen 20–40 % resultieren homogenere Produkte, die allerdings durch die kontrollierte verzögerte Copolymerisation Schwefelketten geringerer Kettenlänge bilden. Im Allgemeinen entstehen bei der Lösungsmittelpolymerisation, wie bereits beschrieben, Produkte geringerer Molekularmasse. Durch die geringe Moleku-

larmasse entstehen Einschränkungen bei weiteren Analysemethoden zur Bestimmung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften, weil anhand der geringen Viskosität der Produkte eine Verarbeitung zu Prüfkörpern nicht möglich ist. Die Produkte werden nach dem erneuten Schmelzvorgang z.T. spröder und brechen bei geringsten Belastungen (Tabelle 16). Ebenso ist auf der Oberfläche die Depolymerisation zu Schwefelkristallen zu beobachten.

Tabelle 16: Abbildungen der Produkte des Vorgangs zur Prüfkörperherstellung mittels Schmelzprozess in Silikonformen. Aufnahme des Rohpolymers, des Copolymers im Schmelzzustand und des vollendeten Prüfkörpers. Reihe 1: Viskose Schmelzpaste, Reihe 2–4: Sprödes Material.

Parameter zur Lösungspolymerisation	Rohpolymer	Schmelzzustand	Formguss
pS-DIB <sub>50</sub> mit 50 % LSM			
-----			
pS-DIB <sub>25</sub> mit 30 % Toluol			
pS-DIB <sub>15</sub> mit 30 % CS <sub>2</sub>			
pS-DIB <sub>30</sub> mit 40 % Toluol			

#### 4.3.1.3 Variation der Vernetzermomere und des Vernetzermomenteils

Die verwendeten Vernetzermomere sowie Vernetzermomenteile bei der Lösungspolymerisation wurden analog zur Substanzpolymerisation getroffen, um Vergleiche ziehen zu können. Das durch PYUN<sup>[7]</sup> für die inverse Vulkanisation geprägte Vernetzermomere DIB ist bei der Lösungspolymerisation das vielversprechendste Vinylmonomer und liefert weitestgehend die besten Resultate hinsichtlich des Umsatzes, Homogenität, Vernetzung, Transluzenz, etc. Die Lösungspolymerisation der inversen Vulkanisation mit dem Vernetzer DIB erfolgt sowohl im Druckreaktor als auch in der Soxhlet-Reaktionsapparatur erfolgreich zum Schwei-

felcopolymer. Insbesondere das DIB liefert durch Variation der Reaktionsparameter eine hohe Produktvielfalt und öffnet somit Tore zu unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten (optische Linsen<sup>[63],[69]</sup>, Kathodenmaterial in Li-S Batterien<sup>[7],[38]</sup>, etc.). Nichtsdestotrotz weisen die Produkte unabhängig von der Wahl des Vernetzermomeres bei der Lösungspolymerisation im Vergleich zu Substanzpolymerisation abweichende Produkteigenschaften auf. Es liegen eine höhere Anzahl an kurzkettig vernetzten Schwefelketten vor, die dadurch eine geringere Viskosität und höhere Löslichkeit aufweisen.

Die Vernetzermomere STY, DCP und DVB weisen eine hohe Problematik bezüglich der Anwendung der Lösungspolymerisation auf. Durch den Zusatz von Lösungsmitteln wird die Polymerisation des Schwefels stark herabgesetzt, wodurch die Konkurrenzreaktion der Homopolymerisation der Vernetzermomere begünstigt wird. Das Resultat sind inhomogenere Produkte und eine schwache bzw. ungenügende Vernetzung, was eine erhöhte Depolymerisation der unvernetzten Bereiche der Schwefelketten zur Folge hat. Der elementare Schwefelrückstand, der durch die nachgewiesene höhere Anzahl an kristallinen Strukturen (XRD, REM, S<sub>8</sub>-Peaks in DSC) identifiziert werden kann, erhöht die Sprödigkeit des Materials. Durch Erhöhung des Vernetzeranteils kann dem entgegengewirkt werden, weil folglich die höhere Anzahl an kurzen Schwefelketten mittels Vernetzung gegen Depolymerisation geschützt wird. Eine Ausnahme ist das DIB, welches als hervorragendes Vernetzermomer für die Stabilisierung der polymeren Schwefelketten fungiert. Angesichts der Eigenschaften streut die Lage stark im Modellsystem bei Verwendung des DIB als Vernetzermomer. D.h. beim pS-DIB kann in Folge der Variation der Einflussfaktoren stark abweichende Eigenschaften gezielt synthetisiert werden.

Die Lösungspolymerisation in der Soxhlet-Reaktionsapparatur liefert hingegen zur Copolymerisation im Druckreaktor unzureichendere Ergebnisse. Die Inhomogenität der Produkte ist deutlich ausgeprägter. Mit bloßem Auge können hierbei das gering verzweigte Schwefelcopolymer und das homopolymerisierte Vernetzermomer als separierte Bereiche identifiziert werden. Diese vorliegende Begebenheit liegt überwiegend an der verzögerten Zugabe des elementaren Schwefels in gelöster Form zum Reaktionsgemisch (Lösungsmittel und Vernetzermomer), wodurch die Homopolymerisation des jeweiligen Vernetzers stark begünstigt wird. Mit einem Vernetzeranteil von 15 % können in der Soxhlet-Reaktionsapparatur noch erfolgreiche Ergebnisse hinsichtlich der Homogenität und geringe Homopolymerisate erzielt werden, allerdings reduziert sich diese Beobachtung mit steigendem Vernetzermomeranteil. Bei der Lösungspolymerisation im Druckreaktor lässt sich analog zur Substanzpolymerisation eine ähnliche Korrelation der steigenden Vernetzungsdichte mit Erhöhung des Vernetzermomeranteils feststellen, welches durch die Zunahme der T<sub>g</sub> verdeutlicht wird. Die Variation des Vernetzermomeranteils ist ein signifikanter Faktor bei der Copolymerisation von Schwefel mit Vinylmonomeren und weist den intensivsten Einfluss von sämtlichen Einflussfaktoren auf die Produkte auf.



### 4.3.1.4 Variation der Reaktionstemperatur

Die Lösungspolymerisation von Schwefelcopolymeren erfordert im Vergleich zur Substanzpolymerisation abweichende Reaktionsbedingungen, um eine Copolymerisation zu initiieren. Es wurde eine Mindesttemperatur von 155 °C bestimmt.<sup>[100]</sup> Unterhalb von dieser findet kein Umsatz der Monomere statt. Die Monomere liegen laut Ergebnisse der Gaschromatographie quantitativ vollständig als Edukte vor. Deshalb wurde die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 160–180 °C festgelegt, wobei die Versuche vollständige Vernetzerumsätze des Schwefelcopolymeren aufwiesen, die keine bis geringe Schwefelrückstände im Copolymer (S<sub>8</sub>-Peak im DSC) hatten. Im Druckreaktor liefern die Produkte der Copolymerisation bei 160 °C entgegen der bei 180 °C gleiche Produkteigenschaften. Bei der Copolymerisation in der Soxhlet-Reaktionsapparatur verhält es sich ähnlich mit Ausnahme einer geringen Tendenz zu besseren thermischen Eigenschaften bei Verwendung einer Reaktionstemperatur von 180 °C hinsichtlich der T<sub>g</sub> und Zersetzungstemperatur T<sub>z</sub>. Dabei handelt es sich nur um wenige Grad Celsius, die nicht als signifikanter Einfluss bewertet werden können.

### 4.3.1.5 Variation der Reaktionszeit

Die Reaktionszeit erfordert im Vergleich zur Substanzpolymerisation eine höhere Mindesttemperatur, da die Lösungsmittelmoleküle einerseits als Barriere für den Stofftransfer, den Reaktanden, sowie für den Wärmetransfer der exotherm radikalischen Polymerisation gelten. Dementsprechend erfordert dies eine höhere Aktivierungsenergie zu Initiierung und konstanter Polymerisation. Eine vollständige Polymerisation im Druckreaktor erfordert eine Reaktionszeit von etwa 3 h.<sup>[100]</sup> Ab diesem Zeitpunkt tritt bei weiterer Erhöhung der Reaktionszeit der Copolymerisation keine Umsatzsteigerung oder Veränderung der Eigenschaften auf. Eine weitaus höhere Reaktionszeit von >> 20 h zeigt kaum abweichende visuelle, thermische oder mechanische Eigenschaften auf.

Bei der Anwendung der Soxhlet-Reaktionsapparatur wurde keine Reaktionszeit berücksichtigt. Die Copolymerisation gilt als beendet, wenn das Monomer Schwefel aus der Soxhlethülse vollständig in Lösung geht und anschließend im nächsten Zyklus das reine Lösungsmittel aus dem Extraktionsraum abläuft. Bei nachträglicher thermischer Behandlung (0.5–2 h), konnten keine signifikanten abweichenden Ergebnisse erhalten werden.

## 4.3.2 Visuelle Eigenschaften und Strukturbeschaffenheit

Das Erscheinungsbild der Produkte weist im Vergleich zu denen mittels Substanzpolymerisation synthetisierten Produkten leicht abweichende Eigenschaften auf. Die Produkte sind weicher und lassen sich in Abhängigkeit des Vernetzeranteils bereits ohne oder durch geringe Temperatureinwirkung (< 80°C) verformen. Wie in Kapitel 4.3.1 (S. 77) erörtert, liegt dies an der geringeren Viskosität und höheren Löslichkeit, die durch die geringere Kettenlänge der

hyperverzweigten Schwefelcopolymeren zustande kommt. Ungeachtet dessen besitzen die Copolymeren abhängig vom Vernetzermomenter ihre charakteristische Farbe, die mit zunehmendem Vernetzermomenteranteil an Farbtiefe zunimmt. Weiterhin sind sämtliche Schwefelcopolymeren der Lösungspolymerisation amorph und haben eine spezifische Transluzenz. Zudem weisen die Produkte weniger kristalline Schwefelrückstände auf, obwohl keine thermische Nachbehandlung erfolgt ist. In Abbildung 134 (S. 198) im Anhang ist die Vielfalt der mittels Druckreaktor synthetisierten Produkte sowie in Abbildung 135 (S. 199) die mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Produkte veranschaulicht.

Die pS-DIB besitzen anhand der spezifischen Farbe analog zu den Produkten der Substanzpolymerisation den charakteristischen Wiedererkennungswert. Sie weisen eine orange bis rötlichen Farbe und die Transluzenz auf. In Abbildung 64 sind die DIB-basierten Copolymeren dargestellt, die mittels 15 mL-Druckreaktor synthetisiert wurden. Mit steigendem DIB-Anteil findet eine Intensivierung der rötlichen Farbe und Zunahme der Transluzenz statt. Die mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten pS-DIB weisen ähnliche visuelle und strukturelle Eigenschaften auf. Eine Besonderheit stellt die stärker ausgeprägte Homogenität der amorphen Produkte dar. Die Auswahl des Lösungsmittels liefert, mit Ausnahme von DCB, ähnliche Ergebnisse. Es handelt sich um weiche plastische Materialien. Die pS-DIB mit 15 % und 30 % weisen einen höheren Härtegrad im Vergleich zu den Vernetzermomenteranteilen von 20–25 % auf. Beim pS-DIB<sub>15</sub> ist die Ursache der höhere Schwefelanteil, der durch zu geringe Vernetzung zu einer höheren Sprödigkeit im Material beiträgt. Beim pS-DIB<sub>30</sub> hingegen kommt der Beitrag von dem hohen DIB-Anteil, der durch die höhere Vernetzung zu einem härteren Schwefelnetzwerk führt.

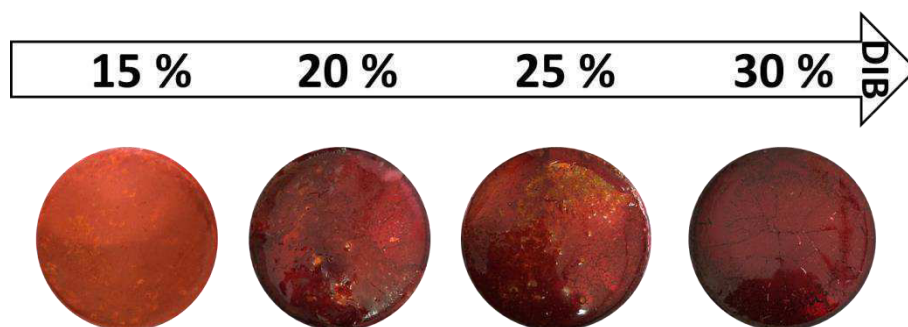


Abbildung 64: Fotografische Abbildung der im Druckreaktor mittels Lösungspolymerisation synthetisierten pS-DIB mit variierendem DIB-Anteil. Prozentuale Angaben betreffen den Massenanteil. Der Lösungsmittelanteil entspricht 30 % an CS<sub>2</sub>.<sup>[121]</sup>

Bei den mittels Druckreaktor synthetisierten pS-DIB handelt es sich um relativ homogene Materialien, die sich in den REM-Aufnahmen als glatte ebene Flächen widerspiegeln (Abbildung 65). Nichtsdestotrotz weisen fast alle Copolymeren auf der Oberfläche kleinere Bereiche auf, die von Schwefelkristallen gekennzeichnet sind (Abbildung 65: **a**, **b**), obwohl diese durch analytische Methoden kaum zu detektieren sind oder nur geringe Mengen aufweisen. Dies bedeutet nicht zwangsläufig, dass dieser Schwefelrückstand negativen Einfluss auf die Materialien besitzt, da die Menge zu gering ist. Ebenso sind in Bereichen, die geringe Mengen an Schwefelkristallen aufweisen, die charakteristischen porenartigen Mulden zu

beobachten (Abbildung 65: **d**), die ebenfalls in der Substanzpolymerisation vertreten sind. Einige Oberflächen der pS-DIB weisen auf der glatten Copolymer-Oberflächen eine Farbänderung auf (Abbildung 65: **c**). Vermutlich handelt es sich um die Bildung von Cyclooctaschwefel, bei der noch keine Kristallbildung erfolgt ist. Die Bereiche besitzen noppenartige Kügelchen auf der Oberfläche, die sich ebenfalls auf den Schwefelkristallen befinden und als Hinweis hierfür gesehen werden kann.

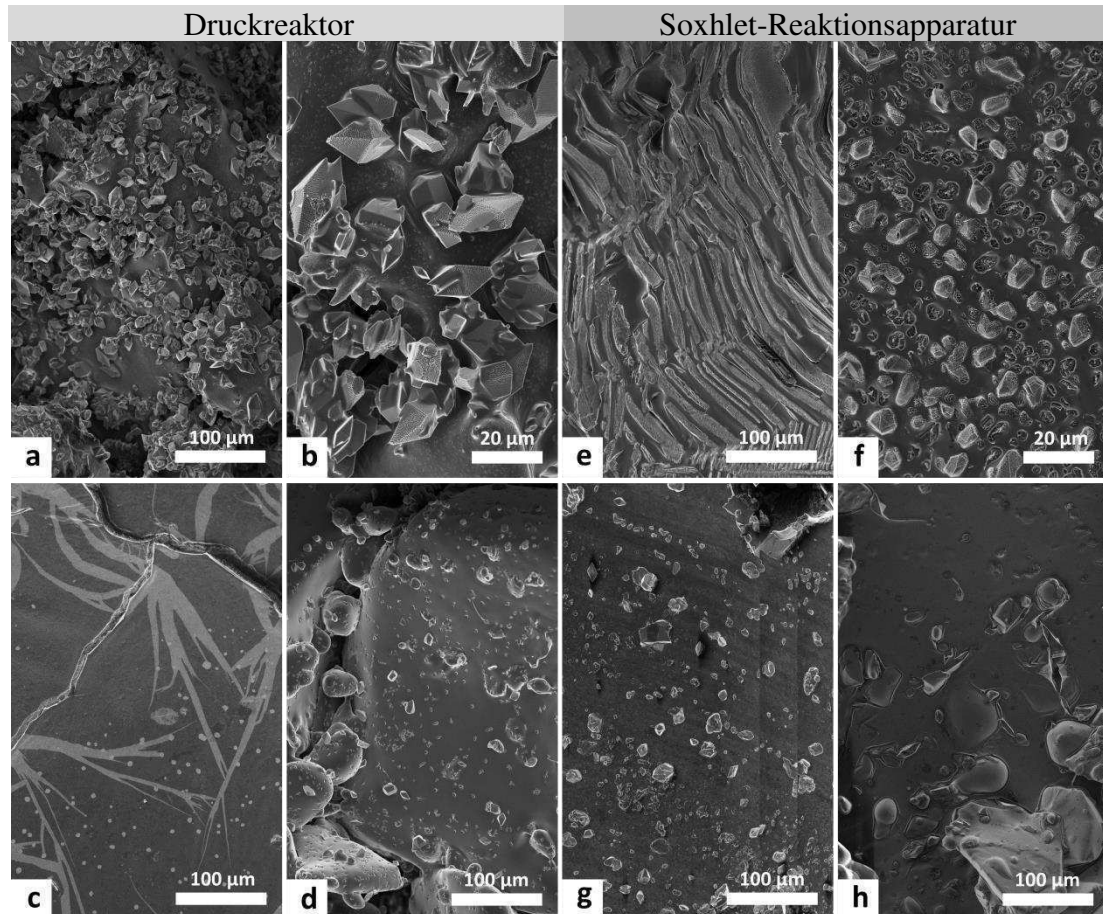


Abbildung 65: REM-Aufnahmen der pS-DIB. **a/b**: Agglomerate von  $S_8$ -Kristallen, **c**: glatte Polymeroberfläche, **d**: Polymeroberfläche mit Vertiefungen, **e**: unebene Polymeroberfläche, **f**: Polymeroberfläche mit  $S_8$ -Einkristallen und  $S_8$ -Hohlräumen, **g**: glatte Polymeroberfläche versetzt mit Bruchstücken und wenigen  $S_8$ -Einkristallen, **h**: glatte Polymeroberfläche mit Blasen und Erhöhungen. Druckreaktor: Oben: pS-DIB<sub>10</sub> mit 20 % LSM ( $t = 2$  h), unten links: pS-DIB<sub>10</sub> mit 50 % LSM ( $t = 0.5$  h), unten rechts: pS-DIB<sub>30</sub> mit 40 % LSM ( $t = 0$  h). Soxhlet: oben: pS-DIB<sub>15</sub> mit 30 % LSM, unten links: pS-DIB<sub>25</sub> mit 30 % LSM, unten rechts: pS-DIB<sub>15</sub> mit 40 % LSM ( $T = 180$  °C,  $t = 4$  h).

Mit abnehmendem Vernetzermomenteil erhöht sich die Häufigkeit der Schwefelkristalle aufgrund der schlechteren Vernetzung der Schwefelketten. Eine Ausnahme stellen die pS-DIB mit einem hohen Massenanteil von 50 % DIB dar. Diese sind nahezu rückstandslos, da der hohe Vernetzeranteil alle Schwefelketten gegen die Depolymerisation stabilisiert. Diese Beobachtung gilt allerdings nur bei einem Lösungsmittelanteil  $\leq 50$  %. Bei gleichbleibendem Vernetzeranteil und einem Lösungsmittelanteil von 50–70 % erfolgt kein vollständiger Um-

satz und der verbleibende Schwefel oder kaum polymerisierte Schwefel depolymerisiert zum S<sub>8</sub>.

Die mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten pS-DIB weisen ähnliche Oberflächen analog zu den Produkten des Druckreaktors auf (Abbildung 65). Wie bereits bei der Substanzpolymerisation zu beobachten, weisen einige Schwefelcopolymere bei Vernetzermomenteilen von 10 % ein porenartiges Netzwerk auf unter Ausbildung zahlreicher Schwefelkristalle (Abbildung 65: e, f). Allerdings nur bei einigen geringem Lösungsmittelanteil (20 %). Bei hohen Anteilen des Lösungsmittels von 50 % bleibt dieses Porennetzwerk aus und die Oberfläche gleicht dem eines Schwefelcopolymers unterhalb von 30 % an DIB (Abbildung 65: g). Insbesondere die Schwefelcopolymere mit einem DIB-Anteil von 50 % zeigen zur gewohnten glatten ebenen Oberfläche große blasenartige Gewölbe. Die Entstehung dieser Gewölbe beruht auf die thermische Entfernung des verbleibenden Lösungsmittels im Schwefelcopolymer. Zudem weisen Produkte mit hohem DIB-Anteil von 50 % bei einem hohen Lösungsmittelanteil von  $\geq 50$  % auf ihrer Oberfläche viele gelbe Kristallisationen auf, die während des Abkühlvorgangs nach der Reaktion entstehen. Dabei besteht derselbe Zusammenhang mit dem Lösungsmittel analog zu den Produkten mittels Druckreaktor.

Die Produkte des pS-DVB liefert eine hohe Vielfalt an viskos-plastischen bis spröden amorphen Materialien. Die Materialien weisen angesichts der Farbe sehr unterschiedliche Brauntöne auf. Es handelt sich um Mixturen aus gelblichen, beigen, ocker, rötlichen bis sehr dunklen Brauntönen. Diese Vielzahl an Varianten ist in Abbildung 134 (S. 198) für die Produkte des Druckreaktors und in Abbildung 135 (S. 199) für die Produkte der Soxhlet-Reaktionsapparatur des Anhangs abgebildet. Die Intensivierung der Farbe mit steigendem DVB-Anteil durch die steigende Vernetzungsdichte bzw. Einbaus des Vernetzers im Copolymer ist ebenfalls zu beobachten. Im Vergleich zur Substanzpolymerisation weisen sie starke Inhomogenitäten und keine oder eine sehr schwache Transluzenz auf. Wie in Kapitel 4.3.1.3 (S. 81) erörtert, liegt dieses inhomogene Auftreten an der konkurrierenden Homopolymerisation, die bei der Polymerisation mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur stärker ausgeprägt ist. Je nach gewählter Reaktionsbedingung variiert der Anteil der Homopolymerisation von DVB unterschiedlich stark. Es liegt ein heterogenes Material vor, das sich in der Farbe, Oberflächenbeschaffenheit und Transparenz im Material unterscheidet. Sowohl Produkte mit hoher Homogenität, intensiverer Farbtiefe und weicher Konsistenz (geringere Viskosität) als auch Produkte von hoher Porosität und spröder Natur werden erhalten. Meist entstehen Gemische aus diesen Varianten, die zufällig verstreut auf dem Produkt ausgeprägt sind.

Da die minimale Reaktionstemperatur bei der Lösungspolymerisation (155 °C) für die Initiierung der Ringöffnungspolymerisation (ROP) des Cyclooctaschwefels im gleichen Temperaturbereich liegt, wie die Initiierung der Homopolymerisation, besteht eine Schwierigkeit der Homopolymerisation durch Verringerung der Reaktionstemperatur entgegenzuwirken. Die Homopolymerisation des DVB besitzt im Lösungsmittel eine zu hohe Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur ROP des Cyclooctaschwefels, die durch die Interaktion mit den Lö-

sungsmitteln stark herabgesetzt wird. Dementsprechend ist das Vernetzermomomer DVB ungeeignet für die Copolymerisation mit Schwefel.

Die mittels Druckreaktor synthetisierten Produkte der Copolymere pS-DVB mit Variation des Lösungsmittels sowie Lösungsmittel- und DVB-Anteil sind in Abbildung 66 abgebildet. Diese Bilder zeigen Zusammenhänge mit dem Lösungsmittel und Lösungsmittelanteils. Es lässt sich ein ähnlicher Einfluss der Lösungsmittel Toluol und *p*-Xylol anhand der Farbe und Homogenität erkennen unter dem Aspekt derselben Wahl der übrigen Einflussfaktoren. Die Produkte des *p*-Xylols weisen allerdings eine leicht höhere Sprödigkeit auf. Der intensivere Braunton bei Verwendung des Lösungsmittels CS<sub>2</sub> (Abbildung 66: unten) bestätigt ein höherer Einbau oder geringfügigere Homopolymerisation des Vernetzers (farblos) im Vergleich zur Verwendung der anderen beiden Lösungsmittel. Des Weiteren ist bei den Produkten mit einem Lösungsmittelanteil von 50 % ein abweichendes Äußeres zu identifizieren. Die Produkte besitzen hingegen zum geringeren Lösungsmittelanteil von 20 % eine geringer ausgeprägte Farbgebung und eine geringfügig kleinere Homogenität, die mit einer höheren Härte einhergeht. Es sind kleinere gelbe Bereiche sichtbar, bei denen es sich um S<sub>8</sub> handelt.












	Druckreaktor			Soxhlet-Reaktions- apparat
LSM	20 % DVB 20 % LSM	30 % DVB 20 % LSM	20 % DVB 50 % LSM	15 % DVB 30 % LSM
<i>p</i> -Xylol				
Toluol				
CS <sub>2</sub>				

Abbildung 66: Fotografische Abbildung mittels Lösungspolymerisation synthetisierten pS-DVB mit variierendem DVB-Anteil. Prozentuale Angaben betreffen den Massenanteil.<sup>[121]</sup>

Im speziellen ist bei der Soxhlet-Reaktionsapparatur durch die verzögerte Zugabe des gelösten Schwefels die Homopolymerisation des Vernetzers DVB stärker ausgeprägt. Dieser Effekt wird durch die ständig höhere Vernetzerkonzentration begünstigt, die erst Schritt für Schritt verdünnt mit dem Reaktionspartner S<sub>8</sub> versetzt wird. Das DVB ist als Edukt bei zwei simultan vorliegenden Polymerisationen vertreten. Zu einem bei der Bildung des Copolymers pS-DVB und andererseits bei der Homopolymerisation zum Polydivinylbenzol. Folglich ist vor vollständiger Zugabe des Schwefels das DVB bereits vollständig umgesetzt und kann keinen weiteren Schwefel mehr vernetzen. Dies hat ein inhomogenes Gemisch und eine geringere Vernetzung des pS-DVB zur Folge, das anfälliger gegenüber der Depolymerisation zum Cyclooctaschwefel ist.

Aufgrund dieser Problematik wurden bei der Copolymerisation mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur zwei Lösungswege untersucht. Zu einem wurde mithilfe der Verwendung eines Unterdrucks (59 mbar) die Copolymerisation ab einer Temperatur von 60 °C mit schrittweiser Erhöhung (10 °C Intervalle) untersucht, um eine thermische Initiierung der Homopolymerisation von DVB zu unterdrücken. Es konnte weder eine Reaktion bei geringerer Temperatur im Unterdruck beobachtet werden noch eine Färbung der Reaktionslösung. Schließlich erfolgt erst ab einer Temperatur von 160 °C eine Copolymerisation, was den vorherigen Untersuchungen ohne Unterdruck entspricht. Zum anderen wurde ein geringer Massenanteil an DVB von 15 % verwendet, um der Homopolymerisation durch eine geringere Molekülanzahl an DVB entgegenzuwirken. Allerdings erhöht sich hierbei die Verweilzeit des DVB, da eine größere Menge an Schwefel (85 %) von der Extraktionshülse bis zum Reaktionsgemisch gelangen muss. Die spröden Produkte mit dem Lösungsmitteln Toluol und CS<sub>2</sub> sind in Abbildung 66 (rechts) dargestellt. Die Produkte weisen weiterhin eine leichte Inhomogenität auf.

Im Vergleich zum Copolymer pS-DIB deuten die REM-Aufnahmen der pS-DVB darauf hin, dass der nicht umgesetzte Schwefel bzw. depolymerisierte Schwefel neben der Bildung an der Oberfläche ebenfalls innerhalb des Produktes verteilt ist. In Abbildung 67 (oben) sind die glatten Oberflächen (unbehandelt oder Bruchstücke) sowie die dazugehörigen schwefelhaltigen Bereiche (unten) dargestellt. Dabei handelt es sich um meist offene Oberflächenstellen, welche die typischen noppenartigen Kügelchen (S<sub>8</sub>-Rückstand) enthalten. Diese Aufnahmen zeigen bereits den Beginn einer Kristallkeimbildung für Schwefelkristalle. Allerdings sind es nur sehr kleine ( $\approx 5 \mu\text{m}$ ) und eine überschaubare Anzahl an Kristallen.



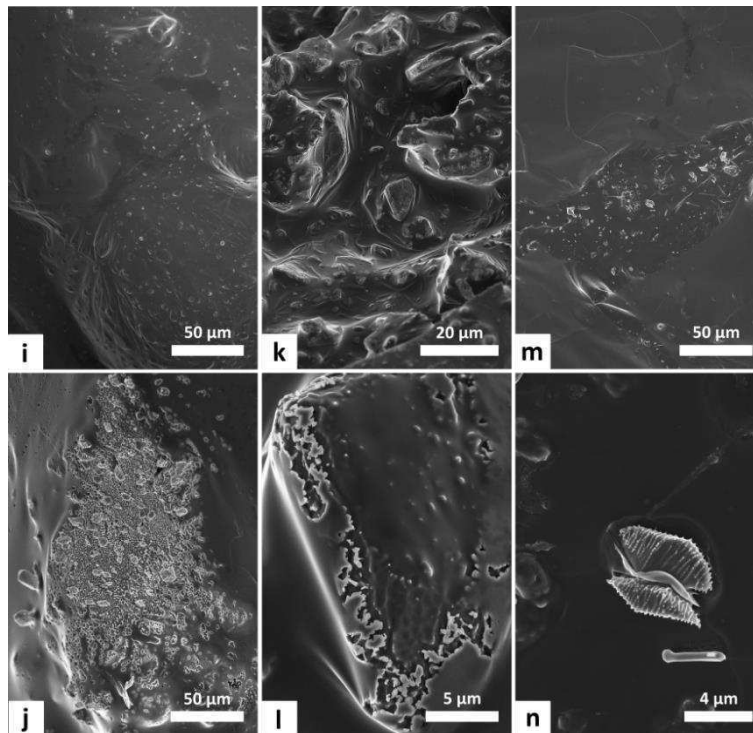


Abbildung 67: REM-Aufnahmen der mittels Druckreaktor synthetisierten pS-DVB. Oben: Copolymeroberfläche, unten: dazugehörige Schwefelbereiche. **i/j**: pS-DVB<sub>25</sub> mit 40 % LSM (t = 16 h), **k/l**: pS-DVB<sub>15</sub> mit 40 % LSM (t = 3 h), **m/n**: pS-DVB<sub>30</sub> mit 30 % LSM (t = 3 h).  $T_R = 180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Copolymerisation mittels Lösungspolymerisation von Schwefel mit Styrol liefert gelbe bis braune sowie plastisch weiche bis hart spröde Produkte. Der Lösungsmittelanteil wurde entsprechend der vorherigen Copolymerisation von 20–30 % gewählt, die die gewünschten Eigenschaften geliefert haben. In Abbildung 68 sind die Bilder der pS-STY dargestellt.

Die Lösungspolymerisation der inversen Vulkanisation von Schwefel mit Styrol zeigt bezogen auf die Reaktionszeit einen signifikanten Einfluss auf die Produkteigenschaften im Gegensatz zur Verwendung anderer Vernetzer. Bei der Copolymerisation im Druckreaktor und geringer Reaktionszeit (3,5 h) resultiert ein gelbes plastisches Material, welches von geringer Homogenität geprägt ist (Abbildung 68: mitte). Die Inhomogenität geht auf die Anwesenheit von transluzenten und opaken Bereichen zurück. Bei langen Reaktionszeiten erfolgt hingegen die Bildung spröder brauner Materialien (Abbildung 68: oben). Die Variation der Lösungsmittel weist keinen signifikanten Einfluss auf. Die Copolymerisation mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur liefert nennenswerte Unterschiede bei der Homogenität und Reaktionszeit. Anhand der vorliegenden Inhomogenität der zuvor im Druckreaktor synthetisierten Produkte wurde die Reaktionszeit in der Soxhlet-Reaktionsapparatur drastisch erhöht (24 h). Dabei nahm bei Verwendung des Lösungsmittels CS<sub>2</sub> die Sprödigkeit ab unter beibehalt des braunen Farbtons. Das Material besitzt zudem eine weichere Konsistenz. Die Produkte bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel verblieben in einem gelblichen Farbton und waren mit der Substanzpolymerisation vergleichbar. Mit Ausnahme einer weichen Konsistenz.







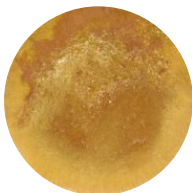


LSM	<i>p</i> -Xylol	CS <sub>2</sub>	Toluol	Versuchsparameter
Druckreaktor				30 % LSM 15 % STY 160 °C, 18 h
				20 % LSM 20 % STY 160 °C, 3.5 h
Soxhlet-Reaktionsapparat		Toluol	CS <sub>2</sub>	
				30 % LSM 15 % STY 160 °C, 24 h
	Unterdruck (59 mbar)			

Abbildung 68: Fotografische Abbildung mittels Lösungspolymerisation synthetisierten pS-STY mit variierendem STY-Anteil. Prozentuale Angaben betreffen den Massenanteil. Die Versuchsparameter und Polymerisationsart sind angegeben.<sup>[121]</sup>

Die fehlende Bildung der braunen Farbe wie bei den Druckreaktor-Produkten lässt sich bei fast identischen Einflussfaktoren nicht eindeutig erklären. Schließlich kam es bei der Substanzpolymerisation erst bei einem hohen Vernetzeranteil von 25 % zu einer bräunlichen Farbgebung. In diesem Falle wurde nur ein geringer STY-Anteil von 15–20 % verwendet. Die Farbentwicklung hängt vermutlich mit der Bildung von Nebenprodukten zusammen.<sup>[76]</sup> Ebenfalls trägt die zeitintensive thermische Copolymerisation (>> 3 h) zur Reduktion der Kettenlänge bei, wodurch sich das De-/Polymerisation-Gleichgewicht stärker zur Depolymerisation (S<sub>8</sub>-Bildung) verschiebt, was die Zunahme der Sprödigkeit erklärt. Der geringere T<sub>g</sub> (ΔT = 6–7 °C) dieser Produkte und höhere ΔH des Schwefels (37 %) bestätigen diese These.

Die Copolymerisation von Schwefel mit dem Vernetzermomomer Dicyclopentadien (DCP) zum pS-DCP erfolgt mit dem Lösungsmittel Toluol erfolgreich im 10 mL-Druckreaktor. Die Produktvielfalt ist im Anhang in Abbildung 134 (S. 198) dargestellt.



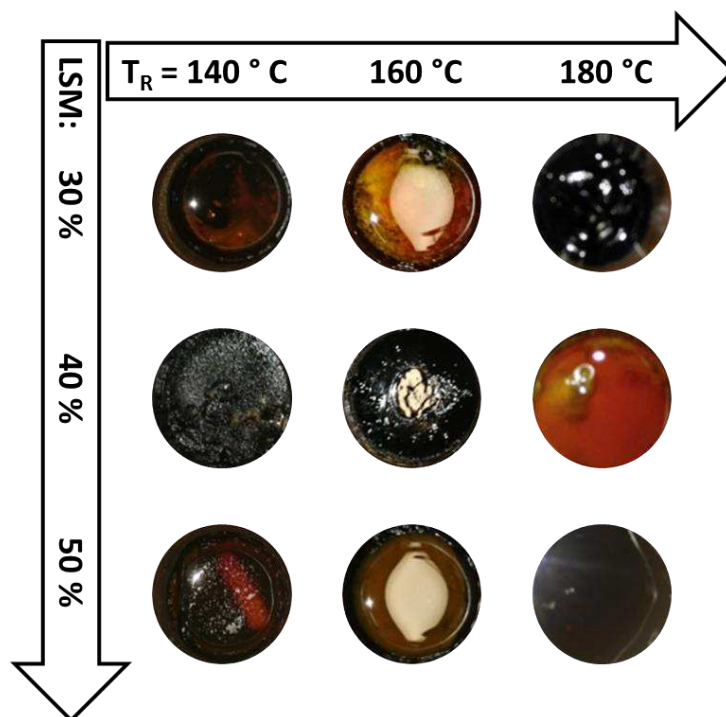


Abbildung 69: Fotografische Abbildung mittels Druckreaktor synthetisierter pS-DCP mit variierendem Toluol-Anteil und Reaktionstemperatur. Prozentuale Angaben betreffen den Massenanteil. 1. & 3. Reihe: 30 % DCP, 2. Reihe: 15 % DCP,  $t = 20\text{--}68\text{ h}$ .<sup>[122]</sup>

Es werden im Allgemeinen hellbraune (bernsteinfarbige) bis dunkelbraune/schwarze, amorphe spröde Materialien erhalten. Sie besitzen eine hohe Sprödigkeit und zerbrechen bei Entfernung aus dem Reaktionsgefäß oder mechanischer Beanspruchung. In Abbildung 69 sind die pS-DCP mit variierendem Vernetzer- (15–30 %) und Lösungsmittelanteil (30–50 %), die jeweils bei 140 °C, 160 °C und 180 °C copolymerisiert wurden, dargestellt. Es lässt sich zunächst keine Abweichung untereinander erkennen, mit Ausnahme des pS-DCP<sub>15</sub> mit 40 % LSM-Anteil, das sehr hell im Vergleich zu den anderen Produkten ist. Diese Divergenz lässt sich durch einen erhöhten S<sub>8</sub>-Rückstand erklären, der sich auf den Farbeindruck auswirkt. Ansonsten entsprechen die Produkte visuell und anhand der Härte den Produkten der Substanzpolymerisation, die ebenfalls mit den Ergebnissen von BORDOLOI übereinstimmen.<sup>[43]</sup> Lediglich der Glanz und die Transluzenz ist bei den Produkten der Lösungspolymerisation nicht mehr vorhanden. Zudem sind die Produkte von geringerer Viskosität geprägt, die eine klebrigere Oberfläche aufweist.

Bemerkenswert bei der Copolymerisation von DCP mit Schwefel mittels Lösungspolymerisation ist, dass die Lösungspolymerisation erfolgreich bei einer geringen Reaktionstemperatur von 140 °C erfolgt. Dies ist ein Vorteil gegenüber den anderen Vernetzern, die eine Minimaltemperatur von 155 °C bei der Lösungspolymerisation benötigen. Dieser Effekt beruht auf der hohen Reaktivität des Vernetzermomomers, welches bereits bei der Substanzpolymerisation schnell zu einem Geleffekt führte, wenn die Reaktionstemperatur oder der DCP-Anteil zu hoch gewählt wurde. Einen nicht unbedeutenden Beitrag besitzt hierbei die thermische Spaltung des Dicyclopentadiens (Retro-Diels-Alder-Reaktion) bei einer Temperatur oberhalb von

170 °C, was das Cyclopentadien als neues Comonomer freisetzt. PARKER *et al.* zeigt bei Untersuchungen hinsichtlich der Reaktionsmechanismen von pS-DCP unterschiedliche Synthesewege auf, die bereits unterhalb von 140 °C initiiert werden.<sup>[94]</sup>

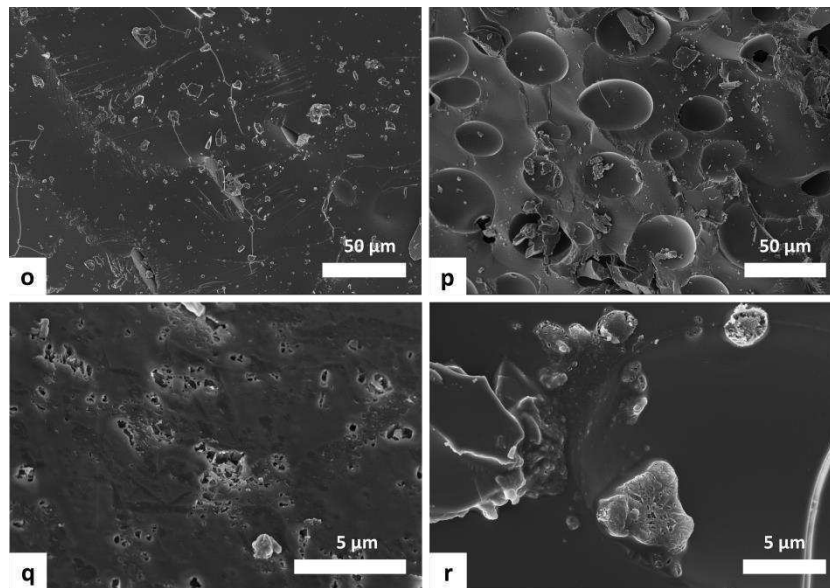


Abbildung 70: REM-Aufnahmen der pS-DCP. **o**: glatte Polymeroberfläche mit Bruchstücken, **p**: Polymeroberfläche mit Blasen und Erhöhungen, **q**, **r**: Polymeroberfläche mit Netzwerk aus S<sub>8</sub>-Hohlräumen. (**o**: pS-DCP<sub>10</sub> mit 20 % LSM (t = 2 h), **p**: pS-DCP<sub>30</sub> mit 50 % LSM (t = 20 h), **q**: pS-DCP<sub>30</sub> mit 30 % LSM (t = 3 h), **r**: pS-DCP<sub>15</sub> mit 40 % LSM (t = 24 h). T = 180 °C (**p**: T = 140 °C)).

In Abbildung 70 sind REM-Aufnahmen der pS-DCP dargestellt. Die pS-DCP<sub>30</sub> mit einem höheren LSM-Anteil von 50 % haben unabhängig von der Reaktionstemperatur glatte Polymeroberfläche ohne Schwefelrückstände (Abbildung 70: **o**). Bei Verwendung eines geringeren LSM-Anteils von 30 % zeigen die Produkte bei 140 °C keinen S<sub>8</sub>-Rückstand (Abbildung 70: **p**). Sie weisen jedoch die bereits zuvor beobachteten Bläschen (18–47 µm) auf, die vom Lösungsmittel bedingt sind. Allerdings zeigt sich eine Abhängigkeit der Bläschenbildung mit steigender Reaktionstemperatur bzw. abnehmender Reaktionszeit, bei der eine Zunahme des Schwefelrückstands erfolgt. Die Produkte besitzen von 160 °C auf 180 °C eine zunehmende Menge an offenen Hohlstellen mit Schwefelnetzwerken (Abbildung 70: **q**). Bei einem Vernetzeranteil von 15 % und 40 % LSM-Anteil resultieren bei allen eingesetzten Reaktionstemperaturen (140–180 °C) geringe Schwefelnetzwerke im inneren des Copolymer-Materials (**r**).

Bei der Copolymerisation mittels Soxhlet-Reaktionsapparat wird eine minimale Reaktionstemperatur von 170 °C benötigt, um eine erfolgreiche Lösungspolymerisation einzuleiten. Es resultieren gleichwertige Produkte im Vergleich zum Druckreaktor. Diese weisen jedoch eine geringere Sprödigkeit auf und besitzen eine weitaus höhere Haftung am Borosilikatglas des Reaktionsbehälters (DURAN-Einhalskolben). Dies erschwert die Isolierung des vollständigen Materials sehr stark. Aufgrund der geringen Viskosität und weicheren Konsistenz weist das mittels Lösungspolymerisation synthetisierte pS-DCP ein weitaus stärkeres Klebeverhalten

gegenüber der Borosilikatooberfläche des Einhalskolbens auf, im Vergleich zu den Produkten der Substanzpolymerisation (Versuche im Glas-Vial).

Die REM-Aufnahmen der pS-DCP zeigen die typisch glatten Polymeroberflächen mit Bruchstücken in Abwesenheit von Schwefelrückständen auf. Angesichts der höheren Sprödigkeit und Härte des Materials wurde bei der Soxhlet-Reaktionsapparatur zusätzlich ein weiteres Vernetzermomomer zugefügt. Dieses führt zu duktileren bzw. flexibleren Copolymer-Netzwerken und erleichtert dadurch die Isolierung aus dem Reaktionsbehälter. Die erhaltenen Terpolymere besitzen in Abhängigkeit des zusätzlichen Vernetzermomomers (STY, DIB, DVB) eine visuelle von schwarz abweichend charakteristisch sehr dunkle Verfärbung (gelb, rot, bräunlich). Es erfolgt ein leichter Anstieg der Duktilität und Verringerung der Sprödigkeit, was sich allerdings nur mäßig auf den Isolierungsprozess auswirkt.

Des Weiteren wurden die Poly(*S-r*-OAPS)-Copolymere (pS-OAPS) mittels Lösungspolymerisation im Druckreaktor hergestellt. Bei dem Oligomeren Alkenyl Polisulfid (OAPS) handelt es sich um ein selbst synthetisiertes Vernetzermomomer (Abbildung 71), welches aus destilliertem Allylmercaptan und Schwefel hergestellt wurde (Kapitel 3.5, S. 18).<sup>[122]</sup>

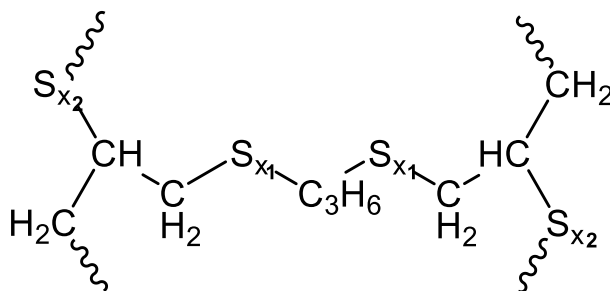


Abbildung 71: Vermutete Strukturformel für OAPS nach Bordoloi. Durchschnittswerte der Indizes:  $n = 1.0$ ,  $x_1 = 3.5$ ,  $x_2 = 4.0$ . (modifiziert nach Bordoloi).<sup>[43]</sup>

Bei den pS-OAPS Produkten handelt es sich um braun-schwarze homogene viskose und klebrige Masse, die gegenüber der Substanzpolymerisation eine geringere Zähigkeit aufweisen und visuell kaum zu unterscheiden sind. In Abbildung 72 sind die Produkte der pS-OAPS mit einem OAPS-Anteil von 30 % und einem variierenden LSM-Anteil von 30–50 % dargestellt.

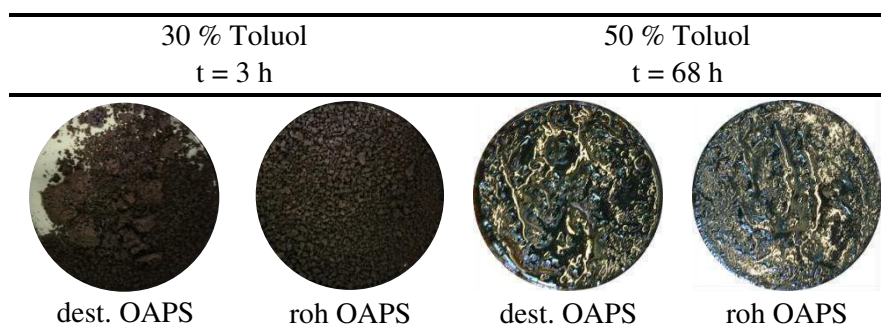


Abbildung 72: Fotografische Abbildung mittels Lösungspolymerisation synthetisiertes pS-OAPS mit 30 % OAPS. Die Copolymerisation erfolgte im Druckreaktor bei 160 °C. Das Comonomer OAPS wurde jeweils als Rohprodukt und destilliert verwendet. Prozentuale Angaben betreffen den Massenanteil.<sup>[121],[122]</sup>

### 4.3.3 Zusammensetzung und Umsatz der Comonomere

Zur Untersuchung des Umsatzes der Monomere und zur qualitativen Bestimmung der Rückstände an Lösungsmittel der Lösungspolymerisation wurde die elementare Zusammensetzung der Produkte mittels Elementaranalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse mittels Lösungspolymerisation sind in Abbildung 73 bis Abbildung 79 dargestellt. Dabei handelt es sich in Abbildung 73 bis Abbildung 76 um die Ergebnisse im Druckreaktor sowie in Abbildung 77 bis Abbildung 79 der Ergebnisse in der Soxhlet-Reaktionsapparatur.

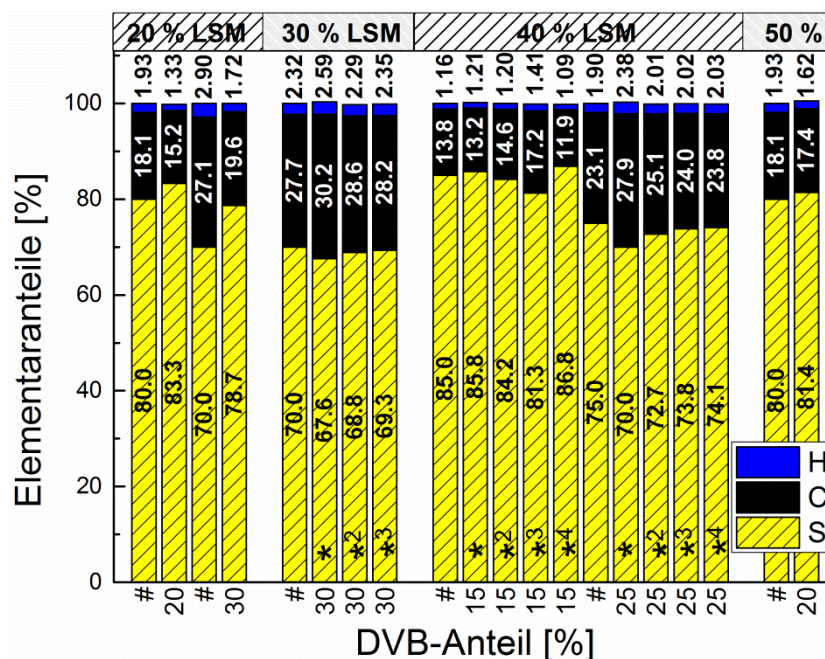


Abbildung 73: Elementarzusammensetzung der im Druckreaktor synthetisierten pS-DVB. Angabe des Massenanteils an Lösungsmittel und Vernetzermomere. LSM: Toluol. # entspricht dem berechneten Elementaranteil der darauf folgenden Copolymere, Reaktionsparameter: \* T = 180 °C, t = 3 h, \*<sup>2</sup> T = 200 °C, t = 3 h, \*<sup>3</sup> T = 180 °C, t = 15.5 h \*<sup>4</sup> T = 180 °C, t = 17 h

In Abbildung 73 sind die elementaren Zusammensetzungen der pS-DVB hinsichtlich der variierenden Vernetzermomere- (15–30 %) und LSM-Anteilen (20–50 %) dargestellt. Zusätzlich sind die Reaktionstemperaturen (180–200 °C) und -zeiten (3–17 h) angegeben. Die geringen Abweichungen der gemessenen gegenüber der berechneten Massenanteilen zeigen bei einem LSM-Anteil von 30 % Toluol- und DVB-Anteil von 30 % die besten Resultate, da die Zusammensetzung fast vollständig übereinstimmt. Ein darunter liegender LSM-Anteil von 20 % weist große Abweichungen auf ( $6 \pm 2$  %), bei dem der Schwefelanteil höher als beim theoretischen Anteil ist. Vermutlich ist der nicht umgesetzte Vernetzeranteil bei der Produktüberführung in dem Reaktionsbehälter im flüssigen Zustand verblieben oder es fand eine erhöhte Homopolymerisation statt. Folglich wurde eine inhomogene Probe vermessen, die die Fraktion mit dem höheren Anteil an Schwefelketten, aufgrund einer nicht ausreichenden Homogenisierung des Materials, enthielt. Produkte mit einem LSM-Anteil von 40–50 % weisen bei einem DVB-Anteil zwischen 15–25 % nur geringere, aber ebenfalls sichtbare Abweichungen auf. Diese geringen Abweichungen korrelieren nicht mit dem Toluol- oder DVB-



Anteil. Ebenfalls ist kaum ein Lösungsmittelrückstand anhand des abweichenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisses zueinander festzustellen. Außer dem Material mit 3.7 % und 2.3 % geringerem Schwefelgehalt, was auf einen sehr geringen Lösungsmittelrückstand hinweist. Insgesamt sind bei den Produkten mit einem 40–50 % LSM-Anteil die Abweichungen nahezu identisch gering ( $1 \pm 2$  %). Bei der Variation der Reaktionstemperatur und -zeit unter sonstigen konstant bleibenden Parametern lassen sich ähnliche Abweichungen feststellen, was auf einen nicht signifikanten Einfluss hindeutet.

In Abbildung 74 sind die elementaren Zusammensetzungen der pS-DVB hinsichtlich der Variation des Lösungsmittels (Toluol, CS<sub>2</sub> und *p*-Xylol) abgebildet. Die Massenanteile betragen jeweils 20 % und 30 % des Vernetzermomomers DVB bei LSM-Anteilen von 20 % und 50 %. Die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Massenanteilen haben bei einem geringeren DVB-Anteil von 20 % unabhängig vom LSM geringe Abweichungen ( $2 \pm 2$  %). Ein DVB-Anteil von 30 % weist hingegen eine starke Abweichung auf ( $7 \pm 1$  %). Es handelt sich meist um einen erhöhten Schwefelanteil, was auf einen geringeren Umsatz des Vernetzers sowie beim Einsatz von CS<sub>2</sub> auf geringe LSM-Rückstände hindeutet. Das Resultat zeigt beim LSM Toluol und *p*-Xylol kaum abweichende Ergebnisse. Das CS<sub>2</sub> kann trotz seiner geringen Rückstände im Copolymer während der Polymerisation dazu beitragen, dass S<sub>8</sub> durch den starken lösungsvermittelnden Effekt aus dem Netzwerk herausgelöst wird und dadurch der inhomogene Charakter zunehmend an Ausprägung im Material gewinnt.

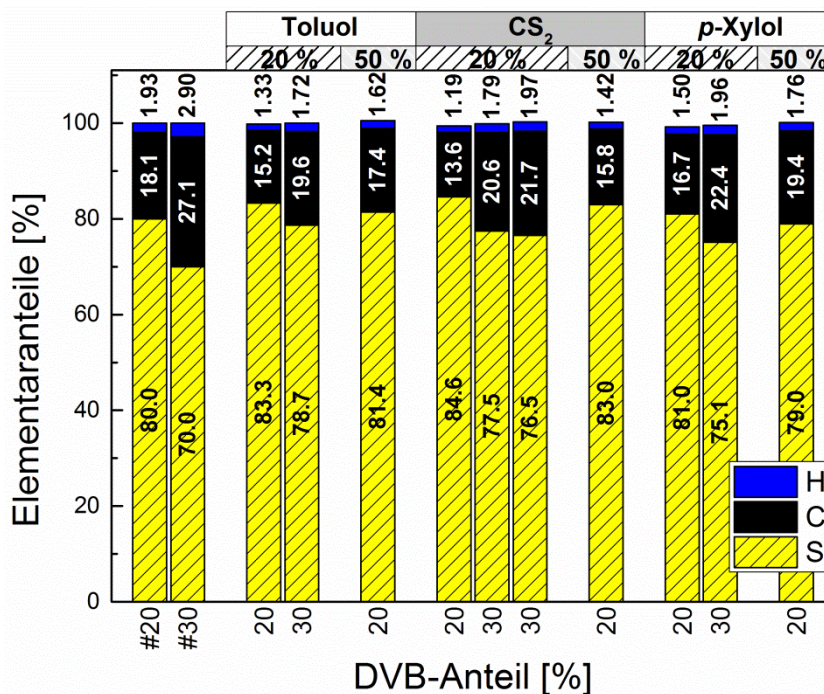


Abbildung 74: Elementarzusammensetzung der im Druckreaktor synthetisierten pS-DVB. Angabe des verwendeten Lösungsmittels, des Anteils an LSM und Vernetzermomomer.  $T_R = 160$  °C,  $t_R = 3$ –22 h. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil. # entspricht dem berechneten Elementaranteil des angegebenen Monomeranteils.

In Abbildung 75 sind die elementaren Zusammensetzungen der pS-STY hinsichtlich der Variation des Lösungsmittels (Toluol, *p*-Xylol und CS<sub>2</sub>) mit einem STY-Anteil von 15 % dargestellt. Die Säulen 1–3 entsprechen der mittels Druckreaktor sowie Säulen 4–6 der mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Materialien. Die Abweichungen der gemessenen von den berechneten Massenanteilen entsprechen unabhängig vom Lösungsmittel nahezu vollständig den erwartenden Ergebnissen. Anhand des C/H-Verhältnisses kann im synthetisierten Schwefelcopolymer geringe Rückstände des LSM CS<sub>2</sub> identifiziert werden. Durch die Interaktion des LSM mit dem Copolymer wird S<sub>8</sub> aus dem Produkt extrahiert, wodurch die Depolymerisation stärker begünstigt wird. Die Polymerisation in der Soxhlet-Reaktionsapparatur liefert gegenüber dem Druckreaktor etwa den doppelten Massenanteil an Schwefel bzw. LSM-Rückstand hinsichtlich der Abweichung zum theoretischen Wert.

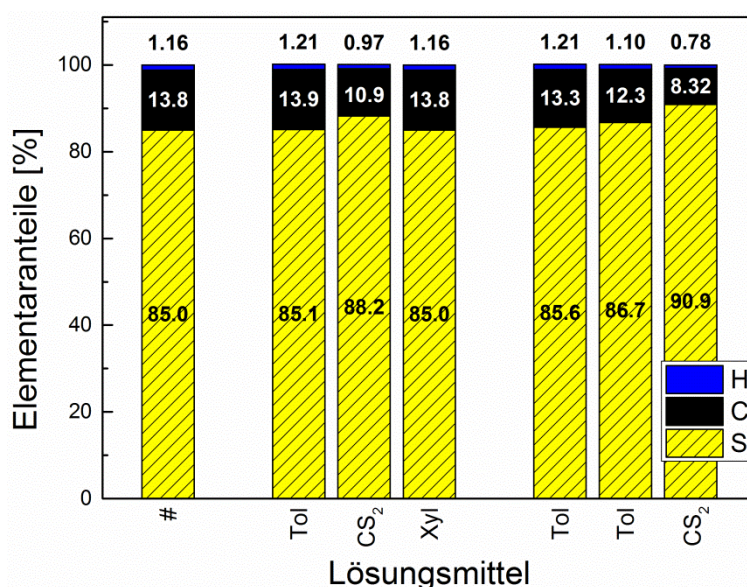


Abbildung 75: Elementarzusammensetzung der im Druckreaktor (Säule 1–3) und in der Soxhlet-Reaktionsapparatur (Säule 4–6) synthetisierten pS-STY. LSM-Variation: Toluol, *p*-Xylol, CS<sub>2</sub>. LSM-Anteil: 30 %, STY-Anteil: 15 %, T<sub>R</sub> = 160 °C, t<sub>R</sub> = 18–24 h. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil. # entspricht dem berechneten Elementaranteil der darauffolgenden Copolymere.

In Abbildung 76 sind die elementaren Zusammensetzungen der pS-DCP im Druckreaktor mit einem DCP-Anteil von 15 % und 30 % bei variierendem LSM-Anteil (30–50 % an Toluol) abgebildet. Zudem wurde die Reaktionszeit zwischen 3–68 h und -temperatur zwischen 140–180 °C variiert. Alle Materialien haben unabhängig von den variierten Parametern eine geringe mittlere Abweichung von  $3 \pm 2$  % der Monomere, bezogen auf den fehlenden S<sub>8</sub>-Anteil, zum theoretischen Wert. Hinsichtlich des leichten Überschusses an Kohlenwasserstoffverbindungen (KW) kann eine S<sub>8</sub>-Sublimation aus den langkettigen Makromolekülen ausgeschlossen werden. Das S<sub>8</sub>-Defizit ist dem geringen Toluol-Rückstand zuzuschreiben, der durch die Differenz in der Zusammensetzung der C- und H-Elementaranteilen zueinander verifiziert werden kann. Beim pS-DCP mit einem Massenanteil von 30 % DCP ist gegenüber dem mit 15 % DCP einen geringerer Vernetzermomenteranteil zum theoretischen Wert zu verzeichnen ( $2 \pm 1$  %).

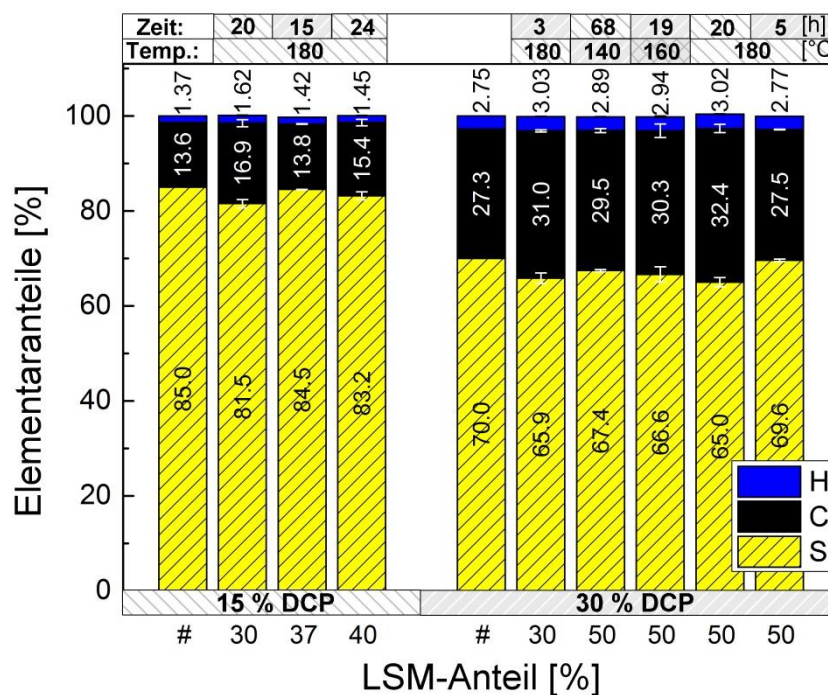


Abbildung 76: Elementarzusammensetzung der im Druckreaktor synthetisierten pS-DCP unter Angabe der Einflussfaktoren Reaktionstemperatur und -zeit. Links: 15 % DCP, rechts: 30 % DCP. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil. # entspricht dem berechneten Elementargehalt der darauffolgenden Copolymeren.

In Abbildung 77 ist die elementare Zusammensetzung der in der Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten pS-DIB mit variierendem LSM-Anteil von 20–70 % an Toluol und einem konstanten Massenanteil des Vernetzermomomers von 50 % veranschaulicht. Die Abweichungen der gemessenen von den berechneten Massenanteilen haben bei geringen LSM-Anteilen von 20–40 % nahezu keine Unterschiede ( $1 \pm 2$  % geringer bezogen auf  $S_8$ ).<sup>[100]</sup>

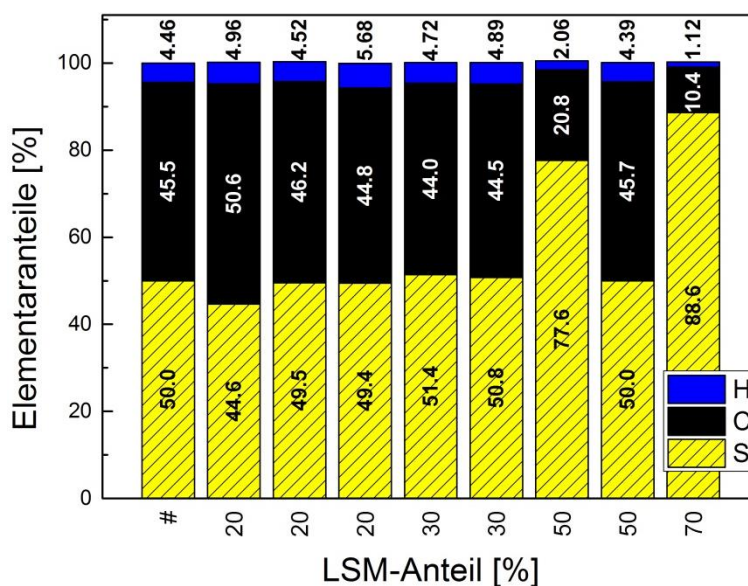


Abbildung 77: Elementarzusammensetzung der in der Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten pS-DIB. LSM: Toluol, LSM-Anteil: 20–70 %, DIB-Anteil: 50 %,  $T_R = 180$  °C,  $t_R = 0$ –2 h. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil. # entspricht dem berechneten Elementargehalt der darauffolgenden Copolymeren.<sup>[100]</sup>



Hohe LSM-Anteile von 50–70 % zeigen starke, schwankende Abweichungen auf, die auf die geringe Umsätze des Vernetzers sowie eine daraus resultierende Depolymerisation zurückzuführen ist. Das Aufeinandertreffen der Reaktanden wird mit zunehmendem LSM-Anteil unwahrscheinlicher, was ein Einbau bzw. Vernetzung in geringerem Maße zur Folge hat und dadurch bei der Probenüberführung verloren geht. Diese Beobachtung ist bei dem Lösungsmittel 1, 2-Dichlorbenzol stärker ausgeprägt.<sup>[100]</sup> Der hohe LSM-Anteil begünstigt zudem die Bildung von kurzkettingen Schwefelketten, da sich das Gleichgewicht zwischen De- und Polymerisation stärker zur Depolymerisation im Vergleich zu geringen LSM-Anteilen verlagert.

In Abbildung 78 sind die elementaren Zusammensetzungen der in der Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Terpolymere mit dem LSM Toluol abgebildet. Die Abbildung zeigt eine Variation des Massenanteils der Gesamtvernetzermonomere von 20 % und 40 % bei einem LSM-Anteil von 36–50 %. Bei den Terpolymeren diente das DCP als Basis für den Covernetzer, um mit einem weiteren Vernetzermonomer (DVB, DIB und STY) dem spröden Material mehr an Duktilität zu verleihen. Die Abweichung der gemessenen gegenüber der theoretischen Zusammensetzung ist in Bezug auf die Poly(S-*r*-DCP-*r*-Comonomer)-Copolymere mit einem Vernetzerverhältnis von 3:1 (DCP : Covernetzer) nur sehr gering ( $1 \pm 2$  % geringer bezogen auf S<sub>8</sub>) und liegt in einem guten Toleranzbereich. Die stärkste Abweichung findet beim Einsatz des Vernetzers DIB (-4 % bzgl. S<sub>8</sub>) bei den Terpolymeren statt. Diese Beobachtung lässt sich nicht erklären, da es aufgrund des idealen H- zu C-Verhältnisses nicht an LSM-Rückständen liegt. Es sind keine weiteren Korrelationen mit den übrigen Reaktionsparametern ersichtlich.

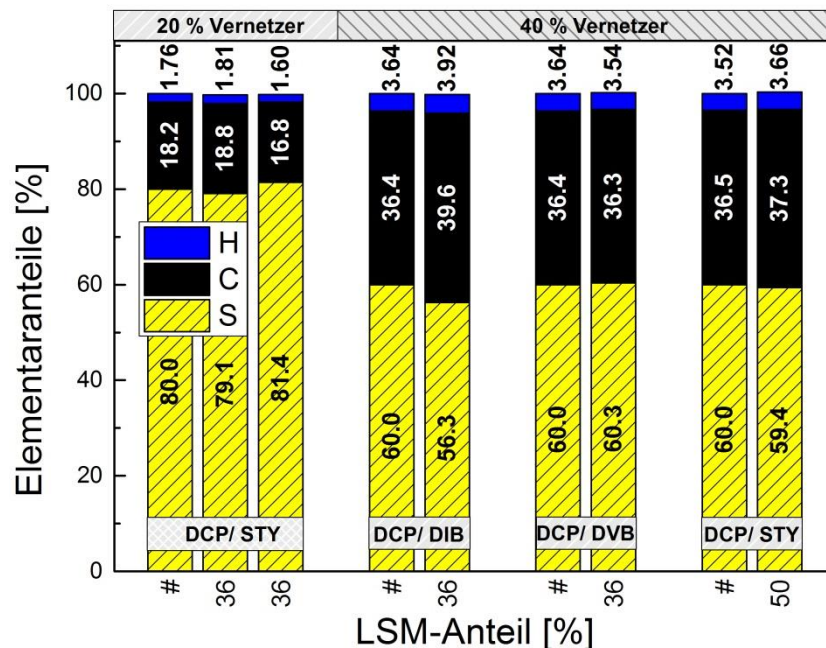


Abbildung 78: Elementarzusammensetzung der in der Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Terpolymere. Vernetzerverhältnis DCP:Covernetzer (3:1),  $T_R = 160\text{--}180$  °C,  $t_R = 4\text{--}16$  h. LSM-Anteil und Vernetzermonomer ist angegeben. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil. # entspricht dem berechneten Elementargehalt der darauf folgenden Copolymere.



In Abbildung 79 sind die elementaren Zusammensetzungen der Schwefelcopolymeren hinsichtlich der Variation des Lösungsmittels (Toluol und CS<sub>2</sub>) in der Soxhlet-Reaktionsapparatur veranschaulicht. Der Massenanteil des LSM beträgt 30 % und der des Vernetzermomers 15 %. Als Vernetzermomere wurden DIB, DVB und STY verwendet. Die Synthese im LSM Toluol wurde bei 160 °C und 180 °C durchgeführt. Die Abweichungen der gemessenen von den berechneten Massenanteilen sind in Toluol unabhängig vom Vernetzer vernachlässigbar gering. Das pS-DVB und pS-STY hat einen geringen S<sub>8</sub>-Überschuss, wohingegen pS-DIB eher einen geringen Vernetzerüberschuss besitzt. Die vorliegende Beobachtung zeigt keine eindeutige Korrelation auf, sie basiert eher auf der ausgeprägteren Depolymerisation bzw. geringeren Vernetzungsdichte der mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Produkte. Im LSM CS<sub>2</sub> ist die Überschreitung des S<sub>8</sub>-Gehalts (3–6 %) zum theoretischen Wert deutlich höher als beim Toluol (≤ 2 %). Das LSM CS<sub>2</sub> führt durch seine Interaktion mit den Schwefelketten zur Verlagerung der De-/Polymerisationsgleichgewicht seitens der Depolymerisation zum S<sub>8</sub> hin.

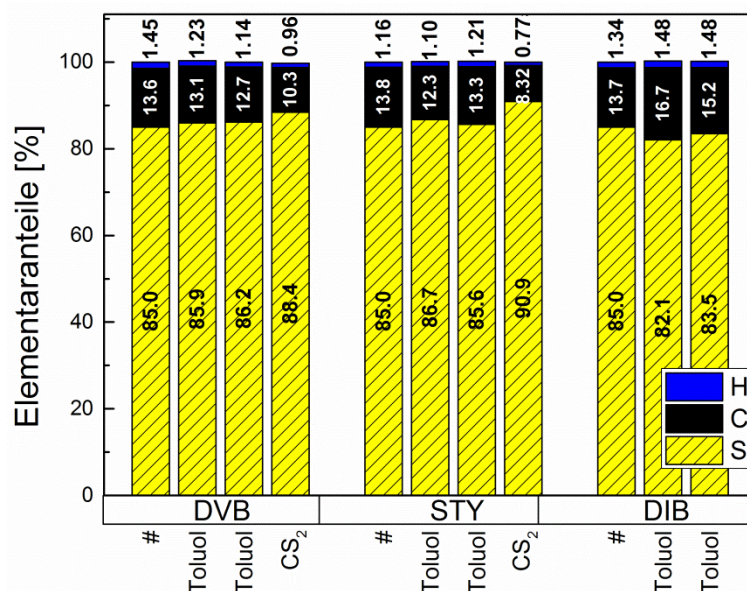


Abbildung 79: Elementarzusammensetzung der in der Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Schwefelcopolymeren. LSM: Toluol, CS<sub>2</sub>, LSM-Anteil: 30 %, Vernetzermomere: 15 %, T<sub>R</sub> = 160–180 °C, t<sub>R</sub> = 0–48 h. Alle Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil. # entspricht dem berechneten Elementargehalt der darauf folgenden Copolymeren.

Unter dem Gesichtspunkt einer übereinstimmenden Zusammensetzung zwischen berechneten und gemessenen Werten zeigen sämtliche Materialien bei Verwendung des Lösungsmittels Toluol und *p*-Xylol fast identische Werte bezogen auf den Umsatz der Comonomere auf. Das Lösungsmittel CS<sub>2</sub> zeigt meist Abweichungen im Bereich von etwa 5 % bezogen auf einen erhöhten Schwefelgehalt auf. Zu einem liegen geringe Mengen an LSM-Rückstände vor und andererseits liegt bei der Messung keine vollständige Homogenität des Copolymers vor, da schlecht verteilte S<sub>8</sub>-Rückstände zu einem höheren S<sub>8</sub>-Anteil führen. Diese Beobachtung kommt aufgrund des starken lösungsvermittelnden Effekts zustande, wobei sich das Gleich-

gewicht zwischen De- und Polymerisation seitens der Depolymerisation verschiebt, was einen höheren S<sub>8</sub>-Anteil und einer geringeren Vernetzung des Copolymers zur Folge hat. Bei der Copolymerisation im Druckreaktor liefern Produkte mit einem LSM-Anteil von 20–30 % adäquate Ergebnisse hinsichtlich der Zusammensetzung bzw. vollständigen Umsatzes. Vor allem der Vernetzer DVB entspricht diesem Kriterium, wohingegen das DCP dem nicht vollständig folgt. Sowie geringe LSM-Anteile von 20 % als auch hohe oberhalb von 50 % LSM weisen insbesondere starke Abweichungen in der Zusammensetzung auf. Deshalb kann ein LSM-Anteil von 30–50 % als optimal angesehen werden bezüglich eines erfolgreichen Copolymerisationsnetzwerks. Die mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Copolymere haben im Vergleich zu denen des Druckreaktors eine höhere Abweichung in der Zusammensetzung. Wahrscheinlich trägt die stärker ausgebildete Depolymerisation, im Besonderen bei  $\geq 50$  % an LSM, dazu bei. Die Schwefelcopolymere zeigen weder beim Druckreaktor noch bei der Soxhlet-Reaktionsapparatur hinsichtlich der Reaktionstemperatur (140–180 °C) sowie den der Reaktionszeit (> 3 h) eine Korrelation bezogen auf die Zusammensetzung bzw. Umsatz der Comonomere auf.

#### 4.3.4 Oberflächeneigenschaften

Unter der Berücksichtigung des Phänomens der Migration der Vernetzer im Schwefelcopolymer zur Polymeroberfläche wurden die mittels Lösungspolymerisation synthetisierten Copolymere hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften untersucht. Die Kontaktwinkel mit Wasser und Formamid besitzen auf den Polymeroberflächen (LSM-Polymerisation im Druckreaktor) gegenüber der pS-DVB der Substanzpolymerisation geringere Werte. Die Werte sind dabei ein Viertel geringer. Allerdings liefern die Oberflächenenergien beider Synthesemethoden ähnliche Ergebnisse. Die Oberflächenenergie von pS-DVB liegt mit  $41 \pm 3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (Abbildung 80) lediglich 13 % unter dem des mittels Substanzpolymerisation synthetisierten Materials. Die geringe Abnahme der Oberflächenenergie trotz stark abweichender Werte der Kontaktwinkelmessungen mit H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>NO und CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> wird vermutlich durch den stark erhöhten polaren Anteil der Oberflächenenergie beeinträchtigt, die einen signifikanten Zusammenhang mit den Kontaktwinkeln hat. Folglich führt der achtfache Anstieg der polaren Wechselwirkungen zu einer Verringerung der Kontaktwinkel mit Wasser und Formamid bei Interaktion mit der Oberfläche. Der Kontaktwinkel mit Diiodmethan steigt um ein Drittel, was durch die Oberflächenstruktur verursacht und das Hinauszögern der Adsorption des LSM begünstigt wird, wodurch die Stabilität des Tropfens positiv beeinträchtigt wird. Die hohen Werte des polaren Anteils der Oberflächenenergie liegen teilweise über dem des Schwefels (9–14 %). Es werden polare Anteile bis zu 28 % erreicht mit einem durchschnittlichen Wert von  $16 \pm 6$  %. Ein Zusammenhang des variierten LSM, LSM- und Monomeranteils in Bezug auf eine Änderung der Oberflächeneigenschaften ist bei der Lösungspolymerisation durch die Vernetzermigration zur Oberfläche hin durch Überlagerung gestört.

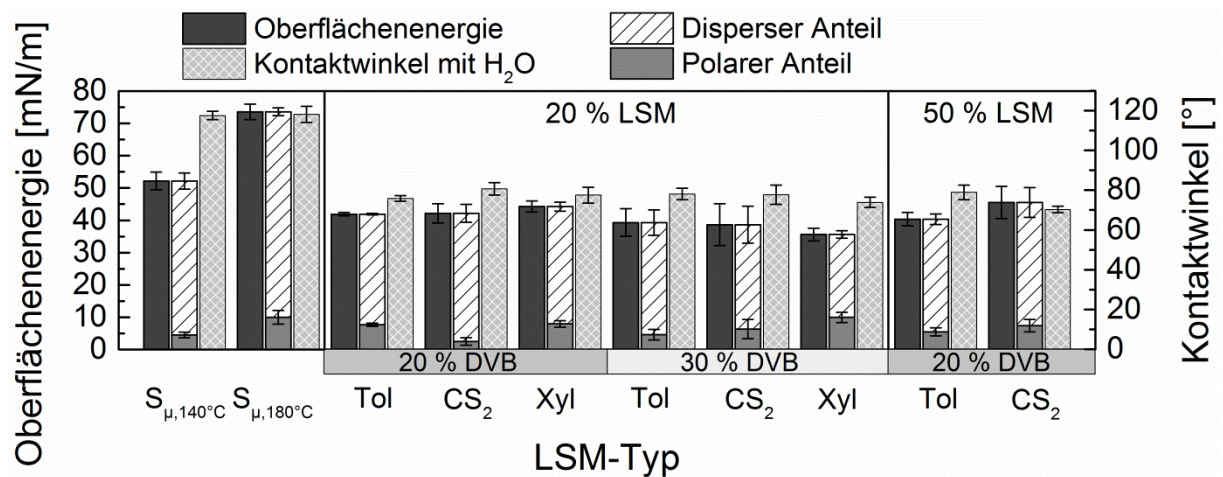


Abbildung 80: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie mit dispersen und polaren Anteil der Oberfläche von pS-DVB. Die pS-DVB wurden mittels Druckreaktor synthetisiert. Der Monomer- und LSM-Anteil bezieht sich auf den Massenanteil.

Die Oberflächeneigenschaften der pS-DIB (Abbildung 81), die mittels Lösungspolymerisation im Druckreaktor synthetisiert wurden, besitzen ähnliche durchschnittliche Kontaktwinkel ( $\theta_{\text{Wasser}} = 76 \pm 4^\circ$ ,  $\theta_{\text{Formamid}} = 52 \pm 5^\circ$ ) und Oberflächenenergien ( $44 \pm 3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) wie analog synthetisierte pS-DVB. Auffallend ist der um ein Drittel geringere Kontaktwinkel mit Diiodmethan ( $29 \pm 7^\circ$ ) sowie der herabgesetzte polare Anteil von  $10 \pm 3 \%$ . Bei den pS-DIB mit den LSM CS<sub>2</sub> liegt eine Korrelation der Kontaktwinkel mit dessen Variation des CS<sub>2</sub>-Anteils vor. Ein geringerer LSM-Anteil (20 % CS<sub>2</sub>) führt zu höheren Kontaktwinkeln (9–36 %) im Vergleich zu höheren Anteilen (30 % CS<sub>2</sub>). Dementsprechend ist die über die YOUNG'sche Gleichung berechnete Oberflächenenergie 13 % geringer bei höherem CS<sub>2</sub>-Anteil von 30 %.

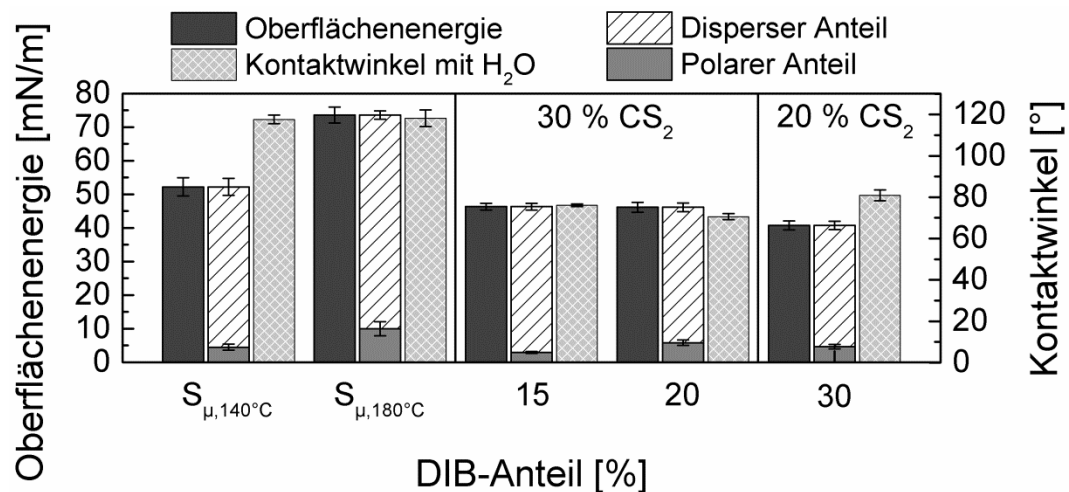


Abbildung 81: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie mit dispersen und polaren Anteil der Oberfläche von pS-DIB. Die pS-DIB wurden mittels Druckreaktor synthetisiert. Der Monomer- und LSM-Anteil bezieht sich auf den Massenanteil.

Die in der Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten pS-DIB (Abbildung 82) weisen deutliche Abweichungen bezüglich der Kontaktwinkel im Vergleich zu den Produkten des Druckreaktors auf, die ungeachtet dessen zu ähnlichen Oberflächenenergien führen. Das LSM Toluol ist für die höheren Werte der Kontaktwinkel verantwortlich, da andere Produkte aus der Soxhlet-Reaktionsapparatur beim Einsatz von CS<sub>2</sub> sehr ähnliche Ergebnisse (Kontaktwinkel und Oberflächenenergie) zu denen im Druckreaktor synthetisierten pS-DVB besitzen (Abbildung 81). Bei Verwendung des LSM Toluols sind die Kontaktwinkel der pS-DIB 15–25 % höher im Vergleich zu den Produkten mit dem LSM CS<sub>2</sub>. Die Oberflächenenergie liegt hingegen 5 % darunter mit einem Wert von  $42 \pm 4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , wobei der polare Anteil meist vernachlässigbar klein ist ( $1 \pm 1 \%$ ). Der durchschnittliche polare Anteil der pS-DIB mit dem LSM CS<sub>2</sub> besitzt einen beachtlichen polaren Anteil von  $11 \pm 4 \%$ .

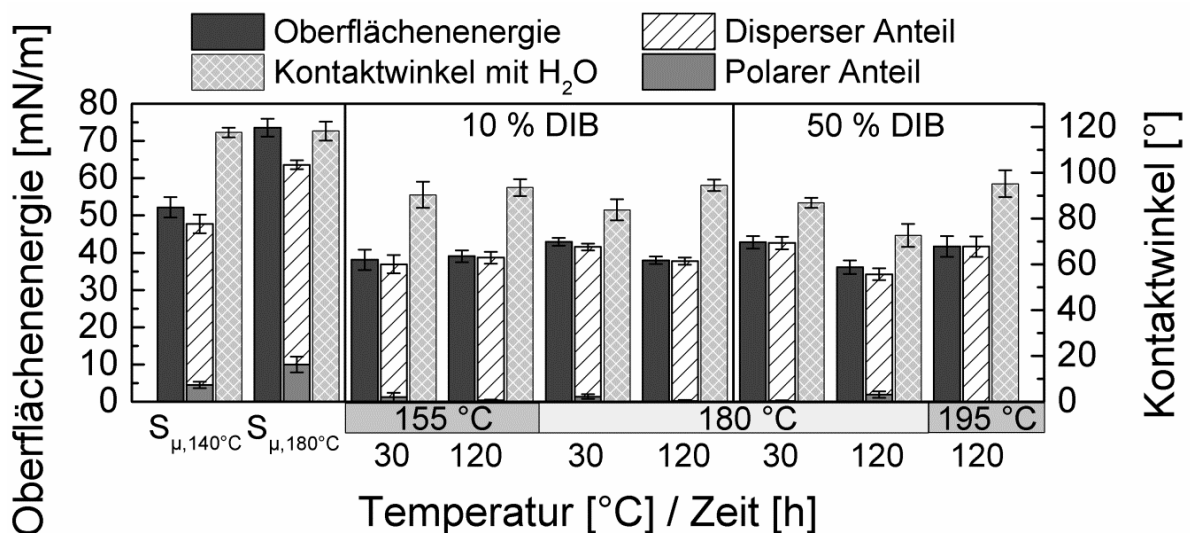


Abbildung 82: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie mit dispersen und polaren Anteil der Oberfläche bei einem LSM-Anteil von 20 % Toluol. Die pS-DIB wurden mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisiert. Der Monomer- und LSM-Anteil bezieht sich auf den Massenanteil.<sup>[100]</sup>

Das Schwefelcopolymer pS-STY weist sowohl bei der Lösungspolymerisation im Druckreaktor als auch in der Soxhlet-Reaktionsapparatur sehr ähnliche Oberflächeneigenschaften wie das pS-DVB auf ( $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 75 \pm 8^\circ$ ,  $\Theta_{\text{CH}_3\text{NO}} = 53 \pm 13^\circ$ ). Lediglich der Kontaktwinkel des Diiodmethans besitzt einen um 38 % geringeren Wert von  $25 \pm 10^\circ$ . Hinsichtlich der Ausgangswerte für die YOUNG'sche Gleichung resultiert eine Oberflächenenergie von  $46 \pm 4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  mit einem ebenfalls hohen polaren Anteil von  $11 \pm 7 \%$ .

Der einzige Unterschied zwischen den Produkten im Druckreaktor und der Soxhlet-Reaktionsapparatur ist der Kontaktwinkel des Diiodmethans, der nur die Hälfte bei den Produkten der Soxhlet-Reaktionsapparatur beträgt und eine um 14 % höhere Oberflächenenergie aufweist. Ebenfalls wurden die Oberflächeneigenschaften des Terpolymers pS-DCP-STY bestimmt, die um 19–39 % geringere Kontaktwinkel im Vergleich zum durchschnittlichen Wert sämtlicher Schwefelcopolymeren aufweist. Demzufolge weist das pS-DCP-STY eine

höhere Oberflächenenergie von  $50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  auf. Analog besitzt das auf STY basierte Terpolymer einen ähnlich hohen polaren Anteil von 10 %.

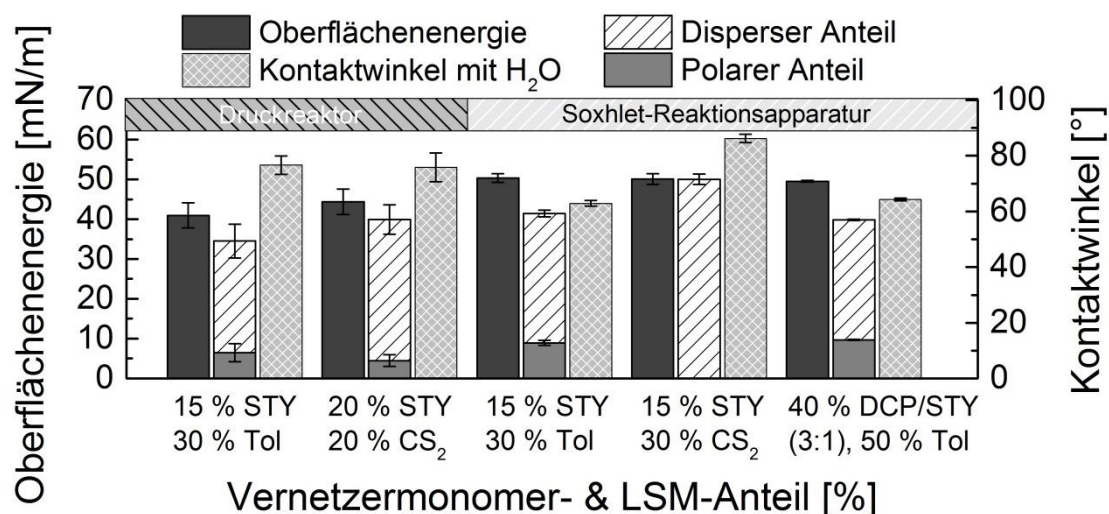


Abbildung 83: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie mit dispersen und polaren Anteil der Oberfläche bei STY basierten Copolymeren. Reaktionsparameter sind im Diagramm angegeben. Der Monomer- und LSM-Anteil bezieht sich auf den Massenanteil.

Sämtliche durch die Lösungspolymerisation hergestellten Schwefelcopolymere weisen unabhängig von der Synthesemethode (Druckreaktor und Soxhlet-Reaktionsapparat) sehr ähnliche Oberflächenenergien auf. Zunächst ist die Ähnlichkeit der Ergebnisse kritisch zu betrachten, da es sich um zwei unterschiedliche Polymerisationstypen handelt. Einerseits beinhaltet sie die Variation unterschiedlicher Parameter (Monomerauswahl, -anteil, Reaktionstemperatur und -zeit), andererseits zusätzlicher Parameter (LSM-Auswahl, -anteil und Reaktionsbehälter) der Lösungspolymerisation. Die Durchschnittswerte der Oberflächenenergie bei Produkten der Substanzpolymerisation beträgt  $42 \pm 8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und die der Lösungspolymerisation  $43 \pm 4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Obgleich dieser idealen Gemeinsamkeit besteht ein wesentlicher Unterschied bei den mittels Lösungspolymerisation synthetisierten Produkten, die geringere Kontaktwinkel haben sowie einen hohen polaren Anteil der Oberflächenenergien (meist um eine Größenordnung). Unter dem Gesichtspunkt der vergleichbaren Ergebnisse, die in Kapitel 4.2.3 diskutiert und interpretiert wurden, kann dasselbe Resultat angeführt werden. Die ähnlichen Ergebnisse folgen aus der Migration der Vernetzermomere zur Probenoberfläche unabhängig von ihrem eingesetzten Anteil. Mittels XPS-Analyse eigener Proben und der in der Arbeit von HOEFLING *et. al* dargestellten Ergebnisse konnten die ähnlichen Oberflächeneigenschaften dem konstanten C-Gehalt zugewiesen werden, anhand dessen die Vernetzermomere auf der Polymeroberfläche identifiziert bzw. lokalisiert werden konnten.<sup>[116]</sup> Durch diese Vernetzermigration wurde die Zusammensetzung und Struktur der Copolymeroberfläche verfälscht und ließ somit keine Korrelationen der Oberflächeneigenschaften mit den vielfältigen Einflussfaktoren zu erkennen oder identifizieren.



### 4.3.5 Thermische Eigenschaften

In diesem Kapitel wird auf die thermischen Eigenschaften der mittels Lösungspolymerisation synthetisierten Schwefelcopolymere eingegangen. Es werden ebenfalls die Gemeinsamkeiten und Abweichungen der Ergebnisse im Kontrast zur Substanzpolymerisation diskutiert. Analog zum Kapitel 4.2.4 (S. 59) werden die thermische Stabilität mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) gemäß Kapitel 10.4.3 (S. 176) und weitere thermische Eigenschaften ( $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_c$ , etc.) mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) gemäß Kapitel 10.4.4 (S. 177) untersucht.

Bei Betrachtung der TGA-Thermogramme sämtlicher Copolymere der Lösungspolymerisation, unabhängig von der Variation aller Parameter, lassen sich starke Parallelen im Verlauf der Verbrennungskurven erkennen (Ausnahme pS-STY und pS-OAPS). Die TGA-Thermogramme bestehen aus zwei charakteristischen Zersetzungsstufen, deren Verlauf signifikant von der Monomerauswahl und des -anteils beeinflusst wird. Diese beiden Zersetzungsstufen liegen im Temperaturbereich von 200–500 °C. Anhand der ersten Ableitung wird die Geschwindigkeit der Massenänderung (DTG-Kurve) erhalten. Die DTG-Kurve zeigt, dass es sich um zwei sich überlappende Stufen mit einer Abgrenzung im Bereich von 300 °C handelt. Die zweite Stufe ist von geringerer Intensität. Der Massenverlust der ersten Stufe kann hauptsächlich der Sublimation des Schwefels (> 90 %) aus dem Copolymer zugeschrieben werden. Die zweite Stufe enthält dagegen einen höheren Anteil an Verbrennungsaddukten des Vernetzermomomers. Analog zur TGA-Kurve des reinen elementaren Schwefels erfolgt die vollständige Sublimation bis 350 °C und spiegelt somit das starke Sublimationsbestreben des Schwefels wider. Dieses ist ebenfalls im Temperaturbereich der ersten Stufe des Copolymers unabhängig von der vorliegenden Struktur (vernetzte Schwefelkette) zu beobachten. Die identifizierte Abgrenzung beider Stufen ( $\approx 300$  °C) ist der Punkt, an dem die ähnlich verlaufenden Zersetzungsstufen in Abhängigkeit beider signifikanter Parameter Vernetzer und Vernetzeranteil unterschiedlich stark beim Kurvenabfall aufteilen und bis etwa 500 °C leicht exponentiell verlaufen. Die darauffolgende dritte Zersetzungsstufe weist nur einen geringen konstanten Abbau auf, bei dem sämtliche Copolymere einen fast identischen Verlauf aufzeigen, der zum Ende hin leicht exponentiell abklingt. Die TGA-Kurven von Copolymeren mit höherem Vernetzermomomeranteil besitzen in der zweiten Stufe einen geringeren Kurvenabfall und weisen anschließend eine höhere thermische Stabilität im Vergleich zu den Kurven mit geringeren Vernetzeranteilen auf. Bei der dritten Stufe werden lediglich Spuren von Schwefel detektiert und hauptsächlich die verbleibenden Vernetzermomomere zersetzt.

Die Identifizierung der Zersetzungsaddukte erfolgte durch Analyse der TGA-MS und TGA-IR (Anhang: Abbildung 149 ff.; S. 204). Wie in Kapitel 4.2.4 (S. 59) bereits dargelegt, stimmen die Ergebnisse mit der Arbeit von BEAR *et. al* unter Verwendung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) weitestgehend überein.<sup>[92]</sup> Die TGA-Thermogramme der Schwefelcopolymere weisen eine durchschnittliche Temperaturbeständigkeit von  $233 \pm 12$  °C

auf (*Onset*: > 230 °C). Die Temperatur beschreibt den Punkt, bei dem 5 % des Massenverlusts des Gesamtmaterials aufgetreten ist. Die Variation der Parameter Reaktionszeit (3–68 h) und -temperatur (140–200 °C) haben im festgelegten Varianzraum keinen signifikanten Einfluss auf die thermische Beständigkeit der Schwefelcopolymeren. Demgegenüber besitzen die Parameter Vernetzermomerauswahl und -anteil sowie LSM-Auswahl und -anteil einen signifikanten Einfluss auf die thermische Beständigkeit der Materialien.

Die TGA-Thermogramme der pS-DIB zeigen unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel die beiden charakteristischen Zersetzungsstufen, die über zwei sigmoidale Kurvenabfälle verlaufen. BALJAK zeigte anhand der DTG-Kurve des TGA-Thermogramms beim Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol (DCB), dass die ersten beiden Zersetzungsstufen aus vielfach überlagerten Teilstufen besteht, was auf zahlreiche Zersetzungsaddukte im Bereich der Schwefelsublimation deutet. Unabhängig vom DIB-Anteil weisen die Produkte bei hohen DCB-Anteilen (70 %) eine geringere thermische Stabilität, bis hin zu einem vollständigen Produktabbau, auf. Bei geringen LSM-Anteilen von 30 % DCB ( $\leq 25$  % DIB) weisen die Materialien eine zusätzliche Zersetzungsstufe im Temperaturbereich von 85–230 °C sowie einen Kurvenverlauf unterhalb der des elementaren Schwefels während der ersten Zersetzungsstufe auf.<sup>[100]</sup> Angesichts der höheren Zersetzungsaffinität der Produkte wurden bevorzugt geringere Lösungsmittelanteile unter 70 % für weitere Untersuchungen gewählt.

In Abbildung 84 sind die TGA-Thermogramme der im Druckreaktor synthetisierten pS-DIB<sup>[121]</sup> dargestellt. In Anbetracht der Copolymerisation im Lösungsmittel CS<sub>2</sub> wurden zum Kontrast die in Toluol synthetisierten Produkte aus der Arbeit von BALJAK (Abbildung 84, *Inset*) veranschaulicht.<sup>[100]</sup> Innerhalb der ersten Stufe (210–325 °C) verlaufen sämtliche Zersetzungscurven ähnlich zu der des elementaren Schwefels. Ausnahme ist die geringere Temperaturstabilität, die durch den simultanen Abbau der Vernetzer der Copolymeren zustande kommt. Wohingegen die S<sub>8</sub>-Kurve einer Sättigungsabnahme folgt, weisen die Schwefelcopolymeren eine exponentielle Abnahme auf. Nach der Zersetzung der zweiten Stufe, wobei es sich zunehmend um den Vernetzer und stabilere vernetzte Schwefelketten handelt, verbleibt ein vom Vernetzermomenter abhängiger Restbestand. Dieser massenbezogene Rückstand entspricht einem Wert zwischen der Hälfte und des vollständig eingesetzten Vernetzeranteils. Die thermogravimetrischen Verbrennungskurven der pS-DIB Materialien im LSM CS<sub>2</sub> zeigen ab einer Temperatur von 325 °C hinsichtlich der thermischen Stabilität höhere Werte im Vergleich zum LSM Toluol auf. Ab 650 °C verlaufen die Kurven ähnlich (versetzt), wengleich identisch.



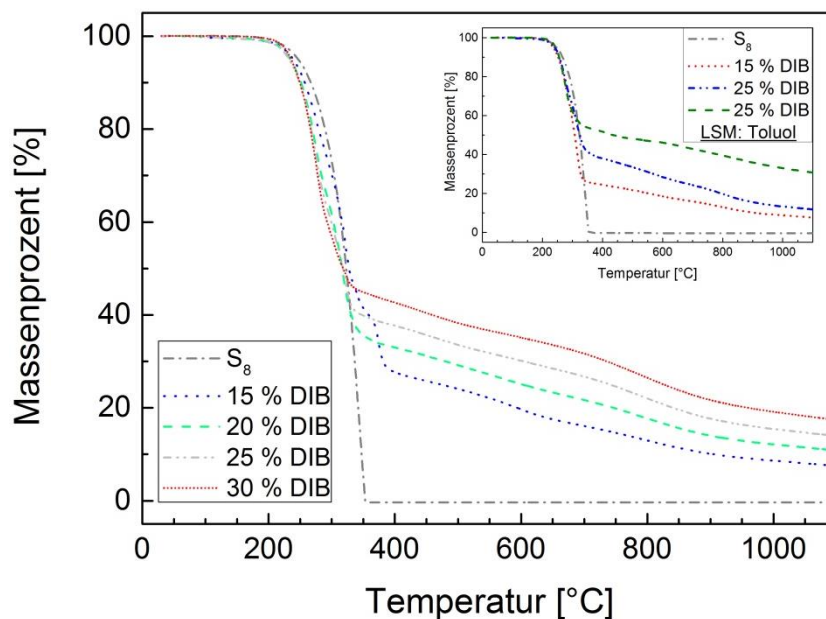


Abbildung 84: TGA-Thermogramm der im Druckreaktor synthetisierten pS-DIB. Variation des Vernetzers DIB. LSM = 30 % CS<sub>2</sub>, T = 160 °C, t = 3 h. (Vgl. mit BALJAK<sup>[100]</sup> im LSM Toluol) Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Die pS-DIB Produkte der Soxhlet-Reaktionsapparatur liefern im Vergleich zum Druckreaktor bei Lösungsmittelanteilen zwischen 20–50 % fast identische Zersetzungskurven, wenn die Vernetzermomenteile innerhalb von 15–30 % liegen. Jedoch liegt eine Tendenz vor, bei der die Soxhlet-Produkte im Temperaturbereich der zweiten Stufe zwischen 315–480 °C eine höhere thermische Stabilität aufweisen (2–4 °C). In Abbildung 85 sind die Minima und Maxima der DIB-Anteile unter Variation des LSM-Anteils dargestellt.<sup>[100]</sup> Ein hoher DIB-Anteil von 50 % zeigt ausschließlich bei Produkten mit geringen LSM-Anteilen von 20–30 °C eine ähnliche thermische Beständigkeit über den Gesamtverlauf der Zersetzung. Dieser ist im Vergleich zum Druckreaktor etwas geringer. Hohe LSM-Anteile (50–70 %) der mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten pS-DIB<sub>50</sub> sowie geringe LSM-Anteile (20 %) der pS-DIB<sub>10</sub> verlaufen in der ersten Stufe oberhalb der reinen S<sub>8</sub>-Kurve, variieren in der zweiten Stufe beim Abbau untereinander und weisen in der dritten Stufe einen ähnlichen Verlauf bis Rückstände von 5–13 % resultieren, auf. Die pS-DIB<sub>10</sub> mit hohen LSM-Anteilen von 50 % zeigen nach einem starken Abbau in der zweiten Stufe einen analogen Kurvenverlauf zum geringen LSM-Anteil. Jedoch weist die Kurve der pS-DIB<sub>10</sub> mit hohem LSM-Anteil beim Beginn der dritten Stufe eine deutlich geringere Temperaturstabilität auf und es resultiert am Temperaturmaximum eine fast vollständige Zersetzung (2 %). Die Copolymere pS-DIB<sub>50</sub> mit einer Maßstabsvergrößerung um den Faktor 10 haben unabhängig vom LSM-Anteil eine hohe thermische Stabilität der Produkte. Die Maßstabsvergrößerung wirkt dem stärkeren Abbau in der zweiten Stufe entgegen. Der Wärmeeffekt der gesamten Polymerisation ist hierbei größer und führt zu einem höheren Vernetzungsgrad bzw. thermischen Stabilität, die die Zersetzung der Vernetzeraddukte hinauszögert (Abbildung 85). Beim Scale Up der pS-DIB<sub>50</sub> unter Variation des LSM-Anteils (20, 30, 50 %) werden hohe thermische Beständigkeiten und Verbrennungsrückstände von 24–27 °C erhalten, die den pS-DIB<sub>50</sub> mit 20 % LSM entsprechen.<sup>[100]</sup>

Während der LSM-Anteil in der zweiten Zersetzungsstufe bei den Copolymeren mit den geringsten (10 %) und höchsten DIB-Anteil (50 %) in Korrelation steht, ist bei der Variation des LSM kein signifikanter Einfluss im gesamten Temperaturverlauf zu beobachten.

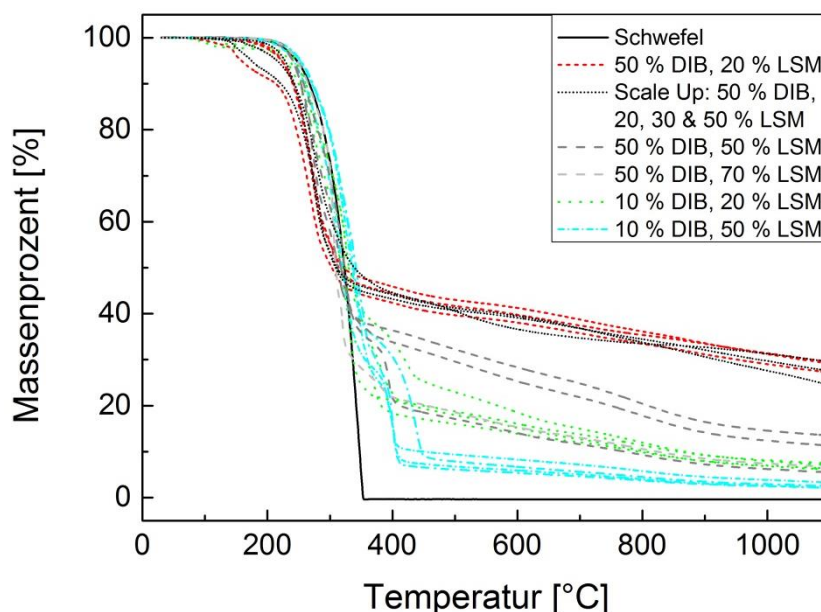


Abbildung 85: TGA-Thermogramm der in der Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten pS-DIB. Maxima und Minima des Vernetzers DIB (10 %, 50 %). LSM = 20–70 % Toluol,  $T = 180\text{ °C}$ ,  $t = 0\text{--}2\text{ h}$ .<sup>[100]</sup> Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Allgemein zeigen die in der Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Produkte keine eindeutige Abhängigkeit des Verlaufs der Zersetzungskurven vom Lösungsmittelanteil im Bereich der ersten Zersetzungsstufe (100–300 °C). Die zweite Stufe zeigt eine Korrelation mit dem LSM-Anteil. Hohe LSM-Anteile (50–70 %) weisen im Vergleich zu geringen LSM-Anteilen (20–30 %) meist einen erhöhten Abbau des Copolymeren in der zweiten Stufe zwischen 300–450 °C auf, wobei innerhalb der gesamten dritten Stufe eine starke Abweichung in der thermischen Beständigkeit resultiert. Bei einem Vernetzeranteil von 50 % ist der größte Unterschied ( $\Delta_{m\%} = 16\text{--}24\%$ ) zwischen der Variation des LSM-Minima und -Maxima zu verzeichnen. Produkte der Synthese in der Soxhlet-Reaktionsapparatur mit geringen LSM-Anteilen von 20 % zeigen die Tendenz, dass im Copolymer verbliebene LSM-Moleküle während des Verbrennungsvorgangs im geringen Temperaturbereich zwischen 100–250 °C freigesetzt werden. Als starker Kontrast zwischen der Copolymerisation im Druckreaktor und in der Soxhlet-Reaktionsapparatur ist die umgekehrt proportionale Abhängigkeit anzusehen. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C besteht ein Zusammenhang der thermische Beständigkeit mit dem LSM-Anteil und der damit verbundenen Rückstände. Beim Druckreaktor führen hohe LSM-Anteile und bei der Soxhlet-Reaktionsapparatur geringere LSM-Anteile zu höherer thermischer Stabilität der Produkte nach der zweiten Zersetzungsstufe sowie zu größeren Rückständen. In diesem Temperaturbereich ab 300 °C handelt es sich hauptsächlich um den Abbau der Vernetzer und gering vernetzte Schwefelmoleküle.

In Abbildung 86 ist das TGA-Thermogramm der im Druckreaktor synthetisierten pS-DVB abgebildet. Die Verläufe der Zersetzungskurven sind innerhalb desselben DVB-Anteils und bei einem LSM-Anteil zwischen 30–50 % untereinander sehr ähnlich bis identisch. In der ersten Zersetzungsstufe ( $\approx 235\text{--}325\text{ }^\circ\text{C}$ ) liegt die thermische Stabilität der pS-DVB unterhalb der des elementaren Schwefels. Innerhalb der zweiten Zersetzungsstufe ( $\approx 325\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ ) divergieren die Zersetzungskurven in Abhängigkeit des Vernetzermomenteils voneinander und verlaufen anschließend in der dritten Stufe nahezu parallel zueinander. Dabei ist die thermische Stabilität bzw. die Höhe der Verbrennungskurve mit zunehmendem Vernetzeranteil größer und innerhalb eines DVB-Anteils sehr ähnlich. Analog dazu wird entsprechend hierzu ein Massenanteil des verbleibenden Rückstands von 11–24 % erhalten.

Ein Homopolymer des Vernetzermomenteils DVB (pDVB) zeigt bis zu einer Temperatur von  $405\text{ }^\circ\text{C}$  eine hohe thermische Stabilität (5 % Masseverlust). Im Anschluss zersetzt es innerhalb von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  einen Massenanteil von 75 % und verbleibt beim weiteren Heizvorgang bei einem Rückstand von 19 %. Die Variation des Lösungsmittels sowie der Reaktionstemperatur und -zeit zeigen wiederholt keinen signifikanten Einfluss. Ungeachtet dessen weist eine Reaktionszeit von 3 h eine geringe Tendenz zu einer höheren thermischen Stabilität ( $\Delta T \approx 1\text{ }^\circ\text{C}$ ) gegenüber Reaktionszeiten oberhalb von 15 h auf.

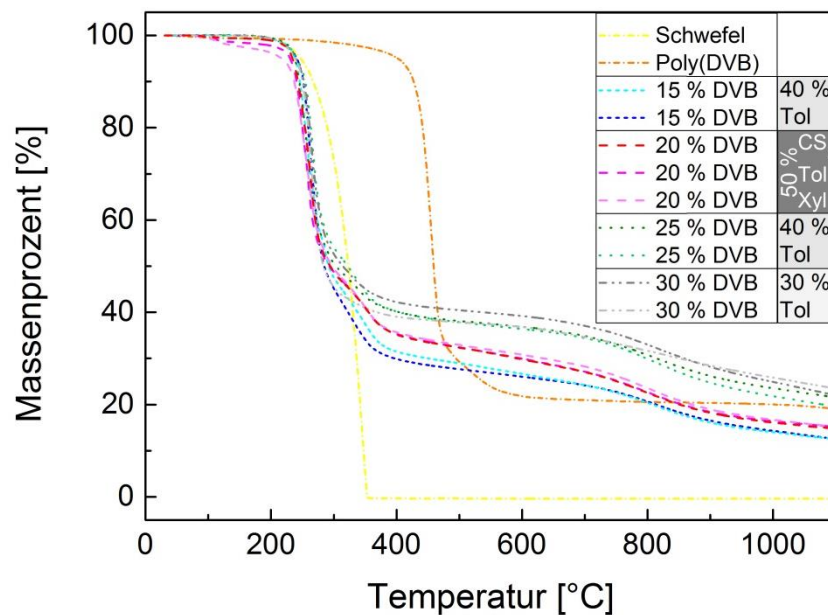


Abbildung 86: TGA-Thermogramm der im Druckreaktor synthetisierten pS-DVB. LSM-Anteil: 30–50 %, DVB-Anteil = 15–30 %,  $T = 160\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3\text{--}22\text{ h}$ . S<sub>8</sub> und pDVB als Vergleichsproben. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

In Abbildung 87 wird anhand des Copolymers pS-DVB der Einfluss des eingesetzten Lösungsmittels und Lösungsmittelanteils dargestellt. Insbesondere wird hier der Einfluss eines geringeren LSM-Anteils von 20 % diskutiert. In der Abbildung stellen die pS-DVB<sub>20</sub> mit einem hohen LSM-Anteil von 50 % die Parametereinstellung mit der höchsten thermischen Beständigkeit innerhalb des Vernetzeranteils von 20 % dar. Die Verläufe der Zersetzungskurven sind untereinander identisch. Die Änderung der Parameter besitzen keinen Einfluss auf

die thermische Beständigkeit des Materials hinsichtlich der Variation des LSM und LSM-Anteils. Entsprechend des hohen LSM-Anteils von 70 % DCB beim pS-DIB<sup>[100]</sup> zeigen auch im Beispiel ein zu geringer LSM-Anteil von 20 % eine geringere thermischen Stabilität der Schwefelcopolymeren. Der geringe LSM-Anteil führt ab einer Temperatur von 260 °C zu einer stetig abnehmenden Temperaturkurve bzw. zu einer geringeren Temperaturstabilität. Hierbei zeigt das Lösungsmittel Toluol die geringste Abweichung ( $\Delta T = 2$  °C) gegenüber der LSM-unabhängigen identischen Zersetzungskurve mit einem LSM-Anteil von 50 %. Darauf folgt mit leichter Abweichung das CS<sub>2</sub> ( $\Delta T = 4$  °C) und weit entfernt das *p*-Xylol ( $\Delta T = 14$  °C), dessen Produkt sich vollständig zersetzt. Ebenfalls weisen die synthetisierten Produkte mit den LSM *p*-Xylol, Toluol und CS<sub>2</sub>, in abnehmender Intensität der genannten Reihenfolge, eine zusätzliche Zersetzungsstufe im Bereich von 100–200 °C auf, die jedoch auf Lösungsmittelrückstände im Copolymer zurückzuführen ist.

Darüber hinaus weisen die Verbrennungskurven der pS-DVB mit geringerem Vernetzermomenteil (30–50 % LSM) gegenüber denen mit 20 % LSM eine höhere thermische Beständigkeit auf. Als Schlussfolgerung kann ein LSM-Anteil zwischen 30–50 % als optimal hinsichtlich der thermischen Eigenschaften identifiziert werden, da dessen Zersetzungskurven in der zweiten Zersetzungsstufe kontinuierlich eine höhere thermische Beständigkeit im Vergleich zu höheren (70 % LSM: vollständige Zersetzung < 800 °C) und geringeren LSM-Anteilen (20 %:  $\Delta T \approx 2$ –5 °C) aufweisen.

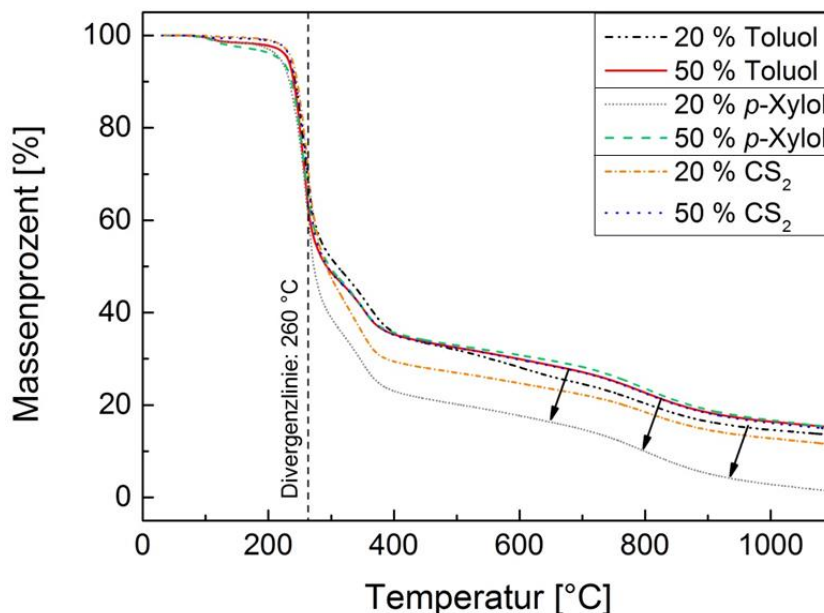


Abbildung 87: TGA-Thermogramm der im Druckreaktor synthetisierten pS-DVB<sub>20</sub> hinsichtlich der Variation des LSM-Anteils und der LSM-Auswahl. Vernetzer = 20 %, T = 160 °C, t = 16–19 h) Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Die pS-DVB Produkte der Soxhlet-Reaktionsapparatur mit einem Vernetzermomenteil von 15 % zeigen im Vergleich zum Druckreaktor sehr ähnliche Zersetzungsverläufe. Die LSM-Anteile liegen bei 30 % und sind somit gut vergleichbar mit den Produkten des Druckreaktors mit 40 % Toluol. Zum Vergleich liegen ausschließlich pS-DVB mit 15 % DVB-

Anteil vor, da aufgrund der hohen Affinität zur konkurrierenden Homopolymerisation in der Soxhlet-Reaktionsapparatur kein höherer DVB-Anteil gewählt wurde. Das TGA-Thermogramm zeigt erst in der zweiten Zersetzungsstufe zwischen 265–587 °C eine leichte Divergenz der Intensität des Zersetzungsabfalls. Die minimal und maximal vorliegende Rückstände besitzen einen maximalen Abstand von 18 %. Oberhalb von 400 °C pendeln sich die Zersetzungskurven sämtlicher pS-DVB<sub>15</sub> beider Polymerisationstypen in der dritten Stufe ein und bleiben in einem konstanten Geradenverlauf und unveränderten Steigung bis am Ende nur noch Rückstände von 9–14 % resultieren. Es sind keine signifikanten Einflüsse anderer Parameter erkennbar.

Die im Druckreaktor synthetisierten pS-DCP Materialien weisen angesichts der hohen Reaktivität und der Vielfalt an potenziellen Reaktionswegen für die Copolymerisation<sup>[94]</sup> ein sehr einheitliches Ergebnis bezüglich der thermischen Stabilität auf. Anhand der Verbrennungskurven in Abbildung 88 ist ein starker Zusammenhang des Vernetzermomeranteils auf den thermischen Abbau der Copolymere zu beobachten. Trotz der z.T. starken Variation verschiedener Parameter, wie LSM-Anteil (30–50 % Toluol), der Temperatur (140–180 °C) und der Reaktionszeit (3–68 h), liefern die Verbrennungskurven nahezu identische Verläufe beim jeweiligen Vernetzermomeranteil des pS-DCP. Es besteht keine signifikante Abhängigkeit weiterer Parameter im gegebenen Variationsraum. Im Anhang sind die Zersetzungsprodukte anhand der Ergebnisse der TGA-MS- in Abbildung 151 (S. 205) sowie TGA-IR in Abbildung 154 (S. 207) zu identifizieren.

Die Verbrennungskurven mit einem DCP-Anteil von 15 % weichen im Temperaturbereich von 230–315 °C von der S<sub>8</sub>-Verbrennungskurve ab und weisen eine etwas stärkere Zersetzung des Copolymers in der ersten Zersetzungsstufe (S<sub>8</sub>-Sublimation) auf. Im Anschluss beginnt die zweite Zersetzungsstufe, die bei etwa 560 °C endet und zunehmend den Vernetzer mittels thermischer Spaltung als Cyclopentadien freisetzt. Bei der dritten Stufe erfolgt die Massenabnahme fast linear bis zum Ende des Temperaturprogramms (Detektion von Vernetzerfragmenten und S<sub>8</sub>-Spuren).

Die Schwefelcopolymere mit einem Vernetzeranteil oberhalb von 25 % weisen eine zusätzliche Stufe bei der Massenabnahme im geringen Temperaturbereich von 100–230 °C auf. Dieser Massenverlust resultiert aus der Verflüchtigung der Lösungsmittelrückstände, die bei höher vernetzten Copolymeren als Weichmacher im Netzwerk verbleiben. Die beim pS-DVB<sub>15</sub> beobachtete große S<sub>8</sub>-Zersetzungsstufe endet ebenfalls bei 315 °C, verläuft jedoch dank der starken Überlappung mit der darauffolgend angrenzenden Stufe (DTG-Kurve) wie eine große Zersetzungsstufe, die bei etwa 500 °C endet. Anschließend verlaufen die Zersetzungskurven nahezu identisch zueinander. Je größer der eingesetzte Vernetzermomeranteil ist, desto höher ist die thermische Stabilität des Materials und desto größer ist der Rückstand nach vollständiger Verbrennung. Die Rückstände nach dem Verbrennungsvorgang sämtlicher pS-DCP entsprechen in etwa einem Drittel des eingesetzten Vernetzermomers des jeweiligen Copolymers.



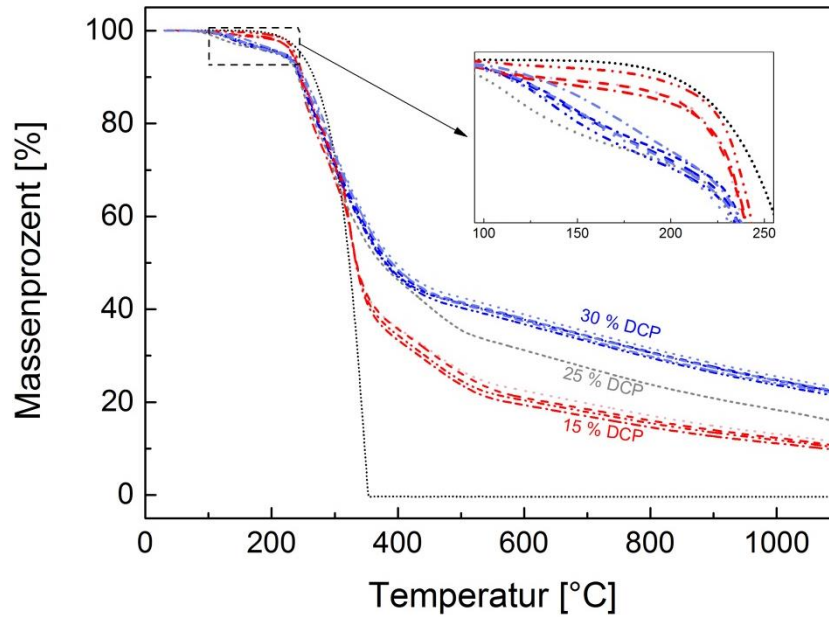


Abbildung 88: TGA-Thermogramm der im Druckreaktor synthetisierten pS-DCP. Variation der Parameter: Vernetzer = 15–30 % DCP, LSM = 30–50 % Toluol,  $T = 140\text{--}180\text{ °C}$ ,  $t = 3\text{--}68\text{ h}$ . Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Die Zersetzungskurven der pS-DCP der Soxhlet-Reaktionsapparatur verlaufen analog zum der im Druckreaktor hergestellten Copolymeren in Abhängigkeit des jeweiligen Vernetzermomeranteils. In der zweiten Zersetzungstufe findet beim Kurvenabfall eine leichte Divergenz der Kurven statt, wobei alle drei Kurven der Produkte aus der Soxhlet-Reaktionsapparatur unterhalb des jeweiligen Vernetzeranteils (16/15 %, 22/25 %, 30 % DCP) der Kurven des Druckreaktors mit einem gleichbleibenden Abstand von lediglich 2 % innerhalb des gesamten Temperaturverlaufs verlaufen. Am Ende des Verbrennungsvorgangs liegt eine Differenz von 7–9 °C bezogen auf den eingesetzten Vernetzeranteil als Rückstand vor.

In Abbildung 89 sind die mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten pS-DCP und die Terpolymere pS-DCP-STY, pS-DCP-DIB und pS-DCP-DVB dargestellt. Das Vernetzerverhältnis der DCP zu Comonomer beträgt 3:1 und weist ein Gesamtcomonomeranteil von jeweils 20 % und 40 % auf. Die Terpolymere mit einem Gesamtvernetzeranteil von 20 % und Styrol als Covernetzer zeigen einen nahezu identischen Verlauf mit der Verbrennungskurve des pS-DCP mit 16 % DCP. Trotz eines höheren Gesamtvernetzeranteils von insgesamt 20 % zeigt das Terpolymer aufgrund des 5 % STY-Anteils eine reduzierte thermische Stabilität, die durch die geringe Vernetzungsaffinität des STY zur Senkung der  $T_g$  führt. Es verbleibt ein Rückstand von 7–10 % (analog zu pS-DCP<sub>15</sub>). Alle Terpolymere zeigen mit einem Gesamtvernetzeranteil von 40 % unabhängig vom eingesetzten Covernetzer STY, DIB und DVB unterhalb einer Temperatur von 375 °C einen ähnlichen Verlauf mit der Verbrennungskurve des pS-DCP mit 30 % DCP. Oberhalb von 375 °C hat die Zersetzungskurve einen flacheren Abfall und somit eine höhere thermische Beständigkeit, die einen Rückstand von 28–31 % hinterlässt.

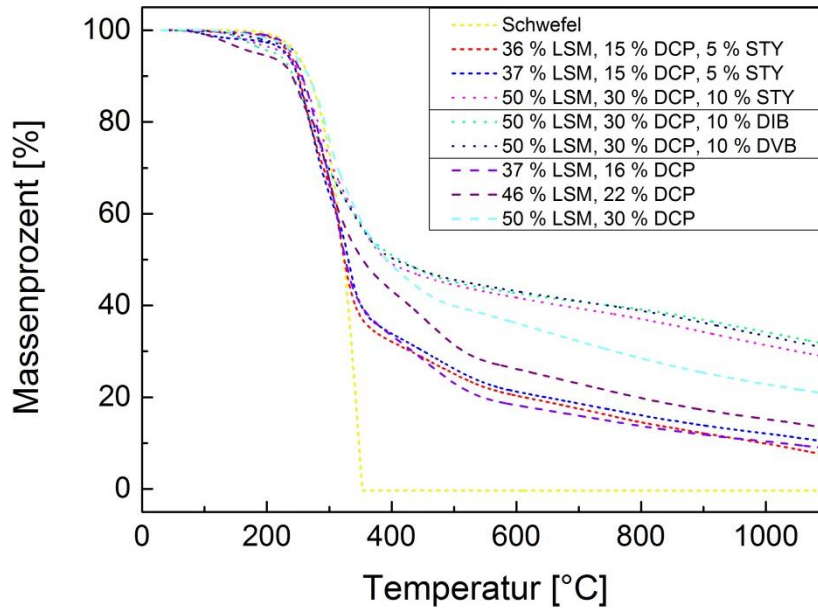


Abbildung 89: TGA-Thermogramm der mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten pS-DCP und DCP basierten Terpolymere. Variation der Parameter: Vernetzer = 16–40 %, LSM = 30–50 % Toluol, T = 160–180 °C, t = 4–19 h. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

In Abbildung 90 ist das TGA-Thermogramm der pS-STY Produkte abgebildet. Diese weisen wie bereits bei der Substanzpolymerisation Verbrennungskurven auf, die denen des elementaren Schwefels gleichen. Das Thermogramm weist nur eine Zersetzungsstufe auf. Diese endet bei einer Temperatur von 360 °C mit einer fast vollständigen Zersetzung. Gemäß DTG-Kurve (erste Ableitung) sind im Thermogramm ebenfalls zwei überlappende Stufen vertreten, die bei ca. 280 °C ineinander übergehen. Die Zersetzungskurven der pS-STY liegen im Temperaturbereich von 200–335 °C leicht unterhalb der des Schwefels, was durch die fast vollständige Zersetzung des organischen Anteils des Copolymers in diesem Bereich verursacht wird. Im Vergleich zu Divinylmonomeren (DIB, DVB, etc.) weisen die TGA-MS und das TGA-IR eine nahezu vollständige Zersetzung des Vinylmonomers Styrol in der ersten Stufe auf. Die Zersetzungsverläufe der pS-STY der mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Produkte sind identisch zu den Kurven der mittels Druckreaktor synthetisierten Produkte. Dieser Umstand ist unabhängig vom Lösungsmitteltyp und -anteil.

Die einzelne Vinylbindung des Styrols induziert bei der Copolymerisation eine leichte Verzweigung, die statistisch im Copolymer verteilt ist. Folglich wird durch den Sublimationsbeginn des Schwefels eine sofortige Verflüchtigung des schwachen Vernetzermomomers begünstigt. Im Vergleich zeigt das Polystyrol eine Zersetzungstemperatur von 382 °C auf und wird innerhalb eines geringen Temperaturanstiegs von wenigen Grad Celsius bei 444 °C vollständig zersetzt ( $\Delta T \approx 62$  °C später zur Copolymerzersetzung). Das Copolymer pS-STY zeigt keine signifikante Abhängigkeit sämtlicher Einflussfaktoren gegenüber der thermischen Beständigkeit.



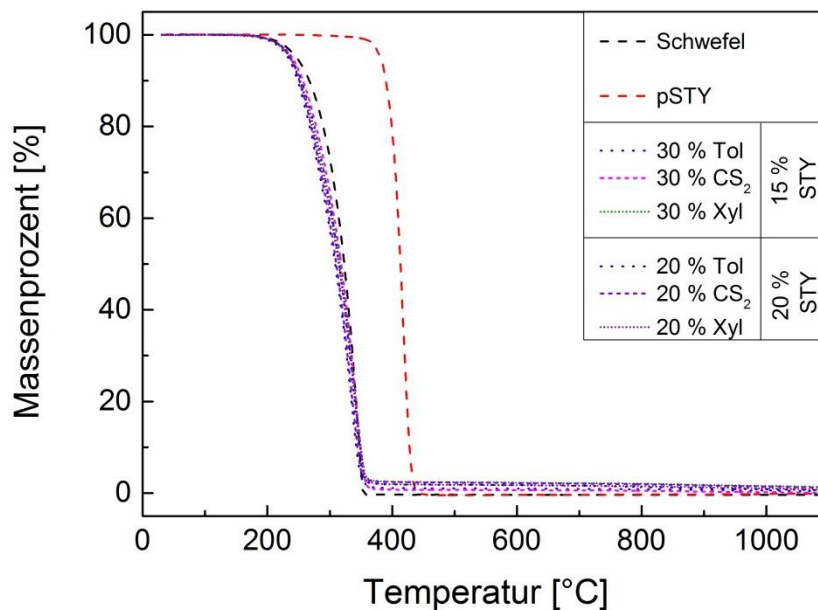


Abbildung 90: TGA-Thermogramm der im Druckreaktor synthetisierten pS-STY. Variation der Parameter: Vernetzer = 15–30 % DCP, LSM = 30–50 % Toluol,  $T = 140\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 3\text{--}68\text{ h}$ . Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

In Abbildung 91 ist das TGA-Thermogramm der pS-OAPS Produkte mit einem Vernetzermomenteranteil von 30 % veranschaulicht. Die Zersetzungskurven der Copolymere mit dem Vernetzermomenter OAPS weichen stark von den TGA-Thermogrammen der anderen Schwefelcopolymere ab. Der Zersetzungsverlauf ist in drei Stufen unterteilt, wobei die letzte Stufe von  $385 \pm 24\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zum Ende des Temperaturprogramms kontinuierlich und zum Ende hin exponentiell um  $11 \pm 2\%$  auf einen Rückstand von 2–3 % abnimmt. Anhand der ersten Ableitung des Thermogramms weisen die Produkte mit 30 % an LSM eine Überlappung zweier Teilstufen in der ersten Zersetzungsstufe. Folglich zeigt sich im Diagramm eine Auffälligkeit angesichts eines zusätzlichen stark ausgeprägten sigmoidalen Verlaufs im Bereich von 290–390 °C. Laut TGA-MS Ergebnisse ist diese zusätzliche Teilstufe hauptsächlich den Verbrennungsaddukten Schwefeloxid und -dioxid zuzuweisen. Allerdings gibt es keine Erklärung, woher der Sauerstoff stammt, da die Messung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde. Möglicherweise war die Messungseinheit undicht. Der Abbau der zweiten Teilstufe entspricht ein Drittel der Gesamtmasse mit der ersten Teilstufe etwa 60 % der Gesamtmasse. Der überwiegende Abbau des OAPS erfolgt in der zweiten Zersetzungsstufe und entspricht ein Drittel der Gesamtmasse. Zu der Grenztemperatur an dem reiner elementarer Schwefel vollständig sublimiert ist, weisen die pS-OAPS noch 8–12 % an Rückstand auf.

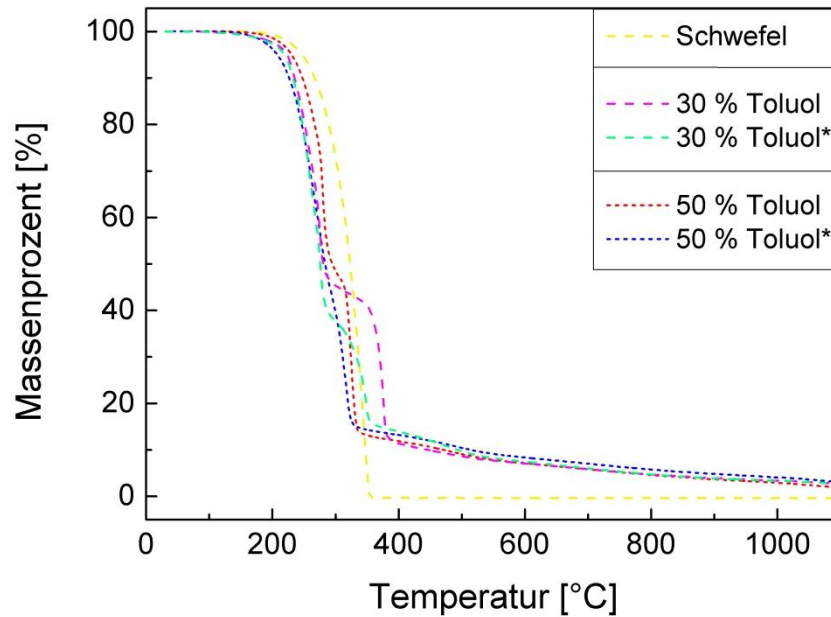


Abbildung 91: TGA-Thermogramm der im Druckreaktor synthetisierten pS-STY<sub>30</sub>. OAPS = 30 %, LSM = 30–50 % Toluol, T = 160–180 °C, t = 3–18 h. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil. \*OAPS-Edukt wurde nicht destillativ gereinigt.

Im Vergleich zur Substanzpolymerisation besitzen die Produkte pS-STY und pS-OAPS der Lösungspolymerisation keinen signifikanten Unterschied. Die Verbrennungskurven verlaufen beim jeweils eingesetzten Vernetzermomenter nahezu identisch untereinander. Die Copolymere mit den Vernetzern DIB, DVB und DCP besitzen unter Berücksichtigung des gleichen Vernetzermomenteranteils bis zu einer Temperatur von etwa 300 °C einen relativ ähnlichen Kurvenverlauf bei beiden Polymerisationstypen. Im Bereich von etwa 200–330 °C liegen die Zersetzungskurven leicht unter der Schwefelkurve, wohingegen die Produkte der Substanzpolymerisation leicht über der S<sub>8</sub>-Stufe liegen. Diese Diskrepanz liegt an der stark erhöhten Zersetzung der Vernetzer innerhalb der ersten Zersetzungsstufe der mittels Lösungsmittelpolymerisation synthetisierten Produkte (siehe TGA-MS Ergebnisse, S. 204). Die mittels Substanzpolymerisation synthetisierten Copolymere weisen eine stärkere Vernetzung auf, dessen Netzwerk erst am Ende der ersten Zersetzungsstufe beginnt größere Mengen am Vernetzermomenter abzubauen.

Es folgt anschließend ein kontinuierlicher Kurvenabfall, der in Abhängigkeit des eingesetzten Vernetzermomenteranteils sowie der Polymerisationsart unterschiedlich stark erfolgt und als Abgrenzung des jeweiligen Copolymers angesehen werden kann. In diesem Bereich bis zu einer maximalen Temperatur von 500 °C ist der elementare Schwefel bereits vollständig sublimiert (siehe S<sub>8</sub>-Verbrennungskurve). Ab diesem Punkt setzt sich die Massenabnahme unabhängig von der Polymerisationsart fast kontinuierlich linear fort, die zum Ende hin leicht exponentiell ausfällt. Dieser Verlauf bzw. die nächste Zersetzungsstufe bis zur maximalen Temperatur von 1100 °C weist ebenfalls einen gleichartigen Verlauf untereinander auf bzw. eine Parallelität der Kurvenverläufe zueinander. Dabei liegen beim jeweilig eingesetzten Vernetzermomenteranteil die Kurven der Lösungspolymerisation bei gleicher Höhe oder über

der Kurve der Substanzpolymerisation, was auf eine ausgeprägtere thermische Beständigkeit der Materialien der Lösungspolymerisation verweist ( $\leq 8$  °C). Diese Abweichung ist hauptsächlich Vernetzermomenteilen oberhalb von 20 % zuzuschreiben, wohingegen Copolymere mit 15 % Vernetzermomenteilen keinen signifikanten Unterschied bezüglich der Polymerisationsart aufweisen.

Anhand der Analogie der TGA-Kurven lässt sich aussagen, dass der thermische Abbau des Schwefels in der ersten Zersetzungsstufe ( $< 300$  °C) nicht in Abhängigkeit der Struktur angesichts des Vernetzungsgrads oder der Kettenlänge abläuft. Der Schwefel ist dank seines Sublimationsverhaltens in diesem Bereich am stärksten vertreten und bei allen Copolymeren von gleicher Intensität. Bei einer Änderung des Zersetzungsverlaufs, meist unterhalb der reinen  $S_8$ -Kurve, wird dies dem Einfluss des vorliegenden Vernetzermomers zugeschrieben. Anhand der vorliegenden Vernetzerstruktur und Intensität des Abbaus des jeweiligen Vernetzers führt dies zur geringer liegenden Zersetzungskurve unterhalb der  $S_8$ -Kurve mit unterschiedlichem Abstand. Der anschließende kontinuierliche Abbau ist größtenteils der Vernetzermoleküle sowie der verbliebenen gering vernetzten Schwefelketten zuzuschreiben und zeigt die stärkste Abweichung der jeweiligen Copolymere voneinander. Hierbei besteht ein Zusammenhang des thermischen Abbaus in Bezug auf den Aufbau und der Struktur mit dem jeweiligen Vernetzer im Copolymer.

Die Zersetzungstemperatur  $T_z$ , die mittels der Überschreitung des 5 %-Masseverlusts charakterisiert wird, kann zum Vergleich der thermischen Beständigkeit der Copolymere untereinander herangezogen werden. Eine geeignete Alternative bietet der *Onset* der ersten Zersetzungsstufe, der ähnliche Ergebnisse liefert ( $\approx 10$  K oberhalb von  $T_z$ ). In Tabelle 17 sind die durchschnittliche  $T_z$  sämtlicher Schwefelcopolymere der Substanz- und Lösungspolymerisation dargestellt. Überdies wird bei der Substanzpolymerisation ein Vergleich zweier Größenmaßstäbe (10 g vs. 200 g) und bei der Lösungspolymerisation zweier Reaktortypen (Druckreaktor vs. Soxhlet-Reaktionsapparat) berücksichtigt. Zusammenfassend liegen alle  $T_z$  sämtlicher Schwefelcopolymere der Lösungspolymerisation unabhängig vom Vernetzermomenteil und anderen Parameterabweichungen bei  $235 \pm 13$  °C (ohne pS-OAPS). Die  $T_z$  einer Maßstabsvergrößerung um den Faktor 20 führen bei der Substanzpolymerisation beim pS-DIB und pS-DVB zu einer geringen Abnahme um  $< 10$  %. Grund ist die leicht geringere Vernetzung der Divinylmonomere, wodurch sich höhere Anteile des Vernetzermomers in der ersten Zersetzungsstufe vorzeitig mit dem  $S_8$  thermisch verflüchtigen. Bei der Maßstabsvergrößerung der mittels Substanzpolymerisation synthetisierten pS-STY liegen keine nennenswerten Änderungen vor. Bei der Lösungspolymerisation weisen die Copolymere pS-DIB, pS-DVB, pS-DCP und pS-STY unabhängig vom Reaktortyp relativ ähnliche  $T_z$  auf. Allerdings zeigen die pS-DIB der Soxhlet-Reaktionsapparat deutlich höhere Abweichungen um den Mittelwert, der fünf Mal höher als die Produkte des Druckreaktors sind. Diese hohe Abweichung kommt hauptsächlich durch die breitere Variation des Lösungsmittelanteils (20–70 %) in der Soxhlet-Reaktionsapparat zustande, wohingegen die Polymerisationen der pS-DVB und pS-

STY hauptsächlich mit LSM-Anteilen zwischen 20–40 % durchgeführt wurden. Die Copolymere pS-OAPS zeigen die geringsten  $T_z$  im Vergleich zu den anderen Schwefelcopolymeren der Lösungspolymerisation auf. Da im Vernetzer OAPS ein zusätzlicher Schwefelanteil inkludiert ist, deckt sich diese Beobachtung mit der Erkenntnis, dass in der ersten Zersetzungstufe die  $S_8$ -Sublimation bevorzugt im Vergleich zur Zersetzung des Vernetzermomomers auf Basis von Kohlenwasserstoffen auftritt.

Angesichts des Vergleichs der Substanz- mit der Lösungspolymerisation liegt bei dem Copolymer pS-STY die höchste Diskrepanz vor, die eine fast 30 %ige Abweichung aufweist. Die höhere  $T_g$  bei der Lösungspolymerisation tritt dank der höheren Verzweigungen in den Schwefelketten auf, wobei eine Verzögerung der Verflüchtigung des vinylischen Vernetzers zu höheren Temperaturen erfolgt. Bei den Produkten der pS-DCP entsprechen die  $T_z$  nahezu dem der Substanzpolymerisation. Die  $T_z$  der pS-DIB, pS-DVB und pS-OAPS weisen nur geringe Unterschiede untereinander hinsichtlich des Vergleichs der Polymerisationstypen auf.

Tabelle 17: Zersetzungstemperatur  $T_z$  der mittels Substanz- und Lösungspolymerisation synthetisierten Produkte (5 %-Masseverlust der Materialien).

Copolymere	Substanzpolymerisation		Lösungspolymerisation	
	10 g-Ansatz	200 g-Ansatz	Druckreaktor	Soxhlet-App.
pS-DIB	241 ± 11 °C	220 ± 8 °C	238 ± 4 °C	231 ± 21 °C
pS-DVB	246 ± 10 °C	230 ± 10 °C	235 ± 7 °C	237 ± 5 °C
pS-DCP	247 ± 18 °C	—	241 ± 4 °C	241 ± 1 °C
pS-Cp	243 ± 3 °C	—	—	—
pS-STY	211 ± 6 °C	214 ± 7 °C	237 ± 2 °C	241 ± 5 °C
pS-OAPS	223 ± 2 °C	—	220 ± 10 °C	—

In Anbetracht weiterer thermischer Eigenschaften bietet sich die analytische Methode DSC als geeignetes Hilfsmittel an, um essenzielle thermische Kenngrößen zu ermitteln, wie beispielsweise Aussagen über die Materialkonsistenz ( $T_g$ ) oder über die  $S_8$ -Rückstände zu treffen. Zunächst wird für das erfolgreichste Schwefelcopolymer-System mit dem Vernetzermonomer DIB die Untersuchung des LSM-Anteils in Relation zur  $T_g$  durchgeführt. In Bezug auf einen Zusammenhang der  $T_g$  sowie des  $S_8$ -Rückstands wird neben den bereits bekannten Vernetzermonomeranteil der Parameter LSM-Anteil als signifikanter Einflussfaktor identifiziert. In Abbildung 92 sind die  $T_g$  in Variation des Lösungsmittels (20–70 %) jeweils für einen Vernetzermonomeranteil von 15 %, 25 % und 50 % DIB veranschaulicht, um den genauen Zusammenhang zu verifizieren. Es lässt sich erkennen, dass bei einem LSM-Anteil zwischen 20–50 % die höchsten  $T_g$ -Werte resultieren. Insbesondere zeigt sich bei 30–40 % LSM-Anteil ein Optimum, welches sich visuell und anhand der mechanischen Eigenschaften (Duktilität, Formfestigkeit, etc.) und Vernetzungsgrad widerspiegelt und für den Großteil aller Copolymerisationen festgelegt wurde. Bei den verwendeten  $T_g$  handelt es sich um die Durchschnittswerte beider Reaktortypen der Lösungspolymerisation. Durch den meist höheren  $T_g$  mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Copolymere resultiert eine hohe Abweichung der gemittelten  $T_g$ -Werte.

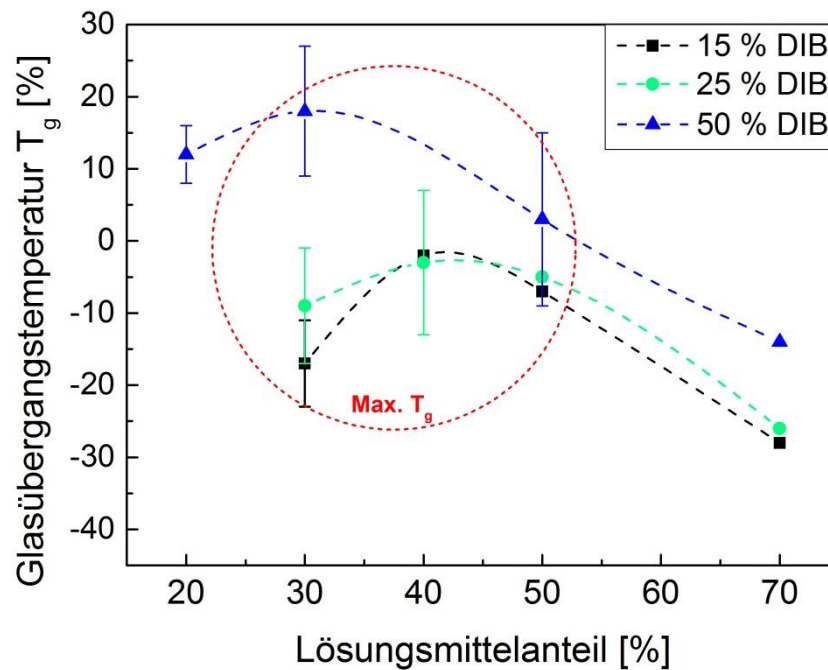


Abbildung 92: Darstellung der  $T_g$  in Abhängigkeit des LSM-Anteils. LSM-Variation der pS-DIB mit 15 %, 25 % und 50 % DIB. Die Werte entsprechen dem Durchschnitt sämtlicher Lösungspolymerisationen. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Die Produkte der Lösungsmittelpolymerisation weisen im Vergleich zur Substanzpolymerisation höhere  $S_8$ -Rückstände auf, da vermutlich das De-/Polymerisations-Gleichgewicht durch die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den kurzkettigen Schwefelketten in Richtung der Depolymerisation verschoben wird. Nichtsdestotrotz werden auch bei der Lösungsmittelpolymerisation Produkte erhalten, die keine Rückstände an Schwefel enthalten. Dabei handelt es sich meist um Copolymere, die hohe Vernetzermomenteile von 30–50 % besitzen. Jedoch ist nicht der hohe Vernetzeranteil für den vollständigen Umsatz des  $S_8$  ausschlaggebend, sondern die resultierende  $T_g$ . Wenn eine hohe  $T_g$  oberhalb von 0 °C erreicht wird, wird meist der vollständige Schwefel im Copolymer umgesetzt und trägt zu einer hohen Homogenität des Produkts bei. Dies ist der Grund, weshalb die pS-DCP mit hohen  $T_g$  zwischen 15–79 °C keine bis sehr geringe  $S_8$ -Peaks in den DSC-Thermogrammen aufweisen. Demgegenüber besitzen die pS-STY mit dem geringsten  $T_g$  (weit unterhalb von 0 °C) die höchsten Schwefelrückstände, was auf un stabile, geringe Verzweigungen der Schwefelketten hinweist.

In den folgenden Abbildungen werden die unterschiedlichen Copolymere unter Variation des Vernetzeranteils dargestellt. Im Hinblick auf die in Abbildung 92 identifizierte Korrelation zwischen den thermischen Eigenschaften und Lösungsmittelanteil, werden in den Grafiken nur  $T_g$  berücksichtigt, deren Copolymere mit LSM-Anteilen zwischen 20–40 % hergestellt wurden. Die hohe Abweichung beruht auf der starken Parametervariation, wobei ausschließlich der Reaktortyp, LSM-Anteil und Vernetzermomenteil eine Signifikanz bezüglich der  $T_g$  aufzeigt. Beim Lösungsmittel lässt sich nur das LSM 1, 2-Dichlorbenzol aufgrund hoher negativen Diskrepanzen ausschließen. Die Variation der übrigen LSM zeigen keinen signifikanten Einfluss (gemäß Kapitel 4.3.1.1, S. 77). Die Pfeile oberhalb des jeweiligen Vernetzer-

monomeranteils beschreiben einerseits die Richtung und andererseits die quantitative Differenz der  $T_g$ -Änderung der mittels Soxhlet-Reaktionsapparat synthetisierten Copolymere gegenüber der im Druckreaktor.

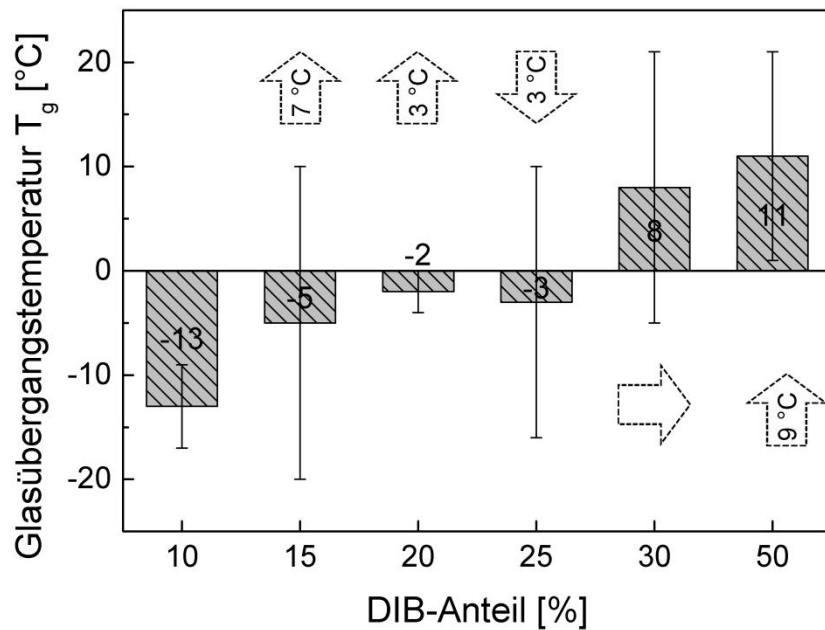


Abbildung 93:  $T_g$  der pS-DIB mit Variation des Vernetzeranteils von 10–50 %. Die Pfeile entsprechen der  $T_g$ -Änderung vom Druckreaktor zur Soxhlet-Reaktionsapparat. Die LSM-Anteile entsprechen 20–40 %. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Bei den pS-DIB nimmt die  $T_g$  mit zunehmendem DIB-Anteil proportional zu (Abbildung 93). Der Trend der Zunahme der  $T_g$  mit steigendem Vernetzeranteil wird von 20 % auf 25 % DIB unterbrochen, was jedoch durch die hohe Standardabweichung des Mittelwerts der  $T_g$  resultiert. Ebenso ist diese fluktuierende Standardabweichung dafür verantwortlich, dass ein weiterer Trend missdeutet wird. Dieser Trend zeigt, dass die  $T_g$  der Produkte der Soxhlet-Reaktionsapparat höhere Werte (3–9 °C) gegenüber den Materialien des Druckreaktors aufweisen. Bei Vernetzermonomeranteilen von 25 % DIB ist dieser hingegen leicht geringer und 30 % unverändert beim Wechsel vom Druckreaktor zur Soxhlet-Reaktionsapparat. Die Korrelation zwischen steigendem Vernetzeranteil und daraus resultierender Erhöhung der  $T_g$  zeigt die Parallelität zur Substanzpolymerisation, bei der die Molekülmasse und der Vernetzungsgrad durch den steigenden Vernetzermonomeranteil induziert werden.

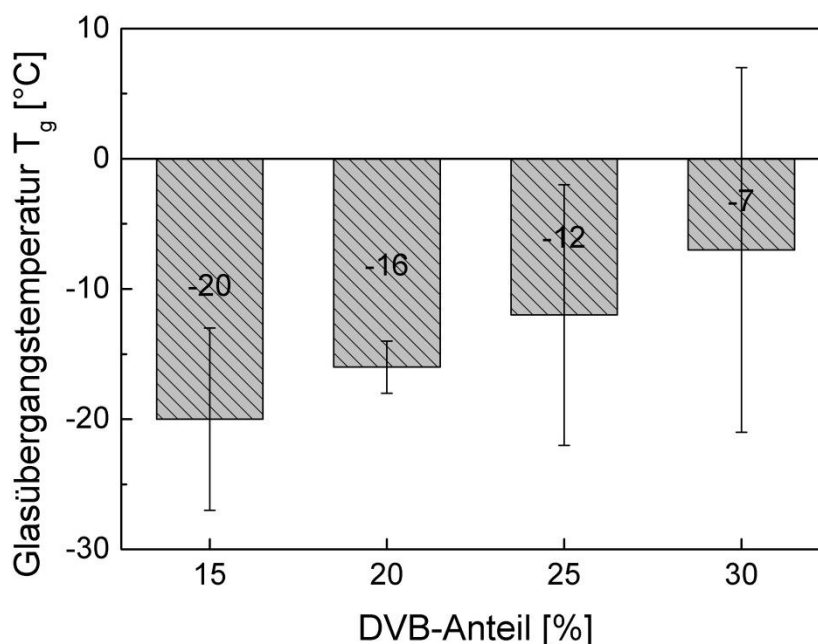


Abbildung 94:  $T_g$  der pS-DVB mit Variation des Vernetzeranteils von 15–30 %. Die LSM-Anteile entsprechen 20–40 %. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Abbildung 94 zeigt ebenfalls ein proportional steigendes Abhängigkeitsverhältnis mit zunehmenden Vernetzermomenteranteil bezüglich der  $T_g$  der pS-DVB. Die mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur hergestellten pS-DVB mit 15 % DVB besitzen einen um 21 °C höhere  $T_g$  im Vergleich zu den Produkten des Druckreaktors. Zu den Produkten mit höheren DVB-Anteilen kann keine Aussage bezogen auf den Reaktortyp getroffen werden, da in der Soxhlet-Reaktionsapparatur das Bestreben der konkurrierenden Homopolymerisation des DVB so stark begünstigt wird, dass ausschließlich geringe Vernetzermomenteranteile von 15 % verwendet wurden, um dem entgegen zu wirken. Allgemein zeigen pS-DVB höhere  $S_8$ -Rückstände im Gegensatz zu anderen Vernetzermomentern wie DIB, DCP oder OAPS, die sich insbesondere bei geringen DVB-Anteilen von 15 % auf der Oberfläche des Copolymers separieren.

In Abbildung 95 sind die  $T_g$  der pS-DCP, pS-STY und pS-OAPS unter Angabe des Vernetzermomenteranteils dargestellt. Die pS-DCP stimmen mit dem Trend des Anstiegs der  $T_g$  mit zunehmenden Vernetzermomenteranteil überein. Sie haben trotz geringer Standardabweichung bei hohen Vernetzermomenteranteilen von 25 % und 30 % DCP geringere  $T_g$  bei Copolymerisationen mittels der Soxhlet-Reaktionsapparatur um 5–9 °C. Diese von anderen Schwefelcopolymeren abweichende Beobachtung lässt sich durch keine Korrelation beschreiben. Die pS-DCP besitzen ausschließlich bei geringen Vernetzanteilen von 15 % DCP geringfügige  $S_8$ -Rückstände. Ansonsten weist das pS-DCP den höchsten  $S_8$ -Umsatz aller Schwefelcopolymeren auf und zeigt keine  $S_8$ -Rückstände im DSC auf.



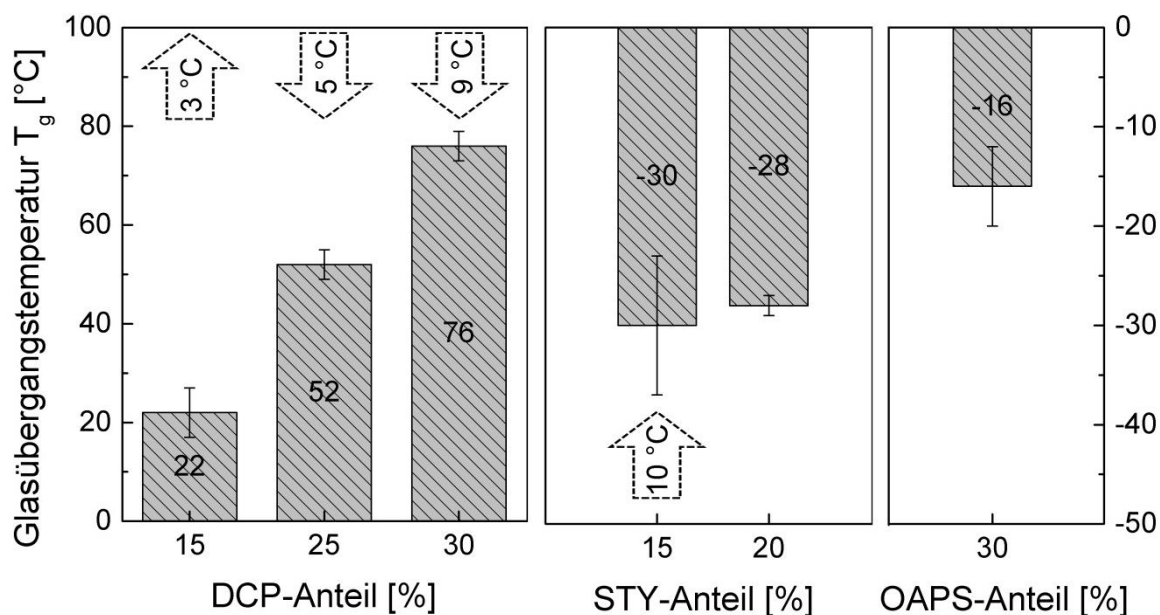


Abbildung 95: T<sub>g</sub> der pS-DCP, pS-STY und pS-OAPS unter Angabe der Vernetzeranteils (15–30 %) Die LSM-Anteile entsprechen 20–40 %. Die Pfeile entsprechen der T<sub>g</sub>-Änderung vom Druckreaktor zur Soxhlet-Reaktionsapparatur. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Die pS-STY weisen analog mit Zunahme des STY-Anteils einen T<sub>g</sub>-Anstieg auf. Der geringfügige Anstieg von 15 % auf 20 % ist dem hohen Beitrag des pS-STY<sub>15</sub> des mittels Soxhlet-Reaktionsapparatur synthetisierten Produkts zum Gesamtmittelwert zu verdanken. Die Produkte zeigen einen um 10 °C höheren Differenzwert der T<sub>g</sub> gegenüber der Produkte des Druckreaktors. Die pS-STY zeigen weitestgehend dank ihrer einzelnen Vinylgruppe, die nur zu einer leichten Verzweigung im Copolymer führt, die geringsten T<sub>g</sub>-Werte sämtlicher Schwefelcopolymeren auf. Der S<sub>8</sub>-Umsatz ist hier am geringsten ausgeprägt und führt zu den höchsten S<sub>8</sub>-Rückständen im Copolymer (T<sub>m</sub> von S<sub>8</sub>: ≥ 500 mJ). Die Schmelzwärme der S<sub>8</sub>-Peaks im Copolymer ist höher als beim Schmelzvorgang des reinen elementaren Schwefels.

Die pS-OAPS mit einem Vernetzermomenteranteil von 30 % besitzen auch geringe T<sub>g</sub> unterhalb von 0 °C, die im selben Bereich wie das Copolymer pS-DVB liegen. Im Vergleich zum pS-OAPS<sub>30</sub> mit hohem LSM-Anteil von 50 % besitzt dieses Copolymer mit 30 % LSM einen doppelt so hohen T<sub>g</sub> und weist zusätzlich einen vollständigen S<sub>8</sub>-Umsatz auf. Aufgrund der vergleichbaren T<sub>g</sub> der Copolymeren mit anderen Vernetzermomenteren zeigen die pS-OAPS relativ gute Ergebnisse bezüglich der Vernetzungsaffinität oder Hyperverzweigungen im Copolymernetzwerk.

#### 4.3.6 Fazit der Lösungsmittelpolymerisation von Schwefelcopolymeren

Die inverse Vulkanisation mittels Lösungspolymerisation bietet eine erfolgreiche Möglichkeit Schwefelcopolymeren mit leicht abweichenden Eigenschaften gegenüber der Substanzpolymerisation herzustellen. Vorwiegend ist zu erwähnen, dass der Geleffekt vollständig unterdrückt wird. Je nach Variation der Einflussfaktoren werden Produkte mit höherer Homogenität, intensiverer Farbtiefe und weicherer Konsistenz (geringere Viskosität) erhalten als auch

von hoher Porosität und spröder Natur. Die Produkte mit den Vernetzermomeren STY, DIB, DVB und OAPS liefern gegenüber der Substanzpolymerisation Materialien mit geringerer Viskosität (Kettenlänge) und Duktilität. Diese können aufgrund fehlender mechanischer Eigenschaften nicht als Werkstoff eingesetzt werden, da eine Verarbeitung nicht möglich ist. Dementsprechend weisen diese Produkte geringere Vernetzungsdichten auf, die durch die geringeren Glasübergangstemperaturen  $T_g$  evaluiert werden.

In Abbildung 96 sind die  $T_g$  in Abhängigkeit des Vernetzermomertyps sowie beider Polymerisationstypen dargestellt. In der Regel ist der  $T_g$  bei den Produkten mittels Lösungspolymerisation geringer, weil aufgrund der niedermolekularen Kettenlänge eine geringere Vernetzung bzw. Hyperverzweigung stattgefunden hat. Die Copolymere pS-DIB und pS-DCP weisen überlappende  $T_g$ -Bereiche innerhalb des Copolymers im Vergleich zu denen der Substanzpolymerisation auf sowie höher liegende  $T_g$ . Diese Beobachtung kann durch den stark ausgeprägten Geleffekt der pS-DCP mittels Substanzpolymerisation erklärt werden, der durch die hohe Reaktivität des Vernetzermomeres bedingt ist. Hierbei wird das DCP im gelösten Schwefel statistisch gut verteilt, wohingegen bei der Copolymerisation in Masse durch das zügige Erstarren des Copolymers eine schlechtere Verteilung beider Comonomere im Produkt gewährleistet wird. Zudem weisen pS-DIB und pS-DCP höhere  $S_8$ -Umsätze auf, die einen höheren  $T_g$  zur Folge haben.

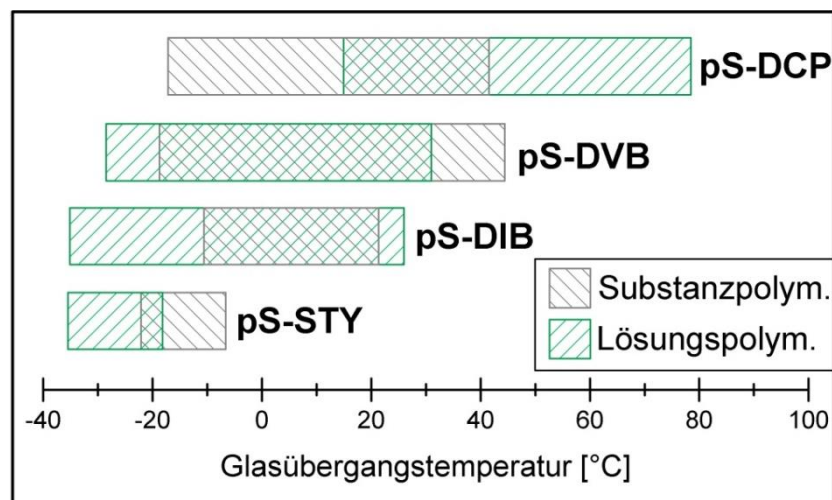


Abbildung 96: Darstellung zum Einfluss des Vernetzermomertyps auf den  $T_g$ -Bereich in Abhängigkeit des Polymerisationstyps (Substanz-/Lösungspolymerisation).

Eine Lösungspolymerisation der inversen Vulkanisation zeigt bei Copolymerisation oberhalb von 3 h Reaktionszeit keine signifikante Verbesserung der Produkte bezüglich des Umsatzes, Schwefelrückstands oder anderen Produkteigenschaften. Gleiches gilt für einen Lösungsmittelanteil außerhalb von 30–40 %, welches als Optimum diesbezüglich gilt. Demgegenüber findet bei einer erneuten Temperierung oberhalb von 100 °C durch die dynamisch kovalente Spaltung und Neuknüpfung der S–S-Bindungen in den Schwefelketten <sup>[106]</sup> eine Erhöhung des  $S_8$ -Umsatzes statt. Hierbei wird der verbliebene Cyclooctaschwefel in die Schwefelkette ein-

gebunden und führt zu höherem Vernetzungsgrad durch Erhöhung des Verbrauchs an verbliebenen Doppelbindungen der Vernetzermomere im Copolymer.

Die Produkte der Lösungspolymerisation weisen im Vergleich zur Substanzpolymerisation insbesondere aufgrund einer geringeren Molmasse und geringeren Vernetzung bzw. Verzweigung abweichende Eigenschaften auf. Angesichts der Löslichkeit, des Schmelzverhaltens und der Homogenität sind die Materialien stärker ausgeprägt im Vergleich zu den Produkten der Substanzpolymerisation. Die Viskosität,  $T_g$ , Formstabilität und Verarbeitbarkeit weisen hingegen geringere Werte auf. Diese Eigenschaften können maßgeblich durch die Einflussfaktoren Reaktortyp (Druckreaktor vs. Soxhlet-Reaktionsapparatur), dem Vernetzermomertyp, Vernetzeranteil und LSM-Anteil gesteuert werden.

Ein wichtiger Aspekt hinsichtlich der Optimierung der Materialien mittels Lösungspolymerisation bietet sich bei der Synthese von Terpolymeren auf Basis des Vernetzers DCP an. In dieser Arbeit wurden zwar Terpolymere mit dieser Kombination synthetisiert, allerdings mit zu hohem DCP-Anteil. Für eine ausreichend hohe Duktilität des Materials sind zu einem ein höherer Anteil des Gesamtvernetzermomeres und zum anderen eine Erhöhung des zweiten Covernetzers, bezogen auf das Gesamtverhältnis des Vernetzermomeres, erforderlich. Vielversprechende Ergebnisse erzielte bereits BORDOLOI *et al.* mit erfolgreich verarbeitbaren Materialien.<sup>[43]</sup>



## 4.4 Substanzpolymerisation von Schwefelcopolymeren mit Initiatoren









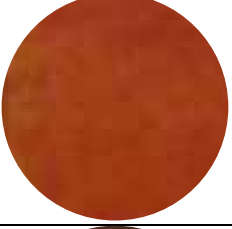





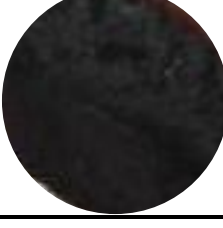

### 4.4.1 Visuelle Eigenschaften und Strukturbeschaffenheit












Die Verwendung zusätzlicher Initiatoren bei Copolymerisationen, die über eine radikalische Ringöffnungspolymerisation mit elementarem Schwefel verlaufen, weisen die Produkte aus Schwefel und Vinylmonomer signifikante Unterschiede in Abhängigkeit des eingesetzten Initiators auf. Bei der Untersuchung handelt es sich um die in Abbildung 20 gezeigten thermischen Initiator Benzpinakol (BPK) und den auf *N*-Heterozyklischen Carbenen basierenden Initiator 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-acetat (EMIM Ac).

Gegenüber dem Kontrollversuch (ohne Initiator) weisen die Copolymere mit Initiatorzugabe (BPK, EMIM Ac) eine abnehmende Transparenz und Homogenität auf. Der beschriebene Effekt tritt in der Reihenfolge „Kontrollversuch → BPK → EMIM Ac“ zunehmend auf. In Tabelle 18 sind diese Effekte der Copolymere bei der jeweiligen Synthesetemperatur ersichtlich, wobei jeweils das Rohpolymer und das dazugehörige heizgepresste Copolymer abgebildet sind. Ebenso nehmen die glasartige Sprödigkeit und die Farbintensität in dieser Reihenfolge zu. Die Synthesetemperatur von 180 °C liefert im Gegensatz zu 160 °C relativ dunklere, brüchigere Copolymere. Dies stimmt mit den Versuchen in Kapitel 3.6 (Seite 20) hinsichtlich der Farbabhängigkeit gegenüber der Reaktionstemperatur überein. Hierbei nimmt die Farbintensität mit zunehmender Temperatur zu und erreicht bei Temperaturen über 200 °C (*Ceiling*-Temperatur) deutlich dunklere Farbtöne.

Tabelle 18: Abbildung der Schwefelcopolymere mit Zugabe von Initiatoren.. Obere Abb.: zerkleinertes Rohpolymer, untere Abb.: heizgepresste Folie. Sämtliche Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Vernetzermomomer	Vernetzeranteil [%]	T <sub>Rkt</sub> [°C]	Referenz	BPK	EMIM Ac
DVB	12.5	160			
					

Vernetzer- monomer	Vernetzer- anteil [%]	T <sub>Rkt</sub> [°C]	Referenz	BPK	EMIM Ac
DVB	12.5	200			
					
DVB	15.0	160			
					
DVB	15.0	200			
					

Vernetzer- monomer	Vernetzer- anteil [%]	T <sub>Rkt</sub> [°C]	Referenz	BPK	EMIM Ac
<b>DIB</b>	<b>15.0</b>	<b>160</b>			
					
<b>DIB</b>	<b>15.0</b>	<b>200</b>			
					

#### 4.4.2 Thermische Eigenschaften

Die mittels Thermogravimetrie (TGA) gemessene Verbrennungskurven der Poly(*S-r*-DVB)-Copolymere (pS-DVB) und Poly(*S-r*-DIB)-Copolymere (pS-DIB) können mit Hilfe der ersten Ableitung des Massenänderung/Zeit-Diagramms (DTG-Kurve: Massenänderung/Geschwindigkeits-Kurve) in drei Hauptphasen eingeteilt werden. Die genaue Produktanalyse der Abspaltungsphasen kann aufgrund der hohen Resublimationsrate des Schwefels nicht mit einer gekoppelten Analyse wie MS oder IR quantifiziert werden. Die Verbrennungskurven der bei 160 °C synthetisierten Produkte mit einem Vernetzermomenteil von 15 % sind in Abbildung 97 (pS-DVB) und Abbildung 98 (pS-DIB) gezeigt. Unabhängig von der Initiatorauswahl und der Aufbereitungsmethode (Heizpressen und Sublimation mittels thermischer Behandlung), zeigen alle Verbrennungskurven innerhalb eines eingesetzten Vernetzermomenteils einen nahezu identischen Verlauf.

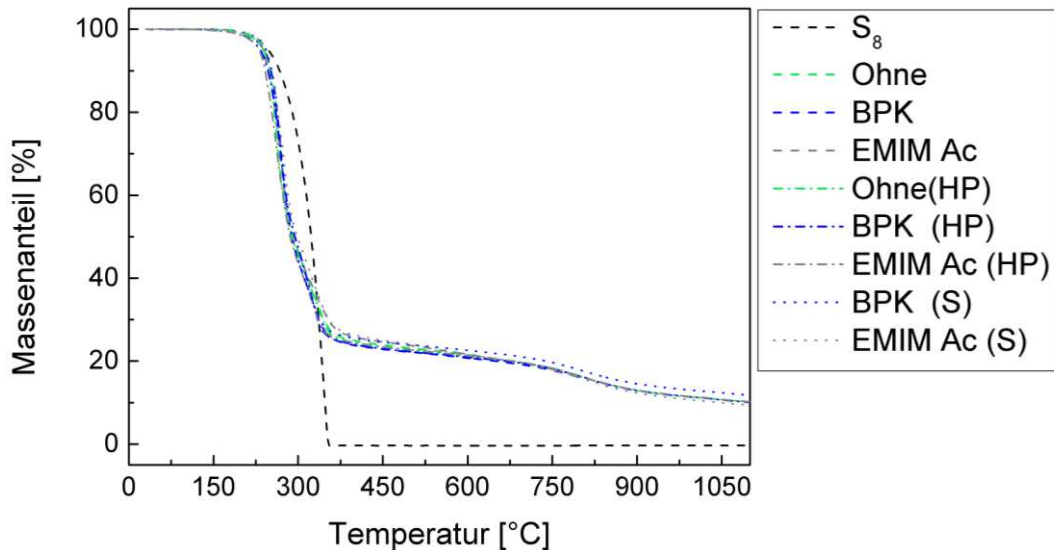


Abbildung 97: TGA-Thermogramme der pS-DVB mit 15 % DVB, 0.01 % BPK, 0.01 % EMIM Ac und Kontrollversuch der Rohpolymere, heizgepresste (HP) und mittels Sublimation temperierte Copolymere (S).  $T_R = 160$  °C. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Alle Verbrennungskurven können in drei Zersetzungsstufen eingeteilt werden. Die erste Stufe beginnt bei beiden Copolymeren oberhalb von 230 °C und endet mit einem sigmoidalen Abfall der Kurve nahe dem Zersetzungsende des elementaren Schwefels (350 °C), der beim pS-DVB bei  $308 \pm 10$  °C und bei  $283 \pm 2$  °C beim pS-DIB liegt. In diesem Temperaturbereich sind vermutlich alle linearen Schwefelketten ohne Seitenketten zu geringeren Einheiten zersetzt und über Sublimation aus der Verbindung ausgetragen worden.<sup>[92]</sup> Anschließend folgt die zweite Stufe, die beim pS-DVB bei  $436 \pm 25$  °C und beim pS-DIB bei  $416 \pm 26$  °C endet. In diesem Bereich werden über lange Polysulfidketten ( $S-S_n-S$ ) gebundene  $-C-S$  verlinkte Schwefel- und Vernetzer-Einheiten aus Schwefelseitenketten zersetzt. In der letzten Stufe werden die Rückstände schrittweise pyrolysiert bis bei einer Temperatur von 800 °C die verbleibende Verbindung aus Mono- oder Disulfidbindungen den Schwefelrückstand stabilisieren.<sup>[92]</sup> Dies führt zu einem Rückstand von  $16 \pm 0.5$  % beim pS-DVB und  $13 \pm 1$  % beim pS-DIB. Bei weiterem Erhitzen bis zur Maximaltemperatur von 1100 °C verbleiben beim pS-DVB  $10 \pm 1$  % und beim pS-DIB bei  $8 \pm 1$  %.



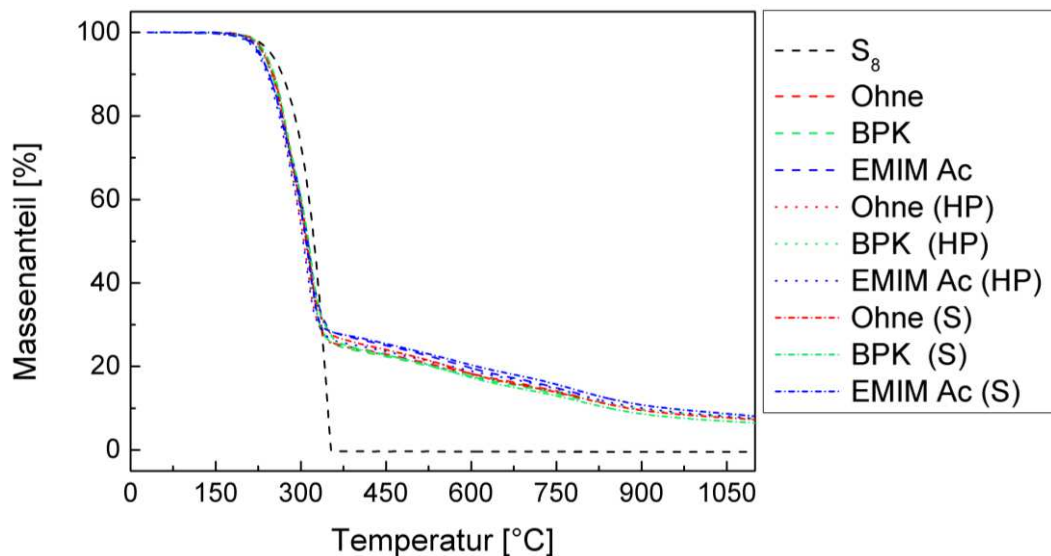


Abbildung 98: TGA-Thermogramme der pS-DIB mit 15 % DIB, 0.01 % BPK, 0.01 % EMIM Ac und Kontrollversuch der Rohpolymere, heizgepresste (HP) und mittels Sublimation temperierte Copolymere (S).  $T_R = 160\text{ °C}$ . Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Die bei 200 °C synthetisierten Produkte entsprechen hinsichtlich der thermischen Zersetzung fast vollständig den bei 160 °C synthetisierten Produkten. Ebenso ähneln sich die Verbrennungsverläufe der Copolymere unabhängig vom verwendeten Initiator und/oder der Aufarbeitungsmethoden.

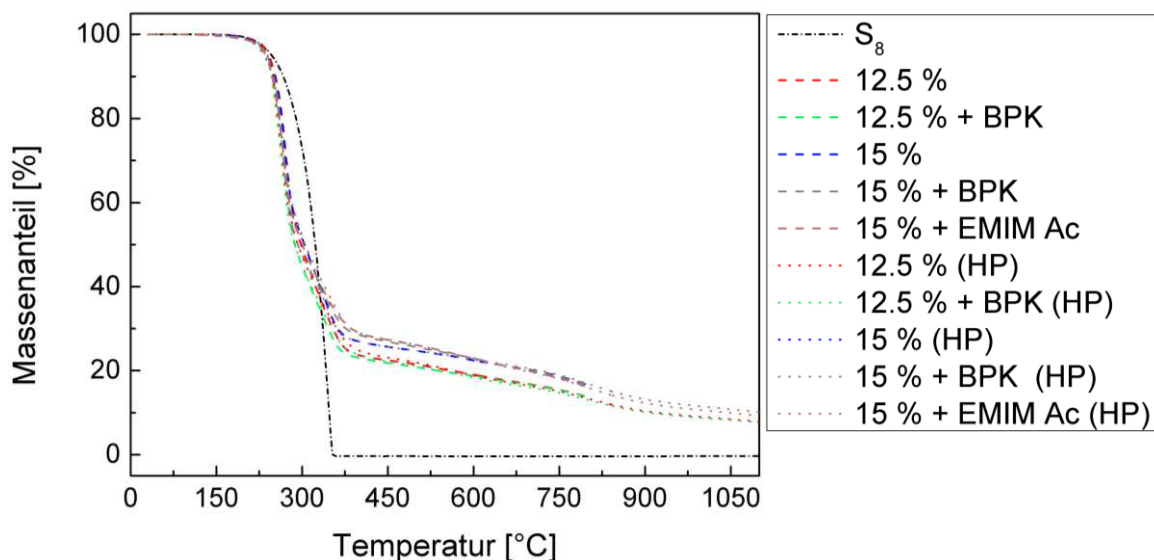


Abbildung 99: TGA-Thermogramme der pS-DVB mit 12.5 und 15 % DVB, 0.01 % BPK, 0.01 % EMIM Ac und Kontrollversuch der Rohpolymere, heizgepresste (HP) und mittels Sublimation temperierte Copolymere (S).  $T_R = 200\text{ °C}$ . Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Die Verbrennungskurve der 200 °C-Produkte weisen oftmals zwischen der 2. und 3. Zersetzungsstufe eine höhere thermische Stabilität gegenüber den 160 °C-Produkten (größtenteils bei 4–8 °C) auf. Der Bereich liegt bei den pS-DVB zwischen 280–750 °C und beim pS-DIB

bei 320–650 °C. Die Verbrennungskurven der 200 °C-Produkte mit einem Vernetzermomenteil von 15 % sind in Abbildung 99 (pS-DVB) und Abbildung 100 (pS-DIB) dargestellt.

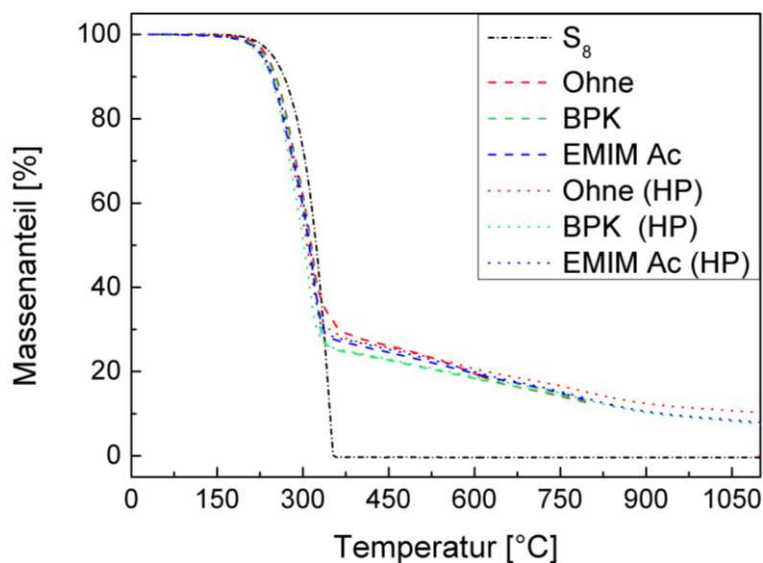


Abbildung 100: TGA-Thermogramme der pS-DIB mit 15 % Vernetzermomenteil. 0.01 % BPK, 0.01 % EMIM und Kontrollversuch der Rohpolymere, heizgepresste (HP) und mittels Sublimation temperierte Copolymere (S).  $T_R = 200$  °C. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Die TGA-Thermogramme der Schwefelcopolymeren weisen eine Temperaturbeständigkeit oberhalb von 230 °C auf. Die thermische Stabilität wird anhand des Verbleibs von 95 % der ursprünglichen Masse (5 %-Masseverlust) charakterisiert. Die Temperaturgrenzen, bei der 5 %-Masseverlust bei den Copolymeren einschließlich der Aufarbeitungsmethode eintritt, sind in Tabelle 19 dargestellt. Beim pS-DVB liegen diese durchschnittlich bei  $239 \pm 3$  °C und beim pS-DIB leicht darunter mit einem Wert von  $232 \pm 4$  °C. Die Werte der Rohpolymere sind nahezu identisch mit denen der sublimierten Copolymeren. Die thermische Stabilität der heizgepressten Copolymeren ist geringfügig geringer als die der Rohpolymeren bzw. der sublimierten Copolymeren (pS-DVB: 5–7 °C, pS-DIB: 3–4 °C).

Tabelle 19: Zersetzungstemperatur  $T_z$  durch Angabe des 5 %-Masseverlustes mithilfe der TGA. Die Angabe des Monomeranteils bezieht sich auf den Massenanteil.

Verarbeitung	Monomeranteil [%]	Initiator	Synthese bei 160 °C		Synthese bei 200 °C	
			$T_z$ [°C] pS-DVB	$T_z$ [°C] pS-DIB	$T_z$ [°C] pS-DVB	$T_z$ [°C] pS-DIB
Rohpolymer	12.5	—	244	—	243	—
	12.5	BPK	—	—	240	—
	15	—	243	238	240	238
	15	BPK	241	233	239	233
	15	EMIM Ac	238	227	237	228

Verarbeitung	Monomeranteil [%]	Initiator	Synthese bei 160 °C		Synthese bei 200 °C	
			T <sub>z</sub> [°C] pS-DVB	T <sub>z</sub> [°C] pS-DIB	T <sub>z</sub> [°C] pS-DVB	T <sub>z</sub> [°C] pS-DIB
Heizgepresst	12.5	—	238	—	240	—
	12.5	BPK	—	—	239	—
	15	—	239	233	236	232
	15	BPK	234	233	236	226
	15	EMIM Ac	232	224	234	230
Sublimation	12.5	—	—	—	—	—
	12.5	BPK	—	—	—	—
	15	—	—	236	—	—
	15	BPK	244	238	—	—
	15	EMIM Ac	241	—	—	—

Die Ergebnisse der Messungen mittels Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) lassen einen erweiterten Einblick in die thermischen Eigenschaften der Schwefelcopolymere zu. In der ersten Heizphase des DSC-Thermogramms sind keine Schmelzpunkte des elementaren Schwefels ( $\beta$ -Schwefel) vorhanden. In diesem Bereich ist die Stufe ( $\alpha$ -Umwandlung/Relaxation) bei etwa 130 °C analog zur zweiten Heizphase des DSC-Thermogramms sichtbar. Die Schmelzpeaks der Schwefelcopolymere bei  $109 \pm 3$  °C entsprechen dem Restbestand des Gemisches aus  $\pi$ -,  $\mu$ - und  $\lambda$ -Schwefel (siehe Kapitel 1.1.4, Seite 4). Diese liegen bei den 200 °C-Produkten verglichen zu den 160 °C-Produkten in einem höheren Anteil in Form von *nicht*-umgesetzten Schwefelringen und *nicht*-vernetzten geringmolekularen Schwefelketten vor. Die Produkte mit Initiatorzugabe bei den jeweilig eingesetzten Vernetzer weisen unveränderte bis geringe Verbesserung des Schwefelumsatzes auf.

Die 160 °C-Produkte der pS-DVB weisen nicht nennenswerte Schmelzenthalpien ( $> -15$  mJ) auf, wobei eine Zunahme in der Reihenfolge: „Kontrollversuch  $\rightarrow$  BPK  $\rightarrow$  EMIM“ zu beobachten ist. Die 200 °C-Produkte weisen starke Schmelzenthalpien von etwa -100 mJ auf. Mit der Zugabe des Initiators BPK verdoppelt sich der Wert. Bei Zugabe von EMIM Ac verdreifacht sich dieser sogar. Die 160 °C-Produkte der pS-DIB zeigen keine klare Korrelation auf und liegen zwischen 8–205 °C (Reihenfolge: „BPK  $\rightarrow$  Kontrollversuch  $\rightarrow$  EMIM“). Die 200 °C-Produkte des pS-DIB weisen hingegen ähnliche Werte untereinander auf ( $298 \pm 15$  °C).

Die Verarbeitung mittels Heizpresse oder Wärmebehandlung über Sublimation weisen bei den 160 °C-Produkten der pS-DVB unabhängig von der Initiatorzugabe einen vernachlässigbaren ( $-3 \pm 3$  mJ) bis keinen Schmelzpeak des elementaren Schwefels auf. Bei den 200 °C-Produkten des pS-DVB sank die benötigte Energie für den Schmelzvorgang nach der Verarbeitung mit der Heizpresse bis max. zur Hälfte der Schmelzenthalpie ( $\Delta H = < -100$  mJ). Dennoch weisen die Copolymere in den Fällen ohne Initiatorzugabe und mit BPK weiterhin etwa

-100 mJ Schmelzpeaks auf. Die Copolymere mit EMIM Ac führten sogar zu einer doppelt so hohen Schmelzenthalpie, die mit der Menge an elementarem Schwefel korreliert. Die 160 °C- und 200 °C-Produkte der pS-DIB zeigen bei der Verarbeitung mittels Heizpresse eher eine Zunahme an Schwefel, wobei es sich bei den 160 °C-Produkten nur um eine Erhöhung zwischen 13–33 % handelt. Bei den 200 °C-Produkten nimmt das Copolymer mit EMIM Ac um die Hälfte des bereits vorhandenen Schmelzenthalpie zu. Beim Copolymer ohne Initiator und BPK-Zugabe ist eine leichte Abnahme von 21–32 % zu verzeichnen. Beim Sublimationsschritt ist eine Abnahme um die Hälfte bis zwei Drittel zu beobachten (Reihenfolge: „BPK → Kontrollversuch → EMIM“). Bei den Copolymeren führte unabhängig von der Intensität die Wärmebehandlung während der Sublimation zur Bildung von monoklinem Schwefel. Der Peak des  $\beta$ -Schwefels bei 120 °C verdeutlicht das Phänomen.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) erfolgt sowohl in der Abkühlungs- als auch in der zweiten Heizphase der DSC-Messungen. Bei der Betrachtung der  $T_g$  beider Phasen (Abkühlungs- und Heizphase) ist zu entnehmen, dass die  $T_g$ -Bestimmung in der Abkühlungsphase beider Schwefelcopolymere (pS-DIB und -DVB) einen geringeren Wert um  $3 \pm 1$  °C aufweist. Grund hierfür ist, dass im Abkühlungsprozess mehr Zeit für die Umlagerung der kooperativen Einheiten benötigt wird, was ein späteres Einfrieren zur Folge hat. Eine geringere Kühlrate führt zur tieferen Glastemperatur. Dieser Effekt basiert auf dem späteren Auftauen der eingefrorenen Bewegungen bei höherer Temperatur.<sup>[123]</sup> Dementsprechend sind die Glasübergangstemperaturen sowohl in der Abkühlungs- als auch zweiten Heizphase der pS-DVB in Abbildung 101 und die der pS-DIB in Abbildung 102 dargestellt.

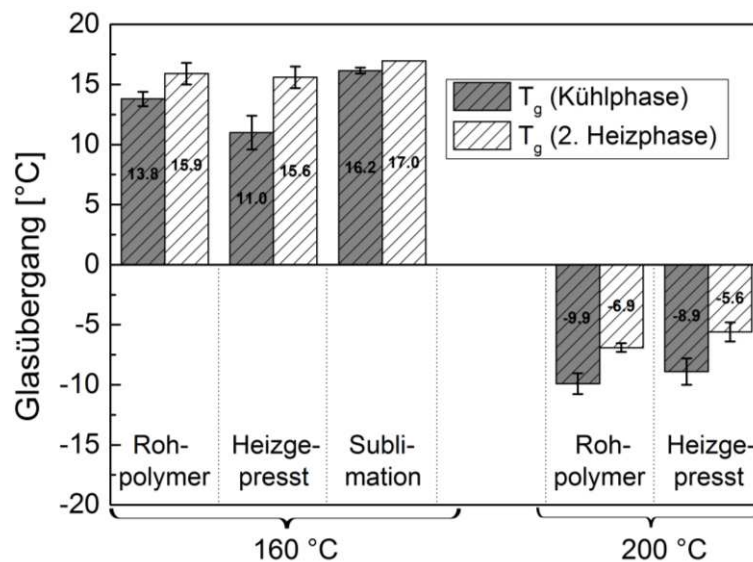


Abbildung 101:  $T_g$  der 160 °C- und 200 °C-Produkte der pS-DVB mit 15 % Vernetzermonomeranteil. Bestimmung erfolgt in der Kühl- und 2. Heizphase.

Unabhängig von den geringeren  $T_g$  in der Abkühlungsphase weisen die 200 °C-Produkte bezogen auf die 160 °C-Produkte der pS-DVB eine Differenz von  $17 \pm 4$  °C auf. Bei den pS-DIB beträgt die Differenz hingegen  $15 \pm 3$  °C. Diese stark voneinander abweichenden Werte des  $T_g$  weisen auf eine stark geringere Vernetzung und/oder Molekularmasse der Copolymere

hin, die bei einer hohen Temperatur nahe der *Ceiling*-Temperatur synthetisiert werden.<sup>[25],[124]</sup> Die  $T_g$  sind hinsichtlich der Initiatorauswahl sehr ähnlich, weshalb der Durchschnittswert mit Standardabweichung aus diesen drei Werten gebildet und dargestellt wurden. Bei beiden Copolymerentypen (pS-DIB, -DVB) zeigt ein Vergleich der Initiatorzugabe untereinander tendenziell den höchsten  $T_g$  beim Kontrollversuch. Der nächsthöhere Wert folgt durch Zugabe von BPK und zuletzt mit EMIM Ac. Die pS-DIB zeigen eine signifikant höher liegende Differenz zum Mittelwert mit Zugabe von EMIM Ac. Die pS-DVB besitzen im Vergleich zum pS-DIB einen um  $17 \pm 4$  °C höheren  $T_g$ . Dabei vergrößert sich die Differenz der  $T_g$  vom Rohpolymer über die heizgepressten bis hin zu den wärmebehandelten (Sublimation) Materialien.

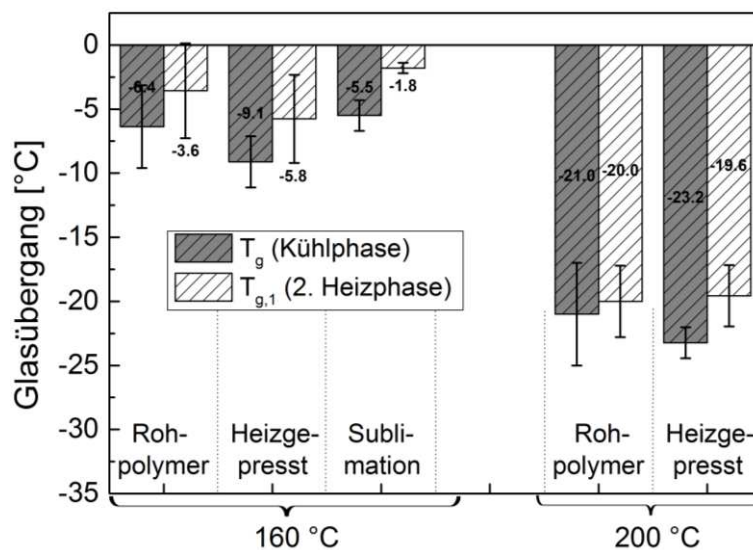


Abbildung 102:  $T_g$  der 160 °C- und 200 °C pS-DIB mit 15 % Vernetzermomenteil. Bestimmung erfolgte in der Kühl- und 2. Heizphase.

#### 4.4.1 Thermomechanische Eigenschaften

Die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) ist hinsichtlich der Änderungen der molekularen Beweglichkeit ( $T_g$  und  $T_m$ ) wesentlich empfindlicher gegenüber der DSC und liefert somit ergänzende Informationen zur Interpretation der thermischen Parameter der Copolymere. Der Verlauf des Speichermoduls ( $G'$ ) weist sowohl auf Copolymere amorpher Natur hin ( $G'$ -Verlauf), sowie auf Vernetzungen des Materials (horizontaler Endverlauf von  $G'$ ). Ungeachtet der Vernetzung der Copolymere können dessen Polysulfideinheiten ihre Bindung reversibel öffnen und neu verknüpfen, wodurch die Materialien meist bei einer Temperatur oberhalb von 100 °C im Falle der pS-DVB erweichen oder im Falle der pS-DIB sogar zu fließen beginnen.<sup>[44],[106]</sup> Die Maxima der Verlustmoduln ( $G''$ ) und Verlustfaktoren ( $\tan \delta$ ) (Dämpfung) zeigen Relaxationsübergänge im DMA-Thermogramm auf. Beim Ersten handelt es sich um die Glasübergangstemperatur ( $\alpha$ -Relaxation) und beim Zweiten ( $\sim 150$  °C) um eine andere Art von strukturellem Übergang ( $\beta$ -Relaxation). In Abbildung 103 sind die DMA-Thermogramme der pS-DVB (links) und pS-DIB (rechts) der 160 °C-Produkte abgebildet.



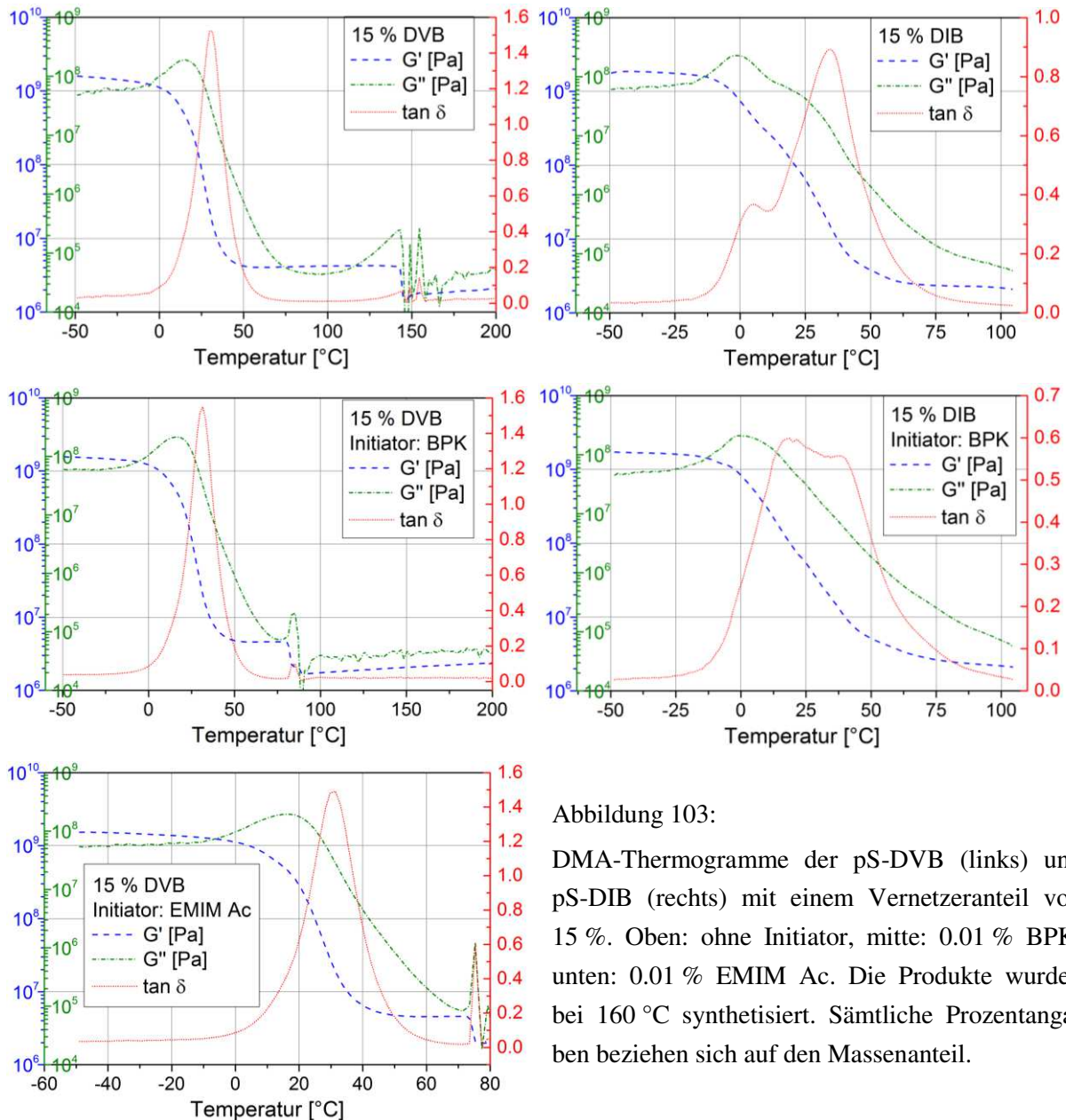


Abbildung 103:

DMA-Thermogramme der pS-DVB (links) und pS-DIB (rechts) mit einem Vernetzeranteil von 15 %. Oben: ohne Initiator, mitte: 0,01 % BPK, unten: 0,01 % EMIM Ac. Die Produkte wurden bei 160 °C synthetisiert. Sämtliche Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Durch die  $\beta$ -Relaxation sind Messungen von pS-DIB oberhalb von 110 °C unausführbar, da die Prüfkörper zu fließen beginnen. Die Anwesenheit dieser Relaxation kann ebenfalls mittels DSC bestätigt werden. Zusätzlich weisen die pS-DIB eine geringere Nebenrelaxation direkt vor der  $T_g$ -Stufe auf, die teilweise sogar mit dieser überlappt. Diese kann auch durch das bimodale Maximum der  $G''$  und  $\tan \delta$  identifiziert werden (Abbildung 103, rechts).

Bei den pS-DVB (Abbildung 103, links) ist die zweite Relaxation messbar, aber oft durch eine erhöhte Sprödigkeit limitiert. Die Zugabe der Initiatoren bewirkte eine höhere Sprödigkeit, wodurch die Materialien vor der eigentlichen Zieltemperatur nachgaben und infolgedessen die Messung vorzeitig beendeten oder zur Fluktuation des Antwortsignals führten. Die Sprödigkeit lässt sich durch den nicht homogenen Einbau aller Komponenten erklären.

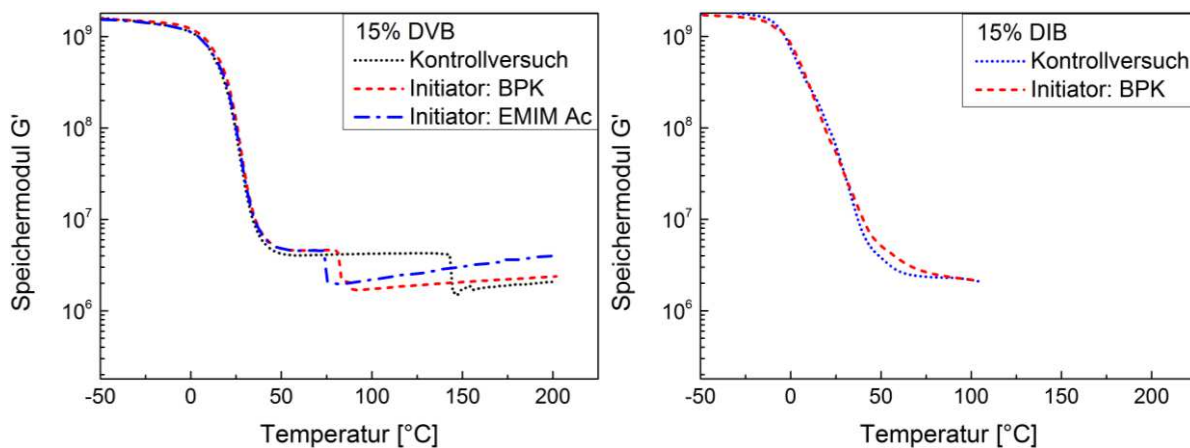


Abbildung 104: DMA-Speichermodulverläufe sämtlicher Initiatorzugaben mit 15 % Monomeranteil. Links: pS-DVB, rechts: pS-DIB.  $T_R = 160$  °C. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

In der Abbildung 104 (links) zeigt der höherliegende Endverlauf nach dem  $\beta$ -Übergang eine höhere Vernetzung beim pS-DVB. Der Vernetzungsgrad erhöht sich somit mit Zugabe der Initiatoren. Dabei führt das BPK zu einer geringen Zunahme der Vernetzung und das EMIM Ac zu einer stärkeren Vernetzung. Beim pS-DIB (Abbildung 104, rechts) konnten keine Materialien mit dem Initiator EMIM Ac die Verarbeitung zum Prüfkörper überstehen, ohne mechanisch zerstört zu werden. Die Prüfkörper ohne und mit BPK zeigen bis zur limitierten Maximaltemperatur einen nahezu identischen Verlauf. Allerdings wird in diesem Falle ein Zusammenhang analog zum pS-DVB angesichts der höher liegenden Härte und  $T_g$  vermutet und somit eine stärkere Vernetzung bei Initiatorzugabe.

Bei den Produkten, die bei  $200$  °C hergestellt wurden, eigneten sich bezüglich einer ausreichenden Stabilität nur die pS-DVB Materialien für die Prüfkörperherstellung und die darauffolgende Messung der thermomechanischen Eigenschaften mittels DMA. Bei der Auswertung (Abbildung 105) ist zusätzlich zur  $\alpha$ -Relaxation ( $T_g$ ) direkt davor und/oder danach eine weitere Nebenrelaxation zu beobachten, die teilweise mit dem Glasübergang überlappt. Die typische  $\beta$ -Relaxation ist ebenfalls wie zuvor vorhanden. Die zusätzlichen Relaxationen beruhen auf den Kettenabbau zu oligomeren Einheiten, wodurch eine größere Verteilung an neuen Beweglichkeiten von Struktureinheiten geschaffen wird. Unter dem Gesichtspunkt der hohen Synthesetemperatur von  $200$  °C liegt eine gleichstarke Vernetzung vor, die jedoch durch kürzere Schwefelketten geprägt ist und dementsprechend eine geringere Viskosität aufweist.<sup>[25]</sup> Laut  $G'$  ist beim pS-DVB mit 15 % Vernetzermomenteil beim Copolymer ohne Initiator eine höhere Vernetzung gegenüber der Zugabe von BPK zu beobachten. Beim Copolymer mit 12,5 % Vernetzermomenteil kann diesbezüglich keine Aussage getroffen werden, da das Material mit BPK knapp über  $100$  °C nachgab. Aber ein unerwartendes Ergebnis liefert die höhere Vernetzungsdichte des geringeren Einsatzes an Vernetzermomenteil, was auf den Abbau der Schwefelketten zurückzuführen ist. Ebenso zeigt ein Vernetzermomenteil von 12,5 % gegenüber 15 % eine höhere Vernetzungsdichte.



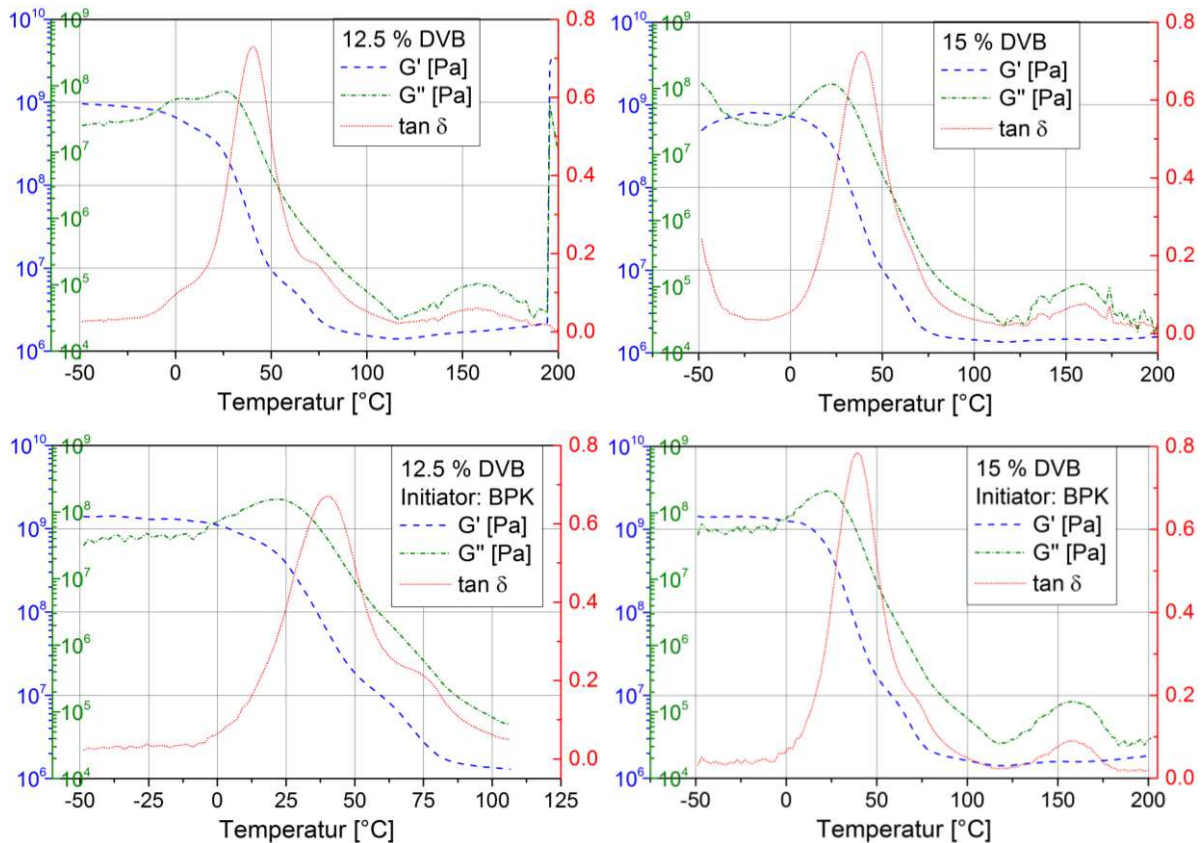


Abbildung 105: DMA-Thermogramme der pS-DVB mit einem Vernetzeranteil von 12.5 % (links) und 15 % (rechts). Oben: ohne Initiator, unten: 0.01 % BPK. Die Produkte wurden bei 200 °C synthetisiert. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

#### 4.4.1 Fazit der Copolymerisation von Schwefelcopolymeren mit Initiatoren

Die Zugabe von unpolaren, organischen Initiatoren, wie beispielsweise das thermisch initiierte BPK oder das *N*-Heterozyklischen Carben EMIM Ac, hat im Vergleich zum Kontrollversuch keinen Einfluss hinsichtlich der thermischen Eigenschaften. Die thermischen Zersetzungskurven sind nahezu identisch und die Glasübergangstemperaturen weichen nur in sehr geringen Maße voneinander ab (Kapitel 4.4.2, S. 125). Die signifikanten Unterschiede liegen in dem visuellen und thermomechanischen Eigenschaften. Nach Initiatorzugabe zu den Copolymeren ist eine Abnahme der Transparenz, sowie eine Zunahme der Farbintensität und Inhomogenität zu beobachten. Dies führt zu einer erhöhten Sprödigkeit, was sich negativ auf die mechanische Belastung oder Verarbeitbarkeit auswirkt. Der genaue Zusammenhang der Änderung der Eigenschaften in der Reihenfolge „Kontrollversuch → BPK → EMIM Ac“ sind in Abbildung 106 dargestellt.

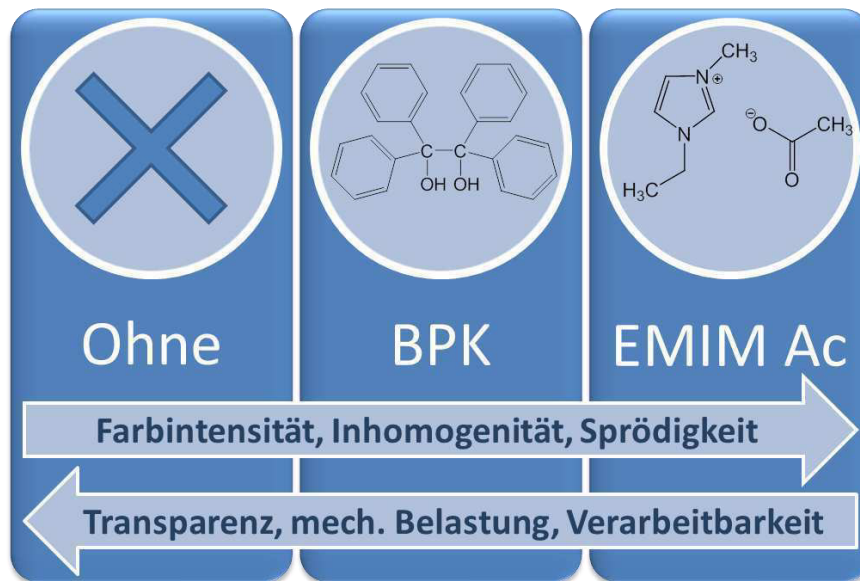


Abbildung 106: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen von Initiatorzugabe mit den Eigenschaften der Schwefelcopolymeren.

Eine Änderung der thermischen Eigenschaften tritt bei einer Temperaturänderung der Polymerisation von 160 °C zu 200 °C auf. Hierbei resultiert eine Abnahme von  $T_g$ , Umsatz des elementaren Schwefels und Viskosität. Diese Effekte basieren auf den Abbau der Schwefelketten, die durch die Überschreitung der *Ceiling*-Temperatur von 200 °C durch die exotherme radikalische Ringöffnungspolymerisation auftreten.<sup>[25]</sup> Die Eigenschaftsänderung der Copolymeren bei der Verwendung unterschiedlicher Vernetzermomere (DVB und DIB) sind analog zu den Ergebnissen in Kapitel 4.2 (S. 50).

Der Einfluss von zusätzlichen Initiatoren bei der inversen Vulkanisation zu Schwefelcopolymeren hat zusammenfassend einen eher negativen Einfluss hinsichtlich der Eigenschaften, Verarbeitung oder Anwendung. Die radikalische Ringöffnungspolymerisation, die ab einer Temperatur von 159 °C durch den Cyclooctaschwefel initiiert wird,<sup>[14],[29]</sup> ist vollkommen ausreichend für die Copolymerisation von elementarem Schwefel mit arylischen Divinylmonomeren und bedarf keines zusätzlichen Initiators.

#### 4.5 Depolymerisation als Alterungsprozess

Die Problematik der zeitlich zunehmenden Verschlechterung des Polymermaterials wird durch die Depolymerisation der Schwefelketten zum  $\alpha$ -Schwefel hervorgerufen. Beispiele der negativen Effekte sind die Zunahme der Sprödigkeit, die Transparenzabnahme, die Eduktbildung, etc. Infolgedessen wird die zeitliche Änderung der Materialeigenschaften durch die Alterung beschrieben. Bei herkömmlichen Kohlenwasserstoffpolymeren ist die Alterungsbeständigkeit von Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff und Ozon, sowie von Hitzeeinwirkung und mechanischer Beanspruchung abhängig. Bei den Schwefelcopolymeren wird die Alterung hingegen hauptsächlich durch die Bildung von elementarem Schwefel beeinträchtigt. <sup>[125],[126]</sup>

In den REM-Aufnahmen in Abbildung 107 ist der nicht umgesetzte oder depolymerisierte Schwefel dargestellt. Die Mikrokristalle (b) des Schwefels besitzen eine charakteristische kubische Form dessen Oberfläche noppenartige Kügelchen (a) aufweist. Diese Mikrokristalle sind oft partiell in Form von Agglomeraten (c) zusammengelagert.

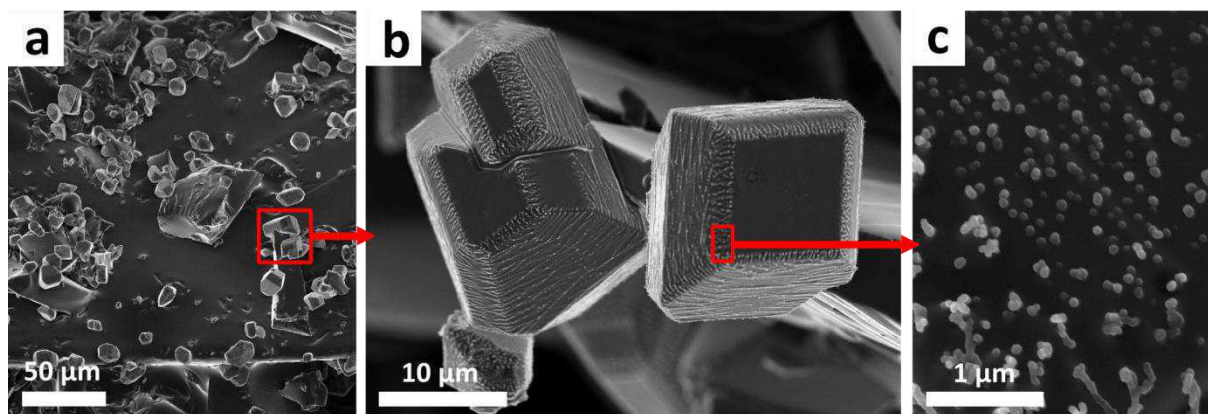


Abbildung 107: REM-Aufnahme einer Schwefelcopolymer-Oberfläche mit  $S_8$ -Kristallen (a),  $S_8$ -Kristallagglomerate (b) und noppenartige Oberfläche eines  $S_8$ -Kristalls (c). Als Beispiel wird das pS-DVB<sub>30</sub> mit 30 % DVB dargestellt.

Aufgrund des Vorhandenseins charakteristischer Beugungsdiagramme bei kristallinen Verbindungen bietet sich zur Phasen-Identifikation der Kristalle die Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) an (Abbildung 107). Sämtliche Schwefelpolymer-Produkte sind amorph und weisen keine kristallinen Bereiche auf. In Abbildung 108 (oben) wird das Diffraktogramm des elementaren Schwefels mit dessen spezifisch scharfen Reflexen angezeigt.<sup>[127]</sup> Um das Diffraktogramm des reinen Schwefelcopolymeren ohne Rückstände an elementarem Schwefel darzustellen, wurde der nicht umgesetzte bzw. depolymerisierte Schwefel mittels Soxhletextraktion entfernt. Das Diffraktogramm der Polymerrückstände mit den jeweiligen Monomertyp und -anteil ist in Abbildung 108 (unten) dargestellt. Es handelt sich um ein homogenes Pulver ohne eine geordnete räumliche Orientierung (Kristallstruktur), sodass die BRAGG'sche Bedingung für konstruktive Interferenz nicht erfüllt wird. Dies führt zum Fehlen von scharfen Reflexen im Diffraktogramm. In den Schwefelcopolymeren sind jedoch zwei sehr breite Reflexe, im Bereich, bei dem der Schwefel die intensivsten Reflexe aufweist, zu sehen. Dies

verdeutlicht zwar das Vorhandensein von Schwefel im Schwefelcopolymer, jedoch nicht in elementarer Form, wie diese in vielen Schwefelcopolymeren anhand der charakteristischen Reflexe in abgeschwächter Form zu identifizieren sind.

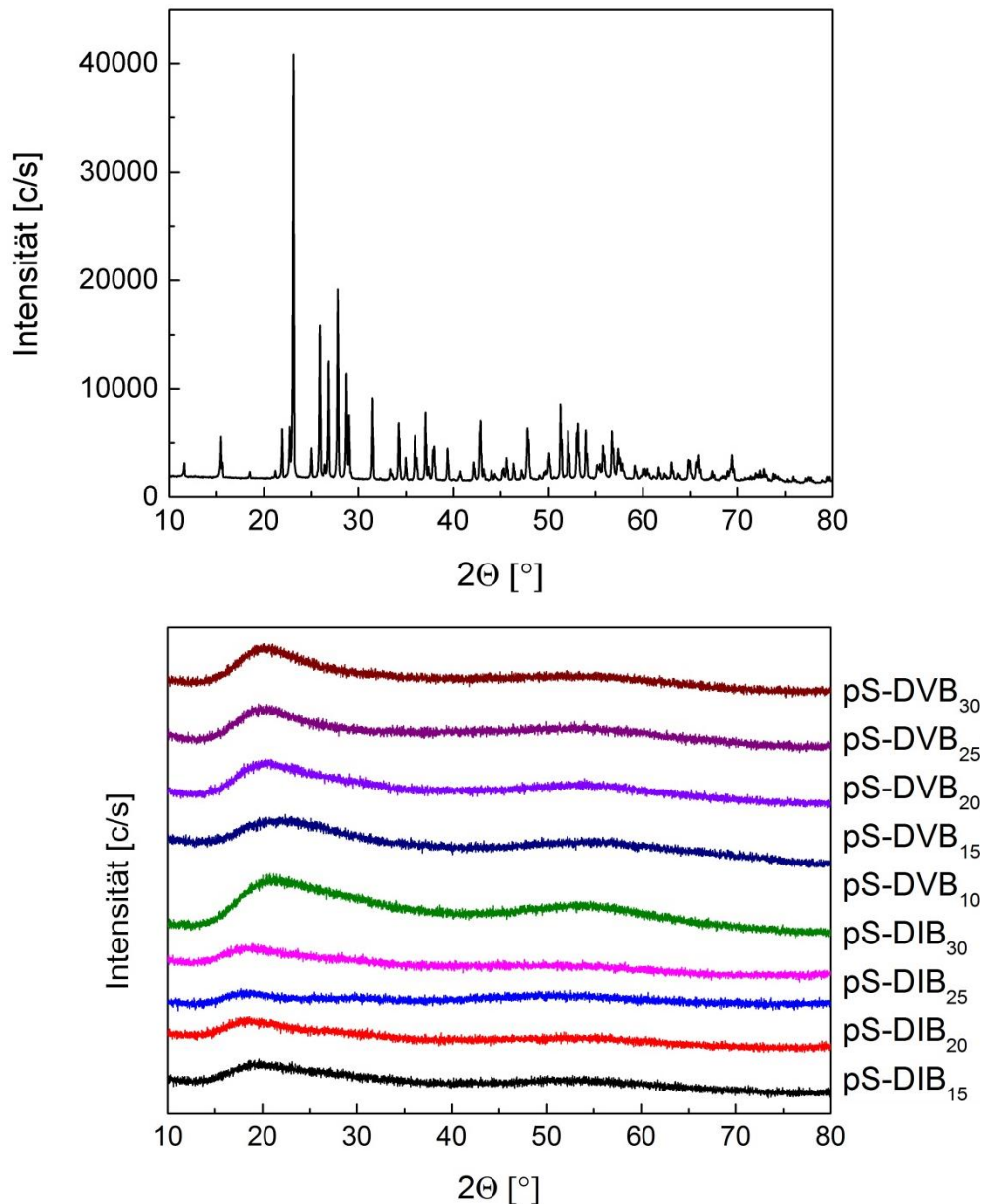


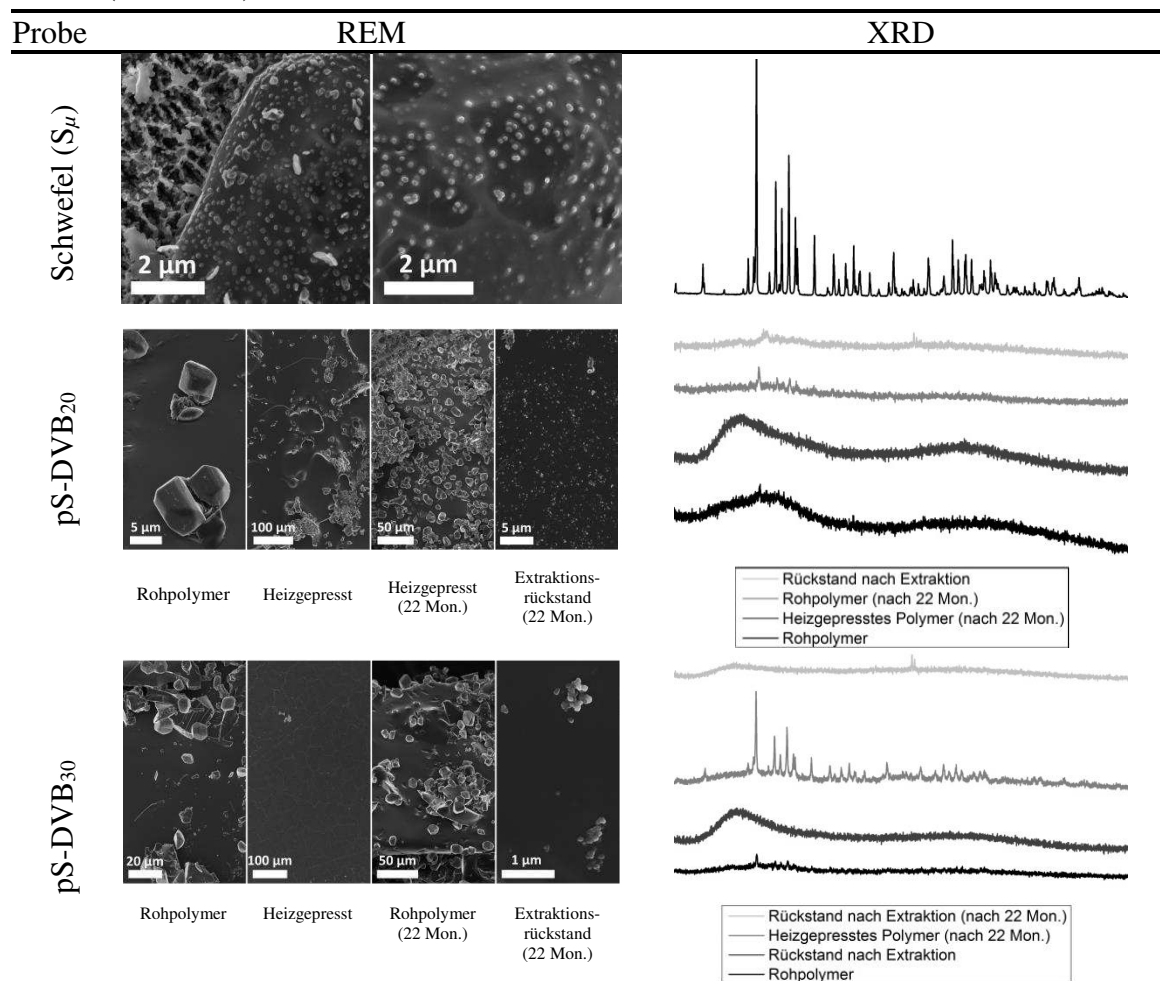
Abbildung 108: Diffraktogramm von elementarem Schwefel (oben) und der Extraktionsrückstände der Schwefelcopolymeren pS-DVB und pS-DIB mit unterschiedlichen Vernetzermolekulanteilen (unten).

Um die kristallinen Strukturen in den REM-Aufnahmen als elementaren Schwefel in den Schwefelcopolymeren (Rohpolymer und aufgearbeitetes Polymer) hinsichtlich der Alterung zu verifizieren, wurde die XRD verwendet. Die XRD-Ergebnisse zeigen ein charakteristisches Pulverdiffraktogramm für elementaren Schwefel an. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 veranschaulicht. Der thermisch behandelte Schwefel besteht hauptsächlich aus nicht polymerisierten sowie depolymerisierten  $\alpha$ -Schwefel. Er weist die bereits genannten noppenartige Kügelchen auf dessen Oberfläche auf (Abbildung 107). Das dazugehörige Pulverdiffraktogramm zeigt ein scharfes Schwefel-Diffraktogramm mit starken Intensitäten auf.

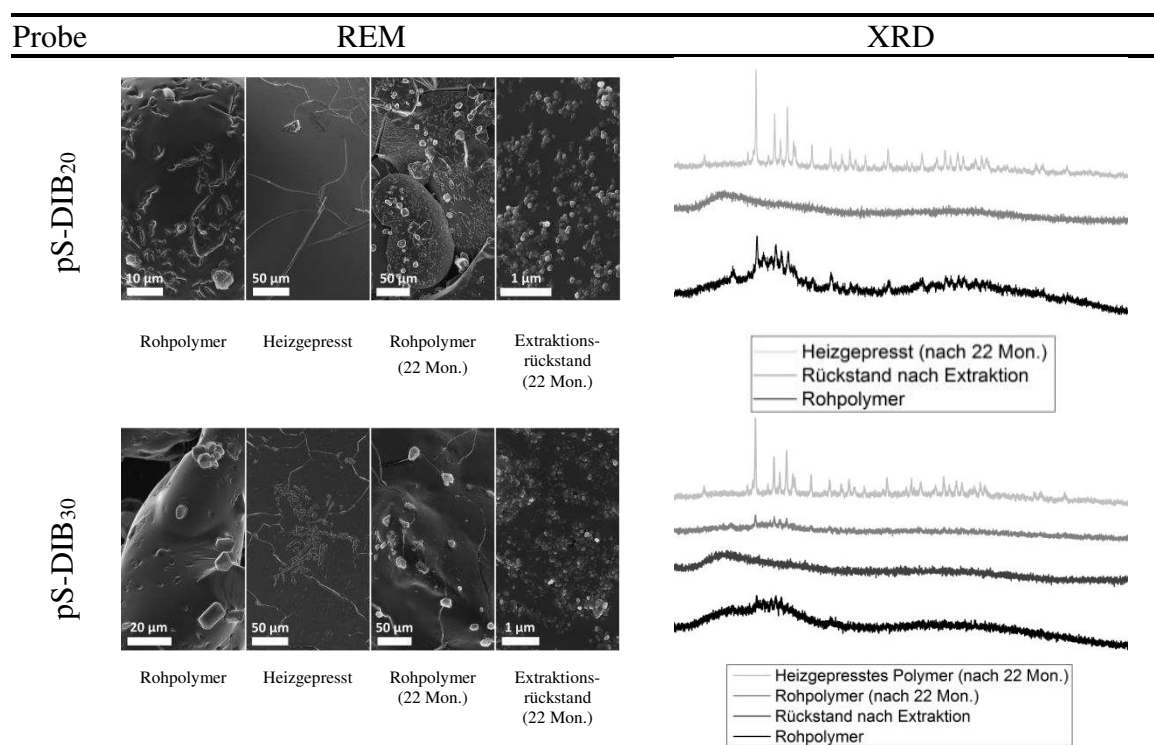
Sowohl die REM-Aufnahmen als auch die XRD-Diffraktogramme zeigen eine zeitliche Zunahme der Schwefelbildung mittels Depolymerisation zum  $\alpha$ -Schwefel (Tabelle 20). Die REM-Aufnahmen des Roh- und heizgepressten Polymers zeigen nach der Alterung deutlich mehr Schwefelkügelchen auf der Oberfläche. Deutlicher ist die Bildung des  $\alpha$ -Schwefels im XRD-Diffraktogramm in Form der charakteristisch scharfen Schwefelreflexe. Ebenso fallen die homogen verteilten Schwefelkügelchen auf der Oberfläche des extrahierten Polymerrückstandes auf, die keinen Schwefel enthalten dürften, da dieser vollständig nach der Soxhlet-Extraktion entfernt wurde. Beispielhaft sind die Poly(S-*r*-DVB)- (pS-DVB) und Poly(S-*r*-DIB)-Copolymere (pS-DIB) mit jeweils einem Massenanteil von 20 % und 30 % des Vernetzermomomers aufgeführt.

Die Polymerisation und Depolymerisation stehen im temperaturabhängigen Gleichgewicht zueinander. Der durch ein Vinylmonomer vernetzte Polymerschwefel ist bei Raumtemperatur (25 °C) trotz geringer Vernetzung metastabil und neigt bei Zufuhr der Aktivierungsenergie zur Depolymerisation. Diese Phasenumwandlung zum  $\alpha$ -Schwefel kann durch weitere Zugabe an Stabilisatoren unterdrückt werden.<sup>[12][128]</sup>

Tabelle 20: REM-Aufnahmen und XRD-Diffraktogramme von Roh-, heizgepressten und extrahierten Schwefelcopolymeren. Darstellung nach der Synthese und von gealterten Proben (22 Monate).







Die thermischen Eigenschaften, wie die  $T_g$  und  $T_z$  (5 %-Masseverlust), zeigen bei den Schwefelcopolymeren keine signifikante Änderung nach einer Alterung von etwa zwei Jahren. Somit hat die Alterung, durch Bildung von elementarem Schwefel, einen vernachlässigbaren Einfluss auf die thermischen Eigenschaften. Die Poly(S-r-STY)- (pS-STY) und Poly(S-r-DCP)-Copolymere (pS-DCP) zeigen die geringste Abweichung. Die pS-STY (Kapitel 3.8, S. 25) zeigen eine leichte Tendenz zur Abnahme ( $-2 \pm 0.5$  °C), die pS-DCP (Kapitel 3.6, S. 20) zeigen hingegen eine Tendenz zur Zunahme ( $4 \pm 3$  °C) der  $T_g$ . In Abbildung 109 sind die  $T_g$  der Roh- und gealterten Polymere pS-STY und pS-DCP dargestellt.

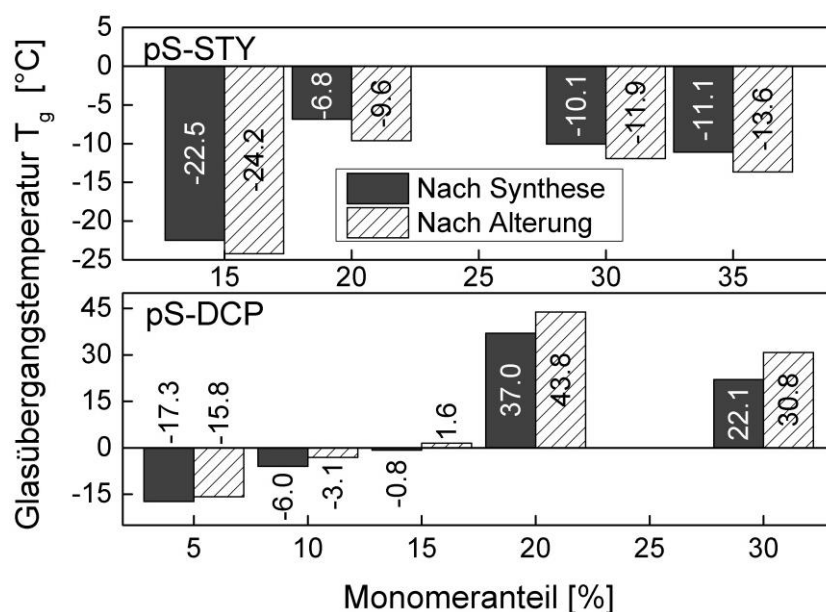


Abbildung 109:  $T_g$  der Rohpolymere pS-STY (oben) und pS-DCP (unten) mit unterschiedlichen Vernetzermomeranteilen zuzüglich der gealterten Polymere (pS-STY: 22 Monate, pS-DCP: 29 Monate).

Die pS-DIB weisen eine größere Streuung der Abweichung der  $T_g$  nach der Alterung auf. Diese Abweichungen sind unregelmäßig und lassen weder auf eine Korrelation mit dem Monomeranteil, noch mit einer anderen Einflussgröße schließen. Zwei  $T_g$  bei den pS-DIB und drei  $T_g$  bei den pS-DVB zeigen eine so starke Änderung des  $T_g$ , dass diese hohen Abweichungen auf die starke Inhomogenität der Proben zurückzuführen sind. Wenn jeweils die beiden stärksten Abweichungen (Ausreißer) nicht berücksichtigt werden, besitzt das pS-DIB eine durch die Alterung verursachte Änderung von  $-2 \pm 5 \text{ °C}$  und das pS-DVB von  $0 \pm 4 \text{ °C}$ . Trotz der unregelmäßigen Streuung ist der Mittelwert der sich ändernden Glasübergangstemperatur des jeweiligen Polymers nur sehr gering, jedoch weist die Standardabweichung einen größeren Wert auf. Es wurden die in Kapitel 3.6 (5 g-Ansatz) und die in Kapitel 3.8 (200 g-Ansatz) synthetisierten Schwefelcopolymere untersucht. In Abbildung 110 sind die Glasübergangstemperaturen der Roh- und gealterten Polymere pS-DVB und pS-DIB abgebildet.

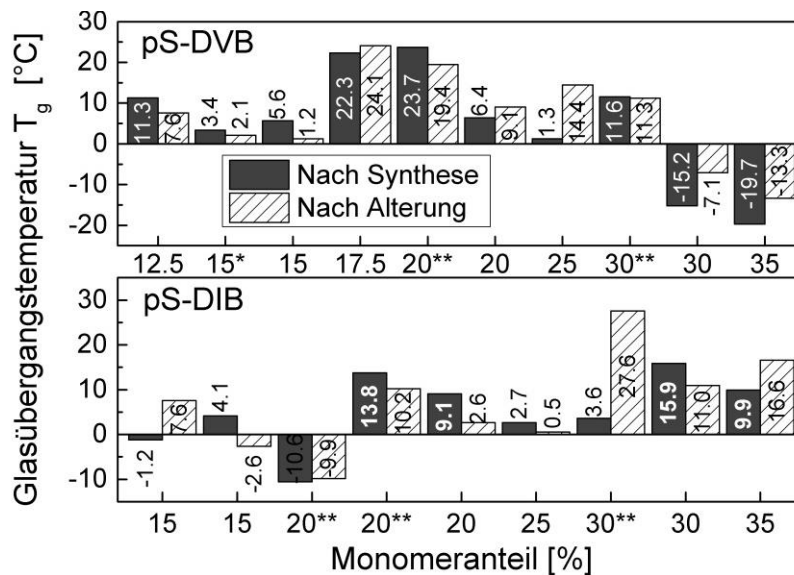


Abbildung 110:  $T_g$  der Rohpolymeren pS-DVB (oben) und pS-DIB (unten) mit unterschiedlichen Vernetzermolekulanteilen zuzüglich der gealterten Polymere (22/\*\*29 Monate). \*Abweichende Synthese im offenen Becherglas. \*\*5 g-Ansatz bei  $150 \text{ °C}$  (Kapitel 3.6). Sonstige Polymere entsprechen 200 g-Ansatz (Kapitel 3.8).

Die Zersetzungstemperatur  $T_z$  der Polymere des pS-DIB, pS-DVB und pS-DCP (Abbildung 111) wurden hinsichtlich einer Änderung deren gealterten Proben (22–29 Monate) untersucht. Obwohl nur ein geringer Anteil eine starke Abweichung der Zersetzungstemperatur gegenüber der gealterten Probe aufweist, betragen die durchschnittliche  $T_z$  der Rohpolymere sowie die der gealterten Polymere jeweils  $236 \text{ °C}$ . Lediglich der Fehler der  $T_z$  besitzt bei dem Rohpolymer einen Wert ( $236 \pm 19 \text{ °C}$ ), der mehr als doppelt so hoch ist gegenüber dem Wert der gealterten Proben ( $236 \pm 7 \text{ °C}$ ). Die thermogravimetrischen Messungen der Rohpolymere erfolgten auf einem älteren Gerät (*TGA7* von Perkin Elmer), welches größeren Schwankungen, aufgrund eines größeren Messfehlers, unterliegt. Die gealterten Proben wurden hingegen an einem neuen Gerät (*TGA1* von Mettler Toledo) mit geringerem Messfehler vermessen. Dies ist ein starker Einflussfaktor in Bezug auf die starken Schwankungen der Messungen der Rohpolymere. Die durchschnittliche Änderung der  $T_z$  durch die Alterung beträgt  $0 \pm 18 \text{ °C}$ .



Infolgedessen besitzt die  $T_z$  der Schwefelcopolymeren keine signifikante Änderung im Bereich einer Alterung von zwei Jahren (22–29 Monate).

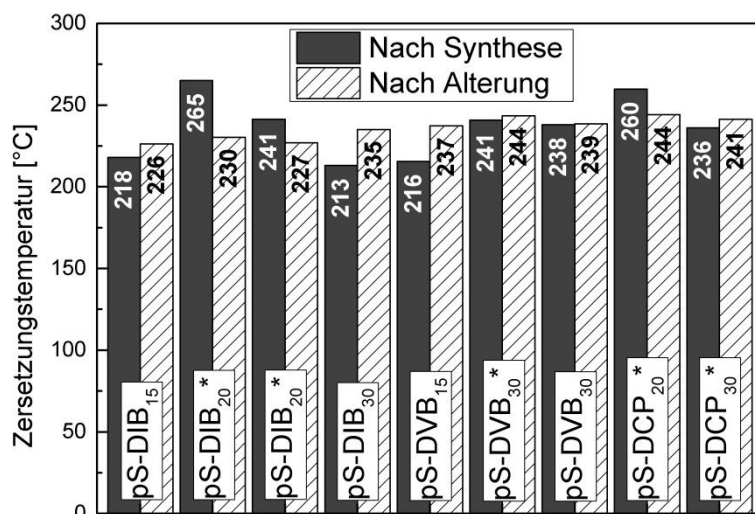


Abbildung 111:  $T_z$  von den Rohpolymeren pS-DIB, pS-DVB und pS-DCP mit unterschiedlichen Vernetzermomenteilen zuzüglich der gealterten Polymere (22 Monate, \*29 Monate). \*Produkte wurden entsprechend Kapitel 3.6 und die verbliebenen entsprechend des Kapitels 3.8 synthetisiert.

Die wiederholte Messung der Kontaktwinkel der gealterten Materialien zeigen unter der Berücksichtigung der Fehlerbalken keine signifikante Änderung hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften (Abbildung 112). Demzufolge fand keine weitere zeitabhängige Migration der Vernetzermomere zur Oberfläche hin statt (analog zu Kapitel 4.2.3, Seite 56).

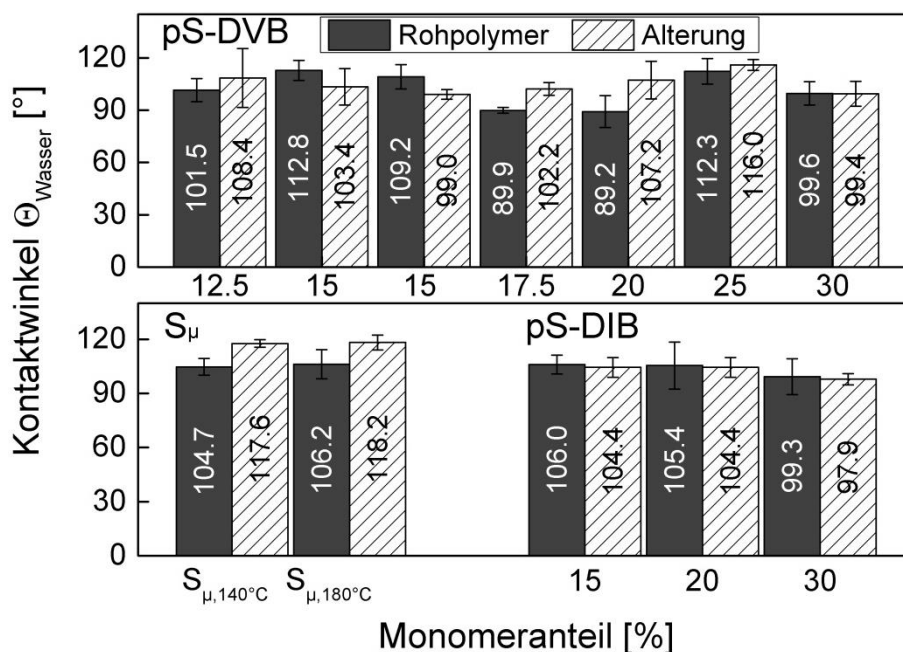


Abbildung 112: Kontaktwinkel von Wassertropfen  $\Theta_w$  auf den Rohpolymeren pS-DVB und pS-DIB mit unterschiedlichen Vernetzermomenteilen zuzüglich der gealterten Polymere (22 Monate) sowie um den polymeren Schwefel  $S_\mu$ . Es handelt sich um die Produkte, deren Synthese in Kapitel 3.8 beschrieben wurde.

## 4.6 Substanzpolymerisation von Schwefelcopolymeren mit Vulkanisationsadditiven

Die Depolymerisation von Schwefel in Schwefelcopolymeren findet kontinuierlich statt und trägt einen entscheidenden Teil zu der nachteiligen Alterung bei oder beschleunigt diese über die ständige Verschiebung des Depolymerisations/Polymerisations-Gleichgewichts. Um der Alterung entgegenzuwirken oder sie zu unterdrücken, wurden der inversen Vulkanisation bei einer Substanzpolymerisation Additive zugesetzt, die bei einer konventionellen Vulkanisation verwendet werden. Dadurch soll die Vernetzungsreaktion, der Vernetzungsgrad, die Alterung, etc. gezielt beeinflusst werden. Es wurde als Aktivator ein Gemisch aus Zinkoxid (ZnO) und Stearinsäure (E570) im Verhältnis ZnO/E570 9:1 verwendet. Als Beschleuniger wurde Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) und als Alterungsschutzmittel bzw. Antioxidans Butylhydroxytoluol (BHT) ausgewählt. Das Schwefelcopolymer wurde aus 15–40 % aus Schwefel und dem sich zu 100 %igen Massenanteil ergänzenden Anteil des Vernetzermomomers Diisopropenylbenzol (DIB) copolymerisiert. Darauf bezogen werden die Additive mit der gängigen Einheit phr (parts per hundred rubber) zugegeben, um die eingesetzten Additivmengen der konventionellen Vulkanisation anzugleichen.

Für die Synthese von Poly(S-*r*-DIB)-Copolymeren (pS-DIB) mit den Vulkanisationsadditiven wurde Design Expert verwendet, um ein Screening mittels statistischer Versuchsplanung durchzuführen. Als konstante Parameter wurden die Reaktionstemperatur von 160 °C und eine Reaktionszeit von 2 h gesetzt. Die Festlegung der Parameter basiert auf ausgiebige Untersuchungen der Substanzpolymerisation in Kapitel 4.1 und 4.2 (S. 44–46, 50). Die Auswahl der Reaktionstemperatur liegt zwischen der Mindesttemperatur (140 °C) und der *Ceiling*-Temperatur (200 °C). Die Reaktionszeit wurde so gewählt, sodass sie für einen vollständigen Umsatz ausreicht und weit unterhalb der -zeit liegt, die sich negativ auf das De-/Polymerisations-Gleichgewicht auswirkt.

Anlässlich des Screenings wurden die relevanten Einflussfaktoren für inverse Vulkanisation mit Additiven bestimmt. Dabei handelt es sich vor Allem um die Monomere der Copolymerisation. Der elementare Schwefel und der Vernetzer DIB, dessen Einfluss sich stark auf vielfältige Eigenschaften auswirken, wie beispielsweise die thermischen und mechanischen Eigenschaften (siehe Kapitel 4.2.4 und 4.2.6, S.59–69). Über die ebenfalls relevanten Vulkanisationsadditive lässt sich keine Aussage treffen. Der Einfluss der Vulkanisationsadditive ist unbekannt für das vorliegende System der inversen Vulkanisation. Die statistische Versuchsplanung hilft anhand von einer minimalen Anzahl an Versuchen den Einfluss dieser Einflussgrößen (Faktoren) und die Interaktionen untereinander zu untersuchen und zu ermitteln. Die Vulkanisationsadditive wurden nach einer Literaturrecherche ausgewählt und dessen Mengenauswahl nach einem allgemeinen Mischungsrezept bestimmt, dessen Auswahl im jeweilig angegebenen Additivbereich lag (Tabelle 21).<sup>[129]</sup> In der Gummiindustrie ist hinsichtlich der Additive der Begriff phr geläufig, der sich immer auf 100 Massenanteilen des Kautschuks

bezieht. Als Kautschuk gilt in diesem Falle das resultierende Schwefelcopolymer, welches bei Auswahl eines Massenanteils an Schwefel zu 100 % mit dem Vernetzer DIB ergänzt wird. Diesbezüglich reicht es aus als Einflussfaktor das Mischungsverhältnis beider Monomere bzw. die Prozentangabe eines der beiden Monomere in der statistischen Versuchsplanung (DoE, Design of Experiments) einfließen zu lassen. In diesem Fall wurde sich für den Schwefelanteil in Prozent entschieden.

Als relevante Einflussfaktoren werden der Schwefelanteil in Prozent sowie der Vulkanisationsadditive BHT als Antioxidans, TMTD als Beschleuniger und ZnO/Stearinsäure E570 (9:1) als Aktivator, die in phr ausgewählt werden. Für alle vier Einflussfaktoren muss für die statistische Versuchsplanung jeweils eine obere und untere Grenze ausgewählt werden. Diese minimale und maximale Begrenzung der vier Einflussfaktoren sind In Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Minimale und maximale Begrenzung der eingesetzten Einflussfaktoren der statistischen Versuchsplanung für die Copolymerisation des pS-DIB. phr: parts per hundred rubber. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil. \*Der DIB-Anteil wurde nicht im DoE angegeben, da dieser sich durch den ergänzenden Restanteil zum Schwefelcopolymer ergibt.

<b>Einflussfaktor</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>
Schwefel [%]	60	85
*DIB [%]	15	40
Aktivator ZnO/E570 [phr]	2	10
Beschleuniger TMTD [phr]	1	5
Antioxidans BHT [phr]	2	10

Mithilfe der statistischen Versuchsplanung wurde ein faktorieller „optimal custom“ Plan erstellt, der kategorielle Faktoren beinhaltet. Zu den erforderlichen 15 Modelpunkten wurden 2 lack-of-fit-Punkte, 3 replizierte Punkte und 2 zusätzliche Mittelpunkte ausgewählt, um die Genauigkeit des Versuchsplans zu erhöhen. Zudem wurde sich für ein *I*-optimales Design entschieden. Dieses Design ist für Response-Surface-Methoden (RSM) wünschenswert, bei denen eine Vorhersage wichtig ist. Bei dem Algorithmus erfolgt eine Auswahl der Punkte, die das Integral der Vorhersagevarianz über den Entwurfsraum minimieren. Nach der Auswahl des Designs wird über Design Expert ein Versuchsplan generiert, der anhand von zufälligen sowie der zusätzlich ausgewählten Punkte einen Versuchsplan erstellt. Dieser statistische Versuchsplan ist in Tabelle 22 abgebildet und beinhaltet 22 Runs mit einer statistisch verteilten Zusammensetzung des Schwefelcopolymers. Die angegebenen Mischungsrezepte wurden in der Reihenfolge der Runs nacheinander copolymerisiert. Bei den Versuchen Run 23 und 24 handelt es sich um replizierte Versuche von Run 7 und 9.

Tabelle 22: Statistische Versuchsplanung zur Synthese von Poly(S-*r*-DIB)-Copolymeren. Links (weiß): Angabe der Einflussfaktoren, rechts (grau): Zielgrößen. Faktorielle Design: Optimal custom. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

Run	Schwefel [%]	Aktivator ZnO/E570 [phr]	Beschleuniger TMTD[phr]	Antioxidans BHT [phr]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>z</sub> [°C]	SHORE A
1	84.92	4.30	5.00	10.39	-6	205	77
2	60.00	6.60	2.50	10.10	9.0	200	73
3	85.00	10.20	1.70	10.10	-23	222	92
4	72.50	6.00	3.20	6.10	4.0	209	74
5	85.00	2.10	2.50	5.90	-17	213	88
6	77.90	2.20	4.90	20.00	-10	212	51
7	60.00	6.00	2.50	10.00	7.0	197	70
8	84.85	5.88	1.10	2.19	-12	219	89
9	60.08	2.00	1.50	3.59	8.0	210	64
10	72.50	6.20	1.00	6.60	0	209	88
11	85.01	10.19	5.19	4.20	-7.0	214	95
12	85.03	2.00	2.89	6.19	-13	218	95
13	73.93	6.11	3.46	6.01	-2.0	210	65
14	72.53	2.00	1.10	10.19	-2.0	211	92
15	72.73	9.99	2.60	2.50	3.0	215	91
16	59.82	7.78	4.99	2.59	4.0	210	28
17	72.50	6.20	3.30	6.00	-3.0	207	55
18	72.75	10.28	2.59	2.10	2.0	212	84
19	60.00	10.30	1.00	5.90	13	217	91
20	66.70	10.07	4.99	9.97	3.0	195	41
21	60.00	1.90	4.90	8.20	-1.0	200	29
22	72.50	6.00	3.30	6.20	-2.0	211	64
23	60.04	5.99	2.50	9.89	4.0	201	55
24	59.82	2.29	1.60	2.09	13	201	55

In diesem Screening sollten die Einflüsse der relevanten Faktoren der Vulkanisationsadditive ermittelt werden und, dessen Einfluss auf die angegebenen Zielgrößen identifiziert werden. Bei den Zielgrößen handelt es sich um die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub>, Zersetzungstemperatur T<sub>z</sub>, Duktilität (SHORE A), Schwefelrückstand, Homogenität und Farbe des Materials (Tabelle 22). Die Zielgrößen Schwefelrückstand, Homogenität und Farbe des Materials haben im ausgewählten Modell keine ausreichende Signifikanz der Einflussfaktoren oder eine ungenügende Anpassungsfähigkeit des Modells hinsichtlich der Vorhersage der Werte. Dementsprechend wurden diese nicht in der Tabelle den Zielgrößen dargestellt.

In Abbildung 113 sind die Produkte des Schwefelcopolymeres pS-DIB mit Vulkanisationsadditiven dargestellt. Die Produkte sind aufgrund der enthaltenen Additive opak und haben keine charakteristische Transluzenz mehr. Sie haben zwar weiterhin eine amorphe Struktur, zeigen jedoch aufgrund der stark voneinander abweichenden Rezeptur sehr vielfältige Eigenschaften. Es kann in Abhängigkeit der Additivrezeptur die Plastizität und Duktilität gezielt gesteuert werden und dadurch sowohl flexible, weiche als auch harte, spröde Materialien dargestellt werden. Im Vergleich zur konventionellen Substanzpolymerisation ohne Additive haben sie eine höhere Vielfalt an rötliche bis rot-braunen Farben und weisen starke Variationen hinsichtlich der Farbintensität auf.



Abbildung 113: Fotografische Abbildung des Screenings der pS-DIB mit Vulkanisationsadditiven.

Die Zersetzungstemperaturen sämtlicher pS-DIB mit Additiven besitzen bei der thermogravimetrischen Analyse einen vorzeitigen Zersetzungsbeginn unterhalb von 200 °C, bei dem es sich hauptsächlich um den Antioxidans BHT und den Beschleuniger TMTD sowie E570 handelt. Nach dieser Zersetzungsstufe beginnt erst die Zersetzung des Copolymers durch die Initiierung der S<sub>8</sub>-Sublimation des Materials. Hinsichtlich des thermischen Abbaus liegt die durchschnittliche T<sub>z</sub> sämtlicher Materialien bei 210 ± 7 °C. Die T<sub>z</sub> der Copolymere mit Vulkanisationsadditiven weisen einen durchschnittlich 13 % geringeren Temperaturwert ( $\Delta T \approx 30$  °C) gegenüber den konventionellen Schwefelcopolymeren auf. Unter der Annahme, dass sich alle Additive (außer ZnO) bis 240 °C vollständig thermisch zersetzen, kompensieren sie beim Herausrechnen der der Additivmassen exakt die fehlenden  $\approx 30$  °C zur T<sub>z</sub> der konventionellen pS-DIB. Unter Berücksichtigung dieser Annahme weisen die Copolymere mit Additiven vergleichbare thermische Eigenschaften zur Substanzpolymerisation auf.

Bei der Auswertung der T<sub>z</sub> wird ein reduziertes quadratisches Modell mit einer korrigierten Anpassungsgenauigkeit von  $R^2_{\text{korrigiert}} = 0.8658$  ( $R^2 = 0.9358$ ) verwendet. Mithilfe des p-Wert bzw. F-Wert können Einflussfaktoren als signifikant identifiziert werden. Der Monomeranteil (S<sub>8</sub> und Vernetzer), Aktivator und Antioxidans sowie vielfältige Wechselwirkungen untereinander gelten als signifikant für das Modellsystem (siehe Abbildung 114). Der Schwefelanteil hat einen signifikanten positiven Effekt, wohingegen der Antioxidans BHT und ZnO/E570 einen signifikant negativen Effekt auf die T<sub>z</sub> besitzen. Die Einflüsse aller signifikanter Einflussfaktoren sowie Wechselwirkungen untereinander bezogen auf das Modellsystem des T<sub>g</sub> sind in Abbildung 114 dargestellt. Erwähnenswert ist, dass neben dem Monomeranteil (S<sub>8</sub> und DIB) andere Faktoren wie der Antioxidans, Wechselwirkungen von ZnO/E570·TMTD, ZnO/E570·BHT, TMTD·BHT sowie TMTD<sup>2</sup> einen ähnlichen oder leicht stärkeren Effekt auf die Zielgröße besitzen. Die gesamten Ergebnisse zur mathematischen Analyse der Varianzen (ANOVA, analysis of variance) der T<sub>z</sub> sind im Anhang in der Tabelle 37 (S. 192) aufgelistet.

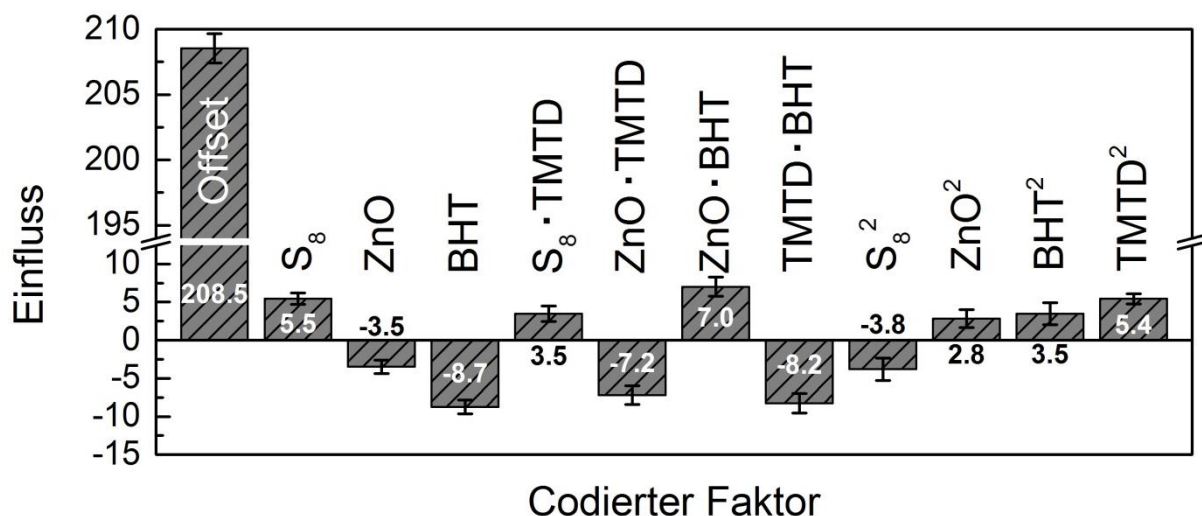


Abbildung 114: Effektstärke und -richtung sämtlicher signifikanter Einflussfaktoren (codierte Faktoren) im Modell der Zielgröße T<sub>z</sub>.

In Abbildung 115 sind die Konturplots der  $T_z$  in Abhängigkeit des Beschleunigers TMTD und des Schwefel/DIB-Verhältnisses abgebildet. Im linken Konturplot sind die Faktoren ZnO/E570 und BHT auf den geringsten Einstellwert gesetzt und rechten Konturplot weisen beide Einflussfaktoren den höchsten Einstellwert auf. Der linke Konturplot begünstigt beim minimalen Werten des Antioxidans BHT sowie ZnO/E570 eine hohe thermische Beständigkeit ( $>250$  °C). Bei einer simultanen Steigung des  $S_8$ -Anteil sowie des Anteil des Beschleunigers TMTD führt dies zur Erhöhung des  $T_z$ . Obwohl der Beschleuniger keinen signifikanten Effekt auf die  $T_z$  besitzt, nimmt dieser einen starken Effekt durch die Interaktion mit den anderen Einflussfaktoren auf die thermische Beständigkeit.

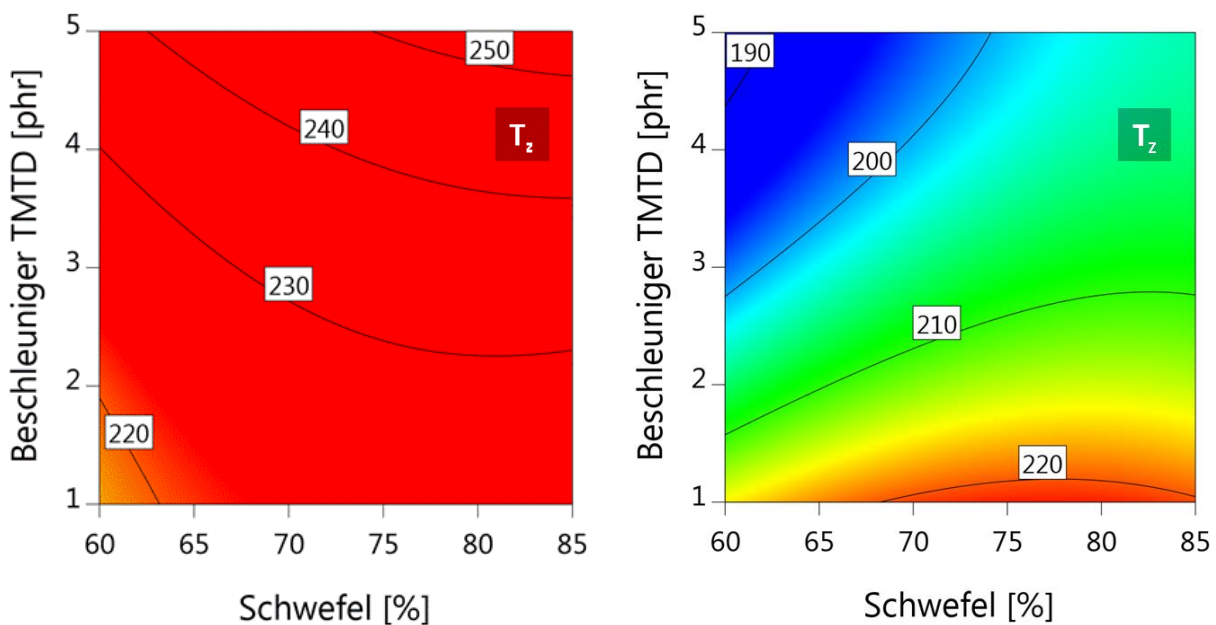


Abbildung 115:  $T_z$ -Konturplots der pS-DIB. Konturwert in °C. Links: Minimalwert an ZnO/E570 und BHT, rechts: Maximalwert an ZnO/E570 und BHT.

Bei der Auswertung der  $T_g$  wird ein reduziertes Zwei-Faktor-Interaktionsmodell (2FI) mit einer korrigierten Anpassungsgenauigkeit von  $R^2_{\text{korrigiert}} = 0.8733$  ( $R^2 = 0.9008$ ) verwendet. Der Monomeranteil ( $S_8$  und Vernetzer), Antioxidans und die  $S_8$ -Beschleuniger-Interaktion gelten als signifikant (siehe Abbildung 116) für das Modellsystem. Die  $S_8$ -Beschleuniger-Interaktion hat einen signifikanten positiven Effekt, wohingegen der Schwefelanteil und Antioxidans jeweils einen signifikant negativen Effekt hinsichtlich der thermischen Größe  $T_z$  besitzen. Der  $T_g$  hängt weiterhin maßgeblich vom Vernetzermomeranteil ab und kann durch die Variation des DIB-Anteils zwischen 15–40 %  $T_g$ -Werte zwischen -23–13 °C erzielen. Der Effekt des Schwefelanteils ist doppelt so hoch wie die des  $S_8$ -Beschleuniger-Interaktion und fünf Mal so stark im Vergleich zum Antioxidans. Die gesamten Ergebnisse zur mathematischen Analyse der Varianzen (ANOVA) der  $T_g$  sind im Anhang in der Tabelle 38 (S. 192) aufgelistet.



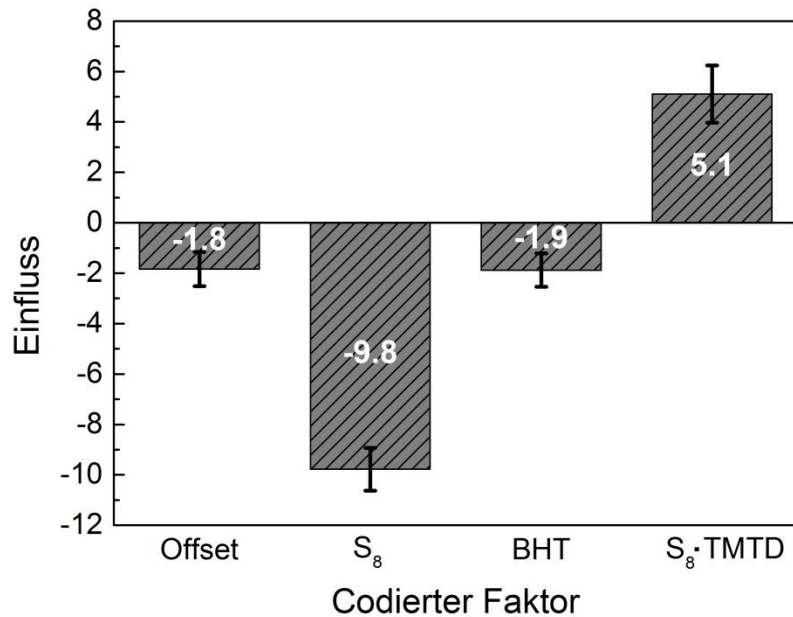


Abbildung 116: Effektstärke und -richtung sämtlicher signifikanter Einflussfaktoren (codierte Faktoren) im Modell der Zielgröße  $T_g$ .

In Abbildung 117 sind die Konturplots der  $T_g$  in Abhängigkeit des Beschleunigers TMTD und des Schwefel/DIB-Verhältnisses abgebildet. Im linken Konturplot ist der Antioxidans BHT-Anteil auf den geringsten Einstellwert und rechts auf dem höchsten Einstellwert gesetzt. Der Einflussfaktor Aktivator (ZnO/E570) besitzt keinen signifikanten Einfluss auf die  $T_g$ . Mit abnehmenden Antioxidans- und Beschleuniger-Anteil resultiert eine Zunahme der  $T_g$ , wobei der Effekt des Beschleunigers aufgrund der Interaktion mit  $S_8$  und/oder DIB keine proportionale Wechselwirkung mit der Zielgröße hat. Die höchste Signifikanz hinsichtlich des Einflusses auf den  $T_g$  erfolgt mit steigendem DIB-Anteil durch die resultierende Zunahme der Vernetzungsdichte im Copolymer.

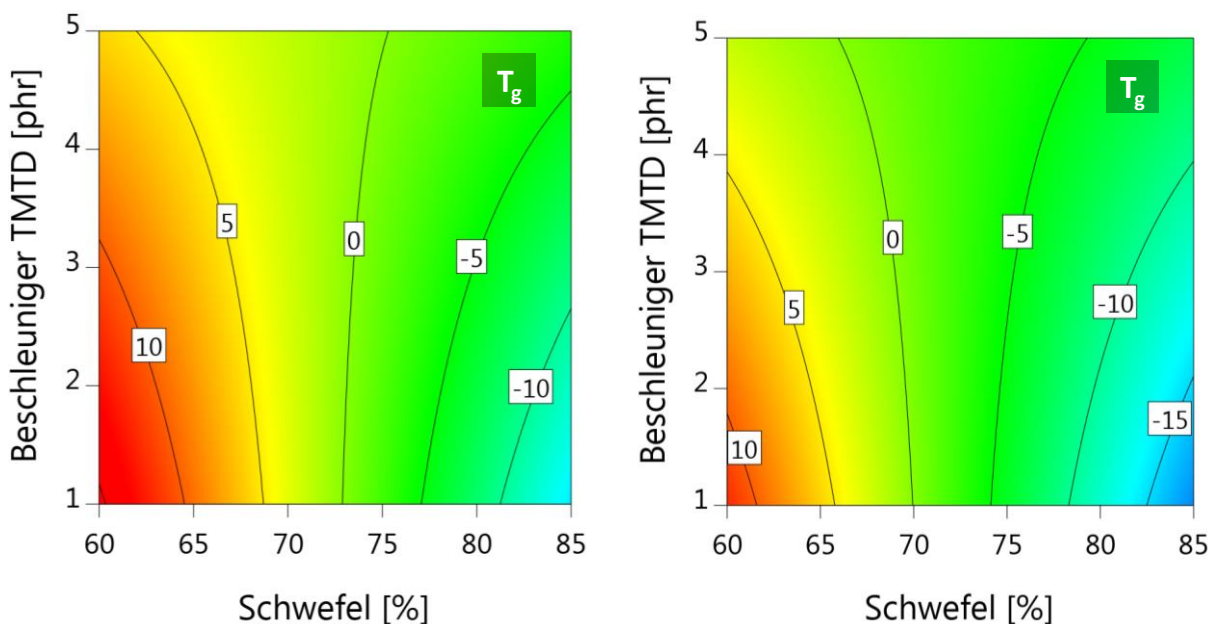


Abbildung 117:  $T_g$ -Konturplots des pS-DIB. Konturwert in  $^{\circ}\text{C}$ . Links: Minimalwert an BHT, rechts: Maximalwert an BHT.

Bei der Auswertung der SHORE-Härte wird ein Modell mit einer korrigierten Anpassungsgenauigkeit von  $R^2_{\text{korrigiert}} = 0.8914$  ( $R^2 = 0.9150$ ) verwendet. Die mechanische Eigenschaften können anhand der SHORE-Härte charakterisiert werden. Signifikante Einflussfaktoren dieses Modells sind der Monomeranteil ( $S_8$  und DIB), Beschleuniger und die  $S_8$ -Beschleuniger-Interaktion (siehe Abbildung 118). Der Schwefel und  $S_8$ -Beschleuniger-Interaktion besitzen einen negativen und der Beschleuniger einen positiven Effekt hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften, die alle von ähnlicher Intensität sind. Grund ist die Zunahme der Sprödigkeit mit zunehmenden  $S_8$ -Anteil, was zum Anstieg der Härte führt. Zudem eine geringfügige Vernetzung von kürzeren Schwefelketten bei geringeren Beschleunigeranteil, wobei ein Verlust des elastischen/plastischen Charakters anhand des anfälligeren Bestreben zur Depolymerisation eintritt. Der Aktivator und Antioxidans besitzen keinen signifikanten Effekt auf die Zielgröße des Modells. Die gesamten Ergebnisse zur mathematischen Analyse der Varianzen (ANOVA) der SHORE A sind im Anhang in der Tabelle 39 (S. 193) aufgelistet.

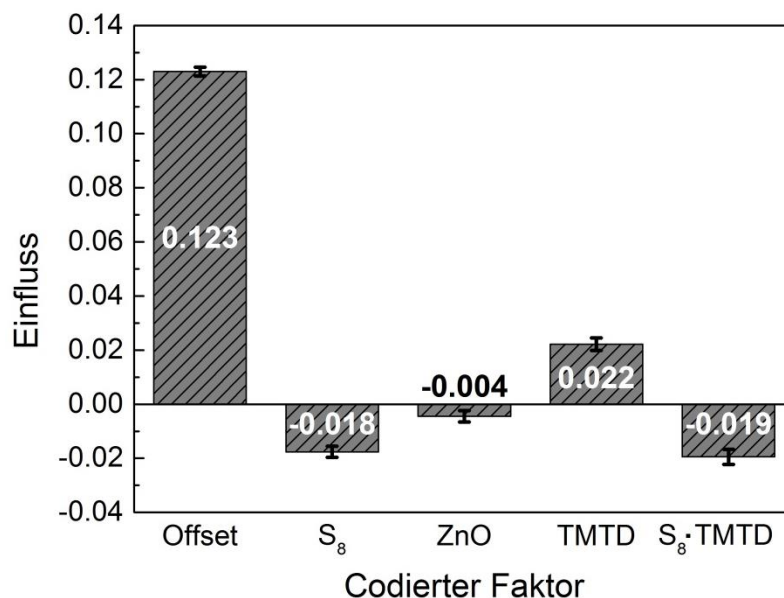


Abbildung 118: Effektstärke und -richtung sämtlicher signifikanter Einflussfaktoren (codierte Faktoren) im Modell der Zielgröße der Härte SHORE A.

In Abbildung 119 sind die Konturplots der SHORE A in Abhängigkeit des Beschleunigers TMTD und des Schwefel/DIB-Verhältnisses abgebildet. Der linke Konturplot enthält den Minimalwert des Beschleuniger-Anteils (ZnO/E570) und der rechte Konturplot den Maximalwert. Der Einflussfaktor Antioxidans (BHT) hat keinen signifikanten Einfluss auf die SHORE-Härte. Der Beschleuniger TMTD interagiert mit dem Monomeranteil. Solange der TMTD-Anteil gering ist, wird unabhängig vom Vernetzermomenter/ $S_8$ -Verhältnis ausschließlich ein hartes sprödes Material erhalten. Ebenso wenn der  $S_8$ -Anteil oberhalb von 80 % gehalten wird. Dies führt zu geringen  $T_g$ . Bei Zunahme des TMTD-Anteils können mit abnehmendem  $S_8$ -Anteil duktilere Materialien erhalten werden. Somit werden beim Minimalwert 60 % an  $S_8$  und Maximalwert von 5 phr Beschleuniger geringere SHORE A Werte unterhalb von 30 begünstigt, die weichere flexible Materialien zur Folge haben. Ein geringer  $S_8$ -Anteil

bedeutet ein höherer Anteil an Vernetzer, der durch höhere Anteile an Beschleuniger längere Schwefelketten zu einem Netzwerk verknüpft und somit an Elastizität gewinnt.

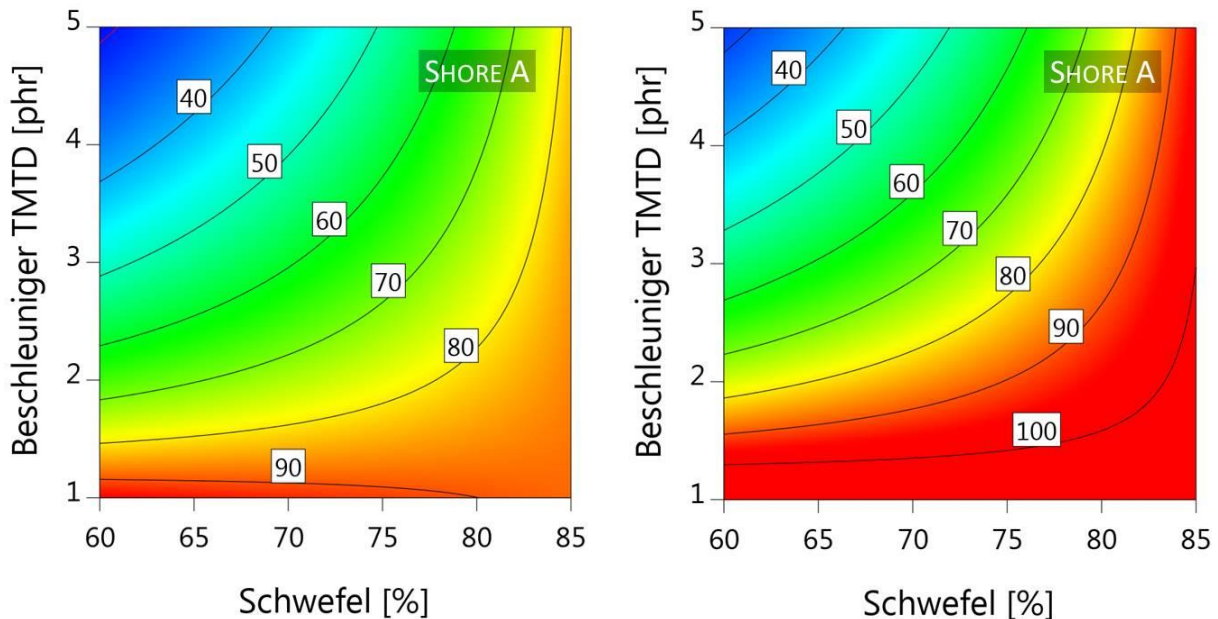


Abbildung 119: SHORE A-Konturplots der SHORE Härte der pS-DIB. Konturwerte betreffen die SHORE A-Skala. Links: Minimalwert an ZnO, rechts: Maximalwert an ZnO.

Die Modelle der Zielgrößen Homogenität und Farbe des Materials besitzen sehr schwache bis unzureichende Anpassungsgenauigkeit hinsichtlich der Vorhersage der gegebenen Werte. Bei der Homogenität beträgt  $R^2_{\text{korrigiert}} = 0.6211$  ( $R^2 = 0.5643$ ) sowie bei der Farbe einen Wert von  $R^2_{\text{korrigiert}} = 0.2671$  ( $R^2 = 0.1571$ ). Folglich sind die Modelle ungeeignet und zudem liefern sie keine einzige signifikante Einflussgröße. Somit können die Modelle nicht für die Vorhersage der vorliegenden Werte herangezogen werden. Die Auswertung des Schwefelrückstands verwendet ein reduziertes quadratisches Modell mit einem geringen Wert der korrigierten Anpassungsgenauigkeit von  $R^2_{\text{korrigiert}} = 0.7664$  ( $R^2 = 0.8070$ ). Anhand des geringeren Bestimmtheitsmaßes weist das Modell bei der Vorhersage aller Werte lediglich eine Übereinstimmung von dreiviertel auf. Anderenfalls liegen im Modell drei signifikante Einflussfaktoren vor, die alle einen negativen Effekt bezüglich des resultierenden Schwefelrückstands haben (Abbildung 120). Unabhängig, ob es sich um nicht umgesetzten Schwefel oder depolymerisierten Schwefel handelt, hat eine Schwefel-Abnahme bzw. DIB-Zunahme den größten Effekt. Der Beschleuniger weist daran gemessen ein Drittel und der Aktivator<sup>2</sup> die Hälfte des Effektes auf den  $S_8$ -Rückstands auf. Die gesamten Ergebnisse zur mathematischen Analyse der Varianzen (ANOVA) des Schwefelrückstands sind im Anhang in der Tabelle 40 (S. 193) aufgelistet.

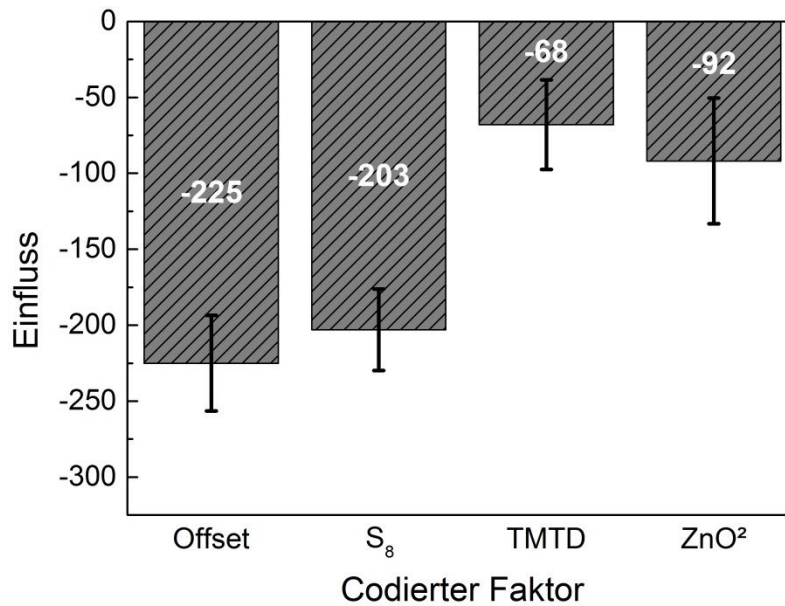


Abbildung 120: Effektstärke und -richtung sämtlicher signifikanter Einflussfaktoren (codierte Faktoren) im Modell der Zielgröße S<sub>8</sub>-Rückstand.

In Abbildung 121 ist der Konturplot des Schwefelrückstands, anhand der S<sub>8</sub>-Schmelzenthalpie, in Abhängigkeit der Einflussfaktoren Schwefel- und Aktivatoranteil abgebildet. Der linke Konturplot zeigt den geringsten Einstellwert sowie der rechte den höchsten Einstellwert des Beschleunigers. Je geringer der Wert der S<sub>8</sub>-Enthalpie ist, desto höher ist der Schwefelrückstand im Copolymer. Um geringe oder keine Rückstände an Schwefel anzustreben, gilt es eine Rezeptur zu wählen, die einerseits einen hohen DIB-Anteil und andererseits einen Aktivatoranteil zwischen 6–8 phr aufweisen. Der Effekt des zunehmenden Beschleunigers TMTD bewirkt, dass ein geringerer S<sub>8</sub>-Anteil benötigt wird, um einen vollständigen Schwefelumsatz zu gewährleisten. Die Zunahme des Beschleunigers führt zur Bildung längerer Schwefelketten, wodurch der unerwünschte Depolymerisationsprozess zum Cyclooctaschwefel erschwert wird. Unter der Voraussetzung eines hohen DIB-Anteils von 40 % resultiert bei Zugabe des Aktivatoranteils bis 8 phr durch die Aktivierung der Ringöffnungspolymerisation (ROP) des Cyclooctaschwefels ein höherer S<sub>8</sub>-Umsatz bzw. geringerer S<sub>8</sub>-Rückstand. Eine Zugabe des Aktivatoranteils oberhalb von 8 phr führt durch die zusätzliche ROP-Aktivierung zur Überschreitung der *Ceiling* Temperatur. Dies begünstigt durch die Reduktion der Schwefelketten die Bildung des Cyclooctaschwefels aufgrund der Depolymerisation bzw. Anstieg der S<sub>8</sub>-Rückstände.

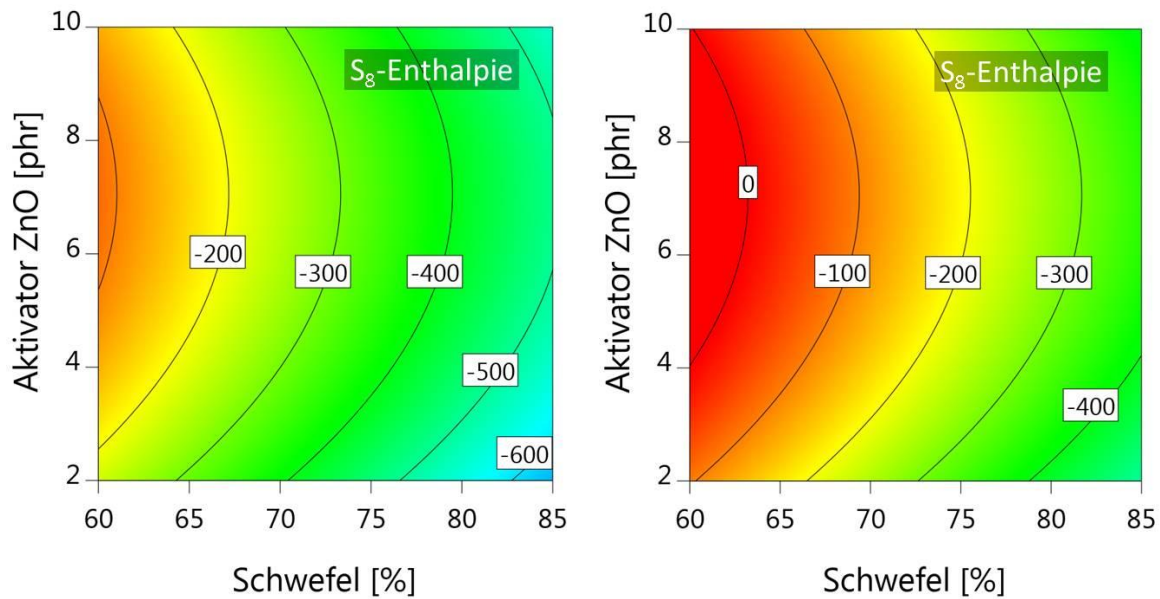


Abbildung 121: Konturplots des  $S_8$ -Rückstands der pS-DIB anhand der  $S_8$ -Schmelzenthalpie in mJ. Links: Minimalwert an TMTD (1 phr), rechts: Maximalwert an TMTD (5 phr).

Gegenüber der konventionellen Substanzpolymerisation führt die Zugabe von Vulkanisationsadditiven zu einer begünstigten Steuerung der Zielgrößen durch die zusätzlichen Effekte der hinzugekommenen Einflussgrößen. Angesichts der thermischen Eigenschaften resultieren Materialien mit  $T_g$  zwischen  $-23$  bis  $13$  °C und eine  $T_z$  von  $210 \pm 7$  °C im Variationsgrenzraum der festgelegten Parameter. Es lässt sich eine Analogie zu den Ergebnissen der konventionellen inversen Vulkanisation ohne Additive feststellen, wenn die vorzeitige Zersetzung der thermisch instabileren Additive mit Ausnahme des geringfügigen ZnO berücksichtigt wird. In Relation dazu können durch zusätzliche Effekte der Additive, simultan zum signifikanten Einfluss des Vernetzeranteils die Plastizität bzw. Duktilität gezielter gesteuert werden. In Abhängigkeit der Zusammensetzung erfolgen einerseits die Bildung von flexiblen weichen und andererseits die Bildung von harten, spröden Materialien. Durch die Additivzugabe geht die charakteristische Transluzenz der Schwefelcopolymere verloren, da eine stärkere Streuung des Lichts mit den Additivrückständen im Material eintritt. Die Additive tragen zwar zu starken Effekten bei der Initiierung der Verlauf der Polymerisation bei, werden jedoch nicht aktiv im Material eingebaut. Demzufolge liegen sie wie ein Füllstoff verteilt im Copolymer vor. Sämtliche Vulkanisationsadditive wie der Beschleuniger, Aktivator und Antioxidans weisen einen signifikanten Einfluss auf die Zielgrößen sowie untereinander auf. Der Beschleuniger TMTD korreliert sowohl mit den thermischen als auch mechanischen Eigenschaften, wohingegen der Antioxidans Butylhydroxytoluol ausschließlich mit den thermischen Eigenschaften der Copolymere korreliert. Die Alterung anhand des Depolymerisationsprozesses kann durch Vulkanisationsadditive nicht unterdrückt werden, jedoch durch die Zugabe zusätzlicher Einflussfaktoren einen vollständigen Umsatz begünstigen. Diese direkten oder indirekten Effekte (Korrelation untereinander) beeinflussen die  $S_8$ -Kettenlänge und die Vernetzungspunkten, die anhand einer geeigneten Variation zum stabilen Copolymer führen.



## 5 Zusammenfassung

Die Rolle des elementaren Schwefels hinsichtlich neuer Anwendungen im Bereich der Polymerchemie und Materialforschung ist von hohen Wachstumsraten gekennzeichnet. Der Grundgedanke elementaren Schwefel als Rohstoff für die Synthese von Copolymeren zu verwenden liegt in der weltweit leichten Verfügbarkeit und an dem geringen Marktpreis ( $145 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ )<sup>[8]</sup> des Ausgangsstoffs. Eine Eignung der Schwefelcopolymeren als gut zu verarbeitendes, neuartiges polymeres Material trägt zur Behebung der Problematik des Überschusses des elementaren Schwefels in Form von oberirdischen Lagerstätten bei. Mithilfe geringer Mengen an Divinylmonomeren und elementarem Schwefel können unter einfachen Bedingungen Schwefelcopolymeren erhalten werden. Der große Vorteil besteht darin, dass der elementare Schwefel für die Synthese ohne zusätzliche Reinigung direkt und mit hohen Massenanteilen von bis zu 90 % verwendet werden kann. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Untersuchung charakteristischer Eigenschaften von Schwefelcopolymeren, die mittels der sogenannten inversen Vulkanisation hergestellt werden. Diese neuartigen Materialien bedürfen einer präzisen Charakterisierung, Klassifizierung und Evaluierung, um sie als Werkstoffe für vielfältige neue Anwendungen zu erschließen.

Die synthetisierten Schwefelcopolymeren weisen eine Vielfalt an vielversprechenden steuerbaren Eigenschaften auf. Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse der Substanzpolymerisation wurden bereits publiziert.<sup>[109]</sup> Es handelt sich um amorphe, hyperverzweigte Polymernetzwerke. Dabei nimmt i.d.R. die Vernetzungsdichte mit steigendem Vernetzermomenteranteil zu, soweit kein anderer Faktor wie die Kettenreduktion (Geleffekt) oder thermische Nachvernetzung Einfluss auf die Polymerisation nehmen. Schwefelcopolymeren mit 12–30 % Divinylbenzol (DVB) verhalten sich wie Plastomere mit geringem elastischen Anteil und hoher Formbeständigkeit. Poly(*S-r*-DIB)-Copolymeren (pS-DIB) mit 15–30 % 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB) gleichen einerseits den Thermoplasten und andererseits mit 30–35 % DIB glasartigen Duroplasten, durch die starke thermische Nachvernetzung mit der Heizpresse. Ebenfalls werden wachsartige Plastomere bei hohen DVB-Anteilen (30–35 %) und bei Verwendung von Styrol (15–35 % STY) als Vernetzermomenter erhalten, die bereits bei Raumtemperatur (RT) fließfähig sind. Diese Eigenschaften sind beim Poly(*S-r*-DVB)-Copolymer (30–35 % DVB) auf die Kettenreduktion (Geleffekt) sowie beim Poly(*S-r*-STY)-Copolymer (pS-STY) auf die geringeren Vernetzungsstellen der einzelnen Vinylgruppe zurückzuführen. Überdies konnten durch Verwendung von Dicyclopentadien (15–35 % DCP) als Vernetzermomenter glasartig, spröde Materialien erhalten werden.

Die Materialeigenschaften zeigen eine signifikante Abhängigkeit von den Einflussfaktoren Monomenteranteil und -typ. Es konnte gezeigt werden, dass die Auswahl des Comonomers wesentlichen Einfluss auf die gewünschten mechanischen Eigenschaften der Copolymeren bzw. Terpolymere hinsichtlich ihrer Duktilität und Steifigkeit nimmt. Es kann folglich gezielt eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) zwischen  $-22$  und  $44$  °C eingestellt werden. Zudem konnte bei

den Schwefelcopolymeren ein elektrisch isolierender Charakter nachgewiesen werden, dessen spezifischer Durchgangswiderstand mit  $10^{15}$ – $10^{16}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  eine Größenordnung über dem des elementaren Schwefels ( $10^{15}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>[21]</sup> liegt.

Die durch Lösungspolymerisation hergestellten Schwefelcopolymeren haben im Vergleich zur Substanzpolymerisation eine geringere Molekularmasse, die anhand der meist vollständigen Löslichkeit sowie niedrigen Schmelztemperaturen im Bereich von 80 bis 100 °C verdeutlicht wird. Die Schwefelcopolymeren pS-DVB- und pS-DIB-Copolymeren verhalten sich hierbei wie Thermoplaste, die durch ihre geringere Viskosität und den geringen  $T_g$ -Wert z.T. bei RT verformbar sind und bereits unterhalb von 100 °C zu fließen beginnen. Als ein ideales Vernetzermomomer hinsichtlich der Duktilität und Verformbarkeit wurde DIB ermittelt, da es im Vergleich zu den anderen Comonomeren zu einer höheren Homogenität des resultierenden Copolymeren führt. Beim Comonomer DVB wird hingegen die stark konkurrierende Homopolymerisation zum Polydivinylbenzol begünstigt. Durch die zeitverzögerte  $S_8$ -Zugabe in gelöster Form (Soxhlet-Reaktionsapparatur) liegt eine stärkere Ausprägung vor und  $S_8$  separiert vermehrt auf der Oberfläche zu instabilen polymerem Schwefel. Die Lösungspolymerisation erzeugt Produkte mit höherer Plastizität aufgrund der geringeren Kettenlänge und Hyperverzweigung. Dies kann über die Charakterisierung durch die  $T_g$  beschrieben werden, die sich beim pS-DIB-Copolymer um 11 °C und beim pS-DVB-Copolymer um 13 °C gegenüber den durch Substanzpolymerisation hergestellten Copolymeren verringert. Ungeachtet dessen besitzen die durch Lösungspolymerisation hergestellten pS-DCP-Copolymeren einen starken Anstieg des  $T_g$ -Bereichs um 46 °C im Vergleich zur Substanzpolymerisation. Dies hat eine Zunahme in der Härte und Sprödigkeit zur Folge, kann aber bei Zugabe von Comonomeren (z.B. STY, DIB) anhand eines Duktilitätsanstiegs kompensiert werden.

Monomeranteil und -typ bleiben bei der Lösungspolymerisation weiterhin als signifikante Einflussfaktoren auf vielfältige Eigenschaften bestehen. Im Vergleich zur Substanzpolymerisation zeigen die Produkte ein breiteres Spektrum der  $T_g$  zwischen –35 und 78 °C. Die Variation des Lösungsmitteltyps und -anteils führen ebenfalls zu einer maßgeblichen Steuerung der Eigenschaften des resultierenden Materials. In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel können Homogenität und Umsatz der Produkte beeinflusst werden. Die Zunahme der Homogenität erfolgt in der Reihenfolge von 1,2-Dichlorbenzol über *p*-Xylol und Toluol bis zu  $CS_2$ , welches den stärksten Effekt zeigt. Die Lösungspolymerisation erfordert Reaktionstemperaturen von mindestens 159 °C (FLOOR Temperatur), um die Ringöffnungspolymerisation des Cyclooctaschwefels zu initiieren. Die optimale Reaktionszeit hinsichtlich des Umsatzes liegt bei 3 h. Eine zu hohe Reaktionszeit ( $\gg 21$  h) führt zur Zunahme des Depolymerisationsprozesses des Schwefelcopolymeren.<sup>[109]</sup> Die analytische Untersuchung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften können wegen fehlender Formstabilität der durch die Lösungsmittelpolymerisation synthetisierten Produkte nicht durchgeführt werden.



Bei den Schwefelcopolymeren besteht bei der Lösungspolymerisation in der Soxhlet-Reaktionsapparatur angesichts der Homogenität ein Vorteil gegenüber der Synthese im Druckreaktor. Die durch die Soxhlet-Reaktionsapparatur hergestellten Materialien weisen eine starke Abhängigkeit der  $T_g$ -Werte vom Monomer und Lösungsmittel auf, die sich um 3–28 °C erhöhen, jedoch eine meist geringere thermische Beständigkeit ( $T_z$ ) um 3–17 °C gegenüber der Lösungspolymerisation im Druckreaktor besitzen. Mit der Soxhlet-Reaktionsapparatur konnte die Problematik der geringen Löslichkeit des Schwefels (18 g·L<sup>-1</sup> S<sub>8</sub> in Toluol bei 23 °C) durch zweckmäßige Anpassung der Reaktionsführung (semibatchweise Dosierung des Schwefels) gelöst werden, indem der Schwefel schrittweise zur Reaktionslösung in so geringerer Konzentration zu dosiert wurde, dass die Löslichkeit nicht überschritten wurde. Dadurch konnte die fortgesetzte Umsetzung zum Copolymer erfolgen ohne dass der Schwefel während der Copolymerisation auskristallisiert.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verarbeitung der mittels Substanzpolymerisation synthetisierter Schwefelcopolymerer über eine Kombination aus Druck und hoher Temperatur mit einer Heizpresse geeignet ist. Als Kontaktmaterial ist ein stark unpolares Material wie PTFE erforderlich, um eine Haftung an der Oberfläche der Presse zu vermeiden und eine problemlose Entfernung des Materials zu ermöglichen. Überdies resultieren durch diese Verarbeitungsmethode verbesserte Materialeigenschaften im Vergleich zum Rohpolymer bezüglich der mechanischen Deformation. Grund ist eine thermische Nachvernetzung und der dadurch fortschreitende Umsatz des elementaren Schwefels. Dies führt zu einer Steigerung der Formbeständigkeit des Materials, die durch thermische Aktivierung der dynamischen S–S-Bindungen im zweiten Relaxationsübergang ( $T_\beta = 130 \pm 2$  °C) eintritt. Hierbei kommt es zur Spaltung und Neuordnung der Schwefelketten, wobei oligomere und niedermolekulare Schwefelmoleküle bzw. zusätzliche Seitenketten im Netzwerk neu geknüpft werden.<sup>[106]</sup>

Eine Maßstabsvergrößerung um den Faktor 10–20 auf 200–500 g konnte erfolgreich beim jeweiligen Polymerisationstyp und größtenteils reproduzierbar durchgeführt werden. Bei der Lösungspolymerisation kann der Geleffekt vollständig unterdrückt werden. Bei der Substanzpolymerisation tritt dieser Effekt ab einem Massenanteil von 25 % des Vernetzermomomers auf und führt bei der Überschreitung der *Ceiling*-Temperatur von 200 °C zur Reduktion der Kettenlänge, die sich in den Eigenschaften (z.B. Viskositätsabnahme) widerspiegeln.<sup>[20]</sup> Ebenso konnte durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur dem Geleffekt entgegengewirkt werden.

Die Materialeigenschaften werden durch die Alterung infolge der Depolymerisation beeinträchtigt (> 10 Monate), bei der eine fortschreitende Inhomogenität resultiert. Die Bildung des Cyclooctaschwefels führt zu einer vollständigen Abnahme der Transluzenz und einer Zunahme der Sprödigkeit der Materialien, sodass diese bei mechanischer Belastung sofort nachgeben und brechen. Es wurde nachgewiesen, dass die Alterung keinen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften besitzt und diese unverändert bleiben. Eine Gegenmaßnahme zur Rücknahme der Alterung ist eine erneute thermische Behandlung, wobei durch die Spaltung und

Neuordnung der dynamischen S–S-Bindungen der depolymerisierte Schwefel erneut in das Polymernetzwerk durch Neuknüpfung eingebaut wird.<sup>[106]</sup>

Durch die Modifizierung der Schwefelcopolymere mit Vulkanisationsadditiven können anhand zusätzlicher Effekte der zuzüglichen Einflussgrößen die Eigenschaften der resultierenden Schwefelcopolymere im Vergleich zur konventionellen Substanzpolymerisation kontrollierter gesteuert werden. Die  $T_g$ -Werte liegen zwischen  $-23$  bis  $13$  °C in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil (15–40 % DIB) und die Zersetzungstemperatur bei  $210 \pm 7$  °C. Unter Berücksichtigung des vorzeitigen Abbaus der Additive sind beide thermischen Werte gut mit der konventionellen inversen Vulkanisation ohne Additive zu vergleichen. Andererseits lässt sich, abhängig von der Additivrezeptur, die Plastizität bzw. Duktilität gezielt steuern. Dadurch können sowohl flexible, weiche als auch harte, spröde Materialien hergestellt werden. Die charakteristische Transluzenz der Schwefelcopolymere ist durch die Additivzugabe nicht mehr gegeben. Sämtliche Vulkanisationsadditive wie Beschleuniger, Aktivatoren und Antioxidantien weisen einen signifikanten Einfluss auf einige Copolymereigenschaften auf und beeinflussen sich zusätzlich gegenseitig. Der Aktivator ZnO/Stearinsäure (9:1) korreliert mit den thermischen und mechanischen Eigenschaften, wohingegen der Antioxidans Butylhydroxytoluol ausschließlich mit den thermischen Eigenschaften der Copolymere korreliert.

Anhand der vielfältig steuerbaren Eigenschaften der neuartigen Schwefelcopolymere stellen diese potenzielle Materialien dar, die für eine Vielzahl von neuen Anwendungen in Frage kommen. Neben der erfolgreichen Anwendung als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien ( $1005 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  nach 100 Zyklen)<sup>[7], [38]</sup> sind auch andere Bereiche denkbar, wie Isoliermaterialien für unterirdische Kabelsysteme oder in Primär- und Sekundärspulen von Transformatoren, als Füllstoffe im Zement und Asphalt, Dichtungen im Tiefbau und andere Verwendungen im Bauwesen (Hoch- und Tiefbau). Ebenfalls wurden bereits Anwendungen als selbstheilende Materialien<sup>[106]</sup>, als Wellenleitermaterialien<sup>[49]</sup> oder optoelektronische Anwendungen<sup>[95]</sup> diskutiert. Demgemäß bietet Schwefel als nachhaltige Ressource für diese Anwendungsbeispiele einen geeigneten Ansatz für die Verwertung dieses Nebenprodukts der Erdölraffination. Unter diesem Gesichtspunkt stellt Schwefel ein beachtliches Potenzial angesichts eines stetig wachsenden Schwefelreservoirs dar.

## 6 Abstract

In the field of polymeric materials, the role of elemental sulfur is marked by high growth rate regarding to new applications. The basic idea of utilizing elemental sulfur as feedstock for synthesis of sulfur copolymers consists of the easy and worldwide availability as well as the low market price of the starting material ( $145 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ ).<sup>[8]</sup> The suitability of sulfur copolymers as well-processable, novel polymeric material leads to a reduction of the annual accrued excess of elemental sulfur, which is available in form of overground storages. Sulfur copolymers can be obtained via a straightforward synthetic route under simple conditions with elemental sulfur and low amounts of divinyl monomers. The benefit of this process named inverse vulcanization is that no purification of the feedstock is necessary and high sulfur contents up to 90 % are possible. The present work deals with the synthesis and investigation of characteristic properties of sulfur copolymers prepared by inverse vulcanization. These novel materials require a precise characterization, classification and evaluation in order to be researched as material for a variety of new applications.

The synthesized sulfur copolymers show a variety of promising controllable properties. The obtained results in the present work by using bulk polymerization have already been published.<sup>[109]</sup> The resulting products are amorphous, hyper-branched polymer networks. In general, the crosslinking density increases with a higher content of cross linker, insofar as no other factors disrupt this correlation such as chain reduction by the gel effect or thermal post-crosslinking. Sulfur copolymers with a content of 12–30 % divinylbenzene (DVB) act as elastomers with low elastic content and a high dimensional stability. The poly(S-*r*-DIB) copolymers (pS-DIB) with 15–30 % of 1,3-diisopropenylbenzene (DIB) are on the one hand similar to thermoplastics and, on the other hand, at a content of 30–35 % DIB to vitreous thermosets due to their strong thermal post-crosslinking by the heating press. Further, waxy elastomers are obtained at high DVB contents (30–35 %) as well as by using styrene (15–35% STY) as crosslinking monomer, which are flowable at room temperature (RT). In poly(S-*r*-DVB) copolymers (30–35 % DVB) these observed properties are attributed to the chain reduction (gel effect) and, in the case of the poly(S-*r*-STY) copolymers (pS-STY), to the lower crosslinking density of the single vinyl group. Moreover, by using dicyclopentadiene (15–35% DCP) as a crosslinking monomer results in vitreous, brittle materials.

The material properties show a significant dependence on the crosslinking monomer and its content. It could be shown that the selection of the comonomer has a significant influence on the desired mechanical properties of the copolymers or terpolymers with respect to their ductility and stiffness. Consequently, a glass transition temperature ( $T_g$ ) between  $-22$  and  $44 \text{ }^\circ\text{C}$  can be adjusted. In addition, the sulfur copolymers exhibit an electrically insulating character. The specific volume resistivity is  $10^{15}$ – $10^{16} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ , which is an order of magnitude higher than the value of elemental sulfur ( $10^{15} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ).<sup>[21]</sup>

Compared to bulk polymerization, the sulfur copolymers synthesized by solution polymerization have a lower molecular mass, which is confirmed by the almost complete solubility and low melting temperatures between 80–100 °C. The sulfur copolymers pS-DVB and pS-DIB are similar to thermoplastics, which are deformable due to their lower viscosity, have low  $T_g$  around room temperature and start to flow below 100 °C. DIB is identified as ideal cross linker monomer concerning ductility and deformability, besides, it leads to higher homogeneity of the resulting copolymer compared to the other comonomers. Using the comonomer DVB is the highly competing homopolymerization to polydivinylbenzene is favored where the addition of  $S_8$  occurs delayed in dissolved form (soxhlet reaction apparatus). On the surface, the remaining  $S_8$  reacts to unstable polymeric sulfur. Solution polymerization results in products with higher plasticity due to lower chain length and lower hyper-branching. This can be described by characterizing the  $T_g$ , which decreases by 11 °C for pS-DIB and by 13 °C for pS-DVB. On the contrary, the  $T_g$  of pS-DCP increases in a range of 46 °C compared to bulk polymerization. This results in increasing in hardness and brittleness, which can be compensated by an increasing ductility via adding further comonomers (e.g. STY, DIB).

The monomer content and type further remain significant factors for influencing various properties when using solution polymerization. In comparison to bulk polymerization, the products show a broader spectrum of  $T_g$  between –35 and 78 °C. By varying solvent type and content, it is possible to control the properties of the resulting material significantly. Depending on the solvent the homogeneity and conversion of the monomers are influenced. Following the order of 1,2-dichlorobenzene over *p*-xylene and toluene to  $CS_2$ , an increasing homogeneity results. Solution polymerization requires a reaction temperature of at least 159 °C (FLOOR temperature) to initiate the ring-opening polymerization of the cyclooctasulfur. The optimal reaction time related to conversion is 3 h. A too long reaction time ( $\gg$  21 h) results in an increase of the depolymerization process of the sulfur copolymer.<sup>[109]</sup> The realization of analytical investigation of mechanical and electrical properties is not possible due to the lack of dimensional stability of the products synthesized by solvent polymerization.

Sulfur copolymers synthesized by solution polymerization via the soxhlet reaction apparatus have an advantage regarding the homogeneity in comparison to the synthesis in the pressure reactor. The materials synthesized by the soxhlet reaction apparatus have a strong  $T_g$  dependence on the monomer and solvent, which increases by 3–28 °C, but has mostly lower thermal resistance ( $T_z$ ) around 3–17 °C. The usage of the soxhlet reaction apparatus solves the problem of low solubility of the sulfur (18 g·L<sup>-1</sup>  $S_8$  in toluene at 23 °C) by appropriate adaption of the reaction procedure (semibatchwise metering of sulfur) by the sulfur was metered step by step to the reaction solution so that the solubility was not exceeded. This allowed the continued conversion to the copolymer without the sulfur crystallized out during the copolymerization.

Products via bulk polymerization can be processed with a combination of pressure and high temperature by the hot press. A highly non-polar material such as PTFE is required as contact material to avoid adhesion on the surface of the press and to allow easy removal of the material. Moreover, this processing method indicates improved properties compared to the crude copolymer with respect to mechanical deformation. This is caused by thermal post-crosslinking and the thereby progressive conversion of elemental sulfur. This leads to an increase in the dimensional stability of the material, which occurs by thermal activation of the dynamic S–S bonds in the second relaxation transition ( $T_{\beta} = 130 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Consequently, a cleavage and reorganization of the sulfur chains occurs, whereby oligomeric and low molecular weight sulfur molecules as well as additional side chains are relinked in the network.<sup>[106]</sup>

An increase in scale by a factor of 10–20 to the mass of 20–500 g was successfully performed for the respective type of polymerization and was largely reproducible. Using solution polymerization, the gel effect can be suppressed completely. In case of the bulk polymerization, the gel effect occurs from a content of 25 % cross linker monomer and by the exceedance of the CEILING temperature of 200 °C. This results in a reduction of the chain length, which is reflected in the properties (e.g. viscosity decrease).<sup>[20]</sup> By lowering the reaction temperature, the gel effect can be counteracted.

The material properties are impaired by aging via depolymerization (> 10 months), which results in a progressive inhomogeneity. The formation of cyclooctasulfur leads to a complete decrease of the translucency and increase in brittleness of the materials, therefore they immediately break under mechanical stress. It has been proven that aging has no influence on thermal properties. A countermeasure of aging is a re-thermal treatment. By the cleavage and reorganization of the dynamic S–S bonds the depolymerized sulfur is re-incorporated into the polymer network by recombination.<sup>[106]</sup>

By modifying the sulfur copolymers with vulcanization additives, the properties of the resulting sulfur copolymers can be affected in a controlled manner in comparison to conventional bulk polymerization by means of additional effects of the further influencing variables. Depending on the cross linker monomer (15–40% DIB), the  $T_g$  is between  $-23$  to  $13 \text{ }^{\circ}\text{C}$  and the decomposition temperature ( $T_z$ ) at  $210 \pm 7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . In due consideration the premature degradation of the additives, both thermal results ( $T_g$  and  $T_z$ ) are well comparable to conventional inverse vulcanization without additives. On the other hand, depending on the additive formulation, the plasticity or ductility can be controlled specifically. Consequently, flexible, soft materials as well as hard, brittle materials can be obtained. The characteristic translucency of the sulfur copolymers is no longer presented in the addition of vulcanization additives. All vulcanization additives such as the accelerators, activators and antioxidants have a significant influence on some copolymer properties and additionally influence each other. The accelerator TMTD and activator ZnO/stearic acid (9:1) correlates with thermal and mechanical properties, whereas the antioxidant butylhydroxytoluene correlates with thermal properties of the copolymers exclusively.

By reference to diverse controllable properties of the novel sulfur copolymers, they represent potential materials for utilization in a variety of new applications. In addition to the successful usage as cathode material in lithium-sulfur batteries ( $1005 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  after 100 cycles)<sup>[7],[38]</sup>, other areas are conceivable, such as insulating materials for underground cable systems or in primary and secondary coils in transformers, as fillers in cement and asphalt, seals in civil engineering and other usages in construction industry (high- and civil engineering). Also, usages as self-healing materials,<sup>[106]</sup> waveguide materials<sup>[49]</sup> or opto-electronic applications<sup>[95]</sup> have been discussed. Accordingly, as a sustainable resource for these application examples, sulfur offers a suitable approach to the utilization of by-product resources of the petroleum refining. From this perspective, sulfur represents a considerable potential in view of a steadily growing sulfur reservoir.

## 7 Ausblick

Im Hinblick auf die statistische Versuchsplanung der Schwefelcopolymeren sollte an die Optimierung des Screenings der Substanzpolymerisation angeknüpft werden. Nach erfolgreicher Anpassung der Prozessparameter im Prozessfenster sollte im Anschluss ein Screening mit den Vulkanisationsadditiven auf die Lösungsmittelpolymerisation übertragen werden, um deren Sprödigkeit zu verringern oder Formfestigkeit zu erhöhen. Falls die Produkte der Lösungspolymerisation durch geeignete Auswahl der Einflussfaktoren eine ausreichende Formstabilität aufweisen, ist es wichtig auf Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften zu erweitern, wie beispielsweise Zug-Dehnungs-Experimente oder die Dynamisch-Mechanische-Analyse.

Die Charakterisierung der Struktur der Schwefelcopolymeren sowie der konkurrierenden Homopolymerisation der eingesetzten Vernetzermomere bedürfen einer expliziten Untersuchung. Die ungeordnete Vernetzung des Polymers ist ein problematischer Aspekt angesichts der Strukturaufklärung. Geeignete analytische Methoden wie Festkörper-NMR, REM-EDX, etc. bieten möglicherweise Ansätze zur Lösung dieses Problems. Weiterhin wäre eine vollständige Untersuchung der kinetischen Daten der inversen Vulkanisation erforderlich sowie weiterführende Simulationen mithilfe der erworbenen Daten mit der Software *Predici*, um mit einem geeigneten Modellsystem den genauen Mechanismus und die Struktur aufzuklären. Die quantitative Bestimmung des elementaren Schwefels sollte über eine geeignete Methodik ermittelt werden, um die Alterung vertieft hinsichtlich der fortschreitenden Depolymerisation zu untersuchen. Diesbezüglich ist die Erforschung von neuen Anwendungen wichtig, bei denen die geringe Anwesenheit von Cyclooctaschwefel keinen negativen Einfluss ergibt.

Unter dem Stichpunkt der „inversen Vulkanisation“ ist eine Vielzahl an Publikationen in Bezug auf die Untersuchung vielfältiger Anwendungen der Schwefelcopolymeren zu finden. Anhand dessen können über eine Internet- und Patentrecherche mögliche Ideen für neue Anwendungen genutzt werden, um diese zu evaluieren und möglicherweise zu realisieren. Eine Eignung sämtlicher synthetisierter Schwefelcopolymeren als aktives Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien sollte sowohl über die Produkte der Substanzpolymerisation als auch der Lösungspolymerisation untersucht werden. Das Potenzial elementaren Schwefel in Copolymeren und bei anderen Anwendungen einzusetzen, ist bei Weitem noch nicht ausgeschöpft und sollte, im Hinblick auf die Reduktion der unpraktischen und umweltbedenklichen oberirdischen Lagerungen, vertieft erforscht werden.



## 8 Literatur

- [1] Braun, D. Kleine Geschichte der Kunststoffe. (Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013). doi:10.3139/9783446436862
- [2] Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff. (2016). at <<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/>>
- [3] Weltbevölkerung. (2017). at <<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1716/umfrage/entwicklung-der-weltbevoelkerung/>>
- [4] Woidasky, J. & Hirth, T. Ressourceneffizienz von heute bis übermorgen. 969–976, **2012**. doi:10.1002/cite.201100257
- [5] Perspektiven für Deutschland, Unsere Strategie für eine nachhaltige Entwicklung. (2002).
- [6] Fahrplan für ein ressourcenschonendes Europa. (2011).
- [7] Chung, W. J. *et al.* The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. *Nat. Chem.* 5, 518–524, **2013**.
- [8] SunSirs - Gruppe der Rohstoffdaten Chinas. at <<http://www.sunsirs.com/de/prodetail-427.html>>
- [9] Hübner, K. Eine Geschichte von Pech und Schwefel. *Chem. Uns. Zeit* 49, 2–6, **2015**.
- [10] Schmidt, M. Schwefel - Was ist das eigentlich? *Chem. Uns. Zeit* 7, 11–18, **1973**.
- [11] Keune, H. *chimica* - ein Wissensspeicher. (Deutscher Verlag Grundstoffindustrie, 1972).
- [12] Steudel, R. Das gelbe Element und seine erstaunliche Vielseitigkeit. *Chem. Uns. Zeit* 30, 226–234, **1996**.
- [13] Clausthal, G.-T. U. Schwefel. **2002**. at <<http://geomuseum.tu-clausthal.de/minerale.php?section=21100&level=10&name=Schwefel&details=on>>
- [14] Woollins, J. D. Sulfur : Inorganic Chemistry. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* 1–36, **2011**. doi:10.1002/9781119951438.eibc0213
- [15] Mineral commodity summaries 2014. *U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey* 156–157, **2014**.
- [16] Chung, W. J. *et al.* Elemental sulfur as a reactive medium for gold nanoparticles and nanocomposite materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 11409–11412, **2011**.
- [17] Xizhou, S. Method for producing low-sulfur gasoline via deodorization, extraction, and hydrodesulfurization. **2014**.
- [18] Dodge, D. No Title. *The Pembina Institute* at <<http://www.pembina.org/user/david-dodge>>
- [19] Botsch, W. Chemiker, Techniker, Unternehmer. *Chem. Uns. Zeit* 324–331, **2001**.
- [20] Meyer, B. Elemental Sulfur. *Chem. Rev.* 76, 367–388, **1976**.
- [21] Meschede, D. in *Gerthsen Physik* 341, (Springer Verlag, 2015).
- [22] Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. (CRC Press LLC, 2005).
- [23] Atkins, P. W. & Paula, J. de. *Physikalische Chemie*. (Wiley-VCH, 2006).

- [24] Meyer, B. SOLID ALLOTROPES OF SULFUR. *Chem. Rev.* 64, 429–451, **1964**.
- [25] Cataldo, F. A study on the structure and properties of polymeric sulfur. *Angew. Makrom. Chem.* 249, 137–149, **1997**.
- [26] Cyclooctasulfur 3D. at <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7e/Cyclooctasulfur-above-3D-balls.png/220px-Cyclooctasulfur-above-3D-balls.png>
- [27] Schmidt, M. & Talsky, G. TITRIMETRISCHE BESTIMMUNG VON SCHWEFEL IN ANORGANISCHEN UND ORGANISCHEN VERBINDUNGEN. *Chem. Ber.* 90, 1683–1686, **1957**.
- [28] Elias, H.-G. in *Makromoleküle Band 4 - Anwendung von Polymeren* 6, 481–522, (2001).
- [29] Internet, T. C. C. on the. Allotrope Modifikationen des Schwefels. at <http://www.cci.ethz.ch/vorlesung/de/al2/node76.html>
- [30] Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G. *Anorganische Chemie*. (Pearson Studium, 2006).
- [31] Gao, J. & Abruña, H. D. Key Parameters Governing Energy Density of Rechargeable Li/S Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 882–885, **2014**.
- [32] Jung, K., Lee, S., Kim, G. & Kim, C.-S. Stress analyses for the glass joints of contemporary sodium sulfur batteries. *J. Pow. Sourc.* 269, 773–782, **2014**.
- [33] Elias, H.-G. in *Makromoleküle Band 4 - Anwendung von Polymeren* 352–367, (2001). doi:10.1002/9783527626557.ch8b
- [34] Schmidt, M. Elementarer Schwefel - ein aktuelles Problem in Theorie und Praxis. *Angew. Chem.* 85, 474–484, **1973**.
- [35] Elias, H.-G. *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*. (Hüthig & Wepf Verlag, 1996).
- [36] Elias, H.-G. *Makromoleküle Band 3 - Anwendungen von Polymeren*. (Wiley-VCH, 2001). at [https://books.google.de/books?id=VZcqpZaCfX4C&pg=PA259&lpg=PA259&dq=Mechanismus+des+Vulkanisation+nach+ELIAS&source=bl&ots=cT-lzf-ouj&sig=CC6STshrP\\_ipRhroISK4pHqFWFY&hl=de&sa=X&ved=0ahUKEwj61PC-ppsPPAhXE1xoKHcaJDtwQ6AEINTAE#v=onepage&q=Mechanismus des Vulk](https://books.google.de/books?id=VZcqpZaCfX4C&pg=PA259&lpg=PA259&dq=Mechanismus+des+Vulkanisation+nach+ELIAS&source=bl&ots=cT-lzf-ouj&sig=CC6STshrP_ipRhroISK4pHqFWFY&hl=de&sa=X&ved=0ahUKEwj61PC-ppsPPAhXE1xoKHcaJDtwQ6AEINTAE#v=onepage&q=Mechanismus+des+Vulk)
- [37] Griebel, J. J. *et al.* New infrared transmitting material via inverse vulcanization of elemental sulfur to prepare high refractive index polymers. *Adv. mater.* 26, 3014–3018, **2014**.
- [38] Simmonds, A. G. *et al.* Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare Polymeric Electrode Materials for Li–S Batteries. *ACS. Macro. Lett.* 3, 229–232, **2014**.
- [39] Griebel, J. J., Li, G., Glass, R. S., Char, K. & Pyun, J. Kilogram scale inverse vulcanization of elemental sulfur to prepare high capacity polymer electrodes for Li-S batteries. *J. Polym. Sci. A* 53, 173–177, **2015**.
- [40] Wei, Y. *et al.* Solution processible hyperbranched inverse-vulcanized polymers as new cathode materials in Li–S batteries. *Polym. Chem.* 6, 973–982, **2015**.
- [41] Kim, E. T. *et al.* One-pot synthesis of PbS NP/sulfur-oleylamine copolymer nanocomposites via the copolymerization of elemental sulfur with oleylamine. *Polym. Chem.* 5, 3617–3623, **2014**.
- [42] Blight, L. B., Currell, B. R., Nash, B. J., Scott, T. M. & Stillo, C. Chemistry of the modification of sulphur by the use of dicyclopentadiene and of styrene. *Brit. Polym. J*

- 12, 5–11, **1980**.
- [43] Bordoloi, B. K., Pearce, E. L. I. M., Scott, R. A. M. & Stillo, C. Copolymerization of Liquid Sulfur with Certain Olefinic Systems and Structure-Property Studies on the Polymeric Materials. *J. Polym. Sci.* 18, 383–406, **1980**.
- [44] Griebel, J. J. *et al.* Preparation of Dynamic Covalent Polymers via Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur. *ACS. Macro. Lett.* 3, 1258–1261, **2014**.
- [45] Sun, Z. *et al.* Sulfur-rich polymeric materials with semi-interpenetrating network structure as a novel lithium–sulfur cathode. *J. Mater. Chem. A* 2, 9280–9286, **2014**.
- [46] Joo, J. *et al.* Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 11100–5, **2003**.
- [47] Dirlam, P. T. *et al.* Inverse vulcanization of elemental sulfur with 1,4-diphenylbutadiyne for cathode materials in Li–S batteries. *RSC Adv.* 5, 24718–24722, **2015**.
- [48] Dirlam, P. T. *et al.* Improving the Charge Conductance of Elemental Sulfur via Tandem Inverse Vulcanization and Electropolymerization. 58, 2–5, **2015**.
- [49] Liu, J. & Ueda, M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications. *J. Mat. Chem.* 19, 8907–8919, **2009**.
- [50] Shinto, Y., Oba, T. & Nishitani, H. Curable composition containing polysulfide-polyether, polyisocyanate, and microballoons useful as sealants for constructions. **2015**.
- [51] Zhu, Y. & Zhang, Y. Production system of polysulfide sealant. **2015**.
- [52] Guo, J. Environment-friendly waterproof glue for construction. **2015**.
- [53] Li, Weiwei; Miao, X. Sandwiched sound absorption and insulating composite. **2014**.
- [54] Moon, Jin Seok; Lee, Hyun Jun; Yoo, Seong Hyun; Kim, Jin Young; Yun, G. H. Insulating resin compositions having improved coefficient of thermal expansion and glass transition properties for printed circuit boards, and products manufactured by using the same. **2013**.
- [55] Duddy, Joseph C.; Arms, John T.; Kelley, J. J. Polysulfide separators for alkaline cells. **1969**.
- [56] Fukuda, Yoshiaki; Nozue, Tatsuhiro; Tsukahara, Naoki; Murakami, H. Lithium-sulfur secondary battery having sulfone group-containing polymer nonwoven fabric. **2015**.
- [57] Scrosati, Bruno; Hassoun, J. Lithium-sulfur battery. **2010**.
- [58] Zeng, S., Zhao, Z., Wang, X., Yin, S. & Chen, X. Cathode material of li-s battery, preparation method thereof and li-s battery. **2015**.
- [59] Ono, S. Pneumatic tire for winter. **2015**.
- [60] Shi, D. Wear-resistant rubber compositions for tires. **2015**.
- [61] Blue sulphur dyes. **1908**.
- [62] Black sulphine dyestuffs. **1909**.
- [63] Jang, Dong Gyu; Roh, Soo Gyun; Kim, Jong Hyo; Seo, J. M. Super-high refractive index optical resin compositions with high heat deformation temperature and good thermal stability for optical lenses. **2009**.
- [64] Chen, C. Papermaking digestion additive and preparation method thereof. **2015**.
- [65] Timmons, R. J. Polysulfide-containing sulfur-based encapsulants for fertilizers. **1987**.
- [66] Fanglei Zhang. A kind of heat-resisting and stable abs material and its preparation

- method thereof. **2015**.
- [67] Cho, Ji Hun; Jang, Deok Rye; Jun, Sang Eun; Kim, Hui Tak; Kim, Seon Uk; Ko, Gi Seok; Kwon, C. W. Positive electrode for lithium-sulfur battery and preparation method thereof. **2003**.
- [68] Panchenko, Alexander; Klimov, Evgueni; Gronwald, Oliver; Leitner, Klaus; Przybylski, P. Composite materials for lithium-sulfur batteries. **2014**.
- [69] Pyun, Dong-Chul; Griebel, Jared J.; Chung, Woo Jin; Glass, Richard; Norwood, Robert A.; Himmelhuber, Roland; Simmonds, A. G. High sulfur content copolymers and composite materials and electrochemical cells and optical elements using high sulfur content copolymers. **2013**.
- [70] Wang, Jiulin; Yin, Lichao; Yang, Jun; Nuli, Y. Carbon nanotube-containing sulfur-based composition for manufacture of cathodes. **2010**.
- [71] Krivohlavek, D. Ambient temperature anhydrous liquid polymeric crosslinking agents for asphalt. **2006**.
- [72] Prejean, George Wyatt; Babcock, G. B. Polymer-modified asphalt containing ethylene copolymer, elemental sulfur or sulfur compounds, and styrene-butadiene copolymers. **2006**.
- [73] Haase, Richard Alan; Haase, Candice; Salih, F. Means for sequestration and conversion of CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>, CONO<sub>x</sub>. **2009**.
- [74] Sanders, J. L. Gypsum fertilizer products coated with low pH maleic-itaconic copolymer adjuvants to increase plant availability of calcium, magnesium and/or sulfate ion. **2011**.
- [75] Zhao, Guizhe; Bai, Tian; Xiang, Yang; Cheng, Dongdong; Liu, Y. Organic polymer sustained-release nitrogen phosphorus fertilizer containing sulfur, iron, manganese, copper and zinc elements, and its preparation method. **2015**.
- [76] Bear, J. C. *et al.* Nanoparticle-sulphur ‘inverse vulcanisation’ polymer composites. *Chem. Commun.* 51, 10467–10470, **2015**.
- [77] Ono, Katsuki; Nose, S. Primer compositions for wet concrete. **1997**.
- [78] Vaidya, M. M., Khawajah, A. H., Othman, R. M. & Lewandowski, L. Performance-graded sulfur-modified concrete for pavements. **2012**.
- [79] Al-Mehthel, M., Wahhab, H. I. A.-A., Al-Idi, S. H. & Hussein, I. A. Sulfur asphalt in roofing, damp-proofing and water proofing. **2015**.
- [80] Chen, Shouming; Chen, Weisan; Jin, Shiqi; Li, Y. Modified emulsified asphalt and its preparation method, and cement asphalt mortar comprising this emulsified asphalt. **2009**.
- [81] Yoshida, T. Polyphenylene sulfide biaxially stretched film for an insulating tape in a motor insulation for a condenser. **2015**.
- [82] Steudel, R. The Chemistry of Organic Polysulfanes. *Chem. Rev.* 102, 3905–3945, **2002**.
- [83] Duda, A., Slazak, R. & Penczek, S. Anionic copolymerization of elemental sulfur.pdf. *Nat.* 273, 738–739, **1978**.
- [84] Duda, A. & Penczek, S. Anionic Copolymerisation of Elemental Sulfur with 2,2-Dimethylthiirane. *Makromol. Chem.* 181, 995–1001, **1980**.
- [85] Duda, A., Szymański, R. & Penczek, S. Anionic Copolymerization of Elemental Sulfur

- with Propylene Sulfide . Equilibrium Sulfur Concentration. *Makromol. Sci.-Chem. A* A20, 967–978, **1983**.
- [86] Gomez, I. *et al.* Inverse vulcanization of sulfur with divinylbenzene : Stable and easy processable cathode material for lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources* 329, 72–78, **2016**.
- [87] Arslan, M., Kiskan, B., Ceylan, E., Demir-Cakan, R. & Yagci, Y. Inverse vulcanization of bismaleimide and divinylbenzene by elemental sulfur for lithium sulfur batteries. *Eur. Polym. J.* 80, 70–77, **2016**.
- [88] Zhang, Y. *et al.* Inverse vulcanization of elemental sulfur and styrene for polymeric cathodes in Li-S batteries. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 55, 107–116, **2016**.
- [89] Griebel, J. J., Li, G., Glass, R. S., Char, K. & Pyun, J. Supporting Information ‘Kilogram Scale Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare High Capacity Polymer Electrodes for Li-S Batteries’. 1–10, doi:10.1002/pola.27314
- [90] Ding, Y. & Hay, A. S. Copolymerization of Elemental Sulfur with Cyclic (Arylene Disulfide) Oligomers. *J. Polym. Sci. A* 35, 2961–2968, **1997**.
- [91] Tarábek, J. Elektropolymerisation, Spektroelektrochemie und Potentiometrie von funktionalisierten leitfähigen Polymeren. *Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften* 141, **2004**.
- [92] Bear, J. C., Mcgettrick, J. D., Parkin, I. P., Dunnill, C. W. & Hasell, T. Porous carbons from inverse vulcanised polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* 232, 189–195, **2016**.
- [93] Hasell, T., Parker, D. J., Jones, H. A., Mcallister, T. & Howdle, S. M. Porous inverse vulcanised polymers for mercury capture. *Chem. Commun.* 52, 5383–5386, **2016**.
- [94] Parker, D. J. *et al.* Low cost and renewable sulfur-polymers by inverse vulcanisation, and their potential for mercury capture. *J. Mater. Chem. A* **2016**. doi:10.1039/C6TA09862B
- [95] Pöttsch, R., Stahl, B. C., Komber, H., Hawker, C. J. & Voit, B. I. High refractive index polyvinylsulfide materials prepared by selective radical mono-addition thiol–yne chemistry. *Polym. Chem.* 5, 2911–2921, **2014**.
- [96] Duan, B. *et al.* Carbyne polysulfide as a novel cathode material for lithium/sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* 1, 13261–13267, **2013**.
- [97] Manthiram, A., Fu, Y. & Su, Y.-S. Challenges and Prospects of Lithium-Sulfur Batteries. *Acc. Chem. Res.* 46, 1125–1134, **2013**.
- [98] Wang, J. *et al.* Sulfur Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 13, 487–492, **2003**.
- [99] Song, M. S. *et al.* Effects of Nanosized Adsorbing Material on Electrochemical Properties of Sulfur Cathodes for Li / S Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 151, A791–A795, **2004**.
- [100] Baljak, A. Entwicklung und Scale up eines Verfahrens für die inverse Vulkanisation. (Universität Hamburg, 2015).
- [101] Heyn, B., Hipler, B., Kreisel, G., Schreer, H. & Walther, D. Anorganische Synthesechemie - Ein integriertes Praktikum. (Springer-Lehrbuch, 1986). doi:10.1007/978-3-642-75914-7
- [102] Tsuda, T. & Takeda, A. Palladium-catalysed cycloaddition copolymerisation of diynes with elemental sulfur to poly(thiophene)s. *Chem. Commun.* 1317–1318, **1996**.

- [103] Griebel, J. J., Glass, R. S., Char, K. & Pyun, J. Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content. *Prog. Polym. Sci.* 1–118, **2016**. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003
- [104] Binoy K. Bordoloi & Pearce, E. M. Oligomeric Alkenyl Polysulfide: Synthesis and Characterization by NMR Analysis. *J. Polym. Sci.* 16, 3293–3300, **1978**.
- [105] Salman, M. K., Karabay, B., Karabay, L. C. & Cihaner, A. Elemental sulfur-based polymeric materials: Synthesis and characterization. *J. App. Polym. Sci.* 43655, 1–10, **2016**.
- [106] Griebel, J. J. *et al.* Dynamic Covalent Polymers via Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur for Healable Infrared Optical Materials. *ACS Macro Lett.* 4, 862–866, **2015**.
- [107] Fortunato, A. Inverse Vulkanisation Copolymerisation von Schwefel mit Vinylmonomeren. (Universität Hamburg, 2014).
- [108] Özkayaalp, R. E. Mechanische und isolierende Eigenschaften von Schwefelcopolymeren. (Universität Hamburg, 2014).
- [109] Diez, S., Hoefling, A., Theato, P. & Pauer, W. Mechanical and Electrical Properties of Sulfur-Containing Polymeric Materials Prepared via Inverse Vulcanization. *Polymers (Basel)*. 9, 1–16, **2017**.
- [110] Harold J. Kandiner, Matthias Atterer, L. G. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie Schwefel: Teil A - Lieferung 3. (Springer Verlag, 1974).
- [111] Szyszka, D. Study of contact angle of liquid on solid surface and solid on liquid surface. *Pr. Nauk. Inst. Górnictwa Politech. Wrocławskiej* 42, 131–146, **2012**.
- [112] KRÜSS GmbH. KRÜSS Informationsdatenbank (KIDB). **2016**. at <<http://kidb.kruss.de/de/informations-datenbank.html>>
- [113] A. Ozkan, M. Y. A new microcolumn flotation cell for determining the wettability and floatability of minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 261, 476–480, **2003**.
- [114] KRÜSS GmbH. Krüss Glossar. **2016**. at <<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/>>
- [115] Rios, P. F., Dodiuk, H., Kenig, S., McCarthy, S. & Dotan, A. The effect of polymer surface on the wetting and adhesion of liquid systems. *J. Adhes. Sci. Technol.* 21, 227–241, **2007**.
- [116] Deng, Z., Hoefling, A., Théato, P. & Lienkamp, K. Surface Properties and Antimicrobial Activity of Poly ( sulfur- co -1 , 33-diisopropenylbenzene) Copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* 1700497, 1–6, **2017**.
- [117] Vieweg & Daumüller. Kunststoff-Handbuch - Band V - Polystyrol. (Carl Hanser Verlag, 1969).
- [118] Elias, H.-G. Elias - Makromoleküle Band 1. (Hüthig & Wepf Verlag, 1999). doi:10.1002/9783527626472
- [119] Grellmann, W. & Seidler, S. Kunststoffprüfung. (Carl Hanser Verlag, 2015). at <[https://books.google.de/books?id=\\_Dj1CAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=In+Grellmann,+W.,+Seidler,+S.:+Kunststoffprüfung.+Carl+Hanser+Verlag,+München+Wien+\(2011\)+2.+Auflage,+S.+22&hl=de&sa=X&ved=0CCgQ6AEwAWoVChMI0PTTrfqPwIVKMNyCh3GUgmE#v=onep](https://books.google.de/books?id=_Dj1CAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=In+Grellmann,+W.,+Seidler,+S.:+Kunststoffprüfung.+Carl+Hanser+Verlag,+München+Wien+(2011)+2.+Auflage,+S.+22&hl=de&sa=X&ved=0CCgQ6AEwAWoVChMI0PTTrfqPwIVKMNyCh3GUgmE#v=onep)>
- [120] Grellmann, Seidler - Kunststoffprüfung.pdf.
- [121] Nevermann, R. Synthese von Schwefelcopolymeren mittels inverser Vulkanisation als Lösungspolymerisation. (Universität Hamburg, 2016).

- [122] Schoeneberger, E. Chemische Aspekte der Rohstoff- und Energieumwandlung. (Universität Hamburg, 2016).
- [123] de Buhr, J., Riesen, R., Widmann, J., Schubnell, M. & Jörimann, U. Der Glasübergang aus der Sicht von DSC-Messungen. *UserCom* 10, 13–16, **1999**.
- [124] Schawe, J., Riesen, R., Wildmann, J., Schubnell, M. & Jörimann, U. DSC-Kurven interpretieren. *UserCom* 11, 1–28, **2000**.
- [125] Roth, K. Die Chemie des Luftballons. *Chem. Uns. Zeit* 39, 282–289, **2005**.
- [126] Rinnbauer, M. Technische Elastomerwerkstoffe. *Die Bibliothek der Technik* (verlag moderne industrie, 2006).
- [127] Hwang, T. H., Jung, D. S., Kim, J. S., Kim, B. G. & Choi, J. W. One-dimensional carbon-sulfur composite fibers for Na-S rechargeable batteries operating at room temperature. *Nano Lett.* 13, 4532–4538, **2013**.
- [128] Harris, R. E. The Molecular Composition of Liquid Sulfur. *J. Phys. Chem.* 74, 3102–3111, **1970**.
- [129] Bogun, M. Untersuchungen zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf Rubber/Filler-Composites am Doppelschneckenextruder. (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005). at <<https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/05/06H001/>>
- [130] D. H. Kaelble. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *J. Adhes.* 2, 66–81, **1970**.
- [131] Owens, D. K. & Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 1741–1747, **1969**.
- [132] Peter Eyerer, Thomas Hirth, P. E. Polymer Engineering. (Springer-Verlag, 2008). doi:10.1007/978-3-540-72419-3 Bibliografische
- [133] Betriebsanleitung HAAKE CTC. 1–62, **2007**.
- [134] Röthrmeyer, F. & Sommer, F. Kautschuk Technologie. (Carl Hanser Verlag, 2006). at <<https://books.google.de/books?id=hMIPAgAAQBAJ&pg=PA561&dq=Normen+DIN+53505+und+ISO+868&hl=de&sa=X&ved=0CDkQ6AEwAWoVChMIzI-tloOQxwIV4qZyCh0bVwaN#v=onepage&q=Normen+DIN+53505+ISO+868&f=false>>
- [135] Weißbach, W. Werkstoffkunde. (Vieweg+Teubner Verlag, 2012). at <<https://books.google.de/books?id=bz4pBAAQBAJ&pg=PA244&dq=Normen+DIN+53505+und+ISO+868&hl=de&sa=X&ved=0CDMQ6AEwAGoVChMIzI-tloOQxwIV4qZyCh0bVwaN#v=onepage&q=53505+und+ISO+868&f=false>>



## 9 Sicherheit und Entsorgung

Die Sicherheitshinweise der verwendeten Substanzen mittels GHS-Gefahrstoffkennzeichnung durch H- und P-Sätze sind in Tabelle 23 aufgeführt <sup>[A,B]</sup>










Tabelle 23: Sicherheitshinweise der verwendeten Substanzen anhand der GHS-Gefahrstoffkennzeichnung und H- und P-Sätze.

Substanz	Gefahrpiktogramm	H- und P-Sätze
Aceton CAS: 67-64-1		H: 225-319-336 P: 210-261-305+351+338
Acrylnitril CAS: 107-13-1		H: 225-350-331-311-301-361-335-315-318-317-411 P: 201-210-280-301+310+330-305+351+338-308+313-403+233
Allylmercaptan CAS: 870-23-5		H: 225-331-319-335 P: 210-260-280f-305+351+338-403+233
Benzpinakol CAS: 464-72-2	 WGK 3	R: 50/53
1,4-Butandioldiacrylat CAS: 1070-70-8		H: 312-302-314-317 P: 260-301+330+331-303+361+353-305+351+338-405-501
Butylhydroxytoluol CAS: 128-37-0		H: 410 P: 273-501
Chloroform-D1 CAS: 865-49-6		H: 351-302-373-315 P: 302+352-314
Cyclopentadien CAS: 542-92-7		H: 226-301-311-315-319-335 P: 280-210-241-261-304+340-301+310-303+361+353-235
Dicyclopentadien CAS: 77-73-6		H: 225-332-302-319-335-315-411 P: 261-273-305+351+338-311
1,3-Diisopropenylbenzol CAS: 3748-13-8		H: 315-319-335-410 P: 261-264-273-280-302+352-304+340-305+351+338-312-321-332+313-337+313-362-391-403+231-405-501

[A] ChemDAT Datenbank, zu finden unter <http://www.merckmillipore.com/DE/de>, August 2016.

[B] GESTIS-Stoffdatenbank, zu finden unter <http://gestis.itrust.de>, August 2016.

Substanz	Gefahrpiktogramm	H- und P-Sätze
Divinylbenzol CAS: 1321-74-0		H: 302-315-317-318-335 P: 261-280-305+351+338
1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat CAS: 143314-17-4	Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.	
Kohlenstoffdisulfid CAS: 75-15-0		H: 225-315-319-361fd-372 P: 210-233-281-302+352-305+351+338-308+313-403+235
Kupfersulfat Pentahydrat CAS: 7758-99-8		H: 302-315-319-410 P: 273-302+352-305+351+333
Marlotherm SH CAS: 26898-17-9		H: 304-413 P: 273-301+310-331-405-501
2-Methyl-2-buten CAS: 513-35-9		H: 225-302-304-315-336-341-351-411 P: 201-210-273-301+310-304+340+312-331
Norboren CAS: 498-66-8		H: 228-411 P: 210-262
Oligomeres Alkenyl Polysulfid	Nicht vollständig untersuchter Stoff	
Polybutadien ( $M_n = 1.53-2.07$ ) CAS: 9003-17-2	Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.	
Schwefel CAS: 7704-34-9		H: 315 P: 302+352
Schwefelcopolymerer	Nicht vollständig untersuchter Stoff	
Schwefelwasserstoff CAS: 7783-06-4		H: 220-280-330-335-400 P: 260-210-273-304+340-315-377-381-405-403
Stearinsäure CAS: 57-11-4	Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.	
Styrol CAS: 100-42-5		H: 226-332-315-319-361d-372 P: 201-210-261-280-304+340-312-308+313
tert-Butylmethacrylat CAS: 585-07-9		H: 226-315-319-335

Substanz	Gefahrpiktogramm	H- und P-Sätze
Tetrahydrofuran CAS: 109-99-9		H: 225-302-319-335-351 EUH019 P: 210-233-280-370+378-501
Tetramethylthiuramdisulfid CAS: 137-26-8		H: 302-332-315-317-319-373-410 P: 273-280-305+351+338-50
Toluol CAS: 108-88-3		H: 225-361d-304-373-315-336 P: 210-301+310-331-302+352
Vinylacetat CAS: 108-05-4		H: 225-300-315-318-331 P: 210-261-264-280-301+310-305+351+338
Vinylacrylat CAS: 2177-18-6		H: 225-300-315-318-331 P: 210-261-264-280-301+310-305+351+338
1-Vinylimidazol CAS: 1072-63-5		H: 302-314 P: 280-305+351+338-310
Vinylpyrrolidon CAS: 88-12-0		H: 302-311+331-318-335-351-373 P: 280-302+352-304+340-305+351+338-309+310
p-Xylol CAS: 106-42-3		H: 226-332-312-315 P: 210-352+302
Zinkoxid CAS: 1314-13-2		H: 410 P: 273

Die verwendeten Chemikalien wurden gemäß den Bestimmungen des Chemikaliengesetzes und der Gefahrstoffverordnung entsorgt.<sup>[C]</sup>

Die verwendeten organischen Lösungsmittel wurden nach halogenfrei und halogenhaltig getrennt und in die vorgesehenen Sammelbehälter überführt. Die verwendeten wässrigen Lösungsmittel wurden nach säurehaltig und laugenhaltig getrennt und in die vorgesehenen Sammelbehälter überführt. Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden nach dem Trocknen in den dafür vorgesehenen Behältern gesammelt. Kanülen wurden in einen gesonderten Behälter für kontaminierte Kanülen entsorgt. Die Sammelbehälter wurden anschließend der Entsorgung zugeführt.

[C] Gefahrstoffverordnung und Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste etc., *Technische Regeln für Gefahrstoffe*, Verlagsgesellschaft Weinheim GmbH, 1991.

## 10 Anhang

### 10.1 Verwendete Chemikalien

- Allylmercaptan (Alfa Aesar, 70 % A13616)
- Benzpinakol aus kommerzieller Quelle (Hampford Research Inc.)
- 1,4-Butandioldiacrylat (aldrich chemistry, 90 %)
- 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB, abcr, 97 %)
- Divinylbenzol (*p*-DVB & *m*-DVB, aldrich chemistry, 80 %, technical grade)
- Schwefel (kolloidales Pulver, Carl Roth, 99.9 %)
- Styrol (HRC chemicals, frisch destillert)
- Tetrahydrofuran (BASF, 99 %)

### 10.2 Verwendete Software

- ChemDraw Pro 11.0
- Design-Expert® 10
- Inkscape 0.48.1
- Microsoft Office 2010 (Word, Excel, PowerPoint, etc.)
- Microsoft Paint
- MestReNova
- OriginLab Origin Pro 9.0
- Proteus Analysis
- SciFinder Browser Application (<https://scifinder.cas.org/>)
- STARE Evaluation Software
- testXpert II V3.4
- VARIAN, INC. – Cary® 50 UV-VIS-Spectrometer
- Unscrambler X 10

### 10.3 Verwendete Geräte

**NMR:**  $^1\text{H}$  NMR Spektren wurden auf dem Bruker Avance II 400 MHz Spektrometer mit  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{THF-d}_8$  als Lösungsmittel und Referenz vermessen.

**GC:** Gaschromatographie-Messungen fanden auf dem 7820A von Agilent Technologies unter Verwendung von THF (HPLC-Qualität) als Lösungsmittel und Toluol als interner Standard. Als Säule diente die CP7778 (CP-Wax 58 FFAP, 50 m Länge) bei einem Säulendruck von 50 kPa mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Wasserstoff wurde als mobile Phase verwendet.

**DSC:** Dynamische Differenzkalorimetrie wurde an dem thermischem Analysesystem *DSC1* von Mettler Toledo mit einer Heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  im Temperaturbereich von  $-50$  bis  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre und Mittelpunkt von Übergängen wurde als  $T_g$  ermittelt.

**TGA:** Thermogravimetrische Analyse wurde an dem Gerät TGA 7 von Perkin Elmer als auch an dem Gerät TGA 1 von Mettler Toledo mit einer Heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  unter Stickstoffatmosphäre bis  $800$  bzw.  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

**CHNS:** Elementaranalyse wurde am Gerät ICP-OES der Firma SPECTRO ARCOS mit einer CHNS-Porapack PQS Säule durchgeführt.

**XRD:** Röntgendiffraktion Messungen fand am X'Pert Pro MPD Model der Firma PANalytical bei Raumtemperatur mit einer  $\text{Cu-K}_\alpha$  Strahlungsquelle mit  $40 \text{ mA}$  statt.

**REM:** Rasterelektronenmikroskopie Aufnahmen wurden im Hochvakuum mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop LEO 1525 der Firma GEMINI erzeugt. Es wurde sowohl ein In-lens- als auch SE-Detektor verwendet. Die Proben für REM Messungen wurden auf einer Kohlenstoffoberfläche mit einem Kohlenstoff Klebstoff befestigt und mit Kohlenstoff bedampft.

**Zugversuch:** Zug-Dehnungs-Experimente wurden in einer Materialprüfmaschine der Firma Zwick durchgeführt. Der Dehnungsvorgang wurde mit einer Kamera aufgenommen und nach DIN EN ISO 527-2 mit Vielzweckprüfkörper 5A ausgeführt.

**DMA:** Dynamische mechanische Analysen wurden mit dem HAAKE CTC der Firma Thermo Fisher Scientific durchgeführt. Die Speichermoduli ( $E'$ ), Verlustmoduli ( $E''$ ) und Verlustfaktoren ( $\tan \delta$ ) wurden als Funktion der Temperatur, über dem Temperaturbereich von  $-50$  bis  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Die Heizrate betrug  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Die Versuche wurden bei den Frequenzen  $0.3$ ,  $1$  und  $10 \text{ s}^{-1}$  nach DIN EN ISO 6721 unter Stickstoffatmosphäre vermessen. Die Vorlast betrug  $0.05$ – $0.5 \text{ N}$  und die Prüfkörpergröße betrug  $2 \times 12 \times 40 \text{ mm}$ .

## 10.4 Analytische Methoden

### 10.4.1 Bestimmung der Oberflächeneigenschaften

Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie erfolgt indirekt über die Messung der Kontaktwinkel dreier Lösungsmittel unterschiedlicher Oberflächenspannung und Polarität. Die Daten der Lösungsmittel sind in Tabelle 24 gezeigt. Dafür wurde das Prüfmaterial auf dem dafür vorgesehenen justierbaren Probentisch platziert.

Tabelle 24: Überblick der Daten der verwendeten Lösungsmittel für die Berechnung der freien Oberflächenenergie. Werte der Oberflächenspannung sind nach KAELBLE aus der Datenbank der Software SCA 20.4 entnommen.<sup>[130]</sup>

Substanz	Volumen [ $\mu\text{L}$ ]	Oberflächenspannung [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]	Disperser Anteil [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]	Polarer Anteil [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
Wasser	7.0	72.8	21.8	51.0
Formamid	6.0	58.2	39.5	18.7
Diiodmethan	2.0	50.8	48.5	2.30

Anschließend wurde mit dem jeweiligen Lösungsmittel über eine Kanüle des Direktdosiersystems benetzt. Der Benetzungsvorgang kann in drei Teilschritten beschrieben werden, die in Abbildung 122 dargestellt sind. Der erste Schritt beschreibt das Erzeugen eines hängenden Tropfens, der zweite Schritt die Dosierung und gleichzeitige Tropfenmigration zum Prüfmaterial und der letzte Schritt die Adsorption des Tropfens am Prüfmaterial. Nach dem Absetzen des Tropfens am Prüfmaterial wird sofort mit Hilfe einer Kamera ein Bild des Tropfens digital erfasst und abgespeichert.

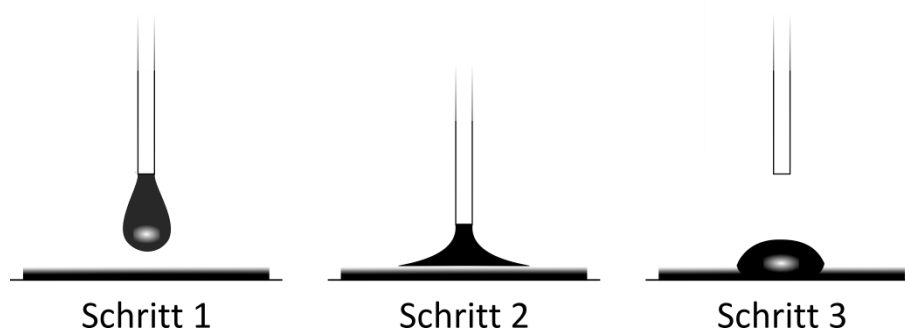


Abbildung 122: Vorgang zur Bestimmung des Kontaktwinkels an einem Prüfmaterial. 1) Erzeugen eines hängenden Tropfens, 2) Dosierung und Tropfenmigration zum Prüfkörper, 3) Adsorption des Tropfens am Prüfmaterial.

Die Auswertung der Momentaufnahmen erfolgte mittels Tropfenkonturanalyse mit der Software SCA 20.4. Dabei wurde zunächst eine Konturerkennung erfasst und ein geometrisches Modell an die Kontur gefittet (Young-Laplace-Fit), das auf das Kräftegleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Gewichtskraft basiert. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels  $\theta$  wurde der Schnittpunkt (Dreiphasenpunkt) zwischen der modellierten Tropfenkontur und der Kontaktfläche des Prüfmaterials (Basislinie) genutzt (Abbildung 123).

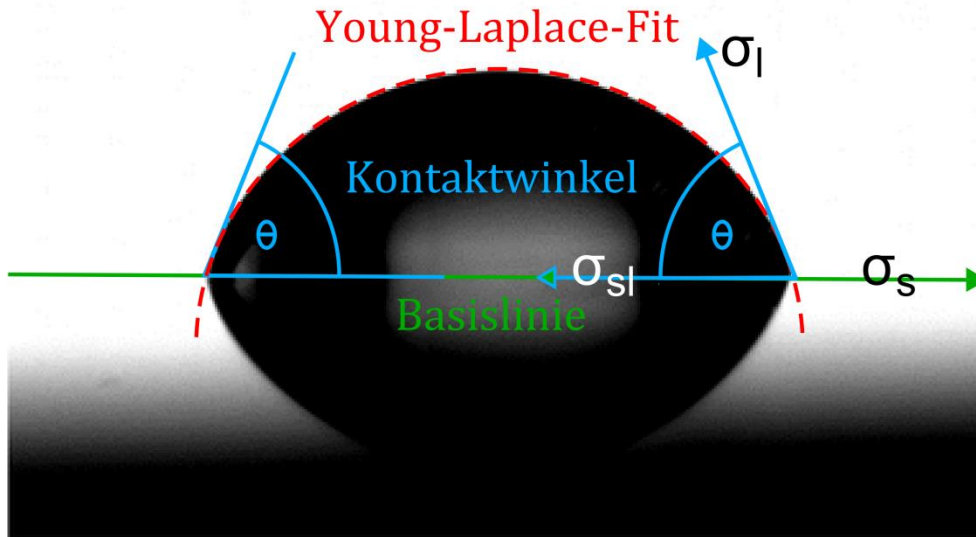


Abbildung 123: Darstellung eines Wassertropfens auf dem Prüfmaterial und Schema zur Auswertung des Kontaktwinkels durch die Tropfenkonturanalyse.  $\sigma_l$ : Flüssigkeitsoberflächenspannung,  $\sigma_s$ : Festkörperoberflächenspannung,  $\sigma_{sl}$ : Grenzflächenspannung.

Die ermittelten Kontaktwinkel mittels Tropfenkonturanalyse mit mehreren Flüssigkeiten können zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie eines Festkörpers herangezogen werden. Gemäß der OWRK-Methode<sup>[112],[130],[131]</sup> (Gleichung (1) nach OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE), die auf der YOUNG'schen Gleichung<sup>[111]</sup> basiert, lässt sich die Oberflächenenergie mit Hilfe mehrerer Flüssigkeiten mit bekannter polarer und disperser Oberflächenenergie ermitteln (Tabelle 24).

$$\frac{(1 + \cos \theta) \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} + \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (1)$$

$$y = mx + c \quad \quad \quad y \quad \quad m \quad \quad x \quad \quad c$$

Die Software SCA 20.4 erstellt ausgehend von der Gleichung (1) nach OWRK und den ermittelten Daten einen Oberflächenenergie-Plot, bei dem  $\frac{(1+\cos\theta)\gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}}$  gegen  $\sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$  aufgetragen wird. Hierbei entspricht die Steigung dem polaren Oberflächenenergieanteil des Festkörpers  $\sqrt{\gamma_s^p}$  und der Ordinatenschnittpunkt dem dispersen Anteil des Festkörpers  $\sqrt{\gamma_s^d}$ . Die Berechnung wird von der Software vollautomatisch durchgeführt. Bei den polaren Wechselwirkungen handelt es sich um KEESOM-Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen sowie DEBYE-Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül. Bei dem dispersen Anteil herrschen Wechselwirkungen durch LONDON'sche Kräfte zwischen zwei polarisierbaren Molekülen vor.<sup>[23]</sup>



### 10.4.2 Umsatzbestimmung der Vernetzermomere mittels Gaschromatographie (GC)

Für die Analyse wurden  $500 \pm 10$  mg einer Probe und 70 mg des internen Standards Styrol eingewogen, mit 5 mL Toluol versetzt und homogenisiert. Anschließend wurde die Probenlösung mittels GC-Analyse vermessen. Die Säule ist eine CP7778 (CP Wax 58 FFAP) mit 50 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser und  $0,5 \mu\text{m}$  Schichtdicke. Als Trägergas (mobile Phase) diente Wasserstoff und zur Detektion der Komponenten ein Flammenionisationsdetektor (FID). Der Säulendruck betrug 50 kPa.

### 10.4.3 Bestimmung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse der Schwefelcopolymere erfolgte am Gerät *TGA7* der Firma Perkin Elmer und am Gerät *TGA1* der Firma Mettler Toledo. Es wurden  $15 \pm 10$  mg des Probematerials (in Pulverform oder als Bruchstück) im jeweiligen Tiegel eingewogen. Am Gerät von Perkin Elmer wurde die Probe in einen zuvor ausgebrannte Pt-Tiegel überführt und dieser anschließend in die Waagenhalterung eingespannt. Am Gerät von Mettler Toledo wurden die Proben hingegen in zuvor ausgebrannten AlO-Tiegeln überführt und im Autosampler positioniert.

Die Proben durchliefen unter Stickstoffatmosphäre zwei Temperaturprogramme. Zunächst wurde für die vollständige Entgasung und Einstellung der Gewichtskonstanz die Probe für 10 min bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  temperiert. Anschließend wurde die Probe bis  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  hochtemperiert. Die thermogravimetrische Analyse am Gerät *TGA1* der Firma Mettler Toledo erfolgte identisch, abgesehen davon, dass die Maximaltemperatur bei  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  endete.

Die Verbrennung der Schwefelcopolymere unter Sauerstoffatmosphäre (Luft) ergeben nahezu identische Kurvenverläufe der Gewichtsabnahme im Vergleich zur Stickstoffatmosphäre. In Abbildung 124 sind beispielhaft Schwefel und Schwefelcopolymere mit den Monomeren Divinylbenzol (DVB), Diisopropenylbenzol (DIB) und Dicyclopentadien (DCP) abgebildet. Obwohl kein signifikanter Unterschied bei der Wahl des Spülgases auftrat, wurde für die dauerhaften Messungen Stickstoff verwendet.

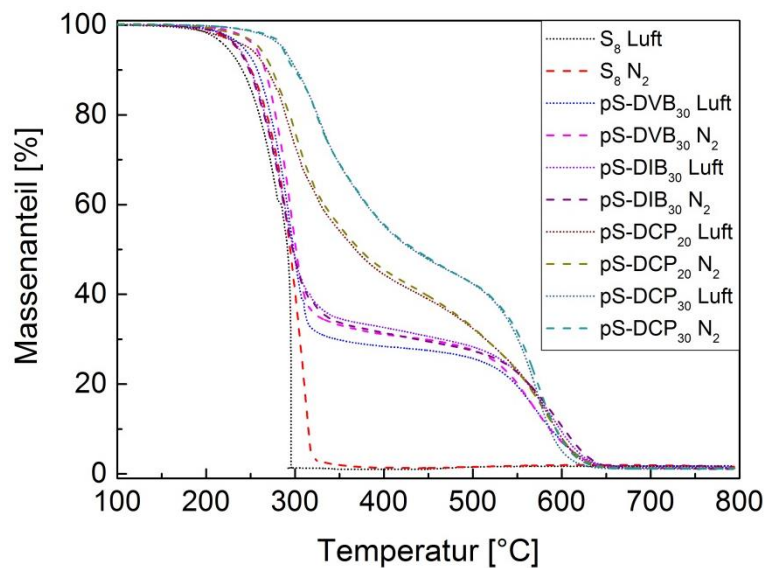


Abbildung 124: TGA-Thermogram der Schwefelcopolymere unter Verwendung von Luft und Stickstoff als Spülgas.

#### 10.4.4 Methode zur Analyse der thermischen Eigenschaften mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)

15 ±10 g der zu vermessenden Proben wurden in Aluminium-Tiegeln der Firma IVA Analytentechnik e.K. eingewogen und mit einem angestochenen Deckel abgedeckt. Das hermetische Abschließen des Tiegels erfolgte durch das Kaltverschweißen in einem Tiegelschließapparat. Beim Abwiegen der Probe und des Aluminiumtiegels wurden eine Pinzette und ein Spatel verwendet, um eine Kontaminierung zu vermeiden. Die Probe wurde mittig platziert, um eine Berührung mit der Außenwand und dem Deckel zu vermeiden, da dies zu Artefakten im Thermogramm führen kann.<sup>[124]</sup> Die Messung wurde an dem Gerät *DSC1 STARe* der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Das Temperaturprogramm beinhaltet zwei Heizphasen und eine Abkühlphase. Zunächst wurde die Probe von RT auf 180 °C temperiert und in der Abkühlphase auf -50 °C gekühlt und in der zweiten Heizphase erneut auf 180 °C temperiert. Die Heizrate betrug kontinuierlich 10 K·min<sup>-1</sup>.

Bei der Messung werden simultan eine Probe und Referenzprobe (leerer Tiegel) einem Temperaturprogramm unterworfen. Dabei wird die durch Phasenumwandlungen (Schmelzen, Kristallisation, Fest-Fest-Umwandlungen, etc.) abgegebene und aufgenommene Wärmemenge der Probe an die Referenzprobe durch Heizen und Abkühlen angeglichen und die Differenzen der Wärmeströme aufgezeichnet. Das daraus resultierende Thermogramm ist eine Auftragung des Wärmestroms gegen die Temperatur. Im Thermogramm werden die Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte mit Hilfe der *STARe Evaluation Software* bestimmt.<sup>[124]</sup>

### 10.4.5 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mittels Zug-Dehnungs-Experimente

Bei der Materialprüfung werden als gängigste Methode die Zug-Dehnungs-Experimente eingesetzt, um die Materialeigenschaften eines Werkstoffes zu charakterisieren. Dabei werden Werkstoffkennwerte wie die Zugfestigkeit, Bruchdehnung, -spannung oder die Streckgrenze erhalten. Die Prüfkörper werden aus den Polymerfolien gestanzt. Dabei handelt es sich um den Prüfkörper Typ 5A der EN ISO 527-2 Norm (Abbildung 125).

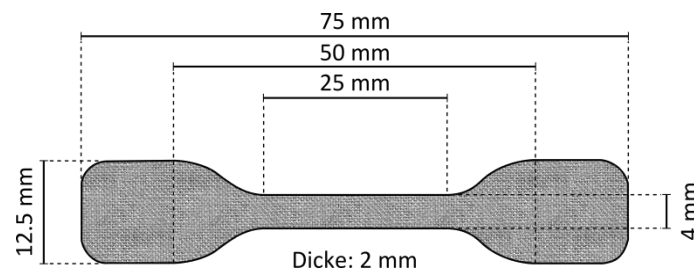


Abbildung 125: Vielzweckprüfkörper für den Zugversuch nach DIN EN ISO 527-2 – Typ 5A.<sup>[119]</sup>

Die Prüfkörper werden mit Markierungen an dessen Stabbereich für die Kameraaufnahme versehen und die Spannbacken in die Einspannvorrichtung der Materialprüfmaschine fixiert. Anschließend wurde einachsiger Zugbeanspruchung mit konstanter Traversengeschwindigkeit gesetzt und nach EN ISO 527-2 solange gedehnt, bis ein Materialbruch eintrat. (Abbildung 126). Während des Dehnungsvorgangs wurden die Kraft am Prüfkörper und die Längenänderung in der Messstrecke kontinuierlich aufgezeichnet. Anhand der Kraft und der Querschnittsfläche wurde die Nennspannung bestimmt, sowie die Totaldehnung anhand der Längenänderung. Daraus resultiert als Ergebnis das Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Es wurden ebenfalls Prüfkörper mithilfe einer Schneidemaschine (Firma *ritter*) zu 2 mm dicken Polymerscheiben geschnittenen, zu Prüfkörpern gestanzt und nach EN ISO 527-2 vermessen.<sup>[119],[132]</sup>



Abbildung 126: Fotografische Abbildung eines Zug-Dehnungs-Experiments mit der Materialprüfmaschine von ZWICK / ROELL.

Die Auswertung der oben genannten Werkstoffkennwerte im Spannung-Dehnungs-Diagrammen erfolgte über die Software testXpert® II. Die Klassifizierung des Materials in die jeweilige Polymerklasse kann anhand eines Vergleichs der Kurvenverläufe mit denen der Literatur erfolgen.<sup>[118],[119]</sup>

#### 10.4.6 Bestimmung des thermomechanischen Eigenschaften mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA)

Für die Dynamisch Mechanische Analyse wurde der *HAAKE CTC* (Controlled Test Chamber) der Firma *Thermo Fisher Scientific* verwendet (Abbildung 127). Als Prüfkörper diente der Typ 5A, wobei die Spannbackenpaare entfernt wurden. Der verbliebene Prüfkörperstab mit -schenkeln wurde an den Enden in die Vorrichtung eingespannt und die Temperierkammer geschlossen. Als Messgeometrie wurde eine Festkörpereinspannvorrichtung verwendet.

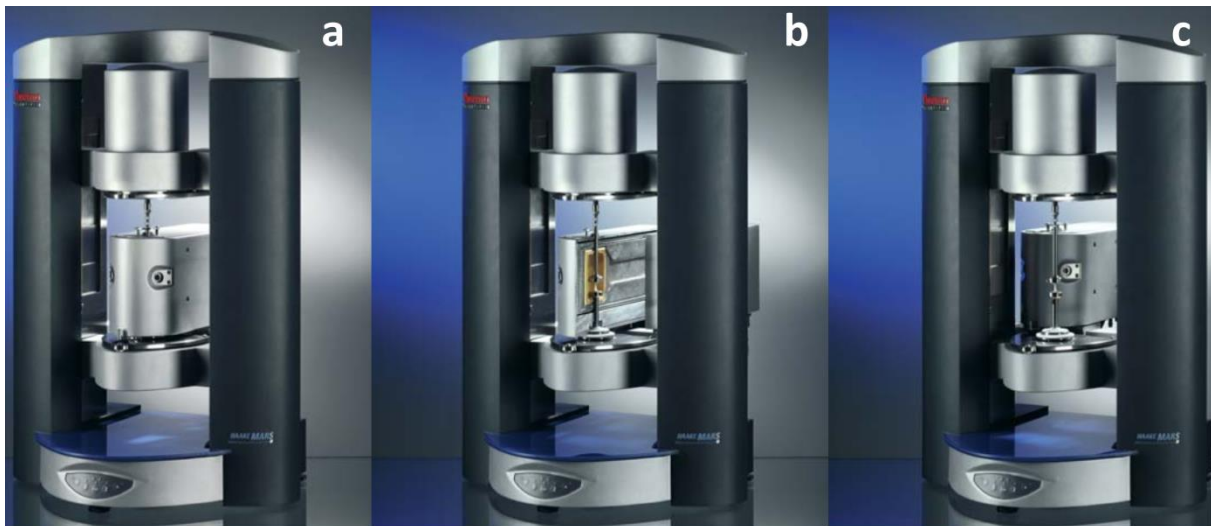


Abbildung 127: Abbildung des DMA Gerätes *HAAKE CTC* der Firma *Thermo Fisher Scientific*.  
**a:** Geschlossene Temperierkammer, **b:** offene Temperierkammer mit Festkörpergeometrie, **c:** Parkposition der Temperierkammer.<sup>[133]</sup>

Bei der DMA wurde auf Prüfkörper in Abhängigkeit der Temperatur eine sinusförmige oszillierende Kraft angelegt und die Deformation des Materials gemessen. Dabei wird sowohl die Amplitude (Kraft- und Verformungsamplitude) als auch die Phasenverschiebung der Deformation hinsichtlich der angelegten Kraft bestimmt. Das Temperaturprogramm wurde so gewählt, dass die Probe nicht zu stark erweicht bzw. bevor die Zersetzungstemperatur eintritt. Diese liegt im Bereich zwischen  $-50$ – $200$  °C bei pS-DVB und  $-50$ – $100$  °C bei pS-DIB mit einer Heizrate von  $2$  K·min<sup>-1</sup>. Die Messung fand bei Frequenzen von  $0,3$ ,  $1$  und  $10$  Hz statt. Bei der Messung wurde eine Vorlast von  $0,05$ – $0,5$  N eingestellt.

Es werden die Kurvenverläufe des Speichermoduls  $G'$ , des Verlustmoduls  $G''$  und Verlustfaktors  $\tan \phi$  erhalten, dessen Verläufe Aussagen über die Glasübergänge und Aufbau bzw. Morphologie ermöglichen, sowie eine Hilfestellung bezüglich der Klassifizierung in die Po-

lymerklassen Duromer, Thermoplast und Elastomer geben. Unterschiedliche Messmethoden der DMA sind in der DIN EN ISO 6721 standardisiert.

#### 10.4.7 Bestimmung des Härtegrads nach SHORE

Bei dem Härteprüfverfahren nach SHORE wird ein Eindringkörper (Indenter) mittels Federkraft in den Prüfkörper gepresst. Die erhaltene Kennzahl des Durometers (Firma SCHUMANN) ist ein Maß für die Werkstoffhärte und steht in direktem Zusammenhang zur Eindringtiefe. Bei dem Indenter handelt es sich bei SHORE A um einen Kegelstumpf zur Anwendung für weiche Elastomere (Stirnfläche: 0.79 mm, Öffnungswinkel: 35°) und bei SHORE D um einen Kegelstumpf mit Kugelkappe (Radius: 0.1 mm, Winkel: 30°) zur Anwendung für weiche Thermoplaste. Der Skalenwert liegt zwischen 0 und 100, wobei 0 den maximal möglichen Eindruck entspricht (kein Widerstand des Werkstoffs) und bei 100 kein Eindruck erzeugt wird (sehr hoher Widerstand des Werkstoffs).<sup>[118],[120]</sup> Die jeweiligen verwendeten Eindringkörper sind in Abbildung 128 schematisch dargestellt.

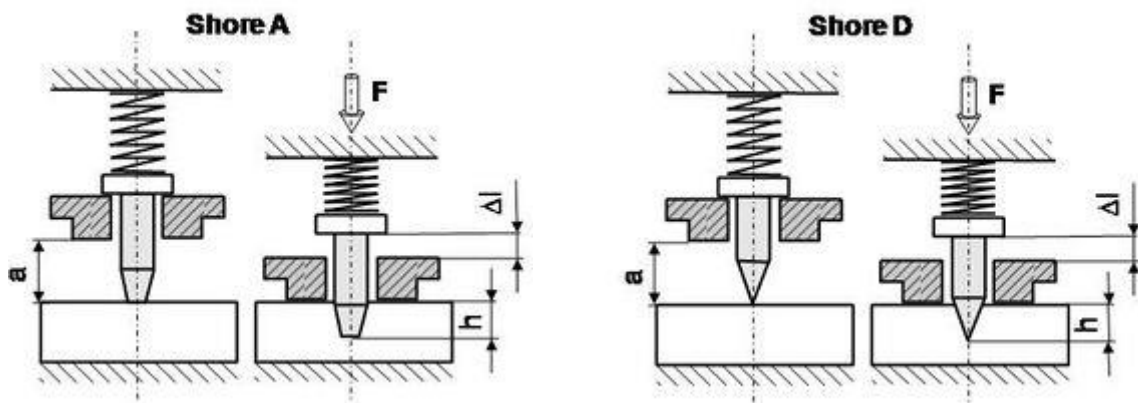


Abbildung 128: Schematische Abbildung der Eindringkörper nach SHORE A und SHORE D.<sup>[120]</sup>

Der Härtegrad wurde 3 s nach Berührung zwischen der Auflagefläche des Härteprüfgerätes und des Prüfkörpers bei einer Temperatur von  $24 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  abgelesen. Die Prüfkörperdicke betrug mindestens 6 mm. Es wurden hierzu drei Prüfkörper nach Typ 5A übereinandergelegt. Die Standardisierung des Verfahrens ist in der Norm DIN 53505 und DIN EN ISO 868 beschrieben.<sup>[134],[135]</sup>

Eine Umformung des Härteprüfverfahrens SHORE A und D ist möglich. Allerdings ist deren Zusammenhang stark von der Indentergeometrie und der Belastungshöhe abhängig, woraus ein nichtlinearer Zusammenhang resultiert (Abbildung 129).<sup>[120]</sup>

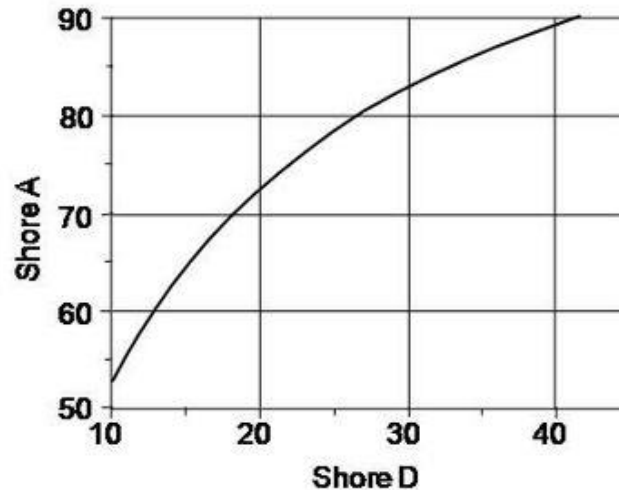


Abbildung 129: Nichtlinearer Zusammenhang zwischen SHORE A und SHORE D.<sup>[120]</sup>

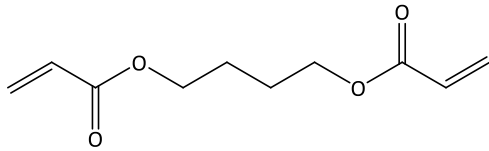
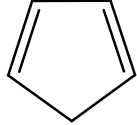

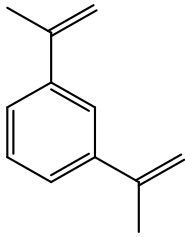
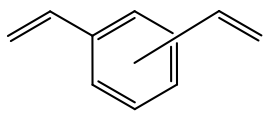
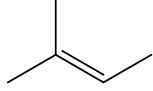
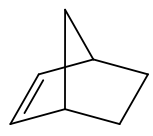
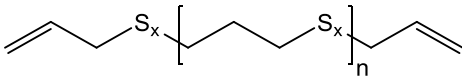
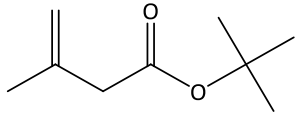
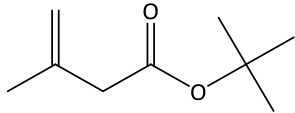
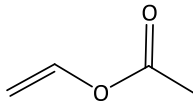
#### 10.4.8 Methode zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der synthetisierten Schwefel Copolymere wurden zwei Verfahren angewandt: die Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstands  $\rho$  in  $\Omega \cdot \text{cm}$  und die Durchschlagsfestigkeit in  $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Die Oberflächenströme werden durch eine Elektrode eliminiert. Hierfür wurden aus den Prüfkörper-Formen quadratische Zuschnitte mit einer Größe von  $10 \times 10 \text{ mm}$  für das erste Verfahren und von  $40 \times 40 \text{ mm}$  für das zweite Verfahren angefertigt. Es wurde jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

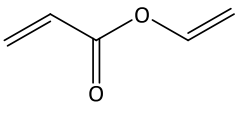
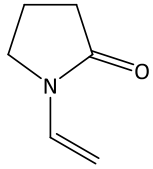
Zur Bestimmung des Durchgangswiderstands nach DIN 53482 wurde der Volumenwiderstand des untersuchten Materials gemessen. Bei der Bestimmung der Spannungsfestigkeit nach DIN IEC 60243-1 wurde das Material einer sinusförmigen Wechselspannung ausgesetzt und der maximale Spannung ermittelt, bei dem es zur irreversiblen Zerstörung des Probematerials (Durchschlag) kommt. Dabei war zu beachten, dass die Prüfkörper keine Lufteinschlüsse oder Inhomogenitäten aufweisen, da diese Prüfung sehr empfindlich hierauf reagiert. Die Messung erfolgte im Materialtestlabor der Firma Elantas Europe GmbH.

## 10.5 Strukturformeln der Vernetzermomere

Tabelle 25: Abkürzung, Siedepunkt und Strukturformeln der verwendeten Vernetzermomere.

Bezeichnung	Kürzel	T <sub>b</sub> [°C]	Chemische Struktur
Acetonitril	AN	82	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$
1,4-Butandiol Diacrylat	BDD	83	
Cyclopentadien	Cp	41	
Dicyclopentadien	DCP	170	
1,3-Di- isopropenylbenzol	DIB	231	
Divinylbenzol	DVB	195	
2-Methyl-2-buten	MB	38	
Norbornen	NB	96	
Oligomere Alke- nyl Polysulfid	OAPS	—	
Styrol	STY	145	
<i>tert</i> - Butylmethacrylat	<i>t</i> MBA	135	
Vinylacetat	VAc	72	



Bezeichnung	Kürzel	T <sub>b</sub> [°C]	Chemische Struktur
Vinylacrylat	VAcry	91	
Vinylpyrrolidon	NVP	91	

## 10.6 Rezepturen und Einflussgrößen

Tabelle 26: Einwaagen und Stoffmengen der Substanzpolymerisation. im Glas-Vial. Verwendete Reaktionsedukte sind Schwefel, DIB, DVB und DCP für die Synthese der pS-DIB, pS-DVB und pS-DCP.

Massenanteil des Vernetzermomomers [%]	m(S <sub>8</sub> ) [g]	n(S <sub>8</sub> ) [mmol]	m(Vinylmonomer) [g]	n(DIB) [mmol]	n(DVB) [mmol]	n(DCP) [mmol]
5.00	4.75	1.85	0.25	0.16	0.19	0.19
10.0	4.50	1.75	0.50	0.32	0.38	0.38
15.0	4.25	1.66	0.75	0.47	0.58	0.57
20.0	4.00	1.56	1.00	0.63	0.77	0.76
25.0	3.75	1.46	1.25	0.79	0.96	0.95
30.0	3.50	1.36	1.50	0.95	1.15	1.13
35.0	3.25	1.27	1.75	1.11	1.34	1.32

Tabelle 27: Einwaagen und Stoffmengen der Substanzpolymerisation. im 15 mL-Druckreaktor. Verwendete Reaktionsedukte sind Schwefel, DIB, DVB, DCP und Cp für die Synthese der pS-DIB, pS-DVB, pS-DCP und pS-Cp.

Massenanteil des Vernetzermomomers [%]	m(S <sub>8</sub> ) [g]	n(S <sub>8</sub> ) [mmol]	m(Vinylmonomer) [g]	n(DIB) [mmol]	n(DVB) [mmol]	n(DCP) [mmol]	n(Cp) [mmol]
1.00	9.90	3.86	0.10	0.060	0.0800	0.0800	0.150
2.50	9.75	3.80	0.25	0.160	0.190	0.190	0.380
5.00	9.50	3.70	0.50	0.320	0.380	0.380	0.760
10.0	9.00	3.51	1.00	0.630	0.770	0.760	1.51
15.0	8.50	3.31	1.50	0.950	1.15	1.13	2.27
20.0	8.00	3.12	2.00	1.26	1.54	1.51	3.03
25.0	7.50	2.92	2.50	1.58	1.92	1.89	3.78
30.0	7.00	2.73	3.00	1.90	2.30	2.27	4.54
35.0	6.50	2.53	3.50	2.21	2.69	2.65	5.29

Tabelle 28: Rezeptur und Einflussgrößen der Lösungspolymerisation im 15 mL-Druckreaktor. Prozentangaben sind in Massenanteilen angegeben. AB-Bezeichnungen nach BALJAK.<sup>[100]</sup>

Bezeichnung	LSM	Vernetzer- monomer	LSM/Monomer [%]	Vernetzer/S <sub>8</sub> [%]	T <sub>Rkt</sub> [°C]	t <sub>Rkt</sub> [h]
AB V1			30 : 70	15 : 85	180	3
AB V2			30 : 70	25 : 75	180	3
AB V3			30 : 70	50 : 50	180	3
AB V4			45 : 55	30 : 70	180	3
AB V5	DCB	DIB	50 : 50	15 : 85	180	3
AB V6			50 : 50	25 : 75	180	3
AB V7			50 : 50	50 : 50	180	3
AB V8			70 : 30	15 : 85	180	3
AB V9			70 : 30	25 : 75	180	3
AB V10			70 : 30	50 : 50	180	3
AB-30/15- 180/4h			30 : 70	15 : 85	180	4
AB-30/15- 180/24h			30 : 70	15 : 85	180	24
AB-30/25- 180/4h			30 : 70	25 : 75	180	4
AB-30/25- 180/24h			30 : 70	25 : 75	180	24
AB-30/50- 180/4h	Toluol	DIB	30 : 70	50 : 50	180	4
AB-30/50- 180/24h			30 : 70	50 : 50	180	24
AB-40-15- 180-4h			40 : 60	15 : 85	180	4
AB-40/25- 180/4h			40 : 60	25 : 75	180	4
RN09			20 : 80	20 : 80	160	19
RN12			20 : 80	30 : 70	160	22
ES30			30 : 70	30 : 70	180	3
ES17			30 : 70	30 : 70	200	3
ES22			30 : 70	30 : 70	180	15.5
ES27	Toluol	DVB	30 : 70	30 : 70	180	17
ES31			40 : 60	15 : 85	180	3
ES18			40 : 60	15 : 85	200	3
ES23			40 : 60	15 : 85	180	15.5
ES28			40 : 60	15 : 85	180	17

Bezeichnung	LSM	Vernetzer- monomer	LSM/Monomer [%]	Vernetzer/S <sub>8</sub> [%]	T <sub>Rkt</sub> [°C]	t <sub>Rkt</sub> [h]
ES29			40 : 60	25 : 75	180	3
ES16			40 : 60	25 : 75	180- 200	3
ES21			40 : 60	25 : 75	180	15.5
ES26			40 : 60	25 : 75	180	17
RN16			50 : 50	20 : 80	160	16
RN37			20 : 80	20 : 80	160	3.5
RN23	Toluol	STY	30 : 70	15 : 85	160	18
RN03			30 : 70	30 : 70	160	3
RN04			30 : 70	30 : 70	160	3
ES37	Toluol	OAPS	50 : 50	30 : 70	180	3
ES38			50 : 50	30 : 70	180	3
RN11			20 : 80	20 : 80	160	19
RN14	<i>p</i> -Xylol	STY	20 : 80	30 : 70	160	22
RN18			50 : 50	20 : 80	160	16
RN39			20 : 80	20 : 80	160	3.5
RN25	<i>p</i> -Xylol	STY	30 : 70	15 : 85	160	18
RN36			20 : 80	30 : 70	160	3
RN31			30 : 70	15 : 85	160	3
RN34	CS <sub>2</sub>	DIB	30 : 70	20 : 80	160	3
RN35			30 : 70	25 : 75	160	3
RN28			50 : 50	50 : 50	160	3
RN10			20 : 80	20 : 80	160	19
RN15			20 : 80	20 : 80	160	3
RN13	CS <sub>2</sub>	DVB	20 : 80	30 : 70	160	22
RN17			50 : 50	20 : 80	160	16
RN29			50 : 50	50 : 50	160	3
RN38			20 : 80	20 : 80	160	3.5
RN24	CS <sub>2</sub>	STY	30 : 70	15 : 85	160	18
RN30			50 : 50	50 : 50	160	3

Tabelle 29: Einwaagen und Stoffmengen der Substanzpolymerisation. im 600 mL-Druckreaktor. Verwendete Reaktionsedukte sind Schwefel, DVB, DIB und STY für die Synthese der pS-DVB, pS-DIB und pS-STY.

Massenanteil des Vernetzermomomers [%]	m(S8) [g]	n(S8) [mmol]	m(Vinylmonomer) [g]	n(DIB) [mmol]	n(DVB) [mmol]	n(STY) [mmol]d Poly(S-r-DIB)-
10.0	180.0	701.7	20.00	—	153.6	—
12.5	176.0	686.1	24.00	—	184.4	—
15.0	170.0	662.7	30.00	189.6	230.4	288.1
17.5	165.0	643.2	35.00	—	268.8	—
20.0	160.0	623.7	40.00	252.8	307.3	384.1
25.0	150.0	584.7	50.00	316.0	384.1	480.1
30.0	140.0	545.8	60.00	379.2	460.9	576.1
35.0	130.0	506.8	70.00	442.4	537.7	672.1

Tabelle 30: Einwaagen und Stoffmengen der Substanzpolymerisation. im 200 g-Druckreaktor. Verwendete Reaktionsedukte sind Schwefel und Vernetzermomomere für die Synthese der pS-DVB-STY und pS-DIB-DVB mit einem konstanten Massenanteil des Vernetzermomomers von 20 %.

Vernetzermomomerverhältnis M1/M2	m(M1) [g]	n (M1) [mmol]	m (M2) [g]	n (M2) [mmol]	m (S8) [g]	n (S8) [mmol]
DVB /STY 10:10	20.00	153.6	20.00	192.0	160.00	623.7
DVB /STY 15:5	30.00	230.4	10.00	96.02	160.00	623.7
DVB /DIB 5:15	30.00	230.4	10.00	63.20	160.00	623.7
DVB /DIB 10:10	20.00	153.6	20.00	126.4	160.00	623.7
DVB /DIB 15:5	10.00	76.81	30.00	189.6	160.00	623.7

Tabelle 31: Rezeptur und Einflussgrößen der Lösungspolymerisation in der Soxhlet-Reaktionsapparatur. Prozentangaben sind in Massenanteilen angegeben. AB-Bezeichnungen nach BALJAK.<sup>[100]</sup>

Bezeichnung	LSM	Vernetzermomomer	LSM/Monomer [%]	Vernetzer/S <sub>8</sub> [%]	M1/M2 [%]	T <sub>Rkt</sub> [°C]	t <sub>Rkt</sub> [h]
ES15			37 : 63	16 : 84	—	180	15
ES14		DCP	46 : 54	22 : 78	—	170	15
ES19			50 : 50	30 : 70	—	180	5
ES13	Toluol		36 : 64	20 : 80		160-170	16.5
ES12		DCP/STY	36 : 64	20 : 80		160-170	19
ES20			50 : 50	40 : 60		180	5
ES24		DCP/DIB	36 : 64	40 : 60		180	4
ES25		DCP/DVB	36 : 64	40 : 60		180	4
AB 20/10-155/30	Toluol	DIB	20 : 80	10 : 90	—	155	30
AB 20/10-155/120			20 : 80	10 : 90	—	155	120
AB 20/10-180/30			20 : 80	10 : 90	—	180	30
AB 20/10-180/120			20 : 80	10 : 90	—	180	120
AB 20/50-180/30			20 : 80	50 : 50	—	180	30
AB 20/50-180/120			20 : 80	50 : 50	—	180	120
AB 20/50-195/120			20 : 80	50 : 50	—	195	120
AB 30/15-180	Toluol	DIB	30 : 70	15 : 85	—	180	0
AB 30/25-180			30 : 70	25 : 75	—	180	0
AB 30/50-180			30 : 70	50 : 50	—	180	0
AB 40/30-180			40 : 60	30 : 70	—	180	0
AB 50/10-155/30			50 : 50	10 : 90	—	155	30
AB 50/10-155/120			50 : 50	10 : 90	—	155	120
AB 50/10-180/30			50 : 50	10 : 90	—	180	30
AB 50/10-180/120			50 : 50	10 : 90	—	180	120

Bezeichnung	LSM	Vernetzer- monomer	LSM/Monomer [%]	Vernetzer/S <sub>8</sub> [%]	M1/M2 [%]	T <sub>Rkt</sub> [°C]	t <sub>Rkt</sub> [h]
AB 50/50- 155/30			50 : 50	50 : 50	—	155	30
AB 50/50- 155/120			50 : 50	50 : 50	—	155	120
AB 50/50- 180/30			50 : 50	50 : 50	—	180	30
AB 70/50- 180/120			70 : 30	50 : 50	—	180	120
RN026			30 : 70	15 : 85	—	160	20
RN032			30 : 70	25 : 75	—	160	5
RN033	CS <sub>2</sub>	DIB	40 : 60	20 : 80	—	160	5
RN027			40 : 60	30 : 70	—	160	20
RN19			30 : 70	15 : 85	—	160	24
RN07	Toluol	DVB	30 : 70	15 : 85	—	80- 180	48
RN05			30 : 70	30 : 70	—	60- 90	6
RN21	CS <sub>2</sub>	DVB	30 : 70	15 : 85	—	160	24
RN20			30 : 70	15 : 85	—	160	24
RN08	Toluol	STY	30 : 70	15 : 85	—	80- 180	
RN06			30 : 70	30 : 70	—	60- 85	
RN22	CS <sub>2</sub>	STY	30 : 70	15 : 85	—	160	24

Tabelle 32: Rezeptur und Einflussgrößen der Lösungspolymerisation in der Soxhlet-Reaktionsapparatur bei einer Maßstabsvergrößerung (Scale up) des pS-DIB. Prozentangaben sind in Massenanteilen angegeben.<sup>[100]</sup>

Bezeichnung	LSM	Vernetzer- monomer	LSM/Monomer [%]	Vernetzer/S <sub>8</sub> [%]	T <sub>Rkt</sub> [°C]	t <sub>Rkt</sub> [h]
AB ScaleUp1			20 : 80	50 : 50		
AB ScaleUp2			30 : 70	15 : 85		
AB ScaleUp3	Toluol	DIB	30 : 70	50 : 50		
AB ScaleUp4			40 : 60	30 : 70		
AB ScaleUp5			50 : 50	50 : 50		

Tabelle 33: Rezeptur und Einflussgrößen der Substanzpolymerisation in 15 mL-Druckreaktor mit Initiatoren BPK und EMIM Ac und Vergleichsproben ohne Initiator. Die Reaktionszeit betrug 30 min. Prozentangaben sind in Massenanteilen angegeben.

Bezeichnung	Vernetzermomomer	Vernetzeanteil			Schwefel		Initiator	Initiatoranteil			T <sub>Rkt</sub> [°C]
		[%]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]		[%]	[g]	[mmol]	
INI-01		12.5	1.25	9.60	8.75	34.1	—	—	—	—	160
INI-02		15	1.5	11.5	8.5	33.1	—	—	—	—	160
INI-03		15	1.5	11.5	8.5	33.1	BPK	0.01	0.1	0.73	160
INI-04		15	1.5	11.5	8.5	33.1	EMIM Ac	0.01	0.1	0.65	160
INI-05		12.5	1.25	9.60	8.75	34.1	—	—	—	—	200
INI-06		12.5	1.25	9.60	8.75	34.1	BPK	0.01	0.1	0.73	200
INI-07		15	1.5	11.5	8.5	33.1	—	—	—	—	200
INI-08		15	1.5	11.5	8.5	33.1	BPK	0.01	0.1	0.73	200
INI-09		15	1.5	11.5	8.5	33.1	EMIM Ac	0.01	0.1	0.65	200
INI-10		15	1.5	9.48	8.5	33.1	—	—	—	—	160
INI-11		15	1.5	9.48	8.5	33.1	BPK	0.01	0.1	0.73	160
INI-12		15	1.5	9.48	8.5	33.1	EMIM Ac	0.01	0.1	0.65	160
INI-13	DIB	17.5	1.75	11.1	8.25	32.2	—	—	—	—	160
INI-14		15	1.5	9.48	8.5	33.1	—	—	—	—	200
INI-15		15	1.5	9.48	8.5	33.1	BPK	0.01	0.1	0.73	200
INI-16		15	1.5	9.48	8.5	33.1	EMIM Ac	0.01	0.1	0.65	200
INI-17	DVB:DCP 15:5	20	2.0	15.3	8	31.2	—	—	—	—	200
INI-18	DIB: DCP 15:5	20	2.0	13.3	8	31.2	—	—	—	—	200
INI-19	DVB:STY 2:15	17.3	1.7	15.9	8.5	33.1	—	—	—	—	200
INI-20	DVB:STY 2:15	17.3	1.7	15.9	8.5	33.1	BPK	0.01	0.1	0.73	200
INI-21	DVB:STY 5:10	15	1.5	13.4	8.5	33.1	—	—	—	—	200
INI-22	DVB:STY 5:10	15	1.5	13.4	8.5	33.1	BPK	0.01	0.1	0.73	200
INI-23	DVB:STY 10:5	15	1.5	12.5	8.5	33.1	—	—	—	—	200
INI-24	DVB:STY 10:5	15	1.5	12.5	8.5	33.1	BPK	0.01	0.1	0.73	200
INI-25	DVB:STY 13:2	15	1.5	11.9	8.5	33.1	—	—	—	—	200
INI-26	DVB:STY 13:2	15	1.5	11.9	8.5	33.1	BPK	0.01	0.1	0.73	200



Tabelle 34: Rezeptur der Versuchsreihe der Vulkanisation von Polybutadien mit Additiven.

Bezeichnung	Polybutadien	Schwefel [g]	ZnO [g]	E570 [g]	TMTD [g]	BHT [g]
Weichgummi #1	6.56	0.25	0.55	0.54	0.20	0.44
Weichgummi #2	5.96	0.26	0.44	0.16	0.41	0.79
Weichgummi #3	6.92	0.25	0.57	0.03	0.08	0.20
Hartgummi #1	4.40	2.40	0.54	0.06	0.20	0.40
Hartgummi #2	3.81	2.40	0.44	0.15	0.40	0.81
Hartgummi #3	4.79	2.40	0.57	0.04	0.09	0.17
Weichgummi #4	6.56	0.24	0.72	0.08	0.40	0.00
Weichgummi #5	6.56	0.24	0.61	0.20	0.40	0.00
Weichgummi #6	6.56	0.25	1.01	0.00	0.40	0.00

Tabelle 35: Einwaage der Comonomere Schwefel und DIB, sowie der Additive ZnO, E570, TMTD und BHT für den Versuchsplan zur Synthese von pS-DIB mit Additiven.

Run	Schwefel [g]	DIB [g]	ZnO[g]	E570 [g]	TMTD[g]	BHT [g]
1	8.50	1.51	0.39	0.04	0.50	1.04
2	6.00	4.00	0.57	0.09	0.25	1.01
3	8.50	1.50	0.90	0.12	0.17	1.01
4	7.25	2.75	0.54	0.06	0.32	0.61
5	8.50	1.50	0.18	0.03	0.25	0.59
6	7.79	2.21	0.18	0.04	0.49	2.00
7	6.00	4.00	0.55	0.05	0.25	1.00
8	8.51	1.52	0.53	0.06	0.11	0.22
9	6.02	4.00	0.18	0.02	0.15	0.36
10	7.25	2.75	0.54	0.08	0.10	0.66
11	8.51	1.50	0.90	0.12	0.52	0.42
12	8.52	1.50	0.18	0.02	0.29	0.62
13	7.26	2.56	0.54	0.06	0.34	0.59
14	7.26	2.75	0.18	0.02	0.11	1.02
15	7.28	2.73	0.90	0.10	0.26	0.25
16	6.00	4.03	0.70	0.08	0.50	0.26
17	7.25	2.75	0.56	0.06	0.33	0.60
18	7.29	2.73	0.93	0.10	0.26	0.21
19	6.00	4.00	0.93	0.10	0.10	0.59
20	6.69	3.34	0.89	0.12	0.50	1.00
21	6.00	4.00	0.17	0.02	0.49	0.82
22	7.25	2.75	0.54	0.06	0.33	0.62
23	6.01	4.00	0.54	0.06	0.25	0.99
24	6.00	4.03	0.20	0.03	0.16	0.21

Tabelle 36: Zusammensetzung nach Einwaage des Versuchsplans zur Synthese von pS-DIB mit Additiven. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil des Vernetzermomomers. Phr bezieht sich auf das eingesetzte Gesamtcomonomer.

<b>Run</b>	<b>Schwefel [%]</b>	<b>Aktivator ZnO/E570 [phr]</b>	<b>Beschleuniger TMTD[phr]</b>	<b>Alterungsschutz- mittel BHT [phr]</b>
1	84.92	4.30	5.00	10.39
2	60.00	6.60	2.50	10.10
3	85.00	10.20	1.70	10.10
4	72.50	6.00	3.20	6.10
5	85.00	2.10	2.50	5.90
6	77.90	2.20	4.90	20.00
7	60.00	6.00	2.50	10.00
8	84.85	5.88	1.10	2.19
9	60.08	2.00	1.50	3.59
10	72.50	6.20	1.00	6.60
11	85.01	10.19	5.19	4.20
12	85.03	2.00	2.89	6.19
13	73.93	6.11	3.46	6.01
14	72.53	2.00	1.10	10.19
15	72.73	9.99	2.60	2.50
16	59.82	7.78	4.99	2.59
17	72.50	6.20	3.30	6.00
18	72.75	10.28	2.59	2.10
19	60.00	10.30	1.00	5.90
20	66.70	10.07	4.99	9.97
21	60.00	1.90	4.90	8.20
22	72.50	6.00	3.30	6.20
23	60.04	5.99	2.50	9.89
24	59.82	2.29	1.60	2.09

Tabelle 37: Modell zur  $T_z$  [°C] bei der Copolymerisation mit Vulkanisationsadditiven. Reduziertes quadratisches Modell. Auswertung durch DesignExpert.

<b>Tatsächliche Faktoren</b>	<b>Codierte Faktoren</b>	<b>Modelqualität</b>	
$T_z$ [°C] =	$T_z$ [°C] =	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
+123.72036	+208.22		
+2.98598 · A	+5.41 · A	< 0.0001	1.10
-2.68100 · B	-3.00 · B	0.0112	1.94
-5.37029 · D	-8.22 · D	< 0.0001	3.72
+0.123499 · AC	+3.09 · AC	0.0148	1.34
-0.810407 · BC	-6.48 · BC	0.0007	2.33
+0.386166 · BD	+6.18 · BD	0.0016	5.64
-0.928184 · CD	-7.43 · CD	0.0005	5.57
+0.170384 · B <sup>2</sup>	+2.73 · B <sup>2</sup>	0.0399	1.18
+0.826105 · C <sup>2</sup>	+3.30 · C <sup>2</sup>	0.0438	1.44
+0.315154 · D <sup>2</sup>	+5.04 · D <sup>2</sup>	< 0.0001	12.02
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9358$	$R^2_{\text{koriert}} = 0.8658$	
Faktoren (Modellgrenzen)	A = S <sub>8</sub>	15–40 %	
	B = ZnO/E570	2–10 phr	
	C = TMTD	1–5 phr	
	D = BHT	2–10 phr	

Tabelle 38: Modell zur  $T_g$  [°C] bei der Copolymerisation mit Vulkanisationsadditiven. Reduziertes Zwei-Faktor-Interaktionsmodell (2FI). Auswertung durch DesignExpert.

<b>Tatsächliche Faktoren</b>	<b>Codierte Faktoren</b>	<b>Modelqualität</b>	
$T_g$ [°C] =	$T_g$ [°C] =	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
+100.67433	-1.84		
-1.40132 · A	-9.82 · A	< 0.0001	1.01
-0.443854 · D	-1.78 · D	0.0267	1.19
+0.205319 · AC	5.13 · AC	0.0003	1.02
Anpassungsgüte	$R^2 = 0.9008$	$R^2_{\text{koriert}} = 0.8733$	
Faktoren (Modellgrenzen)	A = S <sub>8</sub>	15–40 %	
	C = TMTD	1–5 phr	
	D = BHT	2–10 phr	

Tabelle 39: Modell zur Härte anhand von SHORE A bei der Copolymerisation mit Vulkanisationsadditiven. Reduziertes 2FI-Modell. Auswertung durch DesignExpert.

Tatsächliche Faktoren		Codierte Faktoren		Modelqualität	
SHORE A =		SHORE A =		<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
+0.026126		0.1227			
+0.000947	· A	-0.0176	· A	< 0.0001	1.01
+0.067880	· C	0.0218	· D	< 0.0001	1.13
-0.000786	· AC	-0.0196	· AC	< 0.0001	1.02
Anpassungsgüte		R <sup>2</sup> = 0.9150		R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0.8914	
Faktoren (Modellgrenzen)		A = S <sub>8</sub>		15–40 %	
		C = TMTD		1–5 phr	

Tabelle 40: Modell zum S<sub>8</sub>-Rückstand anhand der S<sub>8</sub>-Schmelzenthalpie ( $\Delta H$ ) [mJ] bei der Copolymerisation mit Vulkanisationsadditiven. Reduziertes quadratisches Modell. Auswertung durch DesignExpert.

Tatsächliche Faktoren		Codierte Faktoren		Modelqualität	
$\Delta H$ [mJ] =		$\Delta H$ [mJ] =		<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
+774.87977		-225.02			
-16.24502	· A	-203.06	· A	< 0.0001	1.03
-33.97311	· C	-67.95	· C	0.0325	1.01
-5.73950	· B <sup>2</sup>	-91.83	· B <sup>2</sup>	0.0386	1.02
Anpassungsgüte		R <sup>2</sup> = 0.8070		R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0.7664	
Faktoren (Modellgrenzen)		A = S <sub>8</sub>		15–40 %	
		B = ZnO/E570		2–10 phr	
		C = TMTD		1–5 phr	

## 10.7 Graphiken und Diagramme

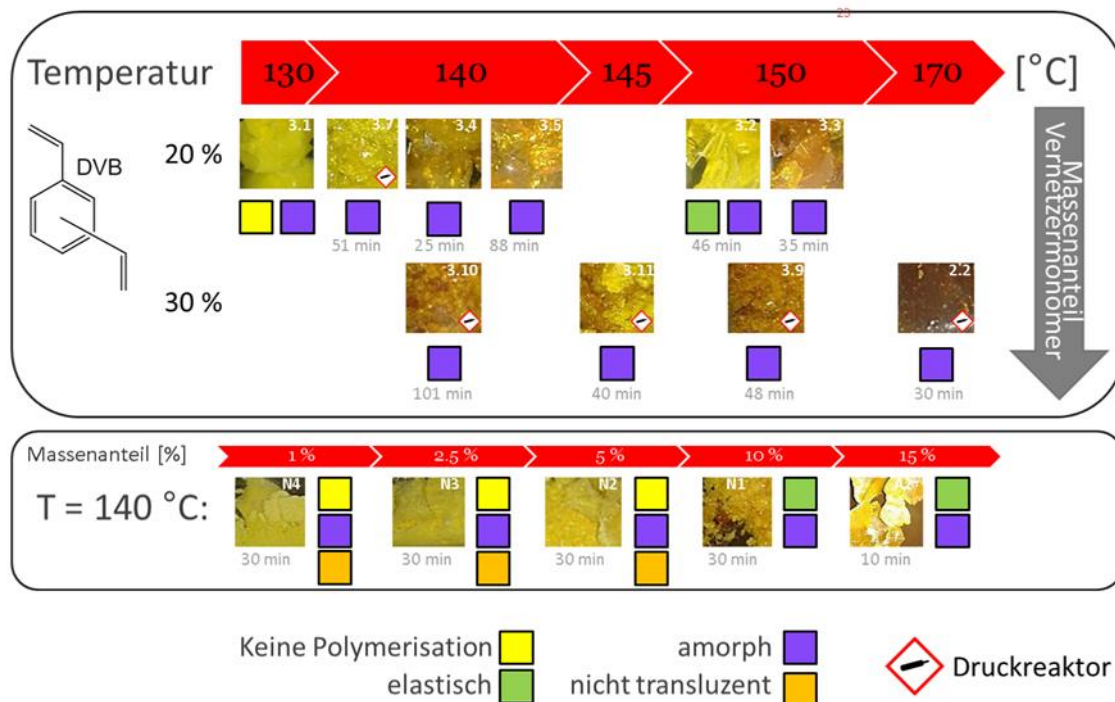


Abbildung 130: Übersicht des visuellen Erscheinungsbildes der Poly(S-r-DVB)-Copolymere in Abhängigkeit variierender Temperatur und Vernetzermomenteil.

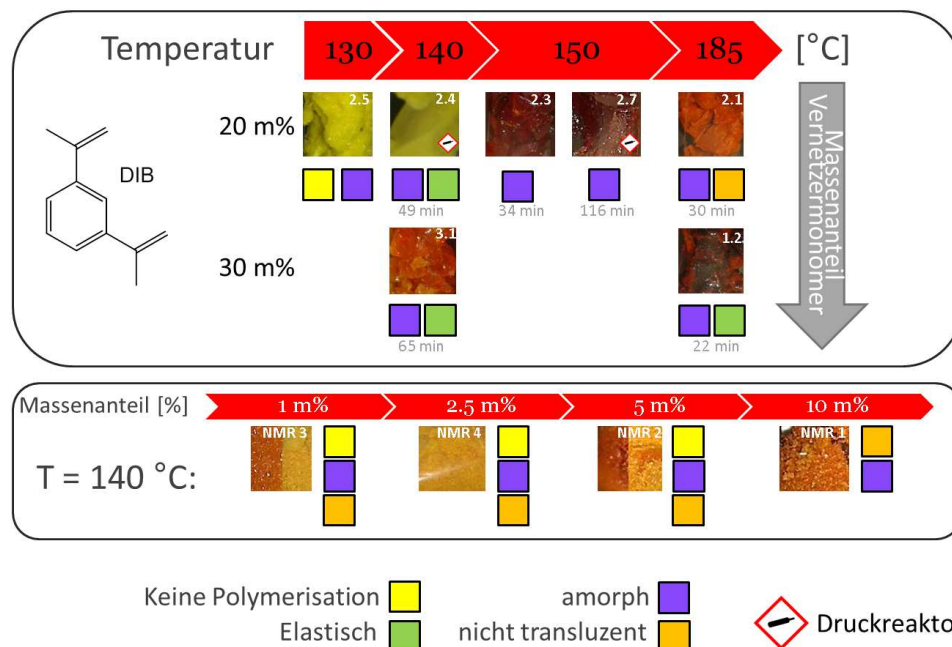


Abbildung 131: Übersicht des visuellen Erscheinungsbildes der Poly(S-r-DIB)-Copolymere in Abhängigkeit variierender Temperatur und Vernetzermomenteil.

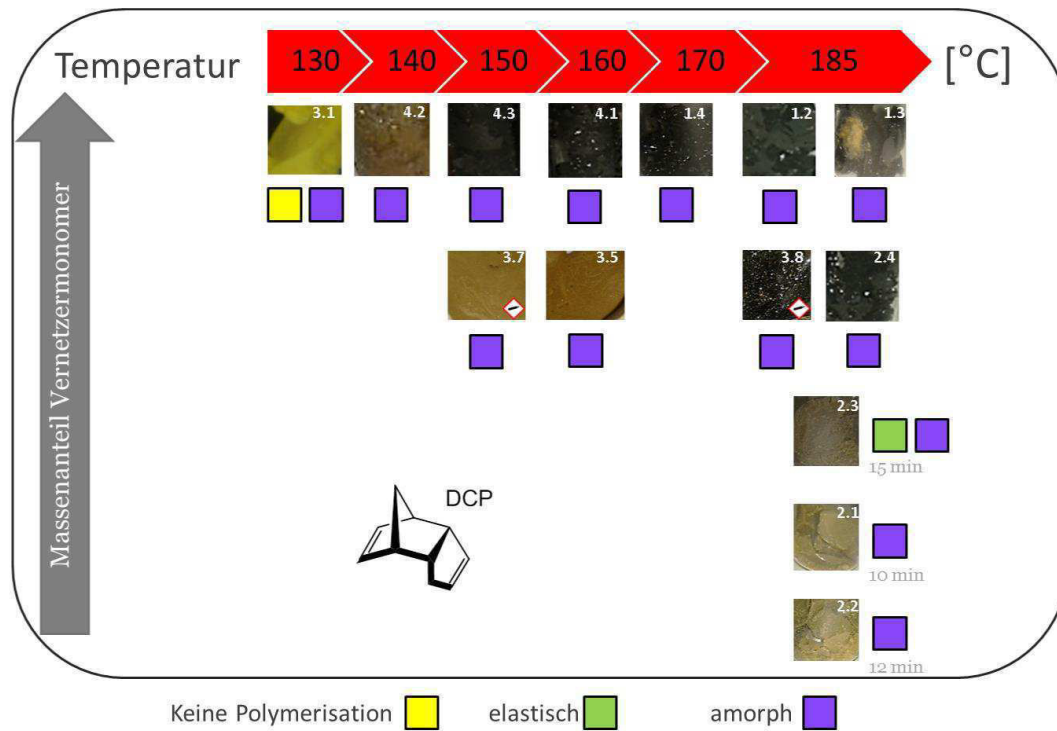





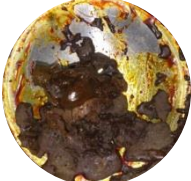








































Abbildung 132: Übersicht des visuellen Erscheinungsbildes der Poly(S-r-DCP)-Copolymere in Abhängigkeit variierender Temperatur und Vernetzermomenteil.

160 °C, 3 h, 30 % dest./ Roh- monomer	160 °C, 68 h, 30 % dest./ Roh- monomer	160 °C, 17 h, 50 % 30 % DCP/ OAPS (20:10)	160 °C, 17 h, 50 % 30 % DIB/ OAPS (20:10)	160 °C, 17 h, 50 % 30 % DVB/ OAPS (20:10)

Abbildung 133: Übersicht des visuellen Erscheinungsbildes der pS-OAPS und dessen Terpolymere in Abhängigkeit variierender Reaktionstemperatur und -zeit sowie Vernetzermomente und -anteil. Substanzpolymerisation in 10 mL-Druckreaktor.

Vernetzer- monomer	30 % / 30 %	30 % / 30 %	30 % / 50 %	30 % / 50 %	Lösungs- mittel
OAPS					Toluol
	160 °C, 3 h, dest. OAPS	160 °C, 3 h, roh OAPS	160 °C, 68 h, dest. OAPS	160 °C, 68 h, roh OAPS	
	20 % / 20 %	30 % / 20 %	20 % / 50 %		
			160 °C, 22 h		
DVB	30 % / 30 %	30 % / 30 %	30 % / 30 %	30 % / 30 %	Toluol
					
	180 °C, 3 h	180 °C, 17 h	200 °C, 3 h	200 °C, 15.5 h	
	15 % / 40 %	15 % / 40 %	15 % / 40 %	15 % / 40 %	
					
	180 °C, 3 h	180 °C, 17 h	200 °C, 3 h	200 °C, 15.5 h	
	25 % / 40 %	25 % / 40 %	25 % / 40 %	25 % / 40 %	
					
	180 °C, 3 h	180 °C, 17 h	200 °C, 3 h	200 °C, 15.5 h	
	20 % / 20 %	30 % / 20 %	30 % / 20 %	20 % / 50 %	
				CS <sub>2</sub>	
160 °C, 19 h	160 °C, 22 h	160 °C, 3 h	160 °C, 16 h		



	20 % / 20 %	30 % / 20 %	20 % / 50 %		
				<i>p</i> -Xylol	
	160 °C, 19 h	160 °C, 22 h	160 °C, 16 h		
	15 % / 30 %	25 % / 50 %	50 % / 70 %		
				1,2-Dichlor-benzol	
	180 °C, 3 h	180 °C, 3 h	180 °C, 3 h		
DIB	15 % / 30 %	25 % / 30 %	50 % / 30 %		
				Toluol	
	180 °C, 3 h	180 °C, 3 h	180 °C, 3 h		
	15 % / 30 %	20 % / 30 %	25 % / 30 %	30 % / 20 %	
					CS <sub>2</sub>
	160 °C, 3 h	160 °C, 3 h	160 °C, 3 h	160 °C, 3 h	
	15 % / 30 %	15 % / 40 %	15 % / 40 %	15 % / 40 %	
					
	180 °C, 20 h	140 °C, 68 h	160 °C, 18.5 h	180 °C, 24 h	
DCP	25 % / 40 %	30 % / 30 %	30 % / 30 %	30 % / 30 %	
					Toluol
	180 °C, 3 h	140 °C, 68 h	160 °C, 18.5 h	180 °C, 3 h	














		30 % / 50 %	30 % / 50 %	30 % / 50 %	
DCP					Toluol
		140 °C, 68 h	160 °C, 18.5 h	180 °C, 20 h	
Lösungs- mittel Ver- netzer	<i>p</i> -Xylol	CS <sub>2</sub>	Toluol		
				30 % LSM 15 % STY 160 °C, 18 h	
STY				20 % LSM 20 % STY 160 °C, 3.5 h	

Abbildung 134: Äußeres Erscheinungsbild der im Druckreaktor mittels Lösungspolymerisation synthetisierten Schwefelcoopolymere. Prozentuale Angaben betreffen den Massenanteil. Grau hinterlegtes Produkt: Weiche Konsistenz. Angabe der Reaktionsparameter LM, LM-Anteil, Vernetzer, Vernetzeranteil, Reaktionstemperatur und -zeit.

Lösungs- mittel Ver- netzer	Toluol	CS <sub>2</sub>	Monomer- anteile
	DVB		
	80–180 °C, 48 h, Unterdruck (59 mbar)	160 °C, 24 h	160 °C, 24 h
STY			30 % LSM 15 % STY
	80–180 °C, 48 h, Unterdruck (59 mbar)	160 °C, 24 h	160 °C, 24 h

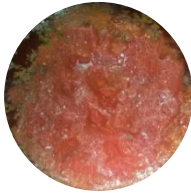


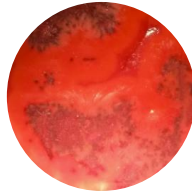


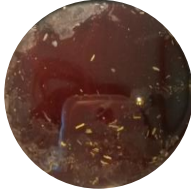


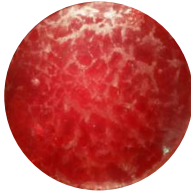

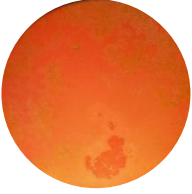
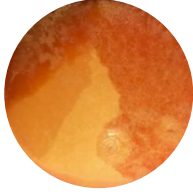
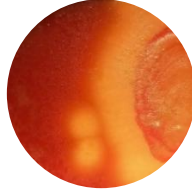

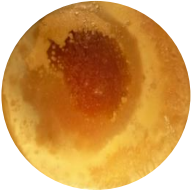



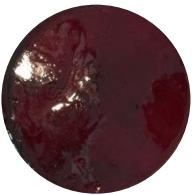


Vernetzer- monomer	Reaktionsparameter				Lösungs- mittel
	10 % / (6)	10 % / 20 % (7)	10 % / 20 % (10)	10 % / 20 % (12)	
					
	155 °C, 30 min	155 °C, 2 h	180 °C, 30 min	180 °C, 2 h	
	50 % / 20 % (16)	50 % / 20 % (17)	50 % / 20 % (19)		
					
	180 °C, 30 min	180 °C, 2 h	195 °C, 2 h		
	25 % / 30 % (11)	50 % / 30 % (14)	30 % / 40 % (13)		
					
	180 °C	180 °C	180 °C		
DIB	10 % / 50 % (2)	10 % / 50 % (5)	10 % / 50 % (3)	10 % / 50 % (4)	
					
	155 °C, 30 min	155 °C, 2 h	180 °C, 30 min	180 °C, 2 h	
	50 % / 50 % (8)	50 % / 50 % (1)	50 % / 50 % (9)	50 % / 70 % (15)	
					
	155 °C, 30 min	155 °C, 2 h	180 °C, 30 min	180 °C, 2 h	
	15 % / 30 %	20 % / 40 %	25 % / 30 %	30 % / 40 %	
					
	160 °C, 20 h	160 °C, 5 h	160 °C, 5 h	160 °C, 20 h	
					Toluol
					CS <sub>2</sub>

Abbildung 135: Äußeres Erscheinungsbild der über die Soxhlet-Reaktionsapparatur (Lösungspolymerisation) synthetisierten Schwefelcoopolymere. Prozentuale Angaben betreffen den Massenanteil. Angabe der Reaktionsparameter: Lösungsmittel / Vernetzer.



Abbildung 136: Abbildung eines Wassertropfens auf der Oberfläche eines Schwefelcopolymeren für die Bestimmung des Kontaktwinkels. (a: 15 % DVB, b: 25 % DVB, c: 20 % DVB-STY (15:5), d: 30 % DIB, e: Elementarer Schwefel).

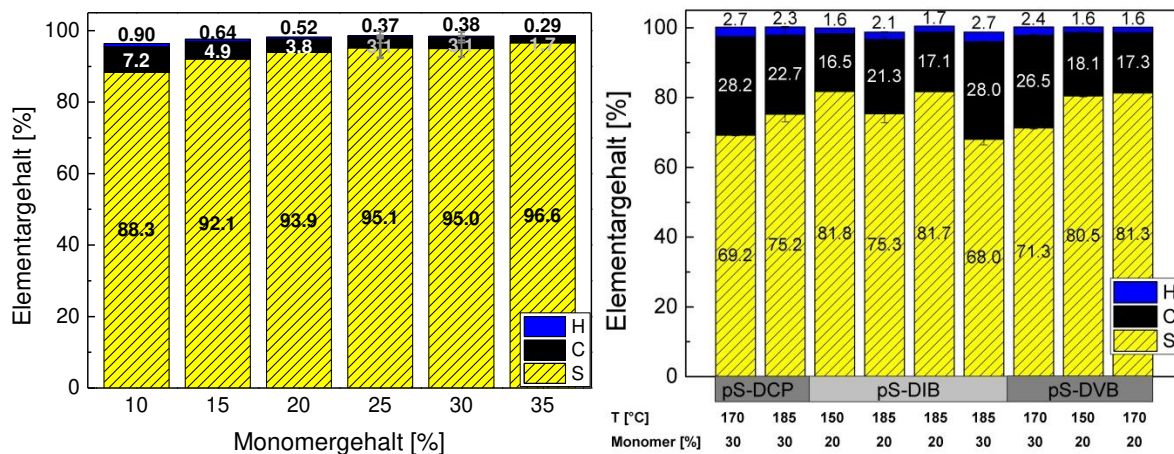


Abbildung 137: Elementarzusammensetzung der synthetisierten Schwefelcopolymeren (links: pS-BDD, rechts: pS-DCP, -DIB und -DVB.. Prozentangaben beziehen sich auf den Massenanteil.

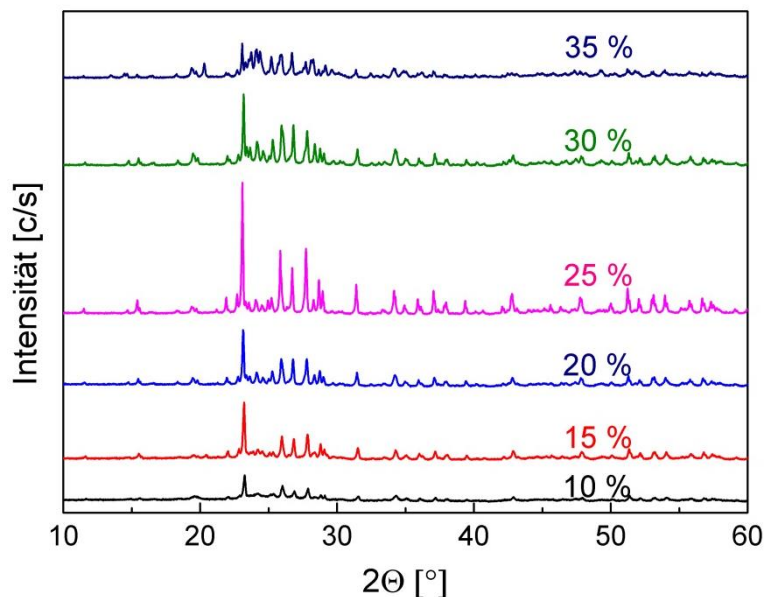


Abbildung 138: Diffraktogramm von pS-BDD mit unterschiedlichen Vernetzermonomeranteilen.



Tabelle 41: Homogenisierung zweier Phasen durch Variation der Rührstäbe und deren Rührgeschwindigkeiten [ $\text{U}\cdot\text{min}^{-1}$ ] in einem Becherglas mit 350 g Reaktionsmasse. Vernetzeranteil von 15 % DVB bei einer Temperatur von 120–130 °C.

$\nu$ Form	200	250	300	350	400
Zylinder 60×7 mm					
Hantel 37×20 mm					
Komet 30×12 mm					
Dreikant 55×13 mm					

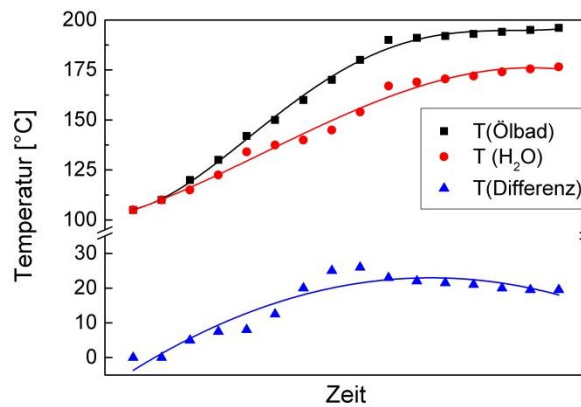


Abbildung 139: Thermischer Verlauf der Außen- (Ölbad) und Innentemperatur beim Erhitzen von Wasser im 600 mL-Druckreaktor.

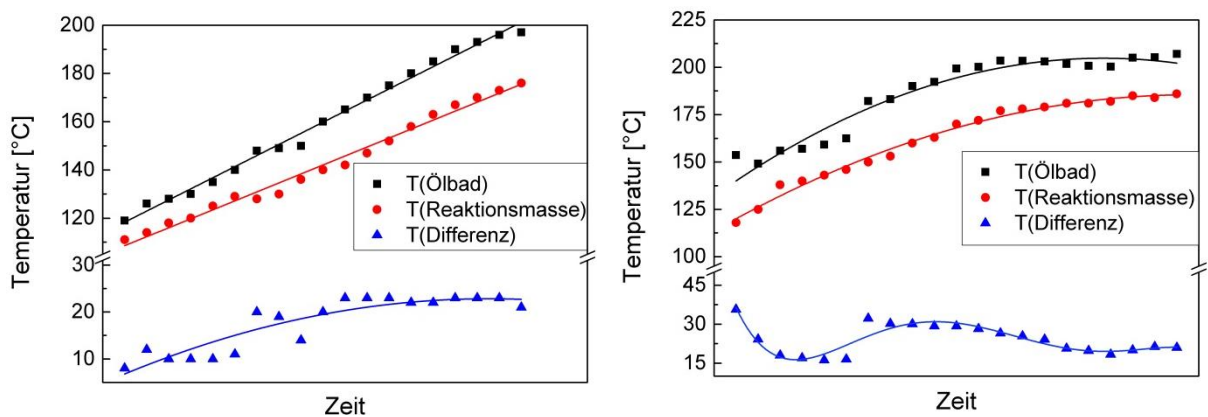


Abbildung 140: Thermischer Verlauf der Außen- (Ölbad) und Innentemperatur (Reaktionsmasse) beim Erhitzen von pS-DVB mit 15 % DVB im Becherglas (links) und 600 mL-Druckreaktor (rechts).

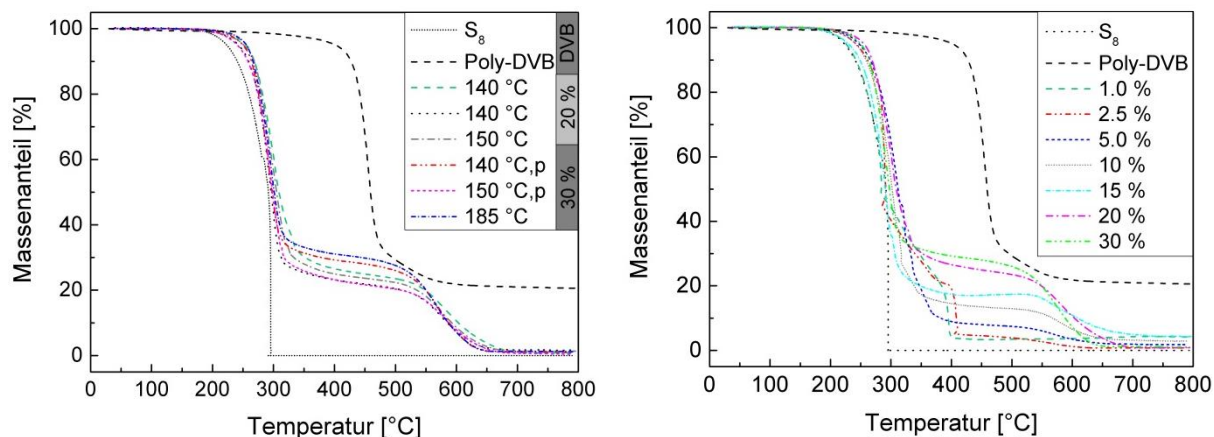


Abbildung 141: TGA-Thermogramm von pS-DVB mit Variation der Reaktionstemperatur (links) und Variation des Vernetzermomenteils bei 140 °C (rechts). Synthese mittels Substanzpolymerisation. p: Synthese im Druckbehälter, ansonsten Glas-Vial.

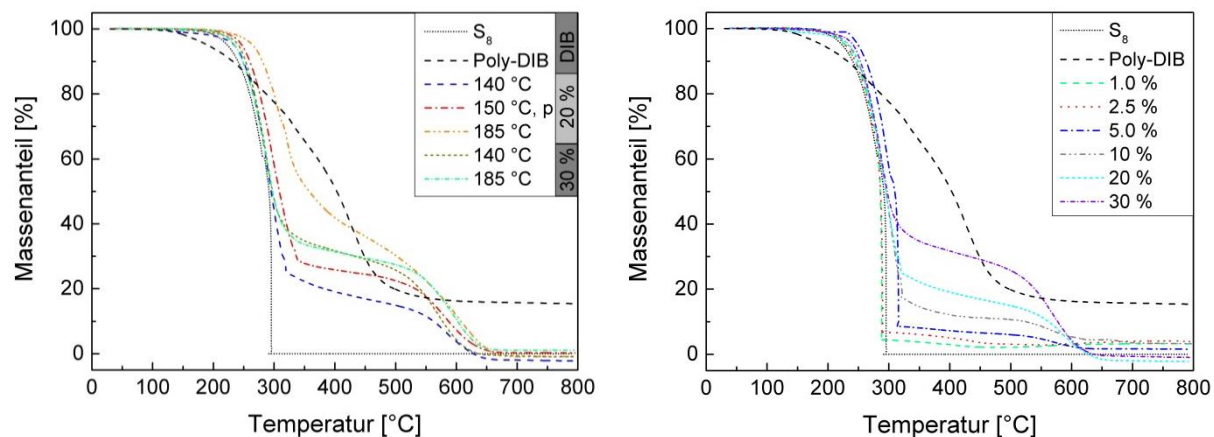


Abbildung 142: TGA-Thermogramm von pS-DIB mit Variation der Reaktionstemperatur (links) und Variation des Vernetzermomenteils bei 140 °C (rechts). Synthese mittels Substanzpolymerisation. p: Synthese im Druckbehälter, ansonsten Glas-Vial.

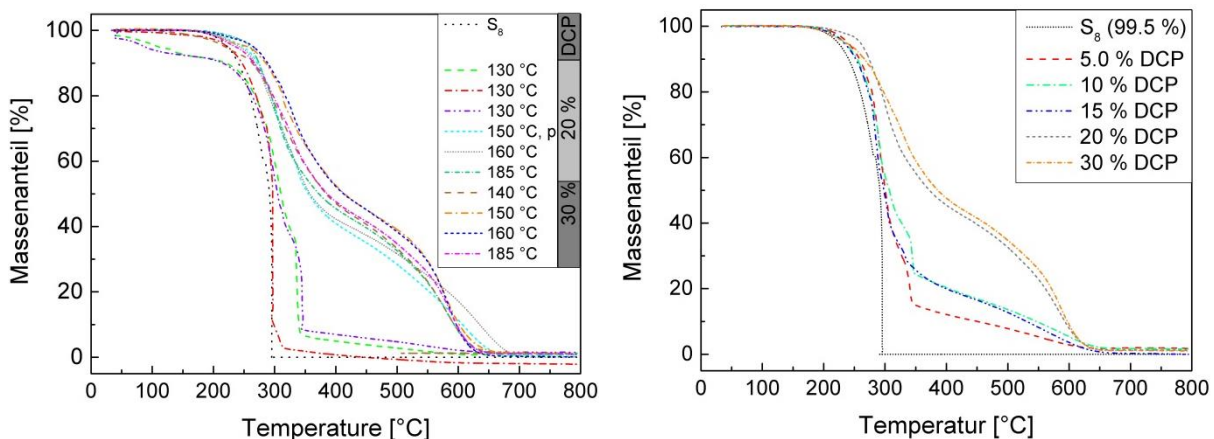


Abbildung 143: TGA-Thermogramm von pS-DCP mit Variation der Reaktionstemperatur (links) und Variation des Vernetzermomenteils bei 185 °C (rechts). Synthese mittels Substanzpolymerisation. p: Synthese im Druckbehälter, ansonsten Glas-Vial.

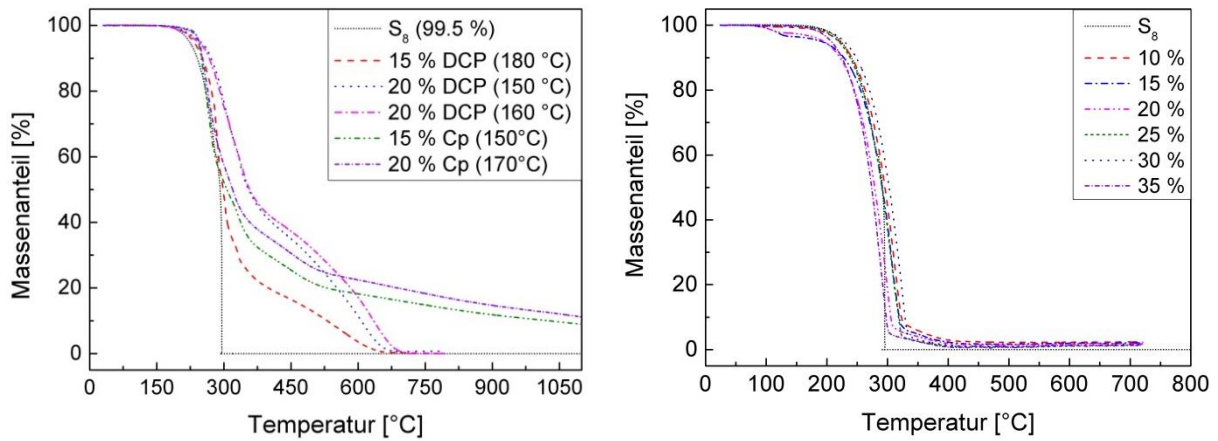


Abbildung 144: TGA-Thermogramm von pS-Cp und pS-DCP (links:  $T_{tR} = 150\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Vernetzermomenteil = 15–20 %) und von pS-BDD (rechts:  $T_{tR} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Variation des Vernetzerteils).

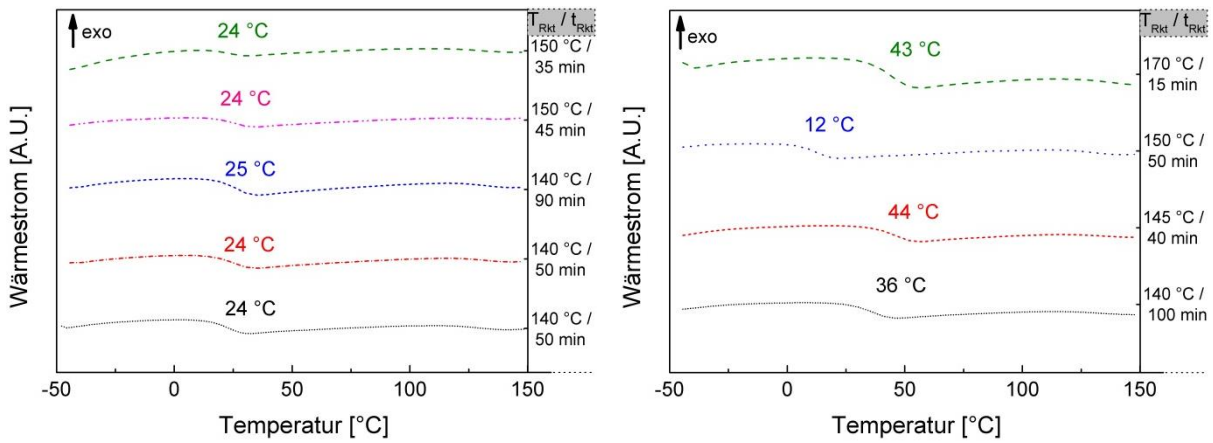


Abbildung 145: DSC-Thermogramm von pS-DVB mit Vernetzermomenteilen von 20 % (links) und 30 % (rechts). Synthese mittels Substanzpolymerisation.

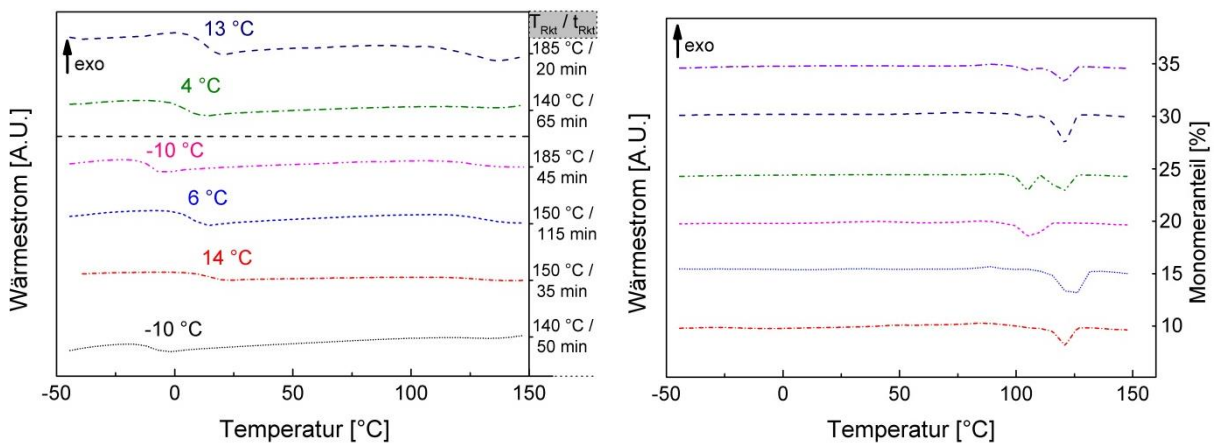


Abbildung 146: DSC-Thermogramm von pS-DIB (links) mit Vernetzermomenteilen von 20 % (30 %/oberhalb der Linie). pS-BDD mit variierendem BDD-Anteil (rechts). Synthese mittels Substanzpolymerisation.



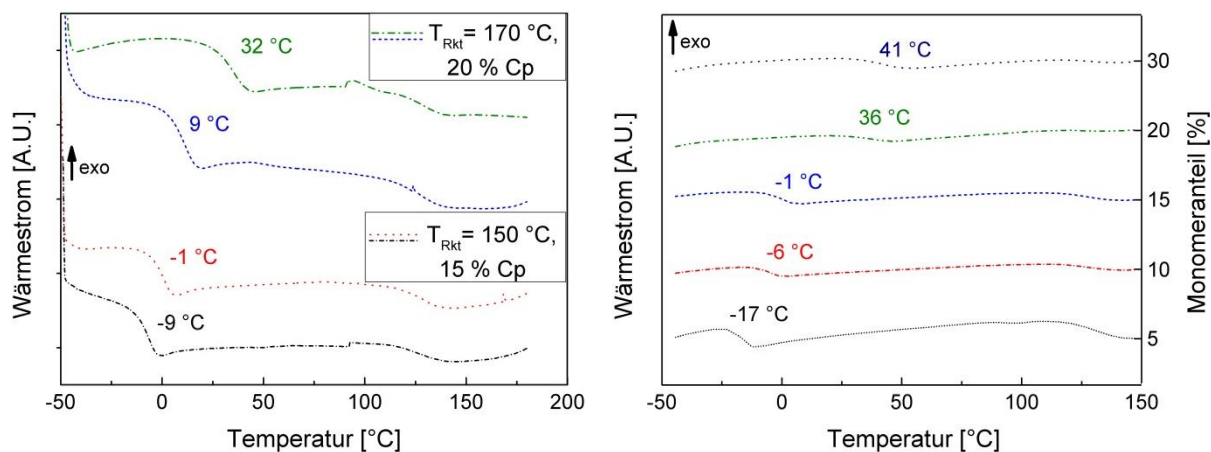


Abbildung 147: DSC-Thermogramm von pS-Cp (links) mit Vernetzermolekulanteilen von 15 und 20 % bei  $T_{Rkt}$  von 150 und 170 °C. pS-DCP mit variierendem DCP-Anteil (rechts). Synthese mittels Substanzpolymerisation.

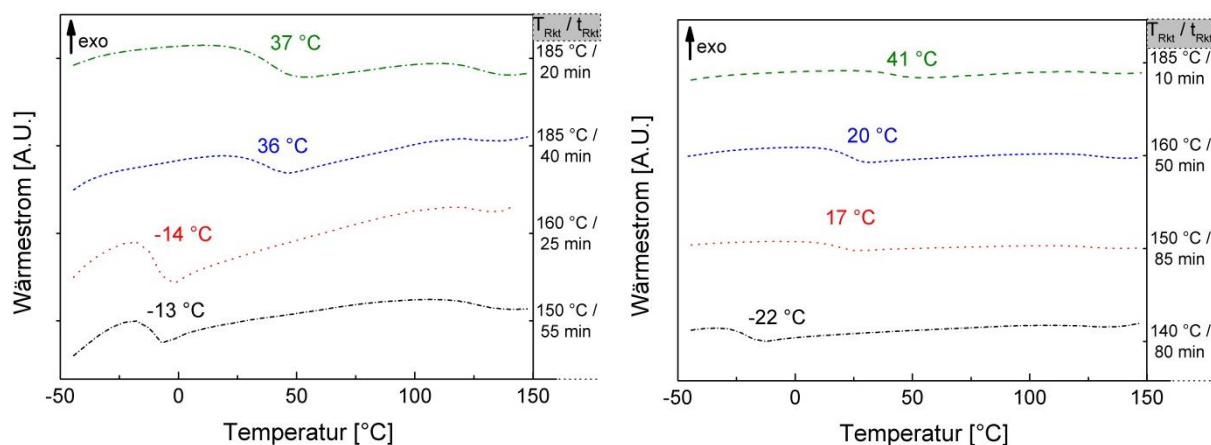


Abbildung 148: DSC-Thermogramm von pS-DCP mit Vernetzermolekulanteilen von 20 % (links) und 30 % (rechts).

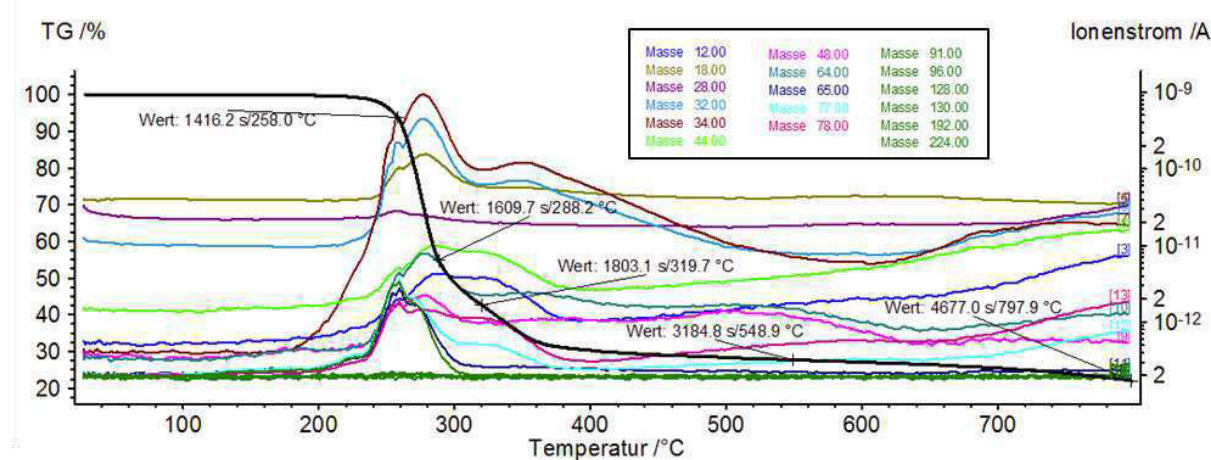


Abbildung 149: TGA-MS Diagramm von pS-DVB<sub>20</sub> mit Angabe der Molekülmassen der Zerfallsprodukte. Heizrate: 10 K·min<sup>-1</sup>, Spülgas: Argon, 20 mL·min<sup>-1</sup>.

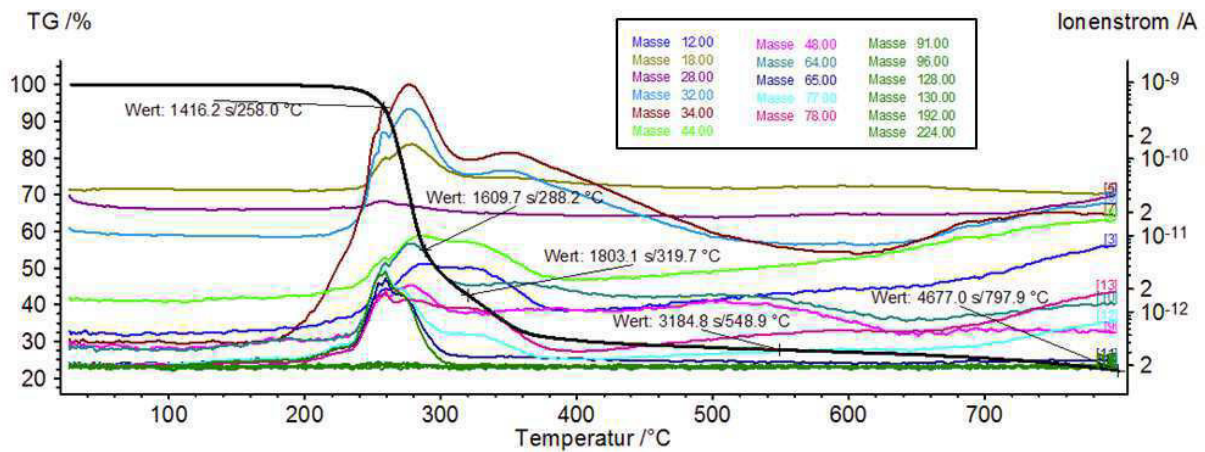


Abbildung 150: TGA-MS Diagramm von pS-DIB<sub>20</sub> mit Angabe der Molekülmassen der Zeretzungsprodukte. Heizrate: 10 K·min<sup>-1</sup>, Spülgas: Argon, 20 mL·min<sup>-1</sup>.

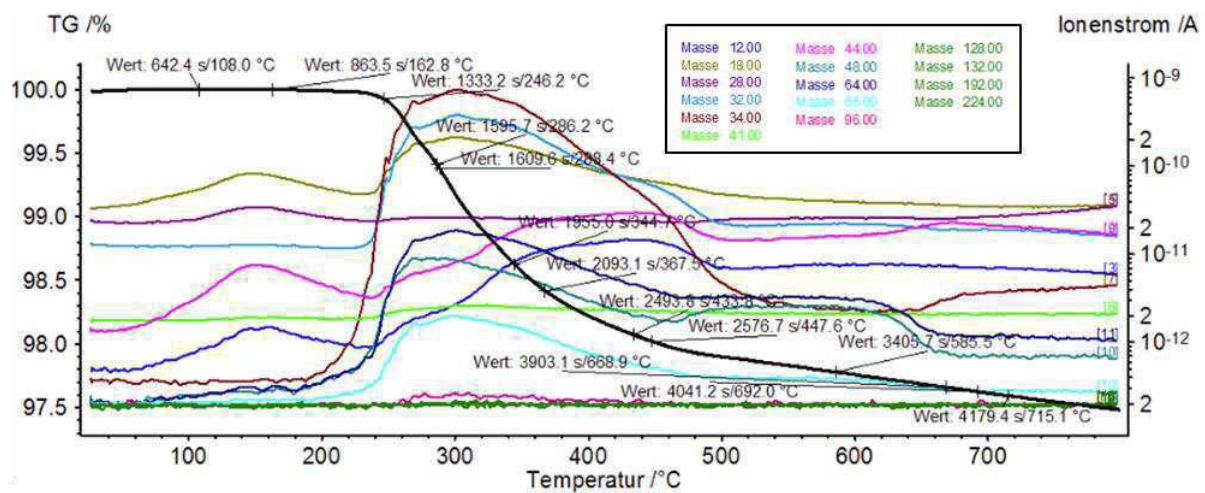


Abbildung 151: TGA-MS Diagramm von pS-DCP<sub>30</sub> mit Angabe der Molekülmassen der Zeretzungsprodukte. Heizrate: 10 K·min<sup>-1</sup>, Spülgas: Argon, 20 mL·min<sup>-1</sup>.

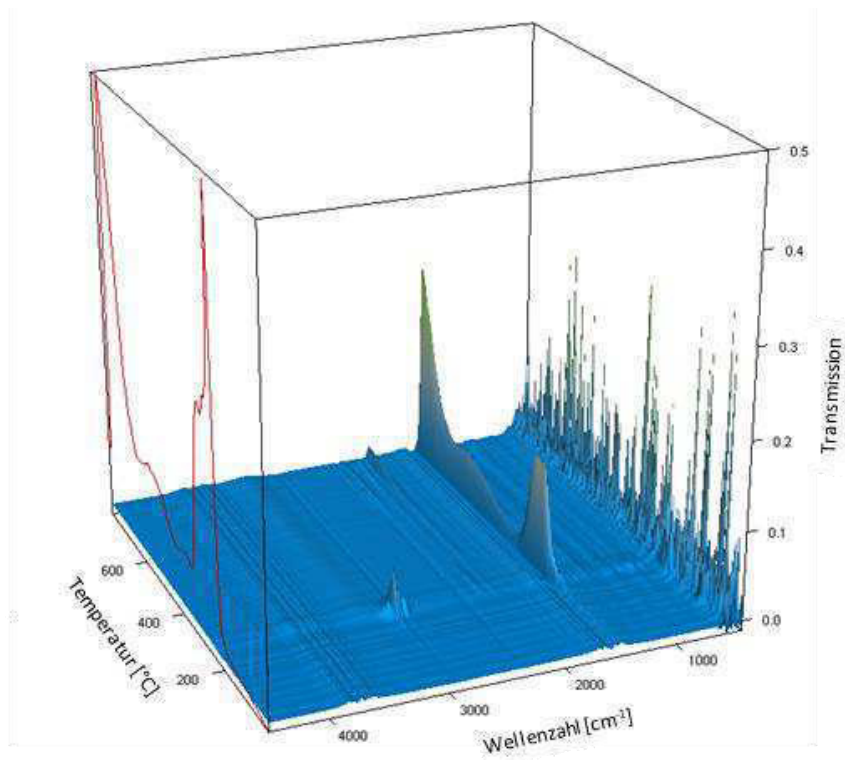


Abbildung 152: 3D-IR-Spektrendiagramm der thermisch-abhängigen Zersetzungsprodukte von pS-DVB<sub>20</sub>. Heizrate: 10 K·min<sup>-1</sup>, Spülgas: Argon, 20 mL·min<sup>-1</sup>.

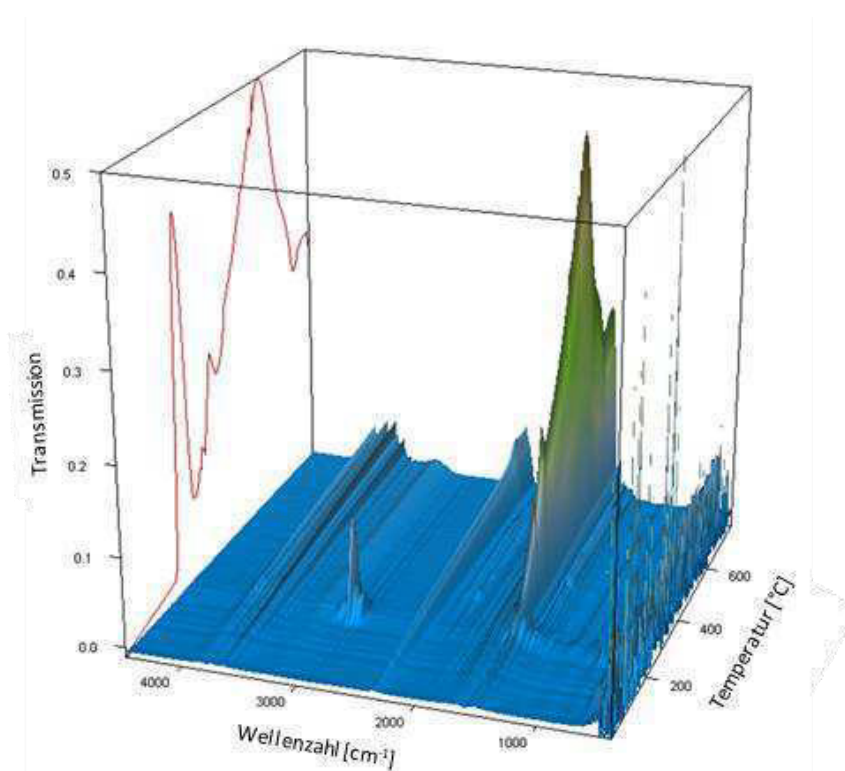


Abbildung 153: 3D-IR-Spektrendiagramm der thermisch-abhängigen Zersetzungsprodukte von pS-DIB<sub>20</sub>. Heizrate: 10 K·min<sup>-1</sup>, Spülgas: Argon, 20 mL·min<sup>-1</sup>.

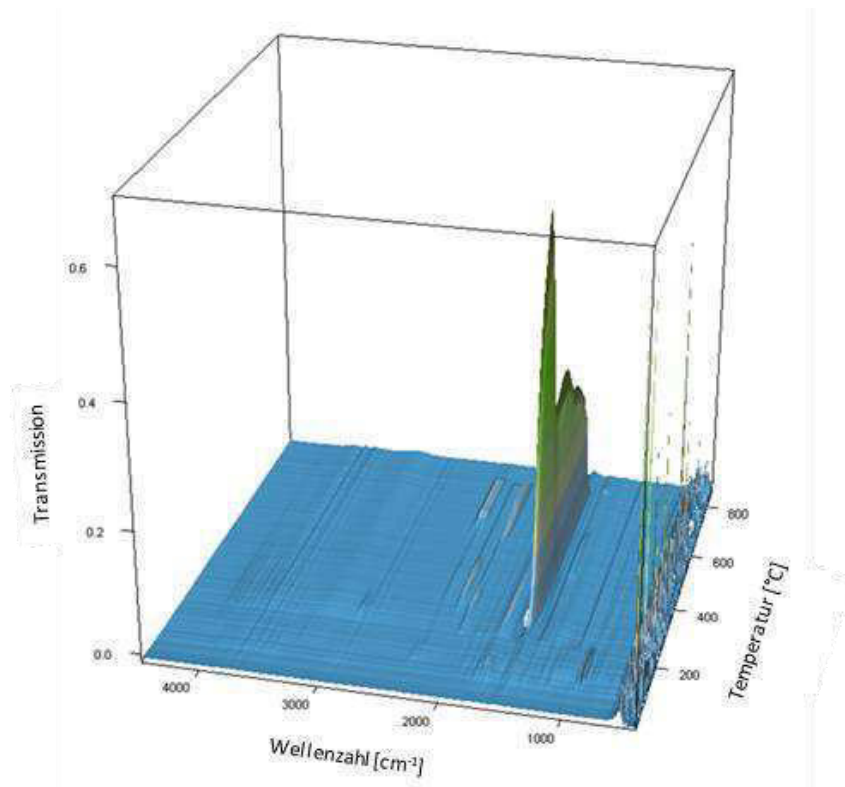


Abbildung 154: 3D-IR-Spektrendiagramm der thermisch-abhängigen Zersetzungsprodukte von pS-DCP<sub>30</sub>. Heizrate: 10 K·min<sup>-1</sup>, Spülgas: Argon, 20 mL·min<sup>-1</sup>.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 16.07.2018