

Dispersionskennfelder zur Überprüfung der Prozeßstabilität *H. Geisler, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.*

Abstract

The influence of mixing parameters on filler dispersion is discussed. It is shown that physical properties of compounds and vulcanizates are depending on filler dispersion reached during the mixing process. On the base of mixing parameter variation a dispersion surface is measured. Stable and non stable processing regions are discussed. Stable areas are characterised by only small variations of dispersion in dependence of the process conditions. The choice of non stable processing points yields in significant changes in compound and vulcanizate properties due to the pronounced influence of small processing parameter variation on the filler dispersion level. Process parameters generating minima or maxima for the dispersion surface are critical processes and need further investigation. By the means of dispersion surfaces it is possible to investigate and to judge the efficiency and stability of a mixing process.

Einleitung und Problemstellung

Der für die Praxis wichtige Verarbeitungsprozeß der Mischungsherstellung soll zu einer homogenen und qualitativ hochwertigen Mischung aus Feststoffen (Ruße, Kieselsäuren etc.) und der viskoelastischen Komponente Kautschuk führen. Dabei ist neben einer rein distributiven Verteilung der Feststoffe im Volumen der Matrix auch das „Aufschließen“ der Füllstoffe sicherzustellen. Dieser Vorgang des dispersiven Mischens ist mit einer Morphologieänderung verbunden.

Der Dispersionsgrad des Füllstoffes wird durch eine Anzahl von Faktoren beeinflusst. Neben den füllstoffspezifischen Parametern sind dabei vor allem die verfahrenstechnischen Parameter Mischzeit, Mischtemperatur, Füllgrad des Innenmischers, Zugabezeitpunkt der Komponenten (insbesondere Verarbeitungshilfsmittel und Weichmacher) sowie die Drehzahl der Mischrotoren zu nennen. In Abhängigkeit der eingestellten Prozeßparameter ergeben sich unterschiedliche Dispersionsgrade, die z.B. auf lichtoptischem Wege ermittelt werden. Exemplarisch ist in Abbildung 1 der Dispersionsgrad in Abhängigkeit von Mischzeit und Rotordrehzahl bei konstanter Knetervortemperatur dargestellt.

Es wird deutlich, daß sich, abhängig von den gewählten Parametern, ein Dispersionskennfeld ergibt, das die Änderung der Füllstoffdispersion beschreibt.

Die entstehende Oberfläche zeichnet sich sowohl durch Bereiche relativ konstanter Messwerte als auch durch Gebiete starker Meßwertänderungen aus.

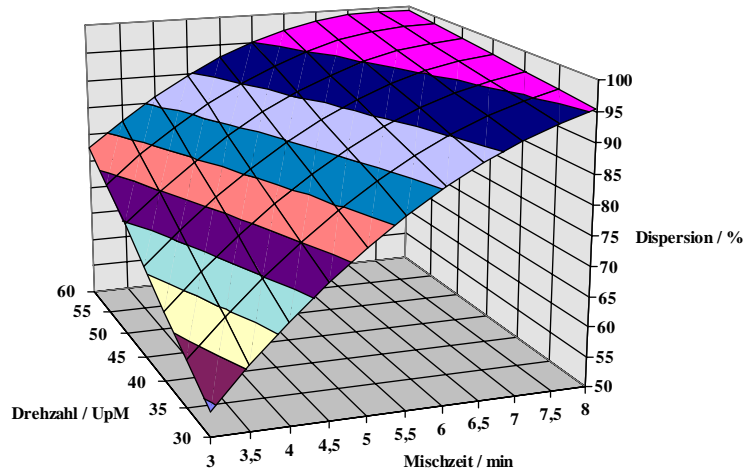


Abb. 1: Abhängigkeit des Dispersionsgrades von Mischzeit und Rotordrehzahl

Die bewußte Änderung verfahrenstechnischer Parameter wie Mischzeit, Drehzahl, Füllgrad und Temperierung bei der Mischungsherstellung bewirkt demnach eine Erhöhung der Effektivität des Mischprozesses.

Durch wenig zu beeinflussende Randbedingungen können aber auch unbeabsichtigte Änderungen hervorgerufen werden. In diesem Zusammenhang sollten Faktoren wie Viskosität des Kautschuks, Feinanteil der Füllstoffe, Schwankungen in der Dosierung der Rohstoffe etc. berücksichtigt werden, da diese Faktoren indirekt zu Änderungen der Mischtemperatur, der effektiven Mischzeit und des Füllgrades führen können. Untersuchungen zu diesem Problemkreis stehen noch aus.

Ergebnisse

Anhand von bewußt herbeigeführten Änderungen der verfahrenstechnischen Parameter soll gezeigt werden, inwieweit Korrelationen zwischen den physikalischen Mischungs- und Vulkanisateigenschaften und der Dispersion des Füllstoffes bestehen, um zu beurteilen, ob Dispersionskennfelder zur Bewertung der Prozeßsicherheit des Mischprozesses verwendet werden können. Je geringer die zu messenden Eigenschaftschwankungen bei Änderungen der Prozeßbedingungen sind, desto stabiler ist der gewählte Betriebspunkt. Abbildung 2 zeigt ein Szenario zweier Betriebspunkte, die sich hinsichtlich der Änderung der Füllstoffdispersion und damit der Stabilität erheblich unterscheiden. Im Bereich langer Mischzeiten bei 40 °C Vortemperierung (rechts in Abb. 2) ergibt

sich bei Änderung der Mischzeit um eine Minute eine Änderung des Dispersionsgrades von nur drei Prozent, so daß dieser Betriebspunkt als äußerst störunanfällig bezeichnet werden kann.

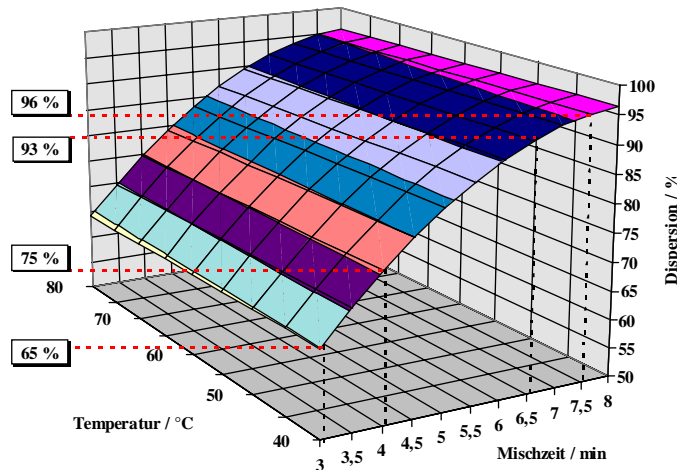


Abb. 2: Abhängigkeit des Dispersionsgrades von Mischzeit und Knetervortemperatur bei einer Rotordrehzahl von 45 UpM

Der Bereich kurzer Mischzeiten (vorne in Abb. 2) zeichnet sich dagegen durch extreme Schwankungen der Füllstoffverteilung (ca. 10 %) bei Mischzeitänderung, d.h. durch Instabilität aus. Eine Änderung der Mischzeit von einer Minute wird in der betrieblichen Praxis selbstverständlich nicht unbeabsichtigt vorkommen, es gilt jedoch zu bedenken, daß z.B. bei Erhöhung der Kautschukviskosität die Inkorporationszeit des Füllstoffes deutlich verlängert wird. Die effektive Mischzeit würde in diesem Falle deutlich abnehmen, so daß ein instabiler Betriebspunkt erreicht werden könnte.

Das Szenario der Amplitudenabhängigkeit des Schubmoduls („Payne-Effekt“, Abbildung 3) läßt erkennen, daß die Instabilität des Betriebspunkts zu starken Änderungen der betrachteten Eigenschaft führt, während geringe Änderungen der Füllstoffverteilung in Bereichen kleiner Steigungen der Dispersionsoberfläche das Eigenschaftsniveau nur wenig beeinflussen.

Die verarbeitungstechnisch bedeutsame Viskosität der Mischungen ist ebenfalls stark abhängig vom Zustand der Füllstoffverteilung. Abbildung 4 zeigt die Änderung der Mischungsviskosität bei Variation von Mischzeit und Drehzahl.

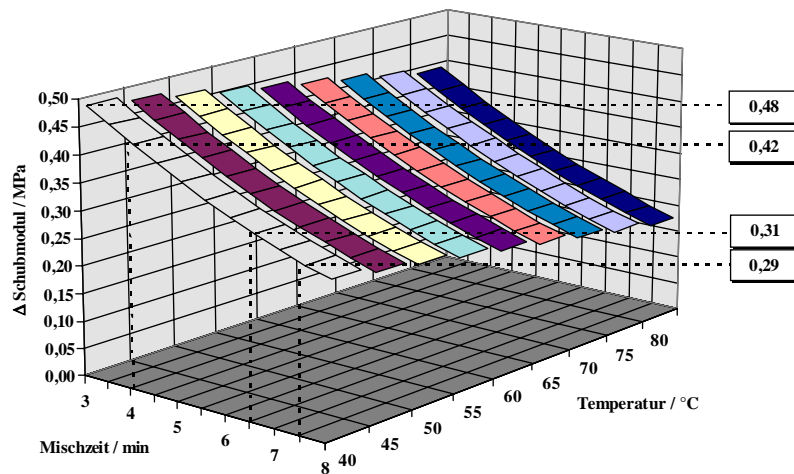


Abb. 3: Abhängigkeit der Moduländerung bei Amplitudenerhöhung (Δ Schubmodul) von Mischzeit und Temperatur bei einer Drehzahl von 45 UpM

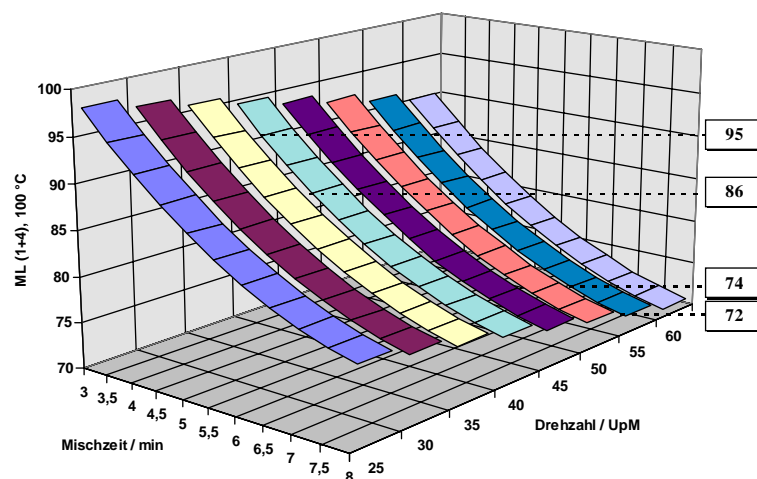


Abb. 4: Änderung der Mooney-Viskosität bei Mischzeit- und Drehzahlvariation

Die Dispersionsgrade der Mischungen des stabilen Betriebspunktes (niedrige Viskosität) liegen im Bereich von 95-97 %, während die des instabilen Betriebspunktes (hohe Viskosität) zwischen 62 und 75 % variieren (vergl. Abb. 1).

Die abhängig von der Lage des gewählten Betriebspunkte zu erwartenden Änderungen hinsichtlich Dispersion und Viskosität wirken sich bis hin zum Vulkanisat bzw. Produkt aus. Die Produkteigenschaften streuen, je nach Empfindlichkeit, besonders stark. Als Beispiel sei die dynamische Reißwachstumsgeschwindigkeit in Abb. 5 angeführt.

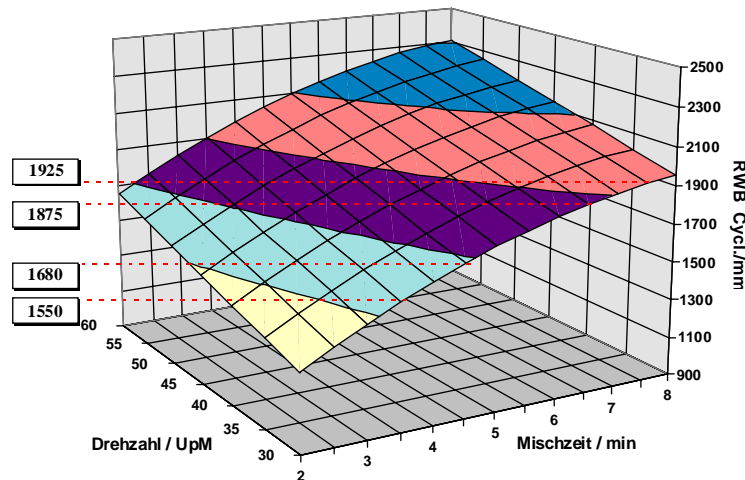


Abb. 5: Abhängigkeit der dynamischen Rißwachstumsbeständigkeit (RWB) nach De Mattia von Mischzeit und Rotordrehzahl

Bei Änderung der Mischzeit von 3,5 auf 4,5 Minuten und einer Rotordrehzahl von 30 UpM wird eine Verbesserung der Rißwachstumsbeständigkeit um ca. 130 Zyklen pro Millimeter erreicht. Eine Änderung der Mischzeit bei gleicher Drehzahl von 6,5 auf 7,5 Minuten ergibt eine Verbesserung von 50 Zyklen/mm. Anders ausgedrückt: Die Wahl des stabilen Betriebspunktes im Bereich geringer Abhängigkeit der Füllstoffdispersion von den Verfahrensparametern (vergl. Abb. 1) ergibt bei unbeabsichtigten Prozeßschwankungen geringe Änderungen des Verschleißverhaltens, während der instabile Betriebspunkt zu großen Unterschieden hinsichtlich der Vulkanisatbeständigkeit führt.

Es ist dementsprechend wichtig Betriebspunkte zu wählen, die gegen Schwankungen wenig sensitiv sind. Besonders bei Dispersionskennfeldern, die parameter- oder rohstoffbedingt Extremwerte (Maxima und Minima) durchlaufen, ist die Wahl der Prozeßparameter von ausschlaggebender Bedeutung. Die Abbildungen 6 und 7 zeigen diesen Effekt anhand der Füllgradabhängigkeit eines ineinandergreifenden Mischsystems deutlich.

Erkennbar ist, daß bei geringfügigen Änderungen des Füllgrades die Füllstoffdispersion beeinflusst wird und damit praktisch alle Mischungs- und Vulkanisateigenschaften starken Änderungen unterliegen, so daß der Wahl des Betriebspunktes in solchen Systemen eine zentrale Bedeutung zukommt.

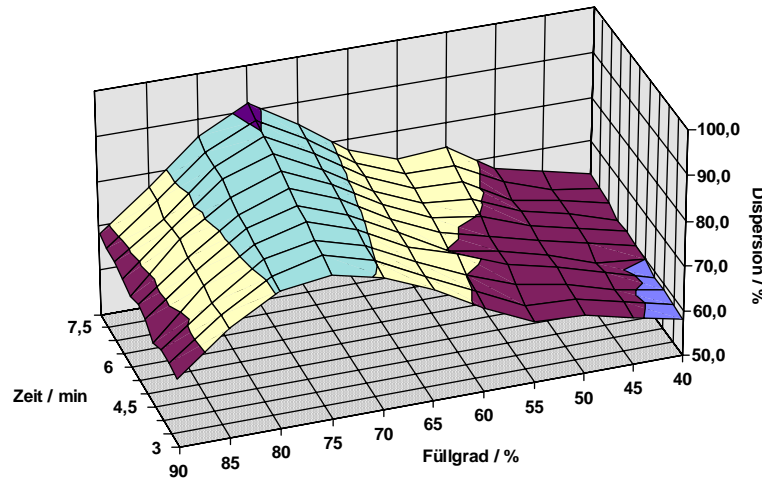


Abb. 6: Änderung der Dispersion in Abhängigkeit von Mischzeit und Füllgrad

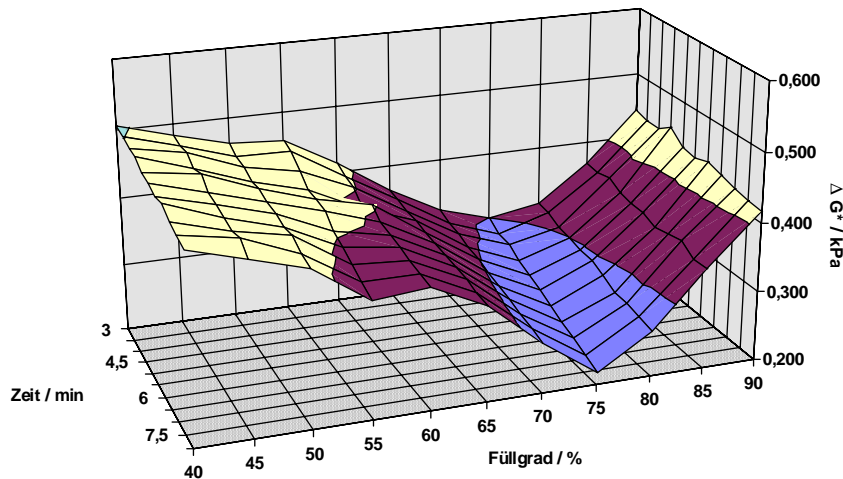


Abb. 7: Payne-Effekt (ΔG^*) in Abhängigkeit von Mischzeit und Füllgrad

Fazit

Die gezeigten Beispiele machen deutlich, daß die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Prozeßparametern und Dispersion die Möglichkeit eröffnen, die Stabilität von Betriebspunkten bei der Mischungsherstellung zu beurteilen. Die vorgestellten Szenarien bezogen sich zunächst auf gut kontrollierbare Faktoren, in der Praxis ist zu berücksichtigen, daß durch Schwankungen in Material- und/oder Kühlwassertemperatur, Änderung des Feinanteils der Füllstoffe etc. eine Beeinflussung der Mischungsqualität erfolgen kann. Diesbezügliche Untersuchungen erfolgen zur Zeit.