

**Untersuchungen zur kontinuierlichen Herstellung von
Kautschukmischungen basierend auf Rubber/Filler-Composites
am Doppelschneckenextruder**

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Dipl.-Ing. Martin Bogun
geb. am 15.02.1974 in Eisenhüttenstadt

Dekan der Fakultät: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Altenbach
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Radusch (Halle)
Prof. Dr. R. H. Schuster (Hannover)

Halle (Saale), den 29.09.2005

urn:nbn:de:gbv:3-000009576

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000009576>]

Vorwort

Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster verdanke ich die Möglichkeit, dass ich mich mit einem interessanten und vielseitigen Gebiet der Kautschuktechnologie beschäftigen konnte. Er förderte diese Arbeit durch wertvolle Hinweise, Ratschläge und Diskussionen. Für seine großzügige Unterstützung möchte ich mich sehr herzlich bedanken.

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als externer Doktorand des Instituts für Werkstoffwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Radusch für die externe Betreuung dieser Arbeit. Insbesondere möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Radusch für die kompetente wissenschaftliche Betreuung, die Bereitschaft zur Diskussion, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum und das mir entgegengebrachte Vertrauen für meine wissenschaftliche Arbeit am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover danken.

Für die entgegenkommende Zusammenarbeit bedanke ich mich bei allen Firmen, die die Untersuchungen durch die Bereitstellung von Ausgangsmaterialien ermöglichten, insbesondere Herrn Dr. Stober und Herrn Dr. Görl (Degussa AG), und mich auf dem maschinenbaulichen und verfahrenstechnischen Sektor unterstützt haben.

Weiterhin danke ich ganz herzlich allen Kollegen und Mitarbeitern des Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover für die Unterstützung und sehr gute Zusammenarbeit.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Verlobten Diana und meiner Familie bedanken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Uetze, im Februar 2005

Martin Bogun

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielsetzung	2
2.	Herstellung von Kautschukmischungen	7
2.1.	Diskontinuierliche Verfahren	10
2.1.1.	Herstellung auf dem Walzwerk	10
2.1.2.	Herstellung im Innenmischer	10
2.1.2.1.	Konstruktive Merkmale des Innenmischers	11
2.1.2.2.	Mischungsherstellung	12
2.1.2.3.	Nachfolgeanlagen	15
2.1.2.4.	Vor- und Nachteile	16
2.2.	Kontinuierliche Verfahren	17
2.2.1.	Entwicklungen und Stand der Technik	17
2.2.2.	Prozessschritte und Grundlagen	26
2.2.2.1.	Dosieren	26
2.2.2.2.	Mischen	28
2.2.2.3.	Austragen und Ausformen	32
3.	Rubber/Filler-Composites	33
3.1.	RFC basierend auf E-SBR bzw. NR und Ruß	33
3.2.	RFC basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan	35
4.	Doppelschneckenextruder	35
4.1.	Strömungs- und Mischverhalten im Extruder	36
4.1.1.	Förderelemente	37
4.1.2.	Knetblöcke	39
4.1.3.	Sonderelemente	41
5.	Experimentelles	43
5.1.	Versuchsmaterialien und Dosierung	43
5.2.	Mischaggregate	46
5.2.1.	Innenmischer	46
5.2.2.	Doppelschneckenextruder	46
5.3.	Experimentelle Methoden	48
5.3.1.	Charakterisierung der Mischungseigenschaften	48
5.3.2.	Charakterisierung der Vulkanisateigenschaften	50

6.	Ergebnisse und Diskussion	51
6.1.	Diskontinuierliche Herstellung im Innenmischer	51
6.2.	Kontinuierliche Herstellung im Doppelschneckenextruder	53
6.2.1.	Misch- und Fördercharakteristik der Schneckenelemente	53
6.2.2.	Verweilzeit der Mischungen im Doppelschneckenextruder	58
6.2.3.	RFC basierend auf NR/Ruß	62
6.2.3.1.	Verfahrenstechnische Parameter und Extrudateigenschaften	62
6.2.3.1.1.	Einfluss der Art und Anordnung der Mischelemente	62
6.2.3.1.2.	Einfluss der Schneckendrehzahl	71
6.2.3.1.3.	Einfluss des Durchsatzes	74
6.2.3.1.4.	Einfluss der Plastifizierungstemperatur	76
6.2.3.1.5.	Einfluss der Düse	78
6.2.3.2.	Mischungs- und Vulkanisateigenschaften	80
6.2.4.	RFC basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan	82
6.2.4.1.	Verfahrenstechnische Parameter und Extrudateigenschaften	82
6.2.4.1.1.	Einfluss der Art und Anordnung der Mischelemente	82
6.2.4.1.2.	Einfluss nachträglicher Scherbelastung	89
6.2.4.2.	Mischungs- und Vulkanisateigenschaften	91
6.2.5.	Schneckenauslegung zur Reduzierung der Umrüstzeit	93
7.	Scale up	101
7.1.	Modelltheorie	101
7.2.	Voruntersuchungen	102
7.3.	Berechnung und experimentelle Überprüfung	104
8.	Strategien zur Verfahrensoptimierung	106
9.	Zusammenfassung	108
10.	Summary	112
11.	Anhang	116
12.	Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen	118
13.	Literaturverzeichnis	121

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Produkte der kautschukverarbeitenden Industrie sind für die moderne Technologie unabdingbar. Im Jahr 2002 wurden weltweit 18 Mio. Tonnen Rohkautschuk produziert und verbraucht. Ungefähr 40 % des verarbeiteten Kautschuks ist Naturkautschuk. Die restlichen 60 % werden synthetisch aus Erdöl hergestellt [1]. Über 50 % des erzeugten Natur- und Synthetikautschuks werden zur Produktion von Reifen benötigt. Der restliche Anteil wird zur Herstellung technischer Gummiwaren verbraucht. In diesen Bereich fallen z. B. Dichtungsprofile, Keilriemen und auch Artikel in der medizinischen Anwendung.

Im Verlauf des Herstellungsprozesses eines Elastomerbauteils von der Kautschukgewinnung bzw. Erzeugung bis zum fertigen Endprodukt stellt die Mischungsherstellung den ersten und wichtigsten Schritt in den Arbeitsprozessen eines kautschukverarbeitenden Betriebes dar.

Die Aufgabe des Mischprozesses besteht darin, aus den entsprechenden Einzelkomponenten Kautschuk, Füllstoffe und Additive eine homogene, verarbeitbare Mischung zu fertigen, die vorgegebenen Qualitätsanforderungen gerecht wird.

Die Herstellung von Kautschukmischungen erfolgt traditionell in einem großvolumigen Innenmischer, der aus einer Mischkammer mit 2 drehenden Rotoren besteht. Die Technologie von Innenmischern ist im Wesentlichen über 90 Jahre unverändert geblieben. Seit der Patentierung des Innenmischers für Kautschuk im Jahre 1914 [2] befassen sich Weiterentwicklungen im Bereich dieser Technologie mit Detaillösungen, wie z. B. verschiedene Rotorgeometrien und die Variation des Achsabstands.

Die Zuführung der großen Anzahl von Rezepturbestandteilen einer Kautschukmischung in den Innenmischer erfolgt nach festgelegten Mischvorschriften. Diese Mischvorschriften beinhalten Zugabemengen und Reihenfolgen sowie die Vorgabe der Mischzeiten. Nach der Beendigung eines Mischzyklus wird die Kammer für einen weiteren Zyklus neu befüllt.

Zur Erzeugung einer hohen Mischungsqualität müssen zur Zerteilung und Verteilung der Füllstoffe wie Ruß oder Kieselsäure erhebliche Mengen von mechanischer Antriebsenergie in die Mischung eingebracht werden, die zum großen Teil in innere Energie dissipiert wird. Dies führt zu einer Temperaturerhöhung im Innenmischer.

Die Abführung dieser Wärmemengen über die temperierbaren Kammerwände ist aufgrund des geringen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses nur bedingt möglich. Da in Kautschukmischungen fast immer Vernetzungskemikalien zugegeben werden, und aus diesem Grund die Temperatur der Mischung unter einem Grenzwert liegen muss, ist es im Innenmischer oft unmöglich in einem Arbeitsgang eine vulkanisierbare Fertigmischung zu erzeugen. In diesem Fall müssen die Mischungen oftmals nach einer Zwischenlagerung kosten- und arbeitsintensiv in mehreren Stufen hergestellt werden.

Die Herstellung von Kautschukmischungen im Innenmischer ist diskontinuierlich.

Dieser diskontinuierliche Betrieb führt häufig zu einer Streuung der Produktqualität von einem Batch zum anderen [3-5].

Mit Hilfe eines kontinuierlichen Mischverfahrens können diese Qualitätsstreuungen durch die zeitlich konstante und exakte Dosierung der Mischungsbestandteile und die ununterbrochene Fahrweise des Mischaggregates bei stationären Prozessbedingungen verhindert werden.

Zum kontinuierlichen Mischen eignen sich Mehrwellenextruder, wie z. B. Doppelschneckenextruder, Ringextruder oder Planetwalzenextruder, und eingeschränkt auch Einwellenextruder mit speziellen Mischgeometrien.

Durch die hohe Kühleffektivität der Mehrwellenextruder und die Einteilung der Wellen in Bereiche mit hoher und niedriger Mischwirkung lässt sich die Temperaturentwicklung entlang des Verfahrens steuern. Weiterhin zeichnet sich dieser Prozess gegenüber des Verfahrens im Innenmischer durch eine deutliche Reduzierung des Energieverbrauchs, einer vereinfachten Prozesskontrolle und geringeren Umweltbelastungen durch Stäube, Gase und Reaktionsprodukten bei gleichen bis besseren Mischungs- und Vulkanisateigenschaften, wie z. B. Füllstoffdispersion und Zugfestigkeit aus [6-14]. Durch eine Integration des kontinuierlichen Mischverfahrens in voran- oder nachgeschalteten Prozessstufen können im diskontinuierlichen Verfahren benötigte separate Austragsapparate und Transportorgane entfallen.

Die Gründe für die bislang nicht erfolgte industrielle Anwendung der kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen sind trotz der dargestellten Vorteile und einem nachgewiesenen geringeren Investitionsbedarf pro neuer Anlage [6, 15, 16] vielfältig.

So wird dem kontinuierlichen Verfahren z. B. eine mangelnde Flexibilität für häufig wechselnde Rezepturen und eine nicht kosteneffektive Arbeitsweise für kurze Produktionsläufe vorausgesagt [17].

Haupthinderungsgrund jedoch ist die heutige Standardlieferform des Kautschuks als Ballen. Bis auf wenige Konzepte, wie z. B. die kontinuierliche Zuführung des Kautschuks in Streifenform in einen Doppelschneckenextruder mittels Einschneckenextruder und Zahnradpumpe [18], werden zur kontinuierlichen Mischungsherstellung Kautschuke in frei fließender, rieselfähiger Form benötigt.

Die Überführung von Kautschukballen in eine rieselfähige Form kann durch Granulation und Aufbringung von Trennmitteln erfolgen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass prinzipiell alle zur Verfügung stehenden Kautschuktypen genutzt werden können. Nachteilig ist, dass durch die zusätzlichen Verfahrensschritte Mehrkosten entstehen, die Trennmittel meist mischungsfremd sind, und die Granulate nur eine beschränkte Lagerfähigkeit aufweisen.

Die als "Delphi-Studie" bekannte Umfrage der Du Pont 1972 in den USA und Europa [19, 20] sagte voraus, dass 1980 ca. 25 % aller weltweit hergestellten Gummiwaren aus Kautschuken in Teilchenform (Pulver, Krümel oder Pellets) gefertigt werden, und dass die Herstellung von Kautschukmischungen mit kontinuierlich arbeitenden Maschinen innerhalb von 15 bis 20 Jahren diejenige der diskontinuierlich arbeitenden Innenmischer übertreffen wird.

Vor und besonders nach dieser Studie wurden von den Kautschukproduzenten und von der verarbeitenden Industrie erhebliche Entwicklungsarbeiten durchgeführt, den Rohstoff Kautschuk in einer frei fließenden, dosierbaren Form herzustellen, lagerfähig zu halten und in bestehenden Prozessen zu verarbeiten.

Die aus Emulsionspolymerisaten durch mechanische Zerkleinerung von Ballen, Sprühtrocknung der Emulsion, oder Koagulation der Emulsion hergestellten Kautschuktypen [21-23] konnten jedoch aufgrund der Problematik des Umgangs mit freiem Füllstoff keine Marktbedeutung erlangen.

Von der Chemischen Werke Hüls AG wurden füllstoffhaltige, rieselfähige Pulverbathe entwickelt und hergestellt [24, 25].

Dieses Rohstoff-Konzept, das sich auf kieselsäure- und rußgefüllte E-SBR beschränkte, wurde von der Degussa AG vor 6 Jahren wieder aufgenommen und weiterentwickelt [26].

Es werden verschiedene rußgefüllte NR- und E-SBR Typen als Entwicklungsprodukte angeboten. Weiterhin sind als Neuentwicklung E-SBR/Kieselsäure/Silan-Typen mit abgeschlossener Silanisierungsreaktion verfügbar [28, 29].