

**Auswirkungen von Phasengrenzflächen auf
Mischungs- und Vulkanisationseigenschaften
ungefüllter und gefüllter Kautschukverschnitte**

Jens Schaper

Hannover 1997

Einleitung

In Westeuropa wurden im Jahr 1995 weit über drei Millionen Tonnen Elastomere produziert. Davon werden zur Zeit in Deutschland pro Jahr 350.000 Tonnen hergestellt. Mit einem Gesamtumsatz von 16 Mrd DM entspricht dieses etwa 0,6% des Bruttoinlandsprodukts. Von der Gesamtzahl der Produkte entfallen 2/3 auf Fahrzeugreifen und 1/3 auf technische Elastomerprodukte, wobei im Bereich der Fahrzeugreifen 80% aller hergestellten Produkte für Pkw und Lkw eingesetzt werden. Um eine Kombination von physikalischen und chemischen Eigenschaften unterschiedlicher Kautschuke zu erhalten, werden diese häufig miteinander vermischt (verschnitten). Gemäß dem gegenwärtigen Stand der Technik werden Kautschukmischungen nahezu ausschließlich auf diskontinuierlich arbeitenden Innenmischern hergestellt. Dieses Verfahren ist jedoch mit erheblichen Nachteilen behaftet, bedingt durch den Chargenbetrieb sind Qualitätsschwankungen in den Mischungen unvermeidbar und viele Kautschukmischungen lassen sich nur in einem Zweistufen Mischverfahren herstellen. Wegen der hohen Mischungstemperaturen von ca. 160 °C ist es nicht möglich das Vernetzungssystem in der ersten Stufe des Mischprozesses, dem sogenannten Grundmischen, zuzufügen. Dieses wird in einem zweiten Mischprozeß bei geringeren Temperaturen durchgeführt. Die für die Herstellung von Grundmischungen notwendige Energie beträgt pro kg ca. 360-540 kJ, bei einer mittleren Produktion eines Reifenherstellers von 130 bis 150 Tonnen Grundmischung pro Tag (16.000 bis 20.000 Reifen) ergibt dieses einen Energieverbrauch von 63 Mio kJ.

Neue Herstellungsverfahren und Optimierung der vorhandenen Verfahren können hier helfen den Energieeintrag zu minimieren. Unter den Herstellungsverfahren sei an dieser Stelle eine kontinuierliche Herstellung von Kautschukmischungen mit Hilfe eines Extruders verwiesen. Diese neuen Technologien veranlaßt auch die Polymerhersteller die Polymerisationsverfahren zu modernisieren und zu optimieren. Vorrangiges Ziel dieser Verfahren ist es produktionstechnische Vorteile mit ökologischen Erfordernissen zu vereinen, um Kautschuke (wie z.B. EPDM oder 1,4-cisBR) neuartig herzustellen. Hierzu zählen die Aktivitäten zur Gasphasenpolymerisation von Polydienen und Polyolefinen die zu einem rieselfähigen Kautschukgranulat führen.

Um Prozeßschwankungen zu kompensieren werden die Reifenbauteile wie die Lauffläche oder die Seitenwand meistens so dick ausgeführt, daß Fehlstellen die Qualität nicht beeinflussen. Die Folge ist, daß ein Reifen zwischen 300 und 1000 Gramm zuviel Gummi enthält. Eine detaillierte Kenntnis vom Mischprozeß und Quantifizierung des Einflusses der Prozeßparameter kann hier zu einer Reduzierung der Qualitätsschwankungen und damit Materialeinsparung führen. Gleichzeitig werden an den modernen Fahrzeugreifen ständig höhere Anforderungen gestellt. Neben den dynamischen Eigenschaftsspektrum wie Naßrutschverhalten und Blockierbremsen stehen auch ökologische Gesichtspunkte wie Gewicht und Rollwiderstand im Vordergrund. Hier wurde in den letzten Jahren durch die Einführung des "Ökoreifens", der mit der Silikatechnologie gefertigt wird, ein großer Schritt nach vorne vollzogen.

Grundlage zur Einführung neuer Technologien ist eine genaue Kenntnis der physikalischen und chemischen Wechselwirkungen der Mischungskomponenten. Angesichts der nur begrenzten Eigenschaften unterschiedlicher Kautschuke werden auch zukünftig die Anforderungen nur durch Kombination der Eigenschaften unterschiedlicher Polymere in einem Mischprozeß erreicht werden. Die am häufigsten eingesetzten Kautschuke für die Herstellung von Fahrzeugreifen sind Naturkautschuk (NR) und Synthetikautschuke. Unter den Synthetikautschuke sind das Poly(1,4-cis butadien) (1,4-cisBR), Poly(butadien co styrol) (SBR) und Ethylen-Propylen-Dien Terpolymer (EPDM) zu nennen. In der Praxis für die Herstellung von Fahrzeugreifen vielfach eingesetzte Kautschukverschnitte sind NR/SBR, NR/BR, BR/SBR und EPDM/BR. Den NR zeichnet besonders seine hohe mechanische Festigkeit (Zugfestigkeit, Weiterreißfestigkeit) aus wohingegen BR einen hohen Abriebwiderstand besitzt und auch bei sehr niedrigen Temperaturen eine hohe Kälteflexibilität aufweist. SBR wird häufig in Kautschukverschnitten wegen der hohen Rutschfestigkeit und des geringen Rollwiderstands eingesetzt, EPDM hingegen weist von allen genannten Kautschuken die höchste Resistenz gegenüber Laugen, Säuren und polaren Lösungsmitteln auf, zudem ist die Beständigkeit gegenüber Ozon unter den genannten Kautschuken am größten. Im Vergleich zu den Dien Kautschuken besitzt EPDM auf Grund der weitgehend ungesättigten Polymerhauptkette (Doppelbindungsgehalt ~9%) die geringste Polarität in der Gruppe der Reifenkautschuke¹ was sich negativ auf die Mischungsthermodynamik

und insbesondere auf die Phasenbindung nach einer Covernetzung auswirkt. Diese Eigenschaften haben bis heute den Einsatz von EPDM in Fahrzeugreifen weitgehend verhindert.

Einen besonderen Stellenwert kommt in diesem Zusammenhang der Morphologie des Systems zu. Die Fragen zur Phasenbindung und des Phasenaufbaus, die unmittelbar mit der Frage zur Ausbildung von Phasengrenzschichten als Ergebnis von chemischen-physikalisch und rheologischen Einflußgrößen sind bis heute nicht eindeutig geklärt. Unzweifelhaft ist, daß durch das Mischen von Kautschuken die Kautschukdomänen nach einer hauptvalenzmäßigen Verknüpfung der Polymerketten zu einem einzigen Netzwerk für das physikalische Eigenschaftsbild von grundlegender Bedeutung sind. So besteht ein Zusammenhang zwischen dem Grad der Verträglichkeit der Kautschuke, der im Mischprozeß erhaltenen Phasenmorphologie und den physikalischen Eigenschaften der Kautschukmischungen.

Die Komplexität dieser Problemstellung wird gesteigert wenn durch Zugabe von Füllstoffen zu Kautschukverschnitte die Dispersion des Füllstoffs und dessen Verteilung in den Kautschukphasen zu berücksichtigen ist. Neben den Wechselwirkungen unterschiedlicher Polymerketten an den Phasengrenzen treten auch Wechselwirkungen dieser Polymere mit der Rußoberfläche auf, so daß die Summe dieser Einflüsse zu einem mechanischen Eigenschaftsbild führt, welches im Vergleich zu dem ungefüllter Systeme vollständig verändert ist.

Zielsetzung

Einfluß von Prozeßparameter auf die Phasenmorphologie

Kautschuke werden in abgestimmten Volumenverhältnissen fast ausschließlich im Innenmischer oder auf der Walze zu binären oder ternären Mischungen verschnitten, um die individuellen Eigenschaften der Ausgangskomponenten im Sinne des Einsatzes des Werkstoffes miteinander zu kombinieren.

Ziel dieser Untersuchung ist es, unter dem Gesichtspunkt der Qualität von Elastomerprodukten den Einfluß von Verarbeitungsparametern zu charakterisieren. Dabei steht die Phasengrenzschicht zwischen unterschiedlichen Kautschuken in einem Verschnitt im Mittelpunkt dieser Studie. Die Entwicklung von Phasengrenzschichten als Funktion von

Mischzeit

Rotordrehzahl

Kammertemperatur

ist zwangsläufig mit der Entwicklung der Domänengröße verbunden, alle Faktoren, die die Domänengröße beeinflussen werden somit auch die Phasengrenzschicht beeinflussen. Aus diesem Grund werden zunächst die Domänengrößen untersucht.

Neben den rheologischen Bedingungen wird die Mischungsthermodynamik einen maßgeblichen Einfluß auf die Domänengröße und die Ausbildung von Phasengrenzschichten ausüben. Um diese Einflußgröße zu beschreiben werden Kautschuke miteinander verschnitten, deren thermodynamische Wechselwirkungen sich voneinander unterscheiden.

Für die Gebrauchseigenschaften entscheidend ist die Phasenbindung der Kautschuke nach einer Covernetzung der Phasen. Das wesentliche Problem bei der Betrachtung der Verhältnisse bei einer Covulkanisation besteht im Verständnis der Natur und der physikalischen Eigenschaften der Polymerverschnitte, in welchem komplexe chemische Reaktionen einem komplexen physikalischen Zustand, nämlich einer sich aus der

gegenseitigen Unmischbarkeit der Polymeren ergebenen Zweiphasenstruktur aufgezwungen werden. Die Covernetzung verbindet die Kautschukphasen über die Phasengrenzschicht hinweg zu einem einzigen Netzwerk, wobei dessen physikalische Eigenschaften im Zug-Dehnungs-Experiment ermittelt werden. Die Frage nach der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Verarbeitungsparameter nimmt somit einen wichtige Aspekt dieser Arbeit dar

Die Untersuchungen wurden an ungefüllten und Verschnittsystemen NR/SBR, EPDM/BR und BR/SBR durchgeführt. Der Einfluß der Verarbeitungsparameter in einem Innenmischer (Mischzeit, Rotordrehzahl und Kammertemperatur) auf die Verträglichkeit und Morphologie der Verschnittsysteme wird charakterisiert, um das daraus erhaltene physikalische Eigenschaftsbild beschreiben zu können. Darüberhinaus wird der Einfluß von Koaleszenzvorgängen während der Lagerung und eines Walzenschrittes auf die Phasenmorphologie überprüft. Die erhaltenen Morphologien wurden mit Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM), differentieller Leistungskalorimetrie (DSC) und mechanisch-dynamischer Spektroskopie charakterisiert. Die Beurteilung des physikalischen Eigenschaftsbildes wurde in Zug-Dehnungs-Messungen und mechanisch-dynamischen Messungen vorgenommen.

Rußdispersion und Rußdistribution in unpolaren Kautschukverschnitten

Ein wichtiger Aspekt bei der Optimierung des physikalischen Eigenschaftsbildes ist die Verstärkung der Kautschukmatrix durch oberflächenaktive Füllstoffe. Der Mechanismus der Verstärkung in Abhängigkeit von Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen ist bisher jedoch nicht hinreichend verstanden. Fest steht, daß Verbesserungen der Eigenschaften gefüllter Elastomere nur dann auftreten, wenn die Primärpartikelgröße unterhalb 1 μm liegt.

Ziel dieser Untersuchung ist, die Füllstoffverteilung in den diskreten Polymerphasen sowie die Füllstoffdispersion in Kautschukverschnitten, die durch den Mischvorgang beeinflusst wird, zu beschreiben. Darüberhinaus ist von Bedeutung ob ein Füllstofftransfer während des Mischprozesses stattfindet. Aus dieser Problemstellung heraus stellt sich die Frage, mit welchem Mischaufwand eine optimale Dispersion der Polymere und eine

ausreichende Homogenität im Verschnitt erreicht wird. Das Optimum wird anhand der Vulkanisateigenschaften bewertet.