

**Einfluß der Polymer-Struktur
auf die Rheologie und das Dispersionsverhalten
von BR- und SBR-Systemen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
an die Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der
Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule)

genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing. Uwe Sgodzaj
aus Hannover

Tag des Kolloquiums: 23. Juli 2001
Referent: Prof. Dr. rer. nat. H. Buggisch
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. R. H. Schuster

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Rheologische Grundbegriffe und Meßverfahren	3
2.1	Rheologische Grundbegriffe	3
2.1.1	Definition des allgemeinen Spannungszustandes	3
2.1.2	Stationäres Scherfließen	4
2.1.3	Stationäres Dehnfließen	7
2.2	Meßverfahren	9
2.2.1	Hochdruck-Kapillar-Viskosimeter (HKV)	9
2.2.2	Torsionsrheometer in Platte-Platte-Anordnung	17
2.3	Rheologische Modelle zur Beschreibung von Polymerlösungen und hochmolekularen Polymerschmelzen	23
2.3.1	Maxwell-Modell	23
2.3.2	Rouse-Modell	24
2.3.3	Doi-Edwards-Modell	26
2.3.4	Mäander-Modell	27
3.	Füllstoffdispersion und Definition eines Dispersionskoeffizienten	29
3.1	Morphologie der Füllstoffaggregate	29
3.2	Definition und Messung des makroskopischen Dispersionskoeffizienten	33
3.3	Mikro- und Makrodispersion	37
4.	Versuchsmaterialien	40
4.1	Fluide Phase	40
4.1.1	Kommerzielle BR- und SBR-Polymere	40
4.1.2	L-BR- und L-SBR-Modellpolymere	48
4.2	Disperse Phase	52
4.2.1	Ruß	52
4.2.2	Kieselsäure	54
4.3	Additive und Vernetzungssysteme	57
5.	Einfluß der Polymer-Struktur auf die Rheologie von BR- und SBR-Polymeren	58
5.1	Kapillarrheologische Messungen	58
5.1.1	Viskose Eigenschaften in Abhängigkeit der Strukturparameter	58
5.1.2	Elastische Eigenschaften in Abhängigkeit der Strukturparameter	71
5.1.3	Fließanomalien hochmolekularer L-BR- und L-SBR-Polymerschmelzen	81
5.2	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	89
5.2.1	Linear viskoelastischer Bereich der Polymere	89
5.2.2	Einfluß der Strukturparameter der Polymere auf die dynamischen Moduli	91
5.2.3	Bestimmung molekular-rheologisch motivierter Parameter in Abhängigkeit der Polymerstruktur	99
5.2.4	Einfluß des Polymer-Blendverhältnisses auf die dynamischen Moduli	103
5.3	Vergleich dynamisch-mechanischer und kapillarrheologischer Daten	106
6.	Mischprozeß in Abhängigkeit der polymeren Strukturparameter und Füllstoffe	110
6.1	Rezeptur, Laborinnenmischer und Prozeßparameter	110
6.2	Morphologieänderung des Füllstoffes während des Mischprozesses	113
6.3	Polymerdegradation während des Mischprozesses	116

6.4	Prozeßgrößen in Abhängigkeit der polymeren Strukturparameter und Füllstoffe	121
7.	Untersuchung des makroskopischen Dispersionsverhaltens von Ruß und Kieselsäure in L-SBR-Systemen und Einführung einer Dispersions-Kinetik 1. Ordnung	126
7.1	Transientes Verhalten der Makrodispersion in Abhängigkeit des Füllstoffes	126
7.2	Transientes Verhalten der Makrodispersion in Abhängigkeit der Polymerstruktur	135
7.3	Einfluß einer niedermolekularen Polymerkomponente auf das Verhalten der Makrodispersion	143
7.4	Einführung einer makroskopischen Dispersions-Kinetik 1. Ordnung	145
8.	Einfluß der Polymer-Struktur und Dispersion auf die Rheologie von BR- und SBR-Mischungssystemen	154
8.1	Kapillarrheologische Untersuchungen in Abhängigkeit von Polymerstruktur und Dispersion	154
8.1.1	Viskose Komponente	154
8.1.2	Elastische Komponente	164
8.2	Verarbeitungsnahe Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften der L-SBR-Mischungssysteme mit einem Meßextruder	168
8.3	Dynamisch-mechanische Analyse in Abhängigkeit der Dispersion und Polymerstruktur	170
9.	Isodisperse Systeme in Abhängigkeit der Polymer-Struktur	177
9.1	Rheologische Eigenschaften ausgewählter, isodisperser Systeme in Abhängigkeit der Polymer- und Füllstoffstruktur	177
9.2	Erfassung von Unterschieden in der Mikrodispersion bei gleicher Makrodispersion mit dem TEM und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen	181
10.	Zusammenfassung	188
11.	Symbolverzeichnis	192
12.	Literaturverzeichnis	199
13.	Produktverzeichnis	208
14.	Geräteliste	209
15.	Anhang	212

1. Einleitung

Seitdem der Chemiker F. Hofmann, *Bayer AG*, im Jahre 1909 die entscheidenden Arbeiten zur Synthese von technisch verwendbaren Polyisopren und Methylkautschuk durchführte, wurde in der Folge die Entwicklung von synthetischen Kautschuken eine beispiellose Erfolgsgeschichte. Eine Entwicklung, welche aufgrund des begrenzt verfügbaren Rohstoffs Naturkautschuk, in dieser Weise wohl kaum möglich gewesen wäre. Der entscheidende Vorteil des synthetischen Kautschuks gegenüber dem Naturkautschuk liegt in der Möglichkeit eine ausreichende Mengenproduktion, gleich-bleibende Qualität und ein spezifisches Eigenschaftsbild zu gewährleisten. Heute werden mehr als 75 % der gesamten weltweit produzierten Synthetikautschukkapazität in der Reifenindustrie verbraucht – dabei dominieren nur wenige Kautschuktypen den Weltmarkt. Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) ist aufgrund seines breiten Eigenschaftsspektrums und seiner Verwendbarkeit in Reifen, sowie technischen Gummiwaren der Weltmarktführer unter den Synthetikautschuken. Der Lösungs-SBR (L-SBR), der mittels Lösungspolymerisation hergestellt wird, erlaubt eine systematische Beeinflussung dieses Eigenschaftsbildes, indem die chemische Mikrostruktur (Monomereinheiten) und die makromolekulare Struktur (Molmasse und Molmassenverteilung) variiert werden.

In der Praxis zeigen insbesondere im Mischbetrieb und in der Verarbeitung L-SBR-Mischungen in Abhängigkeit der Mikro- und Makrostruktur starke Schwankungen im rheologischen Verhalten. Diese Schwankungen im Verarbeitungsverhalten werden qualitativ auf die Änderung der viskosen und elastischen Komponente in L-SBR-Mischungen zurückgeführt. Konkret resultieren sie aus der Änderung der viskoelastischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Mikro- und Makrostruktur des Basispolymeren, den Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen und der Änderung des Dispersionszustandes während der Verarbeitung.

Das Kernziel dieser Arbeit besteht darin, den Einfluß der Mikro- und Makrostruktur ausgewählter L-SBR-Polymere auf die Rheologie und das Dispersionsverhalten zu untersuchen, um aufgrund von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen die Auswirkungen der Polymerkettenarchitektur auf die Verarbeitungseigenschaften vorhersagen zu können. Da kommerzielle L-SBR-Polymere nur eine unzureichende Abstufung bezüglich der chemischen Mikrostruktur, der Molmasse und der Molmassenverteilung bieten, ist eine systematische Untersuchung des Einflusses der einzelnen Komponenten nur beschränkt möglich. Erst die Synthese von L-SBR-Modellpolymeren durch die *Bayer AG* [44], die eine wohldefinierte Mikro- und Makrostruktur besitzen, ermöglicht diese Untersuchungen.

Hierzu sollen zum einen die viskosen und elastischen Eigenschaften der L-SBR- und L-BR-Modellpolymere mittels kapillarrheologischer und dynamisch-mechanischer Messungen über einen weiten Schergeschwindigkeits- bzw. Frequenzbereich untersucht und mittels molekular-rheologischer Modelle beschrieben werden. Zum anderen soll das praxisnahe

Verarbeitungsverhalten von ruß- und kieselensäuregefüllten Systemen untersucht werden, um den Einfluß der Strukturparameter auf Größen wie Scherviskosität, Einlaufdruckverlust, Spritzquellung, Schmelzebruch und Wandgleit-effekte zu bewerten.

Der Lösungsweg umfaßt Untersuchungen an monodispersen L-BR- und L-SBR-Modellpolymeren, eine Modellbetrachtung und eine molekular-rheologische Strukturparameterbestimmung, sowie Untersuchungen an kommerziellen Polymeren (L-BR, E-BR, L-SBR und E-SBR). Die Erweiterung der theoretischen Modelle und Modellrechnungen werden durch eine gesonderte noch ausstehende Dissertation von *Meier, J.* [96, 97] bearbeitet. Die Modellbildung geht von dem „Röhrenmodell“ nach *Doi-Edwards* [31] aus, welches die Bestimmung konkreter molekular-rheologischer Parameter wie Plateaumodul und Kriechrelaxationszeit aus den frequenzabhängigen Modulverläufen erlaubt. Diese werden in Abhängigkeit der Polymerstruktur bestimmt.

Der Einfluß der Polymerstruktur auf die Rheologie und das Dispersionsverhalten von Ruß- und Kiesel säuremischungen wird verarbeitungsnah mit dem Hochdruck-Kapillar-Viskosimeter (HKV) und dem auflichtmikroskopischen System *DIAS* untersucht. Ergänzend werden auch dynamisch-mechanische Untersuchungen an gefüllten L-SBR-Systemen durchgeführt um eine Aufklärung der Füllstoffverteilung auf Basis rheologischer Daten zu erhalten. Abschließend wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Modelluntersuchungen auf die Praxismischungen überprüft, um praxisnahe Empfehlungen für den Mischbetrieb und die Verarbeitung von L-SBR geben zu können.

10. Zusammenfassung

Die Zielstellung dieser Arbeit bestand darin, die Rheologie und das Dispersionsverhalten von BR- und SBR-Systemen in Abhängigkeit

- der gewichtsgemittelten Molmasse \overline{M}_w
- der Molmassenverteilungsbreite ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)
- des 1,2-Vinyl- und Styrol-Gehaltes

zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden auf Basis von speziell synthetisierten L-BR- und L-SBR-Modellpolymeren der *Bayer AG* [44] durchgeführt. Um den Bezug zu praxisrelevanten Systemen herzustellen erfolgten ergänzend Untersuchungen an kommerziellen BR- und SBR-Systemen.

Kapillarrheologische Untersuchungen an L-BR- und L-SBR-Modellpolymeren mit unterschiedlicher Makro- und Mikrostruktur zeigten einen signifikanten Einfluß der Molmasse, der Molmassenverteilungsbreite, des 1,2-Vinyl- bzw. Styrol-Gehaltes auf die schergeschwindigkeitsabhängige Scherviskosität und die entsprechenden Einlaufdruckverluste. So wurde festgestellt, daß eine Erhöhung der gewichtsgemittelten Molmasse \overline{M}_w , sowie des 1,2-Vinyl- bzw. Styrol-Gehaltes das Viskositätsniveau der korrigierten Viskositätsfunktion $\eta_B(\dot{\gamma})$ erhöht, sofern kein Wandgleiten vorliegt. Eine zunehmende Dispersität führt aufgrund zusätzlicher niedermolekularer Anteile zu einer Abnahme von $\eta_B(\dot{\gamma})$ und einer Verbesserung der Wandhaftung im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$. Für die Einlaufdruckverluste Δp_E , als Maß für die Elastizität, wurde eine Abnahme bei zunehmenden 1,2-Vinyl- bzw. Styrol-Gehalt beobachtet - der zunehmende Kettenquerschnitt führt zu einer abnehmenden Kettenflexibilität. Breitverteilte, kommerzielle L-SBR-Typen zeigten im Vergleich zu engverteilten Modellpolymeren mit gleicher Mikrostruktur und gleicher gewichtsgemittelter Molmasse \overline{M}_w ein ausgeprägteres elastisches Verhalten, d.h. erhöhte Einlaufdruckverluste Δp_E . Geringe Mehranteile hochmolekularer Komponente bewirken damit eine überproportionale Steigerung der Elastizität trotz Anwesenheit zusätzlicher niedermolekularer Anteile.

Insbesondere für hochmolekulare BR-Polymere wurden Slip-Stick-Effekte in verarbeitungsrelevanten Schergeschwindigkeitsbereichen gefunden, die zu Diskontinuitäten im Verarbeitungsprozeß (Extrusion) führen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Fließeffekte in erster Linie von der gewichtsgemittelten Molmasse \overline{M}_w und der Mikrostruktur (hoher 1,4-cis-Anteil) abhängen. Auch für engverteilte, hochmolekulare L-SBR-Modellpolymere wurden solche

Effekte festgestellt – allerdings in weitaus geringeren Maße. Reine Wandgleiteneffekte wurden für Systeme oberhalb einer kritischen gewichtsgemittelten Molmasse ($\overline{M}_w \geq 200000 \text{ g mol}^{-1}$) beobachtet. Eine enge Molmassenverteilung, sowie ein hoher 1,2-Vinyl- bzw. Styrol-Gehalt erhöhen das Wandgleitverhalten in Kapillaren signifikant.

In der Durchführung dieser Arbeit wurden weiterhin Grundlagen zum linear viskoelastischen Verhalten monodisperser und bimodal verteilter Polymerschmelzen unter dynamisch-mechanischer Beanspruchung erarbeitet. Damit wurde ein Zugang zu Systemen mit breiter Molmassenverteilung ($(\overline{M}_w/\overline{M}_n) \gg 1$) auf Basis der molekular-rheologischen Beschreibung engverteilter L-SBR-Modellpolymere geschaffen. Dies erforderte Untersuchungen an engverteilten Modellpolymeren, da die verwendeten molekular-rheologischen Modelle von *Doi und Edwards* [31] bisher nur für enge Molmassenverteilungen gültig sind.

Für ausgewählte Modellpolymere gleicher Mikrostruktur wurde zunächst qualitativ gezeigt, daß die Modellaussagen von *Doi und Edwards* für engverteilte Modellpolymere ($(\overline{M}_w/\overline{M}_n) < 1.05$) den Fließbereich (terminale Fließzone) der frequenz-abhängigen Modulverläufe $G'(\omega)$ bzw. $G''(\omega)$ gut beschreiben. Für breiter verteilte, kommerzielle Systeme ($(\overline{M}_w/\overline{M}_n) > 1.10$) zeigt die Steigung vom Speicher- bzw. Verlustmodul ein abweichendes Verhalten. In einer quantitativen Analyse wurden für die vorliegenden Systeme in Abhängigkeit der Mikro- und Makrostruktur die Plateaumoduli G_N , Verhakungsmolmassen M_e , Verhakungsdichten C_e , Kriechrelaxationszeiten τ_{DE} und monomeren Reibungskoeffizienten ζ_0 zur Charakterisierung des molekular-rheologischen Verhaltens bestimmt. Anhand dieser Größen wurde eine direkte Verknüpfung von Polymerstrukturparametern und dem Fließverhalten möglich. Ein zunehmender 1,2-Vinyl- bzw. Styrol-Gehalt des Polymeren äußert sich konkret in einer Zunahme der Kettendimension, was zu einer Zunahme der viskosen Komponente und einer Abnahme der elastischen Komponente führt.

Für Mischungen zweier Modellpolymere gleicher Mikrostruktur (L-SBR 223P, L-SBR 223O) mit einer bimodalen Molmassenverteilung ergaben sich bei der dynamisch-mechanischen Analyse signifikante Effekte in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses. Dabei zeigte sich ein überproportionaler Einfluß der niedermolekularen Komponente auf die Energiedissipation.

Zwischen den Ergebnissen aus der Kapillarrheologie und der dynamisch-mechanischen Analyse besteht für die Modellpolymere im Rahmen der Theorie der linearen Viskoelastizität für kleine Kreisfrequenzen bzw. Schergeschwindigkeiten eine direkte Identität. Auch die empirische *Cox/Merz*-Regel ist gültig.

Zum makroskopischen Dispersionsverhalten von Füllstoffen in BR- und SBR-Polymeren wurde festgestellt, daß der hoch-1,2-Vinyl- bzw. der hoch-Styrol-L-SBR unter gleichen Mischbedingungen nicht nur verbesserte Dispersionswerte D bei gleichen Mischzeiten t liefert, sondern der erforderliche spezifische Energieeintrag W_M zusätzlich niedriger liegt. Ursächlich für dieses Verhalten sind verbesserte Polymer/Füllstoff-Wechselwirkungen und eine günstigere „Mikromechanik“ des Mischens. Für ruß- und silikagefüllte Mischungssysteme auf Basis von engverteilten L-SBR-Modellpolymeren zeigte sich bei gleichbleibender Mikrostruktur mit Zunahme der gewichtsgemittelten Molmasse \overline{M}_w ein signifikant verbessertes Dispersionsverhalten – die Inkorporation verlangsamt sich allerdings. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, daß höhere Molmassen des Polymeren bis zu einer kritischen Molmasse auch zu höheren Scher- und Dehnkräften beim Mischprozeß führen, die für eine fortschreitende Dispersion des Füllstoffes verantwortlich sind. Ist die Molmasse allerdings zu hoch gewählt, wird die Inkorporation des Füllstoffes signifikant verschlechtert, so daß selbst für lange Mischzeiten t keine zufriedenstellende Dispersionsergebnisse mehr erreicht werden können. Eine zunehmende Dispersität des Polymeren ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) reduziert die Scher- und Dehnkräfte während des Mischprozesses erkennbar und führt somit zu einer verschlechterten Füllstoffdispersion.

Das makroskopische Dispersionsverhalten wurde weiterhin mit ausreichender Genauigkeit mit einer Dispersionskinetik 1. Ordnung beschrieben. In Abhängigkeit der Füllstoff- und Polymerstruktur wurde eine Dispersionsgeschwindigkeitskonstante K bestimmt. Die Dispersionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Struktur des Füllstoffes (DBP-Zahl), abnehmender spezifischer Füllstoffoberfläche S_M (N_2 -SA), zunehmenden 1,2-Vinyl- bzw. Styrol-Gehalt des Polymeren, zunehmender gewichtsgemittelter Molmasse \overline{M}_w und abnehmender Dispersität des Polymeren ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$).

Das rheologische Fließverhalten hochgefüllter BR- und SBR-Systeme wird auf der Füllstoffseite stark durch die Füllstoffart, den Füllgrad ϕ_v , die Füllstoffstruktur (DBP-Zahl) und den Dispersionszustand des Füllstoffes beeinflusst. Bezüglich des Einflusses des Polymeren auf die Rheologie des Mischungssystems ist festzustellen, daß insbesondere die gewichtsgemittelte Molmasse \overline{M}_w und die Dispersität bzw. Molmassenverteilungsbreite ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) Einfluß nehmen. Eine erhöhte Molmasse des Basispolymeren bewirkt eine signifikant erhöhte Elastizität und Viskosität. Eine breite Molmassenverteilung des Polymeren setzt das viskose Verhalten herab. Für hochgefüllte, hochmolekulare Systeme auf Basis von Ruß und silanisierter Kieselsäure werden bei gleicher Makrostruktur und Variation der Mikrostruktur (1,2-Vinyl- und Styrol-Gehalt) keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des viskosen und elastischen

Verhaltens festgestellt. Der hohe Anteil an Füllstoff in der Mischung dominiert das rheologische Verhalten – der Einfluß des Basispolymeren auf die Rheologie tritt in den Hintergrund. Wandgleiteneffekte unterstützen diesen Trend. Erst bei niedrigeren Füllgraden ϕ_V bzw. niedrigeren Molmassen \bar{M}_W des Basispolymeren wirkt ein erhöhter 1,2-Vinyl- bzw. Styrol-Gehalt oder eine schlechterer Dispersionszustand viskositätserhöhend. Für gefüllte Systeme wurde eine Charakterisierung der elastischen Komponente mittels Spritzquellungsmessungen vorgenommen. Neben der Düsengeometrie ist der Füllgrad ϕ_V von entscheidender Bedeutung für die Spritz-quellung S. Hochgefüllte Kieselsäuresysteme mit unterschiedlichen Basispolymeren (L-SBR 2525 und L-SBR 5025) zeigten geringe Unterschiede im Spritzquellungsverhalten. Erst beim Übergang zu geringeren Füllgraden ϕ_V zeigte die Spritzquellung S erhöhte Werte, d.h. stärkere elastische Effekte.

Messungen an einem Meßextruder zeigten, daß durch die Förderung mit einer Schnecke die Kautschukmischung vorgeschert wurde, und die Viskositätswerte im Vergleich zu vergleichbaren Messungen am Hochdruck-Kapillar-Viskosimeter ab-sinken. Die Viskositätsabnahme ist auf ein Aufbrechen des Füllstoffnetzwerkes durch die Vorscherung zurückzuführen.

Dynamisch-mechanische Untersuchungen eigneten sich im besonderen Maße zur Aufklärung von Füllstoffstruktur-Effekten. Die Abnahme des Plateaumoduls $\Delta G'(\hat{\gamma})$ über der Deformationsamplitude $\hat{\gamma}$ konnte mit dem makroskopischen Dispersions-koeffizienten D in Abhängigkeit der Mikrostruktur korreliert werden. Bezüglich der Polymerstruktur übt die gewichtsgemittelte Molmasse \bar{M}_W bzw. Dispersität (\bar{M}_W/\bar{M}_n) signifikanten Einfluß auf die deformationsamplitudenabhängigen Modulwerte aus. Für eine erhöhte gewichtsgemittelte Molmasse \bar{M}_W erhöhen sich die Modulwerte; für eine zunehmende Dispersität (\bar{M}_W/\bar{M}_n) sinken sie.

Makroskopisch, isodisperse Mischungssysteme zeigten in Abhängigkeit der Mikro-struktur (1,2-Vinyl-Gehalt) Unterschiede im viskosen und elastischen Fließverhalten. Eine zunehmende Mikrodispersion und Polymerdegradation im hoch-1,2-Vinyl-System führte zu einer Abnahme der korrigierten Scherviskosität $\eta_B(\dot{\gamma})$ und Dehnviskosität $\eta_E(\dot{\epsilon})$. Für silikagefüllte Systeme konnte qualitativ mittels TEM-Untersuchungen belegt werden, daß in hoch-1,2-Vinyl-haltigen L-SBR-Polymeren eine verbesserte Mikro-dispersion bei etwa gleicher Makrodispersion D vorliegt. Elektrische Leitfähigkeits-messungen an rußgefüllten Mischungssystemen in Abhängigkeit der Mischzeit t wiesen für hoch-1,2-Vinyl-haltige Systeme eine deutlich schnellere

Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit κ_{DC} über der Mischzeit t auf. Dies deutet auf eine verbesserte Mikrodispersion hin, da eine zunehmende Separierung der Füllstoffcluster in der Mischung zu einer verstärkten Isolierung, d.h. stärker abnehmenden Leitfähigkeit $\kappa_{DC}(t)$ führt.