

**Sz**  
**13246=2** BEITRÄGE ZUR **K**UNSTSTOFFVERARBEITUNG  
ststoffverarbeitung an der RWTH Aachen

**Ein Beitrag zur Verfahrensentwicklung für  
hochgefüllte Kautschuk-Mischungen und  
deren Bewertung**

**René Herbiet**

**ABK**

**BAND 34**

Sz 13246 = a

**Ein Beitrag zur Verfahrensentwicklung für hochgefüllte  
Kautschuk-Mischungen und deren Bewertung**

**A contribution to process development for highly  
filled rubber compounds and their valuation**

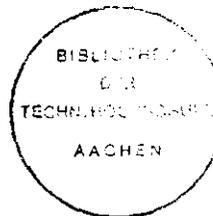
Von der Fakultät für Maschinenwesen  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

René Herbiet

aus Eupen/Belgien



Referent: Universitätsprofessor Dr.-Ing. W. Michaeli  
Korreferent: Privatdozent Dr.-Ing. A. Limper  
Tag der mündlichen Prüfung: 02.03.1995  
"D 82 (Diss. RWTH Aachen)"

# **AACHENER BEITRÄGE ZUR KUNSTSTOFFVERARBEITUNG**

Herausgeber:

Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV), RWTH Aachen  
Prof. Dr.-Ing. W. Michaeli

Herbiet, René:

Ein Beitrag zur Verfahrensentwicklung für hochgefüllte Kautschuk-Mischungen und deren Bewertung

1. Auflage Aachen:

Verlag der Augustinus Buchhandlung, 1995

(Aachener Beiträge zur Kunststoffverarbeitung, Band 34)

ISBN 3-86073-348-6

© 1995 René Herbiet

Verlag der Augustinus Buchhandlung

Pontstraße 96

52062 Aachen

Druck: Copy Team, Aachen

Gedruckt auf chlorfrei gebleichtem Papier

"D 82 (Diss. RWTH Aachen)"

für Maria

## **VORWORT**

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1989 bis 1995 während meiner Tätigkeit als Angestellter bei der Fa. Uniroyal Englebert Reifen GmbH, ein Tochterunternehmen der Continental AG.

Herrn H. Huinink, dem Leiter der Zentralen Forschung der Continental AG, danke ich für die Erlaubnis, diese Arbeit anfertigen und veröffentlichen zu dürfen.

Herrn Professor Dr.-Ing. W. Michaeli, dem Leiter des Instituts für Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWTH Aachen, gilt mein herzlicher Dank für seine spontane Bereitschaft, die Betreuung und kritische Durchsicht dieser Arbeit zu übernehmen.

Danken möchte ich ebenfalls Herrn Privatdozent Dr.-Ing. A. Limper für wertvolle Anregungen und die Übernahme des Korreferates.

Unserem Abteilungsleiter, Herrn Dr.-Ing. E. Harms, danke ich für seine stete wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit sowie für seine Ratschläge bei der Abfassung des Manuskriptes.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. rer. nat. M. Fehrlé, dem Leiter der Materialforschung der Continental AG, für die vielen hilfreichen Gespräche und Anregungen.

Für die Diskussionsbereitschaft und Hilfen zahlreicher Kollegen aus der Abteilung für Rheologische Prozesse und der Misch- und Prüflabors Aachen möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Meine Diplomanden und Studienarbeiter, Frau Dipl.-Ing. M. Braun, Frau Dipl.-Ing. A. Heydt, Frau Dipl.-Ing. M. Houtrouw, Herrn Dipl.-Ing. H. Kuhlmann, Herrn Dipl.-Ing. F. Lutter sowie Herrn Dipl.-Ing. H. Noordhoek-Hegt haben mich durch ihren tatkräftigen Einsatz sehr unterstützt; ihnen sei dafür ebenfalls gedankt.

Danken möchte ich auch meiner Frau Maria, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit mit viel Hilfe und Verständnis begleitet hat.

---

**Inhaltsverzeichnis**

	<b>Seite</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1 Einführung	1
1.2 Aufgabenstellung und Ziel	2
<b>2. Stand des Wissens</b>	<b>4</b>
2.1 Kieselsäure- und Rußmischungen - Einige Grundbegriffe	4
2.2 Einfluß von Verfahrensparametern bei der Herstellung hochgefüllter Kautschukmischungen	10
2.2.1 Kieselsäuremischungen	10
2.2.2 Rußmischungen	14
2.3 Prüfmethode zur Viskoelastizitätsmessung und deren Aussagefähigkeit zur Bewertung der Maßhaltigkeit	14
<b>3. Weiterentwicklung von Meßmethoden zur Bewertung der Kieselsäure- und Rußdispersion</b>	<b>16</b>
3.1 Bewertung der Kieselsäuredispersion durch Einfärben von Mikrotom-Dünnschnitten	16
3.1.1 Beschreibung des Färbeverfahrens	16
3.1.2 Einfärben mit fluoreszierenden Farbstoffen zwecks automatischer Bildauswertung	19
3.1.3 Anwendungsbeispiele	20
3.2 Bewertung der Rußdispersion mittels elektrischer Leitfähigkeit	22
3.2.1 Theoretische Grundlagen	22
3.2.2 Verwendetes Meßprinzip	24
3.2.3 Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Rußdispersion	25

<b>4.</b>	<b>Der Einfluß von Mischprozeßparametern auf das Eigenschaftsbild hochgefüllter Kautschukmischungen</b>	<b>31</b>
4.1	Untersuchungen an Kieselsäuremischungen	31
4.1.1	Reaktionskinetische Auswertung der Vernetzungsisotherme	31
4.1.2	Der Einfluß der Zugabereihenfolge von Chemikalien während des Mischens	36
4.1.2.1	Wahl der Mischverfahren	36
4.1.2.2	Diskussion der Ergebnisse	39
4.1.3	Der Einfluß der maximalen Mischungstemperatur	43
4.1.4	Der Einfluß der Mischzeit	60
4.1.5	Vulkameter-Drehmomentdifferenz als Bewertungskriterium	64
4.1.6	Bedeutung des Temperatur- und Zeiteinflusses für die Steuerung und Regelung des Mischprozesses	68
4.1.7	Vergleich zwischen der Temperatur-Zeitbelastung und der dissipierten Energie als Steuerungskriterium	75
4.2	Untersuchungen an Rußmischungen	77
4.2.1	Die Aufteilung der Rußzugabe und ihr Einfluß auf die Rußdispersion	77
4.2.2	Der Einfluß der Ölaufteilung auf die Rußdispersion	80
4.2.3	Der Einfluß von Mischungsschwankungen auf die Maßhaltigkeit bei der Extrusion	89
4.2.3.1	Korrelationen zwischen viskoelastischen Materialparametern bei typischen Reifenmischungen	90
4.2.3.2	Überprüfung der gemessenen Laufflächendaten	93
4.2.3.3	Korrelationen zwischen Labor- und Produktdaten ohne Berücksichtigung des Betriebspunktes der Extrusionsanlage	95
4.2.3.4	Korrelationen zwischen Labor- und Produktdaten bei Berücksichtigung des Betriebspunktes der Extrusionsanlage	98

---

<b>5.</b>	<b>Generelles Konzept zur Bewertung von Mischverfahren</b>	<b>109</b>
5.1	Einteilung der Bewertungskriterien	110
5.1.1	Kriterien zur Bewertung der Homogenität	110
5.1.2	Mußkriterien	112
5.1.3	Kriterien zur Bewertung der Verarbeitbarkeit	113
5.1.4	Spezielle Kriterien	113
5.2	Das Bewertungsverfahren	114
5.2.1	Die Datenmatrizen	114
5.2.2	Die Vergleichsmatrizen	115
5.2.3	Die Gewichtsmatrizen und die Bestimmung des besten Verfahrens	118
5.2.4	Ein Anwendungsbeispiel	119
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung/Summary</b>	<b>124</b>
<b>7.</b>	<b>Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>130</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>134</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang</b>	<b>144</b>
9.1	Beschreibung der verwendeten Meßverfahren	144
9.2	Referenz-Mischverfahren im Labor für Rußmischungen	152
9.3	Probenvorbereitung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit	153
9.4	Reproduzierbarkeitsuntersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeitsmessung	155
9.5	Signifikanztests für Mittelwerte und Varianzen	158
9.6	Korrelationen zwischen Materialparametern für die Reifenmischungen RM2, RM3 und RM4	160

---

## 1. Einleitung und Zielsetzung

### 1.1 Einführung

Die ständige Weiterentwicklung von Rohstoffen für die Kautschukindustrie, insbesondere im Polymer- und Füllstoffbereich, erfordert ebenfalls eine Weiterentwicklung der Mischtechnik. Dabei kommt dem Verfahreningenieur die Aufgabe zu, mit den vorhandenen Mischeinrichtungen durch eine geeignete Wahl der Prozeßparameter das Mischverfahren den neuen Erfordernissen anzugleichen.

Die thermodynamischen Randbedingungen /Gra/ sowie die Mischdauer und die Zugabereihenfolge der Chemikalien sind dabei von besonderer Bedeutung. Dies gilt bei der Verwendung von Kieselsäure als Füllstoff mehr noch als bei Ruß. So ist eine ausreichende Kopplung zwischen der Kieselsäure und dem Polymer nur über eine chemische Reaktion mit sogenannten Silanaktivatoren zu erreichen. Dabei ist auf die richtige Zugabereihenfolge der Chemikalien zu achten, damit keine unerwünschten Nebenreaktionen zwischen dem Füllstoff und anderen Mischungsbestandteilen stattfinden, die die Kopplungsreaktion beeinträchtigen würden /Kle/. Andererseits sind bestimmte untere und obere Temperatur-Zeit-Belastungen streng einzuhalten, wenn die Mischung eine gleichmäßige Qualität aufweisen soll. Die Herstellung solcher Mischungs-systeme erfordert daher eine völlig neue Mischtechnik; der Kneiter wird gewissermaßen zum Reaktor, in dem chemische Reaktionen unter streng definierten Bedingungen ablaufen müssen /Kes/.

Sowohl bei der Einführung neuer Rezepturen als auch bei der Übertragung von Mischverfahren auf unterschiedliche Maschinen sind Bewertungskriterien erforderlich, um die Güte der Mischung und damit des Verfahrens zu beurteilen. Während bei optimierten Mischverfahren der laufenden Produktion nur noch wenige Prüfungen zur Qualitätskontrolle ausreichen, fallen bei der Verfahrensentwicklung meist sehr viele Daten an. Für Reifenmischungen lassen sich mit Leichtigkeit 15 verschiedene physikalische Eigenschaften angeben, die dann zusammen mit ihren Schwankungen als indirektes Maß für die Homogenität der Mischung zu untersuchen sind. Dies ist notwendig, um den Prozeß so einzustellen, daß man anschließend mit einem Mindestmaß an Routineprüfungen auskommt. Zusätzlich stellt sich dabei die Frage nach der statistischen Signifikanz: Ein Vergleich von Mischungsdaten erfordert mehrere

Einzelmessungen, da nur mit Mittelwerten Wahrscheinlichkeitsaussagen im Rahmen von statistischen Signifikanztests durchführbar sind. Für nur 5 Verfahrensvarianten ergeben sich z.B. bei 15 Kriterien  $5 \times 15 = 75$  Mittelwerte und 75 Standardabweichungen, also 150 Zahlen, die entsprechend aufbereitet und interpretiert werden müssen.

Natürlich muß im Einzelfall die Auswahl der Bewertungskriterien vom Mischungstyp und von der zu lösenden Aufgabe abhängen. Es würde wenig Sinn ergeben, grundsätzlich alle im Labor verfügbaren Meßgrößen zu ermitteln, nur um Daten und deren Schwankungen miteinander vergleichen zu können. Für die Beurteilung von Mischungen bzw. von Mischverfahren ist es allerdings von entscheidender Bedeutung, für das zu lösende Problem die richtigen Kriterien auszuwählen. Oft müssen hier Kompromisse eingegangen werden, weil entweder die notwendige Prüfkapazität nicht ausreicht oder weil ganz einfach Kriterien zur Beurteilung fehlen. Als Beispiel sei hier die quantitative Bestimmung der Rußdispersion genannt, die recht aufwendig und dadurch kostenintensiv ist. Für den Füllstoff Kieselsäure ist bisher eine praktikable quantitative Beurteilung der Dispersion überhaupt nicht möglich. Ein weiteres Beispiel ist die Bewertung der Weiterverarbeitbarkeit; vielfach ist hier noch die Viskosität das einzige Kriterium, obwohl bekannt ist, daß gerade die elastischen Eigenschaften einer Mischung für die Maßhaltigkeit der Halbzeuge verantwortlich sind.

## 1.2 Aufgabenstellung und Ziel

Mischprozesse zur Herstellung von Kautschukmischungen können durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst werden. Neben der Rezeptur ist das Herstellungsverfahren daher für die Qualität des Endproduktes von entscheidender Bedeutung.

In dieser Arbeit soll der Einfluß von Mischprozeßparametern auf das Eigenschaftsbild von hochgefüllten Kautschukmischungen untersucht werden. Grundlegende Zusammenhänge zwischen Verfahrensparametern wie z.B. Zugabereihenfolgen und -zeitpunkte der Chemikalien, Mischzeiten und Temperaturen und den daraus resultierenden Mischungseigenschaften werden erarbeitet. In die Untersuchungen ist auch der Einfluß auf die Extrudierbarkeit mit einzubeziehen, da diese wegen der sich bei Verfahrensvariationen ändernden

---

viskoelastischen Eigenschaften mitbeeinflusst wird. Es ist ferner ein Formalismus zu entwerfen, mit dem bei gleichbleibender Rezeptur die Auswahl des besten Mischverfahrens für mehrere vorliegende Verfahrensvarianten erfolgen kann.

Neuere Entwicklungen im Zusammenhang mit dem Füllstoff Kieselsäure haben dazu geführt, daß dieser mit einem so hohen Anteil eingemischt werden kann, wie dies bisher nur für Ruß möglich war. Diese Kieselsäuremischungen stellen jedoch eine neue Herausforderung an die Mischtechnik dar. Bereits bei der Herstellung der Grundmischungen laufen wesentlich komplexere chemische Reaktionen ab, als dies bei Rußmischungen der Fall ist. Schwerpunktmäßig soll daher der Einfluß von Mischverfahrensparametern an hochgefüllten reinen Kieselsäuremischungen auf Lösungspolymerbasis untersucht werden.

Durch Mischverfahrensoptimierungen ändern sich in der Regel auch die viskoelastischen Eigenschaften einer Mischung. Es ist daher wichtig zu wissen, ob bzw. wie empfindlich die Maßhaltigkeit eines extrudierten Halbzeugs auf solche Veränderungen reagiert und mit welchen Methoden dies am besten beurteilt werden kann. Am Beispiel einer Reifenlauffläche soll daher der Zusammenhang zwischen den viskoelastischen Mischungseigenschaften, dem entsprechenden Betriebspunkt der Extrusionsanlage und der Maßhaltigkeit des Extrudates geklärt werden.

Die systematische Untersuchung von Mischverfahrensparametern ist allerdings nur dann effizient möglich, wenn geeignete Bewertungskriterien zur Verfügung stehen. Um die genannten Zielsetzungen der Arbeit zu erreichen, werden daher fehlende Prüfverfahren zur Bewertung der Verteilung von Kieselsäure und Ruß entwickelt.

## 2. Stand des Wissens

### 2.1 Kieselsäure- und Rußmischungen - Einige Grundbegriffe

Unter den in der Kautschukindustrie verwendeten Füllstoffen sind zwei Gruppen besonders hervorzuheben: Ruß und gefällte Kieselsäuren. Die Einarbeitung beider Füllstoffarten in Kautschuk und die damit verbundenen verfahrenstechnischen Probleme sind ein zentrales Thema dieser Arbeit. Für das weitere Verständnis der folgenden Kapitel ist es daher notwendig, zunächst einige grundlegende Begriffe zu erläutern (nach /Wol89/).

Ruß trägt in so hohem Maße zur Verbesserung einer Reihe von Vulkanisat-eigenschaften bei, daß er mit Abstand der am meisten eingesetzte aktive Füllstoff ist. So wäre etwa eine Reifenlauffläche ohne Rußzusatz nach wenigen tausend Kilometern abgenutzt.

Bei der Herstellung von Ruß werden flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe als Ausgangsprodukte eingesetzt, die entweder durch unvollständige Verbrennung oder durch thermische Zersetzung zu elementarem Kohlenstoff und Wasserstoff umgewandelt werden. Über 95% der heute hergestellten Rußmenge wird nach dem sog. "Furnace"-Verfahren hergestellt /Schu, Wol89/. Dabei wird Öl in eine Flamme aus Gas und erhitzter Luft eingesprüht. Durch die hohe Temperatur (1300-1800°C) und die reduzierende Atmosphäre in der Brennkammer wird das Öl thermisch gespalten und die Kohlenwasserstoffverbindungen bis zum Kohlenstoff reduziert. Das Einsprühen von Wasser unterbricht die Reaktion. Die Verweilzeit im Ofen beträgt nur wenige Millisekunden. Nach der Abkühlung in einem Wärmetauscher gelangen die rußhaltigen Gase in eine Filteranlage. Der dort abgeschiedene Ruß wird gesammelt und der Verperlung zugeführt, wodurch das Schüttgewicht beträchtlich vergrößert und die Handhabungsmöglichkeit erheblich verbessert wird.

Die Primärteilchengröße und damit die spezifische Oberfläche des Rußes läßt sich über die Ölmenge in weiten Grenzen variieren. Durch Zugabe geringer Alkalimengen kann auch die Teilchenaggregation (Rußstruktur) gesteuert werden. Letztere hängt außerdem ab vom Reaktortyp und dessen Geometrie, der Fahrweise des Ofens und der Verperlung. Andere Herstellungsverfahren sind z.B. in /Schu oder Wol89/ beschrieben.

Abb. 2.1 zeigt schematisch den Aufbau eines aus den Primärteilchen aufgebauten Rußaggregates.

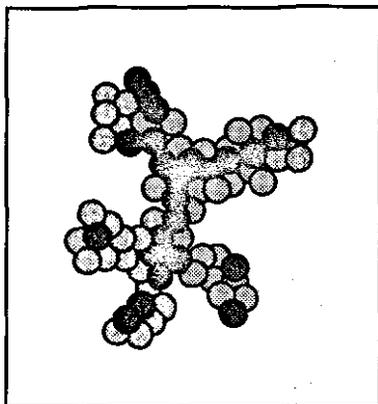


Bild 2.1: Schematischer Aufbau eines Rußaggregates

Fig. 2.1: Schematic view of a carbon black aggregate

Das wichtigste Verfahren zur Gewinnung feinteiliger Kieselsäuren auf pyrogenem Wege ist die Flammenhydrolyse leicht flüchtiger Siliciumverbindungen. Dieser Prozeß ist unter dem Namen "Aerosil-Prozeß" bekannt geworden /Wol89/. Ein homogenes Dampfgemisch aus Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und Sauerstoff wird aus einem Brenner in einem gekühlten Verbrennungsraum verbrannt. Das aus Wasserstoff und Sauerstoff gebildete Wasser setzt sich mit Siliciumtetrachlorid zu Kieselsäure und Salzsäure um. Auch hier bestimmen  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration, Flammentemperatur und Verweilzeit der  $\text{SiO}_2$ -Keime in der Flamme Teilchengröße, Oberfläche und Sekundär-agglomeration. Sekundär-agglomerate sind Anhäufungen von Aggregaten (s. Bild 2.1), die aufgrund interpartikulärer Wechselwirkungen zusammenhalten.

Die das  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Verbrennungsgase werden durch eine Koagulationsstrecke geleitet, in der das  $\text{SiO}_2$  ausflockt. Durch Nachbehandlung mit feuchter Heißluft werden Salzsäurereste entfernt und die Kieselsäure verdichtet.

Auffallend ist die Analogie dieses Prozesses zum Furnace-Verfahren bei der Rußherstellung. Durch pyrogene Gewinnung wird heute eine Vielzahl von Kieselsäuren hergestellt, die sich in Teilchengröße, Oberfläche und Sekundäragglomeration unterscheiden.

In der Kautschukindustrie haben sich die billigeren, auf dem Fällungsweg gewonnenen Kieselsäuren durchgesetzt. Ausgangsmaterialien sind hier Alkalisilikatlösungen, vorzugsweise Natronwasserglas, aus denen durch Versetzen mit Säure Kieselsäure ausgeschieden wird /Wol89/. Bei der Herstellung der einzelnen Kieselsäuretypen werden verschiedene Fällungsbedingungen angewendet, wobei z.B. Fälldauer, Fälltemperatur und pH-Wert die Eigenschaften des Endproduktes bestimmen. Die gebräuchlichsten Kieselsäuren mit kautschukverstärkenden Eigenschaften liegen im Bereich spezifischer Oberflächen (BET) von 25-200 m<sup>2</sup>/g.

Nach der Fällung erfolgt die Trennung der Suspension durch Filtration; daran schließt sich ein Mahivorgang an, bei dem die während der Trocknung entstandenen großen Aggregate und harte, schlecht dispergierbare Bestandteile zerkleinert werden.

Nach /Wol89/ zeigen Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kieselsäure in der Regel ähnlich komplizierte Agglomerate hoher Sekundärstruktur wie bei Rußen. Die hohe Strukturierung der Kieselsäureagglomerate erklärt sich dadurch, daß die Füllstoffaggregate zusätzlich zu den bei Ruß vorherrschenden Van der Waals-Kräften über interpartikuläre Siloxanverbindungen und Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Dies ist auch der Grund für die im Vergleich zu Rußen mit ähnlicher Oberfläche sehr viel höhere Mischungsviskosität, was eine erschwerte Verarbeitbarkeit bei höheren Füllungsgraden bedeutet. Bei den Kieselsäuren ist die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung hoch, die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung dagegen niedrig. Bei Rußen ist dies genau umgekehrt.

Schwerwiegender aber ist, daß Kieselsäure die Vulkanisationsreaktion erheblich beeinträchtigt. So tritt bei der normalen Schwefelvernetzung eine Verlängerung der Inkubationszeit und gleichzeitig auch eine Verringerung der Vulkanisationsgeschwindigkeit ein. Noch schwerwiegender ist der Eingriff in den Vernetzungsprozeß. Bei üblicherweise verwendeten Vulkanisationsmittelkonzentrationen erfolgt nur eine vergleichsweise schwache Vernetzung. Eine

Steigerung der Schwefel- bzw. Beschleunigerkonzentration zeigt hier wenig Wirkung. Verantwortlich für die Störung der Vernetzungsreaktion sind die Silanolgruppen an der Kieselsäuroberfläche. Ihre Wirkung scheint darin zu bestehen, daß sie den ersten Schritt der Vernetzung, nämlich den Aufbau polysulfidischer Bindungen, weitgehend blockieren. Bild 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der Kieselsäuroberfläche /nach Wol93/.

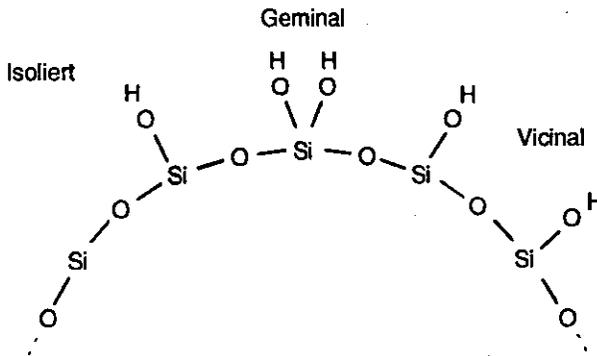


Bild 2.2: Schematische Darstellung von Silanolgruppen auf der Kieselsäuroberfläche /Wol93/

Fig. 2.2: Schematic representation of silanol groups at the silica surface /Wol93/

Besonders die gefällten Kieselsäuren enthalten 3-7% adsorbiertes und gebundenes Wasser an der Oberfläche. Eingebautes Kristallwasser (6-7%) ist im Inneren der Partikel zu finden. Wegen der unterschiedlichen Bindungsstärken des Wassers an die Kieselsäure erstreckt sich der Desorptionsbereich kontinuierlich von 100 bis 1000 °C.

Man erkennt in Bild 2.2 sog. isolierte und vicinale Silanolgruppen, die chemischen Umsetzungen leicht zugänglich sind. Die Existenz geminaler Gruppen ist nicht gesichert /Wol89/. Mit der Entwicklung sog. bifunktionaler Organosilane gelang der entscheidende Durchbruch, um die oben beschriebenen Nachteile bei der Verwendung von Kieselsäure zu vermeiden. Von 3 kommerziell erhältli-

chen bifunktionellen Organosilanen führt nur das Bis(triethoxysilylpropyl-3)-tetrasulfid, im folgenden kurz TESPT genannt, zu polysulfidischer Vernetzung /Wol93/. Bild 2.3 zeigt die chemische Struktur von TESPT. Die Ethoxy-Gruppen des TESPT reagieren mit den Silanolgruppen an der Kieselsäuroberfläche unter Abspaltung von Ethanol. Die Kieselsäure verliert dabei ihre hydrophile Eigenschaft, sie wird hydrophob. Man spricht daher auch von der Hydrophobierung der Kieselsäure.

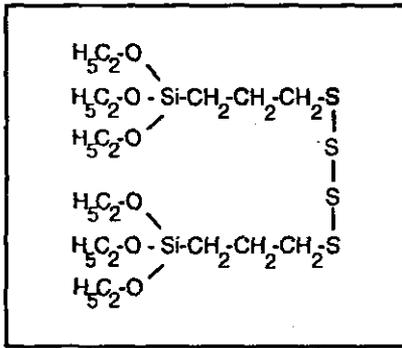


Bild 2.3: Chemische Struktur von TESPT /Wol93/

Fig. 2.3: Chemical structure of TESPT /Wol93/

Diese Umsetzung kann nach den sog. Naß-, Trocken- und in situ-Verfahren durchgeführt werden. Bei letzterem wird das Silan während des Mischens im Innenmischer zugeführt. Dabei ist auf eine bestimmte untere und obere vom Kautschuktyp abhängige Temperatur-Zeitbelastung zu achten, da sonst die Reaktion nicht vollständig abläuft oder die zweite funktionelle Gruppe des TESPT, die Tetrasulfidgruppe, unerwünschte Nebenreaktionen verursacht. Letztere soll erst während der Vulkanisation zusammen mit dem Schwefel und Beschleunigersystem zu einer kovalenten Bindung mit dem Kautschuk führen und damit die Kopplungsreaktion zwischen der Kieselsäure und dem Kautschuk beenden. Bild 2.4 veranschaulicht den Mechanismus /Wol93/.

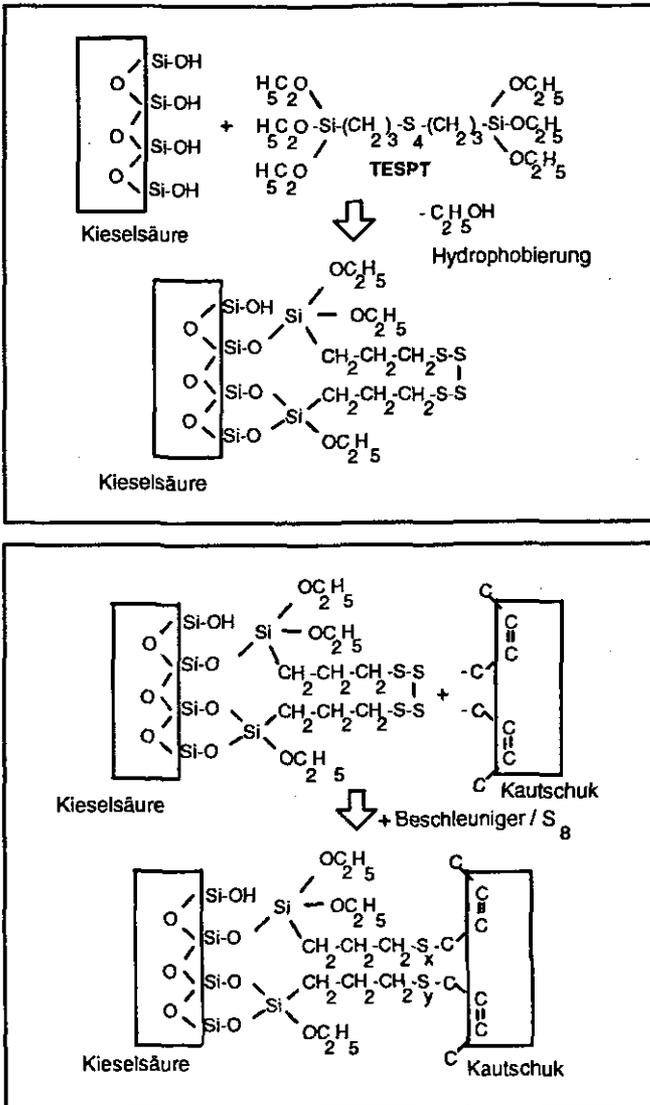


Bild 2.4: Reaktionsmechanismus für die Bildung kovalenter Kieselsäure-Kautschuk Bindungen /Wol93/

Fig. 2.4: Reaction mechanism for the formation of covalent silica-rubber bonds /Wol93/

Durch die Silanisierung wird die Anzahl der Silanolgruppen an der Kieselsäuroberfläche reduziert. Aufgrund sterischer Hinderung ist eine Umsetzung aller Silanolgruppen nicht möglich. Die übrigen werden dennoch durch die TESPT-Schicht für Kautschukketten weniger zugänglich. Die Reduzierung der Silanolgruppen ermöglicht jetzt eine Schwefelvulkanisation. Die dabei entstehende kovalente Bindung zwischen Füllstoff und Kautschuk führt zu wesentlich verbesserten Vulkanisateigenschaften. Die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung sowie die hohe Viskosität werden reduziert, wodurch jetzt auch die Verarbeitbarkeit hochgefüllter Kieselsäuremischungen möglich ist. Bei tiefen Mischtemperaturen, d.h. solange keine Vernetzung durch die Tetrasulfidgruppe möglich ist, kann die Mischungviskosität unter Umständen dabei sogar auf Werte unter 30 Mooney-Einheiten absinken /Lim/.

## 2.2 Einfluß von Verfahrensparametern bei der Herstellung hochgefüllter Kautschukmischungen

Über den Einfluß von Verfahrensparametern bei der Herstellung hochgefüllter Kautschukmischungen berichten zahlreiche Publikationen. Die folgenden Abschnitte sollen den heutigen Stand des Wissens wiedergeben. Dabei wird zwischen Kieselsäure- und Rußmischungen unterschieden.

### 2.2.1 Kieselsäuremischungen

Dem Europäischen Patentantrag EP 0 501 227 A1 vom 12.02.1992 eines französischen Reifenherstellers ist zu entnehmen, daß eine mit Schwefel vulkanisierbare Laufflächenmischung auf Lösungspolymerbasis, bei der Ruß teilweise oder ganz durch Kieselsäure ersetzt wird, gegenüber reinen Rußmischungen erhebliche Vorteile besitzt. Diese Vorteile beziehen sich auf günstigere Rollwiderstandseigenschaften bei gleichzeitiger Verbesserung des Naßrutschverhaltens sowie des Abriebs. Eine gleichzeitige Optimierung dieser Eigenschaften war bei bisherigen Mischungskonzepten nicht möglich. Die weiteren Angaben zu den Rohstoffen sowie zum Herstellungsverfahren sind allerdings sehr vage. Hinsichtlich des SBR-Lösungspolymers werden Styrol- und Vinylanteile zwischen 5 und 50% angegeben. Die BET- sowie CTAB-Oberfläche der Kieselsäure sollte zwischen 100 und 250 m<sup>2</sup>/g liegen, die DBP-Zahl zwischen 150 und 250 ml/100g. Die Mischungsherstellung soll in einer

---

oder mehreren Stufen erfolgen, wobei Mischzeiten zwischen 10 s und 20 min und maximale Temperaturen zwischen 130 °C und 180 °C einzuhalten sind. Als Kieselsäuremenge werden 30 bis 150 Teile auf 100 Teile Polymer angegeben.

In /Hew/ wird über die Vorteile von Kieselsäure als Ersatz für Ruß in einer SBR/BR-Laufflächenmischung berichtet. Bis zu 30 Teile Ruß werden durch Kieselsäure ersetzt, wodurch sich der Rollwiderstand sowie der Naßgriff verbessert.

In /Mai/ wird eine Laufflächenmischung mit 60 Teilen Lösungs-SBR und 40 Teilen NK untersucht, die bis zu 15 Teile Kieselsäure enthält. Es wird berichtet, daß sich der Rollwiderstand dadurch reduziert. Das Mischverfahren wird nicht genauer erwähnt.

In /Wol87, Wol93, Wol94/ findet sich der Hinweis, daß Lösungspolymere Vorteile zeigen hinsichtlich Rollwiderstandsreduzierung und Rutscheigenschaften. Eine Zinkoxidzugabe in der 2. Mischstufe soll eine leichte Verbesserung der dynamischen Eigenschaften bewirken. Die dabei festgestellten Änderungen in den physikalischen Eigenschaften Härte Shore A, DIN-Abrieb,  $E'$  und  $\tan\delta$  sind jedoch sehr gering und liegen teilweise im Bereich der Reproduzierbarkeit der Meßmethoden. Ein Mischverfahren für eine mit 80 Teile gefüllte Kieselsäuremischung wird angegeben. Die maximale Mischungstemperatur wird nur zwischen 155 °C und 160 °C variiert und lediglich mit dem DIN-Abrieb, dem Realteil des Elastizitätsmoduls  $E'$  sowie  $\tan\delta$  korreliert. Der Einfluß der Mischzeit wird nicht untersucht. Es wird darauf hingewiesen, daß sich nur dann verbesserte Mischungseigenschaften ergeben, wenn bei der in situ-Modifikation gewisse polymerspezifische maximale und minimale Temperatur-Zeitbelastungen eingehalten werden. Bei NR/IR-Mischungen soll die optimale Maximaltemperatur zwischen 150 °C und 160 °C, bei SBR/BR zwischen 130 °C und 145 °C liegen.

Als einziges Kriterium, das auf zu hohe Mischtemperaturen hinweist, wird die Mooney-Viskosität genannt. Man findet keine Meßergebnisse, die das Unterschreiten der unteren Grenze dokumentieren.

In /Wol82/ werden unterschiedliche Temperatur-Zeitbelastungen untersucht und mit mehreren Vulkanisateigenschaften korreliert. Alle Bestandteile, die mit

den Ethoxygruppen von TESPT reagieren können, sollten nicht während der Hydrophobierungsreaktion anwesend sein. Es wird empfohlen, bei sehr hohen Temperaturen zu mischen, wobei der Mischzeit eine geringere Bedeutung als der Temperatur zukommt. Als optimale Temperatur wird 160 °C angegeben. Bei dem verwendeten Mischverfahren wurde der Silanaktivator allerdings erst in der zweiten Mischstufe hinzugegeben, wodurch die Reaktionszeit bei Auswurf der Mischung nach dem Temperaturkriterium zwangsläufig reduziert wird. Möglicherweise würden bei einer Zugabe in der ersten Stufe und niedrigeren Temperaturen vergleichbare Ergebnisse erzielt. Alle hier durchgeführten Untersuchungen wurden jedoch an einer NK-Mischung vorgenommen, die 40 Teile Ruß zusammen mit nur 20 Teilen Kieselsäure enthielt. Für hochgefüllte reine Kieselsäuremischungen sind die Ergebnisse somit nicht repräsentativ.

Im Gegensatz zu /Wol82/ wird in /Nak/ berichtet, daß die Hydrophobierungsreaktion an einer NK-Mischung, die bis zu 56 Teile Kieselsäure enthält, bereits bei 140 °C hinreichend weit abgelaufen ist. Verwendet wird ein dreistufiges Mischverfahren mit einer Gesamtmischzeit von 10.5 Minuten. Bei dem dort angegebenen Verfahren werden 75% der Ruß-Kieselsäure-Füllstoffmenge in der ersten Stufe zusammen mit den übrigen Chemikalien zugegeben, die restlichen 25% in der zweiten Stufe. Danach wird die Mischung während 4 Minuten auf einem Walzwerk weitergemischt. Es wird keine vulkanisierbare Fertigmischung hergestellt, sondern nur der Einfluß unterschiedlicher Füllstoffmengen auf die Extrudierbarkeit untersucht. Der sog. Payne-Effekt /Pay/, d.h. die Amplitudenabhängigkeit des Schubmoduls, wird zur Bewertung der Dispersion herangezogen. Die gemessenen Unterschiede liegen jedoch im Bereich des Meßfehlers. SEM-Aufnahmen bei 1000-facher Vergrößerung zeigen gewisse Unterschiede in der Kieselsäuredispersion.

/Bom/ untersucht verschiedene Mischverfahrensvarianten, wiederum an einer NK-Mischung, bei der von den 60 Teilen Füllstoff nur 25 durch Kieselsäure ersetzt werden. Die Ergebnisse sind somit für das in dieser Arbeit zu untersuchende Mischungssystem ebenfalls nicht repräsentativ. Eine systematische Untersuchung zum Temperatur-Zeit-Einfluß erfolgt nicht.

Hinsichtlich ihrer Dispergierbarkeit in unterschiedlichen Kautschukmischungen untersucht /Coc/ verschiedene Kieselsäuretypen in Form von Pulver, Granulaten und Microperlen mit jeweils unterschiedlicher spezifischer Oberfläche.

---

Dabei wurden lediglich bei der EPDM-Mischung bis zu 55 Teile Kieselsäure eingesetzt, bei der SBR- und NK-Mischung nur 40 bzw. 25 Teile. Die SBR-Mischung wurde außerdem nicht hydrophobiert. Die maximale Mischungstemperatur betrug bei allen Mischungen 125-130 °C.

Die Bewertung der Dispergierbarkeit erfolgte indirekt entweder über eine Viskositätsmessung in einer speziellen Suspension oder indem in einer Wasser-Kieselsäure-Suspension der durch Ultraschall ausgelöste Agglomerataufbruch mittels eines Laser-Partikelgrößenanalysators beobachtet wurde. Beide Methoden sind hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf die Dispersioneigenschaften bei hochgefüllten silanmodifizierten Mischungen sehr fraglich. Eine direktere Bewertung erfolgt durch ein Auflichtverfahren, bei dem auf einer Mischungsfläche von 1,5 mm<sup>2</sup> alle Teilchen größer als 50 µm gezählt werden. Eine quantitative Angabe über die undispergierte Menge sowie über die Partikelgrößenverteilung in der Mischung ist mit dieser Methode nicht möglich. Der Einfluß von Mischprozeßparametern wird nicht untersucht.

Mittels Elektronenmikroskopie wird die Kieselsäure-Dispersion an einer nicht hydrophobierten NK und NK/SBR-Mischung, jeweils auf einer Walze hergestellt, in /Yin/ beschrieben. Mischprozeßparameter werden nicht untersucht.

Arbeiten über einen Zusammenhang zwischen Mischprozeßparametern und der damit verbundenen Dispersion an hochgefüllten silanmodifizierten Kieselsäuremischungen wurden nicht gefunden. Ein Grund hierfür ist sicherlich auch in der bisher fehlenden praktikablen und hinreichend genauen Beurteilungsmöglichkeit der Kieselsäuredispersion zu sehen.

Publikationen über das Vulkanisationsverhalten dieses Mischungssystems fehlen ebenfalls, obwohl gerade hier in Zusammenhang mit der Hydrophobierungsreaktion und dem TESPT, das zum Vulkanisationssystem gehört, neue Effekte zu erwarten sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Einfluß von Mischprozeßparametern an in situ modifizierten Kieselsäuremischungen im Hinblick auf physikalische Mischungseigenschaften bisher nicht oder nur unzulänglich untersucht wurde. Dies trifft insbesondere für die in der oben erwähnten Patentschrift genannten Mischungssysteme auf Lösungspolymerbasis zu. Be-

züglich der maximalen Mischungstemperatur und des besten Mischverfahrens gibt es unterschiedliche, z.T. widersprüchliche Aussagen.

### 2.2.2 Rußmischungen

Der Einfluß von Mischverfahrensparametern wie Mischzeit, Füllgrad, Drehzahl, Kühlwassertemperatur und Stempeldruck auf die Rußdispersion wird in /Sch83, Sch89/ eingehend diskutiert. Neuere Arbeiten, die den Einfluß der Rußdispersion in Verbindung bringen mit physikalischen Mischungseigenschaften sind zu finden in /Cor, Fun89, Pro, Ric/. In /Fun89/ wird auch der Einfluß des Rußtyps sowie der Ruß- und Ölmenge untersucht. Dabei werden jedoch keine Mischverfahrensvarianten betrachtet. Auch die älteren Arbeiten von /Boo63, Dan, Hes, May, Med78/ sind in diesem Zusammenhang zu erwähnen.

Die Bewertung der Rußdispersion erfolgt dabei durch optische Auswertung von Schnittflächen (Durchlicht- oder Auflichtverfahren) /Boo63, Cor, Fun89, Ric/, Oberflächen-Rauhigkeitsmessungen /Hes/, elektrischen Leitfähigkeitsmessungen /Sch83, Sch89/ und Messungen des Schub- bzw. Elastizitätsmoduls ("Payne-Effekt") /Pay/. Die Leitfähigkeitsmessung hat den Vorteil einer hohen Empfindlichkeit und Schnelligkeit, da kein Vulkanisat hergestellt werden muß. Problematisch ist jedoch bei den in der Literatur beschriebenen Meßverfahren die Probenvorbereitung und die Meßtechnik.

Bei der Durchsicht der Veröffentlichungen fällt allerdings auf, daß die unterschiedlichen Rußdispersionen für eine vorgegebene Mischung durch Verändern der weiter oben angeführten Mischverfahrensparameter eingestellt wurden. Die Frage nach der günstigsten Zugabereihenfolge von Ruß und Öl im Hinblick auf eine optimale Dispersion bleibt unbeantwortet. Dieser Aspekt soll daher für Rußmischungen in vorliegender Arbeit näher untersucht werden.

### 2.3 Prüfmethode zur Viskoelastizitätsmessung und deren Aussagefähigkeit zur Bewertung der Maßhaltigkeit

Eine Übersicht über moderne Prüfverfahren, die nicht nur die Messung der viskosen, sondern auch der elastischen Materialeigenschaften ermöglichen, findet sich in /Bre, Joh, Whi/. Besonders zu erwähnen ist die Defo-Prüfung

---

*/Koo/*, der RPA 2000-Analyzer */Dic/*, die Kapillar-Rheometrie und das Rheo-Vulkameter */Göt89/*, Mooney-Relaxationsmessungen */Bur, DiM/* sowie das TMS-Rheometer */Tri/*. In den zitierten Arbeiten werden auch Anwendungsbeispiele zur jeweiligen Meßmethode angeführt. Dabei beschränken sich die Autoren jedoch darauf, die Mischungen gezielt in ihren viskoelastischen Eigenschaften zu verändern und diese Veränderungen mit dem Prüfverfahren nachzuweisen. In der Arbeit von */Shin/* wird der Längenschumpf sowie das Quellverhalten einer SBR- und NK-Laufflächenmischung eingehend mittels Kapillarrheometrie untersucht. Diese Messungen beschränken sich aber wiederum auf die Laborprüfungen selbst. Bis heute scheint es keine Veröffentlichung zu geben, die einen Zusammenhang herstellt zwischen unterschiedlichen viskoelastischen Mischungseigenschaften, Betriebspunkteinstellungen der Extrusionsanlage und Maßhaltigkeitsschwankungen des Extrudates.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit wird sich daher in Verbindung mit der Bewertung des Einflusses von Mischprozeßparametern auf Mischungseigenschaften mit dieser Problematik auseinandersetzen.

### **3. Weiterentwicklung von Meßmethoden zur Bewertung der Kieselsäure- und Rußdispersion**

#### **3.1 Bewertung der Kieselsäuredispersion durch Einfärben von Mikrotom-Dünnschnitten**

Der Einsatz von Kieselsäure als Füllstoff macht es erforderlich, entsprechende Meßmethoden zur Bestimmung der Dispersion zu entwickeln. Die Methode soll nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Aussagen über die nicht dispergierte Kieselsäuremenge zulassen. Zusätzlich wäre es wünschenswert, auch die Partikelgrößenverteilung zu erfassen. Bei Rußmischungen ist dies mittels Mikrotom-Dünnschnitten von einigen  $\mu\text{m}$  Dicke möglich, die unter dem Lichtmikroskop betrachtet und ausgewertet werden. Präpariert man jedoch Mikrotomschnitte einer Kieselsäuremischung, so stellt man fest, daß die Schnitte unter dem Mikroskop nahezu durchsichtig sind. Zwar lassen sich bei schlechten Verteilungen grob die nicht dispergierten Kieselsäurepartikel erkennen; es gelingt jedoch nicht, diese z.B. von Löchern zu unterscheiden, die in Dünnschnitten oft auftreten. Aufgrund des geringen Kontrastunterschiedes zwischen der Kautschukmatrix und den Kieselsäurepartikeln ist ein Auszählen weder mit dem Auge noch mit einer elektronischen Bildverarbeitung möglich.

In den folgenden Abschnitten wird daher ein neu entwickeltes Verfahren beschrieben, das durch selektives Färben der Kieselsäurepartikel sowohl eine Auszählung mit dem Auge als auch eine Auswertung mit einem Bildauswertesystem erlaubt /Her/.

##### **3.1.1 Beschreibung des Färbeverfahrens**

Da die Kieselsäurepartikel in Mikrotomschnitten quasi durchsichtig erscheinen, liegt es nahe, diese selektiv zu färben. Selektiv bedeutet hier, daß sich andere Mischungsbestandteile dabei nicht mitfärben. Das Einmischen eines Farbstoffes während des Mischprozesses wäre zwar prinzipiell möglich; nicht auszuschließen ist jedoch, daß sich dabei die Mischungseigenschaften verändern. Außerdem wäre das Verfahren dann nur bei Versuchsmischungen anwendbar. Es bleibt somit nur die Möglichkeit, Mikrotomschnitte selektiv einzufärben. Hierzu wird zunächst ein 2-3  $\mu\text{m}$  dicker Schnitt mit einer speziellen Schneidevorrichtung angefertigt. Die vulkanisierte Probe wird dabei

---

in der Schneidevorrichtung auf ca.  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und anschließend mit einem Metallmesser auf die gewünschte Dicke geschnitten. Typische Probenflächen sind  $5 \times 10\text{ mm}^2$ . Anschließend werden mehrere Schnitte mit einem Pinsel kurz in Benzin eingetaucht und auf einem Objektträger ausgebreitet. Diese stehen dann für den anschließenden Färbevorgang zur Verfügung.

Versuche mit verschiedenen Farbstoffen, die in entsprechenden Lösungsmitteln gelöst werden mußten, ergaben, daß ein bestimmter organischer Farbstoff sehr gut von den unverteiltern Kieselsäurepartikeln angenommen wird. Dieser sei im folgenden mit "Farbstoff A" bezeichnet. Problematisch ist dabei, daß die Mikrotomschnitte in einigen Lösungsmitteln stark schrumpfen. Daher war das Lösungsmittel-Farbstoffgemisch in der Zusammensetzung so zu optimieren, daß eine hinreichende Menge des Farbstoffpulvers aufgelöst wird um ein Einfärben von Kieselsäure zu ermöglichen, ohne daß dabei die wenige  $\mu\text{m}$  dicken Schnitte während des Färbevorganges schrumpfen. Dabei war zu beachten, daß ein Farbstoffüberschuß zu einer sehr starken Färbung des gesamten Schnittes führen kann. Es zeigte sich auch, daß je nach Hersteller des Farbstoffes Unterschiede im Färbeverhalten auftreten, so daß die Farbstoff- und Lösungsmittelzusammensetzung ggf. entsprechend angepaßt werden muß.

In dieses Lösungsmittel-Farbstoffgemisch wird der Objektträger mit den Schnitten für ca. 1 Minute eingetaucht. Zur Entfernung von Farbstoffresten wird der Objektträger anschließend für 1 Minute in Benzin gelegt. Damit ist der Färbevorgang beendet und die Schnitte können unter dem Mikroskop im Durchlicht mit z.B. 5 oder 10-facher Vergrößerung untersucht werden. Prinzipiell könnten die Mikrotomschnitte auch direkt nach dem Schneidevorgang in die Farblösung getaucht werden. Nachteilig dabei ist jedoch, daß sich die dünnen Proben dabei zusammenrollen, wodurch unerwünschte Farbstreifen entstehen. Außerdem ist eine definierte Färbedauer schwerer einzuhalten, weil es nicht immer gleich gelingt, die winzigen zusammengerollten Streifen mit dem Pinsel aus der Farblösung herauszuholen.

Auch bei Anwesenheit von Ruß in der Mischung gelingt der Färbevorgang; die Probenpräparation ist die gleiche, nur sollte die Schnittdicke dann auf  $1\text{ }\mu\text{m}$  reduziert und die Färbedauer auf 2 Minuten erhöht werden. Gleichzeitig ergibt sich somit die Möglichkeit, auch die Rußdispersion zu ermitteln.

Um sicherzustellen, daß nur die unverteilte Kieselsäure den Farbstoff annimmt, wurde eine Mischung ohne Kieselsäure hergestellt. Nach dem Färbevorgang waren keine intensiv gefärbten Bereiche zu erkennen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß nur die Kieselsäure den Farbstoff annimmt.

Falls nur eine qualitative Aussage gewünscht wird, z.B. bei sehr großen Unterschieden im Verteilungsgrad, erlaubt eine auf das Mikroskop aufgesetzte Farbkamera mit anschließendem Fotodrucker eine schnelle Bilddokumentation.

Eine quantitative Auswertung ist möglich, indem die Fläche der unverteilten gefärbten Partikel abgeschätzt und aufaddiert wird. Dies geschieht mit Hilfe eines sich im Okular des Mikroskopes befindlichen Rasters bekannter Größe (quadratisches Raster, Seitenlänge 0.5 mm, aufgeteilt in  $10 \times 10 = 100$  kleine Quadrate). Ein Kieselsäurepartikel kann somit bezüglich seiner Fläche verglichen werden mit einem der 100 kleinen Quadrate von 50  $\mu\text{m}$  Kantenlänge. Mehrmaliges Herstellen einer Labormischung auf einem 1.55 l Knetter nach dem gleichen Mischverfahren ergab, daß das Auszählen von 2 Mikrotomschnitten, bei denen jeweils eine Fläche von 5  $\text{mm}^2$  nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgewertet werden, eine sehr gute Charakterisierung der nichtverteilten Kieselsäuremenge ermöglicht. (Das entspricht 40 Raster oder 4000 kleine Quadrate). Zu beachten ist dabei, daß die 2 Schnitte an unterschiedlichen Stellen der Mischung entnommen werden. Es ist leicht einzusehen, daß zwei direkt hintereinander abgetrennte Schnitte an dem selben Probenstück wegen der geringen Schnittdicke ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) im Vergleich zu den unverteilten Kieselsäurepartikeln ( $\sim 1 - 300 \mu\text{m}$ ) eine quasi gleiche Dispersionsgüte aufweisen müssen. Summiert man die mit Kieselsäure bedeckten Flächen-Prozentanteile aller 4000 Quadrate auf, dann läßt sich zeigen, daß die unverteilte Kieselsäuremenge USW (Undispersed Silica White, als Analogie zu dem gebräuchlichen UCB- oder Undispersed Carbon Black-Wert bei Ruß) in % der eingesetzten Kieselsäuremenge berechnet werden kann nach:

$$\text{USW} = \frac{F \cdot \rho_{\text{Kie}}}{4000 \cdot G \cdot \rho_{\text{Misch}}} \% \quad (3.1)$$

---

Dabei ist  $F$  der Gesamt-Flächenprozentanteil der Kieselsäurepartikel,  $\rho_{Kie}$  die Dichte von Kieselsäure,  $\rho_{Misch}$  die Dichte der Mischung und  $G$  der Gewichtsprozentanteil der eingesetzten Kieselsäuremenge.

Es ist einleuchtend, daß das beschriebene Verfahren aufgrund der Auszählung "mit dem Auge" relativ aufwendig und nicht ganz frei von subjektiver Beurteilung bei der Flächenschätzung der Kieselsäurepartikel ist. Außerdem ist eine Darstellung der Partikelgrößenverteilung nicht möglich. Dennoch lassen sich mit der Methode eindeutige Unterschiede in der Dispergierbarkeit unterschiedlicher Kieselsäuretypen nachweisen, wie in Abschnitt 3.1.3 gezeigt wird.

Wegen der beschriebenen Nachteile der Methode wurde versucht, die gefärbten Partikel mit einem für Ruß vorhandenen Bildauswertesystem zu erfassen. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß die Kontrastunterschiede zu diesem Zweck nicht ausreichen. Im nächsten Abschnitt wird daher gezeigt, wie durch die Verwendung von fluoreszierenden Farbstoffen dieser Nachteil behoben werden kann.

### 3.1.2 Einfärben mit fluoreszierenden Farbstoffen zwecks automatischer Bildauswertung

Eine Möglichkeit, den bei der Verwendung von Farbstoff A bestehenden Kontrastmangel für das Bildauswertesystem zu beseitigen, besteht darin, einen Farbstoff zu benutzen, der mittels UV-Licht zum Leuchten angeregt werden kann. Das für Ruß existente Bildauswerteprogramm müßte dann lediglich so umprogrammiert werden, daß es nicht auf schwarze (Ruß-) Partikel reagiert, sondern auf hell leuchtende nichtverteilte Kieselsäureteilchen, die sich von dem nichtleuchtenden Kautschukhintergrund abheben. Dies gelang mit dem organischen Farbstoff B. Die Probenpräparation sowie der Einfärbeporgang geschieht dabei in gleicher Weise wie für den Farbstoff A. Mit der automatischen Bildauswertung ist man in der Lage, zusätzlich Aussagen über die Partikelgrößenverteilung in der Mischung zu machen.

Durch die Bereitstellung dieser Prüfmethode ergibt sich die Möglichkeit, nicht nur die Einmischbarkeit unterschiedlicher Kieselsäuretypen quantitativ zu untersuchen, sondern auch Mischverfahrenseinflüsse im Hinblick auf den Dispersionszustand der Mischung zu bewerten.

### 3.1.3 Anwendungsbeispiele

In Bild 3.1 sind die USW-Werte von 12 verschiedenen Kieselsäuretypen dargestellt. Sie stammen teilweise von unterschiedlichen Herstellern und hatten BET-Oberflächen zwischen 85 und 200 m<sup>2</sup>/g. Darunter waren pulverförmige und granuliert Typen. Die Mischungen enthielten jeweils 70 Teile Kieselsäure auf 100 Teile Kautschuk; sie wurden alle nach dem gleichen Mischverfahren hergestellt. Die Auswertung erfolgte über das optische Auszählverfahren wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Man erkennt, daß sich die verschiedenen Kieselsäuretypen hinsichtlich ihrer Einmischbarkeit sehr unterschiedlich verhalten. Auch ohne elektronische Bildauswertung werden die Unterschiede deutlich sichtbar.

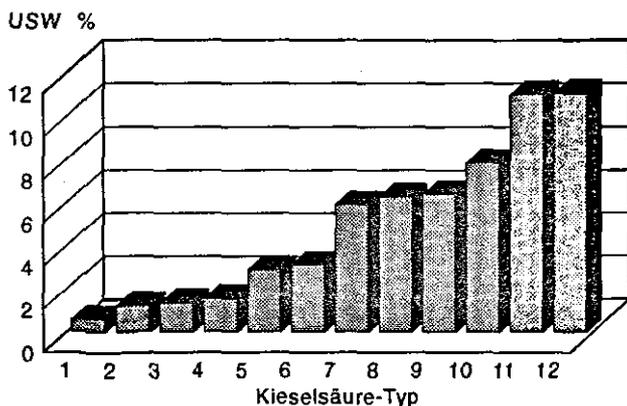


Bild 3.1: USW-Werte von 12 unterschiedlichen Kieselsäuretypen

Fig. 3.1: USW-values of 12 different kinds of silica

Bild 3.2 zeigt Mikrotomausschnitte, die 2 unterschiedliche Dispersionszustände einer Kieselsäuremischung wiedergeben. Die beiden Mischungen enthielten jeweils 70 Teile des gleichen Kieselsäuretyps auf 100 Teile Kautschuk. Die unverteilten Partikel wurden durch Bestrahlung mit UV-Licht zum Leuchten angeregt und erscheinen daher in Bild 3.2 als helle Bereiche. Eventuell vorhandene Löcher in der Probe, die eine Beurteilung verfälschen würden, sowie die Kautschukmatrix selbst bleiben dunkel. In diesem Beispiel werden auch ohne weitere Auswertung der Ausschnitte, die hier eine Fläche von ca. 0.25 mm<sup>2</sup> darstellen, die Unterschiede in der Kieselsäureverteilung deutlich. Die zugehörige quantitative Bildauswertung von jeweils 40 Mikrotomausschnitten pro Mischung zeigt Bild 3.3.

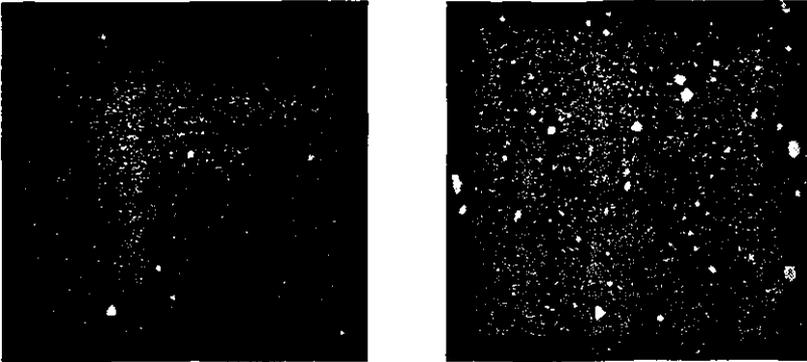


Bild 3.2: Mikrotomausschnitte (ca. 0.25 mm<sup>2</sup>) von 2 unterschiedlichen Kieselsäuredispersionen

Fig. 3.2: Parts of microtom slices (about 0.25 mm<sup>2</sup>) of 2 different dispersion states of a silica compound

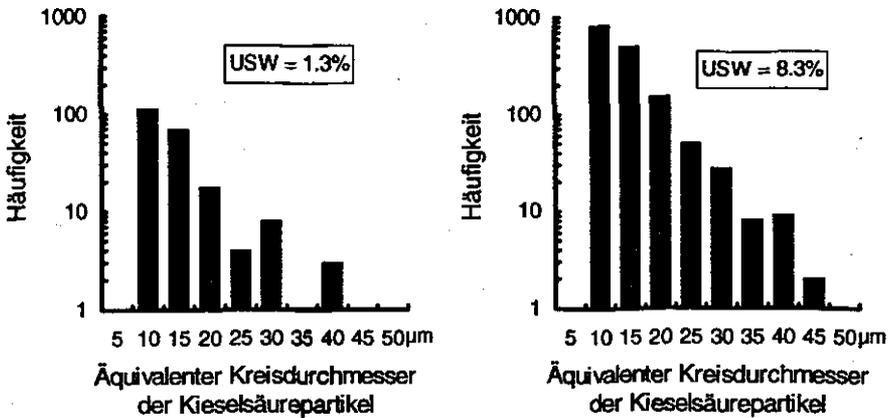


Bild 3.3: Unterschiedliche Dispersionszustände einer Kieselsäuremischung  
 Fig. 3.3: Different states of dispersion of a silica compound



Es ergaben sich USW-Werte von 1.3 und 8.3%. Man erkennt, daß in erster Näherung die Verteilungsform selbst vom USW-Wert unabhängig ist.

### 3.2 Bewertung der Rußdispersion mittels elektrischer Leitfähigkeit

In der Literatur findet man zahlreiche Untersuchungen, die einen Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Rußdispersion belegen /Boo63, Boo77, Cem, Fri, Med86, Sch/. Ein großer Vorteil liegt in der Schnelligkeit der Methode. So lassen sich auch Grundmischungen sofort prüfen; die Herstellung der Fertigmischung und des Vulkanisates entfällt. Nachteilig ist jedoch, daß die elektrische Leitfähigkeit stark von anderen Parametern als der Rußdispersion abhängt. So führen selbst leichte Deformationen der Proben zu starken Meßwertstreuungen. Aus diesem Grund ist die Probenvorbereitung ein kritischer Faktor, der aber durch die in Anhang 9.3 beschriebene strikt einzuhaltende Prüfvorschrift beherrschbar ist.

Wegen der Vorteile, die sich aus der Schnelligkeit der Meßmethode ergeben, soll das Prinzip der elektrischen Leitfähigkeitsmessung in dieser Arbeit zur Rußdispersionsbewertung angewendet werden. Die Leitfähigkeitsangabe selbst stellt jedoch noch kein Maß für die Rußverteilung dar. In den folgenden Abschnitten wird daher zunächst geprüft, ob bzw. unter welchen Bedingungen bei hochgefüllten typischen Reifenmischungen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Rußdispersion besteht. Da hierzu ein gewisses Verständnis der Zusammenhänge notwendig ist, die die elektrische Leitfähigkeit in rußgefüllten Systemen beeinflussen können, werden zunächst die wichtigsten theoretischen Grundlagen nach /Med86/ erläutert.

#### 3.2.1 Theoretische Grundlagen

Arbeitet man Ruß in schlecht leitenden Kautschuk ein, so beobachtet man eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, wie sie beispielhaft in Bild 3.4 für eine Naturkautschukmischung dargestellt ist /Med86/. Man unterscheidet grundsätzlich 3 Bereiche: Im Bereich A, dem unterkritischen Bereich, steigt die Leitfähigkeit nur schwach mit zunehmender Rußkonzentration an. Im Bereich B, dem sogenannten Perkolationsbereich, ist ein sehr starker Anstieg festzustellen. Im Gegensatz zum unterkritischen Bereich, wo die Rußaggregate

isoliert vorliegen, baut sich oberhalb der sog. Perkolationschwelle ("percolation threshold", s. Bild 3.4) ein durchgehendes Rußnetzwerk auf, wodurch die Abstände zwischen den Aggregaten geringer werden (überkritischer Bereich). Die Elektronen können somit von einem Aggregat zum anderen gelangen, müssen dabei jedoch eine Aggregatbarriere von der Größenordnung 1.5-10 nm überbrücken.

Eine weitere Rußzugabe verbindet mehr Rußaggregate und die Anzahl der "durchgehenden Pfade" erhöht sich, was zu einem raschen Ansteigen der Leitfähigkeit führt. Außerdem wird dadurch der mittlere Partikelabstand weiter verringert. Bei sehr hohen Rußkonzentrationen (Bereich C) ist das Netzwerk vollständig ausgebildet und der Partikelabstand ändert sich nicht mehr. Damit steigt auch die Leitfähigkeit nicht weiter an.

In den Bereichen A, B und C tragen unterschiedliche Mechanismen (z. B. der Tunneleffekt oder "hopping" /Med86/) zur Leitfähigkeit bei, je nachdem welche Meßfrequenzen, Temperaturen und elektrische Feldstärken vorliegen. Eine ge-

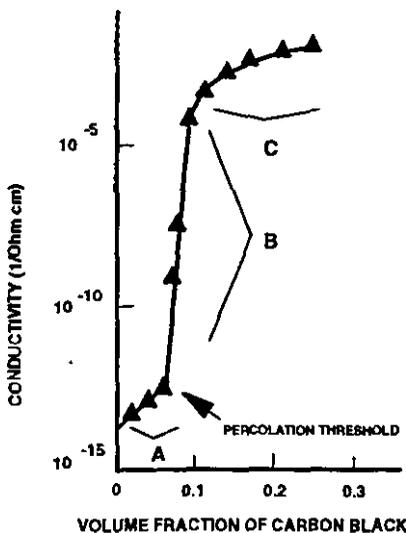


Bild 3.4: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Rußkonzentration /Med86/  
 Fig. 3.4: Electrical conductivity as a function of carbon black content /Med86/

---

nauere Beschreibung der einzelnen Mechanismen und die Bedingungen unter denen sie in Erscheinung treten findet man in /Med86/.

Nach dem bisher Gesagten ist klar, daß die Leitfähigkeit auch von der Dispersion des Rußes abhängig sein muß. Unverteilte Rußagglomerate wirken wegen ihrer hohen Leitfähigkeit gewissermaßen wie ein Kurzschluß in der Probe, unabhängig davon, ob sich die Mischung im unter- oder überkritischen Zustand befindet. Mit zunehmender Dispersionsqualität muß sich somit auch die elektrische Leitfähigkeit ändern und kann daher als Maß für die Rußverteilung verwendet werden /Boo63, Cem/. Im Gegensatz zum UCB-Wert stellt die Leitfähigkeit, die zudem auch vom Rußtyp abhängt, zunächst kein quantitatives Maß für die Rußdispersion dar. Damit jedoch verlässliche Vergleichsaussagen möglich sind, muß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Dispersionsgrad einer Mischung und ihrer Leitfähigkeit bestehen. Diese Frage wird, insbesondere unter Berücksichtigung des Perkolationsverhaltens des Rußes, in Abschnitt 3.2.3 geklärt.

### 3.2.2 Verwendetes Meßprinzip

Bei den in der Literatur angegebenen Meßverfahren werden oft Elektroden zur Messung des elektrischen Widerstandes in den unvulkanisierten Kautschuk eingestochen /Fri, Sch/. Der größte Nachteil hierbei ist, daß die Probe wegen ihrer elastischen Eigenschaften im Einstichbereich relaxiert, so daß sich der Widerstandsmeßwert nur allmählich einstellt. Dies führt i. a. zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Meßwerte. Gleiches gilt auch für Meßverfahren, bei denen eine Probe zwischen zwei Elektroden eingeklemmt wird. Problematisch ist dabei ebenfalls, daß selbst relativ geringe Deformationen den elektrischen Widerstand erhöhen und somit zusätzlich zu Meßfehlern führen. Daran ändert auch ein Vulkanisieren der Mischung nichts. Außerdem hat die Messung an vulkanisierten Proben den Nachteil, daß durch den Vulkanisationsprozeß die Leitfähigkeit bis auf das zehnfache /Boo77/ ansteigt und dadurch eine Aussage über die Rußverteilung erschwert bzw. unmöglich wird. So hat z.B. /Boo77/ EPDM-Mischungen mit 55 Teilen N399-Ruß im unvulkanisierten und vulkanisierten Zustand untersucht. Während sich im unvulkanisierten Fall die Leitfähigkeiten bei guter und schlechter Dispersion um einen Faktor 3.6 unterscheiden, war der Faktor im vulkanisierten Zustand der Proben nur noch 1.1. Geringere Unterschiede in der Rußdispersion lassen sich

somit nach dem Vulkanisieren möglicherweise nicht mehr messen; in jedem Fall wird die Differenzierbarkeit geringer.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Handmeßgerät der Fa. Tangent, dem sogenannten "Electroscanner", befinden sich an der Unterseite zwei leitfähige, flexible  $60 \times 90 \text{ mm}^2$  große Elektroden. Das Gerät wird einfach auf die zu untersuchende Probe gestellt und leicht angedrückt. Die Leitfähigkeit wird dabei sofort angezeigt, wobei der Endausschlag durch das Andrücken bereits nach wenigen Sekunden erreicht ist. Dadurch werden die oben beschriebenen Nachteile hinsichtlich der Reproduzierbarkeit umgangen. Der abgelesene Wert ist noch mit einem Faktor zu multiplizieren, der dem Abstand und der Breite der Elektroden sowie der Probengeometrie Rechnung trägt. Der Meßbereich reicht von  $0.01$  bis  $3000 \mu\text{S}$  ( $100 \text{ M}\Omega$  -  $333 \Omega$ ). Weitere Einzelheiten zum Meßprinzip, ein Verfahren zur Probenvorbereitung sowie die Ergebnisse von Reproduzierbarkeitsuntersuchungen sind im Anhang beschrieben.

### 3.2.3 Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Rußdispersion

Bild 3.5 zeigt, daß bei der hier verwendeten hochgefüllten SBR-Rußmischung ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Leitfähigkeitsniveau und der

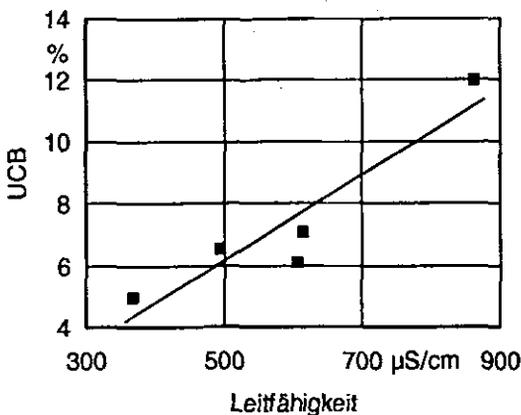


Bild 3.5: Korrelation zwischen optischer Bildauswertung und Leitfähigkeit  
 Fig. 3.5: Correlation between image analysis and electrical conductivity

Rußverteilung existiert, die hier mittels optischer Bildauswertung (UCB-Wert) gemessen wurde. Die unterschiedlichen Verteilungszustände wurden durch Variation von Mischverfahrensparametern (hier Zugabezeiten und Gesamt-Mischzeiten) eingestellt. Die optische Bildauswertung ergab UCB-Werte zwischen 5 und 12%, die sehr gut mit der elektrischen Leitfähigkeit korrelieren ( $r=0.95$ ). Die lineare Regression ergibt, daß bei diesem Mischungssystem und bei der vorliegenden Rohstoffcharge eine Leitfähigkeitszunahme um ca. 72  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eine Zunahme der unverteilter Rußmenge von 1% darstellt.

Es bleibt die Frage zu klären, ob sich auch an typischen Reifenmischungen das in Abschnitt 3.2.1 geschilderte Perkolationsverhalten des Rußes nachweisen läßt und welche Konsequenzen daraus möglicherweise für die Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsmessung zur Bewertung der Rußdispersion resultieren. Zu diesem Zweck wurde der Rußanteil einer hochgefüllten Reifenlaufflächenmischung auf Synthesekautschukbasis (im folgenden Mischung A genannt) variiert und die elektrische Leitfähigkeit nach der ersten und zweiten Mischstufe gemessen. Die Mischung wurde nach dem in Anhang 9.2 beschriebenen Referenz-Mischverfahren zur Herstellung von Rußmischungen im Labor hergestellt. Bild 3.6 zeigt das Ergebnis. Man erkennt deutlich das in Abschnitt

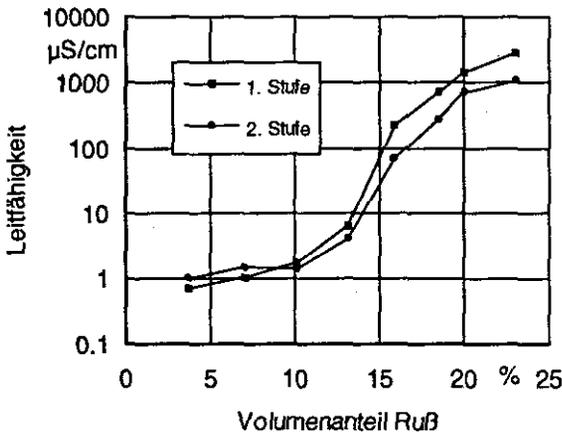


Bild 3.6: Leitfähigkeit als Funktion des Rußanteils bei Mischung A

Fig. 3.6: Electrical conductivity as a function of carbon black content for compound A

3.2.1 beschriebene Leitfähigkeitsverhalten bei steigender Rußmenge. Die Perkolationsschwelle liegt bei einem Rußanteil von ca. 11 Vol.-%. Im Gegensatz zu der bekannten Erfahrung, daß die Leitfähigkeit während des Mischens aufgrund verbesserter Rußdispersion stetig abnimmt, ergab sich überraschenderweise eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit bei den Mischungen unterhalb der Perkolationschwelle (d.h. zwischen der ersten und zweiten Mischstufe, Mischzeit jeweils 5 Minuten). Um zu klären, ob dieser Anstieg auch bei einem völlig anderen Polymer-Ruß-System zu beobachten ist, wurde eine Mischung auf Naturkautschukbasis mit einem anderen Rußtyp untersucht (Mischung B). Diese Mischung wurde nach dem gleichen Verfahren hergestellt. Bild 3.7 zeigt die Leitfähigkeiten der ersten 3 Mischstufen. Man erkennt auch hier, wengleich weniger stark ausgeprägt, das typische Leitfähigkeitsverhalten bei zunehmender Rußmenge. Die Perkolationschwelle liegt bei dieser Mischung allerdings wesentlich höher, nämlich bei etwa 17.5 Vol.-%.

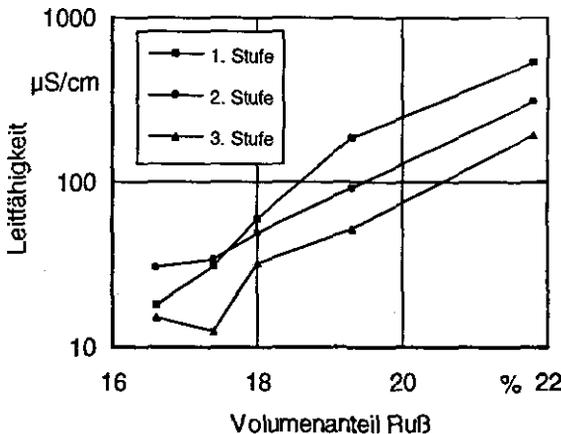


Bild 3.7: Leitfähigkeit als Funktion des Rußanteils bei Mischung B  
 Fig. 3.7: Electrical conductivity as a function of carbon black content for compound B

Bild 3.8 zeigt die Leitfähigkeitswerte der Mischungen als Funktion der Mischstufen 1-3. Deutlich zu erkennen ist, daß die Leitfähigkeit unterhalb der Perkolationschwelle, d.h. unterhalb ca. 17.5 Vol.-%, als Funktion der Misch-

stufe bzw. -zeit ein Maximum aufweist. Oberhalb der Perkolationschwelle nimmt sie stetig ab.

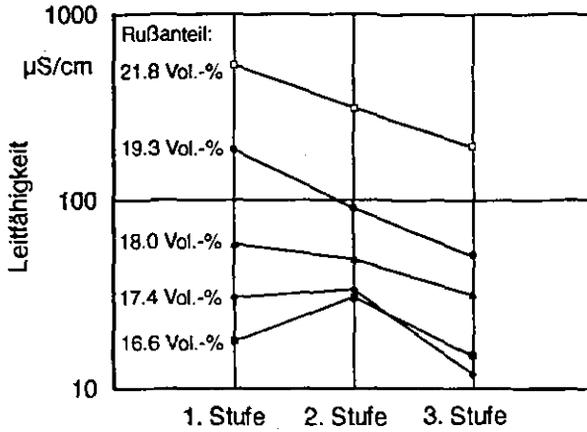


Bild 3.8: Leitfähigkeit als Funktion der Mischstufen 1-3

Fig. 3.8: Electrical conductivity as a function of the mixing steps 1-3

Damit ist zwar nicht bewiesen, daß grundsätzlich alle Mischungen ein solches Verhalten bei zunehmender Rußkonzentration zeigen. Die Beobachtung führt jedoch zu der wichtigen Erkenntnis, daß eine sichere Bewertung der Rußdispersion über Leitfähigkeitsmessungen nur dann erfolgen kann, wenn die Leitfähigkeit als Funktion der Mischzeit für die betreffende Mischung bekannt ist. Mit anderen Worten: Ein Vorversuch muß bei dem betreffenden Mischungstyp zeigen, ob mit zunehmender Mischzeit (und der damit verbundenen Verbesserung der Rußverteilung) eine stetige Abnahme oder ein Maximum im Leitfähigkeitsverlauf zu erwarten ist. Ergibt sich ein Maximum, verliert der Leitfähigkeitswert seine Eindeutigkeit und das Verfahren kann nicht zur Bewertung der Rußdispersion angewendet werden.

Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit ober- bzw. unterhalb der Perkolationschwelle liefert folgende Modellvorstellung. Zu Beginn des Mischprozesses, bevor der Ruß eingearbeitet

ist, wird die Leitfähigkeit wegen des Vorhandenseins von zusammenhängenden Rußschichten in der Mischung zunächst sehr hoch sein. Nach der Einarbeitungsphase und dem Abbau der Rußschichten sind jedoch noch große Rußagglomerate vorhanden (äquivalenter Kreisdurchmesser bis zu einigen hundert  $\mu\text{m}$ ), die Teile der Probe gewissermaßen kurzschließen. Diese werden während des Mischprozesses weiter zerkleinert und in der Kautschukmatrix verteilt, wie sich leicht durch optische Untersuchungen an Mikrotomschnitten zeigen läßt. Dabei nimmt der mittlere Agglomeratabstand ab. Ist die eingearbeitete Rußmenge ausreichend, wird sich schließlich bei überkritischen Mischungen das durchgehende Rußnetzwerk aufbauen. Die Abnahme der Rußagglomerate und der damit verbundene Anstieg des mittleren Agglomeratabstandes verringert die Leitfähigkeit als Funktion der Mischzeit; der Aufbau eines durchgehenden Netzwerkes (bei überkritischen Mischungen) bewirkt dagegen eine starke Zunahme. Wegen des hohen Rußanteils bei überkritischen Mischungen wird die Perkolationsschwelle während des Mischens sehr schnell überschritten und es bilden sich durchgehende leitfähige Pfade aus. Insbesondere bei Rußen, die sich leicht einarbeiten lassen (hierzu gehören die hochstrukturierten Ruße) wird die Leitfähigkeit deshalb ebenfalls sehr schnell den Plateaubereich C in Bild 3.4 erreichen. Das bedeutet, daß bei diesen Mischungen selbst nach sehr kurzen Mischzeiten (einige Minuten) nur noch eine stetige Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund des weiterhin erfolgenden Agglomeratabbaus zu beobachten ist. Der durch den Agglomeratabbau zusätzlich in die Matrix eingebrachte Ruß führt dabei nicht mehr zu einer erhöhten Leitfähigkeit, da der Plateaubereich bereits erreicht ist.

Durch das Verschwinden der zusammenhängenden Rußschichten während des Mischens und wegen der damit verbundenen Zunahme der in die Polymermatrix eingearbeiteten Rußmenge ist aufgrund des fehlenden durchgehenden Rußnetzwerkes bei unterkritischen Mischungen dagegen nur eine leichte Zunahme der Leitfähigkeit zu erwarten (Bereich A in Bild 3.4). Da hier keine kritische Konzentrationsschwelle überschritten wird, bei der die Leitfähigkeit schlagartig zunimmt, sollte der Leitfähigkeitsanstieg somit auch langsamer erfolgen als im überkritischen Fall. Der Abbau von noch vorhandenen Rußagglomeraten führt wie im überkritischen Fall zu einer Abnahme der Leitfähigkeit. Durch diesen Agglomeratabbau erhöht sich aber die verteilte Rußmenge in der Mischung, was wiederum zu einem Anstieg der Leitfähigkeit führt. Diese beiden konkurrierenden Prozesse können zu einem Maximum im Leitfähigkeitsverlauf führen, wie der folgende mathematische Ansatz zeigt.

Bezeichnet man mit  $\sigma_z(t)$  den zunehmenden Anteil der Leitfähigkeit aufgrund des Agglomeratabbaus und setzt voraus, daß dieser erst nach dem Verschwinden der zusammenhängenden Rußschichten zum Zeitpunkt  $t=0$  beginnt, dann gilt:

$$\sigma_z(t=0) = 0 \quad \text{und} \quad \sigma_z(t \rightarrow \infty) = \sigma_{\infty}, \quad (3.2)$$

Für die Abnahme der Leitfähigkeit durch das Verschwinden der Agglomerate, die die Probe quasi kurzschließen, gilt dann entsprechend:

$$\sigma_a(t=0) = \sigma_0 \quad \text{und} \quad \sigma_a(t \rightarrow \infty) = 0. \quad (3.3)$$

Diese Randbedingungen werden z.B. erfüllt durch

$$\sigma_z = \sigma_{\infty}(1 - e^{-\zeta t}) \quad \text{und} \quad (3.4)$$

$$\sigma_a = \sigma_0 e^{-\alpha t}. \quad (3.5)$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß die Funktion  $\sigma_z + \sigma_a$  ein Maximum besitzt, wenn die Bedingung  $\alpha < \zeta$  erfüllt ist, d.h. wenn der Agglomeratabbau langsamer erfolgt als die gleichmäßige Verteilung des übrigen Rußes in die gesamte Kautschukmatrix. Dies wird durch die Erfahrung bestätigt, daß auch nach längerem Mischen immer noch vereinzelte Agglomerate vorhanden sein können.

#### 4. Der Einfluß von Mischprozeßparametern auf das Eigenschaftsbild hochgefüllter Kautschukmischungen

##### 4.1 Untersuchungen an Kieselsäuremischungen

Entsprechend der in Kapitel 1 formulierten Zielsetzung wurden die folgenden Untersuchungen alle an hochgefüllten Kieselsäuremischungen auf Lösungspolymerbasis durchgeführt. Der Kieselsäureanteil war immer gleich und betrug 30.3 Gewichtsprozent. Die Mischungen wurden mit üblichen Zusatzstoffen wie Weichmacher, Alterungsschutzmitteln und Aktivatoren hergestellt und mit einem Schwefel/Beschleuniger-System vernetzt. Eine ähnlich aufgebaute Mischung ist z.B. in W093/ angegeben.

Zur Mischungsherstellung wurde ein Laborkneteter der Fa. Werner und Pflaiderer mit einem Kammervolumen von 1.5 l und einem ineinandergreifenden Rotorsystem verwendet.

##### 4.1.1 Reaktionskinetische Auswertung der Vernetzungsisotherme

Voruntersuchungen haben gezeigt, daß bei dem verwendeten Mischungssystem die Vernetzungsisotherme weder Reversionerscheinungen zeigt noch einen Plateauwert erreicht, sondern stetig ansteigt. Eine in gewohnter Weise erfolgende quantitative Auswertung der Vernetzungsisotherme zur Bestimmung des Ausheizgrades für die Prüfkörper ist daher nicht exakt möglich, da der Endwert in endlicher Zeit (Versuchszeit) nicht erreicht wird. Ein Kompromiß kann darin bestehen, den nach einer vorgegebenen Zeit erreichten Wert der Vernetzungsisotherme als Endwert zu definieren und damit die Auswertung durchzuführen. Diese Festlegung ist allerdings willkürlich und zwangsläufig mit Fehlern verbunden. Erschwerend ist ferner, daß bisher bei diesen Mischungssystemen nicht bekannt ist, nach welchem Zeitgesetz bzw. welcher Reaktionsordnung die Vernetzungsreaktion abläuft.

Die Voruntersuchungen haben ferner gezeigt, daß auch der Verlauf der Vernetzungsisotherme sehr stark von den Mischverfahrensbedingungen abhängt. Um für alle Mischungen bzw. Verfahrensvarianten auch bei vorhandenem stetigen Anstieg der Vernetzungsisotherme den Ausheizgrad, d.h. die Ver-

netzungsdichte gleichhalten zu können, wird zunächst die Vernetzungsreaktion eingehender untersucht.

Bild 4.1 zeigt eine für dieses Mischungssystem typische Vernetzungs-isotherme, die auch nach 60 Minuten bei einer Meßtemperatur von 170 °C keinen Endwert erreicht.

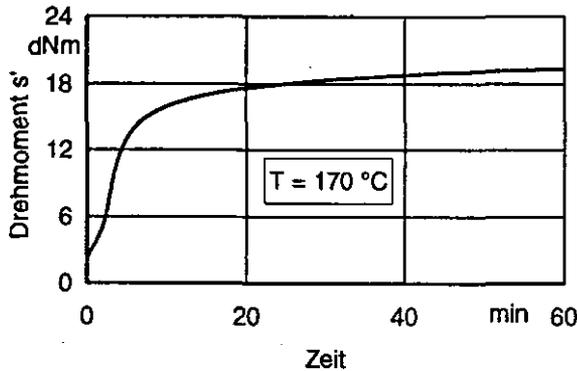
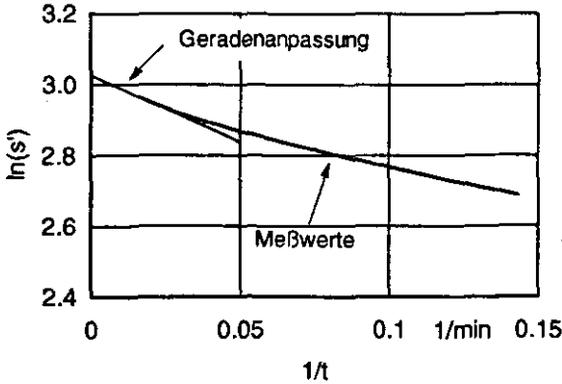


Bild 4.1: Vulkanisations-Isotherme einer hochgefüllten Kieselsäuremischung  
Fig. 4.1: Vulcanization isotherm of a highly filled silica compound

Trägt man nach /DIN/ den Logarithmus des Vulkameter-Drehmomentes  $\ln(s')$  wie in Bild 4.2 gegen  $1/t$  auf, dann ergeben sich zwei Bereiche, die jeweils gut durch eine Gerade angepaßt werden können. Die in Bild 4.2 eingetragene Gerade wurde im Bereich zwischen 48 und 60 Minuten angepaßt, was  $1/t$ -Werten von ca. 0.021-0.017 1/min entspricht. Mit Hilfe dieser Anpassung läßt sich für  $t \rightarrow \infty$ , d.h. für  $1/t \rightarrow 0$ , der Wert  $s'_{\infty}$  berechnen. Im vorliegenden Fall ergibt sich ein Wert von 20.6 dNm.

Definiert man als Umsatzvariable  $x(t)$  gemäß

$$x(t) = \frac{s'(t) - s'_{\min}}{s'_{\infty} - s'_{\min}} = \frac{s'(t) - s'_{\min}}{\Delta s'}, \quad (4.1)$$

Bild 4.2: Geradenanpassung bei der Auftragung von  $\ln(s')$  gegen  $1/t$ Fig. 4.2: Linear fit for the  $\ln(s')$ -values plotted versus  $1/t$ 

wobei  $s'_{\min}$  den Minimumwert der Vernetzungsisotherme darstellt, so läßt sich bekanntlich die Vernetzungsreaktion für Zeiten  $t$  oberhalb der Inkubationszeit  $t_i$  (d.h. ab Vernetzungsbeginn) durch das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{dx(t)}{dt} = k^{(n)} (1-x)^n, \quad t > t_i \quad (4.2)$$

beschreiben. Die Umsatzgeschwindigkeitskonstante bei der Reaktionsordnung  $n$  ist hier mit  $k^{(n)}$  bezeichnet. Für  $n=1$  führt die Integration von Gl. (4.2) zu

$$\ln(1-x) = -k^{(1)} (t - t_i). \quad (4.3)$$

Gilt für die Vernetzungsreaktion  $n=1$ , dann muß eine Auftragung von  $-\ln(1-x)$  gegen  $t$  zumindest in einem Bereich  $0.3 \leq x \leq 0.7$  eine Gerade ergeben, aus deren Steigung  $k^{(1)}$  bzw. für  $x=0$  die Inkubationszeit  $t_i$  berechnet werden kann.

Die linke Abbildung in Bild 4.3 zeigt, daß im vorliegenden Fall die Reaktionsordnung offensichtlich größer als 1 ist, so daß Gl. (4.3) hier nicht gilt.

Die allgemeine Lösung von Gl. (4.2) lautet:

$$x(t) = 1 - [(n-1) \cdot k^{(n)} \cdot (t-t_i) + 1]^{1/(1-n)} \quad (4.4)$$

Aus Gl. (4.4) folgt, daß eine Auftragung von  $-(1-x)^{(1-n)}/(1-n)$  gegen  $t$  dann eine Gerade ergibt, wenn für  $n$  der richtige Wert eingesetzt wird. Die rechte Abbildung in Bild 4.3 zeigt, daß sich im vorliegenden Fall mit  $n=2.5$  ein linearer Zusammenhang ergibt, der über einen großen Meßzeitbereich gilt, mit Sicher-

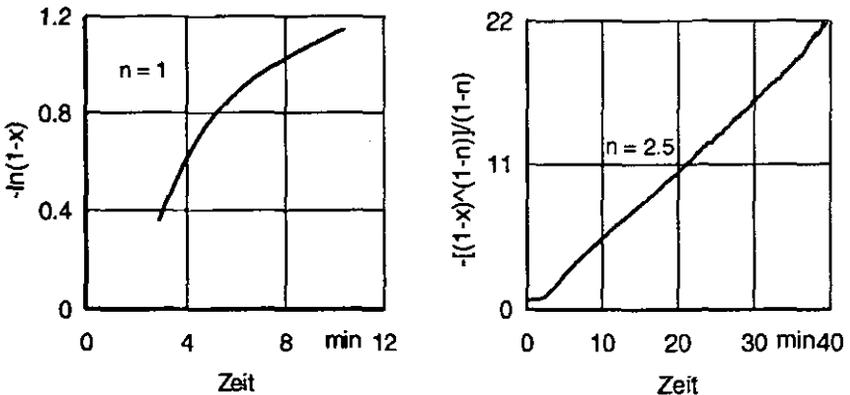


Bild 4.3: Bestimmung der Reaktionsordnung  $n$

Fig. 4.3: Determination of the order of reaction  $n$

heit jedoch im Intervall  $0.3 \leq x \leq 0.7$ . Die Steigung der Geraden liefert  $k^{(n)}$  und Gl. (4.4) schließlich die Inkubationszeit  $t_i$  an der Stelle  $x=0$ . Mit Gl. (4.1) läßt sich jetzt der Verlauf der Vermetzungsisotherme  $s'(t > t_i)$  berechnen und mit den gemessenen Werten vergleichen. Bild 4.4 zeigt eine ausgezeichnete Überein-

stimmung; die gemäß Bild 4.5 gezeigten Abweichungen sind oberhalb des Inkubationsbereiches kleiner als 1% bezogen auf den gemessenen Wert.

Die Meßwerte dienen somit als Berechnungsbasis sowohl für  $s'_{\infty}$  als auch für  $n$ . Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung legiti-

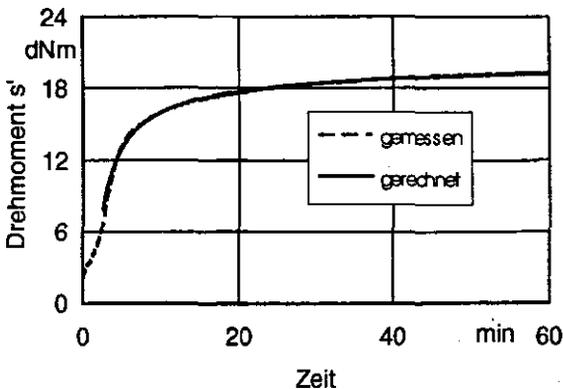


Bild 4.4: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten  $s'(t)$ -Werten  
 Fig. 4.4: Comparison between measured and calculated  $s'(t)$ -values

miert die in Bild 4.2 veranschaulichte Vorgehensweise zur Bestimmung des  $s'_{\infty}$ -Wertes, wodurch jetzt eine bestimmte Ausheizzeit für die Prüfkörper eindeutig festgelegt werden kann. Zu erwähnen ist, daß das Verfahren auch bei einer zweiten hochgefüllten Kieselsäuremischung, die ein völlig anderes (Lösungs-) Polymersystem enthielt, erfolgreich angewendet werden konnte. Auch bei Verwendung anderer Kieselsäuren funktionierte das Verfahren, so daß es wahrscheinlich bei diesem Mischungstyp grundsätzlich anwendbar ist. Größere Abweichungen als die in Bild 4.5 gezeigten wurden allerdings dann beobachtet, wenn die Temperatur-Zeitbelastung der Mischung sehr gering war (vgl. z.B. bei 110 °C in Bild 4.6 und 4.7) und eine niedrigere Vulkameter-Meßtemperatur gewählt wurde. Der Grund liegt offenbar darin, daß dann die noch vorhandenen Nebenreaktionen zu sehr stören. Eine niedrigere Vulkametertemperatur führt bei gleicher Meßzeit zusätzlich zu einem geringeren Ausheizgrad der Probe.

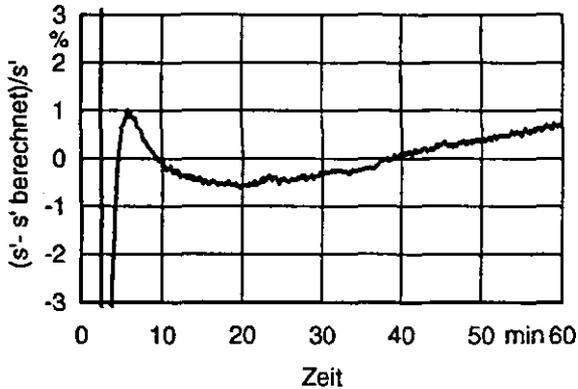


Bild 4.5: Abweichung zwischen gemessenen und berechneten  $s'(t)$ -Werten  
 Fig. 4.5: Differences between measured and calculated  $s'(t)$ -values

Aus Kapazitätsgründen kann die Meßzeit jedoch meist nur teilweise angepaßt werden. Meßzeiten von einer Stunde bei 170 °C stellen diesbezüglich einen guten Kompromiß dar.

#### 4.1.2 Der Einfluß der Zugabereihenfolge von Chemikalien während des Mischens

##### 4.1.2.1 Wahl der Mischverfahren

In der Literatur findet man Hinweise darauf, daß die Zugabereihenfolge der Chemikalien bei der Mischungsherstellung das Eigenschaftsniveau von Kieselsäuremischungen beeinflusst /Bom, Kle, Wol82/. Tab. 4.1 /Bra/ zeigt die ersten beiden Mischstufen der in diesem Abschnitt untersuchten 12 Mischverfahren. Die Verfahrensvarianten für Kieselsäuremischungen Nr. VK 1-6 sind von der Chemikalienaufteilung her identisch mit den Verfahren Nr. VK 7-12. Unterschiedlich war hier die maximale Mischungstemperatur, die für VK 1-6 bei  $143 \pm 3$  °C und für VK 7-12 bei  $162 \pm 3$  °C lag. Da hier die Temperatur den Zeitpunkt des Mischendes bestimmt, ergeben sich etwas unterschiedliche Mischzeiten,

Zyklus-Variante	Stufe	Zugabezeit (min, s)	Bestandteile	Mischzeit (s)
VK 1 (VK 7)	M1	0'00"-0'20" 0'35"-0'55"	Kautschuk Kiesels.+Silan- Aktivator+Aktivator+ Öl+Alterungsschutz	330" (310") 420" (420")
	R2	0'00"-0'35"	M1	
VK 2 (VK 8)	M1	0'00"-0'20" 0'35"-0'55"  1'45"-2'05"	Kautschuk 50% (Kiesels.+Si-Aktivator)+ Aktivator+Öl  50% (Kiesels.+Si-Aktivator)+ Alterungsschutz	270" (300") 400" (420")
	R2	0'00"-0'35"	M1	
VK 3 (VK 9)	M1	0'00"-0'20" 0'35"-0'55" 1'45"-2'05" 3'15"-3'25"	Kautschuk 50% (Kiesels.+Si-Aktivator) 50% (Kiesels.+Si-Aktivator) Aktivator+Öl+Alterungsschutz	370" (385") 335" (420")
	R2	0'00"-0'35"	M1	
VK 4 (VK 10)	M1	0'00"-0'20" 0'35"-0'55" 1'45"-2'05" 3'15"-3'25"	Kautschuk 50% (Kiesels.+Si-Aktivator) 50% (Kiesels.+Si-Aktivator) Öl, Alterungsschutz	380" (430") 420" (420")
	M2	0'00"-0'35" 1'05"-1'20"	M1 Aktivator	
VK 5 (VK 11)	M1	0'00"-0'20" 0'35"-0'55" 1'45"-1'55"	Kautschuk Kieselsäure Aktivator+Öl+Alterungsschutz	290" (305") 245" (420")
	M2	0'00"-0'35" 1'05"-1'25"	M1 Si-Aktivator	
VK 6 (VK 12)	M1	0'00"-0'20" 0'35"-0'55" 2'45"-3'05"	Kautschuk Kieselsäure+Si-Aktivator Aktivator+Alterungsschutz	304" (310") 420" (420")
	M2	0'00"-0'35"	M1, Öl	

Tab. 4.1: Mischverfahrensvarianten mit unterschiedlicher Chemikalienaufteilung

Tab. 4.1: Mixing cycle variations with different addition times of ingredients

die in Tab. 4.1 angegeben sind. Die Werte zwischen Klammern beziehen sich dabei auf die höhere Mischtemperatur.

Alle Verfahren bestanden grundsätzlich aus 4 Mischstufen. Nur die beiden ersten Stufen sind in Tab. 4.1 näher beschrieben. Die 3. Stufe, d.h. die Fertigmischstufe FM, wurde bei allen Verfahren bis zu einer Temperatur von  $105 \pm 3$  °C gemischt. Die Mischzeit betrug dabei ca. 80" für VK 1-6 bzw. ca. 70" für VK 7-12. Die gleichen Bedingungen galten für die 4. Stufe RFM ("Remill"-FM), die eine Verbesserung der Verteilung der Vulkanisationschemikalien bewirkt.

Eine 15 Sekunden dauernde Stempellüftungsphase wurde bei den beiden ersten Mischstufen durchgeführt, wenn die Temperaturanzeige des Kneters 130 °C (VK 1-6) bzw. 150 °C (VK 7-12) angab. Nach jeder Stufe wurde das ausgewalzte Fell für ca. 24 Stunden gelagert.

Aus folgenden Gründen wurden diese Mischverfahrensvarianten ausgewählt:

1. Um den Effekt der gleichzeitigen Zugabe aller Chemikalien nach der Polymerzugabe in der ersten Stufe M1 bei anschließender Mastikationsstufe R2 (= "Remill") zu untersuchen, Variante VK 1 und 7.
2. Um das von der Fa. Degussa /Wol93/ empfohlene Verfahren zu testen, bei dem die Kieselsäure in der ersten Stufe gemäß Tab. 4.1 aufgeteilt wird, Variante VK 2 und 8.
3. Um zu überprüfen, ob eine von der Kieselsäure getrennte Zugabe des Aktivators in der ersten Mischstufe M1 zu besseren Ergebnissen führt, wie in /Kle und Wol93/ behauptet, Variante VK 3 und 9.
4. Um zu überprüfen, ob eine von der Kieselsäure getrennte Zugabe des Aktivators in der zweiten Mischstufe M2 zu besseren Ergebnissen führt, wie in /Kle und Wol93/ behauptet, Variante VK 4 und 10.
5. Um den Effekt der Zugabe des Silan-Aktivators getrennt von der Kieselsäure in der zweiten Stufe M2 zu untersuchen, Variante VK 5 und 11. Der Aktivator wird dabei zwar in der ersten Stufe, aber nicht gleichzeitig mit der Kieselsäure eingemischt.
6. Um den Einfluß der getrennten Ölzugabe in der zweiten Stufe M2 zu untersuchen, was bei Rußmischungen zu einer Verbesserung des Eigenschaftsniveaus führt (s. Abschnitt 4.2.2), Variante VK 6 und 12.

7. Um jeweils den Einfluß der Temperatur bei den verschiedenen Verfahrensvarianten zu bewerten.

Um für jede Verfahrensvariante die gewünschten Auswurftemperaturen zu erhalten, wurden am Innenmischer die in Tab. 4.2 angegebenen Maschinenparameter eingestellt.

Auswurf- temperatur $T_{\max}$ (°C)	Rotordrehzahl (U/min)	Kühlung/Heizung Rotoren+Kammer (°C)	Füllgrad (%)
	M1, M2, FM, RFM	M1, M2, FM, RFM	M1, M2, FM, RFM
143	65, 65, 60, 60	70, 70, 50, 50	61, 59, 58, 58
162	70, 70, 60, 60	95, 95, 50, 50	61, 59, 58, 58

Tab. 4.2: Maschinenparameter für die Zyklus-Varianten VK 1-12

Tab. 4.2: Mixer adjustment for the mixing cycle variants VK 1-12

Die Vernetzungsisotherme wurde für jede Mischverfahrensvariante separat bei 170 °C gemessen, um die Vulkanisationszeit der Probekörper bei gleicher Temperatur individuell so festzulegen, daß alle einen Vernetzungsgrad von 95% aufwiesen.

#### 4.1.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Tab. 4.3 zeigt die gemessenen Mischungseigenschaften für die niedrige (143 °C) und hohe (162 °C) Mischungstemperatur. Eine Beschreibung der verwendeten Prüfmethode befindet sich in Anhang 9.1, eine Erklärung der Abkürzungen in Kapitel 7.

Vergleicht man die Werte zunächst innerhalb einer Temperaturserie, läßt sich folgendes feststellen:

Mischungseigenschaft 143 °C	Einheit	VK 1	VK 2	VK 3	VK 4	VK 5	VK 6
ML(1+4)	ME	64	67	68	71	64	66
$s'_{min}$	dNm	2.2	2.4	2.4	2.5	2.2	2.3
$s'_{\infty}$	dNm	15.8	16.9	16.2	16.1	17.0	16.2
$\Delta s' = s'_{\infty} - s'_{min}$	dNm	13.6	14.5	13.8	13.7	14.8	13.9
t95	min	14.2	19.8	16.8	15	19.5	16.9
Härte 23 °C	Skt.	58	61	60	60	61	59
Rückprall 23 °C	%	39	37	38	38	38	38
$\tan\delta$ (Hysterometer)		0.312	0.318	0.319	0.316	0.318	0.321
S100	MPa	2.06	2.35	2.22	2.24	2.31	2.14
S300	MPa	9.46	10.38	10.25	10.32	10.72	10.1
Reißspannung	MPa	12.4	13.3	12.3	13.7	14	13.5
Reißdehnung	%	389	387	369	393	393	396
DIN-Abrieb	mm <sup>3</sup>	83	84	84	82	81	81
Flexometer	°C	95	92	93	95	90	94
MFTF	kZyklen	16.3	23	21.1	52.6	41.4	26.3
BPST	Skt.	34.2	32.6	32.5	32.8	32.4	32.8
<b>162 °C</b>		<b>VK 7</b>	<b>VK 8</b>	<b>VK 9</b>	<b>VK 10</b>	<b>VK 11</b>	<b>VK 12</b>
ML(1+4)	ME	77	80	80	76	69	79
$s'_{min}$	dNm	2.6	3.0	2.7	2.9	2.4	2.8
$s'_{\infty}$	dNm	15.3	15.4	14.4	14.6	14.7	14.5
$\Delta s' = s'_{\infty} - s'_{min}$	dNm	12.6	12.4	11.8	11.7	12.3	11.7
t95	min	9.8	6.9	8.2	8.3	8.5	9.2
Härte 23 °C	Skt.	58	56	58	56	57	57
Rückprall 23 °C	%	41	42	41	41	42	41
$\tan\delta$ (Hysterometer)		0.293	0.286	0.292	0.295	0.292	0.293
S100	MPa	2.21	2.11	2.27	2.04	1.98	2.12
S300	MPa	10.71	10.8	10.9	10.5	10.1	10.9
Reißspannung	MPa	10.5	13.2	14.4	12.5	13	13
Reißdehnung	%	320	370	391	364	384	364
DIN-Abrieb	mm <sup>3</sup>	71	73	71	76	83	76
Flexometer	°C	102	97	95	98	99	99
MFTF	kZyklen	6	8.2	4.2	15.6	8.7	5.5
BPST	Skt.	31.5	30.5	31.5	31.7	31.3	31.2

Tab. 4.3: Mischungseigenschaften bei tiefen und hohen Mischtemperaturen

Tab. 4.3: Compound properties at low and high mixing temperatures

1. Die Mooney-Viskositäten  $ML(1+4)$  zeigen deutliche Unterschiede innerhalb einer Temperaturserie. Sie liegen aber bei niedrigen Temperaturen alle in einem Bereich, der eine Weiterverarbeitung (Extrusion) der Mischung ermöglicht. Werte von ca. 80 ME bei den hohen Temperaturen liegen im Grenzbereich; zu bedenken ist allerdings, daß Knetter mit anderen Geometrien sicherlich andere Werte liefern, so daß die Viskositätswerte hier nur tendenziellen Charakter zur Beurteilung des Verfahrens haben.
2. Bei den Vulkameterdaten zeigen sich ebenfalls Unterschiede innerhalb einer Temperaturserie. Eine Bewertung "besser/schlechter" könnte beim jetzigen Wissensstand jedoch nur über den heizzeitbestimmenden Wert  $t_{95}$  für die Prüfkörper erfolgen. Kleinere Werte wären aus Kostengründen zu bevorzugen, wenn das Wertenniveau der übrigen Vulkanisateigenschaften nicht schlechter ist. Erst durch die Untersuchungen in den folgenden Abschnitten wird die Bedeutung insbesondere von  $\Delta s'$  zur Bewertung der Mischungsqualität klar.
3. Es ist überraschend, daß sich die Vulkanisateigenschaften innerhalb einer Temperaturserie trotz unterschiedlichster Mischverfahren wenig ändern. Dies gilt insbesondere für die Härte und die Rückprallelastizität sowie die  $\tan\delta$ -Werte des Hysterometers. Auch die übrigen Meßgrößen wie die Spannungs- und Dehnungs-Werte, der DIN-Abrieb, die Flexometer-Temperaturen und der BPST-Test ermöglichen es nicht, ein Verfahren als insgesamt "besser" zu bewerten. Dies gilt umso mehr, wenn man von einem Meßfehler der angegebenen Größen von ca. 3-5% ausgeht.
4. Eine Ausnahme bildet der Monsanto Fatigue to Failure-Test, der bei den Varianten VK 4 und VK 10 die höchsten Werte zeigt. Allein hieraus zu folgern, daß diese Verfahren somit grundsätzlich zu bevorzugen sind, wäre allerdings im Hinblick auf die insgesamt geringen Unterschiede bei den anderen Eigenschaften kaum zu vertreten.

Vergleicht man die Werte zwischen den Temperaturserien, dann wird klar, daß der Temperatureinfluß auf das Mischergebnis wesentlich größer ist als die Unterschiede, die durch die verschiedenen Zugabereihenfolgen entstehen. Besonders deutlich wird dies an folgenden Eigenschaften:

1. Der Viskosität, die bei der höheren Temperatur deutlich steigt.
2. Den Vulkameterdaten (mit Ausnahme von  $s'_{\min}$ , das in der Regel mit der Viskosität korreliert), die kleinere Werte aufweisen.

3. Der Härte, die im Gegensatz zur Rückprallelastizität mit steigender Temperatur abnimmt.
4. Den  $\tan\delta$ -Werten, die konform mit einer größeren Elastizität bei höheren Temperaturen abnehmen.
5. Dem geringeren DIN-Abrieb bei höherer Temperatur.
6. Den mit steigender Temperatur stark abfallenden Lebensdauerwerten der MFTF-Prüfung.

Die erhöhte Mooney-Viskosität deutet darauf hin, daß es bereits zu einer Vernetzungsreaktion in den Grundmischstufen durch die Polysulfidgruppe des TESPT gekommen ist /Wol82, Wol89/. Dennoch zeigen die Versuche, daß sich durch die erhöhte Temperatur einerseits verbesserte Vulkanisateigenschaften ergeben ( $\tan\delta$ , Rückprallelastizität, DIN-Abrieb), andererseits aber auch Verschlechterungen auftreten, die am deutlichsten bei der Dauerhaltbarkeitsprüfung (MFTF) sichtbar werden.

Die Ergebnisse zeigen ferner, daß im Gegensatz zu Behauptungen in älteren Literaturstellen /z.B. Roh/ die Anwesenheit des Alterungsschutzmittels während der Silanisierungsphase nicht störend wirkt. Neuere Untersuchungen der Fa. Degussa haben dies mittlerweile für die gebräuchlichsten Alterungsschutzmittel bestätigt /Deg/.

Grundsätzlich stellt sich die Frage, ob die innerhalb einer Temperaturserie auftretenden (wenn auch wesentlich geringeren) Unterschiede zwischen den Mischungseigenschaften letztlich die gleichen Ursachen haben wie die Unterschiede, die sich aufgrund der verschiedenen Mischtemperaturen zeigen. Aus diesem Grunde wird in den nächsten Abschnitten untersucht, wie sich die Mischungseigenschaften verändern, wenn die Temperatur der Grundmischstufe und die Mischzeit in einem weiten Bereich verändert wird. Dies mit dem Ziel, daß die dadurch zu erwartenden Niveaueverschiebungen in den physikalischen Daten zu einem besseren Verständnis der Vorgänge während des Mischens führen. Erst dann ist eine Bewertung der Verfahren aus Tab. 4.1 möglich.

## 4.1.3 Der Einfluß der maximalen Mischungstemperatur

Um den Einfluß der maximalen Mischungstemperatur der Grundstufe auf das Eigenschaftsniveau der Mischung zu untersuchen, wurde für die erste Mischstufe M1 die Verfahrensvariante VK 2 aus Tab. 4.1 gewählt. Der Grund ist, daß alle Chemikalien (bis auf die Vulkanisationschemikalien) in M1 hinzugegeben werden. Letzteres ist vorteilhaft, weil dadurch keine zusätzliche Mischenergie in einer zweiten Stufe bei wiederum anderen Temperaturverhältnissen eingebracht wird. Aus diesem Grund wurde auch auf die Homogenisierstufe R2 verzichtet. Die Mischungsrezeptur wurde nicht verändert.

Die maximale Auswurftemperatur, gemessen nach dem Mischende in der Mischung, wurde zwischen 110 °C und 170 °C variiert. Um diese Temperaturen möglichst für alle Mischungen in vergleichbarer Mischzeit exakt erreichen zu können, wurde die Kammerwand- und Rotortemperatur sowie die Drehzahl in Vorversuchen entsprechend eingestellt. Tab. 4.4 zeigt die ermittelten Werte für die erste Mischstufe.

$T_{\max}$ (°C)	Kammer- temp. (°C)	Rotor- temp. (°C)	Drehzahl (U/min)	Mischzeit (s)
110	35	35	40	215
120	40	40	55	249
130	50	50	55	281
140	70	70	65	278
150	80	80	70	253
160	95	95	70	258
170	95	120	90	218

Tab. 4.4: Knetereinstellungen für verschiedene Auswurftemperaturen  $T_{\max}$ Tab. 4.4: Mixer adjustments for different dump temperatures  $T_{\max}$ 

Bild 4.6 zeigt einige der gemessenen Vernetzungsisothermen, gemessen bei einer Temperatur von 170 °C. Der Übersichtlichkeit halber wurde nur jede zweite eingezeichnet; die Reihenfolge ist jedoch auch für die übrigen Kurven eindeutig.

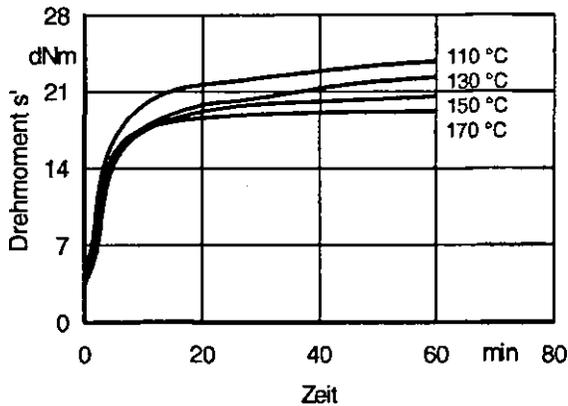


Bild 4.6: Vernetzungsisothermen bei verschiedenen Auswurftemperaturen

Fig. 4.6: Vulcanization isotherms for different dump temperatures

Man erkennt, daß mit höherer Auswurftemperatur nicht nur die Steigung für Zeiten  $t \geq 20$  min, sondern auch das Niveau abnimmt, welches bei einer Steigung Null jeweils erreicht würde. Die Abnahme der  $\Delta s' = s'_{\infty} - s'_{\min}$ -Werte bei höheren Temperaturen wurde auch bei den im letzten Abschnitt beschriebenen Versuchen (s. Tab. 4.3) gemessen. Genau das umgekehrte Verhalten wurde bei den NK-Mischungen in /Wol82/ gefunden; dies belegt, wie bereits in Abschnitt 2.2.1 vermutet, daß die in /Wol82/ beschriebenen Ergebnisse nicht auf das vorliegende Mischungssystem übertragbar sind.

Bild 4.7 zeigt die Vernetzungsisothermen aus Bild 4.6 in einer anderen Darstellung, bei der  $s'$  logarithmisch nach der Zeit differenziert und gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen wurde. Auch /Kel/ benutzt diese Auftragungsart. Der Vorteil besteht darin, daß die Umsetzungsreaktion als peak erscheint, so daß eventuell vorhandene weitere chemische Reaktionen mit anderen Zeitkonstanten besser zu erkennen sind. Dies ist bei der vorliegenden Mischung in der Tat der Fall. Das Hauptmaximum erscheint bei tieferen Mischtemperaturen stark verbreitert, was auf das Vorhandensein einer weiteren Reaktion schließen läßt. Bei ca. 40 min ist ein zusätzlicher peak zu erkennen, der erst oberhalb einer Grundmischungstemperatur von 150 °C verschwindet. Eine Anpassung der Vernetzungsisothermen gemäß der geschilderten Vorge-

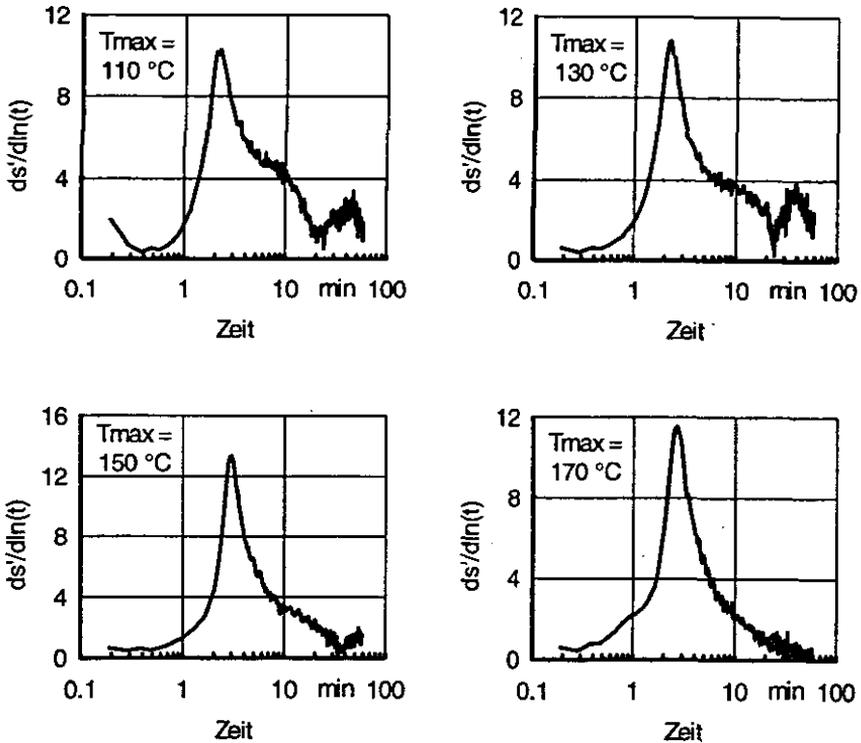


Bild 4.7: Vernetzungsisothermen bei verschiedenen Auswurftemperaturen  
 Fig. 4.7: Vulcanization isotherms for different dump temperatures

hensweise in Abschnitt 4.1.1 führte nur für Temperaturen oberhalb  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einem befriedigenden Ergebnis. Der Grund liegt offenbar darin, daß erst in diesem Temperaturbereich die gezeigten Nebenreaktionen nicht mehr auftreten. Die Reaktionsordnung  $n$  lag zwischen 1.8 und 2.4. Nicht geradzahlige Reaktionsordnungen sind ebenfalls ein Hinweis darauf, daß mehrere Reaktionen vorliegen.

Veränderungen von Vernetzungsisothermen können mehrere Ursachen haben: eine ungleichmäßige Verteilung der Vulkanisationschemikalien, nicht vollendete chemische Umsetzungen, die eigentlich während des Mischprozesses

ablaufen sollten, ungewollte Nebenreaktionen, eine andere Vernetzungsdichte des Vulkanisates oder eine Veränderung der Füllstoff-Verstärkerwirkung /Wol82, Wol89/. Nach /Wol89/ erweisen sich folgende 3 Füllstoffparameter als verstärkungsrelevant: die Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Polymer pro Volumeneinheit Kautschuk, die Anzahl der aktiven Adsorptionszentren pro Flächeneinheit der Füllstoffoberfläche und die morphologische Struktur der Füllstoffaggregate und -agglomerate. Eine Spaltung der S-S-Bindung des TESPT (vgl. Bild 2.3 und 2.4) während des Mischens ist ebenfalls nicht auszuschließen. Mit "Veränderung der Füllstoff-Verstärkerwirkung" ist hier eine Veränderung von mindestens einem der oben angegebenen Parameter gemeint, die die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoff einerseits oder zwischen Füllstoff und Füllstoff andererseits beeinträchtigen können.

Wegen der eindeutigen Reihenfolge der Isothermen als Funktion der Mischtemperatur scheidet die erste Möglichkeit aus. Für die zweite Möglichkeit kommt in Betracht, daß die Hydrophobierungsreaktion bei niedrigeren Temperaturen nicht vollständig abgelaufen sein könnte. Dies läßt sich durch eine Extraktionsanalyse der unvulkanisierten Mischung überprüfen, bei der die Menge des möglicherweise nicht verbrauchten Silanaktivators bestimmt wird /Bec, Wol89/. Bild 4.8 zeigt das Ergebnis einer solchen Analyse. Der Maximalwert der extrahierten Silanmenge wurde dabei willkürlich zu 100% gesetzt.

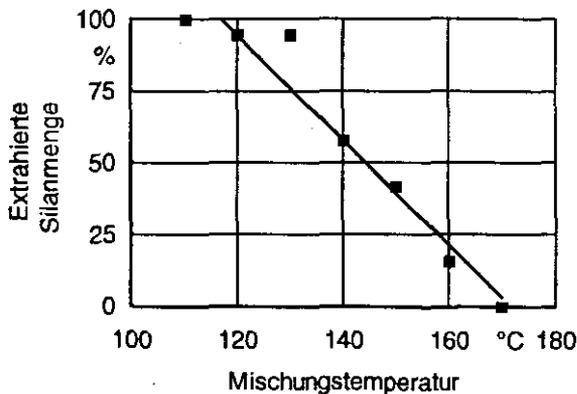


Bild 4.8: Extrahierte Silanmenge als Funktion der Auswurftemperatur

Fig. 4.8: Extracted quantity of silan activator as a function of dump temperature

Man erkennt deutlich, daß erst oberhalb 160 °C kein unverbrauchtes TESPT mehr nachweisbar ist. Mit anderen Worten: die Hydrophobierungsreaktion war im vorliegenden Fall erst oberhalb 160 °C im Innenmischer vollständig abgeschlossen.

Sollte die Verbreiterung des ersten Maximums in Bild 4.7 durch die nicht vollendete Hydrophobierungsreaktion verursacht sein, dann dürfte sie bei der Verwendung von Coupsilen (das sind Kieselsäuren, die bereits bei ihrer Herstellung hydrophobiert werden /Gör/), nicht auftreten. Die Mischung wurde daher mit einer solchen Kieselsäure nach dem gleichen Mischverfahren bei ansonsten unveränderter Rezeptur (abgesehen vom Silanaktivator) bei einer maximalen Temperatur von 130 °C und 153 °C hergestellt. Bild 4.9 zeigt die Vernetzungsisothermen in beiden Darstellungsformen.

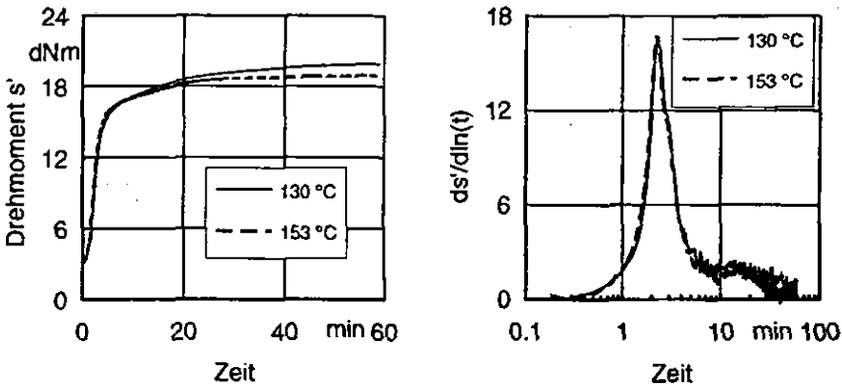


Bild 4.9: Vernetzungsisothermen bei 2 verschiedenen Auswurftemperaturen unter Verwendung von Coupsil

Fig. 4.9: Vulcanization isotherms for 2 different dump temperatures by using Coupsil

Im Gegensatz zu den entsprechenden Kurven in Bild 4.7 ist hier keine Verbreiterung bei 130 °C zu erkennen. Eine Extraktionsanalyse beider Mischungen zeigte wie erwartet kein unverbrauchtes Silan. Auch hier deutet sich eine Nebenreaktion an, die ihr Maximum bei ca. 20 min zeigt. Interessant ist ferner,

daß sich links in Bild 4.9  $\Delta s'$  bei höherer Mischtemperatur in der bereits beschriebenen Weise ändert, obwohl die Hydrophobierung nicht im Innenmischer erfolgte. Daraus ist zu schließen, daß die nicht vollständig umgesetzte Silanmenge beim in situ-Verfahren wahrscheinlich überhaupt nicht, zumindest jedoch nicht allein für die Änderung von  $\Delta s'$  verantwortlich ist.

Da der Vulkanisationsverlauf bei vollständig abgelaufener in situ-Hydrophobierung durch die Kurve bei 170 °C in Bild 4.7 bekannt ist, lassen sich durch Differenzbildung mit den anderen Isothermen bei tieferen Temperaturen die Nebenreaktionen besser darstellen. Bild 4.10 zeigt das Ergebnis für die beiden Mischungen mit einer Maximaltemperatur von 110 °C und 150 °C. Um die Kurven subtrahieren zu können, wurden sie vorher jeweils auf den Maximalwert des ersten peaks normiert und an dieser Stelle zu 100% gesetzt. In Bild 4.10 ist daher auf der Ordinate der Differenzwert in % aufgetragen.

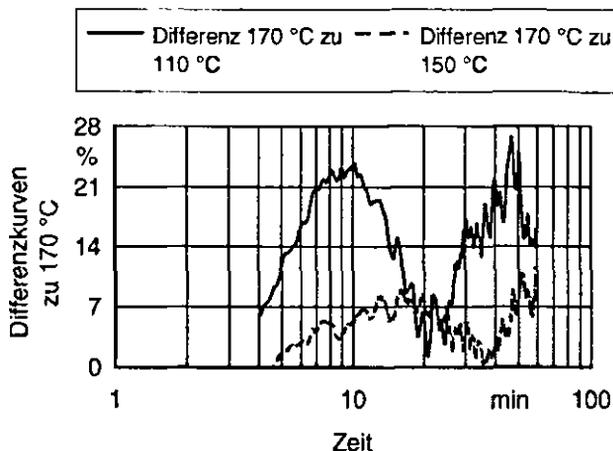


Bild 4.10: Erste und zweite Nebenreaktion bei 110 °C und 150 °C als Differenzkurve zu 170 °C

Fig. 4.10: First and second side reaction at 110 °C and 150 °C as difference curve to 170 °C

Man erkennt, daß auch bei der 150 °C-Differenzkurve die erste Nebenreaktion noch nicht ganz abgeschlossen ist. Eine Zurückführung dieser Nebenreaktion auf die nicht verbrauchte Silanmenge wäre konform mit den Ergebnissen der Extraktionsanalyse in Bild 4.8.

Eine mögliche Ursache für die zweite Nebenreaktion können während des Mischprozesses auftretende und noch nicht abgeschlossene chemische Reaktionen der Mischungsbestandteile sein. Wegen der wesentlich kleineren Geschwindigkeitskonstante ist es unwahrscheinlich, daß dieses Maximum auf die Hydrophobierung zurückzuführen ist. Außerdem verschwindet dieser peak nach einer zweiten Mischstufe, wie in Abschnitt 4.1.4 gezeigt wird, obwohl noch unverbrauchtes Silan in der Mischung nachgewiesen werden konnte.

Diese Untersuchungen haben ergeben, daß die Hydrophobierungsreaktion zwar schon bei tiefen Mischtemperaturen (mindestens ab 110 °C) beginnt, jedoch auch bei höheren Temperaturen und vergleichbaren Mischzeiten nicht unbedingt abgeschlossen ist. Der Einfluß der Mischzeit ist erwartungsgemäß auch von entscheidender Bedeutung. In Abschnitt 4.1.4 wird ihr Einfluß daher separat untersucht.

Mit der Extraktionsanalyse sowie der Breite des ersten Reaktionsmaximums in Bild 4.7 läßt sich die Vollständigkeit der Hydrophobierungsreaktion bewerten. Die zweite Reaktion des Silanaktivators, nämlich die Ankopplung der Kieselsäure an das Polymer, wird dadurch noch nicht erfaßt. Bei zu hohen Grundmischungstemperaturen führt nach /Wol82, Wol89/ das TESPT während des Mischprozesses zu unerwünschten Vorvernetzungen, d.h. es verursacht Kautschuk-Kautschuk-Verbindungen. Nach /Wol82, Wol89/ läßt sich dies durch einen Anstieg der Viskosität beobachten. Bild 4.11 zeigt daher die Mooney-Viskosität sowie  $s'_{\min}$  als Funktion der Grundmischtemperatur. Diese Auftragung ist allerdings nur dann sinnvoll, wenn die Mischzeitunterschiede bei den verschiedenen Temperaturen klein sind. Nach Tab. 4.4 ist dies in guter Näherung zumindest für die Mehrzahl der Mischungen der Fall.

Man erkennt deutlich, daß beide Größen als Funktion der maximalen Mischungstemperatur ein Minimum aufweisen. Die zunächst erfolgende Abnahme der Viskosität ist auf die fortschreitende Hydrophobierung der Kieselsäure zurückzuführen. Ab 160 °C, mit Sicherheit jedoch ab 170 °C, ist ein deutlicher Anstieg der Viskosität zu beobachten, was auf eine beginnende Vernetzungs-

reaktion hindeutet. Der Viskositätsanstieg sowie die Zunahme der  $s'_{\min}$ -Werte wurde bereits bei den vorherigen Versuchen in Tab. 4.3 festgestellt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß insbesondere die Mischzeiten bei 110 °C und 170 °C bis auf wenige Sekunden gleich waren.

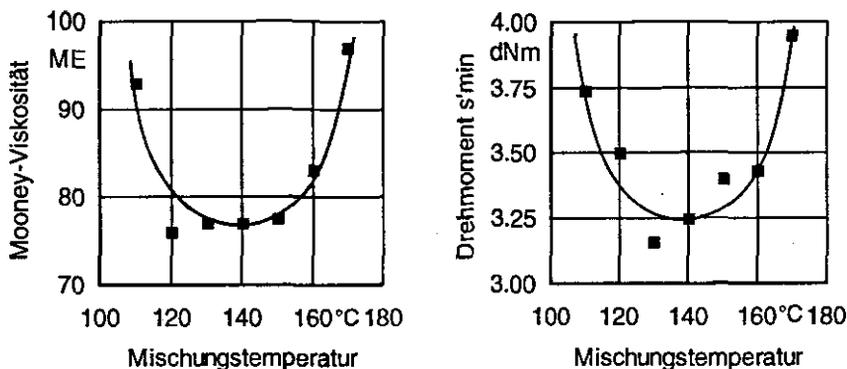


Bild 4.11: Mooney-Viskosität und  $s'_{\min}$  als Funktion der Mischungstemperatur  
 Fig. 4.11: Mooney-viscosity and  $s'_{\min}$  as a function of mixing temperature

Nicht gänzlich auszuschließen ist jedoch, daß die ebenfalls mit steigender Mischtemperatur zunehmende Agglomeratbildung der Kieselsäure teilweise für den beobachteten Viskositätsanstieg mitverantwortlich ist. Bild 4.12 zeigt, daß die Dispersion der Kieselsäure USW stark von der Temperatur abhängt. Auf die starke Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung der Kieselsäure wurde bereits in Abschnitt 2.1 hingewiesen. Trotz der erfolgten Hydrophobierung, die gemäß Bild 4.8 mit zunehmender Temperatur immer effektiver ist, besteht offensichtlich weiterhin eine starke Affinität zur Agglomeratbildung der Kieselsäure, wie hier erstmalig an einem hochgefüllten Mischungssystem gezeigt werden konnte. Nicht klar ist, ob oberhalb 150 °C ein Sättigungsbereich in Bild 4.12 erreicht wurde oder ob hier Meßwertstreuungen zu Abweichungen vom linearen Verhalten führten.

Nach der Guth-Gold-Gleichung /Gut/ berechnet sich die Viskosität  $\eta$  eines gefüllten Elastomers gemäß

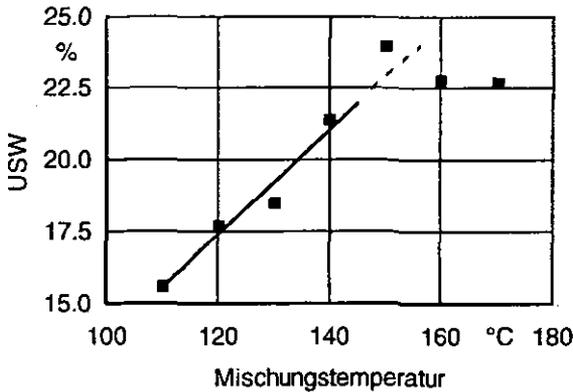


Bild 4.12: Dispersion der Kieselsäure USW als Funktion der Temperatur

Fig. 4.12: Dispersion of silica USW as a function of temperature

$$\eta = \eta_u \cdot (1 + 2.5 \phi_f + 14.1 \phi_f^2), \quad (4.5)$$

wobei  $\eta_u$  die Viskosität des ungefüllten Elastomers ist und  $\phi_f$  den Volumenbruch des Füllstoffes darstellt. Die Überlegung, daß eine Wechselwirkung zwischen den Füllstoffpartikeln besteht, hat zur Entwicklung von Gl. (4.5) geführt, die bekanntlich eine Verallgemeinerung der Einsteinschen Viskositätsformel /Ein/ darstellt.

Nach /Pii/ wird durch schlecht dispergierte Füllstoffe ein Teil des Kautschuks immobilisiert ("occluded rubber"), wodurch der Füllstoffanteil  $\phi_f$  durch einen effektiven größeren Anteil  $\phi_f'$  zu ersetzen ist. Demnach steigt nach Gl. (4.5) auch die Viskosität. Zwar gilt Gl. (4.5) quantitativ nur für vereinfachte Systeme; qualitativ läßt sich jedoch eine Zunahme der Viskosität bei schlechterer Dispersion unter Annahme der Existenz von "occluded rubber" vorhersagen.

Es stellt sich jetzt die Frage, wie sich die bisher diskutierten Effekte auf das physikalische Eigenschaftsbild der Mischung auswirken. Die Verwendung von trockenhydrophobierter Kieselsäure hat gezeigt, daß die Abnahme von  $\Delta s'$  mit

steigender Mischtemperatur nicht oder höchstens teilweise mit einer unvollständigen Hydrophobierung während des Mischens zu erklären ist. Als weitere Erklärungsmöglichkeit bleibt eine Veränderung der Vernetzungsdichte oder der Verstärkungswirkung durch den Füllstoff.

Die Mooney-Rivlin-Gleichung erlaubt die Bestimmung der Vernetzungsdichte eines vulkanisierten ungefüllten Elastomeren aus Spannungs-Dehnungskurven. Ihre Anwendbarkeit setzt jedoch voraus, daß ein entropieelastisches Deformationsverhalten vorliegt. Füllstoffe liefern jedoch durch die Ausbildung zusätzlicher Wechselwirkungen zwischen Füllstoffteilchen und Polymerketten sowie zwischen den Füllstoffteilchen selbst einen erheblichen Beitrag zu einem energieelastischen Verhalten, so daß es zunächst nicht möglich ist, mit der Mooney-Rivlin-Gleichung Aussagen über die Vernetzungsdichte von gefüllten Vulkanisaten zu machen. In /Eis/ wurde jedoch ein Verfahren vorgestellt, das zumindest qualitativ die Messung der Vernetzungsdichte aus Spannungs-Dehnungskurven auch bei gefüllten Mischungen ermöglicht. Es basiert darauf, daß durch mehrmalige zyklische Dehnung bis kurz vor der Bruchgrenze nur noch die polymerrelevanten Netzstellen wirksam sind, die mittels der Mooney-Rivlin-Analyse erfaßt werden (Spannungserweichung oder Mullins-Effekt).

Bild 4.13 zeigt den 9. und 10. Dehnungszyklus am Beispiel der bei einer Grundmischungstemperatur von 150 °C hergestellten Mischung; die beiden

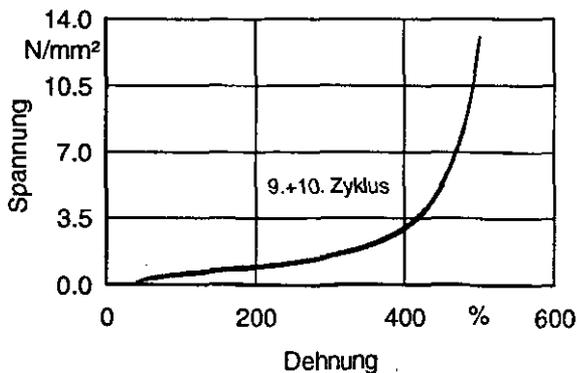


Bild 4.13: Spannungs-Dehnungskurven nach Abbau des Rußnetzwerkes  
 Fig. 4.13: Stress-strain curves after destruction of carbon black networking

Kurven sind nahezu nicht mehr zu unterscheiden und man beobachtet nur noch einen geringen Hystereseeffekt. Die Mooney-Rivlin-Gleichung lautet:

$$\sigma = 2(C_1 + C_2/\lambda)(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (4.6)$$

Dabei ist  $\sigma$  die Spannung,  $\lambda$  die Dehnung. Während die Konstante  $C_2$  hier nicht von Bedeutung ist, hängt  $C_1$  wie folgt mit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_C$  zusammen:

$$2 C_1 = \rho_K R \vartheta M_C^{-1}. \quad (4.7)$$

In Gl. 4.7 stellt  $\rho_K$  die Dichte des Kautschuks dar,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $\vartheta$  die absolute Temperatur.

Trägt man die reduzierte Spannung  $\sigma/2(\lambda - \lambda^{-2})$  als Funktion der reziproken Dehnung  $1/\lambda$  auf, dann erhält man im Bereich der Gültigkeit von Gl. (4.6) eine Gerade mit der Steigung  $C_2$  und dem Ordinatenabschnitt  $C_1$  und somit die Möglichkeit einer Berechnung von  $M_C$ . Die Vernetzungsdichte  $v$  berechnet sich nach

$$v = \rho_K / M_C = 2 C_1 / R\vartheta. \quad (4.8)$$

Dabei ist allerdings zu beachten /Eis/, daß die Dehnung im Innern der Polymermatrix größer als die aufgeprägte Dehnung ist. In Gl. (4.6) muß daher  $\lambda$  ersetzt werden durch  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \epsilon \chi + 1, \quad \text{mit } \epsilon = \Delta l / l_0. \quad (4.9)$$

Die Größe  $\chi$  wird berechnet nach:

$$\chi = 1 + 2.5 \phi_f + 14.1 \phi_f^2. \quad (4.10)$$

Dabei ist  $\phi_f$  der Volumenanteil des Füllstoffs. Gl. (4.10) ist im Prinzip die Guth-Gold-Gleichung, die von Smallwood und Mullins /Sma/ auf das Modulverhalten gefüllter Polymersysteme übertragen wurde.

In Bild 4.14 ist das Ergebnis dieser Auswertung für die drei Mischungen mit der Maximaltemperatur von 110 °C, 160 °C und 170 °C aufgetragen. Man erkennt,

daß sich im Bereich zwischen 110 °C und 160 °C die Vernetzungsdichte nicht verändert hat, da beide Kurven für  $1/\Lambda > 0.4$  quasi deckungsgleich sind. Der lineare Bereich ist relativ klein und die quantitative Bestimmung der Vernetzungsdichte daher mit einem größeren Fehler verbunden. Eine Geradenanpassung und eine Extrapolation auf  $1/\Lambda = 0$  ergibt für  $C_1$  den Wert  $0.07 \text{ N/mm}^2$ . Die Vernetzungsdichte berechnet sich daraus zu  $57.1 \text{ mol/m}^3$ .

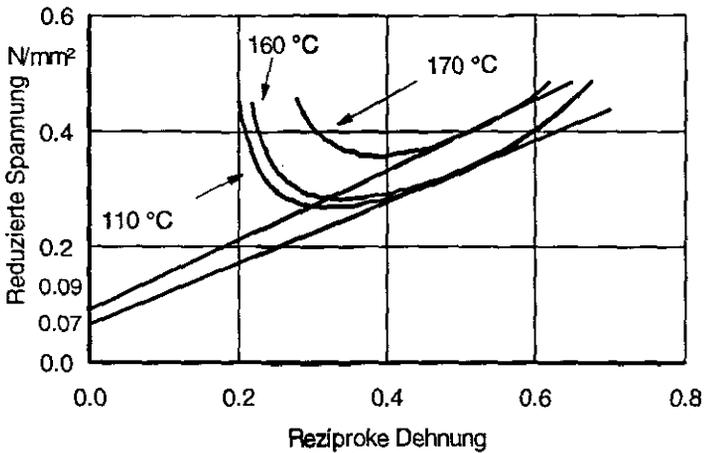


Bild 4.14: Reduzierte Spannung als Funktion der reziproken Dehnung  $1/\Lambda$  für 3 verschiedene Mischtemperaturen

Fig. 4.14: Reduced stress as a function of the inversed strain  $1/\Lambda$  for 3 different mixing temperatures

Die übrigen nicht eingezeichneten Kurven im Temperaturbereich zwischen 110 °C und 160 °C waren im Rahmen des Meßfehlers für  $1/\Lambda > 0.4$  ebenfalls nicht zu unterscheiden. Anders verhält sich die Mischung bei einer Maximaltemperatur von 170 °C. Die Vernetzungsdichte ist hier angestiegen auf  $73.4 \text{ mol/m}^3$ . Der Anstieg ist zusammen mit der Viskositätszunahme in Bild 4.11 ein weiterer Hinweis darauf, daß bei dieser Mischtemperatur bereits eine thermische Vernetzungsreaktion während der Mischungsherstellung im Innenmischer stattgefunden hat. Zu bemerken ist jedoch, daß der  $C_1$ -Wert erst dann proportional zur Vernetzungsdichte ist, wenn das Füllstoffnetzwerk durch die Vordehnung

bis knapp unter die Reißgrenze abgebaut wurde. Bei der 170 °C-Probe war die Reißgrenze etwas geringer als bei den übrigen Vulkanisaten (vgl. auch Bild 4.19), so daß nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann, daß dadurch der erhöhte Wert für  $C_1$  bzw.  $\nu$  zustande kommt. Die Aussage, daß sich die Vernetzungsdichte im Bereich zwischen 110 und 160 °C nicht verändert hat, bleibt aber nach wie vor gültig.

Da die Vernetzungsdichte bei Temperaturen bis zu 160 °C konstant geblieben ist, bleibt als Ursache für die Abnahme von  $\Delta s'$  mit steigender Mischungstemperatur nur noch eine Verringerung der Verstärkungswirkung durch den Füllstoff bzw. eine Veränderung der Kautschuk-Füllstoff- oder Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung. Für eine Abnahme der Verstärkungswirkung sprechen auch die abnehmenden Spannungswerte bei 20%, 100% und 300% Dehnung, wie die Bilder 4.15 und 4.16 zeigen.

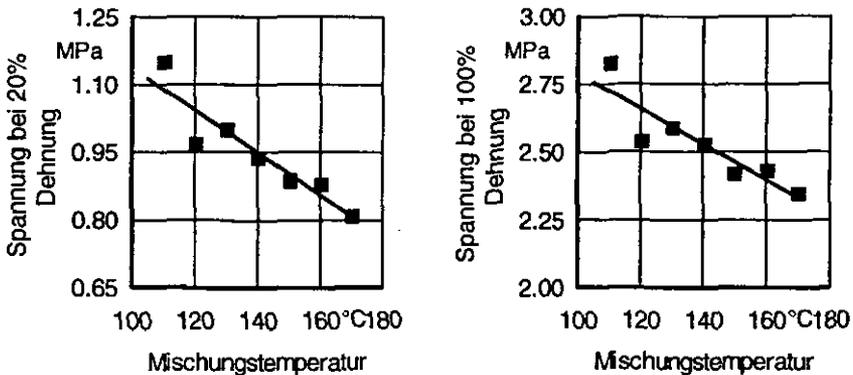


Bild 4.15: Spannungswerte bei 20% und 100% Dehnung

Fig. 4.15: Stress values for 20% and 100% elongation

Bei den 300%-Werten ist zu beobachten, daß ab einer Mischtemperatur größer 160 °C die Spannung wieder ansteigt. Dieser Anstieg kann auf eine höhere Vernetzungsdichte zurückgeführt werden. Daß der Effekt bei den niedrigeren Dehnungen nicht beobachtet wird, stellt noch keinen Widerspruch dar. Denn bei geringer Dehnung liefert das Füllstoffnetzwerk einen hohen Beitrag zum

Spannungswert, so daß der Vernetzungseffekt möglicherweise überdeckt wird. Die Ursache für die Abnahme des Verstärkungseffektes kann aus diesen Versuchen allerdings nicht abgeleitet werden.

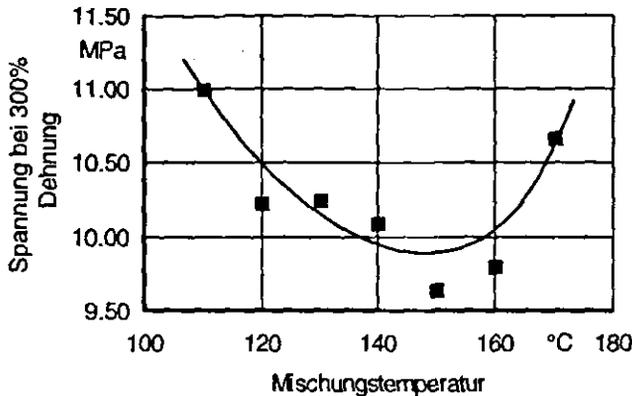


Bild 4.16: Spannungswerte bei 300% Dehnung

Fig. 4.16: Stress values for 300% elongation

Hierzu sind weitere chemische Untersuchungen notwendig, die aber nicht der Zielsetzung dieser Arbeit entsprechen. Möglicherweise spielt auch die schlechter werdende Dispersion der Kieselsäure gemäß Bild 4.12 dabei eine Rolle, da die mit steigender Temperatur zunehmende unverteilte Kieselsäuremenge nicht verstärkend wirken kann.

Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig zur Einhaltung eines konstanten Eigenschaftsniveaus von Kieselsäuremischungen die Temperaturbelastung während des Misch- und Weiterverarbeitungsprozesses ist.

Für die Entwicklung und Bewertung von Mischverfahren ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Vernetzungsisothermen die Möglichkeit einer Mischungsbeurteilung, wenn eine Korrelation zu physikalischen Eigenschaften existiert. Ein Zusammenhang zwischen der peak-Breite in Bild 4.7 zur unverbrauchten TESPT-Menge wurde bereits diskutiert. Als weitere Bezugsgröße bietet sich die Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$  an, da hier die Temperaturabhängig-

keit nach Bild 4.6 besonders deutlich wird. Bild 4.17 zeigt den Zusammenhang zwischen  $\Delta s'$  und Spannungswerten bei 20% und 300% Dehnung. Nach Bild 4.18 ergeben sich ebenfalls sehr gute Korrelationen mit den Härte- und Rückprallelastizitätswerten. Eigentlich sollte mit dem Anstieg der Vernetzungsdichte bei 170 °C bzw. bei dem kleinsten  $\Delta s'$ -Wert auch ein Härteanstieg ver-

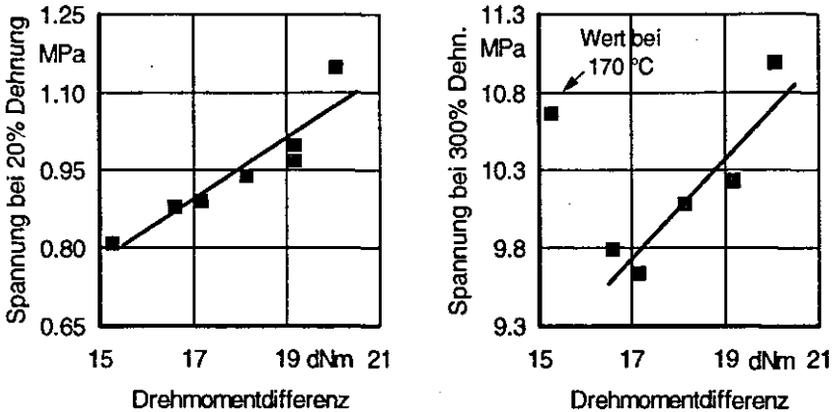


Bild 4.17: Spannungswerte als Funktion von  $\Delta s'$

Fig. 4.17: Stress values as a function of  $\Delta s'$

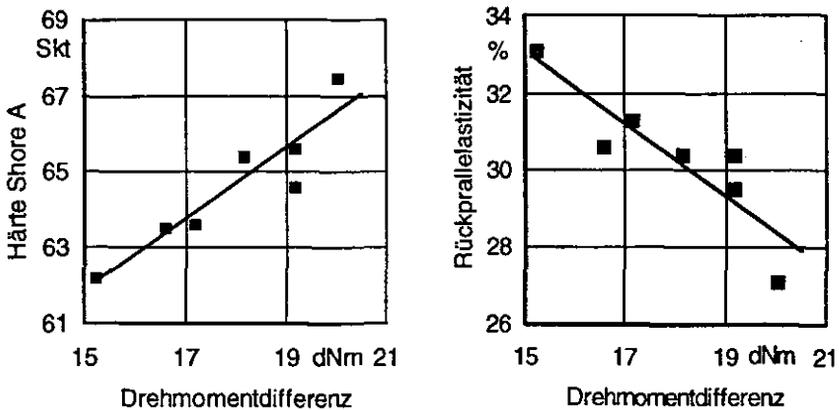


Bild 4.18: Härte und Rückprallelastizität als Funktion von  $\Delta s'$

Fig. 4.18: Hardness and rebound as a function of  $\Delta s'$

bunden sein. Dem wirkt jedoch offensichtlich die Abnahme der Verstärkungswirkung mit steigender Temperatur entgegen.

Bild 4.19 zeigt die Reißspannungs- und Dehnungswerte. Beide Größen verhalten sich gleich. Bei diesen hohen Dehnungswerten wirken schlecht dispergierte Füllstoffagglomerate wie Störstellen in der Polymermatrix, die zu einem vorzeitigen Zerreißen führen. Dieses Verhalten konnte sehr deutlich bei den Rußmischungen (Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2) nachgewiesen werden. Da sich zusätzlich zur Verringerung der Verstärkungswirkung auch die Dispersion der Kieselsäure mit steigender Temperatur bzw. kleineren  $\Delta s'$ -Werten verschlechtert, sollten die Reißspannungs- und Dehnungswerte mit steigender Temperatur oder geringeren  $\Delta s'$ -Werten abnehmen. Dies ist bis auf den zwischenzeitlichen Wiederanstieg zwischen 130 °C und 150 °C (bzw. 19 und 17 dNm) auch der Fall. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der mit steigender Temperatur vollständigeren Hydrophobierung liegen, die sich positiv auf die Kopplung zwischen Kieselsäure und Polymer auswirkt.

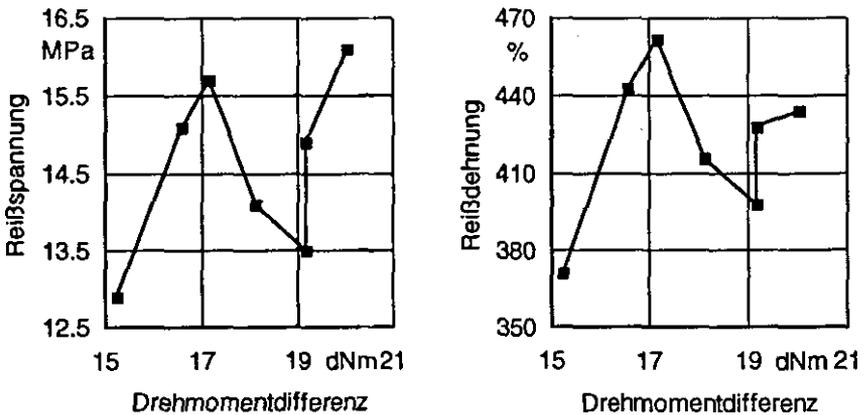


Bild 4.19: Spannungs- und Dehnungswerte als Funktion von  $\Delta s'$

Fig. 4.19: Tensile and elongation values as a function of  $\Delta s'$

Erstaunlicherweise zeigt der DIN-Abrieb links in Bild 4.20 die besten Werte bei der höchsten Temperatur bzw. den kleinsten  $\Delta s'$ -Werten. Die sehr gute Korre-

lation, bei der sich der Abriebswert um fast 20% verbessert, überrascht um so mehr wegen der gleichzeitig abnehmenden Verstärkungswirkung und Verschlechterung der Kieselsäuredispersion. Offenbar überwiegt hier der Einfluß des höheren Hydrophobierungsgrades.

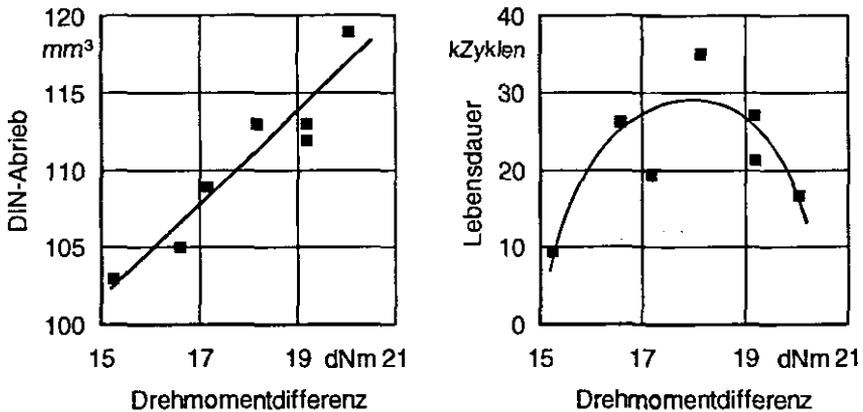


Bild 4.20: DIN-Abrieb und Lebensdauer als Funktion von  $\Delta s'$

Fig. 4.20: DIN-abrasion and fatigue to failure as a function of  $\Delta s'$

Der Lebensdauertest MFTF rechts in Bild 4.20 zeigt ein Maximum als Funktion von  $\Delta s'$ . Die bereits diskutierten gegenläufigen Prozesse können auch hier als Erklärung für den Kurvenverlauf dienen. Einer vollständigeren Hydrophobierung wirkt die abnehmende Verstärkungswirkung und die schlechtere Dispersion entgegen, so daß die Lebensdauerkurve über ein Maximum verläuft.

Die Korrelationen zwischen  $\Delta s'$  und den physikalischen Eigenschaften sowie der Zusammenhang zwischen der peak-Breite bei der logarithmisch differenzierten Vernetzungsisotherme und der Hydrophobierungsreaktion zeigen, daß die Vulkameterkurve bei diesem Mischungstyp ein sehr aussagekräftiges und einfach zu bestimmendes Bewertungskriterium ist. Zu erwartende Veränderungen der Vulkanisateigenschaften z.B. nach einer Mischverfahrensänderung oder nach einer Übertragung auf eine andere Mischerlinie lassen sich mit ihr leicht abschätzen.

#### 4.1.4 Der Einfluß der Mischzeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Mischzeit wurde in der ersten Mischstufe bis zu einer maximalen Mischungstemperatur von 130 °C gemischt. Dabei wurde das gleiche Mischverfahren und die gleiche Rezeptur wie im letzten Abschnitt verwendet. Um die Mischzeit ohne Überschreiten der Temperaturgrenze zu erhöhen, folgte eine erste (R2) bzw. eine zweite (R3) Mastikationsstufe. In Tab. 4.5 sind die entsprechenden Mischverfahren mit VK 13 bis VK 15 angegeben.

Unter gleichen Mischbedingungen und mit (bis auf den Silanaktivator) gleicher Rezeptur wurde in den Varianten VK 16 bis VK 18 trockenhydrophobierte Kieselsäure verwendet. Dadurch läßt sich vergleichen, ob auch bei diesen Mischungen, bei denen bekanntlich keine in situ-Hydrophobierung im Innenmischer stattfindet, ähnliche Effekte als Funktion der Mischzeit auftreten.

Tab. 4.5 zeigt ebenfalls die Gesamtmischzeiten der Grundmischstufen.

Verfahren	Hydrophobierungsart	Mischstufe	Mischzeit der Grundstufen (s)
VK 13	in situ	M1	295
VK 14	in situ	M1+R2	586
VK 15	in situ	M1+R2+R3	936
VK 16	trocken	M1	257
VK 17	trocken	M1+R2	592
VK 18	trocken	M1+R2+R3	936

Tab. 4.5: Verfahrensvarianten bei unterschiedlichen Mischzeiten

Tab. 4.5: Mixing cycle variations to obtain different mixing times

Der Einfluß der Mischzeit auf die Vernetzungsisotherme bei einer Meßtemperatur von 170 °C ist in Bild 4.21 zu sehen. Es zeigt sich ein analoger Effekt wie in Bild 4.6 als Funktion der Temperatur sowohl bei der in situ-modifizierten Kieselsäure als auch bei der trockenhydrophobierten.

In der logarithmischen Darstellung in Bild 4.22 wird auch der bereits im letzten Abschnitt diskutierte Effekt deutlich, daß der erste peak als Funktion der Mischzeit nur beim in situ-Verfahren schmaler wird.

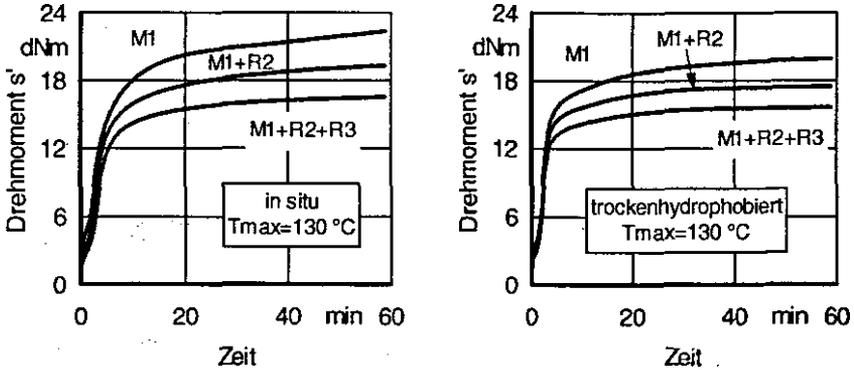


Bild 4.21: Vernetzungsisothermen nach einer, zwei und drei Mischstufen  
 Fig. 4.21: Vulcanization isotherms after one, two and three mixing steps

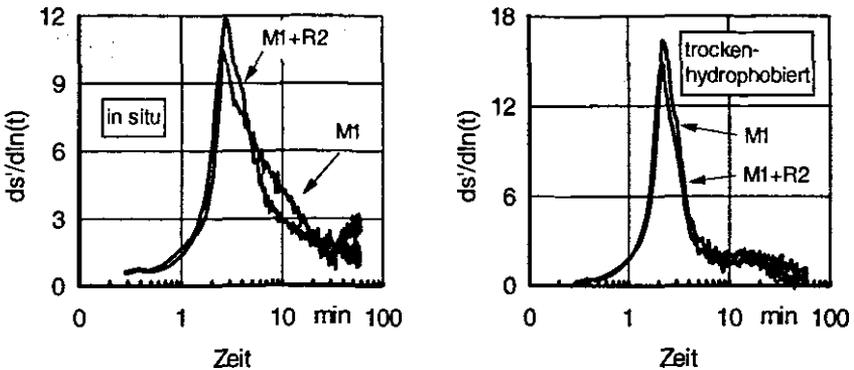


Bild 4.22: Vernetzungsisothermen nach einer und zwei Mischstufen  
 Fig. 4.22: Vulcanization isotherms after one and two mixing steps

Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die Isothermen der Varianten VK 13 und VK 14 bzw. VK 16 und VK 17 eingezeichnet. Außerdem erkennt man, daß der zweite peak bei der in situ-Modifikation bereits nach der zweiten Mischstufe verschwunden ist, was für die trockenhydrophobierte Kieselsäure nicht gilt.

Die Extraktionsanalyse ergab, wie Bild 4.23 zeigt, daß die nicht verbrauchte Silanmenge als Funktion der Mischzeit bei VK 13 bis VK 15 abnimmt. Auch hier wurde der höchste Wert willkürlich zu 100% gesetzt. Bei den Varianten VK 16 bis VK 18 konnte erwartungsgemäß kein unverbrauchtes Silan nachgewiesen werden.

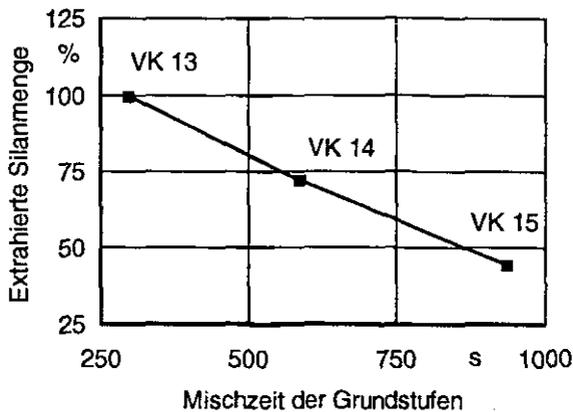


Bild 4.23: Extrahierte Silanmenge als Funktion der Mischzeit

Fig. 4.23: Extracted quantity of silane activator as a function of mixing time

Diese Ergebnisse lassen die Vermutung zu, daß die Temperatur und die Zeit hinsichtlich ihrer Wirkung auf das Eigenschaftsniveau der Mischung äquivalent sind. Dies nicht nur im Hinblick auf die Hydrophobierungsreaktion, sondern auch auf die Änderung von  $\Delta s'$  und die damit verbundene Abnahme des Verstärkungseffektes. Bild 4.24 zeigt tatsächlich für VK 13 bis VK 15 ähnliche Abhängigkeiten für die Härte, die Rückprallelastizität und die Spannungswerte als Funktion von  $\Delta s'$  wie im letzten Abschnitt, mit dem Unterschied, daß  $\Delta s'$  hier durch unterschiedliche Mischzeiten zustande kommt.

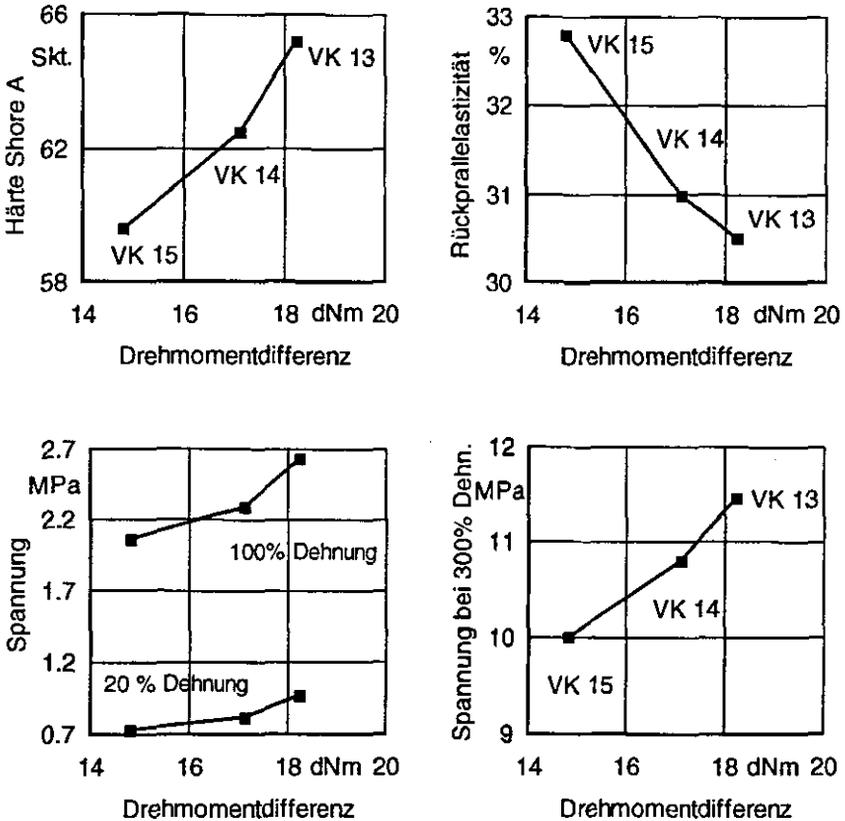


Bild 4.24: Physikalische Eigenschaften als Funktion von  $\Delta s'$

Fig. 4.24: Physical properties as a function of  $\Delta s'$

Analoge Korrelationen ergaben sich auch für die Varianten VK 16 bis VK 18. Eindeutig signifikante Unterschiede in der Reißspannung und -dehnung, im DIN-Abrieb, im Lebensdauertest MFTF sowie im USW-Wert konnten innerhalb der Meßfehler nicht festgestellt werden. Vergleicht man allerdings den hier vorliegenden  $\Delta s'$ -Bereich mit den  $\Delta s'$ -Werten des letzten Abschnittes, dann stellt man fest, daß der Bereich für letztere etwa doppelt so groß war. Folglich sind hier die zu erwartenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften geringer.

#### 4.1.5 Vulkameter-Drehmomentdifferenz als Bewertungskriterium

Die Ergebnisse aus den letzten beiden Abschnitten lassen die Vermutung zu, daß die Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$  die Mischung hinsichtlich ihrer wichtigsten physikalischen Eigenschaften sehr gut beschreibt. Dabei ist die Zugabereihenfolge weniger von Bedeutung als die Temperatur-Zeitbelastung, die die Mischung im Innenmischer erfährt.

Wenn diese Hypothese stimmt, dann sollten sich die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.2 auch als Funktion von  $\Delta s'$  darstellen lassen. Hier wurde der Einfluß der Zugabereihenfolge der Chemikalien während des Mischens bei tieferen (ca. 143 °C) und bei höheren (ca. 162 °C) Mischtemperaturen untersucht (Tab.4.1). Bild 4.25 zeigt, daß die Annahme berechtigt ist: die Härte, die Rückprall- elastizität, der DIN-Abrieb und die Flexometer-Temperatur korrelieren sehr gut mit der Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$ , wobei in Bild 4.25 alle Ergebnisse aus den Abschnitten 4.1.2, 4.1.3 und 4.1.4 unabhängig vom jeweils verwendeten Mischverfahren aufgetragen wurden.

Erwähnt sei ebenfalls, daß die Untersuchungen aus Abschnitt 4.1.2 und 4.1.3 bzw. 4.1.4 zeitlich ca. 1 Jahr (!) auseinanderliegen, so daß mit Sicherheit unterschiedliche Rohstoffchargen verwendet wurden. Die ausgezeichneten Korrelationen in Bild 4.25 belegen somit gleichzeitig die gute Reproduzierbarkeit der Mischungsherstellung sowie der physikalischen Prüfungen.

Obwohl in Bild 4.26 die Reißspannungs- und Dehnungswerte nicht so gut korrelieren, wird klar, daß mit kleiner werdender Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$  beide Größen tendenziell abnehmen. Die schlechtere Korrelation wird möglicherweise durch die unterschiedliche Dispersion der Kieselsäure verursacht, die gemäß Bild 4.12 stark von der Mischtemperatur abhängt. Leider kann für die Untersuchungen der verschiedenen Mischverfahren bei 143 °C und 162 °C kein USW-Wert angegeben werden, weil zu diesem Zeitpunkt die in Abschnitt 3.1 beschriebene Methode noch nicht entwickelt war. Der Einfluß der Dispersion auf Reißspannungs- und Dehnungswerte konnte auch bei Rußmischungen nachgewiesen werden, wie die Untersuchungen in Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2 noch zeigen werden.

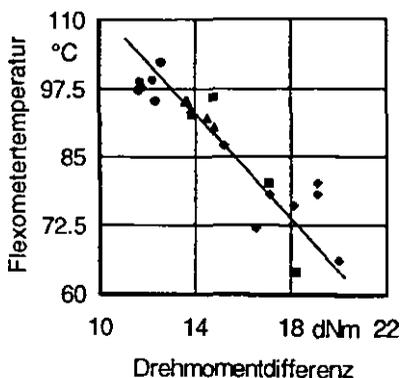
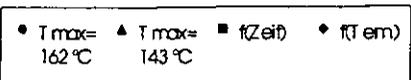
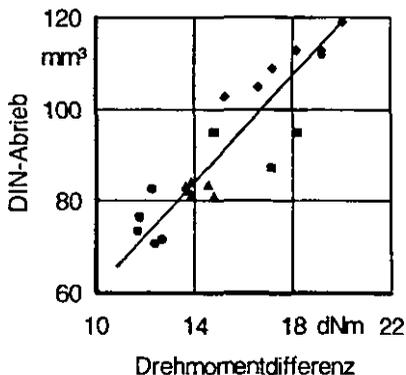
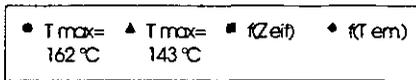
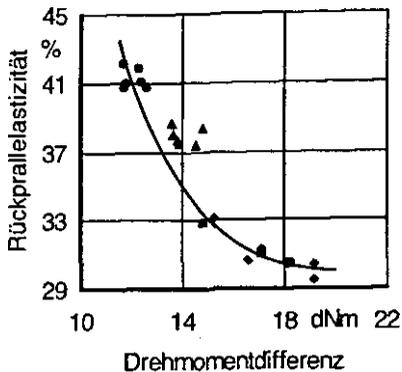
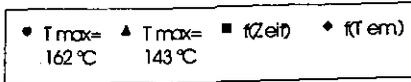
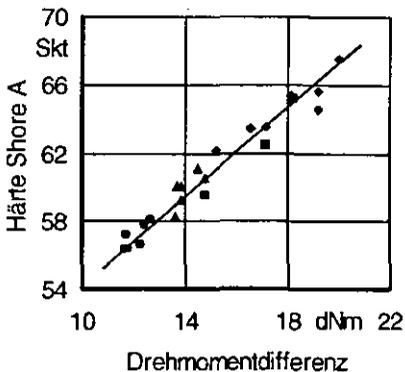
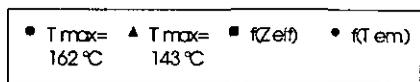


Bild 4.25: Physikalische Eigenschaften als Funktion von  $\Delta s'$

Fig. 4.25: Physical properties as a function of  $\Delta s'$

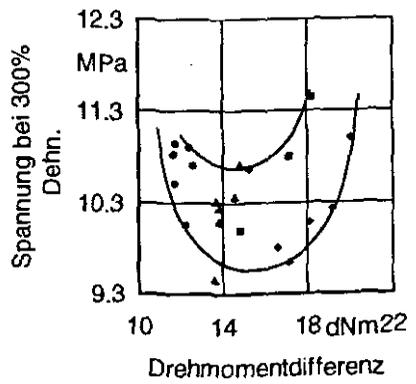
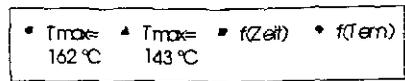
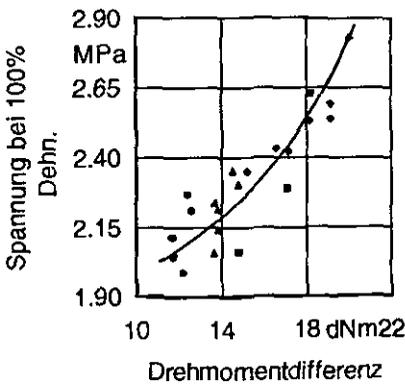
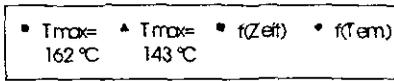
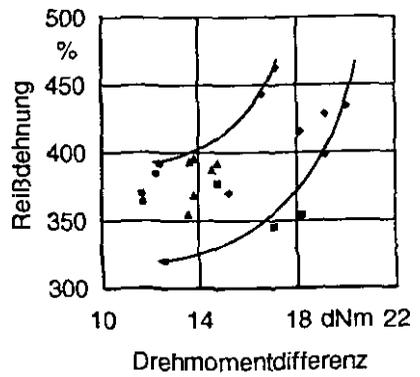
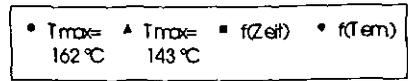
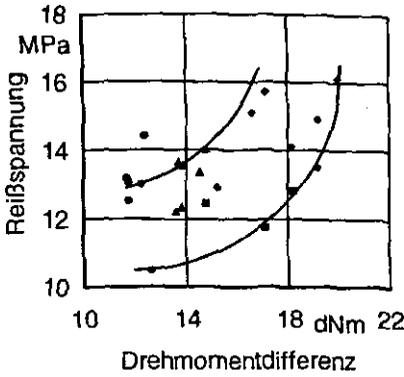
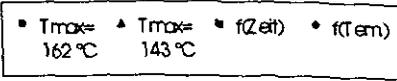


Bild 4.26: Physikalische Eigenschaften als Funktion von  $\Delta s'$

Fig. 4.26: Physical properties as a function of  $\Delta s'$

Die Spannungswerte bei 100% Dehnung zeigen dagegen wieder eine sehr gute Korrelation mit der Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$ . Bei 300% Dehnung deutet sich das bereits in Abschnitt 4.1.3 (Bild 4.16) diskutierte Minimum als Funktion von  $\Delta s'$  an.

In Bild 4.27 erkennt man, daß der mit dem Hysterometer gemessene  $\tan\delta$ -Wert bei höheren  $\Delta s'$ -Werten im Rahmen der Meßgenauigkeit ein Plateau bildet, um dann zu geringeren Werten hin ebenfalls abzunehmen.

Der Lebensdauertest MFTF zeigt hier keinen eindeutigen Zusammenhang mit den  $\Delta s'$ -Werten. Auch hier ist möglicherweise die Dispersion für die Streuung der Werte mitverantwortlich. Der bedeutende Einfluß der Dispersion auf MFTF-Werte konnte bei Rußmischungen nachgewiesen werden, wie in Abschnitt 4.2.2 noch gezeigt wird.

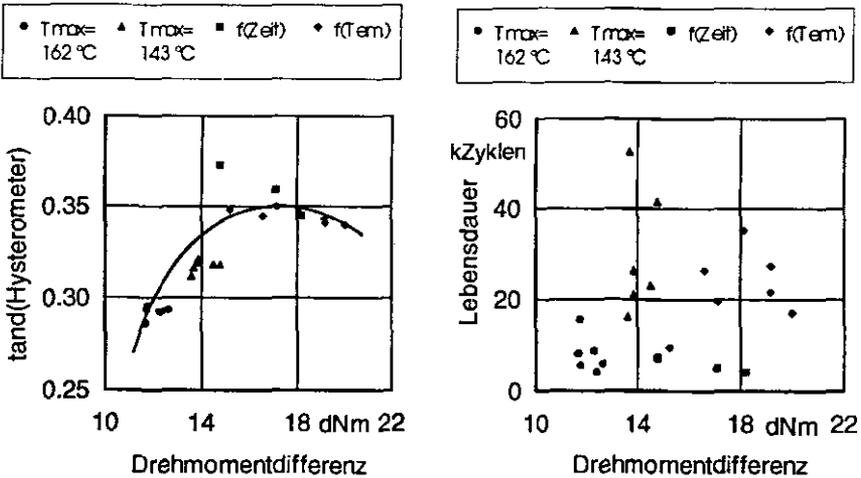


Bild 4.27: Physikalische Eigenschaften als Funktion von  $\Delta s'$

Fig. 4.27: Physical properties as a function of  $\Delta s'$

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei diesem Mischungssystem mit der Drehmomentdifferenz ein Kriterium gefunden wurde, das aufgrund seiner guten

Korrelation mit physikalischen Mischungseigenschaften den Mischungszustand sehr gut beschreibt. Dabei zeigen die soeben dargestellten Ergebnisse, daß es offensichtlich weniger von Bedeutung ist, mit welchem Mischverfahren (sprich Zugabereihenfolge der Chemikalien) ein gewisser  $\Delta s'$ -Wert eingestellt wird. Von Bedeutung ist vielmehr die Temperatur-Zeitbelastung, die die Mischung während des Mischprozesses erfährt.

Da die Mischungstemperatur während des Mischens gemessen werden kann, ergibt sich prinzipiell die Möglichkeit, die Temperatur-Zeitbelastung mit der Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$  und somit mit der späteren Mischungseigenschaft zu verknüpfen. Wenn dies gelingt, könnte man on line den Mischprozeß quasi unabhängig vom Mischaggregat so steuern, daß ein vorher definierter Mischungszustand über die Temperatur-Zeitbelastung gezielt angesteuert werden kann. Im nächsten Abschnitt wird diese Möglichkeit eingehender untersucht.

#### 4.1.6 Bedeutung des Temperatur- und Zeiteinflusses für die Steuerung und Regelung des Mischprozesses

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß bei dem vorliegenden Mischungssystem die Temperatur-Zeitbelastung während des Mischens entscheidend für das spätere Eigenschaftsbild des Vulkanisates ist. Ziel dieses Abschnittes ist es daher, eine quantitative Beschreibung für die Temperatur-Zeitbelastung zu finden, um sie mit den Mischungseigenschaften verbinden zu können. Eine geeignete Quantifizierung ermöglicht darüber hinaus die Steuerung und im Prinzip auch die Regelung des Innenmischers. Wenn sich der Mischungszustand über die Temperatur-Zeitbelastung hinreichend gut beschreiben läßt, ist dadurch zusätzlich ein Übertragbarkeitskriterium für Mischverfahren auf andere Mischerlinien gefunden.

Vorteilhaft ist, daß sich nach den Ausführungen des letzten Abschnittes der Mischungszustand sehr gut durch die Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$  beschreiben läßt. Es genügt daher, eine Korrelation zu finden zwischen der Temperatur-Zeitbelastung und  $\Delta s'$ .

Es sei im folgenden angenommen, daß der Mischungszustand dann als gleich zu betrachten ist, wenn das Integral einer noch zu definierenden Funktion  $f(\vartheta)$  über der Zeit  $t$  den gleichen Wert annimmt. Die bisher nicht bekannte Funktion

$f(\vartheta)$  beschreibt dabei die Abhängigkeit von  $\Delta s'$  von der absoluten Temperatur  $\vartheta$ . Gl. 4.11 bringt dies quantitativ zum Ausdruck.

Gleicher Mischungszustand

⇕⇕

$$\int_{t_a}^{t_b} f[\vartheta(t)] dt = \int_{t_a'}^{t_b'} f[\vartheta'(t)] dt. \quad (4.11)$$

Dabei sind  $\vartheta(t)$  und  $\vartheta'(t)$  zwei unterschiedliche Temperaturverläufe während des Mischens als Funktion der Zeit. Die Integration erfolgt dabei über das jeweilige Mischzeitintervall  $t_b - t_a$  bzw.  $t_b' - t_a'$ .

Die Funktion  $f(\vartheta)$  ist nicht bekannt. Da es sich jedoch offensichtlich um einen thermisch aktivierten Prozeß handelt, wird angenommen, daß  $f(\vartheta)$  durch das Arrheniusgesetz gemäß Gl. 4.12 beschrieben wird:

$$f(\vartheta) = f_0 \exp(-W/R\vartheta). \quad (4.12)$$

Mit  $f_0$  ist dabei der Wert von  $f(\vartheta)$  für  $\vartheta \rightarrow \infty$  bezeichnet,  $W$  ist die Aktivierungsenergie und  $R$  die allgemeine Gaskonstante.

Der Integralwert  $z$ , definiert nach

$$z = \int_{t_a}^{t_b} f_0 \exp[-W/R\vartheta(t)] dt \quad (4.13)$$

stellt somit einen Ausdruck für die Temperatur-Zeitbelastung dar. Weder  $W$  noch  $f_0$  sind bekannt. Der wahre Zahlenwert von  $W$  oder  $f_0$  ist hier jedoch nicht von Bedeutung, da es nur darauf ankommt, verschiedene Mischverfahren untereinander zu vergleichen. Im folgenden wird eine Aktivierungsenergie von 20 kcal/mol ( $=83.74$  kJ/mol) gewählt, die von der Größenordnung her typisch

für chemische Umsetzungsprozesse ist /DIN/. Um nicht mit zu kleinen Zahlenwerten rechnen zu müssen, ist es zweckmäßig, für  $f_0$  einen bestimmten Zahlenwert vorzugeben. Bei den folgenden Berechnungen von  $z$  wurde  $f_0$  zu  $7.502 \cdot 10^9$  gesetzt. Dies entspricht einer Multiplikation von Gl. (4.13) mit einem Arrheniusfaktor, bei dem die oben angegebene Energie von 20 kcal/mol und eine Temperatur von 170 °C eingesetzt wurde. Damit hat  $z$  die Dimension einer Zeit.

In Bild 4.28 ist  $z$  als Funktion der Mischungstemperatur für die erste Stufe des Mischverfahrens VK 13 (s. Tab. 4.5 in Abschnitt 4.1.4) aufgetragen. Da die wahre Temperatur der Mischung von der gemessenen etwas abweicht, wurden die gemessenen Temperaturwerte vorher mit einem Faktor korrigiert. Der Faktor ergab sich durch Quotientenbildung der nach dem Auswurf in der Mischung gemessenen wahren Temperatur mit dem im Innenmischer zum Zeitpunkt des Auswurfes gemessenen Wert. Die Werte des Korrekturfaktors lagen zwischen 1.0 und 1.06.

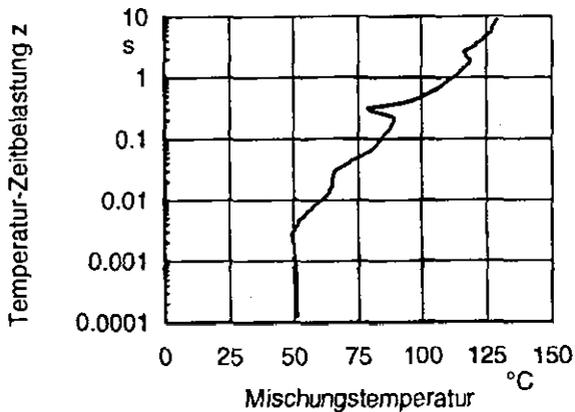


Bild 4.28: Temperatur-Zeitbelastung als Funktion der Mischungstemperatur

Fig. 4.28: Temperature-time loading as a function of mixing temperature

Man erkennt, daß (bei dieser Anregungsenergie) erst für Temperaturen oberhalb 100 °C ein signifikanter Beitrag zu  $z$  erfolgt. Daher ist eine bessere

Temperaturanpassung unterhalb dieser Temperatur nicht erforderlich. Die in Bild 4.28 zu beobachtenden Abkühlphasen entstehen während der Zugabe der Chemikalien sowie während der Stempellüftungszeit.

Bild 4.29 zeigt die über alle Mischstufen aufsummierten Temperatur-Zeitbelastungen  $z$  für verschiedene Mischverfahren als Funktion der zugehörigen Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$ . Weitere Einzelheiten zu den Mischverfahren befinden sich in Tab. 4.6. Dabei wurde die im Innenmischer während der Mischungsherstellung gemessene und korrigierte Temperaturkurve  $\vartheta(t)$  verwendet und  $z$  nach Gl. 4.13 berechnet.

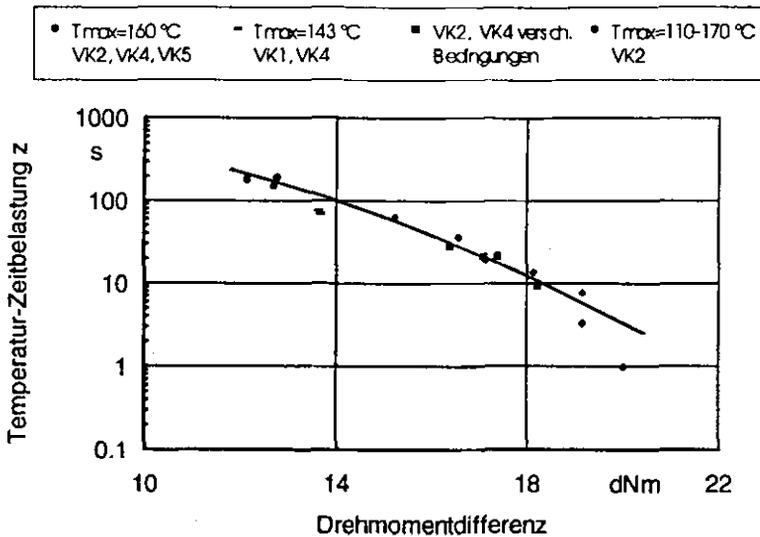


Bild 4.29: Temperatur-Zeitbelastung als Funktion von  $\Delta s'$  bei verschiedenen Mischverfahren

Fig. 4.29: Temperature-time loading as a function of  $\Delta s'$  for different mixing cycles

Man erkennt in Bild 4.29, daß unabhängig vom verwendeten Mischverfahren eine sehr gute Korrelation besteht zwischen der Temperatur-Zeitbelastung  $z$

und der Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$ . Gemäß Tab. 4.6 sind insbesondere die mit dem Symbol "•" gekennzeichneten Mischverfahren VK 2, VK 4 und VK 5 von der Chemikalienaufteilung her sehr unterschiedlich. Sie ergeben dennoch ähnliche  $\Delta s'$ - und z-Werte. Von besonderer Bedeutung ist dieses Ergebnis für Verfahren VK 5, da hier der Silanaktivator in der zweiten Stufe hinzugegeben wurde und dadurch die Hydrophobierung im Vergleich zu VK 2 und VK 4 erst viel später beginnt. Dadurch wird deutlich, daß die Abnahme von  $\Delta s'$  während des Mischens nicht an die Hydrophobierungsreaktion gekoppelt ist, worauf bereits in den Abschnitten 4.1.3 und 4.1.4 hingewiesen wurde.

Symbol in Bild 4.29	Verfahren	Kurzbeschreibung der Verfahren (Mehr Details in Tab. 4.1)	T <sub>max</sub> (°C)	$\Delta s'$ (dNm)
●	VK 2	Aufteilung der Kieselsäure und des Silanaktivators in der ersten Stufe M1, dann Mastikation R2	160	12.7
●	VK 4	Aufteilung der Kieselsäure und des Silanaktivators in der ersten Stufe M1, Zugabe des Aktivators in der zweiten Stufe	160	12.1
●	VK 5	Kieselsäure in der ersten Stufe, Silanaktivator in der zweiten Stufe	160	12.8
-	VK 1	Gleichzeitige Zugabe der Chemikalien in der ersten Stufe M1, dann Mastikation R2	143	13.6
-	VK 4	s.o.	143	13.7
■	VK 2	Wie VK 2 oben, jedoch ohne R2	150	16.4
■	VK 2	Wie VK 2 oben	130	17.1
■	VK 4	Wie VK 4 oben	130	17.4
■	VK 2	Wie VK 2 oben, jedoch ohne R2	130	18.2
◆	VK 2	Wie VK 2 oben, jedoch ohne R2	110- 170	15.2- 20.0

Tab. 4.6: Kurzbeschreibung der Mischverfahren aus Bild 4.29

Tab. 4.6: Short description of the mixing cycles in Fig. 4.29

Damit besteht jetzt die Möglichkeit, *on line*  $z$  zu bestimmen und den Mischprozeß so zu steuern, daß der gewünschte  $\Delta s'$ -Wert und damit ein vorgegebenes Niveau der Mischungseigenschaften erreicht wird. Auch das Auftreten von Chargenschwankungen, z.B. durch Anfahreffekte und damit verbundenen unterschiedlichen Temperatur-Zeitbelastungen kann weitestgehend reduziert werden, wenn der Mischvorgang bei Erreichen eines vorgegebenen  $z$ -Wertes beendet wird. Selbst ohne eine Temperaturkorrektur bzw. eine exakte Temperaturmessung läßt sich der  $z$ -Wert als Steuerkriterium für den Mischprozeß verwenden, solange für den betreffenden Knetter ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der gemessenen und der wahren Temperatur existiert. Wesentliche Ursachen für Chargenschwankungen stellen Schwankungen der Rohkautschukviskosität, des Einzugsverhaltens der Maschine sowie der Knetertemperatur dar /Gra, Sun/, während die Drehzahl, der Füllgrad und die Zugabemengen und -zeitpunkte in der Regel konstant sind. Daher ist zumindest bei gleichem Mischverfahren zu erwarten, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen gemessener und wahrer Temperatur vorliegt.

Mit dem  $z$ -Wert ist auch ein neues Übertragbarkeitskriterium gefunden, das es voraussichtlich erlaubt, die Mischung auf einem anderen Innenmischertyp so herzustellen, daß gleiche Eigenschaften erzielt werden. Hier ist allerdings eine genaue Messung der Mischungstemperatur während des Mischens notwendig, da eine Anpassung der Temperatur-Zeitbelastung bzw. des Mischverfahrens über den  $z$ -Wert erfolgen würde. Weiterentwicklungen von Temperaturfühlern, bei denen die bekannten Nachteile (Trägheit sowie Temperaturgradient zwischen Mischung und Position des Meßfühlers) z.B. durch eine Infrarotmessung beseitigt werden, wären hier wünschenswert.

Die Problematik der präzisen Temperaturmessung während des Mischens könnte allerdings auch durch folgende Vorgehensweise umgangen werden. Bild 4.30 zeigt hypothetisch für zwei unterschiedliche Innenmischer die Temperatur-Zeitbelastungen  $z$  als Funktion von  $\Delta s'$  einer hochgefüllten Kieselsäuremischung. Dabei wird  $z$  mit der jeweils gemessenen, d.h. nicht korrigierten Temperatur berechnet. Bei Grundmischungen werden kaum Temperaturen unter 140 °C vorkommen, so daß der realistische  $\Delta s'$ -Bereich gemäß Bild 4.29 zwischen ca. 12 und 18 dNm liegt. Hier besteht offenbar in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen  $\log(z)$  und  $\Delta s'$ . Zur Ermittlung der Funktion  $z(\Delta s')$  würden demnach pro Knetter zwei nicht zu nahe beieinander liegende Meßpunkte reichen, wie sie in Bild 4.30 beispielhaft angegeben sind. Dazu

wären mit jedem Mischer zwei Chargen herzustellen, die durch längeres Mischen (z.B. durch zusätzliche Mastikationsstufen) oder durch eine höhere Mischungstemperatur einer unterschiedlichen Temperatur-Zeitbelastung ausgesetzt worden sind. Ein definierter Mischungszustand läßt sich nach den Bildern 4.25 bis 4.27 z.B. durch einen  $\Delta s'$ -Wert von 16 dNm angeben. Gemäß Bild 4.30 ist jetzt ein entsprechender z-Wert für jede Maschine berechenbar. (Bei exakter Temperaturmessung wären beide z-Werte natürlich identisch). Da der z-Wert mittels eines Rechners on line berechnet werden kann, läßt sich der Mischprozeß jetzt individuell anpassen. Dies kann z.B. über eine Drehzahlvariation oder über die Mischzeit erfolgen.

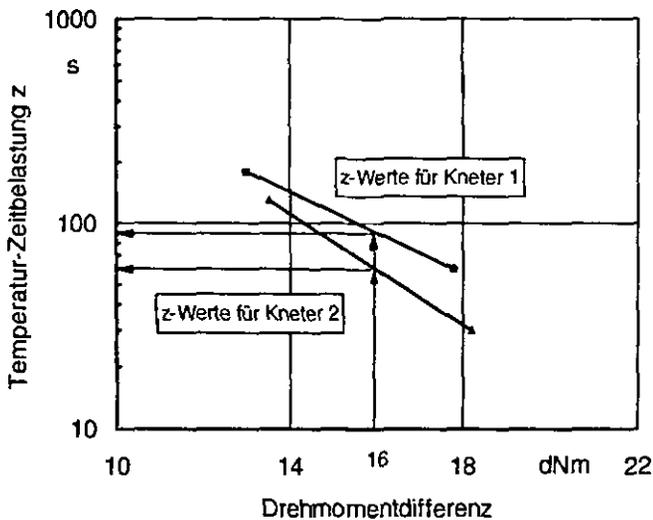


Bild 4.30: Hypothetische Temperatur-Zeitbelastungen für zwei verschiedene Innenmischer ohne Korrektur der gemessenen Temperaturwerte  
 Fig. 4.30: Hypothetical temperature-time loadings for two different internal mixers without correction of the measured temperature data

Weitere Untersuchungen mit Kieselsäuremischungen sind in diesem Zusammenhang allerdings notwendig, um dieses Konzept der Übertragbarkeit genauer zu überprüfen.

4.1.7 Vergleich zwischen der Temperatur-Zeitbelastung und der dissipierten Energie als Steuerungskriterium

Verschiedene Arbeiten beschäftigen sich mit der Frage, ob und unter welchen Bedingungen die in die Mischung eingebrachte Energie, im folgenden dissipierte Energie genannt, als Steuerungskriterium für Innenmischer in Frage kommt /z.B. Fun77, Gra, Kuh, Sun/. Bild 4.31 zeigt die auf die Knetereinwaage bezogene dissipierte Energie als Funktion der Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$ . Sie wird aus der Kneterteistung (nach Subtraktion der Leerlaufleistung) durch Integration über die Mischzeit berechnet. Man erkennt, daß insbesondere die mit dem Symbol "♦" gekennzeichneten  $\Delta s'$ -Werte (110 °C - 170 °C -Serie) nicht mit der dissipierten Energie korrelieren.

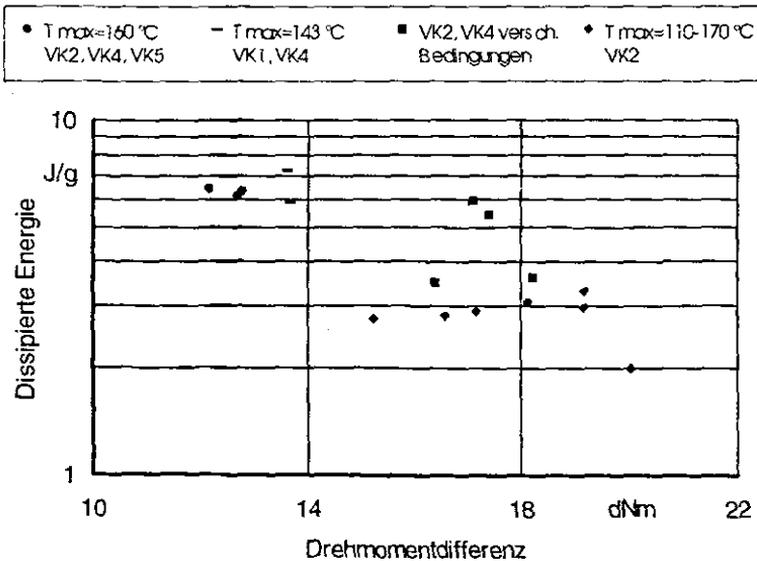


Bild 4.31: Dissipierte Energie als Funktion von  $\Delta s'$  bei verschiedenen Mischverfahren

Fig. 4.31: Dissipated energy as a function of  $\Delta s'$  for different mixing cycles

Dies wird in Bild 4.32 noch deutlicher, in dem beide Steuergrößen doppelt-logarithmisch gegeneinander aufgetragen sind. Der Grund ist, daß die Mischzeiten innerhalb der 110 °C - 170 °C -Serie sehr ähnlich sind, so daß sich nur geringe Unterschiede im Energieeintrag ergeben. Die für das Erreichen hoher Mischungstemperaturen notwendigen hohen Drehzahlen führen hier nicht zu einer Steigerung des Energieeintrags, da bei den höheren Temperaturen die Mischungsviskosität und damit die Leistungsaufnahme des Kneters geringer ist.

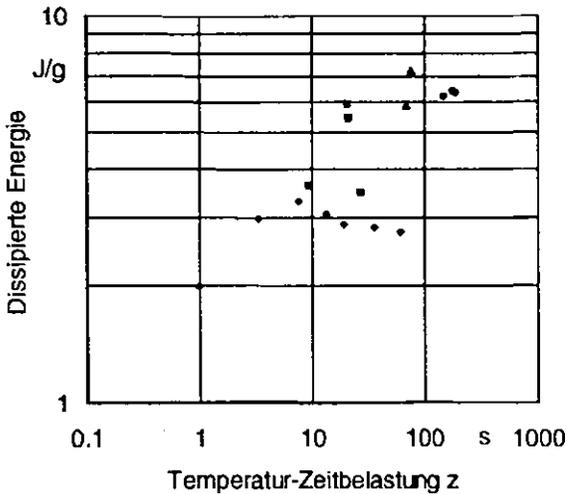


Bild 4.32: Dissipierte Energie als Funktion der Temperatur-Zeitbelastung

Fig. 4.32: Dissipated energy as a function of temperature-time loading

Anders verhält sich der  $z$ -Wert, da hier sowohl die Mischzeit als auch die Mischungstemperatur berücksichtigt werden. Damit ist der  $z$ -Wert im Vergleich zur dissipierten Energie bei diesem Mischungssystem die geeignetere Steuergröße.

## 4.2 Untersuchungen an Rußmischungen

### 4.2.1 Die Aufteilung der Rußzugabe und ihr Einfluß auf die Rußdispersion

Die für Reifenlaufflächen typische Rußmenge liegt in der Regel zwischen 50 und 90 Teile auf 100 Teile Kautschuk. Mit Labormaschinen ist es meist ohne größere Schwierigkeiten möglich, selbst 90 Teile Ruß in einer Mischstufe einzuarbeiten. In der Produktion dagegen können sich technische Schwierigkeiten ergeben z.B. durch eine zu schwache Motorleistung, durch Leistungsspitzen des Innenmischers oder durch ein zu hartes Mischgut, das sich nach dem Mischen nicht oder nur schwer weiterverarbeiten läßt. Unabhängig von den möglichen technischen Schwierigkeiten stellt sich jedoch die Frage, welche Aufteilung der Rußzugabe prinzipiell anzustreben ist, um eine bestmögliche Dispersion zu erzielen.

Eine frühestmögliche Zugabe der gesamten Rußmenge in der ersten Mischstufe hätte den Vorteil, daß die gesamte Füllstoffmenge die gleiche Mischdauer erfährt. Möglicherweise wird dann aber die Agglomeratbildung begünstigt, so daß eine Aufteilung des Rußes zu besseren Ergebnissen führen würde.

In diesem Abschnitt soll beispielhaft an einer mit 80 Teilen Ruß gefüllten Synthesekautschukmischung untersucht werden, wie sich eine Variation der Zugabemengen und -zeitpunkte auf die Dispersion auswirkt. Die Bewertung der Rußdispersion soll dabei über elektrische Leitfähigkeitsmessungen erfolgen.

Wie in Abschnitt 3.2.3 gezeigt wurde, setzt dieses Verfahren voraus, daß bei dem zu untersuchenden Mischungssystem kein Maximum der Leitfähigkeit als Funktion der Mischzeit und somit der Rußverteilung auftritt. Bild 4.33 zeigt, daß bei der vorliegenden Mischung die Leitfähigkeit als Funktion der Mischzeit stetig abnimmt; eine geringere Leitfähigkeit ist somit gleichbedeutend mit einer verbesserten Rußverteilung.

Tab. 4.7 beschreibt die zwei ersten Stufen der untersuchten Verfahrensvarianten für Rußmischungen VR 1 bis VR 4. Alle Varianten bestehen aus 4 Stufen; die dritte und vierte Stufe entsprach jeweils dem im Anhang 9.2 (Tab. 9.1) angegebenen Referenzverfahren. Gemischt wurde auf einem 2l-Laborknetzer von

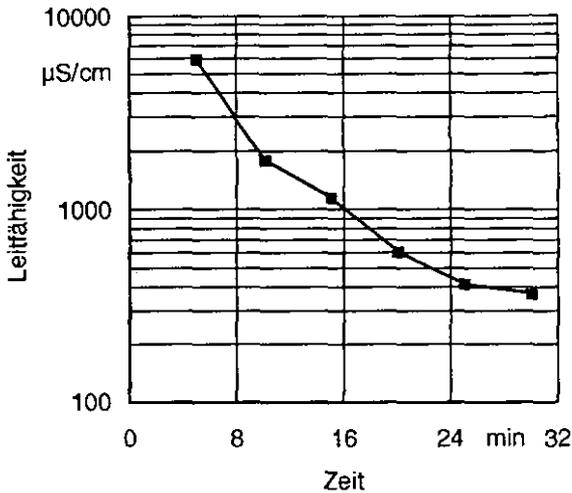


Bild 4.33: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Mischzeit

Fig. 4.33: Electrical conductivity as a function of mixing time

Meccaniche Moderne mit einem tangierenden Rotorsystem. Das Verfahren VR 1 entspricht auch in den beiden ersten Stufen dem in Anhang 9.2 beschriebenen Referenzverfahren, bei dem die gesamten Chemikalien nach einer Mastikationszeit von 30 s gleichzeitig zugegeben werden. Wie Tab. 4.7 zeigt, wird in VR 2 - VR 4 der Ruß zunächst in der ersten Stufe, dann auf weitere Stufen

Verfahren	Beschreibung der Rußzugabe	
	1. Mischstufe	2. Mischstufe
VR 1	100% zwischen 30 und 50 s	Mastikationsstufe
VR 2	50% zwischen 30 und 50 s 50% nach 3 min 30 s	Mastikationsstufe
VR 3	80% zwischen 30 und 50 s	20% zwischen 30 und 50 s
VR 4	50% zwischen 30 und 50 s	50% zwischen 30 und 50 s

Tab. 4.7: Variation der Rußzugabe. Auswurfkriterium jeweils 5' Mischzeit

Tab. 4.7: Variation of carbon black addition. Dump criterion: 5' mixing time

aufgeteilt. Die übrigen Verfahrensparameter waren jeweils mit denen des Referenzverfahrens VR 1 identisch.

Wenn eine Aufteilung des Rußes zu einer Verschlechterung der Dispersion führt, dann sollte die elektrische Leitfähigkeit von VR 1 nach VR 4 zunehmen. Bild 4.34 zeigt, daß dies zutrifft. Die verbesserte Rußdispersion führt, wie in Bild 4.35 dargestellt, erwartungsgemäß auch zu höheren Reißspannungen. Zu bemerken ist ebenfalls, daß eine Aufteilung des Rußes in der ersten Stufe (Variante VR 2) offensichtlich noch keinen Einfluß auf die Reißspannung hat, obwohl die Leitfähigkeit bereits um ca. 17% gestiegen ist. Damit wird nochmals die Empfindlichkeit des Leitfähigkeits-Meßverfahrens deutlich. Eine wirklich signifikante Verschlechterung der Reißspannung um ca. 8% gegenüber VR 1 wird erst mit Variante VR 4 erreicht. Legt man die Ergebnisse aus Abschnitt 3.2.3 zugrunde (es handelte sich um die gleiche Mischung), dann entspricht dem Leitfähigkeitsanstieg von VR 1 nach VR 4 eine Zunahme der unverteilen Rußmenge gemäß Bild 3.5 um ca. 4%. Von VR 1 nach VR 3 ist dagegen nur eine Zunahme um ca. 1.5% zu verzeichnen, so daß die quasi unveränderte Reißspannung hier nicht überrascht.

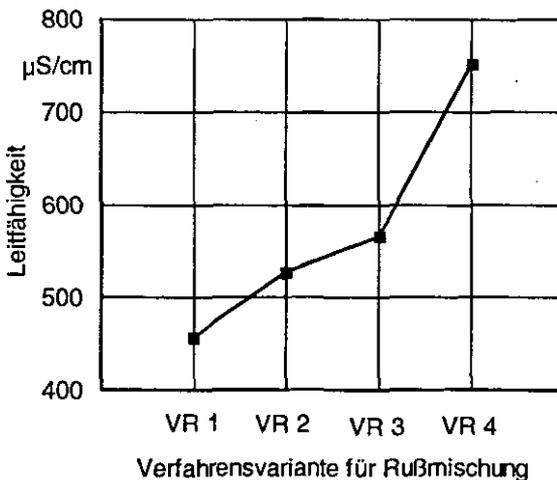


Bild 4.34: Elektrische Leitfähigkeit für die verschiedenen Mischverfahren  
Fig. 4.34: Electrical conductivity for the different mixing cycles

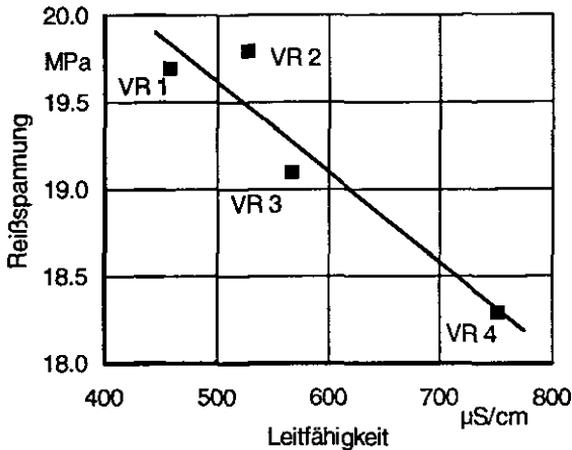


Bild 4.35: Reißspannung als Funktion der Leitfähigkeit

Fig. 4.35: Tensile strength as a function of conductivity

Die gleichen Versuche wurden auch mit anderen (hoch und niedrigstrukturierten) Rußen und Polymertypen an überkritischen Mischungen durchgeführt. Es ergab sich immer ein ähnlicher Leitfähigkeitsverlauf als Funktion der Rußaufteilung wie in Bild 4.34. Daraus folgt, daß in hochgefüllten Mischungen der Ruß nicht aufgeteilt werden sollte. Falls dies aus technischen Gründen nicht möglich ist (s.o.), muß eine Aufteilung so erfolgen, daß die gesamte Rußmenge möglichst früh am Mischprozeß teilnimmt.

#### 4.2.2 Der Einfluß der Ölaufteilung auf die Rußdispersion

Die Wahl des richtigen Zugabezeitpunktes von freiem Öl ist wegen möglicher Wechselwirkungen mit anderen Mischungsbestandteilen, insbesondere mit Ruß, ein wichtiger Prozeßparameter. Eine quasi gleichzeitige Zugabe mit dem Ruß hat den Vorteil, daß bei hoher Mischeffektivität (kein "Durchrutschen" im Innenmischer) das Öl schnell eingearbeitet wird. Nicht auszuschließen ist dabei jedoch eine Beeinträchtigung der Rußdispersion, da durch die gleichzeitige Zugabe die Scherbeanspruchung wegen der geringeren Mischungsviskosität abnimmt.

Die folgenden 5 Verfahrensvarianten sollen zeigen, ob sich signifikante Unterschiede in den Mischungseigenschaften bei unterschiedlichen Ölaufteilungen ergeben. Dabei wird die bereits im letzten Abschnitt untersuchte hochgefüllte SBR-Mischung verwendet. Der freie Ölanteil beträgt 16 Teile auf 100 Teile Kautschuk. Da der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Rußdispersion aus den vorherigen Untersuchungen für diese Mischung bekannt ist, kann dieses Meßverfahren zur Bewertung der Rußverteilung benutzt werden.

Tab. 4.8 beschreibt die zwei ersten Mischstufen der auf dem Laborknetter von Meccaniche Moderne untersuchten Mischverfahren (Versuchsserie 1). Alle anderen nicht in Tab. 4.8 aufgeführten Verfahrensparameter und Mischstufen entsprachen denen des Referenzverfahrens VR 1 (s. Anhang 9.2). Hier erfolgt die Zugabe von Ruß und Öl quasi gleichzeitig zwischen 30 und 50 s in der ersten Stufe. In Variante VR 5 werden 62.5% und in VR 6 100% des Öls in der 2. Stufe zugegeben. Bei letzterem wurde dabei die Rotordrehzahl auf 50 U/min wegen des zu erwartenden hohen Temperaturanstiegs in der Mischung bei Ab-

Verfahren	Beschreibung der Zugabe				Kühlwasser-temp. (°C)	Drehzahl (U/min)
	Stufe	Ruß	Öl	Zeit		
VR 1	1	100%	100%	30 - 50 s	50	60
	2	-	-	00 - 20 s	50	60
VR 5	1	100%	37.5%	30 - 50 s	50	60
	2	0%	62.5%	30 - 40 s	50	60
VR 6	1	100%	0%	30 - 50 s	50	50
	2	0%	100%	30 - 40 s	50	50
VR 7	1	100%	0%	30 - 50 s	40	60
	2	0%	100%	30 - 40 s	40	60
VR 8	1	50%	0%	30 - 50 s	50	60
	2	50%	0%	30 - 50 s	50	60
	3	0%	100%	30 - 40 s	50	60

Tab. 4.8: Variation der Ölzugabe (Versuchsserie 1)

Tab. 4.8: Variation of oil addition (trial series 1).

wesenheit von freiem Öl reduziert. Alternativ zur Drehzahlerniedrigung erfolgte in Verfahren VR 7 eine Verminderung der Kühlwassertemperatur (40 °C für Kammerwand und Rotoren). In VR 8 schließlich wurde (ebenfalls wegen der wahrscheinlich hohen Temperaturentwicklung) der Ruß auf die erste und zweite Stufe aufgeteilt und das gesamte Öl in einer dritten Stufe dazugegeben.

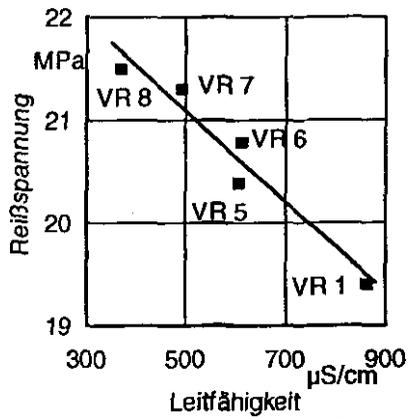
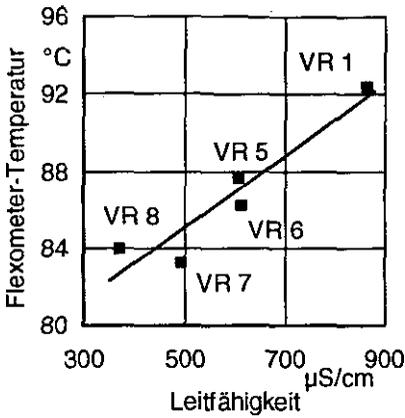
Nach den Ergebnissen des letzten Abschnittes führt eine Rußaufteilung zwar zunächst zu einer schlechteren Dispersion, was jedoch durch die Einführung einer dritten Mischstufe in VR 8 zumindest teilweise kompensiert werden sollte.

Bild 4.36 zeigt, daß die Verfahrensvarianten sehr unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten und somit Rußverteilungen zur Folge haben. Nach den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2.3 (es handelte sich um die gleiche Mischung) entspricht dem hier gezeigten Leitfähigkeitsintervall eine Änderung in der unverteilteten Rußmenge von ca. 7%. Wie erwartet spiegelt sich eine verbesserte Rußverteilung wider in einer größeren Reißspannung und verbesserten Rückparallelastizität bei gleichzeitigem Rückgang der Wärmeentwicklung und des DIN-Abriebs. Die Ergebnisse zeigen deutlich, wie stark sich die Mischungseigenschaften durch Verfahrensparameter beeinflussen lassen.

Tab. 4.9 zeigt die Mischzeiten (Auswurfkriterium) für die ersten 2 bzw. 3 Mischstufen sowie die in der Mischung gemessene maximale Temperatur. Vergleicht man Verfahren VR 6 mit VR 7 in Tab. 4.8 und Tab. 4.9, so wird klar, daß die bei VR 7 höhere Drehzahl (60 statt 50 U/min) für den stärkeren Temperaturanstieg in der Mischung verantwortlich ist. Die um 10 °C niedrigere Kühlwassertemperatur des Mixers in VR 7 reicht nicht aus, um die stärkere Wärmeentwicklung bei 60 U/min auszugleichen. Eine niedrigere Kühlwassertemperatur ließ sich aus technischen Gründen nicht einstellen.

Es sei noch bemerkt, daß die Änderung der Leitfähigkeit von VR 6 nach VR 7 betragsmäßig von gleicher Größenordnung ist wie die Drehzahländerung (und damit der Änderung des Energieeintrags in die Mischung).

Es zeigt sich, daß eine Aufteilung des Öls (Variante VR 5) bereits Vorteile hat gegenüber einer gleichzeitigen Zugabe mit dem Ruß (VR 1). Verfahren VR 6 liefert kein besseres Ergebnis als VR 5, obwohl hier die gesamte Ölmenge



- VR 1: Referenzverfahren, gleichzeitige Zugabe von Ruß und Öl in M1
- VR 5: 37.5% Öl in erste, 62.5% in zweite Stufe
- VR 6: 100% Öl in zweite Stufe, Rotordrehzahl 50 U/min
- VR 7: 100% Öl in zweite Stufe, Kühlwassertemperatur 40 °C
- VR 8: 50% Ruß in jeweils erste und zweite Stufe, 100% Öl in dritte Stufe

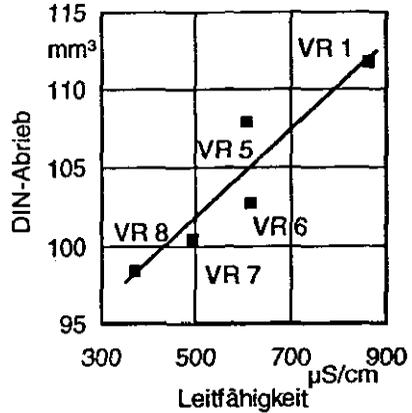
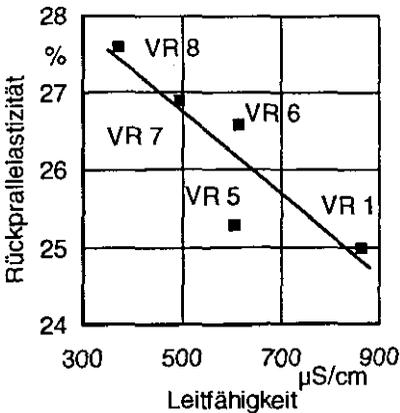


Bild 4.36: Änderung von Mischungseigenschaften durch Variation der Ölzugabe  
 Fig. 4.36: Changes of compound properties due to variation of oil addition

Verfahren	Mischzeit der Grundstufen	Maximale Mischungs- temperatur
VR 1	M1: 5' R2: 5'	162 °C
VR 5	M1: 5' M2: 5'	178 °C
VR 6	M1: 5' M2: 6'	180 °C
VR 7	M1: 5' M2: 6'	195 °C
VR 8	M1: 5' M2: 5' M3: 7'	190 °C

Tab. 4.9: Mischzeiten der Grundstufen und maximale Mischungstemperaturen bei Versuchsserie 1

Tab. 4.9: Mixing times for master batches and maximum compound temperatures for trial series 1

vom Ruß getrennt wurde. Die Ursache ist hier allerdings in der verminderten Drehzahl zu sehen, die sich negativ auf die Dispersion auswirkt. Dies bestätigt auch ein Vergleich mit Variante VR 7, die bei höherer Drehzahl eine geringere Leitfähigkeit und somit eine bessere Rußdispersion zeigt. Die Verfahren VR 5 bis VR 8 ergeben allerdings sehr hohe Temperaturwerte. Die Einführung einer dritten Mischstufe in VR 8, in der das gesamte Öl getrennt zugegeben wird, führte zwar zur besten Dispersion, die Temperatur stieg jedoch in der zweiten Stufe auf 190 °C.

Ein Nachteil der vollständig getrennten Ölzugabe besteht jedoch in der schlechten Mischeffektivität ("Durchrutscheffekt") und damit Wirtschaftlichkeit, wie der Leistungsverlauf in Bild 4.37 zeigt. Nach der Ölzugabe zwischen 30 und 40 s und Absenken des Stempels bei 40 s fällt die Knetleistung stark ab, um erst nach ca. 260 s wieder auf ein höheres Niveau anzusteigen. Der gesamte Ruß wurde in der vorherigen Stufe hinzugegeben.

In einer weiteren Versuchsserie wurde daher versucht, sowohl die Temperatur niedrig zu halten als auch die Mischeffektivität bei der getrennten Ölzugabe zu verbessern. Tab. 4.10 enthält die wesentlichen Verfahrensparameter. Verfahren VR 1 ist das Referenzverfahren. In Variante VR 9 wurde 90% des Rußes zwischen 30 und 40 s in der ersten Stufe ohne Öl hinzugegeben. Um dabei einen zu starken Temperaturanstieg zu vermeiden, mußte die Mischzeit auf 3 Minuten begrenzt werden; die dadurch zu erwartende schlechtere Rußvertei-

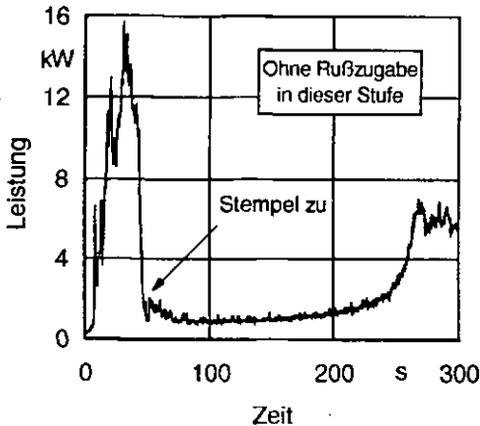


Bild 4.37: Leistungsverlauf bei der Öleinmischung ohne Rußzugabe (der gesamte Ruß wurde in der vorherigen Stufe zugegeben)

Fig. 4.37: Power curve during oil incorporation without carbon black addition (the total amount of carbon black was added in the preceding step)

lung wird durch eine ebenfalls 3 Minuten dauernde Homogenisierstufe ausgeglichen. Zwecks Steigerung der Mischeffektivität wurden 10% des Rußes zusammen mit dem Öl in der 3. Stufe hinzugegeben bei einer Mischzeit von 5 Minuten. Im Vergleich zu Verfahren VR 8 konnte dadurch die Mischzeit um 35%,

Verfahren	Beschreibung der Öl- und Rußzugabe	Kühlwassertemp. (°C)	Drehzahl (U/min)
VR 1	Erste Stufe: 100% Ruß+100% Öl (5')	50	60
	Zweite Stufe: Homogenisieren (5')	50	60
VR 9	Erste Stufe: 90% Ruß (3')	50	50
	Zweite Stufe: Homogenisieren (3')	50	50
	Dritte Stufe: 10% Ruß+100% Öl (5')	50	60

Tab. 4.10: Variation der Ölzugabe (zweite Versuchsserie)

Tab. 4.10: Variation of oil addition (second series of trials)

d.h. von 17 auf 11 Minuten in den Grundstufen reduziert werden und ist damit nur noch um 1 Minute länger als beim Referenzverfahren. Die deutliche Verbesserung der Mischeffektivität bei Zugabe von 10% Ruß zu 100% Öl zeigt beispielhaft Bild 4.38. Die wichtigsten physikalischen Werte enthält Tab. 4.11.

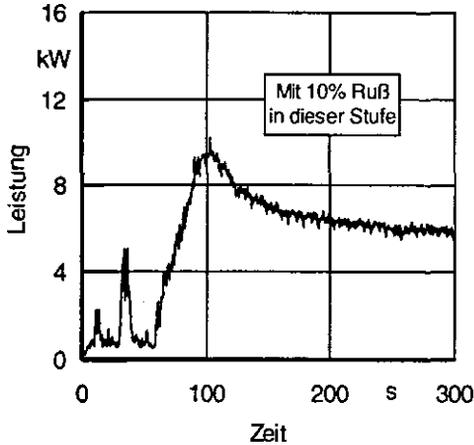


Bild 4.38: Leistungsverlauf während der Öleinanreicherung mit Rußzugabe

Fig. 4.38: Power curve during oil incorporation with carbon black addition

Verfahren	Leitfähigkeit ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Reißspannung (MPa)	Reißdehnung (%)	Flexometer ( $^{\circ}\text{C}$ )
VR 1	855	19.8	446	92
VR 9	560	20.7	450	100

Verfahren	Rückprall (%)	Abrieb ( $\text{mm}^3$ )	MFTF (kZyklen)	Mooney- Viskosität
VR 1	24.5	113	7.0	70
VR 9	26.0	107	21.4	68

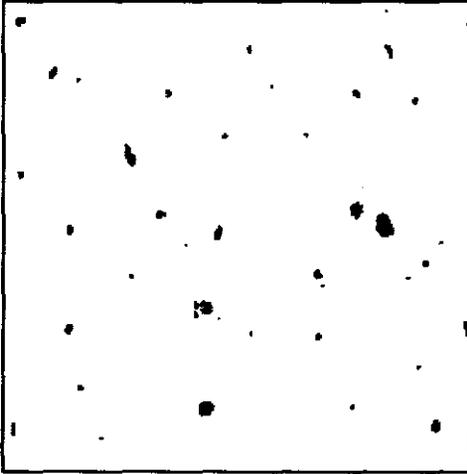
Tab. 4.11: Vergleich zwischen Variante VR 1 und VR 9 (zweite Versuchsserie)

Tab. 4.11: Comparison between cycle VR 1 and VR 9 (second series of trials)

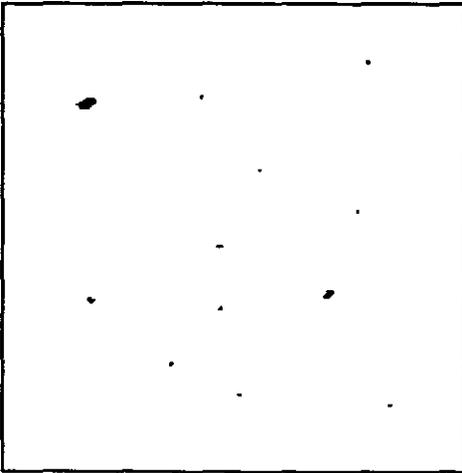
Zusätzlich wurde hier auch der Lebensdauertest Monsanto Fatigue to Failure (MFTF) durchgeführt. Bis auf die Flexometerdaten bestätigen sich die Erwartungen, daß mit dem Verfahren VR 9 auch die physikalischen Eigenschaften verbessert werden. Auffallend ist die Verdreifachung (!) der Lebensdauer bei dynamischer Beanspruchung. In Bild 4.39 sind zwei (im Original jeweils 4 mm<sup>2</sup> große) für die Mischungen VR 1 und VR 9 repräsentative Mikrotom-Schnittflächen dargestellt. Der obere Schnitt gibt die Rußverteilung für das Referenzverfahren VR 1 wieder, der untere für Verfahren VR 9. Man erkennt deutlich, wie sich die Rußdispersion gegenüber dem Referenzverfahren verbessert hat. (Es ergaben sich UCB-Werte von  $6.0\% \pm 0.8\%$  und  $2.6\% \pm 0.6\%$  sowie Leitfähigkeitswerte von  $855 \mu\text{S/cm} \pm 54 \mu\text{S/cm}$  und  $560 \mu\text{S/cm} \pm 50 \mu\text{S/cm}$ ).

Zusammenfassend folgt aus diesen Untersuchungen, daß das Öl möglichst nicht gleichzeitig mit dem Ruß zugegeben werden sollte, da sich sonst Nachteile bei der Rußdispersion ergeben. Um die Einarbeitung des freien Öls zu beschleunigen, kann jedoch eine möglichst geringe Rußmenge mit dem Öl gleichzeitig zugegeben werden, ohne daß dabei eine wesentliche Verschlechterung der Mischungseigenschaften zu erwarten ist.

Abhängig vom benutzten Mischertyp (sowohl hinsichtlich des Kammer Volumens als auch des Rotortyps), sind selbstverständlich Abweichungen im Mischergebnis zu erwarten. Bei größeren Maschinen ist die schnellere Temperaturentwicklung im Mischgut sowie eine hohe Mischungsviskosität bei Abwesenheit von Öl das Hauptproblem. Wegen der Vielfalt der verwendeten Maschinentypen ist es grundsätzlich nicht möglich, hier "das" beste Mischverfahren schlechthin anzugeben, das für alle Innenmischer zum optimalen Mischergebnis führen würde. So ließe sich Verfahren VR 9 für die benutzte Maschine sicherlich weiter hinsichtlich des Materialdurchsatzes verbessern, z.B. über eine Füllgrad- oder Drehzahlvariation. Eine statistische Versuchsplanung wäre dann angebracht. Wegen der Einschränkung auf die hier verwendete Maschine hätte das Ergebnis jedoch keine Allgemeingültigkeit und träfe somit nicht das Ziel dieser Untersuchungen. Allgemeingültig bleibt allerdings die Erkenntnis über die anzustrebende Ruß- und Ölaufteilung während des Mischens, wie sie in den letzten Abschnitten erarbeitet wurde. Die Aufgabe des Verfahrensentwicklers ist es, vor Ort diese Erkenntnisse mit der jeweils vorhandenen Anlage so umzusetzen, daß dadurch unter größtmöglicher Beachtung des Wirtschaftlichkeitsaspektes die Produktqualität verbessert wird.



Ausschnitt der Rußverteilung (4 mm<sup>2</sup>)  
bei Verfahren VR 1



Ausschnitt der Rußverteilung (4 mm<sup>2</sup>)  
bei Verfahren VR 9

Bild 4.39: Mikrotomschnitt beim Referenz- und optimierten Mischverfahren  
Fig. 4.39: Microtom slice for the reference and optimized mixing cycle

#### 4.2.3 Der Einfluß von Mischungsschwankungen auf die Maßhaltigkeit bei der Extrusion

In den letzten Abschnitten wurde gezeigt, daß die Zugabereihenfolge sowie die Aufteilung der Mischungsbestandteile während des Mischprozesses die Qualität bei sonst gleichbleibender Rezeptur entscheidend beeinflussen. Eine Optimierung von Mischverfahren ist meistens auch mit einer Veränderung der viskoelastischen Eigenschaften der unvulkanisierten Mischung verbunden. Dadurch ergeben sich möglicherweise Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung, z.B. durch zu hohe Extrudattemperaturen oder durch zu große Formabweichungen der extrudierten Halbzeuge. Schwankungen von Verfahrensparametern, Anfahreffekte des Mischers sowie unterschiedliche Rohstoffeigenschaften, insbesondere bei Naturkautschuk, können ebenfalls zu Verarbeitungsproblemen führen [Gra, Sur/].

Im Prinzip lassen sich unterschiedliche viskoelastische Eigenschaften durch gezieltes Variieren von Verfahrensparametern erzeugen und den damit verbundenen Einfluß auf die Verarbeitbarkeit der Mischung untersuchen. Wegen der hohen Kosten, die diese Vorgehensweise in der Produktion verursachen würde, ist dies jedoch nicht praktikabel. Außerdem lassen sich nicht alle Parameter einfach nachstellen (z.B. Rohstoffschwankungen). Aus diesen Gründen wurden bei den folgenden Untersuchungen die Schwankungen der viskoelastischen Eigenschaften an der laufenden Produktion einer naturkautschukhaltigen Mischung über mehrere Monate hinweg gemessen. Gleichzeitig konnten die damit verbundenen Schwankungen der Maßhaltigkeit an den extrudierten Laufflächen erfaßt werden. Dabei wurde eine doppelte Zielsetzung verfolgt:

- Es soll die Frage beantwortet werden, ob und wie sich Schwankungen der viskoelastischen Eigenschaften auf die Maßhaltigkeit bei der Warmfütterextrusion von naturkautschukhaltigen Reifenlaufflächen auswirken können. Damit ist abzuschätzen, ab wann durch Mischverfahrensvariationen verursachte Veränderungen von viskoelastischen Eigenschaften Verarbeitungsprobleme zu erwarten sind.
- Die viskoelastischen Eigenschaften sollen mittels Fouriertransformierter Mooney-Relaxation und der Kapillarrheometrie gemessen werden. Beide

Verfahren sind im Anhang 9.1 erläutert. Dabei ist zu klären, welche Meßgrößen die besten Ergebnisse liefert.

#### 4.2.3.1 Korrelationen zwischen viskoelastischen Materialparametern bei typischen Reifenmischungen

Die beiden in Anhang 9.1 beschriebenen Meßmethoden liefern insgesamt 10 verschiedene viskoelastische Materialparameter. Während die Mooney-Viskosität, die Nullviskosität, der Elastizitätsindex und der Fließexponent gleichzeitig an einer Probe gemessen werden, ist für die Bestimmung der Kapillarrheometer-Viskosität und des Quellverhaltens bei 3 verschiedenen Schergeschwindigkeiten jeweils eine neue Messung anzusetzen. Um den damit verbundenen erheblichen Meßaufwand zu reduzieren und um die spätere Datenauswertung zu erleichtern, wird zunächst an 4 unterschiedlichen Reifenmischungen untersucht, ob zwischen den verschiedenen Meßgrößen Korrelationen bestehen. Ist dies der Fall, dann reicht es aus, eine der korrelierenden Größen zu erfassen bzw. in die Datenauswertung mit einzubeziehen.

*Zu diesem Zweck wurden Proben der 4 Reifenmischungen RM1 bis RM4 während ca. 12 Wochen der laufenden Produktion direkt nach dem Fertigmischprozeß entnommen und nach ca. 24 Stunden Lagerzeit im Labor ohne Nachbehandlung untersucht. Bei RM1 und RM2 handelte es sich um NK-Mischungen, bei RM3 um einen Verschnitt aus jeweils 50% NK und SBR und bei RM4 um eine SBR-Mischung. Möglicherweise vorhandene Trennmittel, die ein Zusammenkleben der Mischung während der Lagerung im Werk verhindern sollen, wurden vor jeder Messung entfernt. Voruntersuchungen /How/ haben gezeigt, daß diese Maßnahme notwendig ist, um zusätzliche Gleiteffekte, die insbesondere im Kapillarrheometer auftreten und zu Meßwertschwankungen führen, zu verhindern /Gei, Jep/. Sowohl im Mooney-Gerät als auch im Kapillarrheometer wurde eine Prüftemperatur von 100 °C gewählt. Die Aufheizzeit betrug eine Minute bei der Mooney-Messung und zwei Minuten bei der Kapillarrheometer-Messung.*

*Während der 12 Wochen wurden ca. 80 Proben für jede Mischung entnommen. Es ist somit gewährleistet, daß eine repräsentative Stichprobe vorliegt, die den Istzustand der vorkommenden Schwankungen gut wiedergibt. Bild 4.40 zeigt beispielhaft für die Mischung RM1, daß die Mooney-Viskosität*

ML 1+3 sehr gut mit der Nullviskosität korreliert. Da mit der Mooney-Prüfung keine Absolutwerte für die Viskosität bestimmt werden, erhält man aus der Mooney-Relaxationsprüfung für die Nullviskosität auch nur eine Größe in willkürlichen Einheiten.

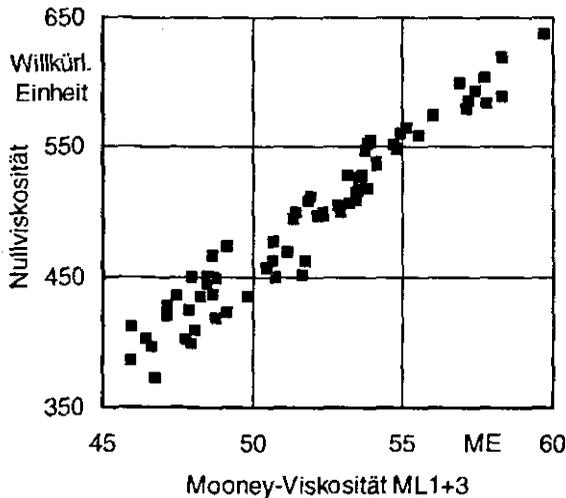


Bild 4.40: Korrelation zwischen Mooney- und Nullviskosität für Mischung RM1  
 Fig. 4.40: Correlation between Mooney and zero viscosity for compound RM1

Gleiches gilt gemäß Bild 4.41 für den Elastizitätsindex MEL und den Fließexponenten. Ähnlich gute Korrelationen ergaben sich für die übrigen Mischungen. Die entsprechenden Bilder sind in Anhang 9.6 dargestellt.

Korrelationen zwischen der Mooney-Viskosität und dem Elastizitätsindex ergaben wesentlich schlechtere Ergebnisse, so daß davon ausgegangen wird, daß die beiden Größen als unabhängig gelten können.

Demnach reicht es bei späteren Untersuchungen für diese Prüfmethode aus, nur die Mooney-Viskosität und den Elastizitätsindex zu betrachten.

Die Tatsache, daß die Nullviskosität und die Mooney-Viskosität streng korrelieren, wurde hier an gefüllten Kautschukmischungen gefunden. In /Saa/ wurde jedoch gezeigt, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist, wenn ungefüllte Polymere mit unterschiedlichen Molekularmassenverteilungen untersucht werden. Gleiches gilt für die Korrelation zwischen dem Elastizitätsindex und dem Fließexponent.

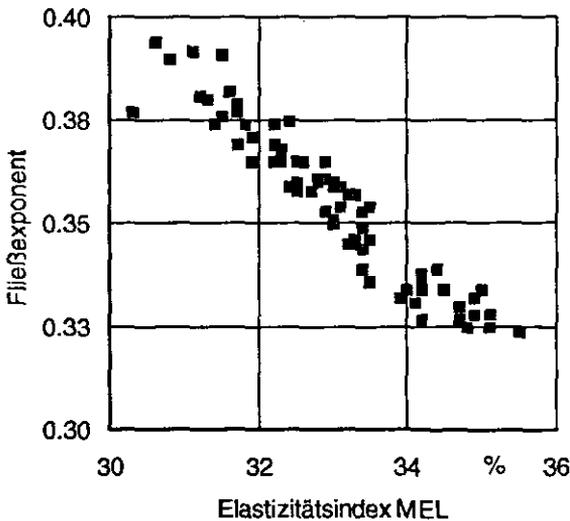


Bild 4.41: Korrelation zwischen MEL und Fließexponent für Mischung RM1

Fig. 4.41: Correlation between MEL and flow exponent for compound RM1

Entsprechende Versuche mit dem Kapillarrheometer bei den 3 Schergeschwindigkeiten führten nur bei der Viskositätsmessung und hier auch nur bei 2 der 4 Mischungen zu sehr guten Korrelationen. Die Quellungsdaten zeigten ebenfalls kein gutes Korrelationsverhalten.

Wenn der Meßaufwand es zuläßt, sollten bei diesem Meßverfahren daher die viskoelastischen Eigenschaften bei allen 3 Schergeschwindigkeiten geprüft werden.

#### 4.2.3.2 Überprüfung der gemessenen Lauffächendaten

Der Zusammenhang zwischen Schwankungen der viskoelastischen Eigenschaften und der Maßhaltigkeit bei der Extrusion wurde an der Laufflächenmischung RM2 (NK-Basis) untersucht. Bei über 200 Laufflächen, die regelmäßig während einer Zeitspanne von 5 Monaten der laufenden Produktion entnommen wurden, konnten die geometrischen Abmessungen und das Gewicht zusammen mit den Maschineneinstelldaten und den viskoelastischen Eigenschaften festgehalten werden. Um die viskoelastischen Eigenschaften nicht durch den Extrusionsprozeß zu verfälschen, erfolgte die Probenentnahme aus dem Fütterstreifen des Warmfütterextruders. Eine definierte Zeit nach der Probenentnahme wurde das Extrudat beim Austritt aus der Maschine markiert, damit die entsprechende Lauffläche später zugeordnet werden konnte. Die Proben- bzw. Laufflächenentnahme erfolgte immer erst dann, wenn Anfahr- effekte des Extruders auszuschließen waren. Wichtig zu bemerken ist, daß die Spritzleiste während der gesamten Beobachtungszeit nicht verändert wurde.

Folgende Lauffächendaten wurden festgehalten:

- die Länge
- die Mittendicke
- die Schulterdicke links und rechts vom Zentrum der Lauffläche
- die Breite
- der Abstand zwischen Zentrum und linker sowie rechter Schulter
- die Masse.

Bild 4.42 zeigt das Profil einer extrudierten Lauffläche mit den entsprechenden Bezeichnungen.

Bild 4.43 zeigt, daß die gemessenen Schwankungen der Lauffächendaten zuverlässig ermittelt wurden. Man erkennt einen klaren Zusammenhang bei den Schulterdickenschwankungen (linke Abbildung) und bei den Schwankungen der Abstände zwischen dem Zentrum der Lauffläche und ihrer jeweils linken und rechten Schulterkante (rechte Abbildung).

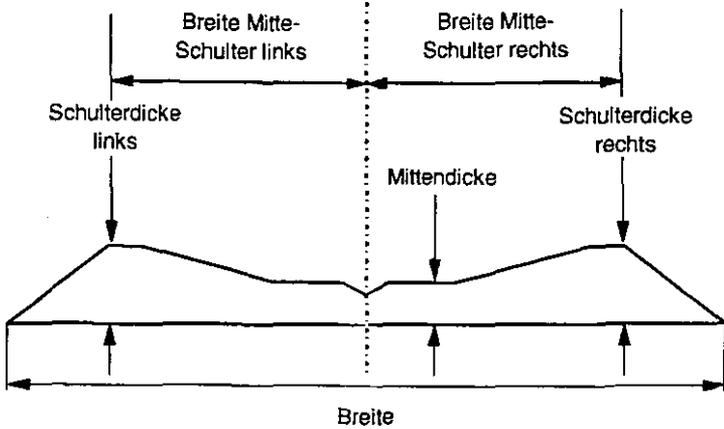


Bild 4.42: Typisches Laufflächenprofil

Fig. 4.42: Typical tread profile

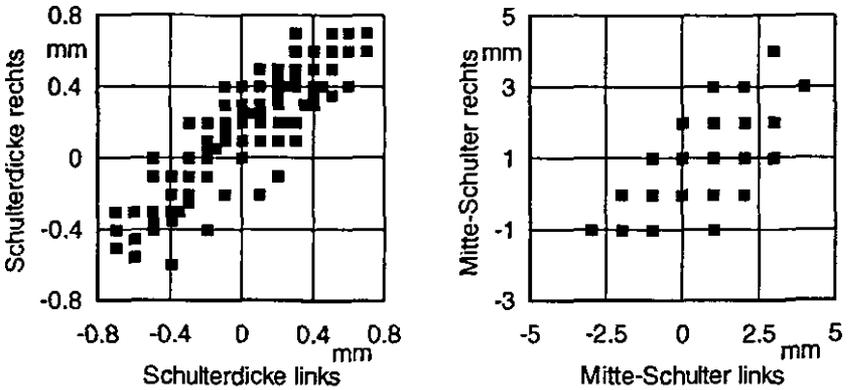


Bild 4.43: Korrelationen zwischen den Schwankungen der gemessenen Laufflächendaten

Fig. 4.43: Correlations between variations of the measured tread dimensions

Ähnliche gute Ergebnisse lieferten auch Korrelationen zwischen dem Lauf­flächengewicht und der Breite bzw. der Dicke. Eine Ausnahme bildete die Länge. Ein möglicher Grund hierfür ist, daß die maximal zulässige (spe­zifizierte) Abweichung bei dieser Lauffläche nur  $\pm 0.3\%$  der Gesamtlänge be­tragen darf, während die Toleranz bei den anderen Abmessungen zwischen  $\pm 2$  und  $\pm 5\%$  liegt. Bei den späteren Untersuchungen ist daher nicht zu erwarten, daß die viskoelastischen Eigenschaften gute Korrelationen zur gemessenen Länge zeigen werden, im Gegensatz zu den anderen oben aufgeführten Grö­ßen.

#### 4.2.3.3 Korrelationen zwischen Labor- und Produktdaten ohne Be­rücksichtigung des Betriebspunktes der Extrusionsanlage

In Abschnitt 4.2.3.1 wurde gezeigt, daß die Nullviskosität mit der Mooney-Viskosität und der Fließexponent mit dem Elastizitätsindex korreliert. Aus die­sem Grunde wird bei allen folgenden Untersuchungen von diesen vier Material­parametern nur noch die Mooney-Viskosität und der Elastizitätsindex betrach­tet.

In /Hou/ konnte nachgewiesen werden, daß wahrscheinlich aufgrund von Wandgleit­effekten die Schwankungen der Viskositätsmessung mit dem Visko-Elas­tometer bei der niedrigsten Schergeschwindigkeit etwa 2-3 mal größer sind als bei den beiden anderen Geschwindigkeiten. Außerdem dauert die Messung ca. 3 mal länger. Jede Probe sollte zudem mehrmals geprüft werden. Aus diesen Gründen und da alle Messungen im Freigabelabor zusätzlich zur normalen Produktionskontrolle durchgeführt werden mußten, war es nicht mög­lich, alle 3 Schergeschwindigkeiten durchzutesten. An jeder entnommenen Probe, die einer Lauffläche zugeordnet werden kann, wurden 2 Mooney-Re­laxationsmessungen und jeweils 3 Messungen bei der mittleren und höchsten Schergeschwindigkeit am Kapillarrheometer durchgeführt (Viskosität und Quel­lung). Von den Meßwerten wurde jeweils der Mittelwert gebildet. Die Meßbe­dingungen entsprachen denen aus Abschnitt 4.2.3.1.

Folgende Prozeßdaten wurden quasi gleichzeitig mit der Probenentnahme auf­gezeichnet:

- die Schneckendrehzahl des Extruders

- der Massedruck
- die Abzugsgeschwindigkeit
- die Extrudattemperatur
- die Breite und Dicke des Fütterstreifens.

Mit den 6 gemessenen viskoelastischen Größen und den Abweichungen zu den spezifizierten Laufflächen-Sollwerten wurden anschließend die Korrelationskoeffizienten berechnet. Tab. 4.12 zeigt das Ergebnis.

Abweichungen Lauffläche	ML1+3	MEL	Viskos. mittel	Viskos. hoch	Quell. mittel	Quell. hoch
Länge	-0.06	0.15	-0.09	0.00	0.17	0.20
Breite	-0.19	-0.28	-0.25	-0.36	-0.38	-0.38
Mittendicke	-0.01	0.20	0.30	0.29	0.37	0.40
Gewicht	-0.04	0.01	0.10	0.06	0.00	-0.02
Schulterdicke links	-0.21	0.01	0.01	-0.06	0.15	0.13
Schulterdicke rechts	-0.29	-0.11	-0.16	-0.23	0.01	-0.03
Breite Mitte- Schulter links	-0.07	-0.21	-0.12	-0.23	-0.31	-0.30
Breite Mitte- Schulter rechts	-0.08	-0.26	-0.24	-0.30	-0.34	-0.30

Tab. 4.12: Korrelationskoeffizienten für viskoelastische Daten und Produktabweichungen (alle Daten, 201 Laufflächen)

Tab. 4.12: Correlation coefficients for viscoelastic data and product deviations (all data, 201 treads)

Eine Korrelation mit den viskosen Kennzahlen wurde nicht erwartet. Überraschend ist jedoch das schlechte Ergebnis bei den elastischen Eigenschaften. Obwohl bei 201 Meßwerten und einem Signifikanzniveau von 95% jeder Korrelationskoeffizient mit einem Betrag größer als 0.12 eine statistisch signifikante Korrelation darstellt /Kre/, lassen sich mit diesen Ergebnissen keine Vorhersagen zur Verarbeitbarkeit machen. Die Statistik läßt hier nur eine Aussage darü-

ber zu, ob die Korrelation signifikant ist, nicht wie gut sie ist! Beispielhaft zeigt Bild 4.44 oben die Breitenschwankungen als Funktion der Quellungsmessung bei der mittleren Schergeschwindigkeit.

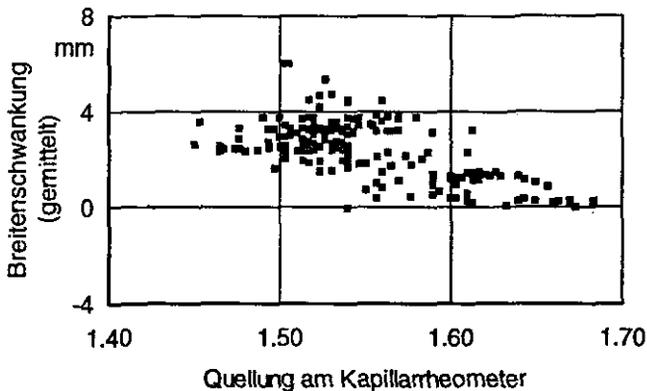
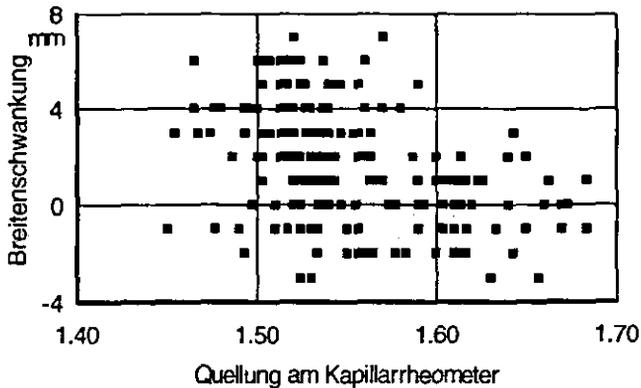


Bild 4.44: Breitenschwankungen als Funktion der Quellung (unten: gemittelt)  
Fig. 4.44: Width variations as a function of die swell (bottom: averaged)

Eine Glättung der Daten durch Mittelwertbildung zeigt unten in Bild 4.44, daß (konform mit der Signifikanzanalyse) eine -wenn auch schlechte- Korrelation

vorliegt. Zunächst unverständlich ist das negative Vorzeichen der Korrelation. Eine Zunahme des Quellverhaltens müßte ebenfalls mit einer Zunahme der Breitenschwankungen einhergehen und nicht, wie hier gezeigt, mit einer Abnahme.

#### 4.2.3.4 Korrelationen zwischen Labor- und Produktdaten bei Berücksichtigung des Betriebspunktes der Extrusionsanlage

Schwankende Materialeigenschaften lassen sich bei Warmfütterextrudern durch eine entsprechende Anpassung der Fütterrate sowie durch eine Veränderung der Abzugsgeschwindigkeit soweit ausgleichen, daß das extrudierte Halbzeug nach wie vor der Spezifikation entspricht. Tatsächlich lag der Fütterstreifenquerschnitt bei den in Bild 4.44 gezeigten Daten zwischen ca. 3220 und 3750 mm<sup>2</sup> und die Abzugsgeschwindigkeit zwischen 8.9 und 9.6 m/min.

Wäre zu jedem Zeitpunkt eine vollständig richtige Anpassung an die schwankenden Mischungseigenschaften erfolgt, könnten prinzipiell keine Produktschwankungen mehr beobachtet werden. Die Tatsache, daß Abweichungen vorliegen (s. Bilder 4.43 und 4.44) beweist, daß dies nicht immer hinreichend gut gelingt.

Eine Beschränkung auf Daten, bei denen sowohl die Abzugsgeschwindigkeit als auch die Fütterrate gleich war, ist wegen der dann zu geringen Anzahl von Wertepaaren hier nicht möglich. Ein Ausweg besteht darin, nur einen der beiden Einstellparameter konstant zu halten und die viskoelastischen Materialdaten sowie die Laufflächendaten mit dem anderen Parameter zu korrelieren. Erfolgte während der laufenden Produktion eine Anpassung der Fütterrate bzw. der Abzugsgeschwindigkeit an schwankende viskoelastische Eigenschaften, dann sollten entsprechende Korrelationen sichtbar werden. Sollten sich diese Anpassungen auf die Maßhaltigkeit auswirken, dann müßten sich auch hier entsprechende Korrelationen zwischen Produktschwankungen und den Einstellparametern ergeben. Der Zusammenhang zwischen Mischungseigenschaft und Maßhaltigkeit müßte erkennbar werden. Bild 4.45 zeigt daher die gemessenen elastischen Eigenschaften als Funktion der Fütterrate, die über den Fütterstreifen-Querschnitt eingestellt wurde.

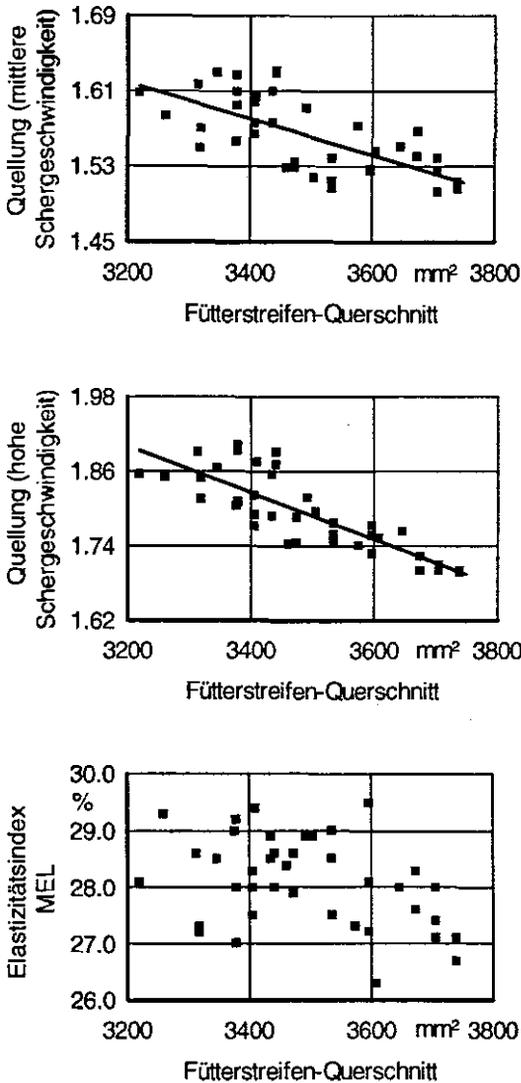


Bild 4.45: Elastische Mischungseigenschaften als Funktion der Fütterrate bei quasi konstanter Abzugsgeschwindigkeit (8.9-9.1 m/min)

Fig. 4.45: Elastic compound properties as a function of feeding rate at nearly constant line speed (8.9-9.1 m/min)

Dabei wurden nur solche Wertepaare ausgewählt, für die die Abzugsgeschwindigkeit zwischen 8.9 und 9.1 m/min lag. Eine Beschränkung auf eine einzige Geschwindigkeit war aus statistischen Gründen nicht möglich.

Man erkennt, daß die am Kapillarrheometer gemessenen Quellungen deutlich als Funktion der Fütterrate abnehmen, und zwar um ca. 10% bei der mittleren und um ca. 14% bei der hohen Schergeschwindigkeit. Die Abnahme im Quellverhalten ist somit von gleicher Größenordnung wie die Zunahme der Fütterrate, die hier ca. 15% beträgt. Der Elastizitätsindex zeigt dagegen höchstens tendenziell eine Abnahme.

Die Korrelationen lassen sich wie folgt erklären: Bei abnehmendem Quellverhalten der zu extrudierenden Mischung und ansonsten gleichbleibenden Prozeßparametern wird zwangsläufig das Extrudat ebenfalls weniger quellen und möglicherweise die Toleranzvorgaben nicht mehr erfüllen. Um die Maßhaltigkeit dennoch zu gewährleisten, besteht die Möglichkeit, die Fütterrate der Maschine zu erhöhen. Die damit verbundene Durchsatzsteigerung reduziert die Verweilzeit im Extruder und im Werkzeug. Die kürzere Verweilzeit führt bekanntlich zu einer erhöhten Quellung /Wes/, wodurch das ursprünglich geringere elastische Verhalten der Mischung wieder kompensiert wird.

Zu untersuchen ist anschließend, wie sich die unterschiedlichen Fütterraten auf die Produktschwankungen auswirken. Tab. 4.13 enthält die entsprechenden Korrelationskoeffizienten. Bild 4.46 zeigt beispielhaft einige Laufflächendaten als Funktion der Fütterrate.

<b>Produkt- schwankungen</b>	<b>r</b>	<b>Produkt- schwankungen</b>	<b>r</b>
<b>Länge</b>	0.30	<b>Schulterdicke links</b>	0.74
<b>Breite</b>	0.82	<b>Schulterdicke rechts</b>	0.73
<b>Mittendicke</b>	0.58	<b>Breite Mitte-Schulter links</b>	0.79
<b>Gewicht</b>	0.64	<b>Breite Mitte-Schulter rechts</b>	0.79
Abzugsgeschwindigkeit: 8.9 bis 9.1 m/min			

Tab. 4.13: Korrelationskoeffizienten r für Fütterrate und Produktschwankungen  
 Tab. 4.13: Correlation coefficients r for feeding rate and product variations

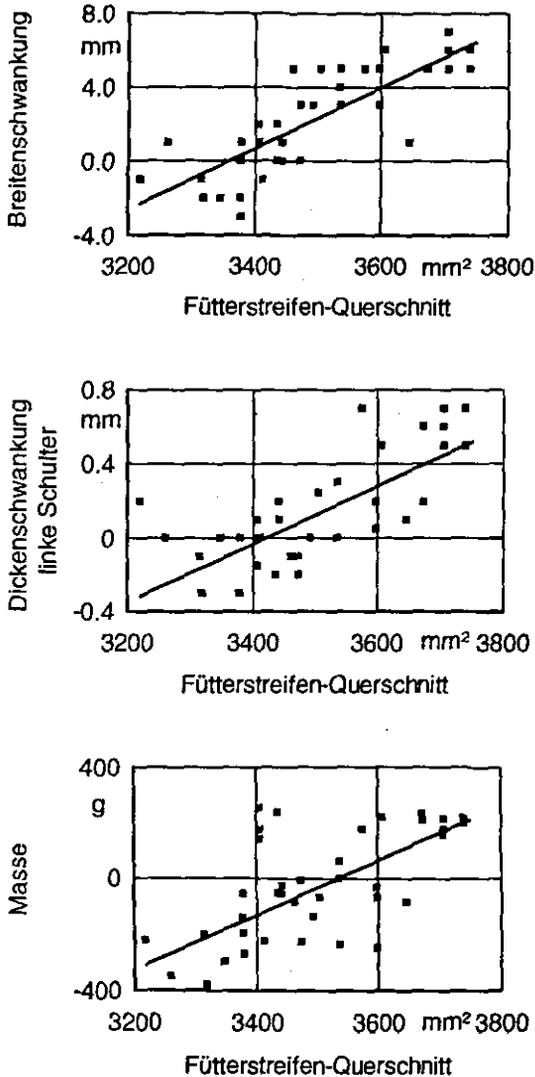


Bild 4.46: Laufflächenschwankungen als Funktion der Fütterrate bei quasi konstanter Abzugsgeschwindigkeit (8.9 bis 9.1 m/min)

Fig. 4.46: Tread variations as a function of the feeding rate at nearly constant line speed (8.9 to 9.1 m/min)

Deutlich zu erkennen ist, daß die Laufflächen mit zunehmender Fütterrate größer werden. Ein zu groß bzw. zu klein eingestellter Fütterstreifen ist nach Bild 4.45 aber ursächlich verknüpft mit einem zu geringen bzw. zu starken Quellverhalten der Mischung. Damit wird auch das negative Vorzeichen der Korrelation zwischen Breitenschwankung und Quellung in Bild 4.44 verständlich.

Den Einfluß der Abzugsgeschwindigkeit zeigt Bild 4.47 am Beispiel der Breiten-

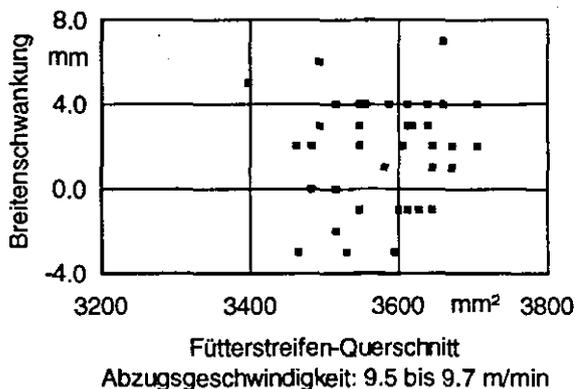
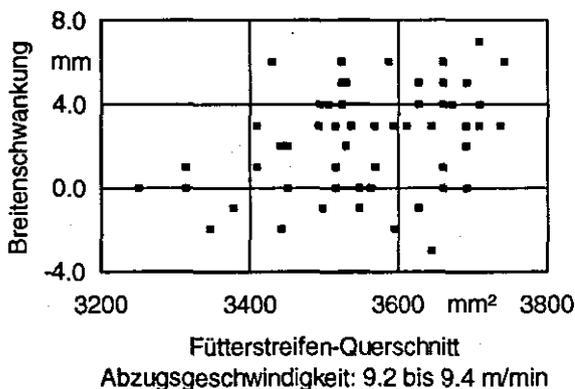


Bild 4.47: Breitenschwankungen bei verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten

Fig. 4.47: Width variations at different line speeds

schwankungen. Im Vergleich mit Bild 4.46 oben wird mit zunehmender Geschwindigkeit die Korrelation schlechter, um schließlich bei den hohen Geschwindigkeiten gänzlich zu verschwinden. Auch die anderen Laufflächendaten zeigten dieses Verhalten. Der Grund hierfür ist die mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit steigende Spannung im Extrudat, die die Strangaufweitung nach der Extrusion reduziert. Dies zeigt sich auch daran, daß bei den höchsten Geschwindigkeiten (s. Bild 4.47 unten) nur noch 3 Breitenschwankungen oberhalb 4 mm vorkommen. Außerdem findet man bei diesen Geschwindigkeiten keine Fütterstreifen-Querschnitte mehr unter 3400 mm<sup>2</sup>. Auch dies läßt sich dadurch verstehen, daß bei einem geringen Quellverhalten der Mischung der Fütterstreifen oft zu groß eingestellt wird; die dann ebenfalls zu großen Laufflächenabmessungen werden wiederum durch hohe Abzugsgeschwindigkeiten (teilweise) kompensiert. Tatsächlich zeigt Bild 4.48, daß bei den hohen Abzugsgeschwindigkeiten das Quellverhalten der Mischung gering ist, was insbesondere durch einen Vergleich mit den Quellwerten bei niedrigen Abzugsgeschwindigkeiten in Bild 4.45 (mittlere Abbildung) deutlich wird.

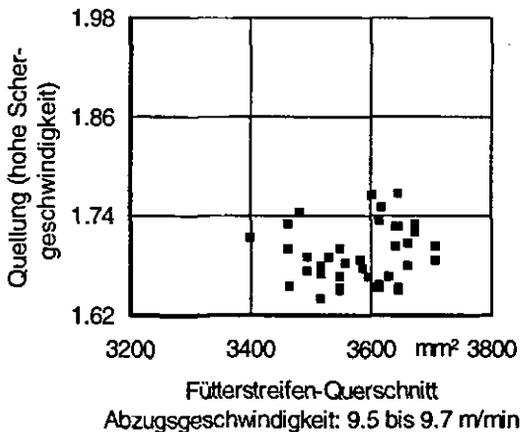


Bild 4.48: Quellverhalten bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten  
 Fig. 4.48: Die swell at high line speeds

Bisher wurden nur die elastischen Eigenschaften mit der Maßhaltigkeit korreliert. Interessant ist jedoch die Frage, ob auch die viskosen Eigenschaften gewisse Aussagen zulassen. Dies ist natürlich nur dann zu erwarten, wenn sich die Ursache der Schwankung bei einer bestimmten Mischung in gleicher Weise auf beide Anteile auswirkt. Ein Beispiel hierfür sind Mischzeitschwankungen, wie sie etwa aufgrund von Anfahrereffekten der Innenmischer entstehen können /Gra/. Eigene Untersuchungen an den Mischungen RM1 bis RM4 sowie an 2 weiteren Mischungen /Hou/ haben gezeigt, daß eine Verlängerung der Mischzeit immer eine Verminderung sowohl der Viskosität als auch des Quellverhaltens zur Folge hat. In solchen Fällen ist zu erwarten, daß über die Viskosität indirekt eine Aussage zur Maßhaltigkeit möglich ist.

Auch in /Pli, Smi, Wil/ wurde ab einem bestimmten Dispersionszustand der Mischung eine stetige Abnahme sowohl des Quellverhaltens als auch der Viskosität als Funktion der Mischzeit gemessen und theoretisch interpretiert. Demnach ist im frühen Stadium des Mischens der effektive Füllstoffgehalt durch an die Füllstoffagglomerate gebundenen Kautschuk größer ("occluded rubber", nicht zu verwechseln mit dem "bound rubber"). Eine verbesserte Dispersion des Füllstoffes bewirkt eine Abnahme der gebundenen Kautschukmenge und damit eine Abnahme des effektiven Füllstoffgehaltes, der sich aus dem Rußgehalt und dem daran gebundenen Kautschuk zusammensetzt. Wegen des Polymerabbaus und der Abnahme des effektiven Füllstoffgehaltes sinkt die Viskosität während des Mischens. Das Quellverhalten dagegen steigt im frühen Stadium des Mischens zunächst aufgrund der Abnahme des effektiven Füllstoffgehaltes, fällt aber dann ebenfalls durch den weiteren Polymerabbau ab, wenn kein "occluded rubber" mehr vorhanden ist. Da es sich hier um Reifen-Fertigmischungen handelt, bei denen die Dispersion des Füllstoffes hinreichend weit fortgeschritten ist, kann davon ausgegangen werden, daß bei Mischzeitschwankungen die elastischen und viskosen Materialeigenschaften miteinander korrelieren.

Bild 4.49 zeigt beispielhaft für die am Kapillarrheometer gemessenen viskoelastischen Daten bei der mittleren Schergeschwindigkeit, daß ein solcher Zusammenhang auch hier existiert. (Um einen Vergleich mit Bild 4.45 zu ermöglichen, wurden hier die Wertepaare für die niedrigsten Abzugsgeschwindigkeiten dargestellt).

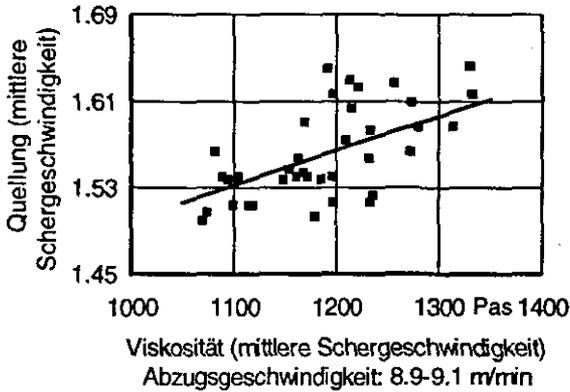


Bild 4.49: Korrelation zwischen den viskoelastischen Daten

Fig. 4.49: Correlation between viscoelastic data

Für die Praxis hat das in Bild 4.49 gezeigte Ergebnis jedoch zur Konsequenz, daß eine Reduzierung der Viskositätsschwankungen zumindest teilweise auch eine Verminderung der Elastizitätsschwankungen und somit der Maßhaltigkeitsprobleme zur Folge hat.

Eine Auftragung des MEL-Index als Funktion der Mooney-Viskosität für die gleiche Probenauswahl wie in Bild 4.49 lieferte keine Korrelation. Die Ursache liegt vermutlich an der zu ungenauen Erfassung der elastischen Eigenschaften durch den MEL-Wert, wie dies auch bereits in Bild 4.45 festgestellt wurde. Allerdings ergibt sich in Bild 4.50 analog zum Quellverhalten in Bild 4.45 eine Korrelation zwischen der Mooney-Viskosität und dem Fütterstreifen-Querschnitt.

Damit wird klar, daß auch eine Reduzierung der Schwankungen bei den Mooney-Werten zu einer verbesserten Maßhaltigkeit führen muß.

Geringere Schwankungen der viskosen Eigenschaften sind jedoch auch aus einem anderen Grund von Bedeutung: Die Extrusion einer härteren Mischung ist in der Regel mit einer höheren Extrudattemperatur verbunden. Da das

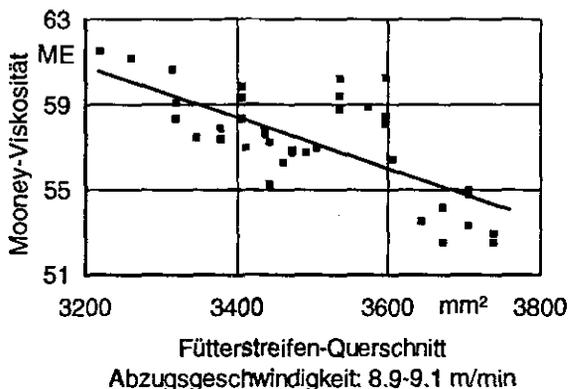


Bild 4.50: Korrelation zwischen Mooney-Viskosität und Fütterrate

Fig. 4.50: Correlation between Mooney-viscosity and feeding rate

Quellverhalten temperaturabhängig ist, muß sich dies auch auf die Maßhaltigkeit auswirken. Messungen mit der hohen Schergeschwindigkeit am Kapillarrheometer bei 100 °C und 110 °C ergaben für die hier untersuchte Mischung eine Viskositäts- und Quellungsverminderung bei der höheren Temperatur von jeweils 14 %. Die Mooney-Viskosität sank um ca. 6 %, während sich der MEL-Wert im Rahmen des Meßfehlers nicht veränderte. Auch hier zeigt sich, daß das Kapillarrheometer die elastischen Eigenschaften zuverlässiger ermittelt.

Die in Abschnitt 4.2.3.1 untersuchten Mischungen RM1, RM3 und RM4 zeigten ebenfalls eine Abnahme des Quellverhaltens mit steigender Temperatur, so daß dieses Verhalten als typisch für Reifenmischungen angesehen werden kann. Auch in *N/a/* wird die Temperaturabhängigkeit in gleicher Weise beschrieben.

Da bei der Beobachtung der laufenden Produktion auch die Extrudattemperatur mitgemessen wurde, wäre im Prinzip eine Korrektur der im Labor bei 100 °C gemessenen Werte auf die während der Herstellung der Lauffläche aktuelle Temperatur möglich. Wie bereits erwähnt, änderte sich am Kapillarrheometer bei einer Temperaturdifferenz von 10 °C das Quellverhalten bereits um 14% (s.o.). Da die maximale Lauffächentemperaturdifferenz ca. 25 °C betrug, wäre

---

durch den Temperatureffekt eine Maßhaltigkeitsänderung von über 30% zu erwarten, wenn der im Labor ermittelte Temperaturgradient direkt auf die Extrusionsverhältnisse übertragbar wäre. Sowohl die gemessenen Quellwerte als auch die Fütterstreifen-Querschnitte variierten gemäß der Bilder 4.45, 4.47 und 4.48 nur um maximal etwa 15%. Diese Diskrepanz ist dadurch zu erklären, daß im Gegensatz zum Extrusionsvorgang einer Lauffläche bei der Labormessung der Extrudatstrang spannungsfrei (abgesehen vom Eigengewicht) ist. Eine im Labor meßbare Temperaturabhängigkeit des Quellverhaltens läßt sich daher, wie die Ergebnisse zeigen, nicht linear auf den Extrusionsprozeß übertragen. Auf eine Temperaturkorrektur der Labordaten wurde daher verzichtet, da nicht bekannt ist, wie die Temperaturabhängigkeit als Funktion der Spannungsverhältnisse in der Lauffläche korrigiert werden müßte. Außerdem ist in der Regel bei Laufflächen abhängig von der Einstichstelle des Temperaturfühlers ein Temperaturprofil von einigen °C zu beobachten, so daß die Temperaturmessung für Korrekturzwecke zu ungenau ist. Im Prinzip müßte aber eine Temperaturkorrektur der Labordaten, wenn sie unter Berücksichtigung der Spannungsverhältnisse korrekt erfolgen würde, die gezeigten Korrelationen in Bild 4.45 verbessern.

Die bisherigen Ergebnisse lassen eine Abschätzung zu, ab wann durch Mischverfahrensvariationen bedingte Veränderungen der viskoelastischen Eigenschaften Verarbeitbarkeitsprobleme zu erwarten sind. Letztere treten dann auf, wenn eine "Kompensation" der veränderten Mischungswerte durch eine Veränderung des Betriebspunktes der Anlage nicht mehr möglich ist und das Spritzwerkzeug nachgearbeitet werden muß. Nach Bild 4.45 ist dies z.B. dann der Fall, wenn aus technischen Gründen eine Anpassung des Fütterstreifens an das zu große oder zu geringe Quellverhalten nicht mehr erfolgen kann. Je größer die Abweichung des Quellverhaltens am Kapillarrheometer bei Verfahrensänderungen im Vergleich zum laufenden Verfahren ist, desto wahrscheinlicher werden Probleme bei der späteren Extrusion. Ist wie im vorliegenden Fall der Zusammenhang zwischen Quellung und Fütterstreifenabmessung bekannt, läßt sich sogar durch einen Vergleich mit Bild 4.45 genau angeben, welche Quellwerte mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mehr verarbeitbar sind.

Die Ergebnisse der Untersuchungen in Abschnitt 4.2.3 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei typischen Reifenmischungen korreliert die mittels Fouriertransformierter Mooney-Relaxation ermittelte Nullviskosität mit dem Mooney-Wert und der Fließexponent mit dem MEL-Index, so daß diese Werte keine zusätzliche Information über den Mischungszustand liefern.
- Veränderungen der elastischen Eigenschaften von rußgefüllten Reifenmischungen lassen sich mit dem Visko-Elastometer empfindlicher als mit der Mooney-Methode nachweisen.
- Eine Bevorzugung der mittleren oder hohen Schergeschwindigkeit am Kapillarrheometer läßt sich aus den Ergebnissen nicht ableiten.
- Schwankungen der Abmessungen von extrudierten Lauflflächen lassen sich ursächlich zurückführen auf Schwankungen der viskoelastischen Mischungseigenschaften. Eine Reduzierung der Maßhaltigkeitsschwankungen ist somit durch eine Verringerung der viskosen und elastischen Mischungsschwankungen möglich. Da sich in vielen Fällen die Ursache der Schwankung in gleicher Weise auf beide Anteile auswirkt, würde eine Verringerung der Schwankungen z.B. der Mooney-Viskosität bereits eine Verbesserung bewirken.
- Bei Warmfütterextrudern ist in gewissen Grenzen ein Ausgleich der Materialschwankungen prinzipiell durch Anpassung der Fütterrate bzw. der Abzugsgeschwindigkeit möglich. In der Praxis ergeben sich jedoch Probleme bei der "manuellen" Regelfung, so daß sich die Materialschwankungen nicht zufriedenstellend kompensieren lassen. Eine automatische Regeleinrichtung würde hier zu einem wesentlich besseren Ergebnis führen.
- Mischverfahrensänderungen sollten möglichst so erfolgen, daß die viskoelastischen Materialeigenschaften dabei wenig verändert werden. Ist dies nicht möglich, dann liefert neben der Viskositätsmessung zur Bewertung der Temperaturentwicklung die Messung des Quellverhaltens am Kapillarrheometer die beste Möglichkeit, Verarbeitbarkeitsprobleme abzuschätzen.

---

## 5. Generelles Konzept zur Bewertung von Mischverfahren

Die Entwicklung und Verbesserung von Mischverfahren macht es oftmals erforderlich, eine Vielzahl von Bewertungskriterien und möglicherweise auch deren Schwankungen so zu verarbeiten, daß eine eindeutige Auswahl des besten Verfahrens möglich ist. Dabei stellt sich auch die Frage nach der statistischen Signifikanz, wenn Daten aus verschiedenen Herstellungsverfahren miteinander verglichen werden.

Als Beispiel mögen die Ergebnisse aus Tab. 4.3 in Abschnitt 4.1.2.2 dienen. Hier wurde eine hochgefüllte Kieselsäuremischung auf Lösungspolymerbasis mit 12 unterschiedlichen Mischverfahren hergestellt. Zwar konnte gezeigt werden, daß bei diesem Mischungssystem weniger die Chemikalienaufteilung, sondern vielmehr die Temperatur-Zeitbelastung der wesentliche Faktor ist, der das spätere Eigenschaftsbild des Vulkanisates bestimmt. Dennoch stellt sich hier die Frage nach der Wahl des besten Verfahrens, wenn z.B. nur solche Varianten betrachtet werden, die zu einer gleichen Temperatur-Zeitbelastung führen. Dies gilt insbesondere dann, wenn Wirtschaftlichkeitsaspekte oder die Weiterverarbeitbarkeit mitberücksichtigt werden müssen.

In diesem Kapitel wird daher ein auf alle Mischungstypen anwendbares Verfahren vorgestellt, das für beliebig viele zu vergleichende Mischverfahren und ebenfalls für eine beliebige Anzahl von Bewertungskriterien eine eindeutige Beurteilung zuläßt.

Um eine Übersicht über die Vielfalt der Bewertungsmethoden zu erhalten, die prinzipiell zur Bewertung von Kautschukmischungen und damit von Mischverfahren geeignet sind, ist es zweckmäßig, diese in vier Gruppen zu unterteilen. Damit erhält man eine Übersicht der für die Lösung des vorliegenden Problems zur Verfügung stehenden Bewertungskriterien. Zunächst werden diese vier Gruppen zusammen mit einigen dazugehörigen Bewertungskriterien vorgestellt, bevor in den weiteren Abschnitten das Bewertungsschema entwickelt wird.

### 5.1 Einteilung der Bewertungskriterien

Bild 5.1 zeigt die vier Gruppen von Bewertungskriterien. Diese sind: Kriterien zur Bewertung der Homogenität, Mußkriterien, Verarbeitbarkeitskriterien und spezielle Kriterien.

#### 5.1.1 Kriterien zur Bewertung der Homogenität

Die Kriterien zur Bewertung der Homogenität lassen sich grundsätzlich in direkte und indirekte Methoden unterteilen.

Direkte Methoden sind solche, die eine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Mischungsbestandteil zulassen. Hierzu zählen die optischen Untersuchungen an Dünnschnitten zur Messung der Ruß- bzw. jetzt auch der Kieselsäuredispersion (s. Abschnitt 3.1), elektronenmikroskopische Verfahren sowie die Spektralanalyse und Massenspektrometrie /Hot, Mer, Shi/. Besonders zu erwähnen ist hier das Relma-System (Remote Laser Micro Analysis) /Häd/, eine Entwicklung des Krupp Forschungsinstituts (KFI) in Zusammenarbeit mit den Firmen Werner & Pfleiderer Gummitechnik GmbH und Pirelli. Dabei wird von einem Laser eine winzige Menge (einige  $\mu\text{g}$ ) der zu untersuchenden Mischung verdampft; in dem dabei erzeugten Plasma geben die vorhandenen Elemente eine für sie charakteristische elektromagnetische Strahlung ab, die in einem Gitterspektrographen analysiert wird. Ein Computer erkennt anhand des gemessenen Energiespektrums die betreffenden Elemente. Da der Laserstrahl die Mischungsoberfläche z.B. während der laufenden Produktion auf einem Walzwerk abstrahlt, läßt sich über die Intensitätsverteilung der gemessenen Strahlung eine Aussage zum Verteilungsgrad bestimmter Elemente machen.

Als indirekt werden solche Kriterien bezeichnet, die keinen eindeutigen Rückschluß auf den nicht oder nur unzureichend dispergierten Mischungsbestandteil zulassen. Größen ohne eindeutigen Bezug zu einem bestimmten Mischungsbestandteil sind z. B. Standardabweichungen von im Rahmen eines Prüfprogramms gemessenen Eigenschaften. Streuungen einzelner Meßgrößen können jedoch nur dann als Maß für die Gesamthomogenität einer Mischung herangezogen werden, wenn andere Fehlerquellen z.B. durch Probenpräparation oder Vulkanisation weitestgehend auszuschließen oder als konstant anzu-

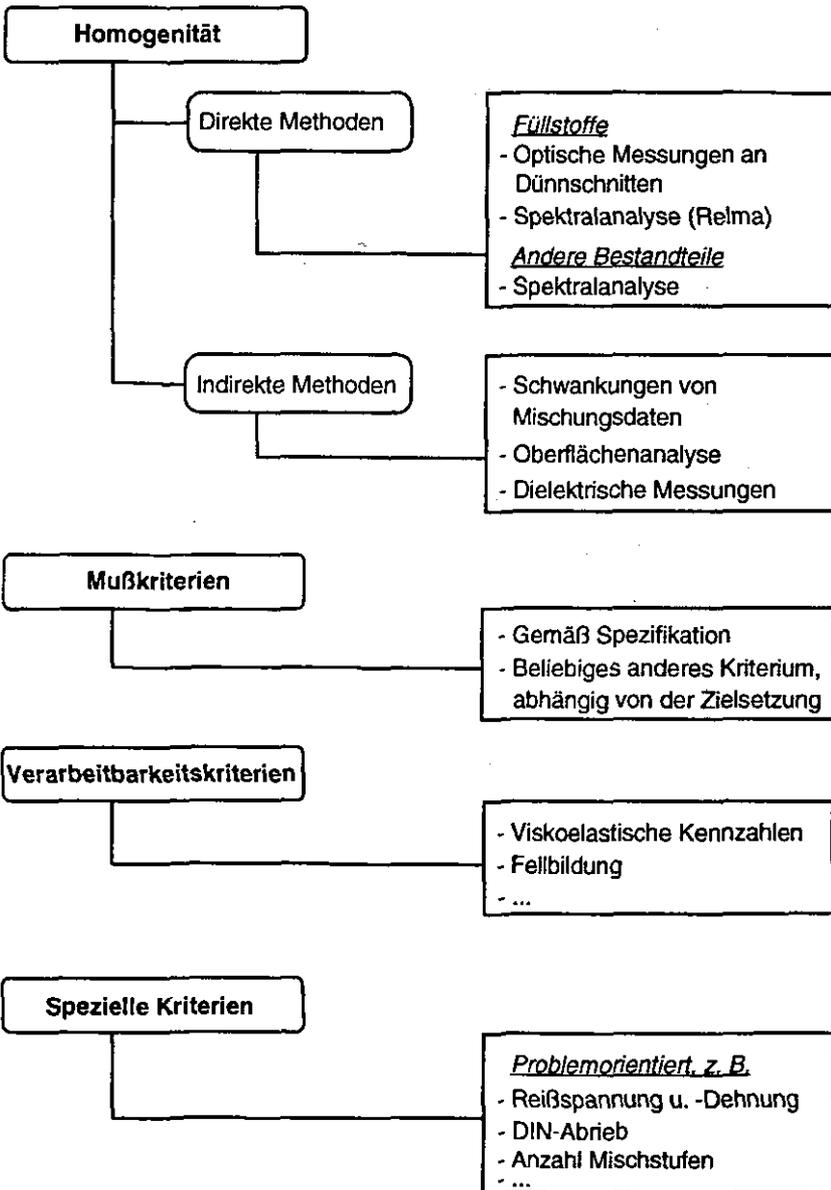


Bild 5.1: Die vier Gruppen von Bewertungskriterien

Fig. 5.1: The four groups of valuation criteria

sehen sind. Streuungen von Vulkameterdaten beispielsweise erlauben eine sehr gute Beurteilung der Dispersion von Vulkanisationschemikalien, da hier die Meßfehler bei modernen Prüfgeräten quasi vernachlässigbar sind.

Indirekte Homogenitätskriterien sind ferner alle Methoden, die die Oberflächenmorphologie in irgendeiner Form bewerten. Außer für den in der Praxis irrelevanten Fall (zumindest bei der Reifenherstellung) von nur einem Zusatzstoff kann mit diesen Methoden meist nicht mit absoluter Sicherheit auf einen bestimmten Mischungsbestandteil geschlossen werden. Man denke nur an das gleichzeitige Vorhandensein von Kieselsäure und Ruß in einer Mischung. Als Beispiel ist hier die Oberflächenbeurteilung mit einem nadelförmigen Taster oder mit dem Dispergrader zu nennen /Elo/. Bei dem Dispergrader handelt es sich um ein Verfahren zur Beurteilung der Oberfläche eines vulkanisierten Prüfkörpers, der unter schräg einfallendem Licht betrachtet wird. Je größer die in der Mischung vorhandenen Inhomogenitäten sind, desto unregelmäßiger wirkt die Oberfläche, die mit einer fünffachen Vergrößerung untersucht wird. Aus der Mischung herausragende Bereiche erscheinen durch das schräg einfallende Licht auf der dem Licht zugewandten Seite heller. Bei Vertiefungen auf der Oberfläche ist es genau umgekehrt. Der gesamte Kontrasteindruck wird mit einer aus 10 Bildern bestehenden Referenz verglichen. Dieses Verfahren wird gelegentlich auch als Rußdispersions-Meßverfahren benutzt. Es ist jedoch klar, daß auch andere eventuell schlecht dispergierte Füll- bzw. Zusatzstoffe wie z.B. Kieselsäure zu Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche führen können, wodurch eine eindeutige Zuordnung unmöglich wird. Die Methode ist jedoch sinnvoll zur Beurteilung der Gesamthomogenität.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit schließlich ist auch als indirekt zu bezeichnen, da die Leitfähigkeit an sich noch kein Maß für den Dispersionsgrad darstellt.

### 5.1.2 Mußkriterien

Alle für eine Mischung spezifizierten Werte sind Mußkriterien. Es ist selbstverständlich, daß bei einer Verfahrensänderung die spezifizierten Eigenschaften einer Mischung nicht verändert werden dürfen; es sei denn, die Versuche haben zum Ziel, gerade diese Größen auf ein verbessertes Niveau zu bringen, womit dann anschließend zwangsläufig eine Spezifikationsänderung verbun-

---

den ist. Natürlich lassen sich auch beliebige nicht spezifizierte Kriterien als Maßkriterien definieren, sofern dies für die Zielsetzung der Versuche sinnvoll erscheint.

### 5.1.3 Kriterien zur Bewertung der Verarbeitbarkeit

Unter Verarbeitbarkeitskriterien sind zunächst alle viskoelastischen Kennzahlen zu verstehen, die mit der Weiterverarbeitbarkeit des betreffenden Halbzeuges in Verbindung gebracht werden können. Eine Übersicht befindet sich z.B. in /Bre, Whi/. Nach den Ergebnissen des letzten Kapitels ist zu diesem Zweck die Messung des Quellverhaltens am Kapillarrheometer sehr geeignet. Aber auch andere Kriterien, die eine Aussage über die Handhabbarkeit der Mischung während der Herstellung oder Weiterverarbeitung machen, werden hier aufgeführt. Dies können auch in Ermangelung vorhandener Meßverfahren einfache ja/nein-Aussagen sein wie z.B. hinsichtlich einer ausreichenden Fellbildung auf den Walzwerken.

### 5.1.4 Spezielle Kriterien

Die speziellen Kriterien umfassen alle weiteren Kriterien, die bisher nicht aufgeführt wurden, von denen man jedoch eine Aussage zur Lösung des vorliegenden Verfahrensproblems erwartet. Insbesondere sind hier die in der Kautschukindustrie gebräuchlichen Prüfverfahren zur Charakterisierung von Gummimischungen gemeint /DIN/. Aber auch Kriterien wie z.B. die Anzahl der Mischstufen, die Herstellungskosten sowie die Energiekosten, kurz alle Kriterien, die die Wirtschaftlichkeit betreffen, werden den speziellen Kriterien zugeordnet.

Wie bereits erwähnt, erfordert die große Menge der bei Verfahrensentwicklungen anfallenden Meßdaten eine systematische Vorgehensweise bei der Auswertung und Interpretation. Diese Systematik wird im folgenden entwickelt.

## 5.2 Das Bewertungsverfahren

### 5.2.1 Die Datenmatrizen

Es wird vorausgesetzt, daß gemäß der in Bild 5.1 angegebenen Liste geeignete Kriterien, die sich an dem zu lösenden Verfahrensproblem orientieren, ausgewählt wurden. Bevor eine weitere Datenauswertung sinnvoll ist, erfolgt zunächst für jede Verfahrensvariante bei den Mußkriterien ein Vergleich mit den vorher festgelegten Sollwerten, um jene Verfahren sofort zu eliminieren, die diesen nicht genügen. Falls ja/nein-Aussagen (z.B. hinreichende Fellbildung der Mischung) oder Wirtschaftlichkeitsdaten (z.B. Anzahl der Mischstufen  $\leq 4$ ) zu den Mußkriterien gehören, ist dieser Vergleich trivial. Für alle übrigen Daten, die als Zahlen-Einzelwerte vorliegen, muß die Bedingung erfüllt sein, daß jeder Einzelwert im spezifizierten oder im vorgegebenen Toleranzbereich liegt. Letzteres gilt für Kriterien, die zwar nicht spezifiziert sind, die jedoch als zusätzliches Mußkriterium vorgegeben wurden. Die Forderung bei den Einzelwerten ist notwendig, da auch im späteren Produktionsbetrieb jede Einzelmessung im spezifizierten Rahmen liegen muß und nicht nur deren Mittelwerte.

Da jetzt nur solche Verfahren übrig sind, die den Mußkriterien genügen, ist es erlaubt, für einen weiteren Vergleich der Daten aus den Einzelwerten Mittelwerte zu bilden. Dies ist notwendig, da spätere statistische Signifikanztests mit Einzelwerten nicht durchgeführt werden können. Es ist zweckmäßig, alle Kriterien  $k_{ij}$  wie folgt in eine Matrix  $K$  anzuordnen:

$$K = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \cdot & \cdot & k_{1q} \\ k_{21} & k_{22} & \cdot & \cdot & k_{2q} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ k_{p1} & k_{p2} & \cdot & \cdot & k_{pq} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Die Anzahl der Verfahrensvarianten wird hier durch  $p$  und die Anzahl der Kriterien durch  $q$  symbolisiert. Um auch ja/nein-Aussagen als Zahl darzustellen, werden diese durch eine 1 (ja) oder 0 (nein) wiedergegeben. Falls auch die

Streuungen mitbewertet werden sollen, ergibt sich in gleicher Weise eine Matrix  $S$  für die Standardabweichungen  $s_{ij}$ :

$$S = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdot & \cdot & s_{1q'} \\ s_{21} & s_{22} & \cdot & \cdot & s_{2q'} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ s_{p1} & s_{p2} & \cdot & \cdot & s_{pq'} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Dabei gilt für  $q'$  die Bedingung  $q' \leq q$ , d.h. es ist nicht zwingend, daß für jeden Mittelwert auch die entsprechenden Standardabweichungen in  $S$  betrachtet werden müssen. Außerdem existieren für ja/nein-Aussagen sowie für verschiedene andere Kriterien (z.B. die Anzahl der Mischstufen oder der Herstellungskosten) ohnehin keine Standardabweichungen.

### 5.2.2 Die Vergleichsmatrizen

Das Problem besteht darin, einen Vergleichsalgorithmus für die  $p(q+q')$  Kriterien zu finden, die jetzt alle als eine Zahl in den Matrizen  $K$  und  $S$  zur Verfügung stehen.

Zunächst ist für jedes Kriterium festzulegen, ob ein größerer oder kleinerer Zahlenwert eine Verbesserung darstellt. Bei der Standardabweichung, den ja/nein-Aussagen sowie den Wirtschaftlichkeitskriterien ist dies eine triviale Aufgabe. Für die Mittelwerte jedoch ergibt sich die Schwierigkeit, daß insbesondere bei Reifenmischungen durch die Zunahme bestimmter physikalischer Mischungseigenschaften eine Gebrauchseigenschaft des Reifens verbessert wird, während sich gleichzeitig eine andere dadurch verschlechtern kann. Das Einhalten der spezifizierten Werte für die betroffene Mischungseigenschaft hilft in diesem Falle nicht, da durch die Verfahrensänderung die im Zielkonflikt stehenden Gebrauchseigenschaften an das jeweils entgegengesetzte Ende des für sie geltenden Toleranzbereiches gebracht werden und dennoch eine Entscheidung über "besser" und "schlechter" getroffen werden muß. Die Antwort

kann nur durch einen Vergleich der Prioritätsvorgaben bei den Gebrauchseigenschaften erfolgen und ist somit für jede Reifenklasse individuell zu klären.

Die Festlegung, ob ein größerer oder kleinerer Zahlenwert einer Mischungseigenschaft eine Verbesserung darstellt, reicht jedoch alleine noch nicht aus. Es muß ebenfalls feststehen, ab wann ein gewisser Niveauunterschied von Mittelwerten oder Standardabweichungen auch wirklich statistisch signifikant ist. Zu diesem Zweck werden Signifikanztests benötigt, die mit einer frei wählbaren Wahrscheinlichkeit (z.B. 95%) darüber entscheiden, ob zwei Mittelwerte oder Standardabweichungen als unterschiedlich betrachtet werden können oder nicht. In Anhang 9.5 sind gebräuchliche Signifikanztests beschrieben.

Es ist leicht einzusehen, daß bei großen Meßwertstreuungen der Test zu der Aussage führen kann, daß zwei Mittelwerte als "gleich" anzusehen sind, obwohl sie sich hinsichtlich ihres Zahlenwertes rein subjektiv deutlich unterscheiden. Ein Problem ergibt sich jedoch, wenn der Test zu dem Ergebnis führt, daß zwei sehr nahe beieinander liegende Mittelwerte als unterschiedlich zu betrachten sind. Dieser Fall tritt bei geringen Streuungen der betreffenden Mischungseigenschaft auf. Ein Beispiel ist die Mooney-Viskosität. Es kommt durchaus vor, daß zwei Mittelwerte, die sich z.B. nur um 0.5 Mooney-Punkte unterscheiden, als unterschiedlich im Sinne des statistischen Signifikanztests zu betrachten sind. Von der verfahrenstechnischen Seite her ist dieser Unterschied jedoch völlig unbedeutend. Dies hat zur Konsequenz, daß zusätzlich zum Signifikanztest Grenzwerte vorzugeben sind, die eine differenziertere Entscheidung über "gleich" und "ungleich" erlauben. Die Vorgabe dieser Grenzwerte stellt neben der Auswahl der für das Verfahrensproblem geeigneten Kriterien die schwierigste Aufgabe dar. Bei der Mischungsentwicklung liegt im Prinzip das gleiche Problem vor; denn auch hier muß entschieden werden, ob eine bestimmte Rezeptur "bessere" Werte liefert als eine andere. Die für den Entwicklungskemiker geltenden Grenzwerte können hier übernommen werden. Letztlich fließt hier jedoch Erfahrungswissen ein, das auf Korrelationen zwischen Labordaten und Verarbeitbarkeitseigenschaften sowie Gebrauchseigenschaften des fertigen Produktes beruht.

Die bisherige Vorgehensweise läßt sich wie folgt zusammenfassen: Nach der Auswahl geeigneter Kriterien wurde zunächst sichergestellt, daß in den Datenmatrizen nur solche Verfahren repräsentiert sind, die die Mußkriterien erfüllen. Ferner werden alle Kriterien als eine Zahl dargestellt, auch die ja/nein-Aussa-

gen. Schließlich wurde für jedes Kriterium definiert, ob ein größerer oder kleinerer Zahlenwert eine Verbesserung bedeutet. Mit Hilfe von statistischen Signifikanztests kann entschieden werden, ob zwei Mittelwerte bzw. Standardabweichungen als gleich oder unterschiedlich anzusehen sind. Ist letzteres der Fall, entscheidet die Vorgabe von Grenzwerten, ob die Unterschiede wirklich eine Veränderung der Mischungseigenschaft darstellen oder nicht.

Als nächstes ist der eigentliche Algorithmus zu entwickeln, der aus der Fülle der möglichen Vergleiche zwischen den jeweiligen Kriterien zu einer einzigen Aussage über das beste Mischverfahren führt. Dazu wird im folgenden ein beliebiges Kriterium, d.h. eine beliebige Spalte  $\kappa_j$  aus der Matrix  $K$  betrachtet:

$$\kappa_j = \begin{pmatrix} k_{1j} \\ k_{2j} \\ \vdots \\ k_{pj} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Vergleicht man den ersten Zahlenwert  $k_{1j}$  (d.h. aus dem ersten Verfahren) mit allen anderen Zahlenwerten aus dieser Spalte, so ergeben sich hierfür  $p-1$  verschiedene Vergleiche.

Wie bereits erläutert, kann das Ergebnis eines Vergleiches lauten: Das Kriterium bei Verfahren 1 hat einen schlechteren, gleichen oder besseren Zahlenwert als bei Verfahren Nr.  $i$ , mit  $2 \leq i \leq p$ . Per Definition wird das Ergebnis jedes Vergleiches festgehalten durch die Zahlen  $-1$ ,  $0$  oder  $+1$ , je nach dem, ob das Kriterium beim Verfahren Nr. 1 einen schlechteren, gleichen oder besseren Zahlenwert als beim Verfahren Nr.  $i$  hat. Diese Zahlen werden aufaddiert und als Ergebnis  $w_{1j}$  des Vergleichs von Verfahren 1 mit allen anderen Verfahren in der Vergleichsmatrix  $W_K$ , die die gleiche Dimension  $p \times q$  wie die Matrix  $K$  hat, an der Stelle  $1j$  festgehalten:

$$W_K = \begin{pmatrix} w_{11} & \cdot & w_{1j} & \cdot & w_{1q} \\ w_{21} & \cdot & w_{2j} & \cdot & w_{2q} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ w_{p1} & \cdot & w_{pj} & \cdot & w_{pq} \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Der Index K erinnert daran, daß es sich um die Vergleichsmatrix für die Kriterien und nicht für die Standardabweichungen handelt. In analoger Weise verfährt man anschließend mit allen anderen Zahlenwerten  $k_{ij}$  aus der Spalte  $k_j$  und schließlich mit allen übrigen Spalten aus der Kriterienmatrix K. Als Ergebnis erhält man die Vergleichsmatrix  $W_K$ , die insgesamt  $(p-1)pq$  Vergleiche beinhaltet.

Völlig analog ergibt sich die Vergleichsmatrix  $W_S$  für die Standardabweichungen, die insgesamt  $(p-1)pq'$  Vergleiche beinhaltet.

### 5.2.3 Die Gewichtsmatrizen und die Bestimmung des besten Verfahrens

In den im letzten Abschnitt hergeleiteten Matrizen  $W_K$  und  $W_S$  werden alle Kriterien gleichrangig behandelt. Es kommt jedoch vor, daß bei der Verfahrensoptimierung einige Kriterien wichtiger sind als andere. Falls z.B. das Mischverfahren im Hinblick auf eine Verbesserung der Rußdispersion optimiert werden soll, ist es sinnvoll, den UCB-Wert höher zu gewichten als alle anderen Eigenschaften. Ein anderer Grund für eine Gewichtung ergibt sich, wenn bekannt ist, daß zwei oder mehrere der Kriterien aus der Matrix K miteinander korrelieren. Beispiele hierfür sind die möglichen Korrelationen zwischen der Rückprallelastizität und  $\tan\delta$  /Geh/ oder zwischen der Reißspannung und -dehnung. Grundsätzlich lassen sich Korrelationen durch das Aufstellen einer Korrelationsmatrix auffinden, was z.B. in Form einer Excel-Tabellenkalkulation sehr schnell realisiert werden kann. In solchen Fällen müssen die betreffenden Kriterien entweder weggelassen oder mit einem niedrigeren Gewicht versehen werden, um eine Mehrfachbewertung der gleichen Mischungseigenschaft zu vermeiden.

Aus diesen Gründen ist als nächstes sowohl für jedes Kriterium als auch für die entsprechenden Schwankungen eine Gewichtsmatrix  $G_K$  bzw.  $G_S$  aufzustellen, womit die Vergleichsmatrizen  $W_K$  und  $W_S$  anschließend zu multiplizieren sind. Man erhält so die gewichteten Vergleichsmatrizen  $Wg_K$  und  $Wg_S$ :

$$Wg_K = W_K \cdot G_K \quad \text{und} \quad Wg_S = W_S \cdot G_S. \quad (5.5)$$

Die Ergebnismatrix  $E$  setzt sich aus  $Wg_K$  und  $Wg_S$  zusammen nach:

$$E = Wg_K + Wg_S. \quad (5.6)$$

Um das beste Verfahren zu ermitteln, werden in  $E$  die Punktzahlen zeilenweise aufsummiert. Das beste Verfahren schließlich zeichnet sich durch die höchste Punktzahl aus. Bei möglicherweise vorkommender Punktegleichheit kann zwischen den betreffenden Verfahren nicht unterschieden werden; diese sind somit als gleichwertig anzusehen.

#### 5.2.4 Ein Anwendungsbeispiel

Als Anwendungsbeispiel mögen die in Abschnitt 4.1.2 untersuchten Mischverfahrensvarianten für die hochgefüllte Kieselsäuremischung dienen. Da nach den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.3 ab ca. 160 °C wahrscheinlich Vernetzung einsetzt (s. Bild 4.11), werden nur die Mischverfahrensvarianten bewertet, bei denen die Maximaltemperatur bei 143 °C lag. Wie in Abschnitt 4.1 gezeigt wurde, ist ein Vergleich der Zugabereihenfolgen nur dann zulässig, wenn sichergestellt ist, daß die gesamte Temperatur-Zeitbelastung der Mischung bei den Varianten jeweils gleich ist. Dies war hier nur annähernd erfüllt, so daß das folgende Beispiel nur die grundsätzliche Vorgehensweise demonstrieren soll.

Die im folgenden untersuchten Verfahrensvarianten zeigt Tab. 4.1, die physikalischen Werte stehen in Tab. 4.3.

In Abschnitt 4.1.5 wurde gezeigt, daß die Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$  mit der Härte, der Rückprallelastizität, dem DIN-Abrieb, der Flexometer-Temperatur und der Spannung bei 100% Dehnung sehr gut korreliert. Um eine Mehrfachbewertung zu vermeiden, wird daher von diesen Größen nur  $\Delta s'$  betrachtet. Nach Bild 4.27 liegen auch die  $\tan\delta$ -Werte dieser Serie in einem Bereich, der linear von  $\Delta s'$  abhängt, so daß diese Daten ebenfalls nicht direkt berücksichtigt werden.

Wegen der Korrelation zwischen der Reißspannung und -dehnung wird ferner nur die Reißspannung mit einbezogen.

Da es sich um Verfahrensuntersuchungen im Labor handelt, existieren keine spezifizierten Werte. Als Mußkriterium wird jedoch festgelegt, daß der Mittelwert für die Drehmomentdifferenz  $\Delta s'$  unter 14.0 dNm liegen muß, da gemäß Bild 4.25 und 4.27 in diesem Bereich mit den höchsten elastischen Eigenschaften und dem geringsten DIN-Abrieb zu rechnen ist. Zusätzlich sollen die Schwankungen, d.h. die Standardabweichungen von  $\Delta s'$  unterhalb 1.0 dNm liegen, damit ein konstantes Eigenschaftsniveau erreicht wird. Ein Vergleich mit Tab. 4.3 zeigt, daß die Verfahren VK 2 und VK 5 dem Mußkriterium  $\Delta s' < 14.0$  dNm nicht genügen; sie werden daher nicht weiter betrachtet.

Ausgehend von den übrigen Kriterien in Tab. 4.3 sieht die Matrix K für die Mittelwerte wie folgt aus:

Verfahren	ML(1+4) (ME)	$\Delta s'$ (dNm)	S300 (MPa)	Reißsp. (MPa)	MFTF (kZyklen)	BPST (Skt.)
VK 1	64	13.6	9.46	12.4	16.3	34.2
VK 3	68	13.8	10.25	12.3	21.1	32.5
VK 4	71	13.7	10.32	13.7	52.6	32.8
VK 6	66	13.9	10.1	13.5	26.3	32.8

Analog erhält man für die Standardabweichungen die Matrix S:

Verfahren	ML(1+4) (ME)	$\Delta s'$ (dNm)	S300 (MPa)	Reißsp. (MPa)	MFTF (kZyklen)	BPST (Skt.)
VK 1	1.0	0.8	0.02	0.4	0	0.4
VK 3	S =	1.4	0.01	0.2	0	0.5
VK 4		1.0	0.01	0.2	0	0.5
VK 6		1.1	0.01	0.3	0	0.6

Anzahl Einzel-  
werte:

3                      3                      6                      6                      12                      6

Bei den MFTF-Werten wurden keine Standardabweichungen angegeben, da es sich hier nicht um eine Gaußverteilung handelt. Die Werte für  $t_{95}$  aus Tab. 4.3 wurden ebenfalls nicht berücksichtigt, da sie von  $s'_{\infty}$  und damit auch von  $\Delta s'$  abhängen.

Als nächstes ist festzuhalten, ob ein größerer oder kleinerer Zahlenwert eine Verbesserung darstellt. Bei den S300-, Reißspannungs-, MFTF- und BPST-Werten ist klar, daß ein größerer Wert eine Verbesserung darstellt, während eine geringere Mooney-Viskosität günstiger für die Weiterverarbeitbarkeit ist. Für  $\Delta s'$  wird festgelegt, daß ein geringerer Wert wegen der damit verbundenen höheren elastischen Eigenschaften zu bevorzugen ist. Bei den Standardabweichungen ist trivial, daß kleinere Werte besser sind.

Damit entschieden werden kann, ob zwei Werte aus K nicht nur aus statistischer, sondern auch aus verfahrenstechnischer Sicht als unterschiedlich zu betrachten sind, ist die Vorgabe von Grenzwerten erforderlich. Tab. 5.1 zeigt die hier vorgegebenen Grenzwerte.

ML(1+4) (ME)	$\Delta s'$ (dNm)	S300 (MPa)	Reißsp. (MPa)	MFTF (kZyklen)	BPST (Skt)
3	0.5	0.2	0.5	10	1

Tab. 5.1: Grenzwerte für den Mittelwertvergleich

Tab. 5.1: Limits to compare mean values

Jetzt können die Vergleichsmatrizen  $W_K$  und  $W_S$  aufgestellt werden. Als Beispiel für das Zustandekommen der Zahlen in  $W_K$  sei der Vergleich für die Spalte der Mooney-Werte  $\kappa_1$  in  $K$  näher betrachtet:

$$\kappa_1 = \begin{pmatrix} 64 \\ 68 \\ 71 \\ 66 \end{pmatrix}$$

Der Mittelwert 64 aus Verfahren VK 1 ist zunächst zu vergleichen mit 68 aus VK 3. Mit Hilfe der Standardabweichungen und der Anzahl der Einzelwerte wird der in Anhang 9.5 angegebene Test mit einem Signifikanzniveau von 95% durchgeführt. Der Test ergibt hier, daß aus statistischer Sicht beide Mittelwerte als ungleich zu betrachten sind. Gemäß Tab. 5.1 ist auch aus verfahrenstechnischer Sicht ein signifikanter Unterschied vorhanden, da die Differenz der Mittelwerte größer als 3 ME ist. Folglich erhält Verfahren VK 1 für diesen Vergleich einen Punkt, da  $64 < 68$ . Gleiches gilt für den Vergleich mit VK 4. Auch beim Vergleich mit VK 6 sind beide Mittelwerte nach der Statistik als unterschiedlich anzusehen. Ihre Differenz ist jedoch kleiner als der Grenzwert in Tab. 5.1, so daß hier für VK 1 kein Punkt vergeben wird. Insgesamt erhält VK 1 somit 2 Punkte. Analog erfolgt der Vergleich zwischen VK 3, VK 4 und VK 6 mit den anderen Verfahren. Das Ergebnis aller Vergleiche wird in der Matrix  $W_K$  festgehalten:

$$W_K = \begin{pmatrix} 2 & 0 & -3 & -2 & -1 & 3 \\ -1 & 0 & 1 & -2 & -1 & -1 \\ -2 & 0 & 1 & 2 & 3 & -1 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

Da für die MFTF-Werte keine Standardabweichungen angegeben wurden, erfolgt der Vergleich nur über die Grenzwerte aus Tab. 5.1. Analog verfährt man für die Standardabweichungen. Hier stellt sich heraus, daß die Unterschiede zwischen den Standardabweichungen nach dem Test in Anhang 9.5 alle nicht signifikant sind. Die Matrix  $W_S$  ist daher  $=(0)$  und wird nicht weiter betrachtet.

---

Wegen der besonderen Bedeutung von  $\Delta s'$  als Bewertungskriterium wird die zweite Spalte in  $W_K$  mit dem Gewichtungsfaktor 2 multipliziert. Im vorliegenden Fall ändert dies allerdings nichts, da hier nur Nullen stehen. Somit ist die gewichtete Matrix  $W_9K=W_K$ . Die Ergebnismatrix E setzt sich nur aus  $W_K$  zusammen, da  $W_S$  wegfällt.

Das beste Verfahren zeichnet sich durch die höchste Punktzahl als Summe einer Zeile in E aus. Dies ist Verfahren VK 4 mit 3 Punkten vor VK 6 mit 2 Punkten, VK 1 mit -1 Punkt und VK 3 mit -4 Punkten.

Das Bewertungsverfahren wurde im Labor zur Bestimmung des besten Verfahrens bei Kieselsäuremischungen eingesetzt. Mit dem Verfahren können natürlich auch Produktionsmischzyklen für beliebige Mischungen beurteilt werden. Die Bewertung der Wirtschaftlichkeit kann z.B. über die Anzahl der Mischstufen, der Gesamtmischdauer oder der Energiekosten erfolgen. Wegen der bei mehreren Mischvarianten größeren Anzahl der zu vergleichenden Zahlenwerte in den Matrizen K und S ist die Entwicklung eines entsprechenden Rechnerprogrammes angebracht.

## 6. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, den Einfluß von Mischprozeßparametern auf das Eigenschaftsbild von hochgefüllten Kautschukmischungen zu untersuchen. Dazu wurden zunächst Bewertungskriterien zur Beurteilung der Kieselsäure- und Rußdispersion neu- bzw. weiterentwickelt.

Eine quantitative Bewertung der Kieselsäuredispersion gelang durch die Entwicklung einer speziellen Färbetechnik an Mikrotom-Dünnschnitten. Die Verwendung von Fluoreszenz-Farbstoffen ermöglichte die Automatisierung des Meßverfahrens unter Einbeziehung eines automatischen Bildauswertesystems. Die unverteilter Kieselsäurepartikel können sowohl in ihrer Größe als auch in ihrer Häufigkeit vermessen werden. Damit läßt sich die undispergierte Kieselsäuremenge berechnen.

Zur schnellen Bewertung der Rußdispersion wurde ein im Handel erhältliches Leitfähigkeits-Meßgerät ("Electroscanner") verwendet. Es wurde ein Verfahren zur Probenpräparation erarbeitet, das eine reproduzierbare Leitfähigkeitsmessung an hochgefüllten Reifenmischungen sicherstellt. Die Randbedingungen, die unbedingt erfüllt sein müssen, damit mittels Leitfähigkeitsmessungen eine Aussage zur Rußdispersion erfolgen kann, wurden untersucht und festgelegt.

An einer hochgefüllten Kieselsäure-Lösungspolymer-Mischung wurde der Einfluß unterschiedlicher Mischverfahrensparameter (Zugabereihenfolgen der Chemikalien, Mischtemperaturen und Mischzeiten) auf die Vulkanisateigenschaften untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Temperatur-Zeitbelastung während des Mischens der Haupteinflußfaktor ist.

Die Vernetzungsisotherme stellte sich bei diesem Mischungssystem als wichtiges Bewertungskriterium heraus, mit dem sich sowohl die Vollständigkeit der Hydrophobierungsreaktion als auch das physikalische Eigenschaftsbild des Vulkanisates abschätzen läßt.

Es wurde ein Ausdruck für die Temperatur-Zeitbelastung der Mischung hergeleitet, der mit wichtigen Vulkanisateigenschaften hochgefüllter Kieselsäuremischungen korreliert. Damit kann die Temperatur-Zeitbelastung on line während des Mischens berechnet werden. Wird der Innenmischer nach der Temperatur-

Zeitbelastung gesteuert bzw. geregelt, ergibt sich die Möglichkeit, gezielt die späteren Mischungseigenschaften noch während der Mischungsherstellung einzustellen. Mischungsschwankungen, z.B. aufgrund von Anfahrereffekten, lassen sich dadurch reduzieren.

Da die Temperatur-Zeitbelastung den Mischungszustand weitestgehend charakterisiert, ist hiermit auch ein Übertragbarkeitskriterium auf andere Mischlinien gefunden. Hier sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, um dieses Konzept der Übertragbarkeit bei hochgefüllten Kieselsäuremischungen zu überprüfen.

Bei Rußmischungen wurde untersucht, wie sich unterschiedliche Zugabemengen und Zeitpunkte von Ruß und freiem Öl während der Mischungsherstellung in Innenmischern auf die Füllstoffdispersion und damit auf physikalische Mischungseigenschaften auswirken. Es konnte gezeigt werden, daß in hochgefüllten Mischungen der Ruß nicht aufgeteilt werden sollte. Falls dies aus technischen Gründen nicht möglich ist, muß eine Aufteilung so erfolgen, daß die gesamte Rußmenge möglichst früh am Mischprozeß teilnimmt.

Freies Öl sollte möglichst nicht gleichzeitig mit dem Ruß zugegeben werden, da sich sonst Nachteile bei der Rußdispersion ergeben. Dies ließ sich deutlich an der veränderten Rußverteilung und den Vulkanisateigenschaften der Mischung zeigen. Da die Einarbeitung von freiem Öl wegen stark herabgesetzter Wandhaftung im Innenmischer schwierig ist, kann jedoch eine möglichst gering zu haltende Rußmenge mit dem Öl gleichzeitig zugegeben werden, ohne daß dabei eine wesentliche Verschlechterung der Mischungseigenschaften zu erwarten ist.

An einer NK-Mischung und einer Warmfütter-Extrusionsanlage wurde untersucht, welcher Zusammenhang zwischen den Schwankungen der viskoelastischen Materialparameter der Mischung und der Maßhaltigkeit der extrudierten Lauffläche existiert. Dies auch mit dem Ziel, die Aussagefähigkeit von Kapillarrheometer-Messungen (Visko-Elastometer) mit der Methode der Fouriertransformierten Mooney-Relaxation zu vergleichen und um abzuschätzen, wie sich Mischverfahrensänderungen auf die Extrudierbarkeit auswirken können. Es konnte gezeigt werden, daß die Maßhaltigkeitsschwankungen des Extrudates ursächlich verknüpft sind mit den Mischungsschwankungen. Mischverfahren sollten daher so optimiert sein, daß sie zu einer geringstmöglichen Streubreite

der viskoelastischen Werte führen; dies nicht nur, um zu hohe Extrudattemperaturen durch zu hohe Viskositäten zu vermeiden, sondern auch um die Maßhaltigkeit zu verbessern.

Bei typischen rußgefüllten Reifenmischungen korrelieren von den 4 Materialparametern Viskosität, Nullviskosität, MEL-Elastizitätsindex und Fließexponent der Mooney-Relaxationsmessung die Mooney-Viskosität mit der Nullviskosität und der Elastizitätsindex mit dem Fließexponent. Damit liefert nur der MEL-Wert eine zusätzliche Information über den Mischungszustand. Die Ergebnisse der Versuche zeigten jedoch, daß die Quellungsmessung am Kapillarrheometer empfindlicher auf Änderungen der elastischen Eigenschaften reagiert, so daß diese Meßmethode zu diesem Zweck zu bevorzugen ist.

Der Einfluß von Mischverfahrensänderungen auf die Extrudierbarkeit läßt sich zusätzlich zur Viskositätsmessung daher auch am besten durch einen Vergleich mit dem Quellverhalten am Visko-Elastometer abschätzen.

Bei der Optimierung von Mischverfahren werden normalerweise mehrere Alternativen gegeneinander getestet. Wegen der Vielzahl von möglichen Bewertungskriterien fallen dabei in der Regel sehr viele Daten an. Es wurde daher ein Bewertungsschema erarbeitet, das es gestattet, eindeutig das beste Verfahren herauszufinden.

---

## 6. Summary

The aim of the present work was to study the influence of mixing cycle parameters on physical properties of filled rubber compounds. In a first step, measuring methods have been developed or improved to evaluate dispersion states of silica and carbon black.

A quantitative valuation of silica dispersion became possible by a development of a special colouring technique of microtomic slices. The use of fluorescent colours allowed an automatization of the method by image analyzing. The size as well as the number of undispersed silica particles can be measured and the amount of undispersed silica can thus be calculated.

A fast valuation of carbon black dispersion was achieved by measuring the electrical conductivity with a commonly used device ("Electroscanner"). A procedure for sample preparation was developed, ensuring a good repeatability in conductivity measurements of highly filled tire compounds. The conditions necessary for this measuring principle have been investigated and defined.

The influence of different addition times of the ingredients, mixing temperatures and mixing times was studied on a highly filled silica compound, based on solution polymers. It could be shown that the temperature-time loading is the most important factor with respect to compound properties.

The vulcanization isotherm was found to be an important valuation criteria for this kind of compound systems, allowing to estimate the degree of the silica-modification reaction as well as the compound properties of the vulcanizate.

A mathematical expression for the temperature-time loading for highly filled silica compounds was found, which correlates with important physical properties. By using this expression, the temperature-time loading can be calculated on-line during mixing. If the latter is used as dump criteria for the internal mixer, the compound properties can be tuned during mixing to obtain predefined values. Thereby, compound variations e.g. due to first batch effects can be reduced.

Because the temperature-time loading characterizes the state of the compound, it can be used as a scaling criteria to other mixing lines. Additional in-

vestigations, however, are necessary to validate this scaling criteria for highly filled silica compounds.

For carbon black compounds, the influence of different amounts and addition times of carbon black and free oil during compounding in internal mixers was investigated with respect to filler dispersion and related physical properties. It could be shown that in highly filled compounds, the carbon black should not be divided into several parts. If this is not possible due to technical reasons, the separation must be made in such a way that the whole quantity of carbon black is to be added as soon as possible.

Free oil should not be added simultaneously with carbon black, otherwise disadvantages in carbon black dispersion will result. This was clearly indicated by the modified carbon black dispersion and the physical compound properties. However, since the incorporation of free oil is difficult due to the reduced wall adhesion in the internal mixer, a small amount of carbon black may be added simultaneously without deteriorating significantly the compound properties.

For a NR-compound and a warm feed tuber line, it has been investigated if a relationship exists between variations of viscoelastic compound properties and dimensional accuracy of the extruded treads. Another aim of these trials was to compare the capillary rheometer measurements (Visco-Elastometer) with the results obtained by the Fourier transformed Mooney-relaxation data and to estimate how changes in mixing cycles may affect extrudability. It could be shown that the variations in the extrudate dimensions are related to the compound variations. Mixing cycles should thus be optimized to obtain smallest possible viscoelastic variations, resulting not only in a reduction of heat build up during extrusion caused by too high viscosities, but also in an improvement of dimensional extrudate accuracy.

For typical carbon black filled tire compounds, two of the four material parameters obtained by the Mooney-relaxation methods correlate. A correlation exists between the Mooney-viscosity and zero-viscosity as well as between the MEL-elasticity index and the flow exponent. Thus the MEL-value only represents an additional information. The results of the trials showed, however, that the die swell measurement with the capillary rheometer is more sensitive to detect changes in the elastic property. This method must thus be preferred for this purpose.

---

In addition to a viscosity measurement, the influence of mixing cycle variations on extrudability can be estimated best by a die swell measurement with the Visco-Elastometer.

Mixing cycle optimization is normally started from several alternatives, very soon resulting in huge data amounts. In order to reliably and unequivocally find the best mixing cycle between several alternatives, a valuation scheme has been developed.

## 7. Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen

### Abkürzungen

BET	Methode zur Bestimmung der Oberfläche von Füllstoffen nach Brunauer, Emmet und Teller
CTAB	Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid, Methode zur Bestimmung der Oberfläche von Füllstoffen
DBP	Dibutylphthalat, Methode zur Bestimmung der Anziehungskräfte zwischen Füllstoffteilchen
FM	Fertigmischstufe, in der die Vulkanisationschemikalien zugegeben werden
ME	Mooney-Einheit bei der Viskositätsmessung
MEL	Elastizitätsindex
MFTF	Monsanto Fatigue to Failure, Lebensdauerstest
ML(x+y)	Mooney-Viskosität, gemessen mit dem großen Rotor nach x Minuten Vorwärmung und y Minuten Gesamtzeit
Mx	Mischstufe Nr. x, in der Chemikalien zugegeben werden
NK	Naturkautschuk
RFM	Homogenisierstufe der Fertigmischung
RMx	Reifenmischung Nr. x
Rx	Homogenisierstufe Nr. x
S100	Spannung bei 100% Dehnung
S300	Spannung bei 300% Dehnung
SBR	Styren Butadien Rubber
SEM	Sekundär-Elektronen-Mikroskopie
TESPT	Bis(triethoxysilylpropyl-3)-tetrasulfid, Silanaktivator
UCB	Undispersed Carbon Black, unverteilte Rußmenge
USW	Undispersed Silica White, unverteilte Kieselsäuremenge
VK x	Verfahrensvariante Nr. x bei Kieselsäuremischungen
VR x	Verfahrensvariante Nr. x bei Rußmischungen

## Formelzeichen

A	Querschnitt des Mischungsstranges nach Extrusion am Kapillarrheometer
$A_0$	Querschnitt der Düse des Kapillarrheometers
$\alpha$	Zeitkonstante
$C_1$	Konstante in der Mooney-Rivlin-Gleichung
$C_2$	Konstante in der Mooney-Rivlin-Gleichung
$\chi$	Korrekturfaktor zur Berechnung der korrigierten Dehnung $\Lambda$
$D_{rel}$	relative Dämpfung
$\Delta l$	Längenänderung
$\Delta s'$	Differenz zwischen $s'_{\infty}$ und $s'_{min}$
$\delta$	Phasenwinkel
E	Ergebnismatrix des Vergleichsverfahrens
$E^*$	komplexer Materialparameter
$E'$	Realteil des komplexen Materialparameters $E^*$
$E''$	Imaginärteil des komplexen Materialparameters $E^*$
$E_{diss}$	dissipierte Energie
$\varepsilon$	Längenänderung bezogen auf die Ausgangslänge
F	Fläche der unverteilter Kiesel säurepartikel im Mikrotomschnitt
$f_0$	Konstante im Arrheniusgesetz
$\phi_f$	Volumenbruch des Füllstoffes in einer Mischung
G	Gewichtsprozente der eingesetzten Kiesel säuremenge
$G^*$	komplexer Schubmodul
$G_K$	Gewichtsmatrix für Bewertungskriterien
$G_S$	Gewichtsmatrix für Standardabweichungen
$I^*$	komplexer Eindringmodul bei der Hysterometermessung
K	Matrix mit Bewertungskriterien
$K_1$	Einsviskosität
$k^{(n)}$	Umsatzgeschwindigkeitskonstante der Ordnung n während der Vernetzungsreaktion
$k_{ij}$	einzelnes Kriterium aus K
$\kappa_j$	Spalte aus K
l	Länge
$l_0$	Ausgangslänge
$\Lambda$	Korrigierte Dehnung
$\lambda$	Dehnung
$M(t)$	Drehmoment bei der Mooney-Relaxation

---

$M_c$	mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten
$m$	Fließexponent
$\mu_j$	Mittelwert einer statistischen Grundgesamtheit
$n$	Reaktionsordnung der Vernetzung
$n_i$	Stichprobenumfang
$v$	Vernetzungsdichte
$\eta$	Viskosität
$\eta_0$	Nullviskosität
$\eta_U$	Viskosität des ungefüllten Elastomers
$\omega$	Kreisfrequenz
$p$	Laufindex in den Matrizen $K$ und $S$
$Q$	Quellung der Mischung nach Extrusion am Kapillarrheometer
$q$	Laufindex in der Matrix $K$
$q'$	Laufindex in der Matrix $S$
$R$	allgemeine Gaskonstante
$R_k$	Kontaktwiderstand
$R_p$	Probenwiderstand
$r$	Korrelationskoeffizient
$\rho_k$	Dichte von Kautschuk
$\rho_{\text{Misch}}$	Dichte einer Mischung
$\rho_{\text{Kie}}$	Dichte von Kieselsäure
$S$	Matrix mit Standardabweichungen
$S^*$	komplexes Drehmoment am MDR 2000-Vulkameter
$s'(t)$	Realteil des Vulkameter-Drehmomentes $S^*$
$s'_\infty$	Endwert der Vernetzungsisotherme
$s'_{\text{min}}$	Minimumwert der Vernetzungsisotherme
$s_i$	Standardabweichung
$s_{ij}$	Standardabweichung aus $S$
$\sigma$	Spannung
$\sigma_1, \sigma_2$	Standardabweichung einer statistischen Grundgesamtheit
$\sigma_0$	Leitfähigkeitswert nach Verschwinden der zusammenhängenden Rußschichten
$\sigma_\infty$	Leitfähigkeitswert für sehr lange Mischzeit
$\sigma_a$	abnehmender Anteil der Leitfähigkeit während des Mischens
$\sigma_z$	zunehmender Anteil der Leitfähigkeit während des Mischens
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$t_i$	Inkubationszeit

---

$t_0, t_0'$	Zwischenwert bei Signifikanztest für Mittelwerte und Varianzen
$\tan\delta$	Verlustfaktor
$\vartheta$	absolute Temperatur
$v$	Variationskoeffizient
$W$	Aktivierungsenergie
$W_K$	Vergleichsmatrix für die Bewertungskriterien
$W_S$	Vergleichsmatrix für die Standardabweichungen der Bewertungskriterien
$Wg_K$	gewichtete Vergleichsmatrix für die Bewertungskriterien
$Wg_S$	gewichtete Vergleichsmatrix für die Standardabweichungen der Bewertungskriterien
$w_{ij}$	Ergebnis eines Vergleiches in $W_K$ bzw. $W_S$
$x$	Mittelwert aus der Stichprobe $x_1, \dots, x_n$
$x(t)$	Umsatzvariable während der Vernetzungsreaktion
$y$	Mittelwert aus der Stichprobe $y_1, \dots, y_n$
$z$	Temperatur-Zeitbelastung
$\zeta$	Zeitkonstante

---

**8. Literaturverzeichnis**

- /Bec/** Beckmann, O. Evaluation of extractable silane in unvulcanized compounds  
Leitner, F. Interner Bericht Nr. MD-W 01/94 vom 14.07.1994 der Fa. Continental AG
- /Bom/** Bomal, Y. Influence of mixing procedures on the properties of a silica reinforced agricultural tire tread  
Presented at the 141st. meeting of the rubber div., American Chem. Society  
Louisville, Kentucky, USA. May 19-22, 1992
- /Boo63/** Boonstra, B. Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates  
Medalia, A. Rubber Chem. Technol. 36 (1963) 115
- /Boo77/** Boonstra, B. Resistivity of unvulcanized Compounds of Rubber and Carbon Black  
Rubber Chem. Technol., 50 (1977) 194
- /Bra/** Braun, M. Untersuchungen der Einflüsse von Mischverfahrensparametern auf das Eigenschaftsniveau von kiesel säurehaltigen Reifenmischungen  
Nicht veröffentlichte Diplomarbeit an der FH Aachen 1993  
Betreuer: R. Herbiet
- /Bre/** Breemhaar, W Comparative Evaluation of Various Processability  
Koopmann, R. Test Methods on four Classes of Raw Rubber  
Markert, J Kautschuk Gummi Kunststoffe 46. Jahrgang,  
Noordermeer, J. Nr. 12/93
- /Bur/** Burhin H. G. MV2000 Mooney Viscometer: Mooney Relaxation  
Spreutels W. Measurements on Raw Polymers and Compounded Rubber Stocks  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 43, Nr. 5 (1990) 431

- 
- /Cem/ Cembrola, R. The Relationship of Carbon Black Dispersion to Electrical Resistivity and Vulcanizate Physical Properties  
Polym. Eng. Sci. 22 (1982) 601
- /Coc/ Cochet, Ph. et al. Dispersibility Measurements of precipitated silicas' influence of dispersion on mechanical properties  
Presented at the 144th meeting of the rubber div., American Chem. Society  
Orlando, Florida, USA. October 26-29, 1993
- /Cor/ Coran , A. Donnet, J.-B. The dispersion of carbon black in rubber. Part I-III. Rapid method for assessing quality of dispersion  
Rubber Chem. and Tech., Vol 65 (1992) 973
- /Dan/ Dannenberg, E. Carbon Black Dispersion and Reinforcement  
Industrial and Engineering Chemistry 44 (1952) 813
- /Deg/ Degussa Technische Information der Degussa AG  
Frankfurt am Main  
Januar 1994/No. 6011.0
- /Dic/ Dick, J. Pawlowski, H. Applications of the rubber process analyzer in predicting processability and cured dynamic properties of rubber compounds  
Presented at the 143rd meeting of the rubber div., American Chem. Society. Paper No. 2  
Denver, Colorado, USA. May 18-21, 1993
- /DiM/ DiMauro, P. de Rudder, J. Etienne, J. Neue Technologien für die Rheometer- und Mooney-Prüfung  
GAK 3/1990 - Jahrgang 43
- /DIN/ DIN-VDE DIN-VDE-Taschenbuch 47  
Kautschuk und Elastomere 1  
Physikalische Prüfverfahren, 5. Auflage 1988

- 
- /Ein/ Einstein, A. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen  
Ann. Phys. 19 (1906) 289, sowie  
Ann. Phys. 34 (1911) 591 (gl. Titel, Berichtigung zu  
Ann. Phys. 19)
- /Eis/ Eisele, U. Eine neue Methode zur Bestimmung der Netz-  
Müller, H.-K. stellendichte von gefüllten Vulkanisaten  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 43. Jahrgang  
Nr. 1/90
- /Elo/ ELOPTRICON Saab-Scania Combitech Group  
Produktinformation zum Dispergrader
- /Fri/ Friedl-Haarde S. Die Homogenität der elektrischen Leitfähigkeit  
von Ruß-Polymer-Mischungen  
Dissertation an der Universität Hannover 1991
- /Fun77/ Funt, J. Mixing of Rubbers  
Rubber and Plastics Research Association  
of Great Britain 1977
- /Fun89/ Funt, J. Processing and Compound Properties with Carbon  
Shieh, C.-H. Blacks in High Performance Tire Formulations  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 42, Nr. 12 (1989)
- /Geh/ Gehman, S. Dynamic Properties of Elastomers  
Rubber Chem. Technol. 30, (1957) 1202
- /Gei/ Geiger, K. Rheologische Charakterisierung von EPDM-  
Kautschukmischungen mittels Kapillarrheometer-  
Systemen  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 42. Jahrgang  
Nr. 4/89
- /Gnöd/ Gnörich, W. Measurement of complex modulus-a correlation  
study  
DC/X-M 1947, 15.02.1982  
Interner Bericht der Fa. Uniroyal

- 
- /Gör/ Gör, U. Silanisierte Kieselsäuren - Eine neue Produktklasse für zeitgemäße Mischungsentwicklung  
Panenka, R. Kautschuk+Gummi Kunststoffe 46, Nr. 7 (1993) 538
- /Göt89/ Göttfert, A. Entwicklungstendenzen moderner rheologischer  
Moos, K.-H. Prüftechniken in der Elastomerverarbeitung  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 42, Nr. 6 (1989) 522
- /Göt90/ Göttfert, A. Produktinformation der Fa. Göttfert zum  
Visko-Elastometer 1990
- /Gra/ Grajewski, F. Untersuchungen zum thermodynamischen und  
rheologischen Verhalten von diskontinuierlichen  
Innenmischern zur Kautschukaufbereitung  
Dissertation an der RWTH Aachen 1988
- /Gut/ Guth, E. Theory of Filler Reinforcement  
J. Appl. Phys. 16 (1945) 20 sowie  
Guth, E. On the thermodynamical Theory of the Viscosity  
Gold, O. of Suspensions  
Phys. Rev. 53 (1938) 322
- /Häd/ Häder, W. RELMA: On-line-Qualitätskontrolle im Gummi-  
Lorenzen, C.-J. mischsaal durch Laseranalyse  
Technische Mitteilung Krupp 2/1992
- /Her/ Herbiet, R. Patentanmeldung beim Deutschen Patentamt  
Braun, M. am 21.02.1994 unter Nr. P 44 05 540.4
- /Hes/ Hess, W. Quantitative Carbon Black  
Chirico, V. Dispersion Analysis  
Vegvari, P. Elastomerics, January 1980
- /Hew/ Hewitt, N. L. The Uses of Silica in Tires  
International Rubber Conference, Oct. 10-14, 1988  
Sydney (Australia)

- 
- /Hey/ Heydt, A. Untersuchungen der Einflüsse von Verfahrensparametern auf die Rußdispersion in Reifenmischungen  
Diplomarbeit an der FH Niederrhein Krefeld 1992  
Betreuer: R. Herbiet
- /Hol/ Holtkamp, D. Microanalysis of Flaws in Rubber Compounds  
Holm, R. Kautschuk+Gummi Kunststoffe 44. Jahrgang  
Nr. 11/91
- /Hou/ Houtrouw, M. Untersuchungen zum viskoelastischen Materialverhalten von Reifenmischungen  
Diplomarbeit an der FH Aachen 1992  
Betreuer: R. Herbiet
- /Jep/ Jepsen, C. Untersuchungen zum Wandgleitverhalten an einem  
Räbiger, N. Hochdruck-Kapillar-Viskosimeter  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 41. Jahrgang  
Nr. 4/88
- /Joh/ Johnson, P. S. General Overview of Processability Testing  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 33. Jahrgang  
Nr. 9/1980
- /Kel/ Keiler, M. Differentielle Auswertung von Vernetzungs-  
Saatkamp, T. isothermen  
Vennemann, N. Kautschuk+Gummi Kunststoffe 47. Jahrgang  
Nr. 2/94
- /Kes/ Kessel, St. Silica-Technologie-Präsentation im Hause  
Mercedes-Benz am 20.08.1993 der Fa.  
Continental
- /Kle/ Kleemann, W. Mischungen für die Elastverarbeitung  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie  
Leipzig 1982

- 
- /Koo/ Koopmann, R. Eine schnelle rheologische Mischungskontrolle  
Schnetger, J. Kautschuk+Gummi Kunststoffe 39. Jahrgang  
Nr. 2/86
- /Kre/ Kreyszig, E. Statistische Methoden und ihre Anwendungen  
Vandenhoeck & Ruprecht, 7. Auflage  
Göttingen 1991
- /Kuh/ Kuhlmann, H. Bestimmung der Haupteinflussfaktoren für  
Eigenschaftsschwankungen bei hochgefüllten  
Kautschukmischungen  
Diplomarbeit an der FH Aachen 1994  
Betreuer: R. Herbiet
- /Lim/ Limper, A. Private Mitteilung
- /Mai/ Maisel, J. Improving tire function with silica, coupling agents  
Seeley, W. Rubber and Plastics News, August 11, 1986
- /May/ May, W. Level and variation of tensile strength in relation to  
dispersion of compounding ingredients  
Transactions 40 (1964) 4
- /Med78/ Medalia, A. Effect of carbon black on dynamic properties of  
rubber vulcanizates  
Rubber Chem. Techn. 51 (1978) 437
- /Med86/ Medalia, A. Electrical Conduction in Carbon Black Composites  
Rubber Chem. Technol. 59 (1986) 432
- /Mer/ Mersch, F. Prüfverfahren zur Charakterisierung von  
Zimmer, R. Gummichemikalien  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 43. Jahrgang  
Nr. 4/90
- /Nak/ Nakajima, N. Mixing and Extrusion of High Silica and all Silica-  
Shieh, W. natural Rubber compounds  
Wang, Z. Intern. Polymer Processing VI (1991) 4

- 
- /Pay/* Payne, A. Effect of Dispersion on the Dynamic Properties of Filler-Loaded Rubbers  
Journal of App. Polym. Sci., Vol. 9 (1965) 2273
- /Plü/* Pliskin, I. Observations of die swell behavior of filled elastomers measured automatically with a new "Die Swell Tester"  
Rubber Chem. Techn. 46 (1973)
- /Pro/* Probst, G. Carbon black dispersion and mixing cycle  
Macplas, November 1991, page 91
- /Ric/* Richmond, B. Carbon black dispersion measurement  
Presented at the 143rd meeting of the rubber div., American Chem. Society. Paper No. 68  
Denver, Colorado, USA. May 18-21, 1993
- /Roh/* Rohde, E. Die Rohstoffpalette in der Gummi-Industrie und ihre technologischen Konsequenzen für den Mischbetrieb  
Michel, W. Beitrag in: Der Mischbetrieb in der Gummi-Industrie  
VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, Düsseldorf 1983
- /Saa/* Saatkamp, T. Einfluß der Molekulargewichtsverteilung auf die Meßgrößen der Mooney-Relaxationsprüfung  
Interner Bericht der Fa. Conti-Tech, 1993
- /Sch83/* Schmid, H.-M. Qualitäts- und Produktivitätsverbesserungen im Innenmischer  
Beitrag in: Der Mischbetrieb in der Gummi-Industrie  
VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, Düsseldorf 1983
- /Sch89/* Schmid, H.-M. Produktivitätssteigerungen und Wirtschaftlichkeits-erhöhung von Mischerlinien  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 42. Jahrgang  
Nr. 1/89

- 
- /Sch/ Schneehage Erprobung eines elektrischen Widerstandsmeßverfahrens zur Beurteilung der Homogenität von rußgefüllten Kautschukmischungen  
Interner Bericht der Fa. Continental  
AN 83/5.1/71, Nr. 430
- /Schu/ Schuster, R. H. Verstärkung von Elastomeren durch Ruß, Teil I  
Grünes Buch Nr. 40, März 1989  
Herausgegeben vom Wirtschaftsverband der Deutschen Kautschukindustrie E.V.
- /Shi/ Shih, T. Filler dispersions in elastomers studies with  
Goldfinger, G. imaging techniques  
Rubber World, January 1989, page 31
- /Shin/ Shin, K. Rheological Behavior and Extrudate Shrinkage of  
White, J. Rubber-Carbon Black Compounds  
Brzoskowski, R. Kautschuk+Gummi Kunststoffe 43. Jahrgang  
Nakajima, N. Nr. 3/90
- /Sma/ Smallwood, H.M. Limiting Law of the Reinforcement of Rubber  
J. Appl. Phys. 15 (1944) 758
- /Smi/ Smith, B.R. Measurement of molecular weight distribution of  
SBR and prediction of rubber processability  
Rubber Chem. Techn. 49 (1971) 278
- /Sun/ Sunder, J. Regelung und Optimierung des Mischprozesses  
von Elastomercompounds im Innenmischer  
Dissertation an der RWTH Aachen 1992, Band 6
- /Tri/ Trim, R. The TMS rheometer  
Rubber World, November 1989

- 
- /Ven/* Vennemann, N. Mooney-Relaxationsprüfung mit FFT-Analyse -  
Lüpfert, S. Eine neue Methode zur schnellen rheologischen  
Charakterisierung von Kautschuken und  
Mischungen  
Kautschuk+Gummi Kunststoffe 44 (1991) 270
- /Vla/* Vlachopoulos, J. Extrudate Swell in Polymers  
Rev. of Deformation Behavior of Materials  
Vol. III, No. 4 (1981) 219
- /Wes/* Wesche, H. Untersuchungen des Fließverhaltens von  
Kautschukmischungen mit einem Kapillar-Visko-  
simeter  
Kautschuk+Gummi kunststoffe 31. Jahrgang  
Nr. 7/1978
- /Whi/* White, L. Processability testers: old and new  
European Rubber Journal, April 1992 page 25
- /Wil/* Wilder, C.R. Spritzquellung verschiedener Polymerer  
mit unterschiedlichen Rußtypen  
GAK 4/1989 - Jahrgang 42
- /Wol82/* Wolff, S. Optimization of silane-silica OTR Compounds. Part  
1: Variations of mixing temperature and time during  
the modification of silica with TESPT  
Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 967
- /Wol87/* Wolff, S. Silanes in Tire Compounding After Ten Years-  
A Review  
Tire Science and Technology, TSTCA, Vol. 15  
No. 4, October-December 1987, pp. 276-294
- /Wol89/* Wolff, S. Kautschukchemikalien und Füllstoffe in  
der modernen Kautschuktechnologie  
Weiterbildungsstudium Kautschuktechnologie  
Universität Hannover Wintersemester 1989/1990

- 
- /Wol93/ Wolff, S.      Silica-based tread compounds: Background and performance  
Paper presented at the TYRETECH '93 Conference  
Basel/Switzerland, October 28-29, 1993
- /Wol94/ Wolff, S.      Silica-based tread compounds  
European Rubber Journal  
Vol. 176 (1994) 1
- /Yin/      Yingbing, L.      Study on Dispersion Morphology of Silica in Rubber  
Presented at the 144th meeting of the rubber div.,  
American Chem. Society  
Orlando, Florida, USA. October 26-29, 1993

## 9. Anhang

### 9.1 Beschreibung der verwendeten Meßverfahren

#### 9.1.1 Genormte Prüfmethode

In diesem Abschnitt werden nur die Referenzen für die genormten Prüfmethode angegeben. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich in /DIN/.

Abrieb	DIN 53 516
Dichte	DIN 53 479, Verfahren A
Flexometer	DIN 53 533/2
Härte Shore A	DIN 53 505
Mooney-Viskosität	DIN 53 523
R1-Ringzugprüfung	DIN 53 504
Rückprallelastizität	DIN 53 512
Vulkametrie	DIN 53 529

#### 9.1.2 Nicht genormte Prüfmethode

##### 9.1.2.1 Elektrische Leitfähigkeitsmessung

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Handmeßgerät der Fa. Tangent, dem sogenannten "Electroscanner", befinden sich an der Unterseite zwei leitfähige flexible  $60 \times 90 \text{ mm}^2$  große Elektroden. Das Gerät wird einfach auf die zu untersuchende Probe gestellt und angedrückt. Die Leitfähigkeit wird dabei sofort angezeigt, wobei der Endausschlag durch das Andrücken bereits nach wenigen Sekunden erreicht ist. Bild 9.1 zeigt das Meßprinzip und das Ersatzschaltbild. Da das Gerät mit Wechselspannung arbeitet (5-50 kHz), erfolgt die Kopplung an die Probe auch kapazitiv über die Kondensatoren C, so daß Kontaktwiderstände erheblich reduziert werden. Nach /Med86/ ist bei den verwendeten Meßfrequenzen kein signifikanter Einfluß auf das Meßergebnis zu erwarten. Da der Kontaktwiderstand  $R_k$  bei diesem Meßprinzip unabhängig vom Widerstand  $R_p$  der Probe ist und höchstens vom Mischungstyp abhängt, ergeben sich im ungünstigsten Fall Widerstandswerte, die alle um den gleichen Betrag zu groß sind; die Vergleichbarkeit der Werte untereinander (zumindest

beim gleichen Mischungstyp) bleibt somit gewährleistet. Der abgelesene Wert ist noch mit einem Faktor zu multiplizieren, der dem Abstand und der Breite der Elektroden Rechnung trägt. Ferner ist der Wert entsprechend der Proben-*dicke* zu korrigieren, um eine für das Material spezifische Leitfähigkeitsangabe in  $1/\Omega\text{cm}$  zu erhalten. Der Meßbereich reicht von 0.01 bis 3000  $\mu\text{S}$  (100  $\text{M}\Omega$  - 333  $\Omega$ ).

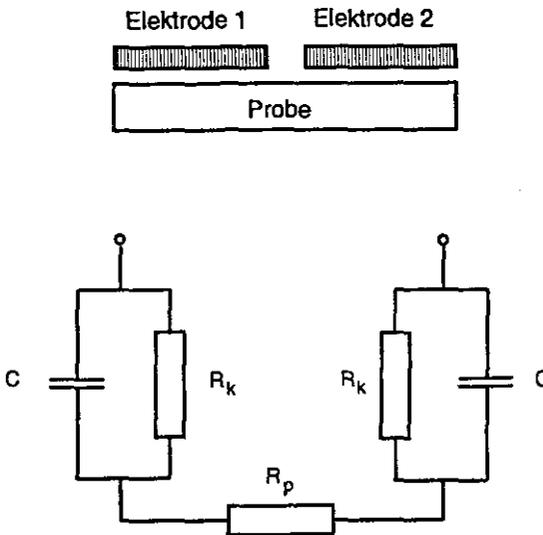


Bild 9.1: Meßprinzip und Ersatzschaltbild des Electroscanners

Fig. 9.1: Measuring principle and equivalent circuit of the Electroscanner

### 9.1.2.2 Die Fouriertransformierte Mooney-Relaxation

Die einfache Mooney-Relaxationsmessung wird nach der normalen Mooney-Prüfung durchgeführt. Dabei wird nach Anhalten des Rotors der exponentiell abklingende Verlauf des Drehmomentes  $M(t)$  als Funktion der Zeit  $t$  weitergemessen. Ein absolut elastisches Material wird dabei keine Relaxation zeigen, während beim absolut viskosen Material das Drehmoment schlagartig auf Null zurück geht. Bei dem elastischen Material bleibt die Deformationsenergie

gespeichert, während sie beim viskosen vollständig in Wärme umgewandelt wird. Reale Kautschukmischungen liegen zwischen diesen beiden Extremfällen. Trägt man das "relaxierende" Drehmoment doppellogarithmisch gegen die Zeit auf, ergibt sich in erster Näherung eine Gerade. Nach dem oben Gesagten wird klar, daß deren Steigung ein Maß für die elastischen bzw. viskosen Eigenschaften einer Mischung ist /Bur/.

Eine wesentliche Verbesserung der Methode wurde von /Ver/ erzielt, indem er durch eine Fouriertransformation des zeitabhängigen, relaxierenden Drehmomentes  $M(t)$  einen komplexen Parameter  $E^*(\omega)$  berechnet nach

$$E^*(\omega) = E' + i E'' = \omega \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} M(t) \cdot \exp(-i\omega t) dt. \quad (9.1)$$

Das Auswerteverfahren basiert somit im wesentlichen auf der Fouriertransformation der gemessenen Relaxationskurve. Der Verlustfaktor  $\tan\delta$  berechnet sich nach

$$\tan\delta = E''/E'. \quad (9.2)$$

Um die Dämpfungseigenschaften eines Materials zu beschreiben, wird an Stelle des Verlustfaktors auch die sog. relative Dämpfung  $D_{rel}$  verwendet:

$$D_{rel} = 2 \cdot \pi \cdot \sin\delta / (4 + \pi \cdot \sin\delta) \cdot 100 \%. \quad (9.3)$$

Diese Größe gibt an, welcher prozentuale Anteil der bei einem periodischen Verformungszyklus geleisteten Arbeit in Wärme umgesetzt wird. Mit Hilfe der relativen Dämpfung läßt sich ein direktes Maß MEL (im folgenden Elastizitätsindex genannt) für die Elastizität angeben:

$$MEL = 100\% \cdot D_{rel} \quad (9.4)$$

Die Nullviskosität  $\eta_0$  folgt aus:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} E''/\omega \quad (9.5)$$

Der Fließexponent  $m$  wird berechnet mit Hilfe des Potenzansatzes von Ostwald und de Waele:

$$E''/\omega = K_1 \cdot \omega^{m-1}, \quad (9.6)$$

wobei  $K_1$  die Einsviskosität darstellt. Das Meßverfahren liefert somit 4 verschiedene Materialparameter: die Mooney-Viskosität, die Nullviskosität, den Elastizitätsindex sowie den Fließexponent.

Weitere Einzelheiten zu der Methode sind in /Ven/ beschrieben.

### 9.1.2.3 Das Hysterometer

Das Hysterometer ist ein Gerät, das eine schnelle Messung viskoelastischer Kenngrößen an Vulkanisaten ermöglicht. Dabei wird mittels eines nadelförmigen Übertragers, der mit 100 Hz sinusförmig schwingt, ein kleiner Ausschnitt einer Probe bei definierter Temperatur deformiert. Im Leerlauf beträgt die Amplitude der Schwingung 0,05 mm. Bild 9.2 zeigt eine Prinzipskizze.

Die dabei aufgewendete Kraft zur Verformung der Probe sowie der dazu phasenverschobene Weg einschließlich des Phasenwinkels werden gemessen. Daraus läßt sich ein komplexer dynamischer Modul  $I^*$  sowie der Verlustfaktor  $\tan\delta$  berechnen. Beim Eindringen der Nadel in den Probekörper erfährt

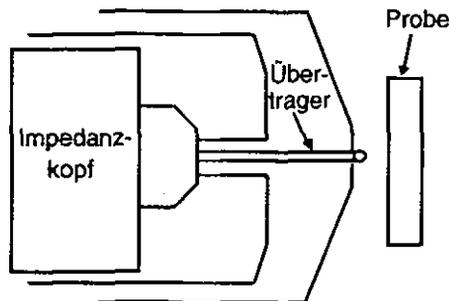


Bild 9.2: Meßprinzip des Hysterometers

Fig. 9.2: Measuring principle of the hysteresometer

dieser sowohl eine Scherung als auch eine Stauchung.  $I^*$  ist daher nicht mit dem Elastizitäts- oder Schubmodul gleichzusetzen. Allerdings lassen sich viskoelastische Eigenschaften verschiedener Prüfkörper untereinander mit dieser Methode vergleichen, die sich durch ihre Schnelligkeit auszeichnet. In /Gnö/ wurde zudem gezeigt, daß bei Raumtemperatur der Verlustfaktor aus Hysterometermessungen sehr gut mit dem Verlustfaktor aus Schubmodulmessungen und  $I^*$  sehr gut mit dem Schubmodul  $G^*$  korreliert.

#### 9.1.2.4 Das Visko-Elastometer

Bei dem verwendeten Meßgerät handelt es sich um das von der Fa. Göttfert unter dem Namen Visko-Elastometer vertriebene Kapillarrheometer /Göt89/. Im Gegensatz zu anderen Kapillarrheometern hat dieses Gerät den Vorteil, daß über ein Lichtschrankensystem direkt das Quellverhalten der Mischung bestimmt werden kann. Bild 9.3 zeigt den schematischen Aufbau.

Die wesentlichen Merkmale sind (vgl. Bild 9.3):

- Eine bis auf ca. 400 °C heizbare zylindrische Kammer (1), in der die zu untersuchende Mischung für eine frei wählbare Zeit vorgewärmt wird.

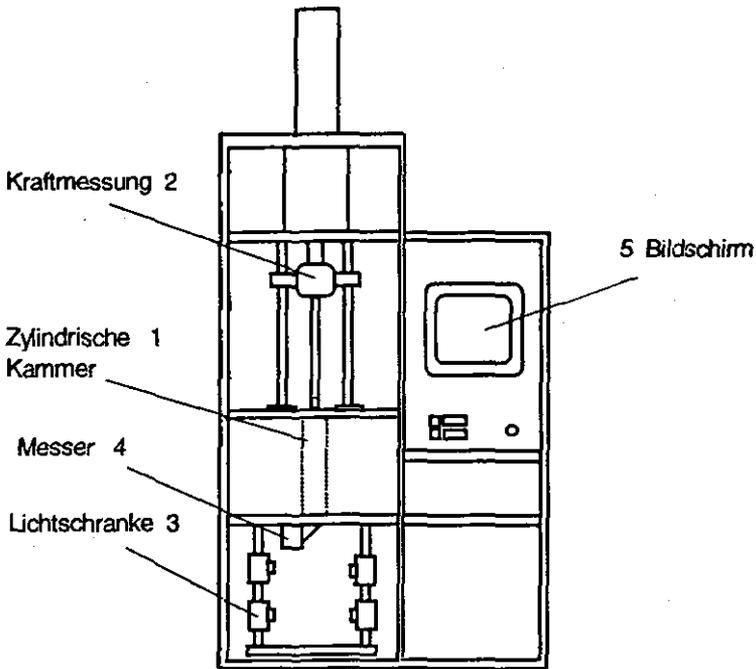


Bild 9.3: Schematischer Aufbau des Visco-Elastometers /Göt90/  
 Fig. 9.3: Schematic design of the Visco-Elastometer /Göt90/

- Ein Prüfkolben, der die Mischung mit konstanter Geschwindigkeit durch eine Kapillare mit einem Durchmesser von 2.6 mm drückt. Drei feste (scheinbare) Schergeschwindigkeiten von 40 1/s, 330 1/s und 900 1/s, die den typischen Scherbeanspruchungen bei der Herstellung bzw. Weiterverarbeitung von Kautschukmischungen entsprechen, stehen zur Verfügung. Die Viskositätsmessung geschieht dabei nicht wie bei den meisten anderen Kapillarrheometern über eine Druckmessung vor der Düse, sondern über eine Kraftmessung (2) am Prüfkolben (Kraftmeßbereich: bis 5 kN). Die Kraftmessung beginnt dabei immer an der gleichen Stempelposition im Prüfzylinder und wird über einen Weg von 10 mm gemittelt.

- Zwei in 150 mm Abstand befindliche Lichtschranken (3), die den Durchgang des Extrudates zeitlich erfassen und somit eine Berechnung der Strangaufweitung bzw. des Quellverhaltens ermöglichen. Die Quellung  $Q$  ist dabei definiert über

$$Q = A/A_0, \quad (9.7)$$

wobei  $A$  die aus der Zeitmessung berechnete Querschnittsfläche und  $A_0$  die Querschnittsfläche der Düse ist. Nach dem Durchgang durch die zweite Lichtschranke wird der Extrudatstrang automatisch mit einem Messer (4) abgetrennt, so daß die nächste Messung erfolgen kann. Abhängig vom Quellverhalten der Mischung und von der gewählten Stempelgeschwindigkeit müssen ca. 4-8 Quellungsmessungen durchgeführt werden, deren Ergebnisse anschließend gemittelt werden.

Um das Gerät für eine schnelle Produktionskontrolle im Reifenbereich zu optimieren, wurden in Zusammenarbeit mit der Fa. Göttfert folgende Verbesserungen vorgenommen:

- Der Kraftverlauf kann jetzt während der Messung am Bildschirm (5) mitverfolgt werden. Liegen die Kraftschwankungen außerhalb eines frei vorgebbaren (mischungsabhängigen) Grenzwertes, erfolgt zusätzlich auf dem Prüfprotokoll eine Warnung, und die Messung wird ggf. wiederholt. Diese Maßnahme war erforderlich, da insbesondere Lufteinschlüsse oft zu großen Kraftschwankungen führen können, die vorher nicht bemerkt wurden.
- Die Schwankungen der Kraftmessung (und somit der Viskositätsmessung) werden mitberechnet und zusätzlich mit dem Mittelwert ausgedruckt.
- Vor jeder Messung führt das Gerät selbständig einen Nullabgleich der Kraftmeßdose vor, was bei Routinemessungen eine Vergleichbarkeit der Meßwerte garantiert.
- Beim Stopfen des Zylinders muß ein frei vorgebbarer Mindeststopfdruck erreicht werden, damit die Messung gestartet werden kann. Dies erfolgt, um Lufteinschlüsse weitestgehend auszuschließen.
- Es wird elektronisch überprüft, ob eine Mindestfüllhöhe des Zylinders erreicht ist. Damit wird garantiert, daß die Kraftmessung immer über einen Kolbenhub von 10 mm erfolgt.

Mit diesen Verbesserungen wurde das Gerät einsatzfähig für eine zuverlässige Chargenkontrolle in der laufenden Produktion. Etwa 7 g Mischung sind für eine Messung notwendig; die Probenvorbereitung einschließlich des Stopfvorganges dauert ca. 2 Minuten. Die anschließende Messung benötigt, abhängig von der gewählten Aufheizzeit und Kolbenvorschubgeschwindigkeit, zwischen ca. 6 und 15 Minuten. Damit liegt die Meßzeit (abgesehen von der niedrigsten Vorschubgeschwindigkeit) im Bereich der normalen Mooney-Messung.

#### 9.1.2.5 Monsanto Fatigue to Failure (MFTF)

Mit diesem von der Fa. Monsanto entwickelten Prüfverfahren werden 12 Probekörper der betreffenden Mischung, wie sie Bild 9.4 zeigt, bis zum Bruch zyklisch belastet. Die Proben werden dabei an Balken befestigt, die auf Nocken reiten, welche ihrerseits an einen Motorantrieb mit 100 U/min angeschlossen sind. Während eines Viertels eines jeden Zyklusses werden die Proben einer zunehmenden Verformung mit gleichmäßiger Beschleunigung ausgesetzt, die im Laufe des zweiten Viertels wieder aufgehoben wird. Danach bleibt die Probe während der zweiten Hälfte des Zyklusses im Ruhezustand. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit Dehnungen von 136% der Länge  $l_0$  (s. Bild 9.4) gearbeitet. Für jede Probe registrieren Mikroschalter die Anzahl der

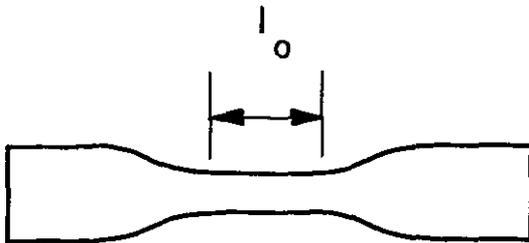


Bild 9.4: Probekörper für den MFTF-Test

Fig. 9.4: Sample for the MFTF-test

Zyklen bis zum Bruch. Die mittlere Lebensdauer wird in Kilozyklen angegeben; die Auswertung erfolgt dabei mittels Weibull-Statistik.

#### 9.1.2.6 British Portable Skid Resistance Tester (BPST)

Bei der Prüfung mit dem British Portable Skid Resistance Tester (BPST) der Fa. Stanley (London) handelt es sich um ein Verfahren zur Bestimmung des Reibwiderstandes von Vulkanisaten gegen nassen Asphalt oder andere Reibunterlagen. Dabei wird eine Probe an einem Pendelarm befestigt und aus waagerechter Stellung mit konstanter Anpreßkraft (ca. 22,3 N) eine genau definierte Strecke (125 mm) über eine Reibunterlage geführt. In dieser Arbeit bestand die Reibunterlage immer aus nassem Asphalt. Durch die Reibung gegen die Unterlage erreicht das Pendel nicht die Ausgangshöhe. Die Höhendifferenz wird als Winkel gemessen und in entsprechende Skid-Skalenteile umgerechnet, so daß ein höherer BPST-Wert einer größeren Reibkraft entspricht. Eine Höhendifferenz des Pendelschwerpunktes von 2,2 mm entspricht dabei einem Skid-Skalenteil.

#### 9.2 Referenz-Mischverfahren im Labor für Rußmischungen

Das folgende Referenz-Mischverfahren im Labor für Rußmischungen besteht aus 4 Mischstufen. In der ersten Stufe M1 wird zunächst der Kautschuk mastiziert (Zugabe zwischen 0" und 20", Mischen mit geschlossener Kammer bis 30"), dann werden alle Chemikalien bis auf die Vulkanisationschemikalien gleichzeitig zugegeben (zwischen 30" und 50"). Bei 240" erfolgt eine Stempel-lüftungsphase von 15". Der Füllgrad der Maschine der Fa. Meccaniche Moderne (tangierendes Rotorsystem, 2 l Kammervolumen) beträgt 75% in der ersten Stufe, vermindert um jeweils 1% in den Folgestufen. Die 2. Stufe R2 ist eine reine Homogenisierstufe. Sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe wird die Mischung nach 5' ausgeworfen. In der 3. Stufe FM erfolgt die Zugabe der Vulkanisationschemikalien sofort nach der Kautschukzugabe. Daran schließt sich die 4. Stufe RFM an, die genau wie R2 zur Homogenisierung dient. Ausgeworfen wird bei einer effektiven Mischungstemperatur von 110 °C. Weitere Einzelheiten können der Tab. 9.1 entnommen werden.

Referenz-Mischverfahren im Labor für Rußmischungen				
Mischstufe	M1	R2	FM	RFM
Rotordrehzahl (U/min)	60	60	60	60
Füllgrad (%)	75	74	73	72
Stempeldruck (bar)	8.5	8.5	8.5	8.5
Kammerkühlwasser (°C)	50	50	50	50
Rotorkühlwasser (°C)	50	50	50	50
Kautschukzugabe	0° - 20°			
Mischungszugabe		0° - 20°	0° - 20°	0° - 20°
Chemikalienzugabe	30° - 50°		0° - 20°	
Stempellüftung	240° - 255°	240° - 255°		
Entleeren nach				
Zeit (s)	300°	300°		
Temperatur (°C)			110	110

Tab. 9.1: Referenz-Mischverfahren im Labor für Rußmischungen

Tab. 9.1: Reference mixing cycle in laboratory for carbon black compounds

### 9.3 Probenvorbereitung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Bei der Probenvorbereitung muß unterschieden werden, ob die Mischung noch als heiße, nicht ausgeformte Masse vorliegt, oder ob sie unter unbekanntem Deformationsbedingungen, z.B. in der Produktion, bereits als "Fell" weiterverarbeitet wurde und auf Raumtemperatur abgekühlt ist.

Eine heiße, noch nicht ausgeformte Mischung wird für 30 Sekunden auf einem Laborwalzwerk zu einem Fell von ca. 2 mm Dicke ausgewalzt. Falls die Mischung eine sehr starke bzw. geringe Leitfähigkeit aufweist und somit außerhalb des Meßbereiches des Gerätes liegt, ist die Felldicke entsprechend zu reduzieren oder zu erhöhen. Somit lassen sich auch Mischungen mit stark leitfähigen Rußen (z.B. N234 oder N110) selbst bei sehr hohen Füllgraden (~ 80

Teile Ruß auf 100 Teile Kautschuk) vermessen. Die auszuwalzende Menge ist auch abhängig von der Arbeitsbreite des Walzwerkes und sollte so gewählt werden, daß ein Fell mit der benötigten Dicke und einer Länge von ca. 100-150 cm entsteht. Die Menge ist jedoch so zu bemessen, daß im Falle einer Rollwulstbildung auf den Walzen dieser ständig rotiert, so daß das gesamte Material am Walzprozeß teilnimmt. Für die in dieser Arbeit benutzte Laborwalze mit einer Arbeitsbreite von 280 mm und einem Walzendurchmesser von 150 mm hat sich eine Masse von ca. 500-800 g bewährt. Die Walzenfraktion und Walzentemperatur ist dabei weniger von Bedeutung. Sie muß jedoch immer gleich bleiben und sollte so eingestellt sein, daß sich die Mischung gut und schnell verarbeiten läßt. Im vorliegenden Fall wurde eine Friktion von 1.4 und eine Temperatur von etwa 70 °C eingestellt.

Da der Walzvorgang ohnehin zur Weiterverarbeitung der Kautschukmasse nötig ist, stellt dieser keinen zusätzlichen Arbeitsschritt dar und gehört mit zur Mischungsherstellung. Um die Rußdispersion nur geringfügig zu verändern, ist es wichtig, die Auswalzzeit so kurz wie möglich und für alle Proben absolut gleich zu halten.

Nach der Walzzeit von 30 Sekunden wird das Fell durchgeschnitten und von der Walze gezogen. Hierbei ist unbedingt darauf zu achten, daß kein Durchbiegen oder Knicken des Mischungstreifens erfolgt.

Da die Mischung noch relaxiert und sich dadurch auch die Dicke des Streifens verändert, sollte sie nur im erkalteten Zustand vermessen werden. Versuche haben gezeigt, daß sich die Leitfähigkeit bei den untersuchten Mischungen nach ca. 4 Stunden nur noch wenig ändert. Daher wurde in dieser Arbeit grundsätzlich 4 Stunden nach dem Auswalzen gemessen. Abhängig vom Relaxationsverhalten der vorliegenden Mischung kommen jedoch auch kürzere oder längere Zeiten in Frage. Wichtig ist dabei, daß die Messungen dann immer zum gleichen Zeitpunkt erfolgen.

Die Aufnahme der Meßwerte erfolgt so, daß der Elektros scanner so oft wie es die Länge des Streifens zuläßt senkrecht zur Walzrichtung aufgesetzt wird. Dies ist wichtig, da sich längs der Walzrichtung aufgrund von Orientierungsvorgängen während des Walzprozesses meist etwas andere Meßwerte ergeben. Prinzipiell könnte auch in dieser Richtung gemessen werden, nur erhält man dann wegen der Abmessungen des Electros scanners weniger Meßwerte.

---

Grundsätzlich sind die ersten und letzten 25-30 cm des Streifens nicht zu berücksichtigen, da sich in diesen Bereichen durch das Manipulieren gewisse Deformationen oft nicht vermeiden lassen. Berichtet wird der Mittelwert, die Standardabweichung und die Anzahl der Messungen pro Streifen.

Mit Mischungsfellen, die unter nicht bekannten Vorbedingungen ausgewalzt wurden und bereits erkaltet sind, ist genauso zu verfahren wie mit der heißen Mischung. Um die unbekanntete Deformations-Vorgeschichte der Probe auszulöschen und um adäquate Abmessungen zu erhalten, ist sie erneut auszuwalzen. Nur ergeben sich hier zunächst Schwierigkeiten mit der Auswalzzeit von 30 Sekunden, die meistens nicht ausreicht, um wieder ein zusammenhängendes Fell zu erzeugen. Dies läßt sich jedoch leicht umgehen, indem die zu untersuchende Mischung vor dem Walzvorgang in einem Ofen auf ca. 80-100 °C vorgewärmt wird.

Eine Messung direkt an der kalten Mischungsprobe mit unbekannter Deformations-Vorgeschichte ist nur dann sinnvoll, wenn sichergestellt ist, daß sie keine Deformationen erfahren hat, die das Meßergebnis verfälschen können (und wenn die Probenabmessungen eine Messung zulassen). In der Praxis ist dies jedoch meistens nicht möglich.

Durch diese detaillierte Vorschrift ist eine reproduzierbare Probenvorbereitung und Messung gewährleistet. Damit ist jedoch noch nicht gezeigt, daß eine Mischung, die absolut unter den gleichen Mischbedingungen hergestellt wurde und somit die gleiche Rußverteilung aufweisen muß, auch zu (im Rahmen der Meßfehler) gleichen Leitfähigkeitswerten führt. Entsprechende Untersuchungen werden daher in Abschnitt 9.4 durchgeführt.

#### 9.4 Reproduzierbarkeitsuntersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeitsmessung

Die Reproduzierbarkeitsuntersuchungen wurden an einer Natur- und an einer Synthetikautschukmischung durchgeführt. Verwendet wurde hierzu ein Labor-kneiter der Firma Meccaniche Moderne mit einem Leervolumen von 2 l und einem tangierenden Rotorsystem. Die Naturkautschukmischung enthielt 100 Teile SMR10, 50 Teile N339-Ruß und Vulkanisationschemikalien. Die Synthetikautschukmischung bestand aus SBR, Ruß (hochgefüllt), Alterungs-

schutzmitteln, Aktivatoren, Öl und Vulkanisationschemikalien. Um die Reproduzierbarkeit zu testen, wurden beide Mischungen in 4 Stufen bei exakt gleichen Mischverfahrensparametern hergestellt. Das Mischverfahren, im folgenden Referenzverfahren genannt, ist in Anhang 9.2 näher beschrieben. Die NK-Mischung wurde dabei in einer Serie 5 mal, die SBR-Mischung in 3 zeitlich voneinander getrennten Serien ebenfalls jeweils 5 mal hergestellt.

Die sehr gute Reproduzierbarkeit der Mischungsherstellung selbst demonstrieren Bild 9.5 sowie Tab. 9.2. Bild 9.5 zeigt die Leistungsaufnahme des Mixers und die im Sattel der Maschine gemessene Mischungstemperatur als Funktion der Mischzeit für die erste Mischstufe der SBR-Mischung aus Serie 3. Die fünf in Bild 9.5 eingetragenen Leistungs- bzw. Temperaturkurven liegen praktisch übereinander. Deutlich erkennt man das erste und das zweite Leistungsmaximum sowie den Leistungseinbruch bei 240 s aufgrund der Stempel-lüftungsphase. Tab. 9.2 enthält für jede Mischstufe der SBR-Mischung bei den Serien 2 und 3 die Mittelwerte  $E_{diss}$  und den Variationskoeffizienten  $v$  der dissipierten Energie aus den fünf Einzelwerten (nach Subtraktion der Leerlaufleistung bzw. -Energie und Normierung auf die Knetereinwaage). Die Variationskoeffizienten in Tab. 9.2 zeigen, daß die Reproduzierbarkeit der dissi-

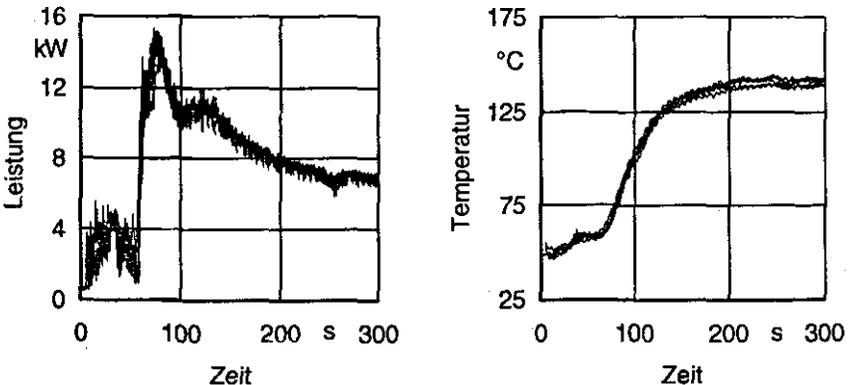


Bild 9.5: Leistungs- und Temperaturverläufe für die 1. Mischstufe bei der Serie 3 der SBR-Mischung /Hey/

Fig. 9.5: Power and temperature curves for the first mixing step for series 3 of the SBR compound /Hey/

pierten Energie innerhalb einer Serie sehr gut ist. Sie liegen zwischen 1 und 7%. Auch zwischen den Serien 2 und 3 ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung in den Mittelwerten. Insgesamt kann somit davon ausgegangen werden, daß die Mischungsherstellung sehr gleichmäßig erfolgte. Daher ist zu erwarten, daß auch die Rußdispersion innerhalb der 5 Chargen einer Serie bzw. zwischen den Serien bei der SBR-Mischung ebenfalls gleich ist.

		1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe	4. Stufe
<b>SBR</b>	<b>E<sub>diss</sub> (J/g)</b>	1.23	1.06	0.29	0.28
<b>Serie 2</b>	<b>v (%)</b>	1.0	3.9	6.8	7.1
<b>SBR</b>	<b>E<sub>diss</sub> (J/g)</b>	1.28	1.07	0.30	0.30
<b>Serie 3</b>	<b>v (%)</b>	1.6	1.6	2.7	1.0

Tab. 9.2: Dissipierte Energie und Variationskoeffizient für die 4 Mischstufen bei Serie 2 und 3 der SBR-Mischung /Hey/

Tab. 9.2: Dissipated energy and variation coefficient for the 4 mixing steps of series 2 and 3 of the SBR compound /Hey/

Tab. 9.3 zeigt für jede Serie die Leitfähigkeits-Mittelwerte und die Variationskoeffizienten aus den 5 Einzelwerten (d.h. Kneterschichten) pro Stufe. Betrachtet man zunächst jede Serie für sich, dann stellt man fest, daß die Leitfähigkeit mit zunehmender Mischzeit stetig abnimmt. Bei der NK-Mischung liegt der Variationskoeffizient (abgesehen von der dritten Stufe) im Mittel bei ca. 13% und bei den 3 Serien der SBR-Mischung zwischen 3 und 14%, im Mittel bei ca. 7%. Es zeigt sich, daß die Schwankungen der Leitfähigkeit bei der NK-Mischung größer sind. Die Variationskoeffizienten können als Maß für die Reproduzierbarkeit angesehen werden und liegen in einem Bereich, der typisch auch für andere Prüfmethode im Kautschukbereich ist.

Vergleicht man jedoch die Leitfähigkeitsniveaus zwischen den Serien 1-3 bei der SBR-Mischung, so stellt man fest, daß die Werte der 3. Serie beträchtlich höher liegen als bei den beiden anderen. Die dissipierten Energien in Tab. 9.2

	1. Stufe ( $\mu\text{S/cm}$ )	2. Stufe ( $\mu\text{S/cm}$ )	3. Stufe ( $\mu\text{S/cm}$ )	4. Stufe ( $\mu\text{S/cm}$ )
<b>NK-Mischung</b>	600 $v=14\%$	24 $v=12.5\%$	11 $v=46\%$	4 $v=12.5\%$
<b>SBR Serie 1</b>	4576 $v=6.1\%$	950 $v=4.3\%$	730 $v=3.0\%$	501 $v=11.8\%$
<b>SBR Serie 2</b>	4672 $v=14.5\%$	943 $v=9.1\%$	730 $v=3.6\%$	457 $v=10.3\%$
<b>SBR Serie 3</b>	6571 $v=5.1\%$	2295 $v=2.6\%$	901 $v=5.5\%$	855 $v=6.2\%$

Tab. 9.3: Mittelwerte und Variationskoeffizienten  $v$  der elektrischen Leitfähigkeit für jede Serie bei der NK- und SBR-Mischung /Hey/

Tab. 9.3: Mean values and variation coefficients  $v$  of the electrical conductivity for each series of the NR- and SBR-compound /Hey/

zeigen jedoch, daß die Mischungen sehr gleichmäßig hergestellt wurden. Der Grund für die Unterschiede war vermutlich die Verwendung einer neuen Rußcharge für Serie Nr. 3. (Zwischen den 3 Serien lagen jeweils ca. 4 Wochen, so daß der Rußvorrat im Mischlabor zwischenzeitlich aufgefüllt wurde). Um zu zeigen, daß die Rußdispersion in Serie 2 und 3 wirklich identisch war, wurde jeweils eine Charge aus beiden Serien vulkanisiert und der unverteilte Ruß (in %) durch optische Bildauswertung an Mikrotomschnitten bestimmt. (UCB-Messung, s. Abschnitt 3.1.1). Es ergaben sich Werte von 6.0% ( $\pm 1.4\%$ ) und 6.3% ( $\pm 1.6\%$ ) für Serie 2 und 3. Die Zahlen in Klammern stellen den 95%-Vertrauensbereich dar. Hieraus ergibt sich die wichtige Forderung, daß Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung der Rußdispersion nur dann sinnvoll sind, wenn der Ruß aus der gleichen Liefercharge stammt.

### 9.5 Signifikanztests für Mittelwerte und Varianzen

Im folgenden wird lediglich die Rechenprozedur vorgestellt. Einzelheiten sowie die benötigte Student- und F-Verteilung befinden sich in /Kre/.

### 9.5.1 Signifikanztest für Mittelwerte

Getestet werden soll, ob die Mittelwerte  $\mu_1$  und  $\mu_2$  zweier normalverteilter Grundgesamtheiten gleich oder verschieden sind.

Es seien  $x$  und  $y$  zwei Mittelwerte der Stichproben  $x_1, \dots, x_{n_1}$  und  $y_1, \dots, y_{n_2}$  aus den beiden Grundgesamtheiten. Mit  $s_1$  und  $s_2$  seien die entsprechenden Standardabweichungen und mit  $n_1$  und  $n_2$  der jeweilige Stichprobenumfang bezeichnet. Getestet werden soll die Hypothese  $\mu_1 = \mu_2$  gegen die Alternative  $\mu_1 > \mu_2$ . Dazu wird zunächst der Wert  $t_0$  berechnet nach

$$t_0 = \frac{\sqrt{n_1 \cdot n_2 \cdot (n_1 + n_2 - 2)}}{\sqrt{n_1 + n_2}} \cdot \frac{x - y}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}}. \quad (9.8)$$

Als Funktion der Freiheitsgrade  $n_1 + n_2 - 2$  und einer vorgegebenen Signifikanzzahl (z.B. 5%, was einem Vertrauensniveau von 95% entspricht) wird anschließend aus der Student-Verteilung eine Zahl  $c$  ermittelt. Ist  $t_0 \leq c$ , so wird die Hypothese  $\mu_1 = \mu_2$  angenommen. Ist  $t_0 > c$ , wird sie verworfen.

### 9.5.2 Signifikanztest für Varianzen

Getestet werden soll die Hypothese  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$  gegen die Alternative  $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$ . Dazu wird zunächst der Wert  $t'_0$  berechnet nach

$$t'_0 = s_1^2/s_2^2. \quad (9.9)$$

Als Funktion der Freiheitsgrade  $(n_1 - 1, n_2 - 1)$  und einer vorgegebenen Signifikanzzahl (z.B. 5%, was einem Vertrauensniveau von 95% entspricht) wird anschließend aus der F-Verteilung eine Zahl  $c$  ermittelt. Ist  $t_0 \leq c$ , so wird die Hypothese  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$  angenommen. Ist  $t_0 > c$ , wird sie verworfen.

9.6 Korrelationen zwischen Materialparametern für die Reifmischungen RM2, RM3 und RM4

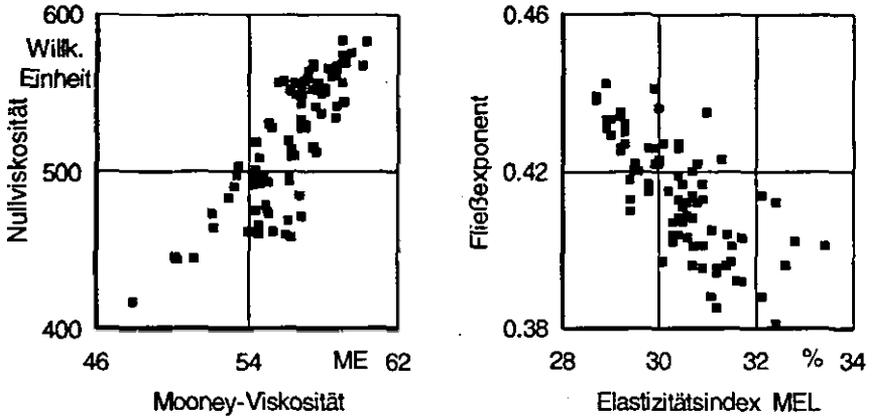


Bild 9.6: Korrelationen zwischen Materialparametern bei Mischung RM2

Fig. 9.6: Correlations between material parameters for compound RM2

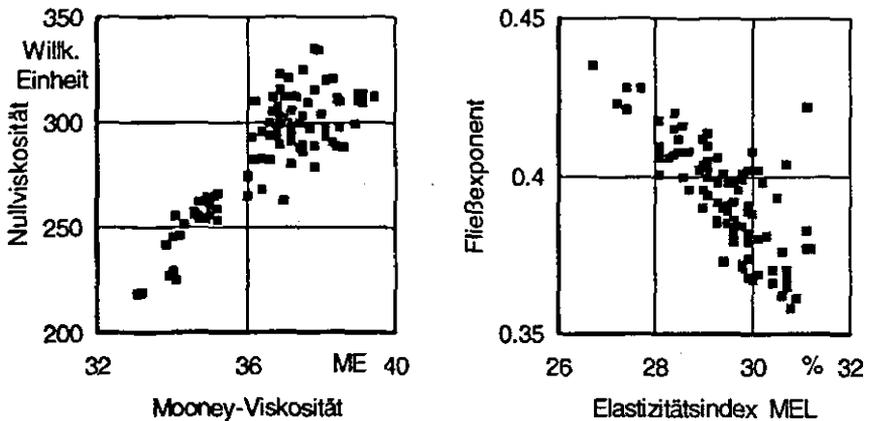


Bild 9.7: Korrelationen zwischen Materialparametern bei Mischung RM3

Fig. 9.7: Correlations between material parameters for compound RM3

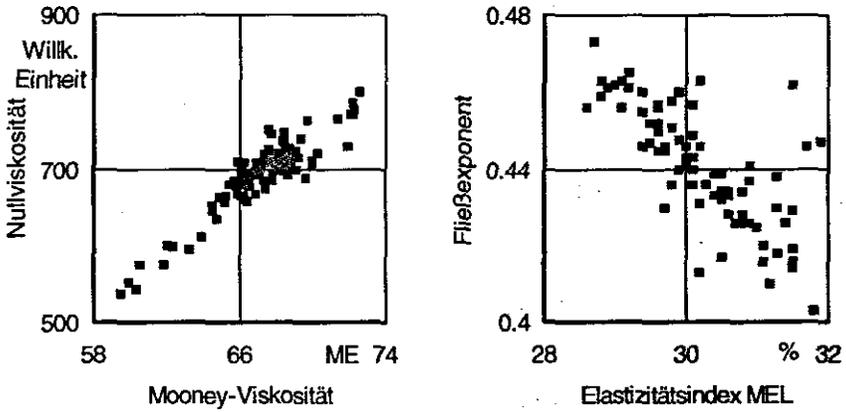


Bild 9.8: Korrelationen zwischen Materialparametern bei Mischung RM4  
Fig. 9.8: Correlations between material parameters for compound RM4

## **Bildungsgang**

Persönliches: Geboren am 19.08.1959 in Eupen/Belgien.

Schulbildung: Von Sept. 1966 - Juni 1972: Grundschule des Collège Patronné in Eupen.  
Von Sept. 1972 - Juni 1978: Gymnasium in einer naturwissenschaftlichen Abteilung des Collège Patronné, Abitur und Reifeprüfung 1978.

Studium: Von Okt. 1978 - Dez. 1984: Studium der Physik an der RWTH Aachen, Studienschwerpunkt Experimentalphysik mit dem Hauptwahlfach Elementarteilchenphysik. Diplomarbeit am I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen.

Berufliche Tätigkeiten: Von Jan. 1985 - März 1985: Wissenschaftliche Hilfskraft am I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen.  
Im April 1985: Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der RWTH Aachen, Prof. Dr. rer. nat. G. Artl.  
Von Mai 1985 - Sept. 1987: Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der RWTH Aachen, Prof. Dr. rer. nat. G. Artl.  
Von Okt. 1987 - Jan. 1992: Angestellter der zur Continental AG gehörenden Fa. Uniroyal Englebert Reifen GmbH, Abteilung für rheologische Prozeßentwicklung (RPD).  
Seit Feb. 1992: Zentrale Forschung der Continental AG, Abteilung für Rheologische Prozesse (RP).

SZ13246=2



SZ13246=2

Mischprozesse zur Herstellung von Kautschukmischungen sind durch eine Vielzahl von Prozeßparametern beeinflussbar. Dazu gehören neben den thermodynamischen Randbedingungen des Innenmischers auch die Zugabereihenfolgen und -zeitpunkte der Mischungsbestandteile.

Zentrales Thema dieser Arbeit ist der Einfluß von Mischverfahrensparametern auf hochgefüllte Kautschukmischungen.

Zunächst werden Meßmethoden zur Bewertung der Füllstoffverteilung auf ihre Anwendbarkeit untersucht und weiterentwickelt. Beispielhaft wird anschließend an verschiedenen Mischungssystemen der Einfluß von Prozeßparametern untersucht. Während bei typischen Rußmischungen die Zugabereihenfolge der Chemikalien das Eigenschaftsbild wesentlich verändern kann, ist bei hochgefüllten Kieselsäuremischungen auf Lösungspolymerbasis die Temperatur-Zeitbelastung der Haupteinflußfaktor. Hierfür konnte ein quantitativer Ansatz gefunden werden, der sowohl eine gezielte Prozeßsteuerung ermöglicht als auch die Übertragbarkeit auf andere Maschinen wahrscheinlich macht.

Schwankungen in den viskoelastischen Eigenschaften der Rohmischung bewirken ebenfalls Abweichungen bei der Maßhaltigkeit extrudierter Halbzeuge. Dies konnte mit unterschiedlichen Meßmethoden nachgewiesen werden, die dabei gleichzeitig auf ihre Aussagefähigkeit untersucht wurden.

Bei Mischverfahrensoptimierungen erhält man leicht eine Fülle unterschiedlichster Meßdaten, die eindeutig ausgewertet und interpretiert werden müssen. Es konnte ein Bewertungsschema entwickelt werden, das es ermöglicht, bei Vorliegen mehrerer Verfahrensalternativen unter vorgegebenen Randbedingungen das beste Verfahren zu ermitteln.

