

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

Dissertation



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

genehmigt durch die

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

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

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

Halle (Saale), den 29.09.2005

urn:nbn:de:gbv:3-000009576

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

Vorwort

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

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

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

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

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

Uetze, im Februar 2005

Martin Bogun

Inhaltsverzeichnis

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

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

1. Einleitung und Zielsetzung

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

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

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

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

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

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

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

Die Herstellung von Kautschukmischungen im Innenmischer ist diskontinuierlich.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Diese frei fließenden Kautschuk/Füllstoff-Verbundprodukte werden im Weiteren als Rubber/Filler-Composites (RFC) bezeichnet.

Bei der Herstellung der rußgefüllten RFC wird unverperlter Fluffy Ruß verwendet, der gegenüber dem im heutigen Innenmischerprozess eingesetzten nassverperltem Ruß feinteiliger ist, und in einer engeren Partikelgrößenverteilung vorliegt. Die Rußagglomerate werden durch die Herstellung der RFC aus einer Kautschuk/Füllstoff-Suspension gleichmäßig an ihrer Oberfläche durch Kautschuk benetzt. Gleiches gilt auch für die kieselsäurehaltigen RFC. Der Füllstoff in RFC's ist dadurch bereits in der Kautschukmatrix vordispersiert, wodurch hohe Dispersionsgrade in der zu erzeugenden Mischung bei deutlich geringeren Mischzeiten und reduzierten Energieeinträgen erreichbar sind. Durch die Verwendung spezieller niedrigviskoser NR-Latices mit einer Mooney-Viskosität (ML1+4) von 55-60 ist eine Mastikation der NR/Ruß-RFC, die bei einer Verwendung von NR-Ballen mit 90-110 Mooney-Punkten notwendig ist, nicht erforderlich [27, 30].

Die Rubber/Filler-Composites (RFC) zeichnen sich somit durch eine homogene Verteilung von Kautschuk und feinteiligem Füllstoff aus. Sie sind staubarm, lagerbeständig und lassen sich durch die rieselfähige Granulatform im kontinuierlichen Mischverfahren einsetzen.

Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zur Entwicklung der kontinuierlichen Mischtechnologien in der Gummiindustrie zu liefern.

Hierfür werden die Vorgänge bei der Herstellung von füllstoffhaltigen, vulkanisierbaren Kautschukmischungen in einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder experimentell untersucht, und die Zusammenhänge zwischen Verfahrensparametern und erzielbaren Mischungs- und Vulkanisateigenschaften analysiert. Kennzeichnend ist dabei die Verwendung der neu entwickelten rieselfähigen Rubber/Filler-Composites (RFC) basierend auf NR/Ruß, E-SBR/Ruß und E-SBR/Kieselsäure/Silan zur Herstellung von praxisnahen Fertigmischungen inklusive der Vernetzungschemikalien.

Zielsetzung ist es, mit Hilfe des kontinuierlichen Mischverfahrens gleiche bis bessere Mischungs- und Vulkanisateigenschaften zu erzielen, wie im diskontinuierlichen Mischverfahren. Die Masstemperatur im kontinuierlichen Mischverfahren soll dabei möglichst gering sein.

Zur systematischen Auslegung von Schneckenkonfigurationen werden im ersten Abschnitt dieser Arbeit Untersuchungen zur Mischwirkung und zum Einfluss der Mischelemente und der Schneckenkonfigurationen auf das Verfahren und die erzielbaren Mischungs- und Vulkanisateigenschaften aufgezeigt.

Diese Grundlagenuntersuchungen beinhalten eine visuelle Beurteilung der Misch- und Fördercharakteristik der verschiedenen dispersiven und distributiven Schneckenelemente mittels Plexiglaszylinder, sowie Studien zur Entwicklung der Füllstoffdispersion, Mooney-Viskosität und Temperatur entlang des Verfahrens durch Entnahme von Proben während der Extrusion von RFC und Variation der Schneckenelemente.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse werden für Fertigmischungen, basierend auf NR/Ruß und E-SBR/Kieselsäure/Silan, spezielle Verfahrensaufbauten und Schneckenkonfigurationen entwickelt. Diese werden hinsichtlich der verfahrenstechnischen Parameter, wie spezifischer Energieeintrag und Mischzeit, sowie der erzielten Mischungseigenschaften, wie Mooney-Viskosität und Füllstoffdispersion, und Vulkanisateigenschaften, wie Zugfestigkeit, Reißdehnung, Härte oder Abrieb, mit im Innenmischer hergestellten Referenzmischungen gleicher Rezeptur verglichen.

Mit dem Hintergrund der Reduzierung des hohen Zeit- und Arbeitsaufwandes bei der Durchführung von Mischungswechseln am Extruder werden Untersuchungen zur Reduzierung der Umrüstzeit durch Nutzung eines gemeinsamen Verfahrensaufbaus inklusive einer Schneckenkonfiguration für drei Fertigmischungen basierend auf NR/Ruß (N234), E-SBR/Ruß (N234) und E-SBR/Kieselsäure/Silan durchgeführt.

Im Hinblick auf die experimentell im Technikumsmaßstab entwickelten Ansätze werden die Ergebnisse, beispielhaft für die NR/Ruß-Rezeptur, auf die Mischungsherstellung mit einem Produktionsextruder übertragen, und durch einen Vergleich zwischen Labor- und Produktionsanlage hinsichtlich der Mischungseigenschaften und Verfahrensparameter ein Beitrag zur industriellen Anwendung der kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen geliefert.

2. Herstellung von Kautschukmischungen

Die in den weiteren Ausführungen benutzten Begriffe wie Kautschuk, Elastomer oder Gummi sollen einleitend definiert werden:

Kautschuk ist nach DIN 53501 ein unvernetztes, aber vernetzbares Polymer, dessen Glasübergangstemperatur unter 0 °C, und damit unter der Gebrauchstemperatur liegt. Kautschuke können bei höheren Temperaturen und dem Einfluss von deformierenden Kräften formgebend verarbeitet werden. Durch irreversible, weitmaschige Vernetzung, auch als Vulkanisation bezeichnet, werden Kautschuke zu Elastomeren, die sich im Bereich der Gebrauchstemperatur entropieelastisch (gummielastisch) verhalten. Weiterhin werden für Elastomere synonyme Begriffe wie Vulkanisat oder Gummi verwendet [31-33].

Die Hersteller von Elastomerbauteilen, speziell im Bereich der Reifenfertigung, erzeugen die zu verarbeitenden Kautschukmischungen in ihren Betrieben selbst.

Aufgrund der unterschiedlichen Stoffeigenschaften der zugegebenen Mischungsbestandteile sind die dabei ablaufenden Mischvorgänge hoch komplex.

Die Bestandteile von Kautschukmischungen lassen sich in 4 Komponentengruppen zusammenfassen [32, 33]:

- Kautschuke
- Füllstoffe
- Weichmacher
- Chemikalien

Der in einer Rezeptur verwendete **Kautschuk** bestimmt die Grundeigenschaften des Elastomer-Werkstoffs wie Alterungsbeständigkeit, Kälteflexibilität, Verhalten gegenüber verschiedenen Medien, und das Niveau der mechanischen Eigenschaften wie z. B. Festigkeit und Elastizität [32-34].

Die Klassifizierung und Bezeichnung der Kautschuke erfolgt nach DIN/ISO 1629. Angaben zum Herstellungsverfahren sind der Abkürzung des Kautschuks vorangestellt. Dabei bedeutet E= Emulsionspolymerisat und L= Lösungspolymerisat.

Wichtige Kautschuke sind dabei u. a.:

- NR Isopren-Kautschuk (Naturkautschuk)
- E-SBR Styrol-Butadien-Kautschuk
- BR Butadien-Kautschuk
- NBR Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
- CR Chloropren-Kautschuk
- EPDM Ethylen-Propylen-Kautschuk

Kautschuke liegen zu Beginn der Verarbeitung als Feststoff bzw. unterkühlte Schmelze, in der Regel in Form von Ballen vor.

Füllstoffe werden in aktive und inaktive Füllstoffe unterteilt [33]. Aktive oder verstärkende Füllstoffe sind spezielle, standardisierte Ruße und Kieselsäuren. Die eingemischten Füllstoffe verbessern durch die Anbindung der Kautschukmoleküle an die Oberfläche der Füllstoffe (Bound Rubber) die mechanischen Eigenschaften der Elastomere wie Festigkeit, Abriebbeständigkeit und Einreißwiderstand [35]. Inaktive Füllstoffe, wie Kreide oder Kaoline, dienen in erster Linie als billige Streckmittel, und bewirken keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Kautschuks.

Ruße, Kreiden oder Kieselsäuren verändern die strukturviskosen Fließeigenschaften des Kautschuks stark.

Die als Überstrukturen vorliegenden Füllstoffe, z. B. Rußagglomerate müssen während des Mischens zerteilt, in den Kautschuk inkorporiert und gleichmäßig verteilt werden. Auf das Mischen von Polymeren mit Füllstoffen wird in Kapitel 2.2.2. ausführlich eingegangen.

Weichmacher [33, 36] stellen die flüssige Komponente im Gummi dar, und dienen der Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften, wie z. B. der Viskosität, und der Vulkanisateigenschaften, wie z. B. der Härte. Gleichzeitig werden die Mischungen durch Einsatz von Weichmachern kostengünstiger. Als Weichmacher werden kostengünstige Mineralöle sowie eine Reihe synthetischer Produkte verwendet.

In der Regel liegen die Weichmacher als mittel- bis niedrigviskose Flüssigkeiten oder Pasten vor, die während des Mischens in der Kautschukmatrix verteilt werden.

Chemikalien bestimmen und beeinflussen in ihrer Vielfalt die Endigenschaften der Vulkanisate. Zu diesen Mischungsbestandteilen gehören u. a. Mastikationsmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Haftmittel, Alterungsschutzmittel und Vernetzungschemikalien [33]. Die verschiedenen Chemikalien werden in Form von Pulver, Granulaten und Chips bis hin zu pastösen Massen oder Flüssigkeiten angeboten.

Da speziell die Vernetzungschemikalien temperaturempfindlich sind, und nur in kleinen Mengen der Mischung zugegeben werden, muss die Verwiege- und Dosiergenauigkeit hoch sein, und die Einarbeitung dieser Chemikalien in festgelegten Temperaturbereichen erfolgen [37-40].

In Tabelle 2-1 sind die einzelnen Bestandteile von Kautschukmischungen und die Größenordnungen der Zugabemengen an der Gesamt Rezeptur dargestellt. Ein theoretisches Mischungsrezept wird immer auf 100 Massenteile Gesamtkautschuk bezogen. Daher resultiert die in der Gummiindustrie gebräuchliche Bezeichnung phr (parts per hundred rubber), die für die Massenanteile der einzelnen Mischungsbestandteile steht [34, 41].

Tabelle 2-1 Bestandteile einer Kautschukmischung und ihre möglichen Anteile an der Gesamt Rezeptur

Mischungsbestandteil		Anteil in phr
• Kautschuk		100
• Füllstoffe		0-250
• Weichmacher		0-250
Chemikalien	Alterungsschutzmittel, etc.	0-10
	Verarbeitungshilfsmittel	0-10
	Farbstoffe, Treibmittel, etc.	0-10
	Aktivatoren	2-10
	Vernetzungsmittel	1-5
	• Vulkanisationsbeschleuniger	0-5
	Vulkanisationsverzögerer	0-2

Die Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen lassen sich prinzipiell unterteilen in [38]:

- **diskontinuierliche**, chargenweise arbeitende Verfahren auf Walzwerken und in Innemischern und
- **kontinuierliche** Verfahren in Mischextrudern.

2.1. Diskontinuierliche Verfahren

2.1.1. Herstellung auf dem Walzwerk

Die Herstellung von Kautschukmischungen auf dem Walzwerk wurde in den Anfangsjahren der Kautschukindustrie im ersten Drittel des letzten Jahrhunderts durchgeführt [38, 42, 43]. Bei einer entsprechenden Arbeitsweise des Bedienungspersonals ist das Walzwerk ein sehr gutes und vielseitiges Misch- und Homogenisierungsaggregat, das jedoch aufgrund des offenen Verfahrens nur noch in speziellen Anwendungsfällen zum Mischen eingesetzt wird, und heute hauptsächlich als Folgemaschinen unter Innenmischern eine Bedeutung hat.

Mit zunehmender Anzahl von Kautschukprodukten unterschiedlichster Rezepturen in Verbindung mit steigenden Ausstoßmengen pro Zyklus wurde das Walzwerk durch Innenmischer mit geschlossener Mischkammer zur Herstellung von Kautschukmischungen abgelöst [38, 42, 43].

2.1.2. Herstellung im Innenmischer

Das in Bild 2-1 dargestellte Fließschema zeigt die Herstellung von Kautschukmischungen im Innenmischer mit den Komponenten Lagerung, Dosierung, Mischungsherstellung und Weiterverarbeitung. Dieser Aufbau erlaubt ein schnelles Umrüsten bei einem Mischungswechsel, und ist häufig in der Gummiindustrie zu finden [43].

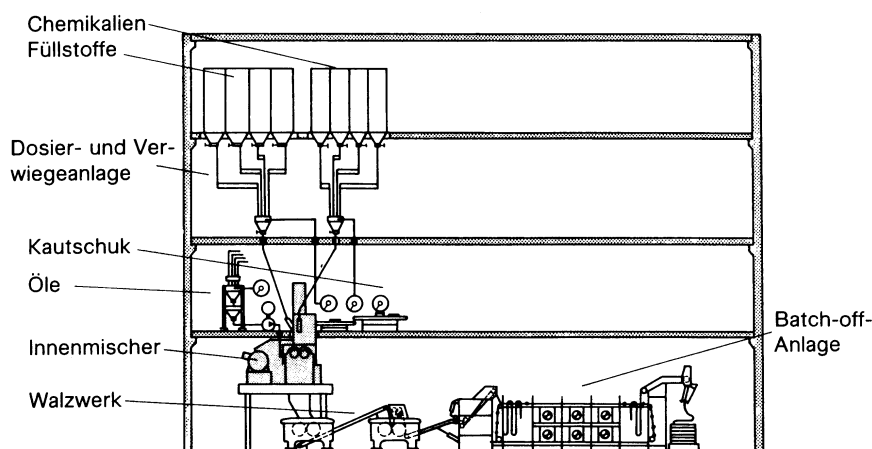


Bild 2-1 Schema des diskontinuierlichen Herstellungsverfahrens: Innenmischer, Walze, Batch-Off-Anlage [43]

Das zentrale Aggregat dieser Mischanlage ist der Innenmischer, in den die Mischungsbestandteile Kautschuk, Füllstoff, Weichmacher und Chemikalien manuell oder vollautomatisch über Dosier- und Verwiegeanlagen eingegeben werden. Die Arbeitsweise des Innenmischers ist aufgrund der geschlossenen Mischkammer diskontinuierlich, d.h., wenn eine Charge fertig gemischt ist, wird sie auf ein Walzwerk ausgestoßen und der Innenmischer für einen neuen Zyklus wieder befüllt.

Die Mischung wird auf dem Walzwerk homogenisiert und abgekühlt. Je nach Weiterverarbeitung werden die sich auf der Walze bildenden Mischungsfelle als Platten abgenommen oder in Endlosstreifen geschnitten, und einer Fellkühlanlage (Batch-Off-Anlage) zugeführt. In dieser Anlage werden die Streifen endgültig abgekühlt und zur weiteren Lagerung mit Trennmittel behandelt.

2.1.2.1. Konstruktive Merkmale des Innenmischers

Der Innenmischer (Bild 2-2), oder auch Stempelknetzer, ist aus einer durch den Stempel und den Klappsattel geschlossenen temperierbaren Mischkammer aufgebaut. Die Mischleistung wird durch zwei Knetschaufeln (Rotoren) erbracht, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Rotorgeometrien in tangierende und ineinandergreifende Rotoren unterteilt werden.

Der Vorteil des ineinandergreifenden Rotorsystems liegt in der höheren Einbringung von Scherkräften und damit deutlich besserer dispersiver Mischwirkung als bei vergleichbaren tangierenden Systemen [38, 43].

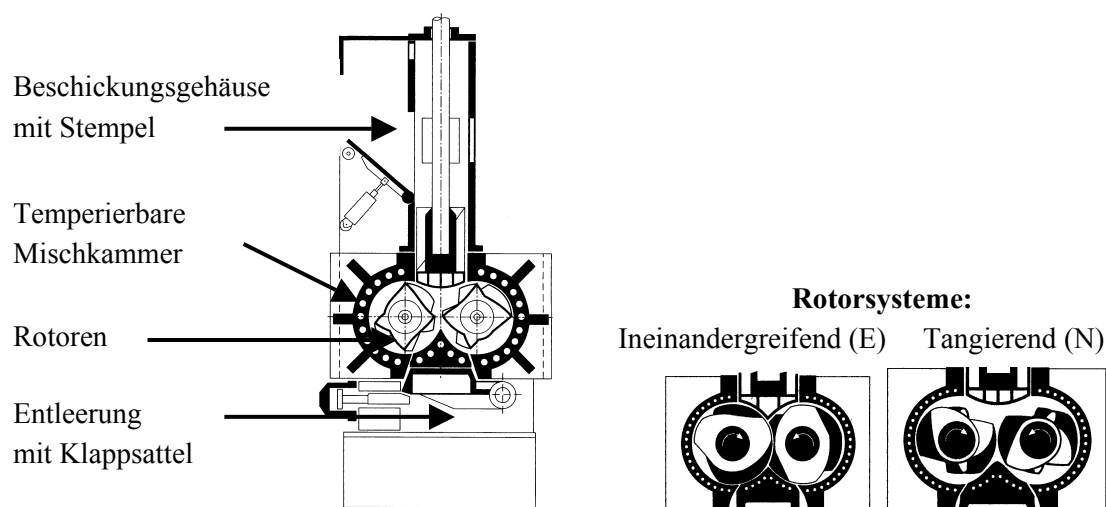


Bild 2-2

Prinzipische Skizze eines Innenmischers und Rotorsysteme

Die Baugrößen von Betriebsmischern sind Mischkammervolumen von 40 l bis zu Großknetern mit Mischkammervolumen von 700 l. Hiermit werden Chargengewichte von über 500 kg im Mischbetrieb von Reifenwerken erreicht.

Aufgrund der hohen benötigten Misch- und Scherwirkung liegen die erforderlichen Antriebsleistungen bei 6-10 kW je kg Mischung mit einer mittleren Dichte von 1,2 g/cm³ [43].

2.1.2.2. Mischungsherstellung

Speziell bei Mischungen mit hohen Füllstoffgehalten werden während des Mischvorgangs sehr hohe Temperaturen im Bereich von 140 °C bis 170 °C erreicht. Diese hohen Temperaturen lassen eine Zugabe der Vernetzungschemikalien wie Beschleuniger, Peroxide und Vulkanisierharze aufgrund ihrer Temperaturempfindlichkeit nicht zu. Für diese Mischungen wird eine zweite Mischstufe auf dem Walzwerk oder im Innenmischer nachgeschaltet. In dieser werden Temperaturen oberhalb 120 °C vermieden [33, 37, 38]. Diese zwei Stufen werden *Grundmischen* und *Fertigmischen* genannt.

Bei NR-Mischungen ist der Grundmischstufe evtl. eine *Mastikation* vorgeschaltet. Als Mastikation wird eine Molekulargewichtsreduzierung bezeichnet, die auf dem Walzwerk oder im Innenmischer, auch unter Zugabe von Abbauhilfsmitteln, zur Reduzierung der Viskosität durchgeführt wird.

Grundsätzlich wird das Grundmischen in 4 Schritten durchgeführt:

- Zerkleinerung des als Ballen zugeführten Kautschuks
- Einarbeiten von Füllstoffen und Weichmacher
- Zerteilung der Füllstoffagglomerate durch dispersives Mischen
- Verteilung der zerkleinerten Füllstoffe in der Kautschukmatrix

Der Ablauf des Grundmischprozesses bestimmt die Qualität des Gesamtverfahrens, da in diesem Verarbeitungsschritt das Maximum der Füllstoffdispersion erreicht werden muss.

Der spezifische Energieeintrag, der sich u.a. aus der Rotordrehzahl, dem Füllgrad und der Kammertemperatur ergibt, ist während des Mischens qualitätsbestimmend. In Bild 2-3 ist die eingetragene Energie als Funktion der Zeit dargestellt.

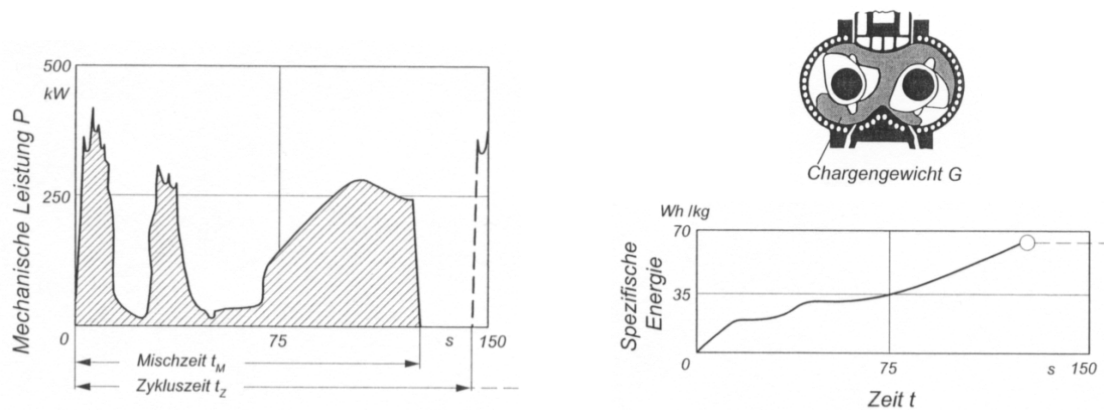


Bild 2-3 Spezifischer Energieeintrag bei der Mischungsherstellung im Innenmischer [38]

Der spezifische Energieeintrag e (Gleichung 2-1) ist als Leistungs-Zeit Integral definiert, und beinhaltet die gesamte mechanische Leistung P , die während der Mischzeit t_M über die Rotoren in die Mischung eingebracht wird.

$$e = \frac{1}{G} \int_{t=0}^{t_M} P \cdot dt \quad (2-1)$$

Der Durchsatz \dot{G} (Gleichung 2-2) bei der Mischungsherstellung im Innenmischer berechnet sich aus dem Chargengewicht G und der Zykluszeit t_Z , die sich aus der Mischzeit und der Zeit zum Entleeren, Abkühlen und Befüllen ergibt.

$$\dot{G} = \frac{G}{t_Z} \quad (2-2)$$

Die Herstellung der Fertigmischung kann innerhalb des Gesamtprozesses der Mischungsherstellung an verschiedenen Zeitpunkten stattfinden [33, 38, 43].

Das sogenannte **Einstufenverfahren** beinhaltet alle Abläufe, bei denen die Vernetzungschemikalien der Grundmischung ohne Abkühlung der Grundmischung auf Raumtemperatur und Zwischenlagerung über mehrere Stunden oder Tage zugegeben werden.

Zu diesem Bereich zählt z. B. das Gleichgewichtstemperaturmischen, in dem die Grundmischung bei hohen Drehzahlen und hohen Temperaturen hergestellt wird.

Mit einer anschließenden Erniedrigung der Drehzahl wird ein Temperaturniveau erreicht, in dem die Vernetzungschemikalien kurz vor dem Auswerfen zudosiert und eingemischt werden können.

Diese Art der Mischungsherstellung ist nur auf kleine Mischer beschränkt, da zur Temperaturabsenkung ein hohes Oberflächen- zu Volumenverhältnis benötigt wird.

Eine Alternative ist das in Bild 2-4 dargestellte Tandem-Mischverfahren, das durch einen Stempelknetter und einen darunter befindlichen stempellosen Knetter mit größerer Mischkammer gekennzeichnet ist. Die im Grundmischer erzeugte Mischung fällt direkt in den größeren Tandemmischer. Durch die größere Kühlfläche und niedrigere Drehzahl wird die Mischung auf ca. 100 °C abgekühlt. Nach etwa 50-70 % der Zykluszeit können die Vernetzungschemikalien in den Tandemmischer eingegeben werden [38].

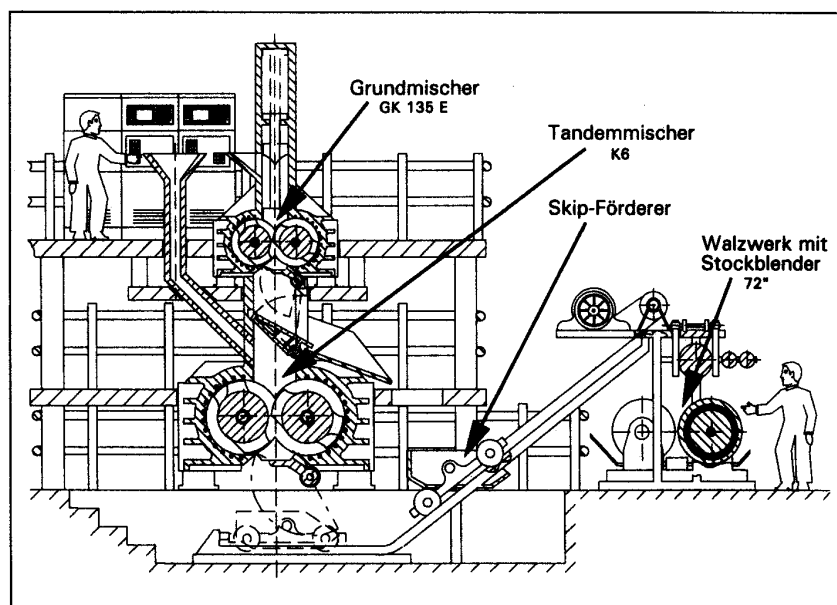


Bild 2-4 Tandem-Mischverfahren zur Herstellung einer Fertigmischung [44]

Das **Zweistufenverfahren** wird für Mischungen mit hohen Füllstoffanteilen, kleinen Weichmachermengen oder hochaktivem Ruß angewandt. Die Grundmischung wird nach dem Ausformen über mehrere Stunden zwischengelagert und abgekühlt, und dem Innenmischer in der Fertigmischstufe noch einmal zusammen mit den Vernetzungschemikalien zugeführt.

Hoch gefüllte Kautschukmischungen werden zum Teil einem sogenannten *Nachzwicken* unterworfen, bei dem die Mischungsviskosität nach dem Grundmischen in einem separaten Mischgang verbessert wird.

Die gesamte Mischungsherstellung erfolgt in diesem Fall im **Dreistufenverfahren**.

Ein weiteres Beispiel für ein Dreistufenverfahren ist die technisch sehr aufwendige Herstellung kieselsäurehaltiger Mischungen.

Das 1992 von einem großen Reifenhersteller eingeführte sogenannte "Grüne Reifen-Konzept" [45] mit einer hochgefüllten PKW- Laufflächenmischung basierend auf L-SBR, BR, hochaktiver Kieselsäure und einem bifunktionellen Organosilan als Kopplungsmittel (Si 69) führte zur Reduzierung des Rollwiderstandes und Verbesserung der Nassrutsch- und Wintereigenschaften.

Aufgrund der freien OH-Gruppen auf der Kieselsäureoberfläche und den damit hohen Bindungskräften zwischen den Partikeln und der Unverträglichkeit von Kieselsäure und Kautschuk müssen Silane verwendet werden, die die Dispergierbarkeit der Kieselsäure verbessern, und die unverträglichen Phasen (Kieselsäure und Kautschuk) über kovalente Bindungen miteinander verknüpfen [46].

Wird die Silanisierung während des Mischprozesses (in situ) durchgeführt, dient der Innenmischer als chemischer Reaktor. Die Reaktion startet ab ca. 130 °C, verläuft in einem Temperaturbereich von 140-150 °C und benötigt eine Reaktionszeit von 3-4 Minuten. Da sich der benötigte Temperaturbereich erst in den letzten 2 Minuten der ersten Mischstufe einstellt, erfolgt die Herstellung der Grundmischung 2 stufig. In beiden Mischstufen wird Ethanol frei.

Je nach eingesetztem Silantyp kann bereits ab 160 °C (Si 69) eine unerwünschte Vorvernetzung während des Mischprozesses erfolgen. Aus diesem Grund sollte bei großen Produktionsbatches eine Mischtemperatur von 155 °C nicht überschritten werden [33, 47].

Die Einmischung der Vernetzungschemikalien erfolgt in der 3. Stufe mit einer Temperatur von maximal 110 °C.

2.1.2.3. Nachfolganlagen

Wie in Abschnitt 2.1.1. beschrieben, werden zur Homogenisierung und Ausformung der heißen Mischung nach dem Innenmischer Walzwerke genutzt.

Speziell in den Mischsälen der Reifenwerke mit Chargengewichten von über 500 kg haben Extruder die Funktion des Walzwerkes übernommen [33, 38, 43].

In Bild 2-5 ist schematisch der Fertigungsablauf Innenmischer-Extruder-Kühlanlage dargestellt. Der Innenmischer entleert in einen Schacht, der mehrere Chargen aufnehmen kann. Dieser Mischungspuffer gestattet dem Extruder eine kontinuierliche Fahrweise. Die Aufgaben des Extruders bestehen in der Aufnahme, Abkühlung und Ausformung der Mischung.

Eingesetzt werden dabei Einschneckenextruder und kurze Doppelschneckenextruder.

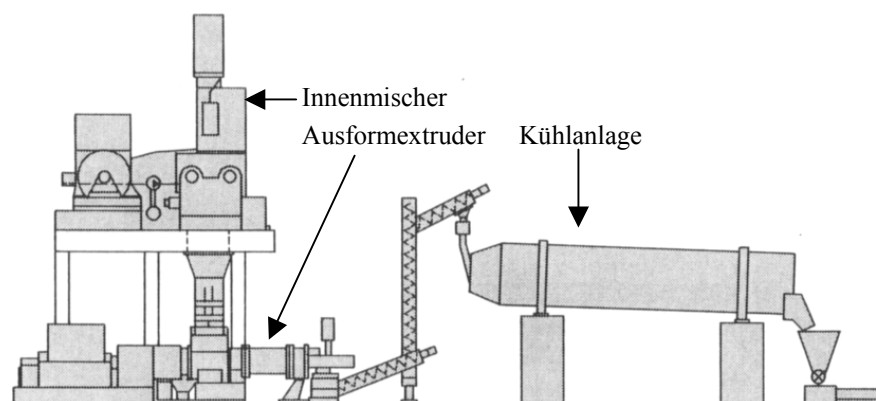


Bild 2-5 Fertigungsablauf: Innenmischer-Ausformextruder-Kühlanlage [43]

2.1.2.4. Vor- und Nachteile

Die Vor- und Nachteile der diskontinuierlichen und chargenweisen Herstellung von Kautschukmischungen im Innenmischer sind in Tabelle 2-2 dargestellt [4, 17, 23, 38, 48, 49].

Tabelle 2-2 Vor- und Nachteile der Herstellung von Kautschukmischungen im Innenmischer

	Innenmischerprozess
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • hohe Flexibilität bei Rezepturwechsel • hohe Durchsätze
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • Instationärer Prozess • Chargenweise Qualitätsstreuungen • Chargenweise Qualitätsüberwachung notwendig • Mehrstufige Herstellung • Temperaturinhomogenitäten • Hohe Leistungsspitzen • Energie-, lager-, transport- und arbeitsintensiv • Ausformapparate notwendig

Die chargenweise Herstellung von Kautschukmischungen im Innenmischer kann insbesondere zu einer Streuung der Mischungsqualität von einem Batch zum anderen führen. Bekannt ist ebenfalls der sogenannte "first batch-Effekt". Dieser Effekt tritt aufgrund einer zu geringen Kammertemperatur beim Anfahren des Innemischers auf und führt zu einer unzureichenden Mischungsqualität, die häufig zum Verwerfen der ersten bis zur vierten Mischung führt [5].

Aufgrund der geringen Kühlleistung und den daraus resultierenden hohen Mischungstemperaturen können die Vernetzungschemikalien häufig nur in separaten Stufen eingearbeitet werden. Dieses führt zu höheren Lager-, Transport- und Personalkosten. Nachteilig und kostenintensiv ist weiterhin die Notwendigkeit der Nutzung von Ausformapparaten wie Walzwerken oder Extrudern.

2.2. Kontinuierliche Verfahren

Kontinuierliche Verfahren sind im Bereich der Kunststoffherzeugung und Verarbeitung, und bei der Herstellung dynamisch vulkanisierter thermoplastischer Elastomere Stand der Technik. Die Entwicklung und Optimierung der Maschinen- und Verfahrenskonzepte eröffnet auch der Kautschukindustrie die Möglichkeit ihre Mischungen mit geringeren Produktschwankungen und niedrigerem Energie- und Raumbedarf kontinuierlich herzustellen. Die Voraussetzungen hierfür sind die Verfügbarkeit und Bereitstellung dosierfähiger Materialien, die Entwicklung oder Anpassung von kontinuierlichen Mischaggregaten, eine betriebssichere Beschickungs- und Dosiertechnik, sowie eine Automatisierung des Betriebes durch Steuer- und Regelanlagen.

2.2.1. Stand der Technik

Seit über 60 Jahren werden Lösungsansätze zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen vorgeschlagen [50, 51,]. Die Entwicklung von kontinuierlich arbeitenden Kautschukmischern und Verfahren zur Bereitstellung und fortlaufenden Zuführung der Mischungsbestandteile, speziell der Kautschuke, wird durch die zahlreichen Patentanmeldungen der Maschinenbauunternehmen und der Gummiindustrie offenbar.

Hale [51] beschreibt in einem Patent aus dem Jahr 1943 das in Bild 2-6 dargestellte Verfahren, in dem granulierter Kautschuk verwendet wird.

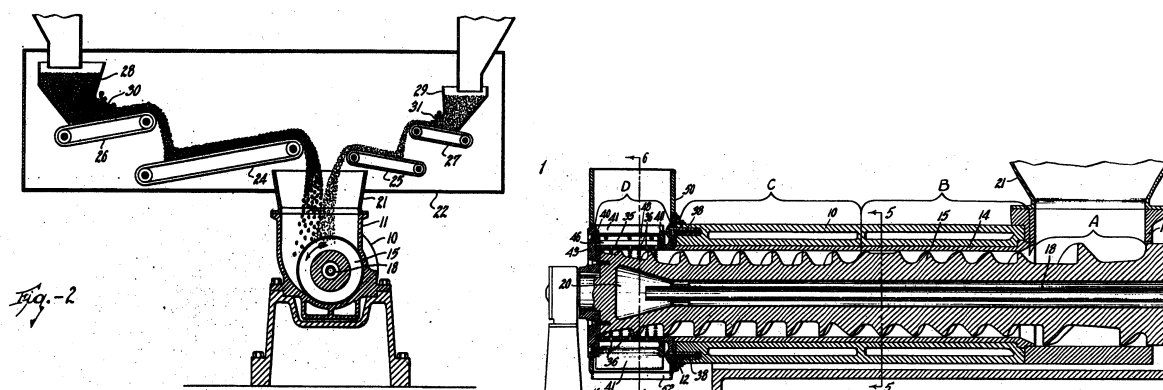


Bild 2-6 Prozess und Aggregat zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen [51]

Das Kautschukgranulat und der Ruß werden in separaten Stoffströmen einem kontinuierlichen Mischer zugeführt. Die Mischungsherstellung erfolgt in einer Einschnecke, die in eine Zuführzone (A) und in eine Knet- und Mischzone (B) unterteilt ist. Die anschließende Ausstoßzone (C) mündet in einem Auslass (D), in dem eine Granulator eingebaut ist.

Zona [52] hat die gemeinsame Zuführung der Mischungsbestandteile in einen Mischextruder dadurch gelöst (Bild 2-7), dass der zu einem Streifen mit konstanten Abmessungen ausgewalzte Rohkautschuk (2) auf einem Trägerband (1) zu einem Mischextruder gefördert wird, während auf den Streifen die Zuschlagstoffe, wie Ruß (5) oder Chemikalien (6) aufgestreut werden. Vor dem Eintritt des Streifens in den Extruder werden die Ränder herumerollt, so dass ein endloser Schlauch (12) mit den Zuschlagstoffen als Füllung erhalten wird.

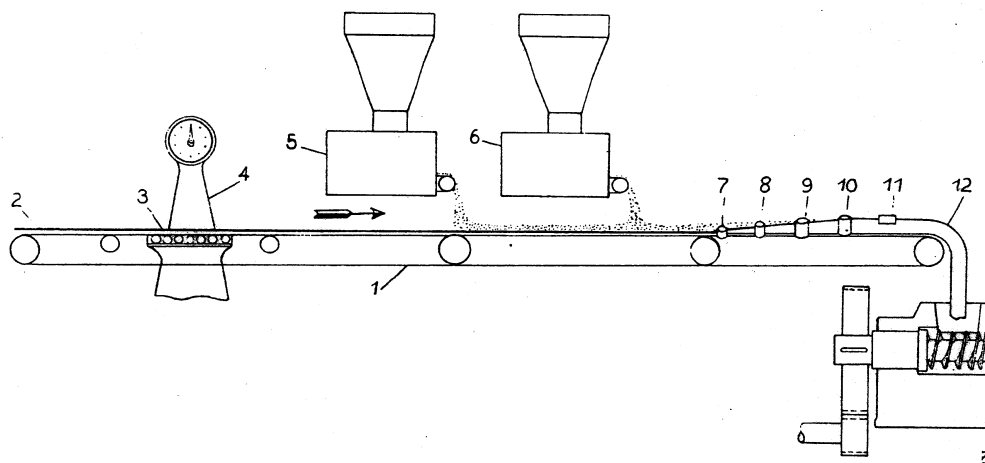


Bild 2-7 Verfahren zur fortlaufenden Zuführung von Mischungsbestandteilen [52]

Zur Verringerung der Staubbelastung beim Aufbringen der Ruße und der Chemikalien haben Nett und Waldrom [53, 54] ein in Bild 2-8 gezeigtes Verfahren entwickelt, in dem die in einem Trommelmischer (1) hergestellte Vormischung aus Ruß, Chemikalien und Öl in einen Querspritzkopf (2) eines Einschneckenextruders (3) gefördert und dort mit dem Rohkautschuk aus dem Extruder als Schlauch umspritzt wird.

Der mit den Zuschlagstoffen gefüllte Schlauch (4) gelangt über ein Förderband in den Mischextruder (5) und aus diesem in einen dritten Extruder (6), in dem die Vernetzungschemikalien zugemischt werden. Die Ausformung der Fertigmischung als Streifen erfolgt in einem weiteren Extruder (7).

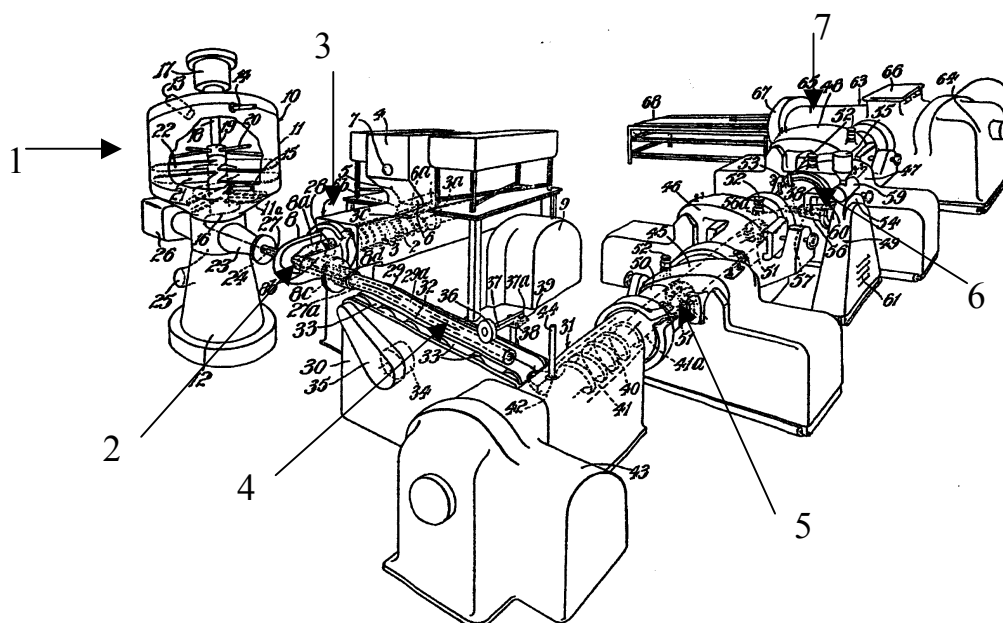


Bild 2 -8 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Fertigmischung [53]

Perrone und Wade [55] stellen ein Konzept vor, in dem aus einem im Innenmischer hergestellten Batch aus Kautschuk und Füllstoff durch Pressen von sternförmigen Strängen (12) und anschließendem Hexeln Pellets (Fig. 1 und Fig. 2) mit vergrößerter Oberfläche hergestellt werden. Diese Pellets werden in einem Trommelmischer mit puderförmigen oder flüssigen Mischungsbestandteilen, wie z. B. Vernetzungschemikalien an der vergrößerten Oberfläche benetzt und einem kontinuierlich arbeitenden Mischer (24) zugeführt. Das Verfahren ist für die Fertigung von Kabelmänteln konzipiert.

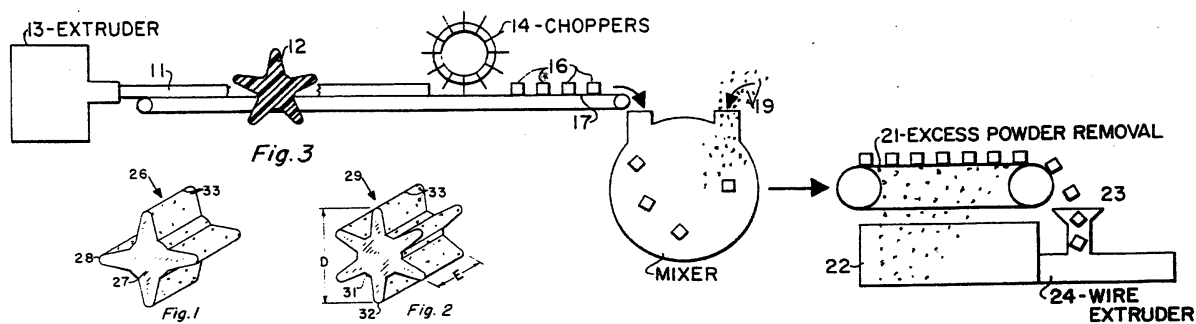


Bild 2-9 Kontinuierliche Herstellung und Weiterverarbeitung von Pellets [55]

In einem weiteren Konzept wird von Dahn, Langan und Meyer [56] ein Teilschritt zur kontinuierlichen Mischungsherstellung vorgeschlagen, in dem die Vernetzungschemikalien mit Wachs oder einem ähnlichen Stoff vorgemischt und anschließend granuliert werden. In einen Mischextruder wird dann ein Streifen, bestehend aus vorgemischtem Kautschuk und Füllstoff, eingeführt und gleichzeitig das Granulat aus den Vernetzungschemikalien dosiert zugegeben.

Parallel zu den maschinenbaulichen Entwicklungen zur kontinuierlichen Zuführung der Mischungsbestandteile und der Entwicklung von kontinuierlich arbeitenden Mischaggregaten wurde von den Rohstofflieferanten die Möglichkeit untersucht, Kautschuke in "frei fließender" Form herzustellen.

Ein Verfahren besteht in der Granulation von Ballenkautschuken [57, 58]. Auf diese Weise lassen sich aus einer Vielzahl von handelsüblichen Kautschuken wie NR, SBR, CR oder EPDM dosierfähige Granulate erzeugen. Infolge der hohen Klebrigkeit der Granulate ist das Aufbringen von Trennmitteln wie z. B. Talkum, Kreide, Ruß, Kieselsäure oder ähnlichen Materialien zur Desaktivierung der Adhäsionskräfte notwendig [22, 59].

Mit Hilfe weiterer Verfahren werden mit speziellen Fäll- und Koagulierverfahren Kautschuke in Krümelform hergestellt [60]. Stanton und Legge [61] beschreiben die Möglichkeit der Vormischung verschiedener Kautschukemulsionen und der Ausfällung zu rieselfähigen Kautschukblends. Die Klebrigkeit der Krümel oder Pulver wird z. B. durch das Aufbringen von filmbildenden polymeren Substanzen verhindert, die die Kautschukoberflächen abschirmen [62]. Buchanan, Katz, Russel und Rist [63] beschreiben ein Verfahren, in dem durch gemeinsames Ausfällen von Latexpartikeln, Stärke und Mehlderivate als Umhüllungsmittel dienen, und pulverförmige SBR- und NBR Kautschuke gewonnen werden. Diese können im kontinuierlichen Mischverfahren eingesetzt werden. Sie wurden zu Preisen produziert, die denen von konventionellen ballenförmigen Kautschuken entsprachen.

Morrell [64] und Engel [65] haben sich damit beschäftigt den Kautschuk in flüssiger Latexform einzusetzen. Untersucht wurden dabei flüssige SBR- und NBR-Typen. Die in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellten rußverstärkten Mischungen wurden in einem Spritzgussverfahren direkt zu Reifen gegossen [66]. Aufgrund der schlechten Fließeigenschaften der flüssigen Kautschuke beim Fördern in Rohrleitungen und der unzureichenden physikalischen Vulkanisateigenschaften wurden die Entwicklungsarbeiten nicht weitergeführt.

Von der Chemischen Werke Hüls AG wurde 1963 das "Kautschuk-Pulver-Verfahren" [67] entwickelt. In diesem Verfahren wird durch eine spezielle Fälltechnik ein Copräcipitat aus Synthesekautschuk, in diesem Fall SBR, und Kieselsäure hergestellt, das als feinteiliges trockenes Pulver anfällt und sich zu Stäbchen verdichten lässt. Es können Verhältnisse von bis zu 100 Teilen Kieselsäure auf 100 Teile Kautschuk erreicht werden. Den Kautschuk-Kieselsäure-Batchen (KS-Batch) werden in einem Rührsystem die weiteren Mischungsbestandteile wie ZnO, Weichmacher und Vernetzungskemikalien zugemischt. Die so erzeugte Vormischung wurde auf Zwei- und Mehrschneckenextrudern und im Spritzgussverfahren kontinuierlich verarbeitet, und direkt zu Profilen ausgeformt [68-70]. Ein ähnlicher Ansatz zur Herstellung kieselsäurehaltiger SBR-Kautschuke in Granulatform ist in [71] zu finden.

Das Potential der Anfang der siebziger Jahre verfügbaren granulat- oder pulverförmigen Kautschuke mit und ohne Füllstoff und der entsprechenden kontinuierlichen Verarbeitungsmaschinen spiegelt sich im Ergebnis der "Delphi-Studie" [19] wider. Diese Studie wurde 1972 von der Du Pont in Form einer Umfrage nach der Delphi- Methode in 29 Unternehmen der europäischen und amerikanischen Kautschukindustrie zum Thema: "Was hat die Kautschukindustrie in technologischer Hinsicht von der Zukunft zu erwarten?" durchgeführt.

In dieser Studie wird vorausgesagt, dass der Anteil von Kautschuken in Pulver-, Krümel- oder Granulatform 1980 ca. 10 bis 15 % der Rohmateriallieferung für die Reifenherstellung betragen wird und dass der Anteil im Bereich der technischen Gummiartikel sogar bei 20 bis 25 % liegen wird. Weiterhin wird eingeschätzt, dass die Herstellung von Kautschukmischungen mit kontinuierlich arbeitenden Maschinen innerhalb von 15 bis 20 Jahren diejenige der batchweise arbeitenden Mischer übertreffen wird [20, 21].

Als Folge dieser Studie wurden von den Kautschukproduzenten und von der verarbeitenden Industrie weitergehende Entwicklungsarbeiten durchgeführt, die Palette der frei fließenden dosierbaren Kautschuke zu erweitern, und die Technik der kontinuierlichen Mischungsherstellung zu optimieren.

Das "Kautschuk-Pulver-Verfahren" wurde ab 1973 von der Chemischen Werke Hüls AG erfolgreich auf rußgefüllte SBR Kautschuke angewandt, auf deren Grundlage Mischungen für PKW- Reifenlaufflächen im Innenmischer und in "Spezialextrudern" hergestellt wurden [65, 72].

Koch gibt 1971 [73] und 1974 [74] einen Überblick über den Stand der Einsatzmöglichkeiten von kontinuierlichen Knetmaschinen in der Kautschukverarbeitung. Er beschreibt als geeignete Mischaggregate den "Farrel-Continuous Mixer" (FCM) und zwei Einschneckenextruder mit Mischzonen.

Beim "Farrel-Continuous Mixer" [75] handelt es sich entsprechend Bild 2-10 um einen zweiwelligen gegenläufigen Mischer mit tangierenden Knetwellen, die in ihrer Form den Innenmischerrotoren ähnlich sind. Die Regelung des Füllgrades erfolgt über eine Auslassklappe am Ausgang des Extruders. Eine Ausformung der Mischung zu Zwischenprodukten wie z. B. Strängen ist nur durch einen nachgeschalteten Extruder erreichbar.

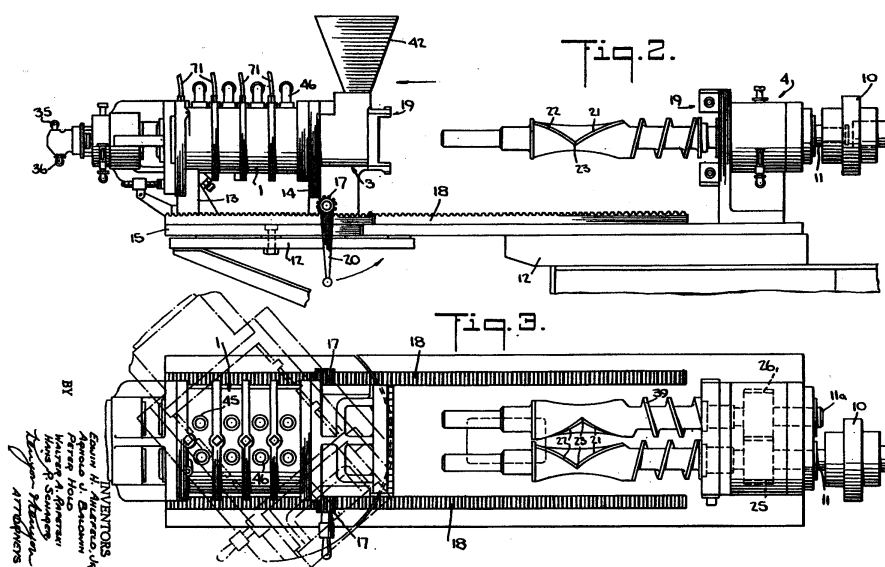


Bild 2-10

Farrel-Continuous Mixer (FCM) [75]

Als geeignete Einschneckenextruder mit Mischwirkung werden von Koch der Transformixextruder und der einwellige Misch- und Knetextruder (EVK) der Firma Werner & Pfleiderer genannt.

Das Funktionsprinzip des Transformixextruders [76, 77] ist in Bild 2-11 dargestellt. Die Konstruktion dieses Extruders weist Fördergänge in Schnecke und Zylinder auf, die in ihren geometrischen Abmessungen kontinuierlich und gegenläufig bis auf einen maximalen Querschnitt zu- bzw. bis auf Null abnehmen. Der Gesamtquerschnitt bleibt hierbei erhalten. Auf diese Weise wird die Mischung fortlaufend von der Schnecke in den Zylinder bzw. umgekehrt "transferiert". Der Mischeffekt wird somit nach dem Prinzip der fortlaufenden Stromteilung und Umlegung erzeugt.

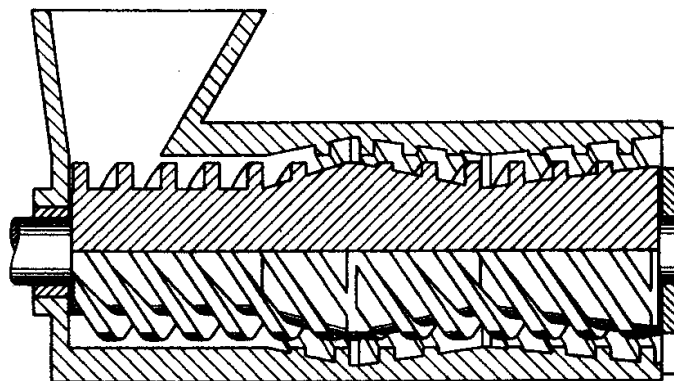


Bild 2-11 Funktionsprinzip des Transformixextruder

Das Funktionsprinzip des einwelligen Misch- und Knetextruder (EVK) ist in Bild 2-12 dargestellt. Die mehrgängige Schnecke besitzt Längs- und Querstege. Die Stege sind so angeordnet, dass der aufgestaute Werkstoff einer starken Scherung unterworfen wird, wobei der Mischeffekt durch die Aufteilung in Teilströme und deren Zusammenführung gesteigert wird. Die Mischqualität hängt von der Anzahl der Scherspalt und deren Weiten ab [78, 79].

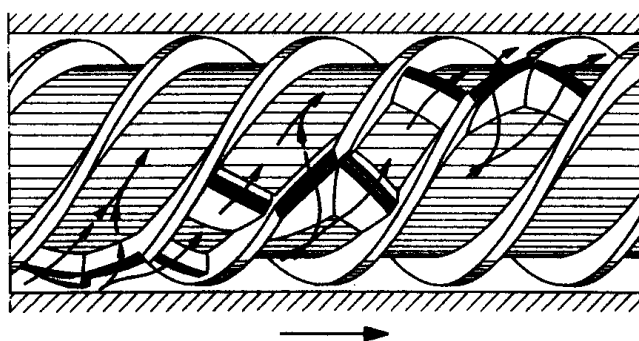


Bild 2 -12 Funktionsprinzip des Misch- und Knetextruder (EVK)

Die weiteren Versuche zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen wurden bis Anfang der 90'er Jahre hauptsächlich unter Verwendung von Einschneckenextrudern mit verschiedenen Ausführungen von Mischzonen durchgeführt [22-24, 80-85].

Allgemeine Vorgehensweise war dabei Schnellmischer einzusetzen, in denen die füllstoffhaltigen oder ungefüllten Kautschuke in Pulverform einschließlich Weichmacher und Vernetzungschemikalien vermischt werden. Dieses als "Dry-Blend" bezeichnete pulverförmige Gemenge wurde dann auf den beschriebenen Mischextrudern oder in Spritzgießautomaten [23, 86] mit geeigneter Mischschnecke direkt verarbeitet.

Teilweise wurde dabei festgestellt, dass die gewünschte Zerteilung und Verteilung der Füllstoffe bei der Verwendung der konventionellen oben beschriebenen Mischaggregate und Schnecken nicht erreicht werden konnte. Ebenfalls erwies sich die Kühlleistung der Einschneckenextruder durch die kleine Zylinderoberfläche und die tief geschnittenen Gänge als unzureichend [22, 87].

In den weiteren Untersuchungen wurden aus diesen Gründen zunehmend Doppelschneckenextruder eingesetzt.

Verschiedene Autoren [88-91] beschreiben die Herstellung von rußgefüllten EPDM-Mischungen an gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextrudern, wobei in allen Fällen von granuliertem EPDM-Ballenkautschuk ausgegangen wurde. Capelle [6] beschreibt die kontinuierliche Herstellung einer EPDM-Schlauchmischung mit einer Mooney-Viskosität von 90 Mooney-Punkten (ML_{1+4}) am Berstorff Doppelschneckenextruder ZE 90 A. Dabei wird bei Drehzahlen von 100 bis 110 1/min eine Durchsatzleistung von 500 bis 600 kg/h Fertigmischung mit einem spezifischen Energieeintrag von 0,18 kWh/kg und Ausstoßtemperaturen von 130 bis 135 °C erreicht. Capelle berechnet, dass für Mischkapazitäten von 2-2,5 t/h ein Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 192 mm (ZE 180 A) in Betracht kommt.

Ein wesentlicher Beitrag im Bereich der EPDM-Mischungen wurde von der Union Carbide durch die Entwicklung von frei fließendem granulatförmigen EPDM geliefert [92, 93]. Im Gegensatz zur Ballenform wird bei der Polymerisationstechnik im Gasphasenfluidbett der EPDM-Kautschuk in Granulatform hergestellt. Die Granulatteilchen besitzen eine mittlere Partikelgröße zwischen 0,6 und 0,8 mm und sind mit 20 bis 25 phr Ruß teilbenetzt. Die kontinuierliche Herstellung von Mischungen auf der Basis dieser Materialien am gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder wird von Italiaander [7] beschrieben.

Einen besonderen Meilenstein bildet das 2002 entwickelte CCM-System (Continuous Compound System) der Pirelli [9, 94, 95]. Das CCM-System stellt einen kontinuierlichen Herstellungsprozess von Kautschukmischungen mit einer vollautomatischen Materialbeschickung dar. In einer Pilotanlage können 2 Extrusionslinien jeweils bis zu 250 kg/h kieselsäuregefüllte Reifenmischungen herstellen. Die Silanisierungsreaktion wird während der Extrusion durchgeführt. Aufgrund der langen Reaktionszeit zur Silanisierung und des unterschiedlich benötigten Temperaturniveaus entlang des Verfahrens besteht jede Extrusionslinie aus zwei durch ein Puffersilo gekoppelten Doppelschneckenextrudern. Der erste Extruder arbeitet in einem Temperaturbereich von 150-200 °C. Die Grundmischung wird granuliert und im Puffersilo zwischengelagert. Die Zugabe der Vernetzungskemikalien erfolgt im 2. Extruder mit einer maximalen Ausstoßtemperatur von 120 °C. Weiterhin werden online nicht näher definierte Mischungseigenschaften erfasst [96, 97].

Eswaran et al. beschreiben in einem Patent der Firma Goodyear [98] ebenfalls mehrere Konzepte zur Herstellung kieselsäuregefüllter Kautschukmischungen unter Verwendung von Doppelschnecken- und Einschneckenextrudern, und auch Kopplungen der Maschinen zur Verweilzeiterhöhung.

In den letzten Jahren sind zunehmend Versuche zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen unter Verwendung von Mehrwellenextrudern, wie dem Ringextruder [13] und dem Planetwalzenextruder [99], oder auch speziell entwickelten Einschneckenextrudern [100, 101] durchgeführt worden.

Weitere Entwicklungen zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen sind in [102-106] beschrieben.

2.2.2. Prozessschritte und Grundlagen

Die zentrale Einheit der kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen ist der Mischextruder.

Der Gesamtprozess (Bild 2-13) gliedert sich dabei in die Verfahrensschritte:

- Dosierung der Mischungsbestandteile in den Extruder
- Mischen der Komponenten
- Austragen und Ausformen des Extrudates.

Eine besondere Charakteristik des dargestellten Verfahrens ist, dass das Grundmischen und das Fertigmischen, d. h. die Zugabe der Vernetzungschemikalien direkt in einem Arbeitsvorgang erfolgt. Aufgrund der in der Kautschukmischung enthaltenen Vernetzungschemikalien beträgt die maximal zulässige Ausstoßtemperatur 120 °C.

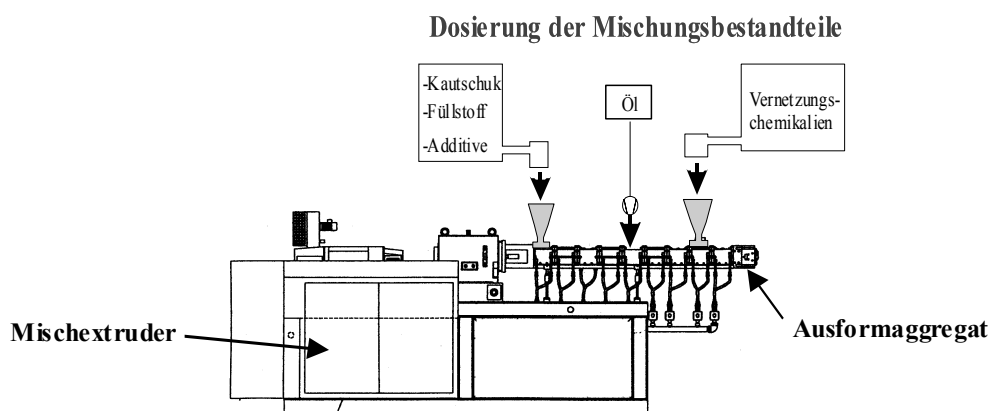


Bild 2-13 Prinzipieller Verfahrensaufbau zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen

2.2.2.1. Dosieren

Die Grundvoraussetzung der kontinuierlichen Mischungsherstellung ist die Zugabe der Mischungsbestandteile in einem konstanten Mengenverhältnis pro Zeiteinheit (kg/h). Wie aus Tabelle 2-1 ersichtlich, beinhalten Kautschukmischungen eine Vielzahl unterschiedlicher Chemikalien in kleinen Mengen, woraus sich für die Dosieraggregate hohe Anforderungen hinsichtlich der Genauigkeit ergeben. Die Mischungsbestandteile fallen als grobe oder feine Granulate, als Pulver oder Chips, und im Fall von Öl als viskose Flüssigkeit an.

Die Einteilung der Dosierer erfolgt in volumetrische und gravimetrische Dosiersysteme [107, 108].

In Bild 2-14 sind verschiedene volumetrische Dosiersysteme dargestellt. Es handelt sich um einfach aufgebaute und damit preiswerte Systeme. Die Erzeugung von konstanten Dosierströmen erfolgt z. B. mit Hilfe von drehenden Schnecken, umlaufenden Bändern oder vibrierenden Rinnen. Der Dosierstrom lässt sich durch die Variation der Antriebsgrößen wie Drehzahl oder Vibrationsfrequenz einstellen; ist aber aufgrund der fehlenden Rückkopplung einer Messgröße nicht regelbar.

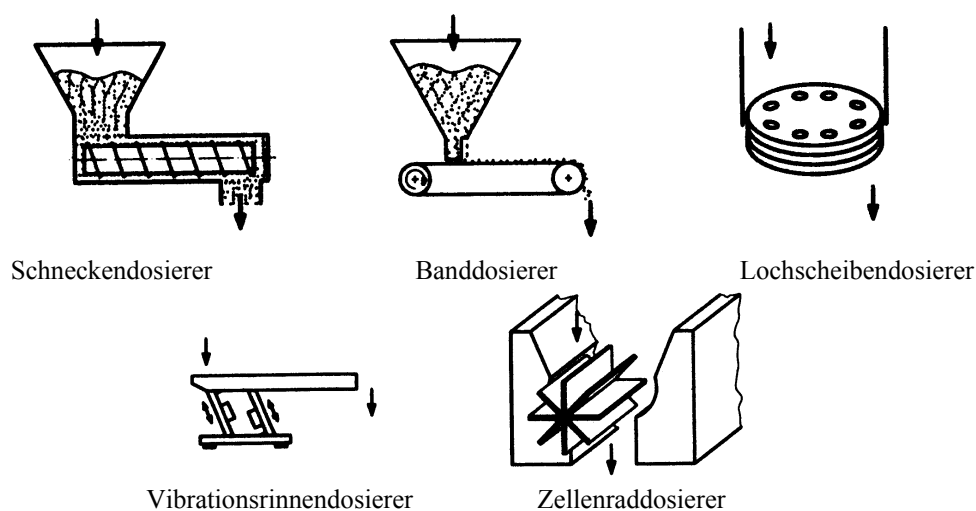


Bild 2-14 Volumetrische Dosiersysteme [120]

Da eine Überwachung und Regelung der mit volumetrischen Systemen erzeugten Dosierströme nicht möglich ist, sollten zur Qualitätssicherung bei der kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen gravimetrische Dosiersysteme genutzt werden.

Während einer gravimetrischen Dosierung wird das Gewicht des zudosierten Massestroms gemessen. Gravimetrische Dosierer werden in Dosierbandwaagen und Differentialdosierwaagen unterschieden (Bild 2-15). In geschwindigkeitsgeregelten Bandwaagen wird der Massestrom mit Hilfe einer Messzelle unter dem Transportband und der Bandgeschwindigkeit geregelt. Der Massestrom in gewichtsgeregelten Dosierbandwaagen lässt sich mit Hilfe der Variation des Trichteröffnungsgrades bei konstanter Bandgeschwindigkeit ändern.

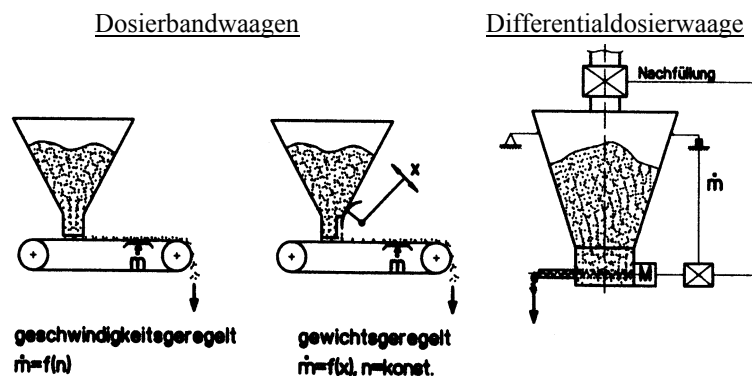


Bild 2-15 Gravimetrische Dosiersysteme [120]

In Differentialdosierwaagen wird die Gewichtsabnahme des gesamten Vorratsbehälters pro Zeiteinheit ermittelt und geregelt. Unter Verwendung von Austragshilfen, wie bewegte Seitenwände, Rührwerke oder Vibrationsböden werden Dosierprobleme wie Brückenbildung oder Haften an Behälterwänden verhindert [107, 109, 120]. Je nach produktspezifischen Eigenschaften lassen sich die verwendeten Ausstragsschnecken variieren. Die Prozessdaten der Differentialdosierwaagen wie Behältergewicht, Istwert und Regelabweichungen werden online angezeigt und in die Prozesskontrolle des Gesamtverfahrens integriert [110].

Da es sich bei einem Großteil der pulverförmigen Kautschukchemikalien, wie z. B. Zinkoxid, Schwefel und Beschleuniger um adhäsive und schwer rieselfähige Schüttgüter handelt, sollte die Dosierung dieser Mischungsbestandteile mit Differentialdosierwaagen erfolgen.

Die Dosierung der Weichmacheröle erfolgt über Dosierpumpen. Eingesetzt werden Verdrängerpumpen wie Membran-, Kolben- oder Zahnradpumpen. Zur Erhöhung der Fließfähigkeit der viskosen Öle ist eine Temperierung des Dosieraggregates und der Leitungen vorzusehen [108, 111].

2.2.2.2. Mischen

Ziel des Mischens ist es, in einem Mehrkomponenten- System durch Verteilen und ggf. auch Zerteilen örtlich gleiche Konzentrationsverteilungen der Bestandteile zu schaffen. Für das Mischen von Polymeren mit Füllstoffen wird dieser Prozess in drei Bereiche unterteilt. Unterschieden wird nach Michaeli [112] zwischen:

- distributivem Mischen,
- laminarem Mischen und
- dispersivem Mischen.

Die drei Mischvorgänge sind in Bild 2-16 schematisch dargestellt.

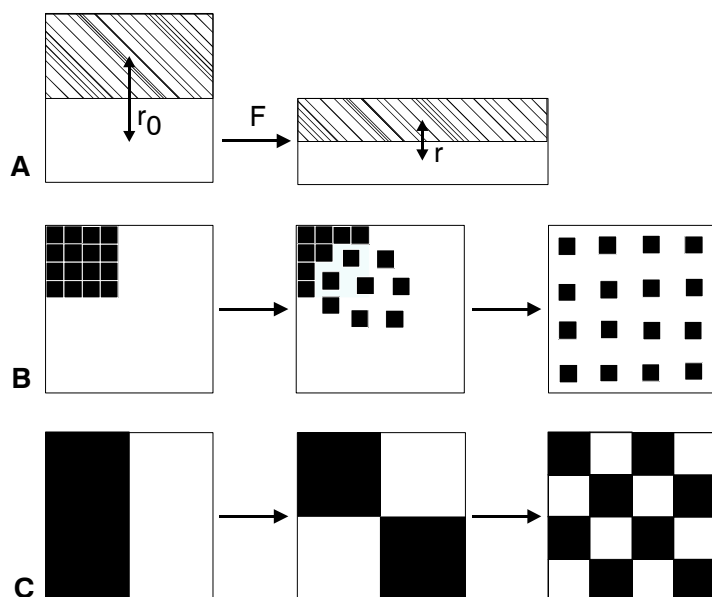


Bild 2-16 Grundarten des Mischens [112, 115]

- A Laminares Mischen
- B Distributives Mischen
- C Dispersives Mischen

Werden die als Flüssigkeiten oder deformierbare Substanzen in einer Mischung vorliegenden Komponenten durch Einwirkung von Scher- oder Dehnbelastungen deformiert, wird die Dicke und der Abstand der Schichten voneinander verringert, und die Oberfläche vergrößert. Dieser Vorgang wird als laminares Mischen bezeichnet (Bild 2-16 A). Sind die zu vermischenden Komponenten ineinander lösliche Flüssigkeiten oder Feststoff/Feststoff-Systeme, werden diese anfangs getrennt vorliegenden Komponenten durch einfache distributive Vorgänge in der Mischung verteilt (Bild 2-16 B). Überschreiten die auf die Mischung einwirkenden Kräfte die kritische Schubspannung der vorhandenen Feststoffagglomerate, werden diese nach Bild 2-16 C durch dispersives Mischen aufgebrochen und bis in ihre kleinsten Einheiten zerteilt.

Die drei beschriebenen Arten des Mischens sind nicht voneinander zu trennen und laufen während des Mischvorgangs parallel ab [113-115].

Eines der zentralen Themen der Herstellung von Kautschukmischungen ist die Einarbeitung von Füllstoffen, wie Ruß und Kieselsäure in den Kautschuk.

Eine besondere Eigenschaft der Ruße und Kieselsäuren ist die Neigung dieser Füllstoffe zur Bildung von Agglomeraten. Eine Prinzipdarstellung des hierarchischen Aufbaus von Ruß ist in Bild 2-17 dargestellt.

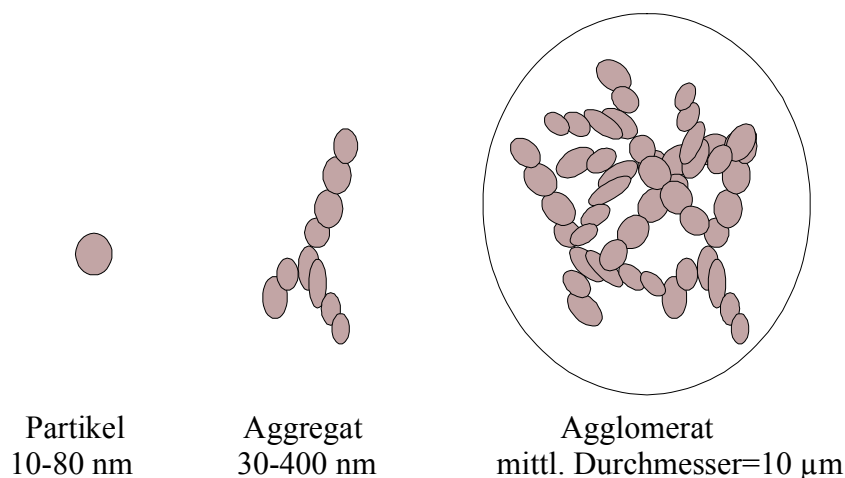


Bild 2-17 Hierarchischer Aufbau von Ruß [38]

Ruß wird über die unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen hergestellt. Im Verlauf des Herstellungsprozesses lagern sich die gebildeten Partikel zu Aggregaten zusammen, deren mittlere Durchmesser je nach Rußtyp zwischen 30 und 400 nm liegen. Die aus bis zu 300 Partikeln bestehenden Aggregate werden aufgrund der starken Bindungskräfte zwischen den Partikeln während des Mischprozesses nicht aufgebrochen und bilden die kleinste Verstärkungswirkung bestimmende Füllstoffeinheit.

Durch van-der-Waal'sche Wechselwirkungen lagern sich die Ruß-Aggregate zu Agglomeraten mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm zusammen [114-116]. Die Rußagglomerate werden zur Verbesserung der Rieselfähigkeit vom Hersteller zu größeren Perlen zusammengeschlossen.

Die Funktion des Mischprozesses besteht darin, die in makroskopischen Dimensionen vorliegenden Rußpellets oder Agglomerate durch Einwirkung mechanischer Kräfte dispersiv zu mikroskopischen Einheiten abzubauen und diese distributiv in der Mischung zu verteilen. Erfolgt eine unzureichende Verteilung der Füllstoffe während des Mischens oder werden die Agglomerate nicht ausreichend zerstört, liegen potentielle Fehlerstellen in der Mischung vor, die die physikalischen Eigenschaften des Elastomerproduktes beeinflussen.

Die Dispersion und Verteilung des Rußes oder der Kieselsäure im Kautschuk stellt ein Maß für die Güte des kontinuierlichen Mischprozesses dar.

Dispersives Mischen

Shiga und Furuta [117] beschreiben ein Modell, in welchem der Abtrag des Rußes an der Agglomeratoberfläche in Form konzentrischer Kugelschalen erfolgt. Der im Scherfeld abgetragene Volumenanteil ist proportional zur Oberfläche des Agglomerats, zur übertragenen Schubspannung im Fluid und zur Verweilzeit (Belastungsdauer). Damit wird der Volumenverlust (ΔV_A) eines Agglomerats bezogen auf das Agglomeratvolumen (V_A) zu

$$\frac{\Delta V_A}{V_A} = K \frac{t \tau_{xy}}{d_A} \quad (2-3)$$

Hierin ist τ_{xy} die Schubspannung, t die Verweilzeit, K eine Konstante und d_A der Agglomeratdurchmesser.

Der durch dispersives Mischen erreichbare Agglomeratdurchmesser ist somit von der Höhe der Schubspannung und von der Verweilzeit abhängig

$$d_A = f(\tau, t) \quad (2-4)$$

Um eine Zerteilung der Agglomerate zu erzielen ist außer einer Mindestschubspannung auch eine Mindestverweilzeit erforderlich. Oberhalb der Mindestwerte sind Schubspannung und Verweilzeit austauschbar um den gleichen Zerteilerfolg zu erzielen [118-120].

In effektiven Mischteilen entstehen hohe Schubspannungen und die Masse hat lange Verweilzeiten.

Die Höhe des Zerteilvorgangs steht in direktem Zusammenhang mit dem spezifischen Energieeintrag e . Darunter wird nach Schuler [121] die pro Materialvolumeneinheit aufgewendete mechanische Energie als Folge der Schubspannungsverteilung im Scherfeld des Schneckenkanals eines Doppelschneckenextruders verstanden (Gleichung 2-5).

$$e = \frac{P}{\dot{m}} = \tau \cdot \bar{t} \cdot \frac{\dot{\gamma}}{\rho} = \frac{\bar{t}}{\rho} \cdot \eta \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (2-5)$$

P : dissipierte Antriebsleistung

τ : Schubspannung

ρ : Dichte der Mischung

\dot{m} : Massedurchsatz

$\dot{\gamma}$: Schergeschwindigkeit

η : Viskosität

2.2.2.3. Austragen und Ausformen

Zum Ausformen der im Extruder hergestellten Kautschukmischungen werden Ausformwerkzeuge wie Düsen oder Granuliertorrichtungen genutzt. Sind diese Ausformwerkzeuge direkt an den Mischextruder angeschlossen, muss der benötigte Druck zum Überwinden des Werkzeugwiderstandes vom Extruder erzeugt werden. Der Druckaufbau vor dem Ausformwerkzeug eines Doppelschneckenextruder führt zu einem Rückstau des Materials in den Schneckenraum und damit zu einer oft unzulässigen Temperaturerhöhung im Bereich der schnell drehenden Schnecken. Nach Schuler [121] erhöht sich die Temperatur bei der Extrusion von z. B. Polypropylen am gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder und einem Austragsdruck von 100 bar um 33 bis 62 °C.

Dieser unerwünschte Temperaturanstieg lässt sich durch eine Entkopplung der Verfahrensschritte Mischen und Austragen verhindern. Im Kunststoffbereich werden daher wie im Bild 2-18 dargestellt zum Druckaufbau kurze, langsam laufende, einwellige Austragsextruder nachgeschaltet.

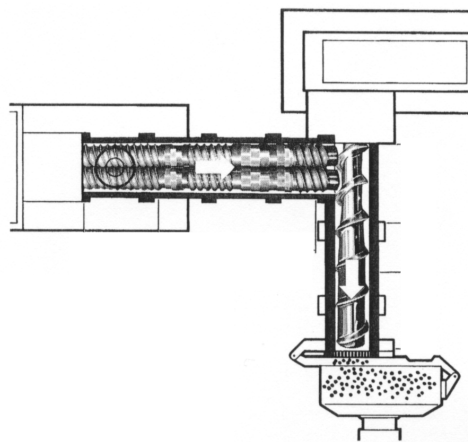


Bild 2-18 Aufbereitung von PVC mittels Doppelschneckenextruder und einwelligem Austragsextruder zum Druckaufbau [122]

Als Druckaufbauaggregate werden ebenfalls Zahnradpumpen eingesetzt, die direkt an den Doppelschneckenextruder gekoppelt sind [123].

Von Schuler [121] wird für die Extrusion von Polypropylen mit einer Zahnradpumpe und einem Austragsdruck von 100 bar eine Temperaturerhöhung von 8 bis 12 °C beschrieben.

Im Bereich der Kautschuktechnologie werden Zahnradpumpen derzeit schon vielfach zum Druckaufbau oder zur Vergleichmäßigung des Druckes vor Extrusionswerkzeugen eingesetzt [124, 125-129].

3. Rubber/Filler-Composites

Rubber/Filler-Composites (RFC) sind feinteilige, kornförmige und füllstoffhaltige Kautschuke, die zur Herstellung von Kautschukmischungen verwendet werden.

Als Ausgangsmaterialien können eine Vielzahl gängiger Kautschuke, wie z. B. E-SBR, L-SBR, NR, EPM und EPDM und Füllstoffe wie Ruß, Kieselsäure oder Kieselkreide eingesetzt werden. Zusätzlich lassen sich bei der Herstellung der RFC Weichmacher, Aktivatoren, Alterungsschutzmittel und Vernetzungskemikalien in die Kautschukphase inkorporieren [130].

3.1. RFC basierend auf NR bzw. E-SBR und Ruß

Zur Herstellung der rußgefüllten RFC werden Ruße in feinteiliger Form (fluffy) verwendet, die im Allgemeinen einen mittleren Agglomeratdurchmesser von 1 bis 8 μm aufweisen [131]. Fluffy-Ruß entsteht während der Rußherstellung nach dem Furnace-Verfahren und fällt dort mit einem Schüttgewicht von 0,05 g/cm^3 an. Bisher wird dieser Fluffy-Ruß zur Nutzung in der Gummiindustrie mittels Perlung und Verdichtung in die handelsübliche Perlenform mit einer Korngröße von 2 bis 3 mm und einem Schüttgewicht von 0.3 bis 0,5 g/cm^3 überführt [33].

Die Agglomerate des Fluffy-Rußes werden entsprechend der Herstellung der RFC aus einer Kautschuk/Füllstoff-Suspension gleichmäßig an ihrer Oberfläche mit Kautschuk benetzt. Der Füllstoff in RFC ist dadurch bereits in der Kautschukmatrix vordispersiert. Aufgrund der Verwendung spezieller niedrigviskoser NR-Latices mit einer Mooney-Viskosität (ML1+4) von 55-60 ist eine Mastikation von NR/Ruß-RFC während des Mischprozesses nicht erforderlich.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten RFC-Typen mit Füllstoffanteilen kleiner als 80 Teile Füllstoff pro hundert Teile Kautschuk sind 10 bis 20 Teile des gesamten Füllstoffanteils im äußeren Kornbereich (Randschicht) gebunden.

Diese entsprechend Bild 3-1 im Mittel 10 μm starke Füllstoff-Schicht bewirkt die Rieselfähigkeit der RFC und verhindert das Verkleben bei der Lagerung [132].

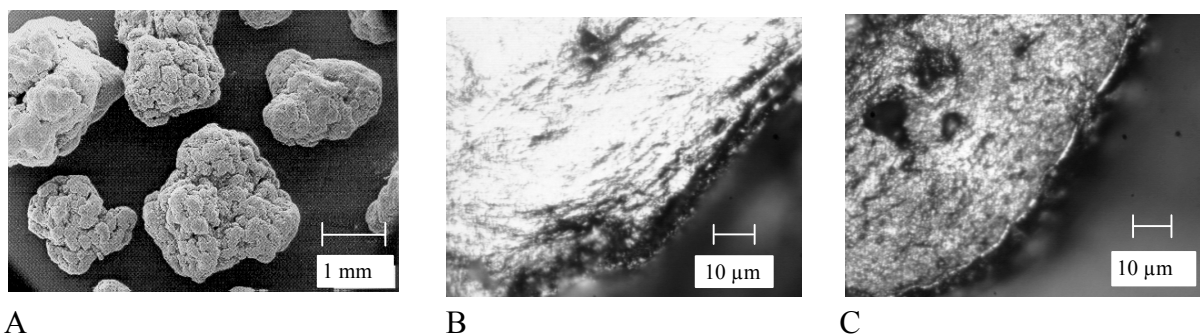


Bild 3-1 Lichtmikroskopische Aufnahmen von RFC
 A- einzelne NR/Ruß-RFC
 B- Schnitt durch ein NR/Ruß-RFC- Korn
 C- Schnitt durch ein E-SBR/Ruß-RFC- Korn

Bild 3-2 zeigt die Produktionsschritte zur Herstellung von rußhaltigem RFC. Im ersten Schritt wird eine Rußsuspension hergestellt. In dieser ist der Hauptteil (ca. 80 %) des im Endprodukt enthaltenden Füllstoffs zusammen mit einem Metallsalz, gegebenenfalls in Gegenwart eines Emulgatoren, in Wasser dispergiert. Diese Rußsuspension wird anschließend mit dem Kautschuk-Latex (NR) bzw. der Kautschukemulsion (E-SBR) in einem Propeller-Rührer vermischt. Unter weiterem Rühren wird durch Zusatz einer Säure der pH-Wert abgesenkt. Die Größe des dabei entstehenden Kautschukgrundkornes mit einem konstanten Rußgehalt wird über die Metallsalzmenge gesteuert. Der kleinere Anteil der Rußsuspension (20 %), der im Endprodukt die oben beschriebene Trennschicht bildet, wird unter weiterem Absenken des pH-Wertes zugesetzt, so dass der in der Mischung befindliche Kautschuk zusammen mit dem Ruß ausfällt. Die ausgefällten RFC-Körner werden anschließend mit einer Zentrifuge abgetrennt und auf einen Restwassergehalt von ca. 1% getrocknet [26-28].

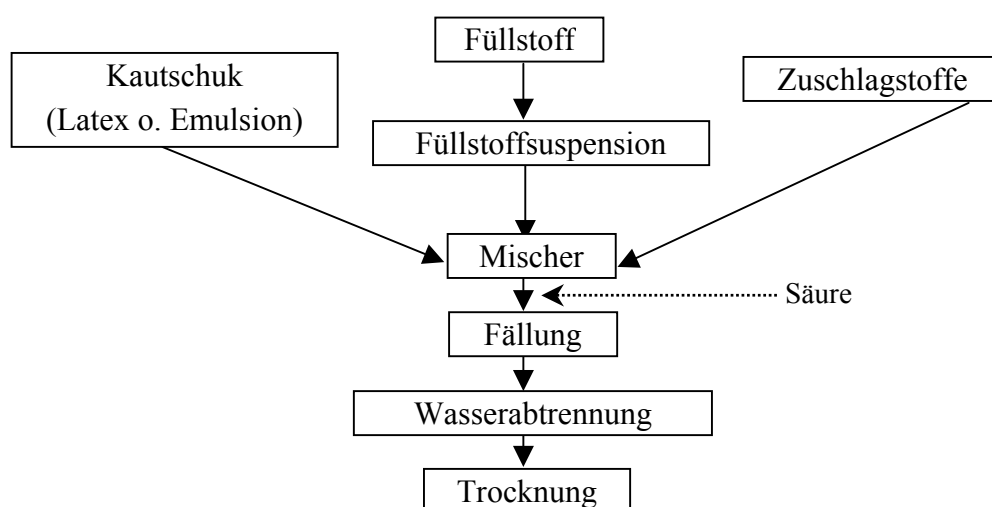


Bild 3-2 Herstellung von Rubber/Filler-Composites [132]

3.2. RFC basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan

Als Kopplungsmittel zwischen den unverträglichen Fasen Kautschuk und Kieselsäure werden Silane eingesetzt. Diese müssen mittels der sogenannten Silanisierungsreaktion unter definierten Temperatur- und Zeitbedingungen mit der Kieselsäureoberfläche verbunden werden. Die verwendeten Silane sind bifunktionell (Bild 3-3), d. h. die Ethoxy-Gruppen des Silans reagieren mit der Kieselsäure, und die Sulfangruppen reagieren nach ihrer Spaltung während der Vernetzung mit den Alkylenstoffatomen der Doppelbindungen des Kautschuks. Hierdurch wird eine chemische Anbindung der Kieselsäure an die Kautschukmatrix erhalten [32, 33, 38, 163].

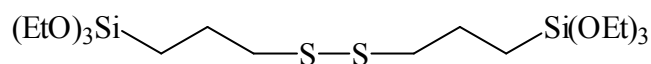


Bild 3-3 In E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC eingesetztes Silan vom Typ Bis-triethoxy-silylpropyl-disulfan (Si 75)

Die Herstellung von RFC basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan erfolgt ebenfalls nach den in Bild 3-2 dargestellten Produktionsschritten [133, 134]. Die Benetzung der Kieselsäure mit der Organosilanverbindung (Si 75) erfolgt während der Erzeugung der Füllstoff-Suspension. Die Silanisierungsreaktion wird während des abschließenden Trocknungsschrittes über 45 Minuten bei 120 °C unter kontrolliertem Abzug des entstehenden Ethanol durchgeführt [29].

4. Doppelschneckenextruder

Doppelschneckenextruder werden innerhalb der Kunststofftechnik für die Aufbereitung und Verarbeitung eingesetzt [122, 135, 136]. Sie zählen in diesem Bereich zu den wichtigsten Mischaggregaten. Die Einteilung der Doppelschneckenextruder erfolgt entsprechend des Drehsinnes in gleichsinnig oder gegensinnig drehende Systeme [137]. Weiterhin wird zwischen dichtkämmenden oder tangierenden, längs bzw. quer offenen, oder geschlossenen und zylindrischen oder konischen Ausführungen unterschieden [138-140].

Gegensinnig drehende Doppelschneckenextruder arbeiten nach dem Prinzip der Kammerförderung, womit hohe Pumpwirkungsgrade erreicht werden können. Hauptnachteil dieser Maschine ist der hohe Verschleiß [119]. Aufgrund der hohen Drücke im Radialspalt reiben die Schnecken bei hohen Drehzahlen stark an der Zylinderwand. Die Mischwirkung bei maximalen Drehzahlen deutlich unter 100 1/min ist eingeschränkt.

Gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder sind aufgrund der modularen Bauweise sehr flexibel. Das Baukastensystem gestattet es, dass sowohl die Zylinder als auch die Schnecken in Anpassung an die vorgegebene Verfahrensaufgabe individuell zusammengestellt werden können. Die Schneckenelemente des Extruders lassen sich in nahezu beliebiger Kombination auf den Schneckenschäften anordnen. Ein weiteres charakteristisches Merkmal ist die hohe Selbstreinigung des gesamten Extruders [119, 137].

4.1. Strömungs- und Mischverhalten im Doppelschneckenextruder

Im Doppelschneckenextruder haben alle Förder-, Knet- und teilweise auch Sonderelemente die gleiche Querschnittsfläche. In Abhängigkeit des Typs der Schneckenelemente handelt es sich bei Förderelementen um ein längs offenes und quer geschlossenes oder, wie z. B. in Knetblöcken, längs und quer offenes Doppelschneckensystem [137, 138].

Die Geometrie der Schneckenelemente wird vom Schneckenaußendurchmesser D , dem Schneckeninnendurchmesser d und der Gangtiefe h bestimmt.

Die Schneckenelemente beider Wellen berühren sich nicht (Bild 4-1). Aus verschleißtechnischen Gründen werden die Schneckenelemente bzw. Achsen um das Zwickelspiel δ_{zw} vom theoretischen Achsabstand A_{th} auf den wirklichen Achsabstand A_w abgerückt. Eine weitere Größe ist das Radialspiel δ_R zwischen dem Schneckenkamm und der Zylinderbohrung mit dem Durchmesser D_z [119, 121, 141, 142].

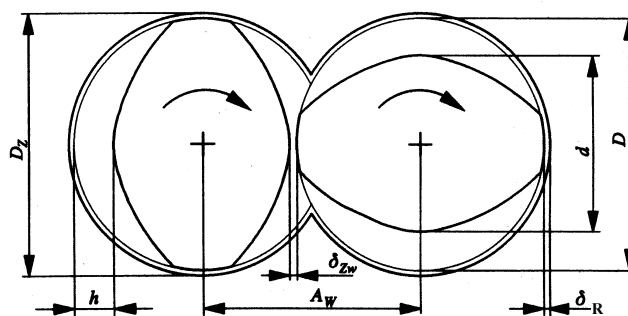


Bild 4-1

Geometrische Größen eines gleichsinnig drehenden, zweigängigen Doppelschneckenextruder [119]

4.1.1. Förderelemente

Der Stofftransport in gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextrudern findet in den Förderbereichen in einer Bahn statt, die beide Schnecken umschließt (Bild 4-2). Die Extrusionsmasse bewegt sich dabei spiralförmig um die Schnecken entlang der 8-förmigen Zylinderinnenwand. Ein Stoffaustausch durch die Ebene von A-B ist nicht möglich [143].

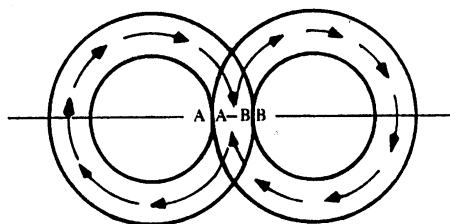


Bild 4-2 Bewegungsbahn der Extrusionsmasse bei einer gleichsinnig drehenden Schneckenanordnung [143]

Unter der Voraussetzung der Haftung der Extrusionsmasse an der Schneckenoberfläche und der Gehäusewand bildet sich, wie in Bild 4-3 dargestellt, eine Schlepplösung mit dem Volumenstrom \dot{V}_s in Gangrichtung aus. Der Schlepplösung entgegengerichtet ist die Leckströmung \dot{V}_L über die Schneckenstege aufgrund des Radialspiels δ_R [120, 144].

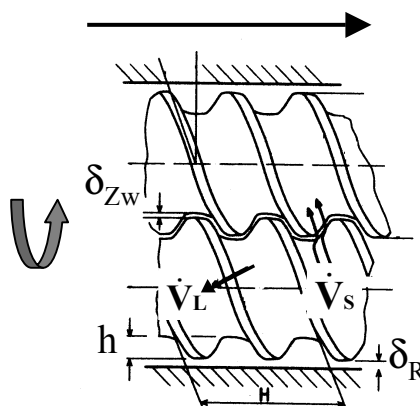


Bild 4-3 Strömungsvorgänge in den Förderelementen [145]

Das freie Volumen der Schneckengänge des Doppelschneckenextruders wird während der Extrusion nur partiell mit Material gefüllt. Der Füllgrad ϵ (Gleichung 4-1) der Schnecken berechnet sich aus der von Material eingenommenen Fläche A_ϵ im Kanalquerschnitt und der freien Kanalquerschnittsfläche A_{Kanal} eines Schneckenkanals [145]:

$$\varepsilon = \frac{A_{\varepsilon}}{A_{\text{Kanal}}} \quad (4-1)$$

Das Material in den teilgefüllten Schneckengängen sammelt sich vor der aktiven Flanke der Fördererlemente und wird in Gangsteigungsrichtung gefördert. Im Eingriffsbereich der Schnecken, dem sogenannten Zwickel, wird die Flanke der abgebenden Schnecke durch die Kammkante der Gegenschnecke mit einem geringen Spiel abgedichtet, wodurch die Extrusionsmasse im Zwickelbereich vollständig ausgekämmt wird [119]. Dieser Strömungswiderstand und die scharfe Umlenkung der Extrusionsmasse führt zu einer Scherung im Zwickelbereich. Die Schergeschwindigkeit im Zwickelbereich berechnet sich nach Schuler [121] zu:

$$\dot{\gamma}_{\text{Zw}} = \frac{A_{\text{th}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot n}{\delta_{\text{Zw}}} \quad (4-2)$$

Die im Zwickelbereich entstehenden hohen Schubspannungen sind neben der Schergeschwindigkeit auch von der Viskosität abhängig, wodurch sich die gute Selbstreinigung bei der Extrusion von hochviskosen Materialien erklärt.

Der den gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder durchlaufende Massestrom wird durch die Mehrgängigkeit der Schnecken in mehrere, nicht in Verbindung stehende Materialströme i aufgeteilt. Die Anzahl der Materialströme i wird durch die Gangzahl k der Elemente festgelegt [118, 119, 146]:

$$i = 2 \cdot k - 1 \quad (4-3)$$

Für zweigängige Schneckenelemente ergeben sich somit die in Bild 4-4 dargestellten drei Materialströme.

Der fehlende Materialaustausch zwischen den $(2 \cdot k - 1)$ Materialströmen würde bei auftretenden Dosierschwankungen zu einem Konzentrationsunterschied der Materialströme führen. Die Durchmischung der Stoffströme, und der Ausgleich von entstehenden Konzentrationsunterschieden erfolgt in den Mischelementen, wie z. B. Knetblöcken.

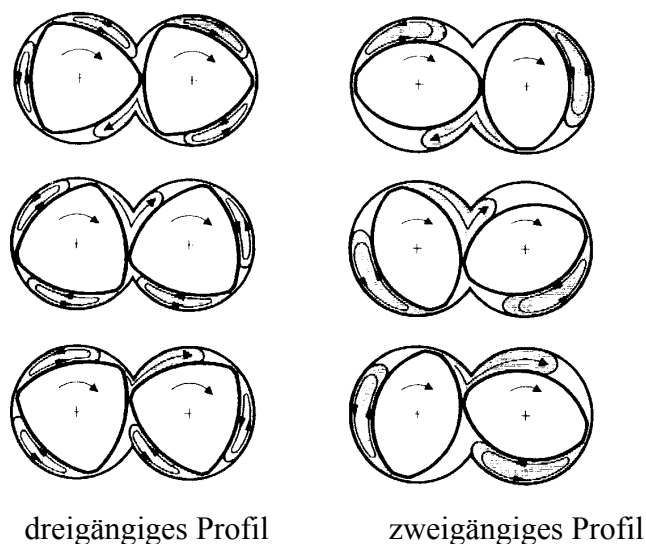


Bild 4-4 Materialströme in drei- und zweigängigem Schneckenprofil [84]

4.1.2. Knetblöcke

Knetblöcke bestehen aus versetzt angeordneten Knetscheiben. Die Stirnfläche dieser Knetscheiben entspricht der Stirnfläche der Fördererlemente. Die Einteilung der Knetblöcke erfolgt entsprechend der Hauptförderrichtung in a) fördernde, b) neutrale und c) rückfördernde Knetblöcke (Bild 4-5).

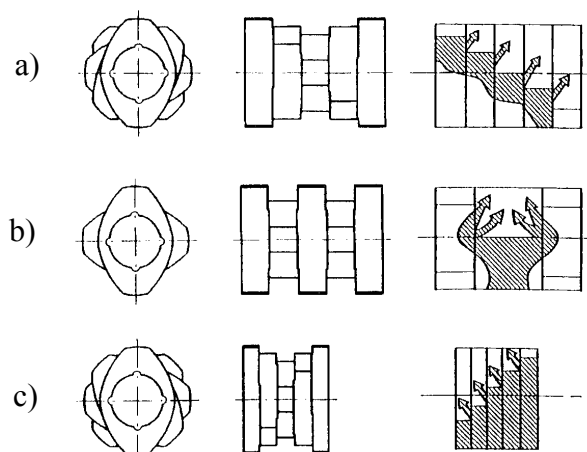


Bild 4-5 Knetblöcke mit unterschiedlichen Scheibenversatzwinkeln und Hauptförderrichtung

- a) fördernder Knetblock, $\varphi_K = 45^\circ$
- b) neutraler Knetblock, $\varphi_K = 90^\circ$
- c) rückfördernder Knetblock, $\varphi_K = -45^\circ$

Aufgrund der in den Knetblöcken entstehenden Verdrängungsströmungen kann ein Knetblock je nach Knetscheibenversatzwinkel φ_K eine Strömung stromabwärts in Förderrichtung ($0^\circ < \varphi_K < 90^\circ$) oder stromaufwärts entgegen der Förderrichtung ($0^\circ > \varphi_K > -90^\circ$) erzeugen. Sind die Knetscheiben um $\varphi_K = 90^\circ$ angeordnet, wird der gesamte Knetblock als neutral bezeichnet, d. h. es bildet sich keine bevorzugte Förderrichtung aus [84, 145].

Der distributive Mischeffekt von Knetblöcken resultiert aus Rückströmungen durch die Spalte zwischen den einzelnen Knetscheiben [144].

Der Zusammenhang zwischen der Geometrie von Knetblöcken und des daraus resultierenden distributiven und dispersiven Mischverhaltens ist in den Bildern 4-6 und 4-7 wiedergegeben [84, 142, 145].



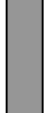

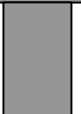
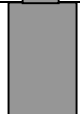


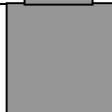
Knetblock	Scheibenversatzwinkel φ_K	Distributive Mischwirkung	Dispersive Mischwirkung
	45°		
	45°		
	45°		

Bild 4-6 Einfluss der Knetscheibenbreite auf die distributive und dispersive Mischwirkung von fördernden Knetblöcken



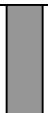


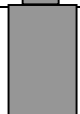

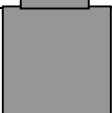

Knetblock	Scheibenversatzwinkel φ_K	Distributive Mischwirkung	Dispersive Mischwirkung
	45°		
	90°		
	-45°		

Bild 4-7 Einfluss des Knetscheibenversatzwinkels auf die distributive und dispersive Mischwirkung von Knetblöcken

Die Breite der dunkel hinterlegten Flächen in den Bildern 4-6 und 4-7 stellt ein quantitatives Maß zur Höhe des Mischeffektes dar.

Knetblöcke mit schmalen Knetscheiben zeigen gegenüber breitscheibigen Knetblöcken eine höhere distributive Mischwirkung, da auf gleicher Länge mehr Scheiben angeordnet sind und somit eine höhere Anzahl von Stromteilungen erzielt wird [146]. Mit zunehmender Knetscheibenbreite erhöhen sich die Scher- und Dehnströmungen über dem Scheibenkamm, wodurch die dispersive Mischwirkung ansteigt. Mit zunehmendem Versatzwinkel der Knetscheiben entgegen der Hauptförderrichtung der Schnecken wird das Strömen der Extrusionsmasse in stromabwärts liegender Richtung zunehmend behindert, und der Füllgrad im Knetblock erhöht. Dadurch erhöht sich bei gleicher Knetblocklänge der distributive und dispersive Mischeffekt.

Neutrale und rückfördernde Knetblöcke sind vollständig mit Material gefüllt und bilden einen Strömungswiderstand. Dieser Strömungswiderstand führt zu einem Druckaufbau in den stromaufwärts liegenden Elementen.

Die maximale Schergeschwindigkeit in Knetblöcken bildet sich über dem Kamm aus und berechnet sich nach Franzheim [145] durch:

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{\pi \cdot D_a \cdot n}{\delta_R} \quad (4-4)$$

Für die Schergeschwindigkeit im Zwickelbereich von Knetblöcken gilt wie bei den Förderelementen Gleichung 4-2.

4.1.3. Sonderelemente

Für eine effiziente Durchmischung bei gleichzeitig schonender Materialbehandlung werden zusätzlich Mischelemente wie Zahnscheiben oder Elemente großer Steigung, sogenannte kontinuierliche Mischelemente, eingesetzt. Die Selbstreinigung dieser Elemente ist jedoch eingeschränkt [120, 146].

Mit Zahnscheiben (Bild 4-8) wird die Aufteilung in voneinander unabhängige Stoffströme vollständig aufgehoben.

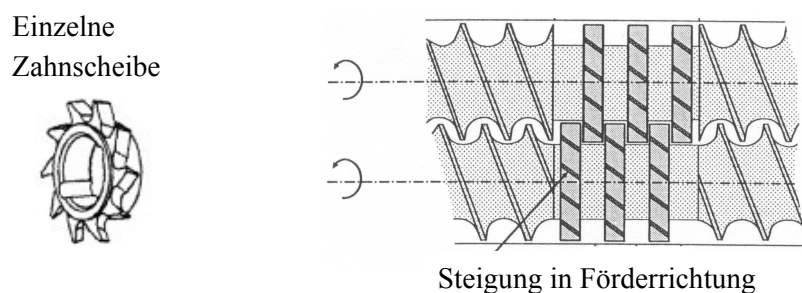


Bild 4-8 Zahnscheiben zum distributiven Einmischen von flüssigen oder festen Additiven [84]

Durch die hohe Anzahl der Zähne und das Ineinandergreifen der Profile wird eine intensive distributive Mischwirkung erzielt. Zahnmischteile eignen sich daher speziell zum Einmischen von flüssigen und festen Additiven.

Von Zloczower und Tadmor [84] wird für Zahnscheiben eine höhere Effektivität gegenüber schmalen fördernden Knetblöcken zur Inkorporation von Silicon-Öl in HDPE (high density Polyethylen) beschrieben.

Continuous Mixing Elements (CME) (Bild 4-9) stellen Elemente großer Steigung dar, für die ein hohes dispersives Mischverhalten bei, gegenüber Knetblöcken, geringerer thermischer Mischungsbeanspruchung beschrieben wird [104, 147, 148].

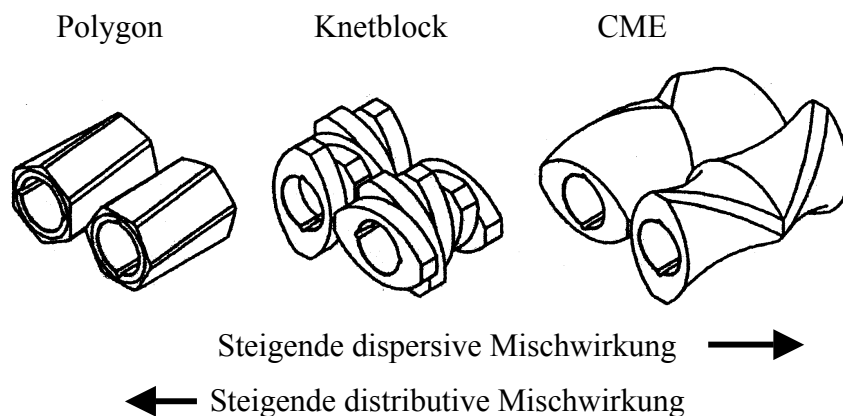


Bild 4-9 Vergleich der Mischintensität von Knetblock und Sonderelementen [147]

Polygon-Mischelemente haben nach Untersuchungen von Wickenheisser [148] an Stelle von Knetblöcken eine deutlich verbesserte distributive Mischwirkung bei geringerer thermischer Mischungsbelastung. Dies wird durch die langen einheitlichen Scherspalt bewirkt, die ein lokales Überhitzen vermeiden sollen [148].

5. Experimentelles

5.1. Versuchsmaterialien und Dosierung

Als Versuchsmaterialien werden Rubber/Filler-Composites (RFC) eingesetzt, die als Granulate in einem Größenbereich von 0,5-3 mm vorliegen. Als weitere Bestandteile der Kautschukmischungen werden handelsübliche Chemikalien und Öle verwendet.

Wie in Kapitel 3. erläutert stellen RFC frei fließende und rieselfähige Materialien dar, die durch ein spezielles Herstellungsverfahren bereits Kautschuk und Füllstoff in definierten Mengen enthalten, und die sich durch die Kornform einem kontinuierlichen Mischverfahren dosiert zuführen lassen. Die Zusammensetzung der vier genutzten RFC-Typen und die Mengenverhältnisse der Bestandteile sind in Tabelle 5-1 aufgezeigt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der RFC- Bestandteile sind in Tabelle 5-2 und 5-3 dargestellt.

Tabelle 5-1 Zusammensetzung der verwendeten RFC-Typen

RFC-Typ	Bestandteil/phr		
	Kautschuk	Füllstoff	Silan
RFC 1	NR / 100 phr	N234 / 47 phr	----
RFC 2	E-SBR 1500 / 100 phr	N234 / 58 phr	----
RFC 3	E-SBR 1712 / 100 phr	U 7000 FC / 76 phr	TESPD* / 6,2 phr
RFC 4	E-SBR 1721 / 100 phr	U 7000 FC / 76 phr	TESPD / 6,2 phr

* Bis (triethoxysilylpropyl) disulfan

Tabelle 5-2 Chemische Struktur und Mooney-Viskosität (ML1+4) der Kautschuke in RFC

Kautschuk-Typ	Styrol [Gew.-%]	ML 1+4
NR	----	55-60
E-SBR 1500	23,5	50
E-SBR 1712	23,5	120
E-SBR 1721	40,0	120

Tabelle 5-3 Spezifische Oberfläche (N₂-SA) und Struktur (DBP-Zahl) der Füllstoffe in RFC

Füllstoff-Typ	N ₂ -SA [m ² /g]	DBP-Zahl [ml/100g]	Bemerkung
Ruß N234	126	125	Laufflächenruß
U 7000 FC	180	260-280	hochdisperse Laufflächenkiesel- säure als Filterkuchen (FC)

Tabelle 5-4 Verwendete Rezepturen zur diskontinuierlichen und kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen

Rezeptur	1	2	3
Bestandteile [phr]			
RFC 1	147	-	
RFC 2	-	158	
RFC 3	-	-	130
RFC 4	-	-	50
Öl	-	10	35
ZnO	3,5	2,5	3,0
Stearinsäure	2,0	2,0	2,0
6PPD	1,5	2,0	1,5
TMQ	1,0	-	-
Wachs	1,0	-	1,0
TBBS	1,0	1,2	-
CBS	-	-	1,5
DPG	-	-	2,0
S	1,5	1,5	2,3
PVI	0,15	-	-

Die verwendeten Rezepturen (Tabelle 5-4) enthalten neben dem Hauptbestandteil RFC eine Vielzahl von unterschiedlichen Komponenten, die jeweils spezifische Aufgaben haben. In Tabelle 5-5 sind diese Mischungsbestandteile und deren Funktion aufgeführt.

Tabelle 5-5 Mischungsbestandteile und spezifische Aufgaben

Bezeichnung	Handelsname	Aufgabe
Öl	Enerthene 1849-1	Naphtenisches Weichmacheröl, Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens, Kostensenkung
ZnO	ZnO RS	Anorganischer Aktivator für Vulkanisationssysteme
Stearinsäure	Stearinsäure	Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens
6PPD	Vulkanox 4020/LG	Alterungsschutzmittel gegen Sauerstoff und Hitzeinwirkung
TMQ	VulkanoxHS/LG	
Wachs	Protektor G 3108	Ozonschutzwachs gegen Witterungseinflüsse
TBBS	Vulkacit NZ/EG	Vulkanisationsbeschleuniger
CBS	Vulkacit CZ/MGC	
DPG	Vulkacit D/EGC	
S	Mahlschwefel	Vernetzungsmittel für Kautschuksysteme
PVI	Vulkalent G	Vulkanisationsverzögerer

Die kontinuierliche Mischungsherstellung verlangt eine genaue und reproduzierbare Zugabe der Mischungsbestandteile in einem konstanten Mengenverhältnis um eine gleichbleibende Produktqualität zu realisieren. Daraus ergeben sich hohe Anforderungen an die Dosiertechnik und an die Dosierfähigkeit der Kautschukchemikalien.

Die Erscheinungsformen und die Dosiereigenschaften der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 5-6 dargestellt.

Tabelle 5-6 Verwendete Kautschukchemikalien und deren Dosiereigenschaften [149, 150]

Bezeichnung	Erweichungspunkt [°C]	Erscheinungsform (Eigenschaften)
ZnO	>>200	feines Pulver (haftend)
Stearinsäure	>=69	grobes Pulver (rieselfähig)
6PPD	>=46	Linsen (3-5 mm)
TMQ	85-95	Linsen (3-5 mm)
Wachs	>=57	Linsen (2 mm)
TBBS	>=104	grobes Pulver (rieselfähig)
CBS	>=96	feines Pulver (rieselfähig)
DPG	>=145	feines Pulver (haftend)
S	>=115	feines Pulver (haftend)
PVI	~80	feines Pulver (rieselfähig)

Da die Kautschukchemikalien in kleinen Mengen zugesetzt werden, und die erzielbaren Durchsätze im Labormaßstab gering sind, ist es notwendig Vormischungen aus mehreren Rezepturbestandteilen zu erstellen. Zur Erhöhung der Mischbarkeit und Dosiergenauigkeit der Chemikalien werden die in Form von groben Linsen vorliegenden Alterungsschutzmittel 6PPD und TMQ in einer Schneidmühle zu feinem Pulver vermahlen. Das Vormischen der Rezepturbestandteile erfolgt in einem Trommelmischer.

Es werden im Allgemeinen zwei Vormischungen hergestellt, wobei, abhängig von der Rezeptur, die erste Vormischung RFC, ZnO, Stearinsäure und Alterungsschutzmittel enthält, und die zweite Vormischung aus den Vernetzungschemikalien, wie Schwefel und Vulkanisationsbeschleuniger besteht.

Die Dosierung der vorbereiteten Vormischungen in den Doppelschneckenextruder erfolgt über gravimetrische Differentialdosierwaagen. Das Anhaften der Chemikalien-Vormischungen an den Behälterwänden wird durch bewegte Seitenwände und Rührwerke verhindert. Die bei den Untersuchungen verwendeten gravimetrischen Dosiersysteme sind in Tabelle 5-7 zusammengefasst.

Tabelle 5-7 Gravimetrische Differentialdosierwaagen [151] und genutzte Durchsatzbereiche

Bezeichnung	Durchsatzbereich	Bemerkung
DDW-H31-FW 33	5 kg/h - 50 kg/h	FlexWall Einschneckendosierer für Pulver und granulatförmige Schüttgüter
DDW-H31-FW 33	1 kg/h - 10 kg/h	
DDW-H20-DDSR 20	0,5 kg/h - 5 kg/h	Doppel-Dosierschnecke für Pulver

Die Einspritzung des Weichmacheröls in den Doppelschneckenextruder erfolgt über eine temperierbare Dosierstation, die aus einem Rührbehälter, einem Wärmeschrank und einer Förderpumpe besteht. Zur Erhöhung der Fließfähigkeit wird das Öl und die Zuführungsleitung zum Extruder auf 50 °C temperiert.

5.2. Mischaggregate

5.2.1. Innenmischer

Zur Herstellung der Kautschukmischungen steht ein Laborinnenmischer vom Typ W&P GK1,5E mit einer Antriebsleistung von 24 kW zur Verfügung. Der Laborinnenmischer besitzt ineinandergreifende Rotoren und hat ein Kammervolumen von 1550 cm³. Die Rotordrehzahlen sind stufenlos von 10 bis 100 1/min regelbar. Die Mischkammerwand und die Rotoren sind separat bis 95 °C temperierbar und lassen sich mit Wasser kühlen.

Mittels einer seriellen Schnittstelle lassen sich die Prozessdaten wie z. B. Leistung, Drehzahl und Temperatur während des Mischens verfolgen und aufzeichnen.

5.2.2. Doppelschneckenextruder

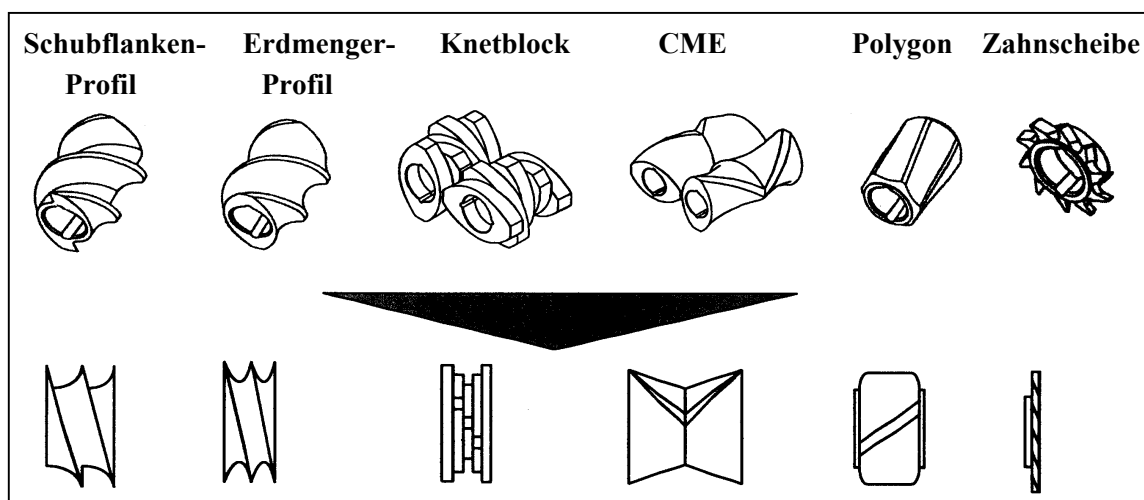
Die Untersuchungen zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen werden an einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ FTX-80 der Firma Farrel Corporation, USA durchgeführt. Die geometrischen Daten des Doppelschneckenextruder sind in Tabelle 5-8 zusammengestellt.

Tabelle 5-8 Geometrische Daten des Doppelschneckenextruder Farrel FTX-80

Parameter	
Maximale Prozesslänge	36 L/D
Schneckenaußendurchmesser (D)	36,5 mm
Zylinderinnendurchmesser (D_z)	37 mm
Durchmesser Verhältnis D/d	1,55
Maximale Drehzahl	500 1/min
Antriebsleistung	18,5 kW
Drehmoment pro Schnecke	176 Nm

Der Extruder besteht aus 9 austauschbaren Zylindern mit einer jeweiligen Länge von 4 L/D. Die Prozesssegmente können je nach Verfahrensaufgabe gekühlt oder erwärmt werden. Die Kühlung der Zylinder erfolgt mit einer Wasserdurchflusskühlung in peripheren Bohrungen des Zylinderkörpers. 6 Zylinder sind mit verschließbaren zylindrischen Öffnungen versehen. An diesen Stellen ist es möglich weitere Mischungsbestandteile zuzugeben, zu Entgasen oder Materialproben zu entnehmen.

Die kontinuierliche Mischungsherstellung erfolgt mittels modular aufgebauter Schnecken, d. h. die zur Verfügung stehenden Misch - und Förderelemente (Bild 5-1) können entlang des Verfahrensteils variiert werden. Dieser modulare Aufbau erlaubt eine Steuerung des Mischprozesses, indem die Mischung Regionen hoher Scherbelastungen, wie z. B. Knetblöcke durchläuft, und in die Regionen der Förderelemente mit niedrigen Scherbelastungen eintritt. Es lassen sich somit sowohl die Mischungseigenschaften als auch die Mischungstemperaturen im kontinuierlichen Verfahren beeinflussen.

**Bild 5-1** Misch - und Förderelemente des Doppelschneckenextruder Farrel FTX-80 in dreidimensionaler und zweidimensionaler Darstellung

5.3. Experimentelle Methoden

5.3.1. Charakterisierung der Mischungseigenschaften

Die Charakterisierung der Mischungseigenschaften erfolgt 24 Stunden nach der Mischungsherstellung.

Füllstoffdispersion

Die Dispersion von Kautschuk-Füllstoffen ist abhängig von der betrachteten Längenskala. Der Bereich großer Längen von einigen μm bis zu einigen hundert μm wird als Makrodispersion bezeichnet. Die auf einer Längenskala von 50 bis 1000 nm auftretenden Füllstoffaggregate- oder Agglomerate bilden den schwer zu charakterisierenden Anteil der Mikrodispersion [33].

Zur Charakterisierung der Füllstoffdispersion im makroskopischen Bereich wird in dieser Arbeit das Dispersions-Index-Analyse-System (DIAS) verwendet. Bei dieser Methode handelt es sich um ein auflichtmikroskopisches Verfahren zur Untersuchung von Glanzschnitten an Mischungen oder Vulkanisaten [152]. Durch den Schnitt werden die Füllstoffagglomerate aus der Probe herausgerissen oder verbleiben auf der Oberfläche. Die dadurch entstehenden Vertiefungen oder Erhöhungen werden mittels CCD-Kamera und Bildverarbeitungssoftware digitalisiert, und zur Auswertung des Dispersionskoeffizienten herangezogen.

Der Dispersionsgrad wird aus dem Verhältnis des Volumenanteils der sichtbaren Füllstoffagglomerate und des gesamten Füllstoffanteils in der Mischung ermittelt. Ein Dispersionsgrad von $D=100\%$ sagt somit aus, dass keine Füllstoffagglomerate auf der Schnittoberfläche erkennbar sind [115, 152].

Unterhalb der lichtoptischen Grenze kann mit dem DIAS-Verfahren keine Aussage mehr zum weiteren Dispersionsverhalten des Füllstoffs in der Kautschukmatrix gemacht werden.

Zur Charakterisierung der Füllstoffdispersion im mikroskopischen Längenbereich werden daher rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) durchgeführt.

Speichermodul G'

Zur Beurteilung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung werden an den hergestellten Kautschukmischungen bei 60 °C und $0,5\text{ Hz}$ deformationsamplitudenabhängige Messungen des Speichermoduls G' am Rubber Process Analyser RPA 2000 der Firma Monsanto durchgeführt.

Unter der Voraussetzung konstanter Füllstoffkonzentrationen ist der Plateauwert des Speichermoduls G'_0 bei kleinen Deformationsamplituden von der Dispersion abhängig. Mit steigender Scherbelastung von Kautschukmischungen ist eine Abnahme von G'_0 auf eine verbesserte Dispersion zurückzuführen [33, 163].

Mooney-Viskosität

Die Ermittlung der Mooney-Viskosität erfolgt am Scherscheiben-Viskosimeter vom Typ Mooney MV 2000E der Firma Monsanto.

Die Prüfung wird bei 100 °C durchgeführt. Nach Schließen der Kammer wird die Probe zunächst im Ruhezustand des Rotors eine Minute vorgewärmt. Nach Ablauf der Vorwärmzeit wird der Antrieb eingeschaltet, und der Rotor dreht sich mit 2 min^{-1} über eine Prüfzeit von 4 Minuten innerhalb der Probe. Über die Prüfzeit wird der Drehmoment aufgenommen, der zur Rotation der Scherscheibe aufgebracht werden muss. Dem nach Ablauf der Prüfzeit erreichten Drehmoment wird ein proportionaler Zahlenwert, bezeichnet als Mooney-Einheit, zugeordnet. Diese dient als Maß für die Mooney-Viskosität.

Die Darstellung erfolgt beispielsweise mit:

50 ML (1+4) 100 °C

für eine Mooney-Viskosität von 50, gemessen mit einem Normalrotor (L), bei einer Vorwärmzeit von einer Minute, vier Minuten Prüfdauer und einer Prüftemperatur von 100 °C.

Vernetzungsverhalten

Zur Bestimmung der zur Herstellung von Vulkanisaten benötigten Zeit t_{90} , und zur Untersuchung charakteristischer Größen, wie z. B. der Anvulkanisationszeit (Scorch Time) wird das Vernetzungsverhalten am Rheometer MDR 2000E der Firma Monsanto bestimmt. Dabei werden die Kammern für die drei Mischungen wie folgt temperiert:

- Rezeptur 1 basierend auf NR/Ruß-RFC: 150 °C
- Rezeptur 2 basierend auf E-SBR/Ruß-RFC: 160 °C
- Rezeptur 3 basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan: 165 °C

5.3.2. Charakterisierung der Vulkanisateigenschaften

Die Vulkanisation erfolgt entsprechend der am Rheometer MDR 2000E gemessenen Zeit t_{90} . Die Charakterisierung der Vulkanisateigenschaften erfolgt 24 Stunden nach der Vulkanisation.

Spannungs- Dehnungsverhalten

Die Zugversuche zur Bestimmung der Zugfestigkeit und Reißdehnung werden nach DIN 53504 an S2-Prüfstäben, ausgestanzt aus 2 mm Vulkanisatplatten, auf einer Zwick Universalprüfmaschine Z010 durchgeführt. Für jede Probe werden 5 Prüfstäbe geprüft, und der Mittelwert errechnet.

Härte

Das Härteprüfverfahren nach Shore A wird gemäß DIN 53505 an 6 mm dicken Vulkanisatplatten bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Dicke von 6 mm wird durch Schichtung von 3 Platten mit einer Dicke von 2 mm erreicht. Für jede Probe werden 5 Vulkanisatplatten geprüft, und der Mittelwert errechnet.

DIN-Abrieb

Die Bestimmung des DIN-Abriebs erfolgt an zylindrischen Probekörpern mit 16 mm Durchmesser und 6 mm Höhe nach DIN 53516. Der DIN-Abrieb wird als Volumenverlust in mm^3 angegeben.

Rückprallelastizität

Die Bestimmung der Rückprallelastizität erfolgt nach DIN 53512 an 12 mm dicken Vulkanisatplatten. Die Dicke von 12 mm wird durch Schichtung von 2 Platten mit einer Dicke von 6 mm erreicht.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Diskontinuierliche Herstellung im Innenmischer

Die Reduzierung des spezifischen Energieeintrages führt in einem Mischbetrieb zur Reduzierung und Einsparung beträchtlicher Kosten. Eine Zielsetzung der Untersuchungen zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen ist es daher mit diesem kontinuierlichen Verfahren gleiche bis bessere Mischungs- und Vulkanisateigenschaften bei gegenüber dem diskontinuierlich arbeitenden Innenmischer geringeren Energieeinträgen zu erzielen. Der Innenmischer stellt somit das durch einen Extruder zu ersetzende Mischaggregat dar. Die Eigenschaften der Innenmischer-Mischungen und der daraus hergestellten Vulkanisate dienen daher als Referenzgrößen, die durch das zu entwickelnde kontinuierliche Verfahren ebenfalls erreicht oder sogar überschritten werden sollten. Als Referenzaggregat wird dabei der Innenmischer vom Typ W&P 1,5E gewählt, da sich aufgrund der Baugröße und der technischen Ausstattung Mischungen mit einem hohen Eigenschaftsniveau herstellen lassen, und sich die Antriebsleistung des Innenmischer von 24 kW in etwa mit der Antriebsleistung des Doppelschneckenextruder FTX-80 von 18,5 kW vergleichen lässt.

Die genutzten Mischvorschriften zur Herstellung der Referenzmischungen im Laborinnenmischer vom Typ W&P GK1,5E sind im Anhang, Kapitel 11., zu finden. In Kapitel 11. sind ebenfalls die durch empirische Versuche ermittelten Prozessparameter Rotordrehzahl n , Kammertemperatur T_V , Mischzeit und Kammerfüllgrad f zur Herstellung der Referenzmischungen im Laborinnenmischer dargestellt. Die bei der Herstellung der Referenzmischungen nach den Rezepturen 1 bis 3 (siehe Tabelle 5-4) vorgegebenen Ausstoßtemperaturen, sowie die erreichten Werte sind in Tabelle 6-1 gegenübergestellt.

Tabelle 6-1 Ausstoßtemperaturen bei der Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf RFC im Innenmischer

Rezeptur	Mischstufe	Soll-Temperatur [°C]	Ist-Temperatur [°C]
1	1 (GM)	150-160	156
	2 (FM)	100-115	113
2	1 (GM)	150	153
	2 (FM)	90-100	94
3	1 (GM1)	130-140	149
	2 (GM2)	130-140	132
	3 (FM)	100-115	107

Nach Gleichung 2-1 und Gleichung 2-2 berechnet sich der spezifische Energieeintrag e beim diskontinuierlichen Mischen aus dem Leistungs-Zeit-Integral und dem Chargengewicht.

Bild 6-1 zeigt beispielhaft den zeitabhängigen Leistungs- und Temperaturverlauf während der ersten Grundmischstufe (GM1) von Rezeptur 3 basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC.

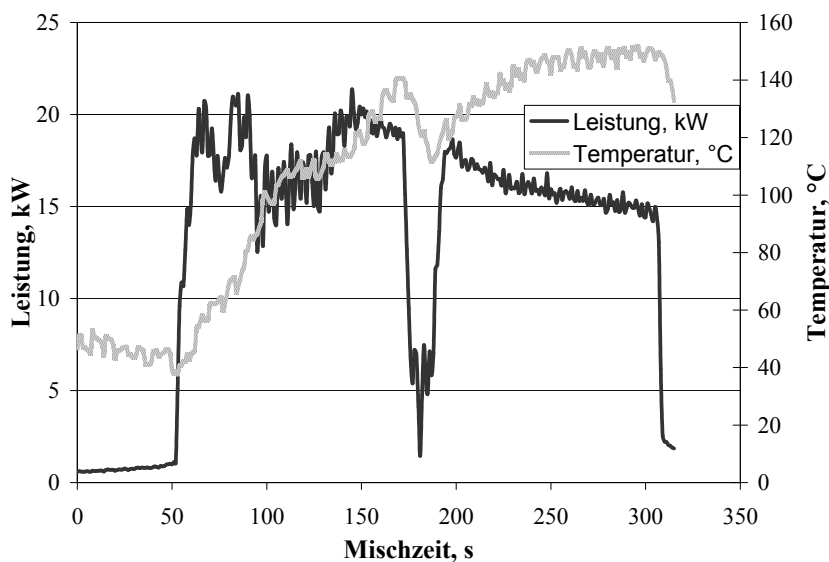


Bild 6-1 Leistungs- und Temperaturverlauf während der ersten Grundmischstufe (GM1) von Rezeptur 3 basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC im Innenmischer vom Typ W&P GK1,5E

Für die Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf RFC im 1,5 l Innenmischer ergeben sich spezifische Energieeinträge im Bereich von 0,7 bis 1,7 kWh/kg (Tabelle 6-2). Die geringste Energie wird dabei während der Herstellung der Mischung basierend auf NR/Ruß-RFC eingetragen. Die ruß- und kieselsäuregefüllten E-SBR Mischungen sind deutlich energieintensiver.

Tabelle 6-2 Spezifische Energieeinträge bei der Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf RFC im Innenmischer

Rezeptur	Mischstufe	e Mischstufe [kWh/kg]	e gesamt [kWh/kg]
1	1 (GM)	0,498	0,718
	2 (FM)	0,220	
2	1 (GM)	1,376	1,376 ohne Walzwerk
	2 (FM)	kein Wert	
3	1 (GM)	0,775	1,680
	2 (GM)	0,737	
	3 (FM)	0,168	

Die Eigenschaften der auf RFC basierenden Fertigmischungen aus dem Innenmischer sind in Tabelle 6-3 beschrieben. Die Vulkanisateigenschaften wie z. B. Zugfestigkeit, Härte oder DIN-Abrieb sind den Eigenschaften der kontinuierlich hergestellten Mischungen in den nachfolgenden Kapiteln gegenübergestellt.

Tabelle 6-3 Mooney-Viskosität (ML1+4) und Füllstoffdispersion der Referenzmischungen aus dem Innenmischer

Rezeptur		Mooney-Viskosität ML(1+4) [-]	Füllstoffdispersion D [%]
1 NR/Ruß		58	98
2 E-SBR/Ruß		61	99
3 E-SBR/Kiesel- säure/Silan	2 stufig	71	98
	3 stufig	61	98

6.2. Kontinuierliche Herstellung im Doppelschneckenextruder

6.2.1. Misch- und Fördercharakteristik der Schneckenelemente

Visuelle Untersuchungen der Materialströmung in einem Doppelschneckenextruders sind in der Literatur beschrieben. Von Brouwer et al. [153] und Carneiro et al. [154] wurden die Fließvorgänge in Knetblöcken und Zahnscheiben unter Verwendung von Silicon-Öl untersucht. Für die Sonderelemente mit Polygon-Profil oder das CME-Element sind der Literatur keine Angaben zu entnehmen. In dieser Arbeit wird eine visuelle Untersuchung der Misch- und Fördercharakteristik der Schneckenelemente bei der Extrusion von Kautschuk durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Bild 6-2 abgebildet. Es werden zwei Schneckenwellen-Verlängerungen mit einer Länge von 6 L/D verwendet, die sich in die Wellen des Extruders bei bestehendem Verfahrensaufbau einschrauben lassen. Die Untersuchungen erfolgen mit einem Plexiglaszylinder mit einer Länge von 4 L/D. Die geometrischen Abmessungen der acht förmigen Zylinderbohrung im Plexiglaszylinder entsprechen den Originalmaßen der Extruderzylinder. Aufgrund der geringen Festigkeit des Plexiglasses wird gelb und blau eingefärbter BR-Kautschuk verwendet.

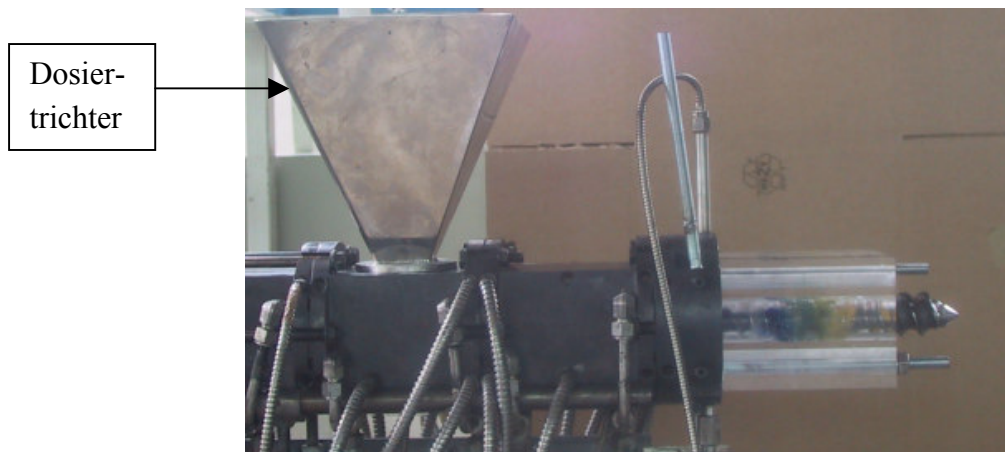


Bild 6-2 Versuchsaufbau zur visuellen Untersuchung der Misch- und Fördercharakteristik der Schneckenelemente bei der Extrusion von Kautschuk

Die Kautschuke werden in Form von Streifen in den Dosiertrichter des vorletzten Zylinders bei einer Schneckendrehzahl von 15 1/min zugegeben. Die Beurteilungskriterien der Untersuchung sind der Füllgrad, die Fördercharakteristik, sowie die Mischcharakteristik der Mischelemente. Die Beurteilung der Mischcharakteristik erfolgt über das Plastifiziervermögen, die Intensität der Grünfärbung bei gleichzeitiger Fütterung von gelbem und blauem Kautschuk, sowie das Vermögen der Elemente zur Längsvermischung, indem nach einer Füllung der Mischelemente mit gelbem Kautschuk blauer Kautschuk eindosiert wird.

Knetblöcke

In Bild 6-3 ist eine Kombination von 2 fördernden, breiten Knetblöcken dargestellt. Es stellt sich ein Füllgrad von ca. 40 % ein. Entsprechend des Knetscheibenversatzes in Förderrichtung bildet sich ein Hauptförderstrom (breiter Pfeil) in Hauptförderrichtung aus. Die Rückströmungen (schmäler Pfeil) durch den Spalt zwischen den Knetscheiben ist gering. Die zugeführten verschiedenfarbigen Kautschuke werden nur geringfügig gemischt.

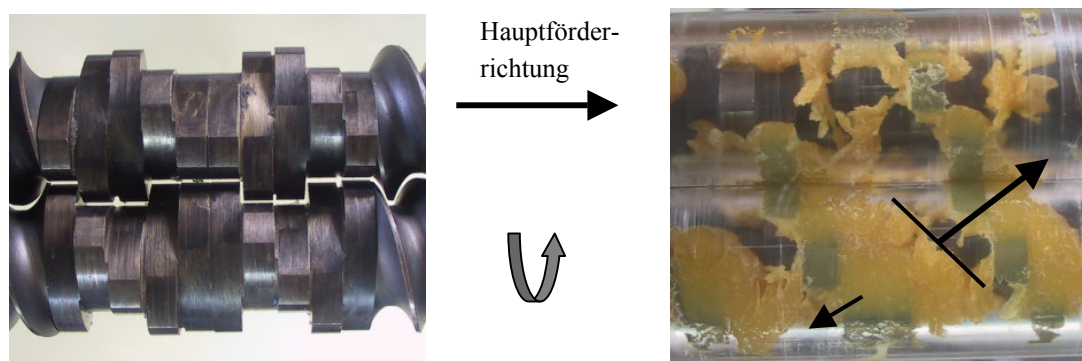


Bild 6-3 Kombination aus zwei fördernden Knetblöcken $\varphi_K = 45^\circ$

In der Kombination eines fördernden und eines rückfördernden Knetblocks (Bild 6-4) ergibt sich eine Mischzone mit einem Füllgrad von 100 %. Es bildet sich ein Hauptförderstrom (breiter Pfeil) entgegengesetzt zur Hauptförderrichtung aus. Werden gelber und blauer Kautschuk gleichzeitig gefüttert, stellt sich eine intensive Grünfärbung ein. Wird nach einer Vollfüllung der Knetblockkombination mit gelbem Kautschuk blauer Kautschuk nachdosiert (Bild 6-4 rechts), werden diese in Längsrichtung intensiv vermischt.

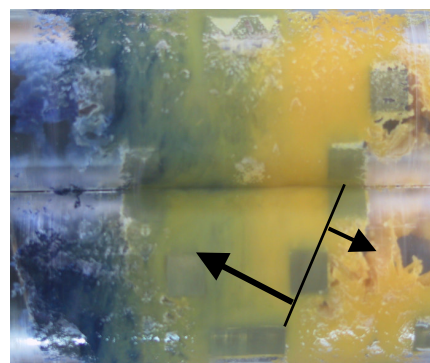
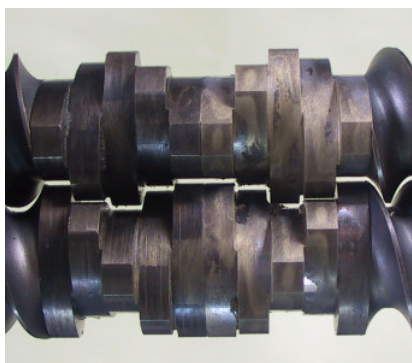


Bild 6-4 Kombination aus förderndem Knetblock $\phi_K = 45^\circ$ und rückförderndem Knetblock $\phi_K = -45^\circ$

Die neutralen Knetblöcke in Bild 6-5 sind 100 % voll gefüllt. Der Hauptförderstrom ist 90° versetzt zur Hauptförderrichtung. Die Intensität der Grünfärbung sowie die Längsvermischung des gelben und blauen Kautschuks liegt geringfügig unter den visuellen Ergebnissen der Kombination aus förderndem und rückförderndem Knetblock.

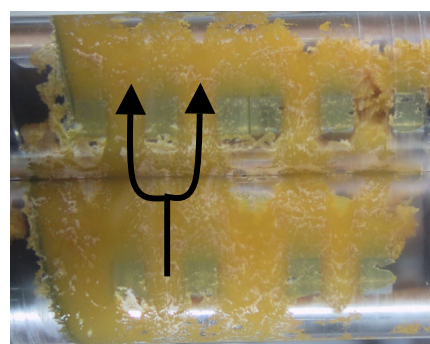
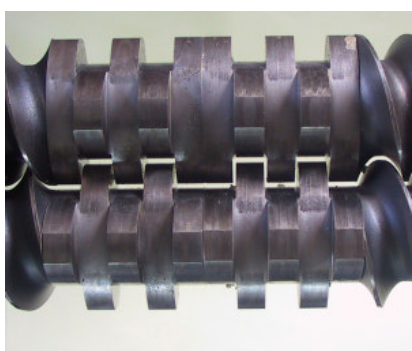


Bild 6-5 Kombination aus zwei neutralen Knetblöcken $\phi_K = 90^\circ$

CME-Elemente

Die Kombination eines fördernden und eines rückfördernden CME-Elements (Bild 6-6) ergibt ebenfalls eine Mischzone mit 100 % Vollfüllung. Der Hauptförderstrom ist 90° versetzt zur Hauptförderrichtung. Weiterhin bilden sich über den Kammstegen Teilströmungen in und

entgegengesetzt der Hauptförderrichtung aus. Die Kautschuke werden zwischen den Kammstegen und der Zylinderwand dünn ausgezogen und dadurch intensiv geschert. Der gelbe Kautschuk wird durch den nachfolgenden blauen Kautschuk vollständig verdrängt, und eine Grünfärbung ist nur in der Kontaktfläche zwischen den Kautschuken erkennbar.

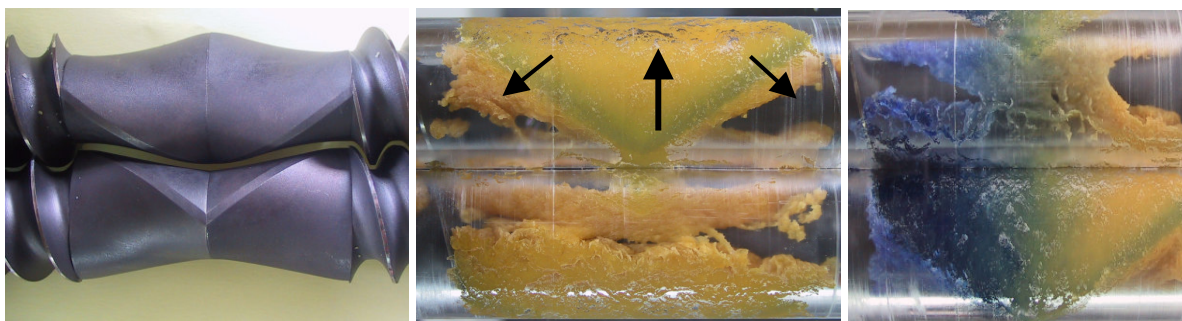


Bild 6-6 Kombination aus förderndem und rückförderndem CME-Element

Polygon-Elemente

Im Polygon-Element (Bild 6-7) ist der Füllgrad aufgrund des vergrößerten freien Volumens gering. Die negative Ausrichtung der trapezförmigen Teilflächen des Polygon-Elements entgegen der Hauptförderrichtung des Extruders führt zu einem Aufstauen des Kautschuks vor dem Element. Es bilden sich wulztartige, auf den Teilflächen abrollende Kautschukmassen aus, die über die Stege fortlaufend geschert werden. Aufgrund der geringen Förderwirkung des Polygon-Profiles ist die Verweilzeit des Kautschuks in diesen Elementen hoch. Die durchgeführten Färbungsversuche bestätigen die von Wickenheisser [148] beschriebene hohe distributive Mischwirkung der Polygon-Elemente.

Die zugeführten Kautschuke unterschiedlicher Farbe werden intensiv durchmischt, wobei sich nur eine geringe Grünfärbung einstellt.

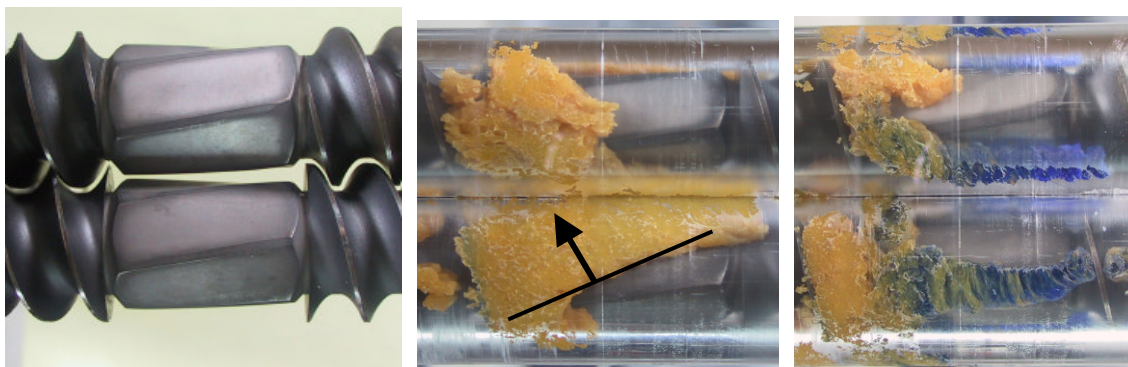


Bild 6-7 Polygon-Element in rückfördernder Anordnung

Zahnscheiben

Durch die geringe Förderkapazität sind Mischbereiche aus Zahnscheiben hoch gefüllt. Wie aus Bild 6-8 ersichtlich ist, zerteilen Zahnscheiben die in einer kompakten Form aus den Fördererelementen austretende Kautschukmasse und schaffen dadurch große Oberflächen zum Einmischen von Weichmacherölen oder Chemikalien.

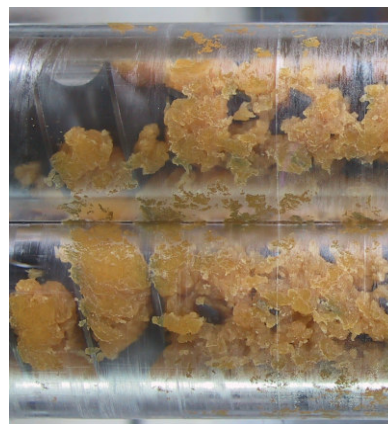
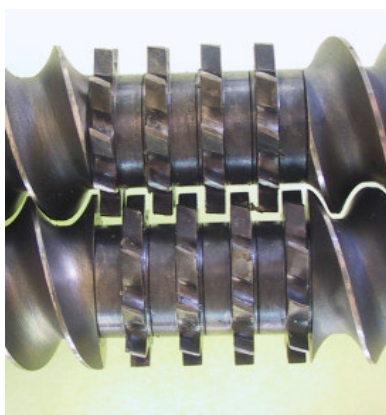


Bild 6-8 Kombination von Zahnscheiben in fördernder Anordnung

Anhand der visuellen Untersuchungsergebnisse können die in Tabelle 6-4 zusammengefassten Aussagen zur Plastifizierung, Distribution, Dispersion und Längsvermischung bei der Verarbeitung von Kautschuk am Doppelschneckenextruder getroffen werden.

Tabelle 6-4 Beurteilung der Mischintensität von Mischelementen des Doppelschneckenextruder Farrel FTX-80 bei der Verarbeitung von Kautschuk

Mischelement	Knetblock			CME	Polygon	Zahnscheibe
	f / f	f / r	n / n	f / r	r	f / f
Ausrichtung u. Kombination						
Plastifizierung	+	+++	++	++	+	-
Distribution	+	+++	++	-	+++	+++
Dispersion	+	+++	++	+++	-	-
Längsmischen	-	+++	++	-	+	+++

f= fördernd r=rückfördernd n=neutral

Beurteilung: von +++ = sehr gut bis - = gering

6.2.2. Verweilzeit der Mischungen im Doppelschneckenextruder

Unter der Verweilzeit wird bei Extrudern die Zeit verstanden, die ein Teilchen benötigt den Fließkanal des Extruders vom Eingang bis zum Ausgang zu durchlaufen. Jedes Teilchen weist dabei aufgrund unterschiedlicher Fließwege im System seine eigene Verweilzeitcharakteristik auf. Die Auftragung der Verweilzeitcharakteristiken aller Teilchen in einem Diagramm ergibt eine Verweilzeitverteilung. Die Verweilzeitverteilung kann zur Beurteilung der Längsmischung und der Selbstreinigung des Extruders herangezogen werden.

Die Verweilzeit ist eine wichtige Größe, die die Eigenschaften der hergestellten Kautschukmischungen im Doppelschneckenextruder direkt bestimmt. Wie bereits im Abschnitt 2.2.2.2. beschrieben, ist der durch dispersives Mischen erreichbare Durchmesser der Füllstoffagglomerate- oder Aggregate von der einwirkenden Schubspannung und der Belastungsdauer, d. h. der Verweilzeit der Füllstoffteilchen im Schubspannungsfeld abhängig. Die sich daraus ableitende Forderung von langen Verweilzeiten der herzustellenden Kautschukmischung im Bereich von dispersiven Mischelementen, kann andererseits auch bei entsprechend hoher dissipativer Erwärmung zu einem thermischen Abbau, und damit zu einer Schädigung des Kautschuks in den Mischelementen führen.

Die Messung der mittleren Verweilzeit von Mischungsvolumen in bestimmten Extruderzonen, wie z. B. der Plastifizierzone, liefert somit wichtige Erkenntnisse über das Mischverhalten in Zusammenhang mit resultierenden Mischungseigenschaften, und ermöglicht weiterhin die Beurteilung von Schneckenkonfigurationen und Betriebspunkten.

Die mittlere Verweilzeit \bar{t} von Fluidelementen in einem Abschnitt des Extruders definiert sich als Quotient aus dem mit Polymer gefüllten Volumen und dem Volumenstrom \dot{V} entsprechend Gleichung 6-1.

$$\bar{t} = \frac{f \cdot V_{frei}}{\dot{V}} \quad (6-1)$$

Das mit Polymer gefüllte Volumen ist hierbei das Produkt aus freiem Volumen V_{frei} und dem volumetrischen Füllgrad f .

Nach Schuler [121] sind bei der Berechnung der mittleren Verweilzeit in den Schnecken eines Doppelschneckenextruder zwei Fälle zu unterscheiden:

- **Teilgefüllter Schneckenabschnitt**

Mit dem Füllgrad $f = \dot{V} / \dot{V}_{SF}$ ergibt sich Gleichung 6-1 zu:

$$\bar{t} = \frac{V_{frei}}{\dot{V}_{SF}} \quad (6-2)$$

wobei \dot{V}_{SF} die Schmelzeförderkapazität darstellt, die sich in den teilgefüllten Schneckenelementen aus der geometrieabhängigen Schmelzeförderkapazität pro Umdrehung V'_{SF} und der Schneckendrehzahl n berechnet.

$$\dot{V}_{SF} = V'_{SF} \cdot n \quad (6-3)$$

- **Vollgefüllter Schneckenabschnitt**

Mit einem Füllgrad von $f=1$ ergibt sich für den vollgefüllten Schneckenabschnitt:

$$\bar{t} = \frac{V_{frei}}{\dot{V}} \quad (6-4)$$

Um die gesamte Verweilzeit im Extruder zu ermitteln, muss die Verweilzeit in den verschiedenen Abschnitten der Schnecke berechnet werden.

Im Allgemeinen lässt sich die mittlere Verweilzeit bzw. die Verweilzeitverteilung eines kontinuierlichen Systems durch impulsartige Zugabe einer Markierungssubstanz (Indikator) am Eingang und Messung des Konzentrations-Zeit-Verlaufs des Indikators am Systemausgang bestimmen.

Das Detektionsverfahren und der zu verwendende Indikator sind dabei von dem zu verarbeitenden Material und von den Prozessbedingungen abhängig.

Hung [118] hat verschiedene Messverfahren zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens zusammengefasst, und diese hinsichtlich Arbeitsaufwand und Reproduzierbarkeit bewertet.

Beschrieben werden dabei u. a. Methoden zur Verweilzeitmessung mittels Lichtintensitätsmessung nach der Zugabe von Farbstoffen und der Durchstrahlung der

extrudierten Stränge oder der Durchstrahlung der Schmelze in der Düse [155]. Die Anwendung dieser Verfahren setzt voraus, dass das zu verarbeitende Polymer transparent ist. Weitere Möglichkeiten sind die Verwendung von Ultraschalltechniken oder induktiver Messmethoden nach Zugabe von Eisenpulvern [156]. Von Kim [157] wird bei der Extrusion von PVC ein Verfahren angewandt, bei dem Aluminiumpulver als Indikator zugegeben wird, und nach dem Ziehen der Schnecken die dielektrischen Verlustfaktoren in einer separaten Messeinrichtung bestimmt werden.

Die beschriebenen Methoden erlauben in der Regel keine direkte Analyse des Verweilzeitverhaltens in definierten Zonen des Extruders.

Eine Methode zur Echtzeit-Bestimmung der Verweilzeit von Kunststoffschmelzen in einem Doppelschneckenextruder stellt die von Stephan [158] beschriebene radioaktive Markierung von PA6 mittels Indium^{113m} dar. Die Impulsraten der durch die Extruderzylinder dringenden Gammastrahlen werden mittels Szintillationdetektoren entlang des Extruders gemessen, und das Verweilzeitverhalten der markierten Teilchen zwischen der Messposition und der Position der Indikatorzugabe berechnet. Die Radionuklide beeinflussen aufgrund der niedrigen benötigten Konzentration von 10^{-8} bis 10^{-6} Gramm die Fließeigenschaften des zu untersuchenden Polymers nur minimal. Der messtechnische Aufwand dieses Verfahrens ist jedoch hoch. Die Versuche unterliegen der Strahlenschutzverordnung und stellen trotz geringer Strahlendosen eine Gesundheitsgefährdung des Extruderpersonals dar.

Um das Verweilzeitverhalten des Doppelschneckenextruder FTX-80 bei der Extrusion von RFC zu charakterisieren werden einige der oben beschriebenen Messmethoden hinsichtlich der Eignung für den Kautschukbereich untersucht (Tabelle 6-5). Die Anforderungen an das geeignete Verfahren sind dabei die Einfachheit in der Handhabung und die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens in Echtzeit, d. h. die direkte Ermittlung der Verweilzeit während der kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen, sowohl im gesamten Extruder als auch in einzelnen Zonen.

Die bei der Extrusion von RFC1 basierend auf NR/Ruß zugegebenen Farbpulver führen zu keiner erkennbaren farblichen Veränderung der schwarzen Kautschukmischung. Auch hohe Pulvermengen werden durch die starke Farbintensität des Rußes überdeckt. Gleiches gilt für die zugesetzten Fasern, die durch die hohe Mischwirkung des Doppelschneckenextruder zu sehr zerkleinert werden. Zur Bestimmung der Kapazitätsänderung wird ein kapazitiver Näherungsschalter in Zylinder 3 und am Extruderausgang installiert. Ein verwertbares

Messsignal kann selbst bei einer Zugabemenge von 50 phr Eisenpulver nicht erhalten werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 6-5 dargestellt.

Tabelle 6-5 Untersuchte Methoden zur Bestimmung der Verweilzeit im Doppelschneckenextruder

Methoden	Indikator	Eignung
Optische Erkennung und Zeitmessung	• Farbpulver: weiß, gelb, rot ...	<u>nicht geeignet</u> , da Farbe nicht erkennbar
	• Fasern: Kunststoff, Wolle, Asbest, Glas	<u>nicht geeignet</u> , da Fasern nicht erkennbar
Messung der Kapazität	• Eisenpulver	<u>nicht geeignet</u> , da kein auswertbares Messsignal

Zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens wird eine Methode entwickelt, die auf der Anregung eines zugegebenen Indikators zur Fluoreszenz und damit optischen Erkennung und Zeitmessung beruht. Die Zugabe des Indikators wird während der Mischungsherstellung durchgeführt. Der Indikator folgt der Bewegungsbahn der Mischungsteilchen und lässt sich an der Oberfläche der Extrusionsmasse mit einer UV-Handlampe in den Wellenlängenbereichen 254 nm oder 366 nm zur Fluoreszenz anregen. Der schematische Versuchsaufbau ist in Bild 6-9 dargestellt.

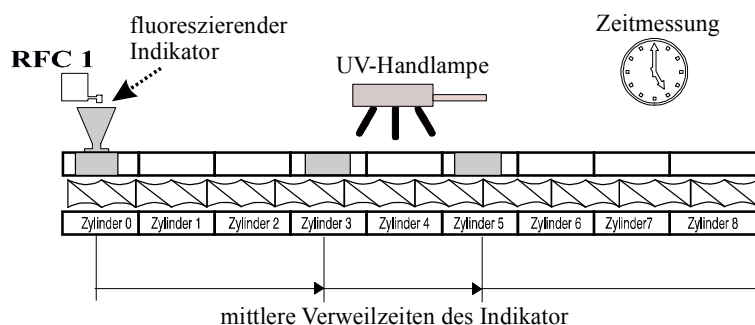


Bild 6-9 Versuchsaufbau zur Erfassung der mittleren Verweilzeit

Der auf den Wellenlängenbereich von 254 nm abgestimmte Fluoreszenzindikator grün (Fluka Chemie GmbH) wird aufgrund der Pulverform zu stark in die Kautschukmasse eingemischt, und ist daher am Ausgang aus dem Extruder nicht mehr erkennbar. Den geeigneten Indikator stellt stark gebleichtes Papier dar. Nach einer stoßartigen Zugabe von ca. 1 Gramm wird dieses durch die Mischwirkung zu Fasernestern oder Fasern zerteilt. Diese Fasernester zeichnen sich bei einer Wellenlänge von 366 nm mit einer intensiven Blaufärbung klar von

der schwarzen Oberfläche der Kautschukmischung ab, und lassen sich über die gesamte Verfahrenslänge bis zum Ausgang verfolgen. Die mittlere Verweilzeit des Indikators ergibt sich aus der gemessenen Zeitdifferenz zwischen der Zugabe in den Extruder und der Anregung in den geöffneten Zylindergehäusen oder am Ausgang des Extruders.

6.2.3. RFC basierend auf NR/Ruß

6.2.3.1. Verfahrenstechnische Parameter und Extrudateigenschaften

6.2.3.1.1. Einfluss der Art und Anordnung der Mischelemente

Der Prozess der Herstellung von Kautschukmischungen im Innenmischer unterteilt sich wie in Kapitel 2.1.2.2. beschrieben in die örtlich konstanten und zeitlich versetzten Verfahrensschritte des Grundmischens und des Fertigmischens. Diese Unterteilung muss aufgrund der sich einstellenden hohen Mischungstemperaturen beim Grundmischen erfolgen, durch die eine Zugabe der Vernetzungschemikalien oftmals nur in dem weiteren Arbeitsgang des Fertigmischens erfolgen kann. Gleiches gilt auch für die kontinuierliche Mischungsherstellung, bei der die Verfahrensschritte Grundmischen und Fertigmischen jedoch zeitlich konstant und örtlich versetzt am Doppelschneckenextruder durchgeführt werden müssen. Während des Grundmischens unter hoher dispersiver Mischwirkung stellt sich ebenfalls eine starke dissipative Erwärmung ein. Die Temperatur der Kautschukmasse muss vor der Zugabe der Vernetzungschemikalien auf mindestens 120 °C abgesenkt werden (Bild 6-10). Die Einarbeitung der Vernetzungschemikalien kann mittels distributiver Mischelemente erfolgen und soll zu keiner Erhöhung der Massetemperatur führen.

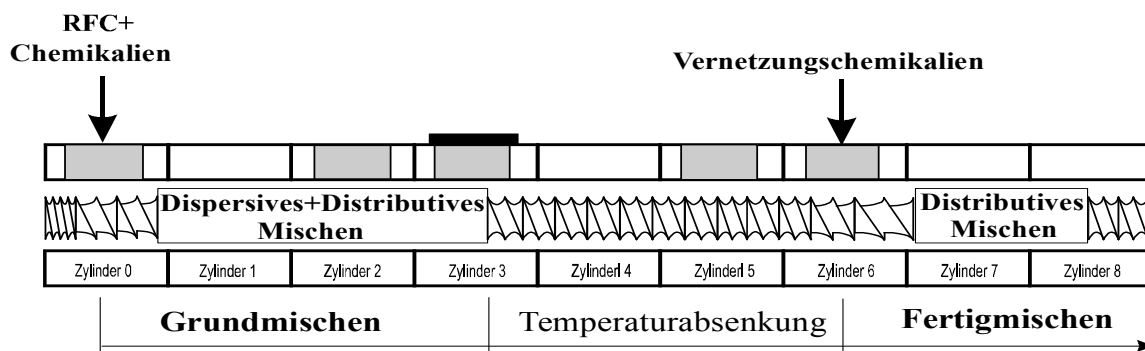


Bild 6-10 Schema der kontinuierlichen Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen durch zeitlich konstantes und örtlich versetztes Grund- und Fertigmischen

Es wird ein Versuchsaufbau realisiert, der es ermöglicht, die Mischvorgänge und die resultierenden Mischungstemperaturen bei der Herstellung von Kautschukmischungen entlang des gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders zu untersuchen. Mit diesem Versuchsaufbau wird der Einfluss der Art und der Anordnung der Mischelemente auf die resultierende Mooney-Viskosität, Füllstoffdispersion und Massetemperatur bei der Verarbeitung von RFC1 basierend auf NR/Ruß mit Hilfe von sieben verschiedenen Schneckenkonfigurationen (Bild 6-11) analysiert.

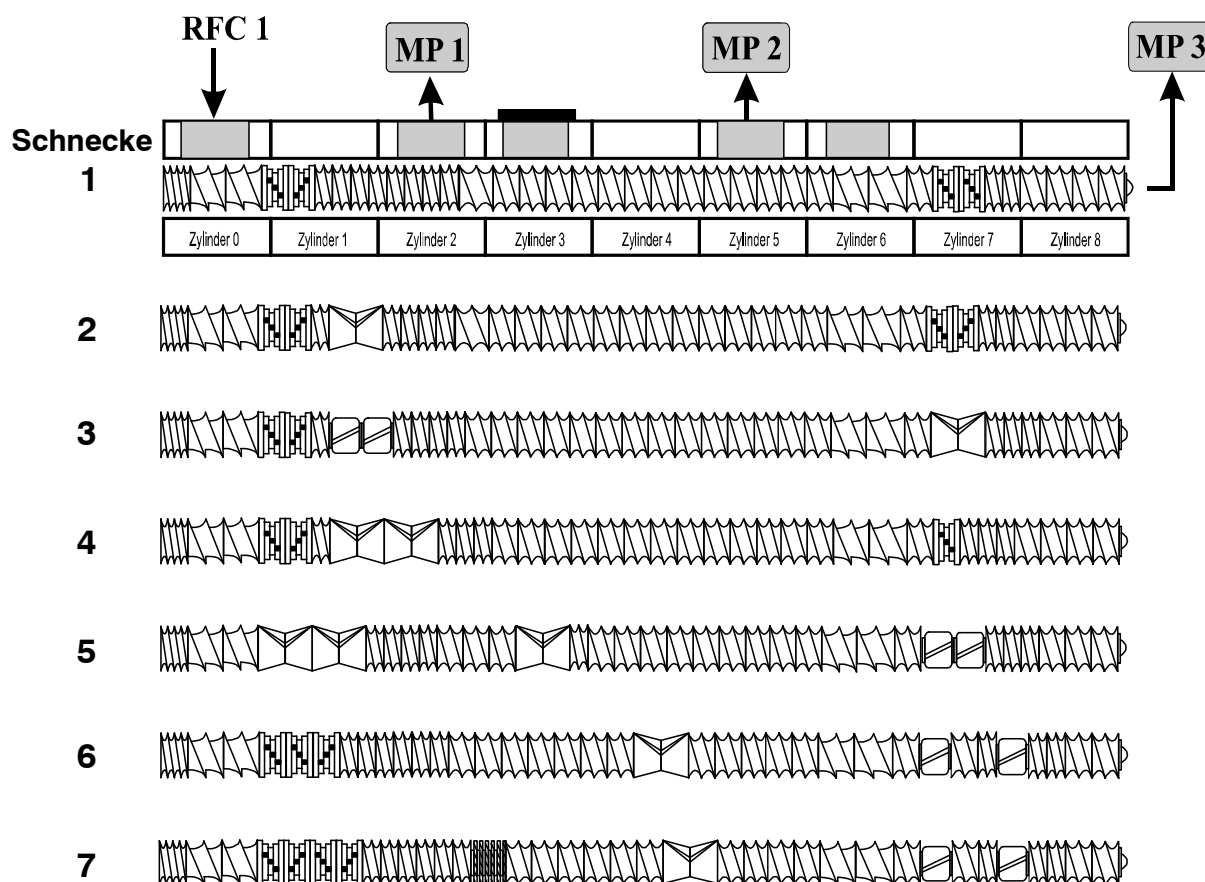


Bild 6-11 Schneckenkonfigurationen zur Untersuchung der Eigenschaftsentwicklung und Mischungstemperaturen bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC

Die Untersuchung der Eigenschaftsentwicklung und der Mischungstemperatur erfolgt an 3 Messpunkten (MP) entlang des Extruders. Während des Extrusionsprozesses wird am Ausgang des Extruders (MP3) eine Materialprobe entnommen und die Ausstoßtemperatur gemessen. Anschließend wird Zylinder 5 (MP2) geöffnet, an der austretenden Kautschukmasse die Temperatur mittels Einstechthermometer gemessen und eine Probe entnommen. Die dritte Probenahme wird in Zylinder 2 (MP1) durchgeführt.

Anschließend werden die entnommenen Proben im warmen Zustand auf dem Walzwerk in zwei Durchläufen zu 3 mm dicken Platten ausgewalzt, wobei die Eigenschaften der Proben durch das Walzen nur vernachlässigbar gering verändert werden. Die Charakterisierung der Mooney-Viskosität und der Füllstoffdispersion erfolgt nach einer Zwischenlagerung der Platten von 24 Stunden.

Bei allen Versuchen ist der Durchsatz des in Zylinder 0 eindosierten NR/Ruß-RFC gleich 25 kg/h. Die Schneckendrehzahl wird auf eine einzuhaltende Leistungsaufnahme von 80 % angepasst. Um eine maximal mögliche Wärmemenge über die Zylinderwandungen abführen zu können wird diese auf eine Soll-Temperatur von 20 °C eingestellt. In Zylinder 5 und schneckenabhängig in Zylinder 2 oder 3 werden Zylinderdeckel mit Bohrungen eingesetzt, durch die eine atmosphärische Entgasung stattfinden kann.

Die Untersuchungen des Einflusses der Art und der Anordnung der Mischelemente auf die verfahrenstechnischen Parameter und die Extrudateigenschaften während der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC wird unter Verwendung der in Tabelle 6-6 aufgelisteten Schneckenelemente durchgeführt.

Tabelle 6-6 Untersuchte Förder- und Mischelemente zur Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC

Bezeichnung	Profil	Bemerkung	ø [mm]	Länge [mm]	Steigung [mm]	Ausrichtung
KB-45-5R-37	Knetblock	5 Scheiben,	36,5	37	----	fördernd
KB-45-5L-37	Knetblock	45° versetzt	36,5	37	----	rückfördernd
CME-R-37	CME	----	35,0	37	148	fördernd
CME-L-37	CME	----	35,0	37	148	rückfördernd
PL-42	Polygon	----	30,0	42	1512	rückfördernd
MX-11	Zahnscheibe	10 Zähne	36,5	11	----	fördernd
DT-48-13	Förderelement	Schubflanke	36,5	48	13	fördernd
DR-37-10	Förderelemente	Erdmenger- Profil	36,5	37	10	fördernd
DR-26-07			36,5	26	7	fördernd
DR-13-07			36,5	13	7	fördernd

Wie in Bild 6-10 dargestellt, wird bei der Zusammenstellung der Schneckenkonfigurationen davon ausgegangen die Mischwirkung auf den Schneckenbereich in Zylinder 1 und Zylinder 2, sowie den Bereich von Zylinder 7 und 8 zu konzentrieren, und die zwischen diesen Bereichen liegende Verfahrenslänge zum Absenken der Massetemperatur zu nutzen.

Der Bereich der Mischelementekombination in Zylinder 1 und 2 wird als Plastifizierzone bezeichnet. Im Bereich der Mischelemente dieser Plastifizierzone müssen die eintretenden granulatförmigen RFC zunächst kompaktiert und plastifiziert werden. Weiterhin soll bereits in diesem Schneckenbereich ein hohes Niveau der Füllstoffdispersion und eine geringe Mooney-Viskosität erreicht werden.

Das zur Schneckenauslegung und Verfahrensoptimierung benötigte Startniveau der Eigenschaften der Kautschukmischung basierend auf NR/Ruß-RFC wird für dieses Material nach dem Durchlaufen eines fördernden Knetblocks unter geringer Scherbelastung ermittelt. An dieser Kautschukmischung wird eine Mooney-Viskosität festgestellt, die oberhalb des maximalen Messbereiches des Prüfgerätes liegt. Die Morphologie der Kautschukmischung ist in den auflichtmikroskopischen Schnittbildern in Bild 6-12 zu sehen. Die Dispersion des Rußes ist ebenfalls in einem nicht auswertbaren Bereich.

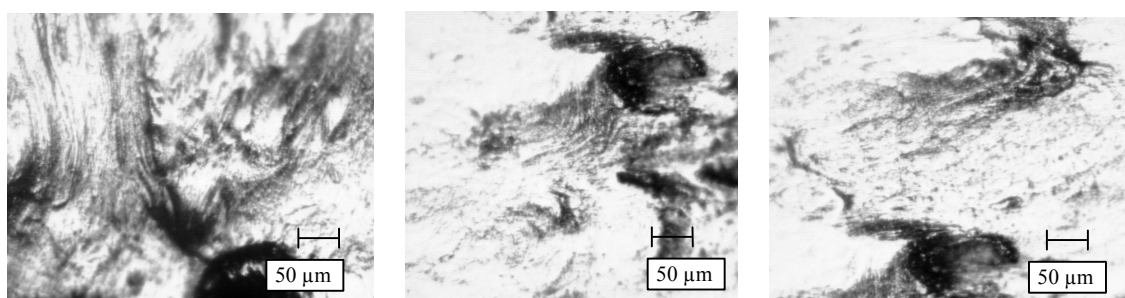


Bild 6-12 Auflichtmikroskopische Aufnahme einer Kautschukmischung basierend auf NR/Ruß-RFC nach geringer Scherbelastung in einem fördernden Knetblock KB-45-5R-37

Aufgrund der geringen Scherbelastung kommt es nur zu einem laminaren Ausziehen der RFC-Granulate. Die zur Erhöhung der Rieselfähigkeit der RFC im Herstellungsprozess aufbrachten Füllstoff-Trennschichten um die Granulate nach Bild 3-1 sind in den Schnittbildern der hergestellten Probe als schwarze Einschlüsse im Kautschuk zu erkennen. Die Kompaktierung der Granulate im Knetblock führt zu einem Verdichten der Trennschichten und zur Bildung von Rußagglomeraten im Größenbereich von 50-100 µm. Aufgrund des geringen Füllgrades im fördernden Knetblock ist davon auszugehen, dass sich unverarbeitete Granulatbestandteile in der Mischung befinden.

Entsprechend der Ergebnisse der visuellen Untersuchung der Misch- und Fördercharakteristik der Schneckenelemente werden in den Plastifizierzonen der Schnecken 1 bis 7 Mischelemente-Kombinationen bestehend aus fördernden und rückfördernden Knetblöcken

nach Bild 6-4 oder fördernden und rückfördernden CME-Elementen nach Bild 6-6 eingesetzt, die durch einen hohen Füllgrad gekennzeichnet sind, und dadurch die Einleitung hoher Scherkräfte erlauben.

Da Scherkräfte zu einer dissipativen Erwärmung der Kautschukmischung führen, stellt die Höhe des Temperaturanstieges an den Messpunkten ein Maß für die in den verschiedenen Schnecken und Mischbereichen wirkenden Scherbelastungen und für die dissipierte Energie dar.

In Bild 6-13 ist die Entwicklung der Mischungstemperatur der Schnecken 1-7 entlang der Messpunkte aufgetragen. Am Messpunkt 1 (MP1) nach der Plastifizierzone sind Mischungstemperaturen im Bereich von 130 °C bis 160 °C feststellbar, die aufgrund der Zylinderkühlung und der Entgasung bis zum MP2 bei den Schnecken 1 bis 5 auf ca. 100 °C absinken, und bis zum Extruderausgang (MP3), trotz der Mischelemente im Bereich des Zylinders 7, gehalten werden. In den Schnecken 6 und 7 sind die Temperaturen am MP2 durch die zusätzlichen CME-Elemente in Zylinder 4 ca. 16 °C bis 18 °C höher.

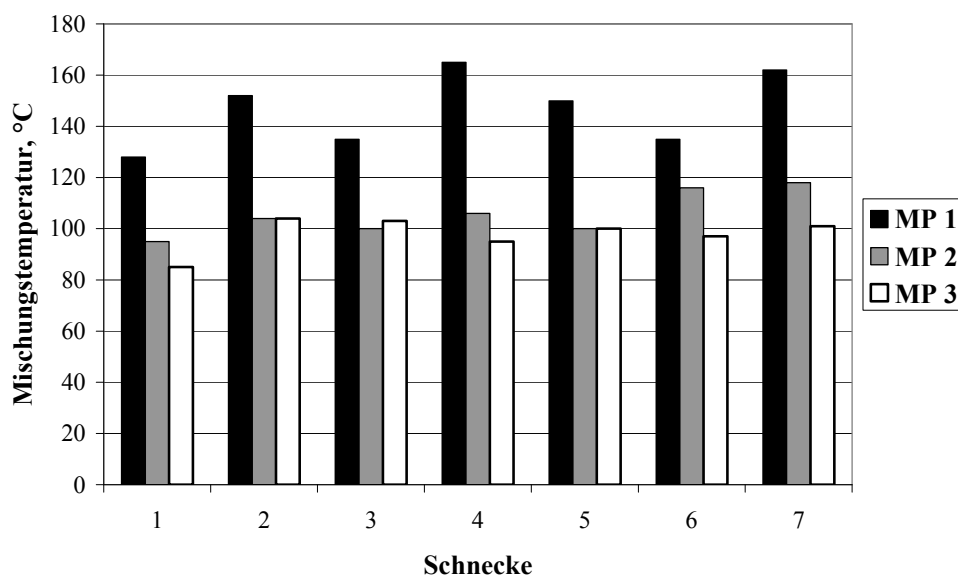


Bild 6-13 Mischungstemperatur entlang der Extruderzonen der Schnecken 1-7 bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC und einem Durchsatz von 25 kg/h

Insgesamt ergeben sich bei der kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC Temperaturen, die während des Grundmischens in der Plastifizierzone des Doppelschneckenextruder mit den Ausstoßtemperaturen in der Grundmischstufe des Innenmischers (siehe Tabelle 6-1) vergleichbar sind. Die Kühleffizienz des Doppelschneckenextruders ermöglicht ein Absenken der Mischungstemperatur bis zum

Zylinder 6 unter 120 °C und damit eine Zugabe der Vernetzungschemikalien. Das Einmischen der Vernetzungschemikalien kann ohne Temperaturerhöhung erfolgen. Werden wie in Schnecke 6 und 7 durch zwei Förderelemente getrennte distributive Polygon-Elemente zum Einmischen genutzt, lässt sich die Massetemperatur bis zum Extruderausgang sogar weiter absenken.

Die zur Herstellung der Kautschukmischungen eingetragenen spezifischen Energien sind in Bild 6-14 als Funktion der Schneckenkonfiguration dargestellt. Unter der Verwendung von Schnecke 4 und 7 zeigen sich die höchsten Energieeinträge. Dieser Effekt bestätigt den Zusammenhang zwischen dissipierter Energie und Erwärmung der Mischung, da bereits nach den Plastifizierungszonen am MP1 dieser Schnecken (Bild 6-13) die höchsten Mischungstemperaturen auftraten.

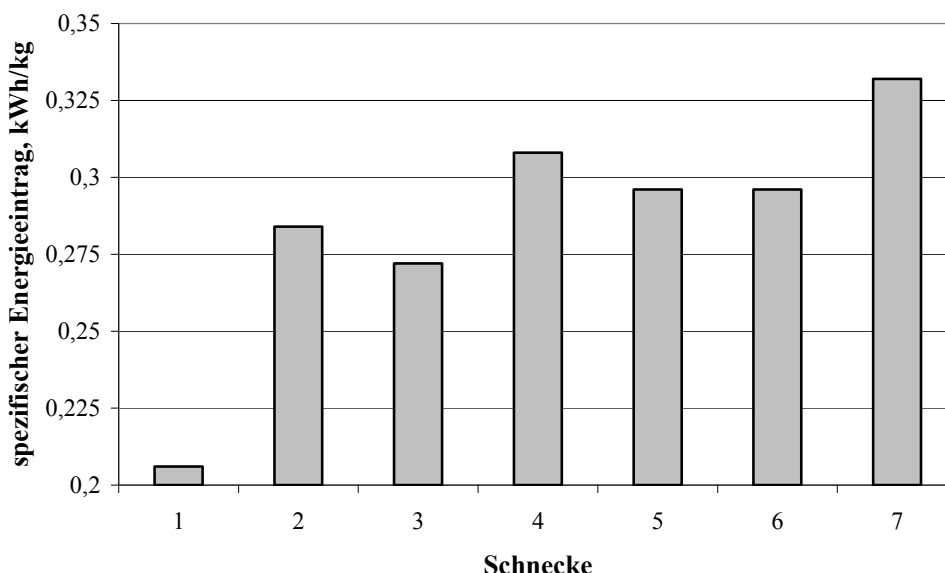


Bild 6-14 Einfluss der Schneckenkonfiguration auf den spezifischen Energieeintrag bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC

In Bild 6-15 ist die Entwicklung der Mooney-Viskosität entlang der Extruderzonen als Funktion der Schneckenkonfiguration dargestellt. Es zeigt sich, dass nach den Plastifizierungszonen am MP1 der Schnecken 4 und 7 bereits eine Mooney-Viskosität unter 80 Mooney-Punkten erreicht wird.

Die aus den hohen Massetemperaturen, den hohen spezifischen Energieeinträgen und den geringen Mooney-Viskositäten ableitbaren höchsten Scherbelastungen der Kautschukmischung in den Mischelementen der Plastifizierungszone der Schnecke 4 und 7 werden durch das bereits hohe Niveau der Füllstoffdispersionen (Bild 6-16) über 90 % bestätigt.

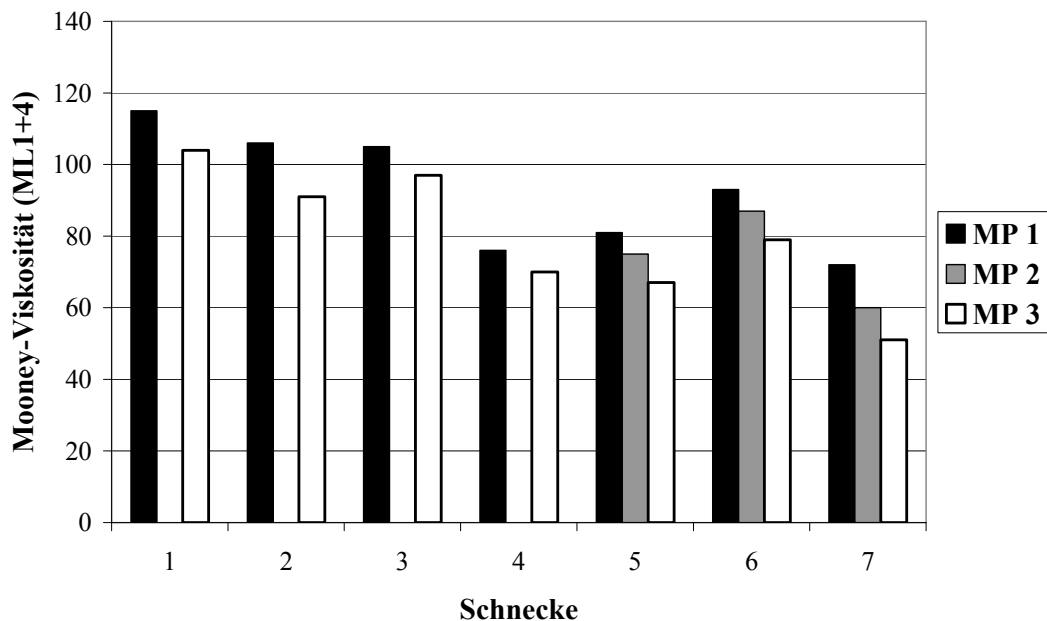


Bild 6-15 Entwicklung der Mooney-Viskosität entlang der Extruderzonen in Abhängigkeit von der Schneckenkonfiguration bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC

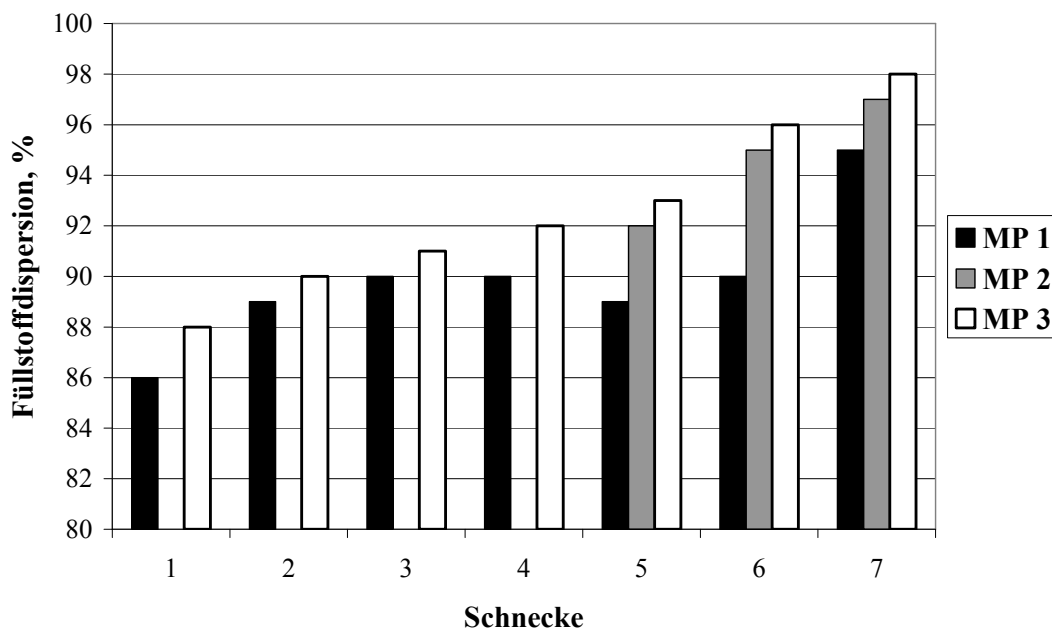


Bild 6-16 Entwicklung der Füllstoffdispersion entlang der Extruderzonen in Abhängigkeit von der Schneckenkonfiguration bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC

An den hergestellten Kautschukmischungen lässt sich eine Zunahme der Füllstoffdispersion und eine Abnahme der Mooney-Viskosität von Schnecke 1 zu Schnecke 7 erkennen, wobei diese Tendenzen nicht eindeutig mit dem spezifischen Energieeintrag (Bild 6-17) korrelierbar sind.

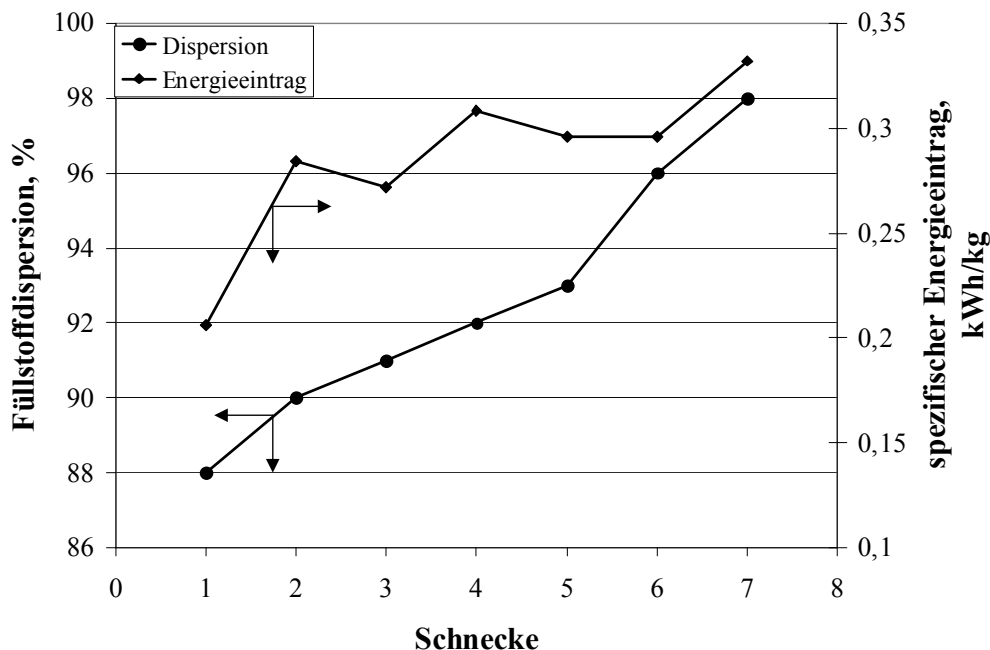







Bild 6-17 Zusammenhang zwischen spezifischem Energieeintrag und Füllstoffdispersion in Abhängigkeit von der Schneckenkonfiguration bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC

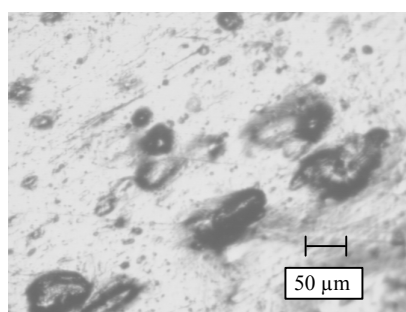
Anhand der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass das Niveau der am Ausgang des Doppelschneckenextruders erzielbaren Mischungseigenschaften durch die in der Plastifizierzone erreichte Mischungsqualität bestimmt wird. Dieser Effekt ist besonders in Schnecke 7 ausgeprägt. Im Vergleich zu den Schnecken 1 bis 6 wird in den Mischelementen in der Plastifizierzone der Schnecke 7 die geringste Mooney-Viskosität von 72 Mooney-Punkten und höchste Füllstoffdispersion von 95 % erreicht. Als Mischelemente sind in der Plastifizierzone der Schnecke 7 fördernde und rückfördernde Knetblöcke eingesetzt. Dieser Zusammenhang deckt sich mit den theoretischen Grundlagen zur Mischwirkung von Knetblöcken (Bild 4-7 und Bild 4-8), in denen für breite Knetblöcke, deren Knetscheiben in einem Versatzwinkel von -45° entgegen der Hauptförderrichtung angeordnet sind, die höchste dispersive Mischwirkung beschrieben wird.

In Tabelle 6-7 und Bild 6-18 ist der Einfluss des Scheibenversatzwinkels und der Kombination von Knetblöcken in der Plastifizierzone des Doppelschneckenextruders auf die Massetemperatur, Mooney-Viskosität und Füllstoffdispersion bei der Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC dargestellt. Mit einer Kombination aus zwei rückfördernden Knetblöcken (KB-45-5L-37) lassen sich bereits Mischungseigenschaften erzeugen, die über den Eigenschaften der deutlich aufwendiger gestalteten Plastifizierzonen der Schnecken 2 bis 5 liegen. Dieser Effekt rückfördernder Knetblöcke lässt sich jedoch nicht bis zu einem Maximum der Füllstoffdispersion und Mooney-Viskosität ausnutzen, da durch

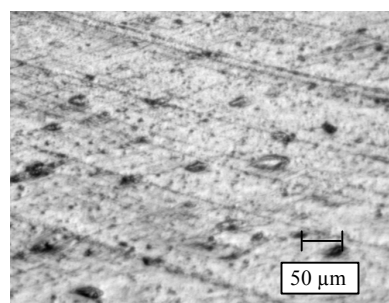
drei rückfördernde Knetblöcke zwar eine weitere Qualitätsverbesserung erreicht wird, die geringe Förderkapazität jedoch zu Mischungstemperaturen und Verweilzeiten führt, bei denen eine thermische Schädigung des Naturkautschuks einsetzen kann. Durch das Zusammenschalten von fördernden und rückfördernden Knetblöcken lässt sich hinsichtlich der Mischungsqualität und der Mischungstemperatur ein Optimum erzielen.

Tabelle 6-7 Einfluss des Knetscheibenversatzwinkels und der Knetblockkombination auf die Mischungstemperatur, Mooney-Viskosität und Füllstoffdispersion

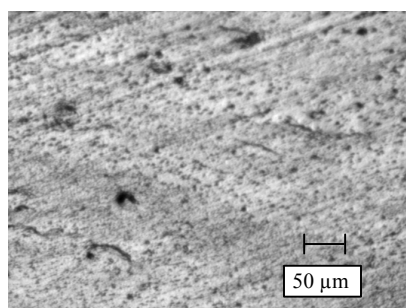
	Ausrichtung	Temperatur [°C]	Mooney- Viskosität [-]	Dispersion [%]
	f/f	104	126	82
	f/f/f	118	116	84
	r/r	140	80	92
	r/r/r	170	76	94
	f/r/f/r	162	72	95



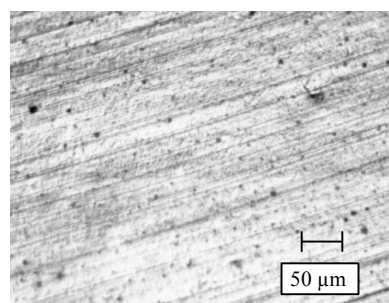
Knetblöcke: f/f = 82 %



Knetblöcke: r/r = 92 %



Knetblöcke: f/r/f/r = 95 %



Schnecke 7 (MP3) = 98 %

Bild 6-18 Auflichtmikroskopische Aufnahme einer Mischung basierend auf NR/Ruß-RFC nach Scherbelastung in verschiedenen Knetblockkombinationen entsprechend Tabelle 6-7 und Dispersionsbild der Mischung am MP3 der Schnecke 7

Insgesamt erfüllt Schnecke 7 die an den kontinuierlichen Mischprozess hinsichtlich der Mischungsqualität und der Mischungstemperaturen gestellten Anforderungen mit der höchsten Übereinstimmung, und stellt damit die im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen als optimal zu bezeichnende Konfiguration zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC dar. Durch die Bildung einer Plastifizierzone bestehend aus vier Knetblöcken in der Anordnung fördernd/rückfördernd (KB-45-5R-37 / KB-45-5L-37; KB-45-5R-37 / KB-45-5L-37) lässt sich in dieser Zone eine Kautschukmischung mit einer geringen Mooney-Viskosität von 70 Mooney-Punkten und einer hohen Füllstoffdispersion von bereits 95 % erzeugen. Nach einer Absenkung der Massetemperatur durch die Kühlung der Zylinder 2 und 3 und durch die atmosphärische Entgasung wird die Mischung einer weiteren Scherbelastung in einer Kombination bestehend aus zwei CME-Elementen unterzogen. Die CME-Elemente sind fördernd/rückfördernd angeordnet (CME-R-37 / CME-L-37). In Zylinder 6 erreicht die Mischungstemperatur einen Wert deutlich unter 120 °C, so dass die Vernetzungschemikalien in diesem Verfahrensabschnitt zugegeben werden können. Durch die anschließenden distributiven Polygon-Elemente wird die Massetemperatur bis zum Extruderausgang nicht weiter erhöht.

6.2.3.1.2. Einfluss der Schneckendrehzahl

In der Technologie der kontinuierlichen Mischungsherstellung, ausgeführt auf einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder, werden die Verarbeitungsbedingungen und die erzielbaren Eigenschaften der Mischung neben der Schneckengeometrie durch zahlreiche, weitere Verfahrensparameter beeinflusst. Die wichtigsten Parameter sind dabei die Schneckendrehzahl, der Massedurchsatz, die Plastifizierzonentemperatur, sowie der Druckaufbau bei Verwendung einer Düse und der damit in Zusammenhang stehenden Temperaturerhöhung. Im Folgenden wird daher das Betriebsverhalten der als optimal ermittelten Schnecke 7 unter einer Variation von Prozessparametern dargestellt.

In Bild 6-19 ist der Einfluss der Schneckendrehzahl auf den spezifischen Energieeintrag und die Ausstoßtemperatur bei einem konstanten Durchsatz von 10 kg/h bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC mit Schnecke 7 aufgetragen.

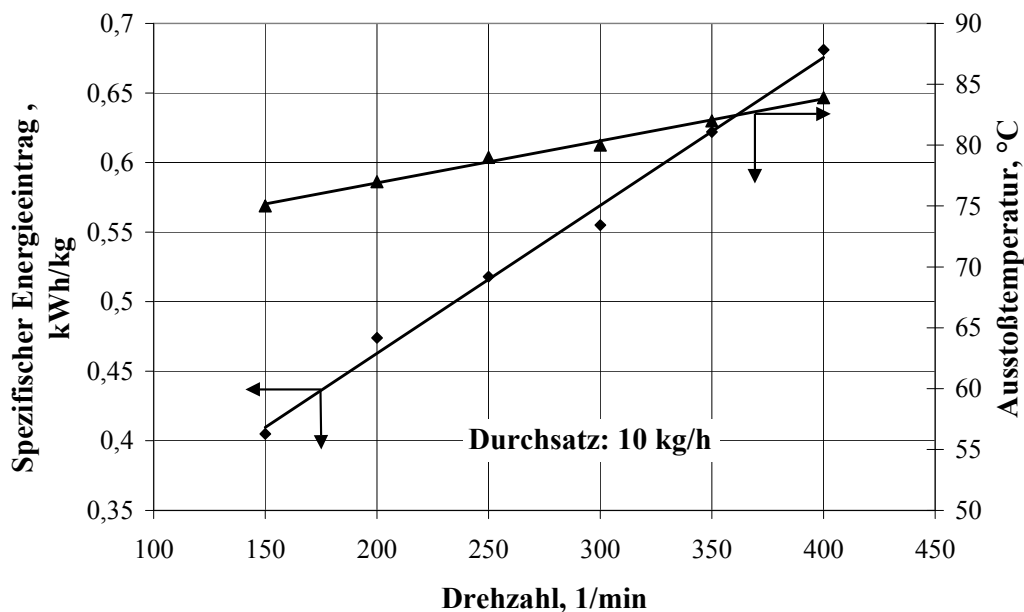


Bild 6-19 Einfluss der Schneckendrehzahl auf den spezifischen Energieeintrag und die Ausstoßtemperatur bei einem konstanten Durchsatz von 10 kg/h NR/Ruß-RFC

Mit zunehmender Schneckendrehzahl ist ein signifikanter Anstieg des spezifischen Energieeintrages e feststellbar. Der spezifische Energieeintrag ist nach Gleichung 2-5 als dissipierte Antriebsleistung pro Materialmasseneinheit definiert. Bei dem mit einem fremderregten Gleichstrommotor als Antrieb ausgestatteten Doppelschneckenextruder Farrel FTX-80 berechnet sich die abgegebene Antriebsleistung des Motors P_M nach Gleichung 6-1.

$$P_M = P_{MN} \cdot \frac{n_M}{n_{MN}} \cdot \frac{I_A}{I_{AN}} \quad (6-1)$$

Dem Motortypenschild des FTX-80 sind folgende Angaben entnehmbar:

- maximale abgegebene Motorleistung $P_{MN} = 18,5 \text{ kW}$
- maximale Drehzahl $n_{MN} = 500 \text{ 1/min}$
- maximaler Ankerstrom $I_{AN} = 100 \text{ A}$

Mit den im Bedienfeld des Extruders angezeigten Momentanwerten

- momentane Schneckendrehzahl n_M
- momentaner Ankerstrom I_A

lässt sich die augenblicklich dissipierte Antriebsleistung ermitteln.

Die Erhöhung der Schneckendrehzahl führt ebenfalls zu einem Anstieg der Ausstoßtemperatur (Bild 6-19). Dieser Effekt ist auf eine Reduktion des Gangfüllgrades und der damit verbundenen Verkleinerung der wärmeübertragenen Kontaktfläche zwischen der Kautschukmischung und der Zylinderinnenwand zurückzuführen. Mit einer Steigerung der Schneckendrehzahl bei konstantem Durchsatz erhöht sich die Schmelzeförderkapazität \dot{V}_{SF} der Schnecken, wodurch die mittlere Verweilzeit der Mischung und damit auch die Kontaktzeit in den teilgefüllten Bereichen aus Fördererelementen sinkt. Diese Zusammenhänge werden durch die ermittelten drehzahlabhängigen Verweilzeitverläufe (Bild 6-20) bestätigt.

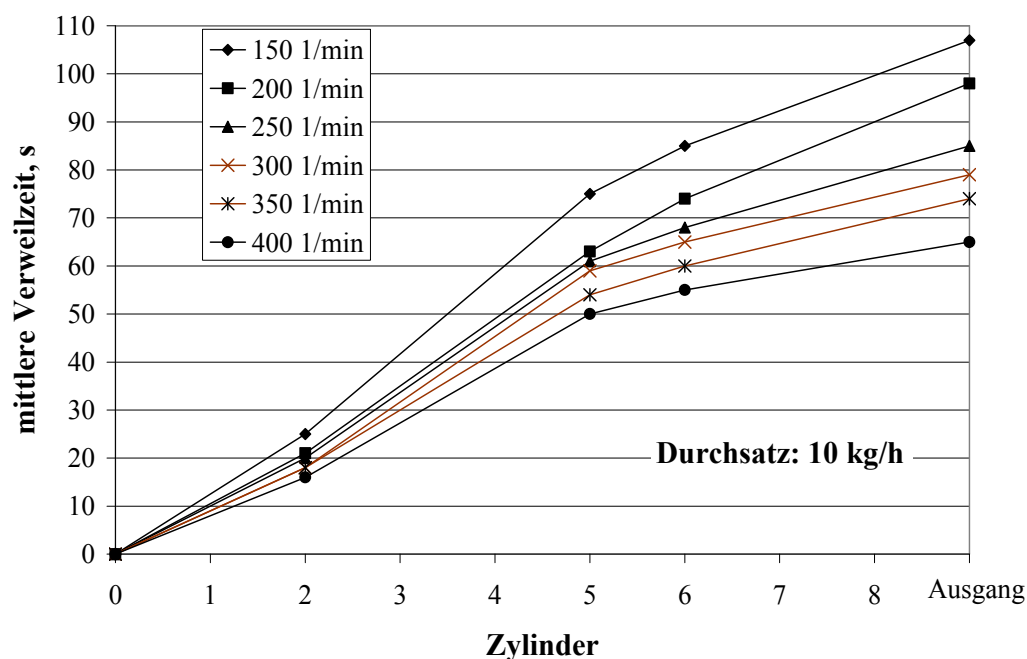


Bild 6-20 Einfluss der Schneckendrehzahl auf die mittlere Verweilzeit der Mischung entlang der Extruderzonen bei einem konstanten Durchsatz von 10 kg/h NR/Ruß-RFC

In Bild 6-21 ist die Füllstoffdispersion und die Mooney-Viskosität als Funktion der Drehzahl dargestellt. Die Füllstoffdispersion steigt mit zunehmender Schneckendrehzahl nur geringfügig. Die Mooney-Viskosität der Kautschukmischung wird durch die drehzahlabhängige Steigerung der Schergeschwindigkeit in den Mischelementen, und auch in den Fördererelementen, und durch den ansteigenden spezifischen Energieeintrag von 47 Mooney-Punkte auf 41 Mooney-Punkte reduziert.

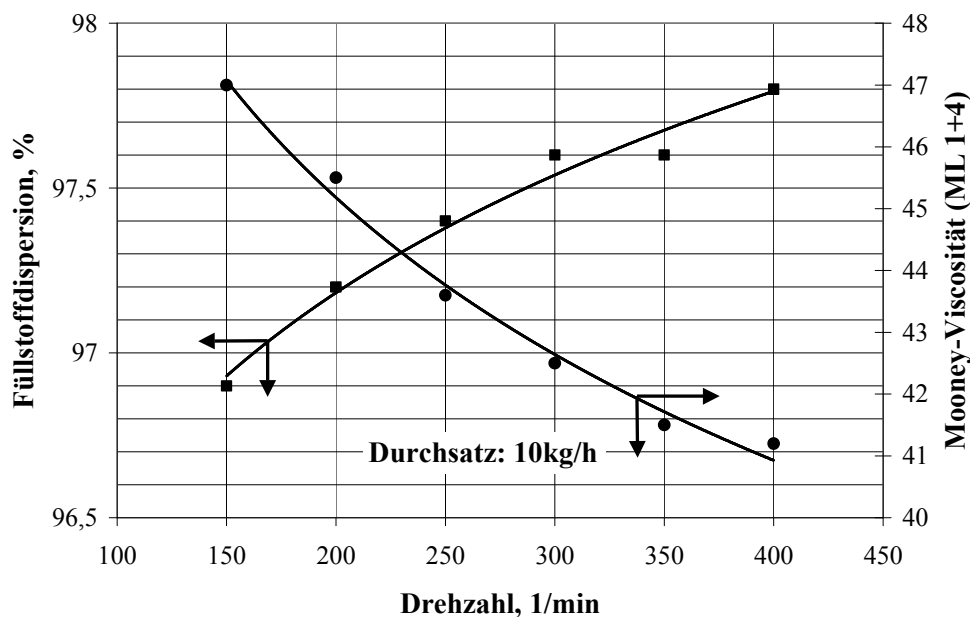


Bild 6-21 Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Füllstoffdispersion und die Mooney-Viskosität bei einem konstanten Durchsatz von 10 kg/h NR/Ruß-RFC

Zusammenfassend kann für die durchgeführten Drehzahlvariationen festgestellt werden, dass die Mooney-Viskosität der Kautschukmischung bei einem konstanten Durchsatz von 10 kg/h mit steigender Schneckendrehzahl, und damit steigender Schergeschwindigkeit, abnimmt und die dissipierte Energie in der Form von Mischungserwärmung ansteigt. Die daraus ableitbare Möglichkeit der Verbesserung der Mischungsqualität durch Extrusion bei sehr hohen Drehzahlen ist jedoch durch die Temperaturempfindlichkeit des Kautschuks begrenzt. Für eine hohe Mischqualität sollte das Material nur so intensiv geschert werden, dass keine thermische Schädigung eintritt.

6.2.3.1.3. Einfluss des Durchsatzes

In Bild 6-22 ist der Einfluss des Massedurchsatzes auf den spezifischen Energieeintrag und die Ausstoßtemperatur bei einer konstanten Schneckendrehzahl von 400 1/min bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC mit Schnecke 7 aufgetragen. Mit zunehmendem Massedurchsatz ist eine signifikante Abnahme des spezifischen Energieeintrages e feststellbar. Proportional zur Erhöhung des Massedurchsatzes steigt die Ausstoßtemperatur um 50 °C an.

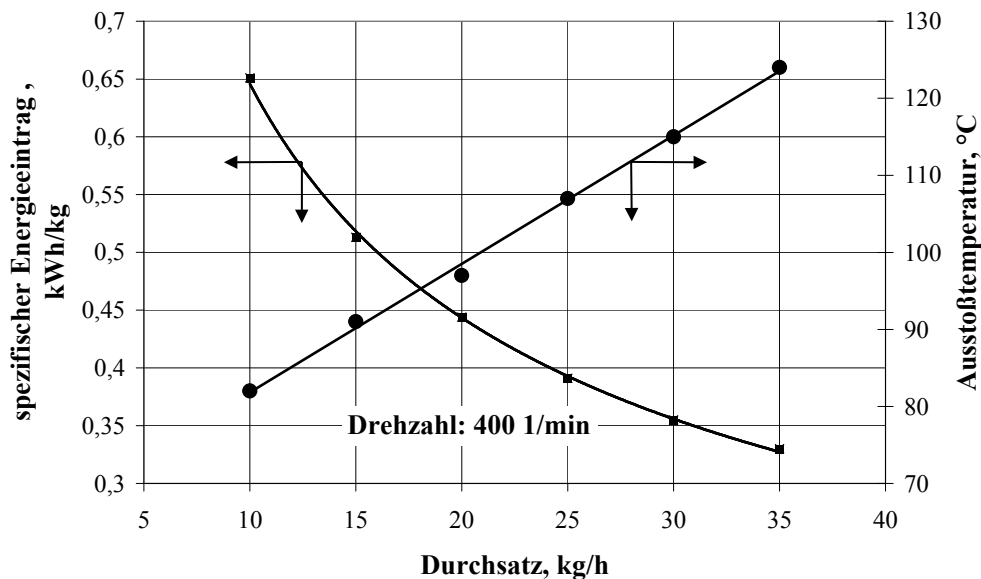


Bild 6-22 Einfluss des Massedurchsatzes von NR/Ruß-RFC auf den spezifischen Energieeintrag und die Ausstoßtemperatur bei einer konstanten Schneckendrehzahl von 400 1/min

In Bild 6-23 ist die Füllstoffdispersion und die Mooney-Viskosität in Abhängigkeit vom Massedurchsatz aufgetragen. Infolge des Temperaturanstieges und des sich pro Massenanteil reduzierenden Energieeintrages steigt die Mooney-Viskosität mit zunehmendem Massedurchsatz stetig an. Die Füllstoffdispersion wird wiederum nur geringfügig beeinflusst .

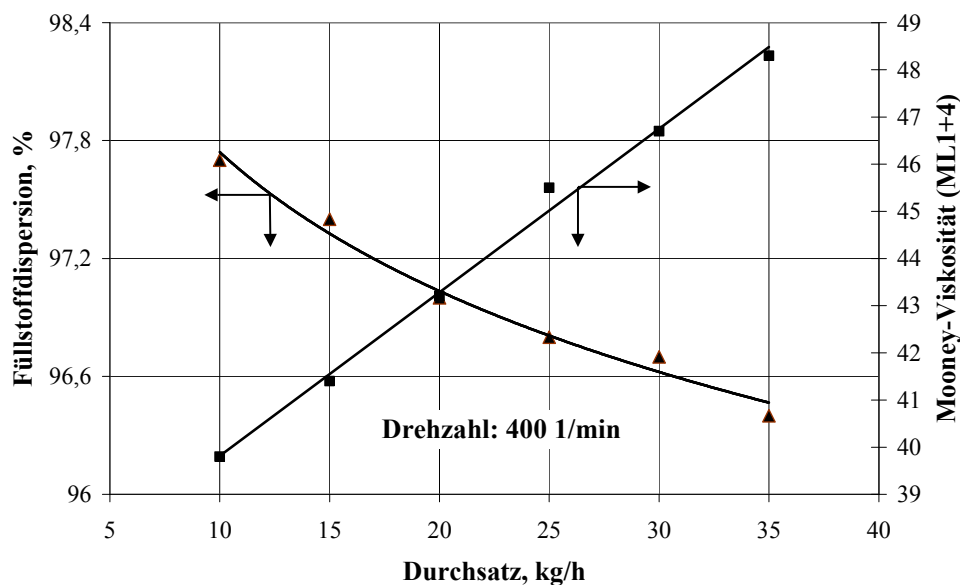


Bild 6-23 Einfluss des Massedurchsatzes von NR/Ruß-RFC auf die Füllstoffdispersion und die Mooney-Viskosität bei einer konstanten Schneckendrehzahl von 400 1/min

Zusammenfassend kann für die durchgeführten Durchsatzvariationen festgestellt werden, dass die Mooney-Viskosität der Kautschukmischung bei einer konstanten Drehzahl von 400 1/min mit steigendem Massedurchsatz zunimmt, und die Ausstoßtemperatur stark ansteigt.

Im Hinblick auf die in der Praxis angestrebte möglichst hohe volumetrische Auslastung des Doppelschneckenextruders und die nach der Zugabe der Vernetzungschemikalien auf maximal 120 °C festgelegte Massetemperatur wird aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen geschlussfolgert, dass die kontinuierliche Herstellung von Kautschukmischungen am Doppelschneckenextruder unter möglichst maximaler Ausnutzung der Antriebsleistung, d. h. maximaler momentaner Ankerstrom bei möglichst minimaler Schneckendrehzahl erfolgen muss.

6.2.3.1.4. Einfluss der Plastifizierzonentemperatur

Die Herstellung von Kautschukmischungen erfolgt bei maximaler Kühlleistung aller Extrudergehäuse. Die Kühlung der Zylindergehäuse führt zu einer hohen Wandhaftung der Kautschukmischung an der Zylinderinnenwandung der achtförmigen Bohrung. Dadurch lassen sich hohe Scherkräfte erzeugen, die zum Erreichen einer hohen Mischungsqualität benötigt werden. Weiterhin lässt sich über die Zylinderkühlung ein Teil der entstehenden Prozesswärme abführen.

Der für die Variation der Mischelemente festgestellte Zusammenhang zwischen der Schneckenelemente-Kombination, der Mischungstemperatur und der Mooney-Viskosität bei der Verarbeitung von RFC1 basierend auf NR/Ruß lässt die Annahme zu, dass sich die Viskosität der Kautschukmischung und die Verfahrensparameter wie z. B. der Leistungseintrag, speziell in der Plastifizierzone durch eine Erhöhung der Zylindertemperatur durch zusätzliches Heizen beeinflussen lassen.

Die experimentellen Untersuchungen des Einflusses der Plastifizierzonentemperatur auf den spezifischen Energieeintrag, die Mooney-Viskosität und die Ausstoßtemperatur erfolgen nach dem in Bild 6-24 dargestellten Versuchsaufbau. Für zwei Durchsätze von 10 kg/h und 35 kg/h wird die Temperatur der Plastifizierzone durch Beheizung des Zylinders 1 auf 160 °C bzw. 180 °C erhöht, und der Einfluss dieser Variation durch Messung der Ausstoßtemperatur, sowie Probeentnahme am Extruderausgang untersucht.

Die Ergebnisse der Variation der Plastifizierzonentemperatur bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC werden im Bild 6-25 veranschaulicht.

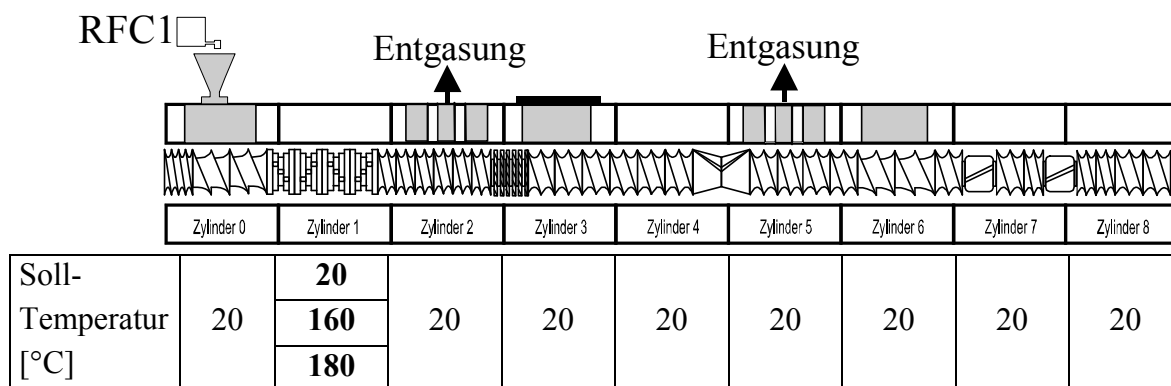


Bild 6-24 Versuchsaufbau zur Untersuchung des Einflusses der Plastifizierungstemperatur auf den spezifischen Energieeintrag, die Ausstoßtemperatur und die Mooney-Viskosität

Durch eine zusätzliche Wärmeinleitung über die Zylinderwand in den vollständig mit Kautschukmischung gefüllten Bereich der Plastifizierzone lässt sich gegenüber der Fahrweise mit maximaler Zylinderkühlung bei gleichem Durchsatz der spezifische Energieeintrag reduzieren. Wird bei einem Durchsatz von 35 kg/h und Beheizung des Zylinders 1 auf 180 °C extrudiert kann die in die Mischung zusätzlich eingebrachte Wärme nicht mehr durch die Kühlleistung der Folgezylinder kompensiert werden. Dieses führt zu einer unerwünschten Erhöhung der Ausstoßtemperatur um 8 °C. Bei den Untersuchungen wird ein Abfall der Mooney-Viskosität um 5 Mooney-Punkte durch die zusätzliche Zylinderbeheizung gemessen.

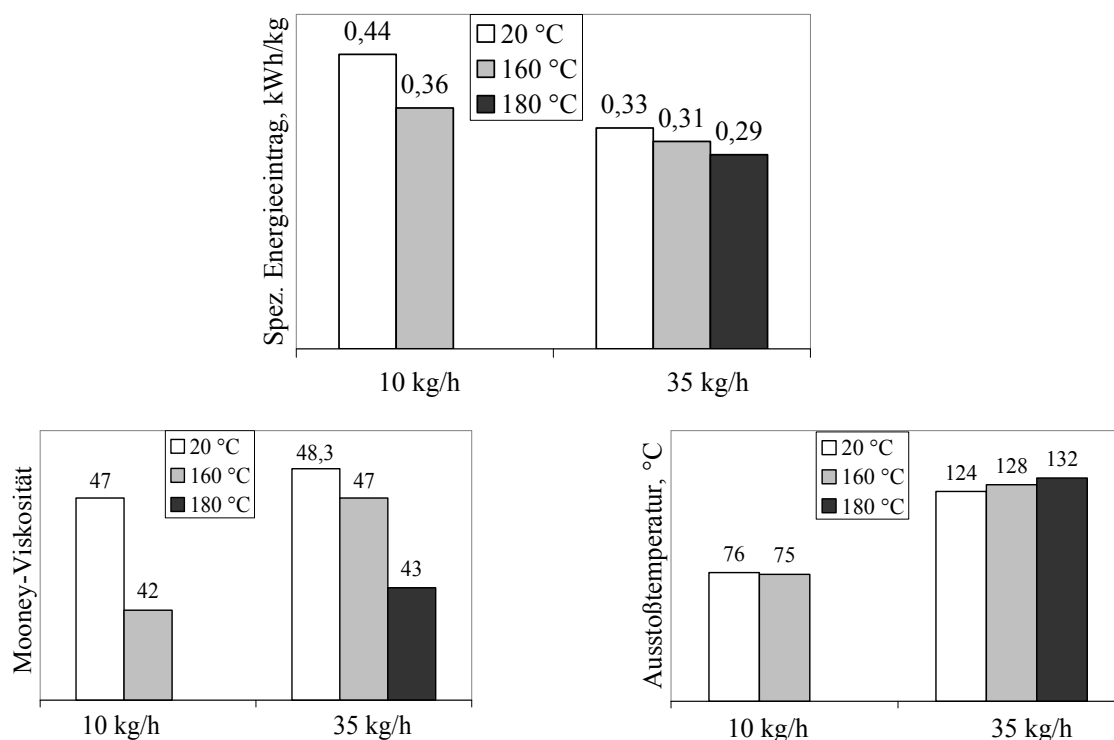


Bild 6-25 Einfluss der Plastifizierungstemperatur auf den spezifischen Energieeintrag, die Mooney-Viskosität und die Ausstoßtemperatur bei Verarbeitung von NR/Ruß-RFC

Es kann davon ausgegangen werden, dass die bei der diskontinuierlichen Herstellung von Mischungen basierend auf Naturkautschuk (siehe Abschnitt 2.1.2.2.) im Mastikationsschritt ablaufenden Effekte, auch bei den Naturkautschuk enthaltenden NR/Ruß-RFC auftreten.

Erfolgt die Mastikation, d.h. der Abbau von Molekülketten zur Verringerung des mittleren Molekulargewichts und damit der Viskosität in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 80°C, werden die Molekülketten mechanisch unter Wirkung hoher Scherkräfte zerrissen. Mit steigender Temperatur nimmt der mechanische Abbaueffekt ab. Gleichzeitig nimmt der oxydative Abbau zu, wobei sich beide Effekte überlagern. Bei sehr hohen Temperaturen über 180 °C ist die kinetische Energie der Kettenmoleküle so hoch, dass ohne Sauerstoff die Kettenspaltung einsetzt [34, 79, 159]. Dieser thermische Abbau kann zu einer unerwünschten Polymerschädigung und damit zu starker Viskositätsreduzierung führen.

Mit einer zusätzlichen Beheizung der Plastifizierzone mit Temperaturen von 160 °C und höher wird der Abbau der Molekülketten der auf Naturkautschuk basierenden NR/Ruß-RFC Mischung so stark beschleunigt, dass, im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Kühlung der Plastifizierzone, die mittlere Molmasse und damit die Mooney-Viskosität stark sinkt. Dieser, als Polymerschädigung zu bezeichnende Vorgang im Doppelschneckenextruder ist von der Temperatur, dem Massedurchsatz, der Verweilzeit und der Schergeschwindigkeit abhängig. Diese Zusammenhänge werden durch die Untersuchungsergebnisse bestätigt. In den in Bild 6-25 dargestellten Histogrammen ist bei einem Durchsatz von 10 kg/h und einer Verweilzeit der Kautschukmischung im Bereich der Plastifizierzone von 25 Sekunden bereits bei einer Temperatur von 160 °C des Zylinders 1 eine unerwünschte Abnahme der Mooney-Viskosität zu erkennen. Aufgrund der durchsatzabhängigen Reduzierung der mittleren Verweilzeit der Mischung auf 7 Sekunden in Zone 1 setzt bei einem Durchsatz von 35 kg/h die Polymerschädigung erst bei 180 °C ein.

6.2.3.1.5. Einfluss der Düse

Eine an ein kontinuierliches Mischaggregat gestellte Forderung ist die direkte Ausformung der erzeugten Mischung zu einem lagerfähigen Zwischenprodukt, oder zu einem weiterverarbeitbaren Profil.

Als Versuchsparameter werden die Durchsatzbereiche 10 kg/h und 35 kg/h mit den entsprechenden Schneckendrehzahlen von 150 1/min, bzw. 400 1/min gewählt. Zur Untersuchung der Temperaturerhöhung bei der direkten Mischungsausformung mittels einer Düse wird eine Schlitzdüse mit einer Breite von 62 mm, einer Höhe von 14 mm und einer Düsenkanallänge von 60 mm verwendet. Diese Schlitzdüse befindet sich in einem schwenkbaren Extruderkopf. Dieser wird bei der Versuchsdurchführung auf 60 °C temperiert. Im Bild 6-26 ist die durch die Schlitzdüse verursachte Erhöhung der Massetemperatur veranschaulicht. Es werden Düseneinlaufdrücke von unter 20 bar gemessen. Für beide Durchsätze ergibt sich bei der Direktausformung der Mischung eine Temperaturerhöhung von rund 30 °C. Ursache hierfür ist der Rückstau der Mischung in den Bereich der Fördererlemente in Zylinder 8. Damit steigt der Füllgrad und die Verweilzeit der Kautschukmischung in diesem Bereich an, und der Eintrag von Scherenergie in diesem Schneckenbereich wird erhöht. Der spezifische Energieeintrag erhöht sich mit Verwendung der Düse für einen Durchsatz von 35 kg/h um 0,125 kWh/kg. Die Mooney-Viskositäten der Mischungen beider Durchsätze werden durch den Düseneinfluss nicht verändert.

Aufgrund der festgestellten erheblichen Temperaturerhöhung ist eine Direktausformung der Kautschukmischung mittels Düse für diesen Mischungstyp schwierig.

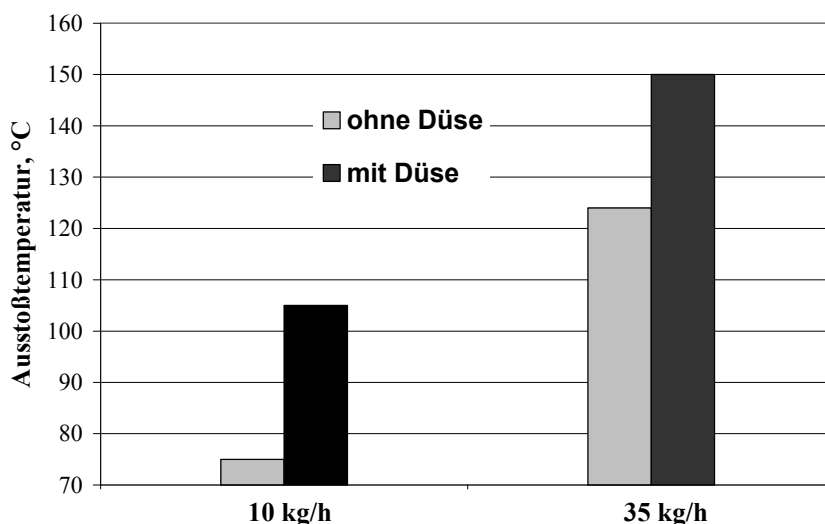


Bild 6-26 Einfluss der Düse auf die Ausstoßtemperatur bei einem Massedurchsatz von 10 kg/h und 35 kg/h bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC

6.2.3.2. Mischungs- und Vulkanisateigenschaften

Auf der Grundlage der Ergebnisse der in Abschnitt 6.2.3.1. beschriebenen Untersuchungen wird der in Bild 6-27 dargestellte Verfahrensaufbau zur kontinuierlichen Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC nach Rezeptur 1 realisiert. Eingesetzt wird dabei die als optimal ermittelte Schneckenkonfiguration 7.

Die Zugabe der Mischungsbestandteile erfolgt in Form von zwei Vormischungen (siehe Kapitel 5.1.) mittels gravimetrischer Dosierer in die entsprechend geöffneten Zylinderzonen. Die Zylinder 0 bis 8 werden mit einer Wasserdurchflussmenge von 2640 l/h maximal gekühlt. Nach der Plastifizierzone im Bereich des Zylinders 1 und nach den dispersiv mischenden CME-Elementen erfolgt eine atmosphärische Entgasung. Hierüber werden die in NR/Ruß-RFC aus dem Herstellungsprozess verbliebene Restfeuchte von ca. 1 Masseprozent, sowie eventuell aus dem Naturkautschuk-Abbauprozess anfallende Produkte mit dem gleichzeitigen Vorteil der Abführung hoher Wärmemengen über die Dampfphase entgast.

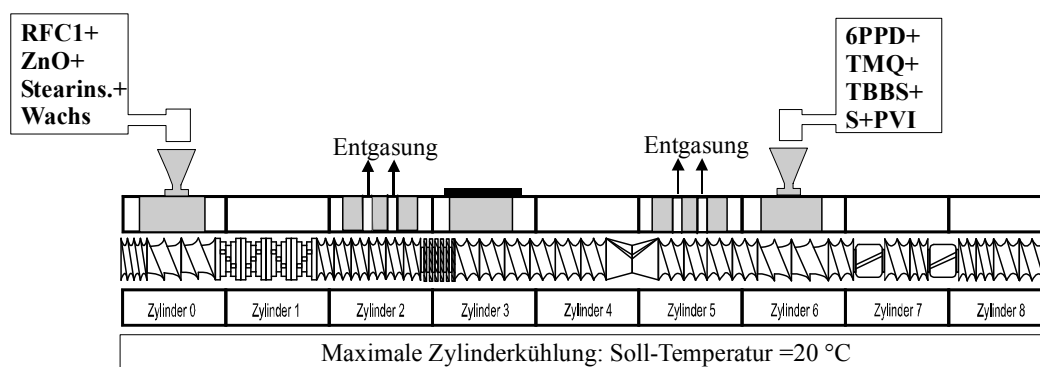


Bild 6-27 Optimierter Verfahrensaufbau zur kontinuierlichen Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC nach Rezeptur 1 (Tabelle 5-4)

Wie aus der Gegenüberstellung in Tabelle 6-8 ersichtlich stimmen die mit dem diskontinuierlich arbeitenden Innenmischer vom Typ GK 1,5 E und dem kontinuierlich arbeitenden Doppelschneckenextruder FTX-80 erreichten Mischungs- und Vulkanisateigenschaften weitestgehend überein. Besonders hervorzuheben ist, dass zum Erreichen dieser Eigenschaften im kontinuierlichen Verfahren gegenüber dem Innenmischer rund 50 % weniger spezifische Energie zur Erzeugung der Mischung eingebracht werden muss.

Für die im Labormaßstab unter der Anwendung des kontinuierlichen Mischverfahrens erhaltenen Prüfergebnisse der Materialien sind gegenüber dem diskontinuierlichen Mischen Trends feststellbar. Die Mooney-Viskosität liegt bei etwa gleicher Füllstoffdispersion 10 Einheiten niedriger. Die zeitgleiche Zugabe von Vernetzungschemikalien im Extruder ist möglich und führt bei einem Durchsatz von 25 kg/h zu einer Verkürzung der Anvulkanisationszeit (Scorch Time) um 36 Sekunden. Die Zugversuche zeigen für beide Mischverfahren nahezu identische Zugfestigkeiten und Reißdehnungen.

Tabelle 6-8 Verfahrensparameter sowie Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der diskontinuierlichen und kontinuierlichen hergestellten Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC

Prozess	Diskontinuierlich	Kontinuierlich
Aggregat	Innenmischer	Extruder
Durchsatz [kg/h]	----	25 kg/h
Mischbedingung	2 stufig 6 min	280 l/min 79°C Ausstoß
spez.Energie [kWh/kg]	0,72	0,28
Mooney (ML 1+4)	58	48
Dispersion [%]	98	98,4
$S'_{\max} - S'_{\min}$ [dNm]	16	14,9
Scorch Time [min]	5,2	4,6
Zugfestigkeit [MPa]	30,5	30,1
Reißdehnung [%]	530	526
Härte (Shore A)	69	65

Kautschukmischungen sind somit unter der Nutzung von freifließenden Rubber/Filler-Composites basierend auf NR/Ruß im kontinuierlichen Verfahren mit einem hohen Eigenschaftsniveau bei geringen Energieeinträgen herstellbar. Dieses ist möglich, da die zum Mischen benötigten Scherkräfte im Doppelschneckenextruder definiert in die Mischung eingetragen werden können, und sich die Massetemperaturen aufgrund der großen Fläche zum Wärmeaustausch gezielt führen lassen. Das Erreichen eines hohen Eigenschaftsniveaus von Kautschukmischungen basierend auf RFC ist deshalb in einem Doppelschneckenextruder mit hoher Mischwirkung und hoher Kühleffizienz in deutlich geringerer Mischzeit möglich als im Innenmischer.

6.2.4. RFC basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan

6.2.4.1. Verfahrenstechnische Parameter und Extrudateigenschaften

6.2.4.1.1. Einfluss der Art und Anordnung der Mischelemente

Die Herstellung kieselensäurehaltiger Kautschukmischungen im Innenmischer ist mit einem hohen technischen Aufwand verbunden (siehe Kapitel 2.1.2.2.). Aufgrund der freien OH-Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche und den damit hohen Bindungskräften zwischen den Partikeln und der Unverträglichkeit von Kieselsäure und Kautschuk müssen Silane verwendet werden, die die Dispergierbarkeit der Kieselsäure verbessern, und die unverträglichen Phasen (Kieselsäure und Kautschuk) über kovalente Bindungen miteinander verknüpfen [46].

Wird die Silanisierung während des Mischprozesses (in situ) durchgeführt, dient der Innenmischer als chemischer Reaktor. Da sich der benötigte Temperaturbereich zur Reaktion erst in den letzten 2 Minuten der ersten Mischstufe einstellt, erfolgt die Herstellung der Grundmischung 2 stufig. Die Einmischen der Vernetzungschemikalien erfolgt in der 3. Stufe.

In den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC ist die Silanisierungsreaktion bereits abgeschlossen. Beim Mischen von E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC ist jedoch zu beachten, dass es aufgrund der Sulfan- Gruppen des Silans beim Überschreiten bestimmter Mischtemperaturen zu einer Reaktion und leichten Anvernetzung der Sulfan- Ketten mit dem Kautschuk kommen kann. Diese Bildung von Netzknottenvorstufen kann zu schlechten Vulkanisateigenschaften führen. Für das in den E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC 3 und 4 eingesetzte Disulfan Si 75 wird eine Temperaturstabilität und somit eine Prozesssicherheit gegen Anvernetzung bis zu einer Temperatur von 170 °C beschrieben [47, 160]. Daraus leitet sich die Forderung ab, dass während der kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC Mischungstemperaturen von 170 °C nicht überschritten werden dürfen.

Für die kieselensäurehaltigen RFC werden Voruntersuchungen zur kontinuierlichen Mischungsherstellung am Doppelschneckenextruder durchgeführt. Es werden Mischungen erzeugt, die durch eine hohe Füllstoffdispersion von 98 % gekennzeichnet sind. Die erzeugten Grundmischungen und Fertigmischungen zeigen sehr hohe Mooney-Viskositäten, die teilweise außerhalb des Messbereiches des Prüfgerätes liegen.

Diese bei der kontinuierlichen Herstellung von Rezeptur 3 (siehe Tabelle 5-4) feststellbare höhere Mooney-Viskosität wird durch Zugabe von 4 phr Zinkseife EF 44 (Firma Struktol) als Verarbeitungshilfsmittel gesenkt. Unter gleichen Verarbeitungsbedingungen bewirkt die Zugabe von 4 phr Zinkseife EF 44 eine Reduzierung der Mooney-Viskosität in der Fertigmischung nach Rezeptur 3 um 30 Mooney- Einheiten. Die Nutzung von Zinkseife in kieselsäurehaltigen Kautschukmischungen als Gleitmittel oder Dispergator ist in der Literatur von Hensel et al. [161] und Kim et al. [162] beschrieben.

Zur Ermittlung eines prozessoptimalen kontinuierlichen Mischverfahrens werden in einem weiterführenden Schritt drei in Bild 6-28 dargestellte Schneckenkonfigurationen untersucht. Mit diesem Versuchsaufbau werden die Mischvorgänge und die Mischungstemperaturen, sowie der Einfluss der Art und der Anordnung der Mischelemente auf die resultierenden Mischungs- und Vulkanisateigenschaften bei der Verarbeitung von RFC 3 und 4 basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan analysiert.

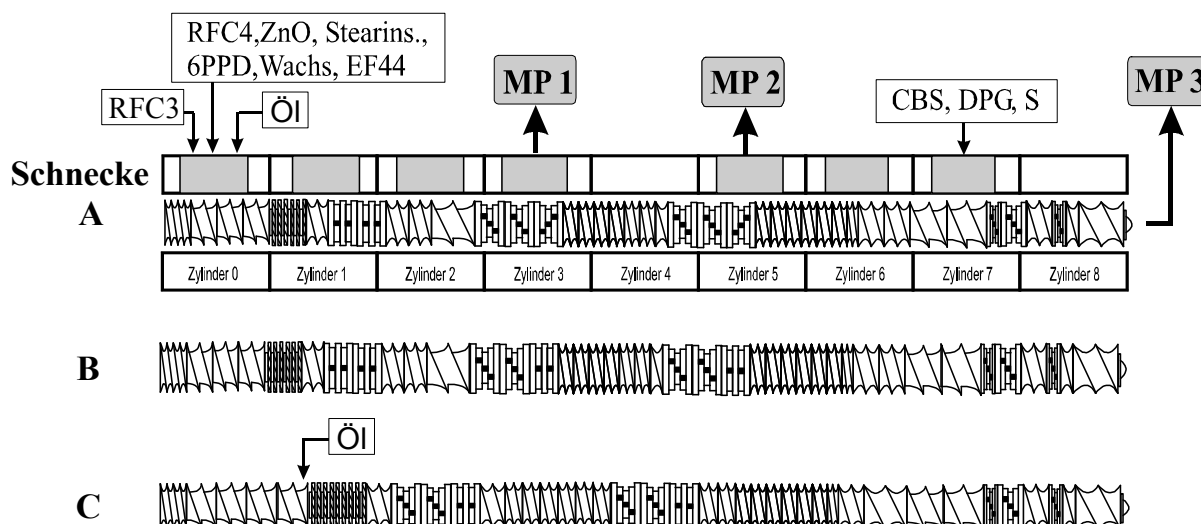


Bild 6-28 Schneckenkonfigurationen zur Untersuchung der Eigenschaftsentwicklung und Mischungstemperaturen bei der Herstellung von Fertigmischungen nach Rezeptur 3 basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC 3 und 4

Die Untersuchungen erfolgen analog zur Vorgehensweise für die NR/Ruß-RFC (siehe Kapitel 6.2.3.1.1.) durch Entnahme von Materialproben und Temperaturmessung an 3 Messpunkten (MP) entlang des Extruders. An den entnommenen Materialproben wird die Mooney-Viskosität, die Füllstoffdispersion und der amplitudenabhängige Speichermodul G' gemessen. Als Mischelemente werden Knetblöcke mit verschiedenen Scheibenversatzwinkeln und Scheibenbreiten, sowie Zahnscheiben verwendet (Tabelle 6-9).

Tabelle 6-9 Untersuchte Förder- und Mischelemente zur Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC 3 und 4

Bezeichnung	Profil	Bemerkung	ø [mm]	Länge [mm]	Steigung [mm]	Ausrichtung
KB-45-5R-37	Knetblock	5 Scheiben,	36,5	37	----	fördernd
KB-45-5R-18	Knetblock	45° versetzt	36,5	18	----	fördernd
KB-45-5L-37	Knetblock		36,5	37	----	rückfördernd
KB-90-5N-37	Knetblock	90° versetzt	36,5	37	----	neutral
MX-11	Zahnscheibe	10 Zähne	36,5	11	----	fördernd
DT-48-13	Förderelement	Schubflanke	36,5	48	13	fördernd
DR-37-10	Förderelemente	Erdmenger- Profil	36,5	37	10	fördernd
DR-26-07			36,5	26	7	fördernd
DR-13-07			36,5	13	7	fördernd

In Kapitel 6.2.3.1.1. konnte gezeigt werden, dass durch das Zusammenschalten von fördernden und rückfördernden Knetblöcken (KB-45-5R-37 / KB-45-5L-37) bei der Herstellung der Grundmischung ein Optimum hinsichtlich der Mischungsqualität und Mischungstemperatur für RFC basierend auf NR/Ruß erzielbar ist.

Wird diese Knetblockkombination zum Mischen von E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC verwendet, wird in Schnecke A am Messpunkt 1 (MP 1) eine Massetemperatur von 200 °C gemessen (Bild 6-29).

Werden die rückfördernden Knetblöcke bei ansonsten gleichem Schneckenaufbau durch neutrale Knetblöcke ausgetauscht, sinken die Massetemperaturen im Bereich der Zylinder 3 und 5 bei Schnecke B unter 170 °C. Wird die Mischwirkung durch Entfernen der zwei neutralen Knetblöcke im Bereich des Zylinders 1 weiter reduziert, sind in Schnecke C sowohl im Bereich der Grundmischungserzeugung bis zum Zylinder 4, als auch nach der Zugabe der Vernetzungschemikalien am Ausgang Massetemperaturen messbar, die im Bereich der Ausstoßtemperaturen der Mischstufen im Innenmischer liegen (siehe Tabelle 6-1).

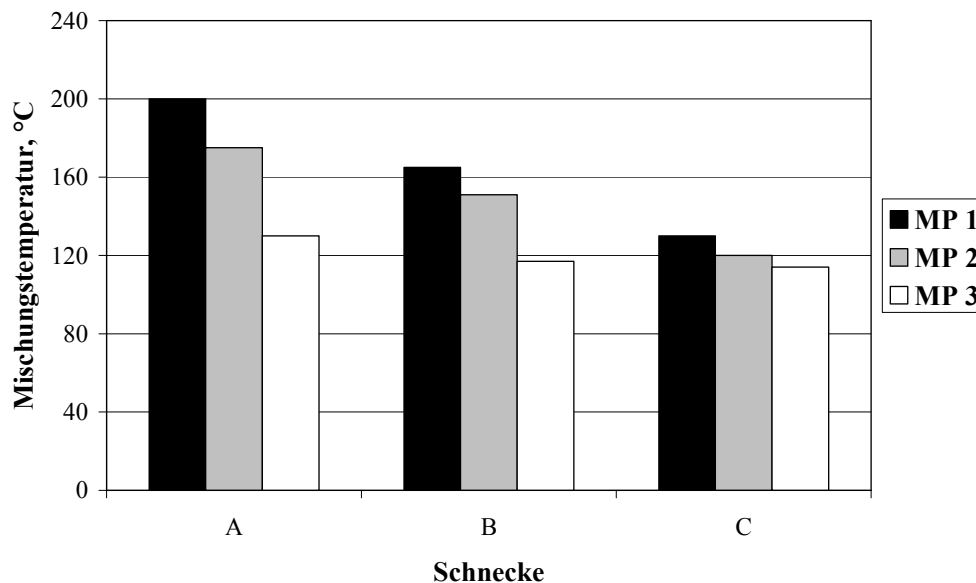


Bild 6-29 Mischungstemperatur entlang der Extruderzonen der Schnecken A-C bei der Herstellung von Fertigmischungen nach Rezeptur 3 basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC 3 und 4 und einem Durchsatz von 25 kg/h

Die Reduzierung der Anzahl der Knetblöcke und der damit einhergehenden Reduzierung der Mischwirkung führt zu einer in Bild 6-30 dargestellten Verringerung des spezifischen Energieeintrages.

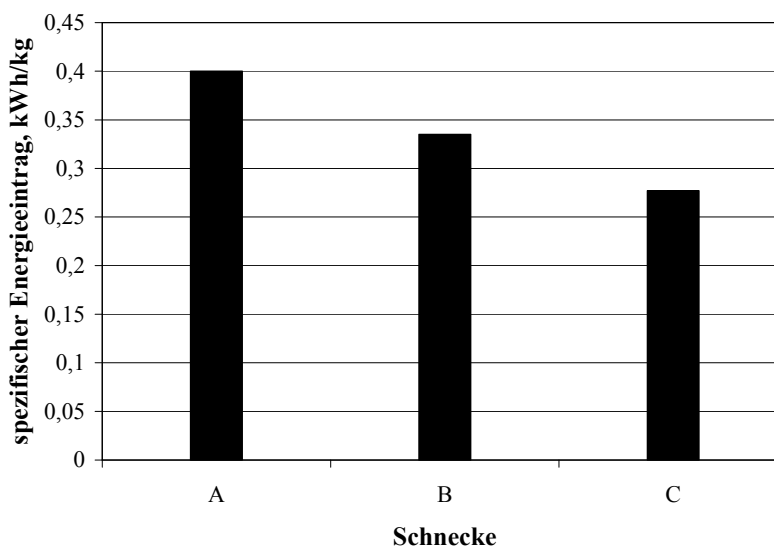


Bild 6-30 Einfluss der Schneckenkonfiguration auf den spezifischen Energieeintrag bei der Herstellung von Fertigmischungen nach Rezeptur 3 und einem Durchsatz von 25 kg/h

Ein weiterer Zusammenhang wird bei dem Vergleich der Mooney-Viskositäten in Bild 6-31 deutlich. Trotz des geringsten Energieeintrages ist mit Schnecke C die geringste Mooney-

Viskosität erreichbar. Dies deutet darauf hin, dass in den Kautschukmischungen der Schnecke A und B aufgrund der sich einstellenden hohen Mischtemperaturen bereits Netzknotenvorstufen entstehen.

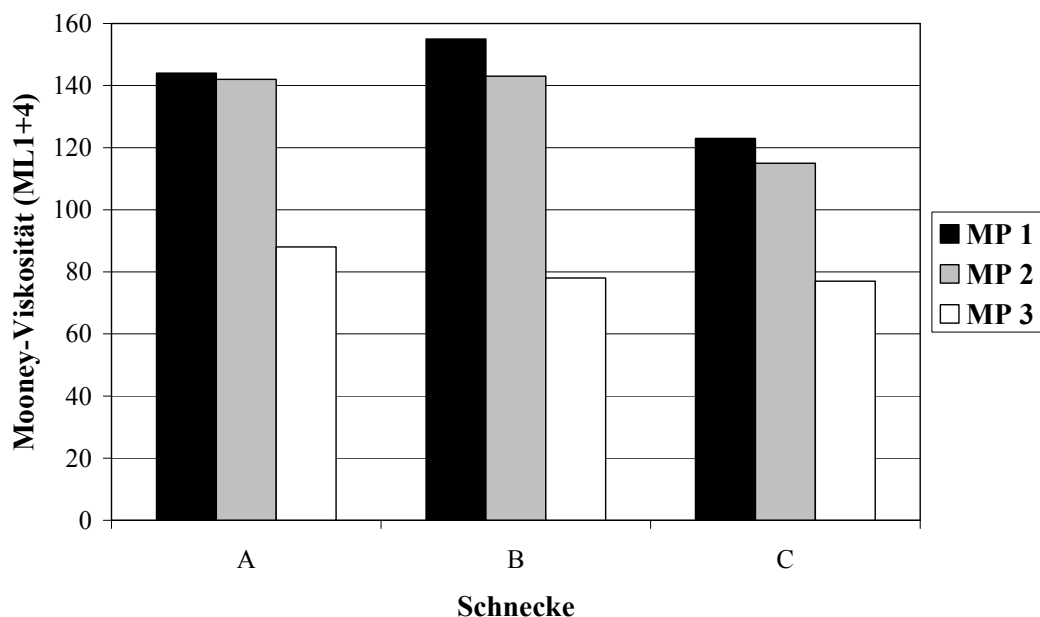


Bild 6-31 Entwicklung der Mooney-Viskosität entlang der Extruderzonen in Abhängigkeit der Schneckenkonfiguration bei der Herstellung von Fertigmischungen nach Rezeptur 3 basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC 3 und 4

Zur Beurteilung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen werden an den diskontinuierlich und kontinuierlich hergestellten kieselsäurehaltigen Fertigmischungen die amplitudenabhängigen Speichermoduli G' gemessen.

Die Messkurven sind in Bild 6-32 aufgetragen. Der Vergleich der G' -Werte bei kleinen Deformationsamplituden von z. B. 0,28 % zeigt höhere Speichermoduli für die kontinuierlich am Doppelschneckenextruder erstellten Fertigmischungen gegenüber den Werten der Referenzmischungen aus dem Innenmischer. Hierbei ist ebenfalls feststellbar, dass die Speichermodulwerte der 2 stufig hergestellten Referenzmischung über den G' -Werten des energieintensiveren 3 stufigen Verfahrens liegen. Weiterhin ist ein Anstieg der G' -Werte und damit der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen in den Fertigmischungen von Schnecke A zu Schnecke C erkennbar.

Diese Tendenz steht in direktem Zusammenhang mit der in Bild 6-30 dargestellten Abnahme des spezifischen Energieeintrages von Schnecke A zu Schnecke C.

Da die Höhe der Speichermodul-Werte bei kleinen Deformationsamplituden von der Füllstoffdispersion abhängig ist, kann auf unterschiedliche Dispersionszustände in den erzeugten kieselsäurehaltigen Kautschukmischungen geschlussfolgert werden.

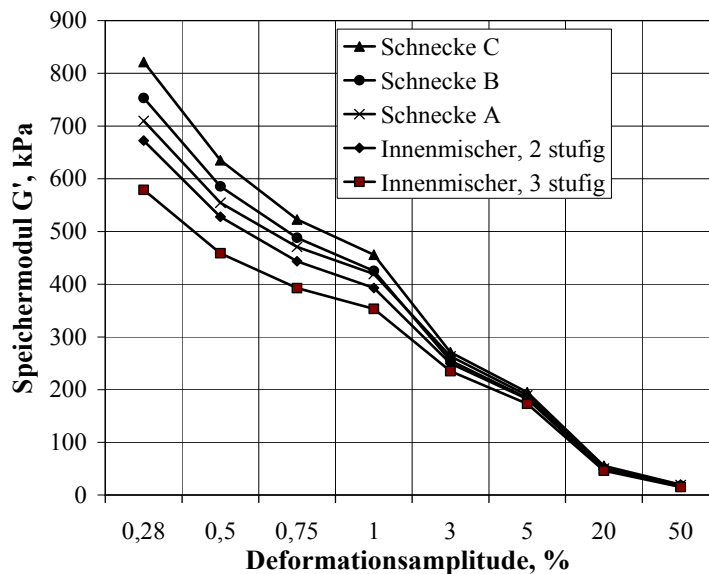


Bild 6-32 Speichermoduli in Abhängigkeit vom Mischverfahren und der Schneckenkonfiguration bei der Herstellung von Fertigmischungen nach Rezeptur 3 basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC 3 und 4

Mit Hilfe des auf lichtoptischer Reflektionsmessung beruhenden DIAS- Verfahrens sind keine nennenswerten Unterschiede in den Füllstoffdispersionen, sowohl der Innenmischer-Mischungen als auch der kontinuierlich hergestellten kieselsäurehaltigen Mischungen erkennbar. Die Unterschiede in den Speichermodul-Werten weisen somit auf eine unterschiedliche Mikrodispersion hin.

Zur Beurteilung der Füllstoffdispersion im mikroskopischen Längenbereich werden Messungen mittels hochauflösender Raster-Elektron-Mikroskopie (REM) durchgeführt. Die REM-Aufnahmen des Bildes 6-33 zeigen deutlich, dass die Kieselsäure in der 3 stufig gemischten Referenzmischung feindisperser vorliegt. Da der überwiegende Anteil der Kieselsäure-Agglomerate oder Aggregate in einem Größenbereich kleiner 5 μm vorliegt, sind die Unterschiede in der Füllstoffdispersion der hergestellten kieselsäurehaltigen RFC-Mischungen mittels lichtoptischem DIAS- Verfahren nicht feststellbar. Die Einbindung der Kieselsäure in die Kautschuk-Matrix durch die Silanisierungsreaktion ist durch einen Pfeil markiert.

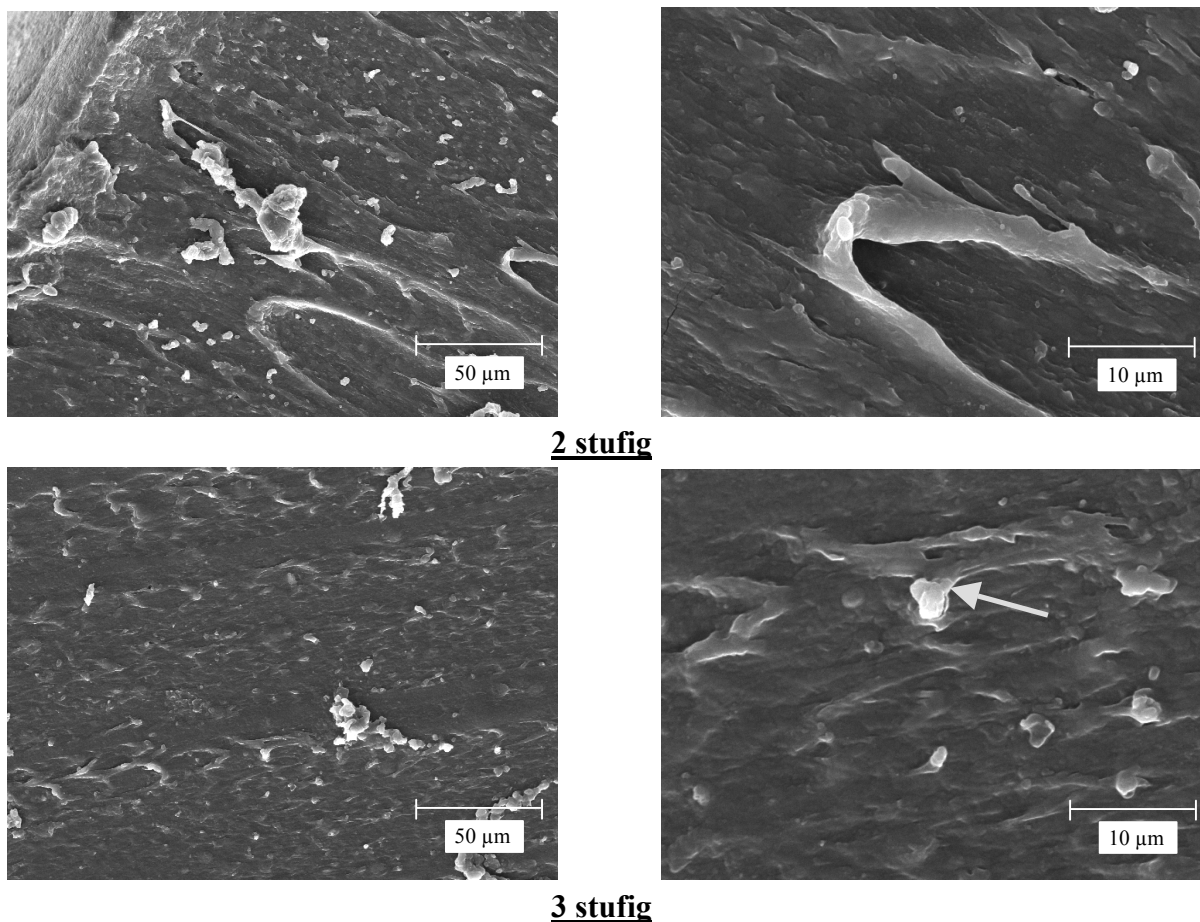


Bild 6-33 REM-Aufnahmen der 2 und 3 stufig im Innenmischer hergestellten Referenzmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC

In Bild 6-34 sind die am Rheometer MDR 2000 bei 165 °C aufgenommenen Vernetzungskurven der diskontinuierlich und kontinuierlich hergestellten kieselsäurehaltigen Kautschukmischungen dargestellt. Die in den unterschiedlichen Verfahren hergestellten Mischungen zeigen abweichende Vernetzungscharakteristiken. Die Vernetzungskurven weisen sowohl im Bereich minimaler Drehmomente als auch in den maximalen Drehmomenten die gleiche Reihung auf, die bereits bei den Speichermodulen festgestellt wurde. Die kontinuierlich am Doppelschneckenextruder erstellten Fertigmischungen zeigen gegenüber den Referenzmischungen aus dem Innenmischer höhere Drehmomente. Weiterhin setzt in den Mischungen der Schnecken A-C die Vernetzungsreaktion schneller ein als bei den Innenmischer-Referenzmischungen. Diese, als Anvulkanisationszeit (Scorch Time) bezeichnete Zeit bis zum Einsetzen hoher Vernetzungsgeschwindigkeiten ist bei der mit Schnecke A gemischten Mischung am kürzesten. Dadurch wird die bereits schon in Zusammenhang mit der festgestellten höchsten Mooney-Viskosität getroffene Annahme der Bildung von Netzknottenvorstufen und damit leichten Anvernetzung im Extruder aufgrund der

Reaktion der Sulfan-Ketten und der Massetemperaturen von 200 °C am MP 1 (siehe Bild 6-29) bestätigt.

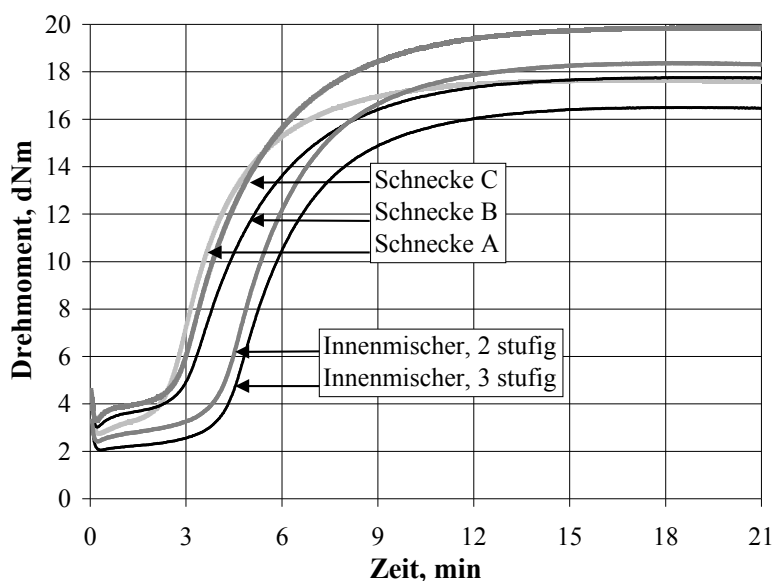


Bild 6-34 Vernetzungskurven bei 165 °C in Abhängigkeit vom Mischverfahren und der Schneckenkonfiguration bei der Herstellung von Fertigmischungen nach Rezeptur 3 basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC 3 und 4

6.2.4.1.2. Einfluss nachträglicher Scherbelastung

Wie aus den Ergebnissen der Mischungsherstellung im Innenmischer ersichtlich ist, wird durch eine zusätzliche dritte Mischstufe speziell die Mooney-Viskosität (Tabelle 6-3) und der amplitudenabhängige Speichermodul (Bild 6-32) der kieselsäurehaltigen Mischungen verbessert.

Somit ist es wahrscheinlich, dass die im kontinuierlichen Verfahren am Doppelschneckenextruder erreichten Mischungseigenschaften durch eine zusätzliche, nachträgliche Scherbelastung ebenfalls verbessert werden können. Zu diesem Zweck wird die mit Schnecke C hergestellte kieselsäurehaltige Fertigmischung nach Rezeptur 3 nach einer Lagerzeit von 10 Minuten, 45 Minuten und 24 Stunden noch einmal der Schnecke C kurz vor dem Extruderausgang in Zylinder 7 zugeführt. Der Verfahrensaufbau ist in Bild 6-35 dargestellt. Die Fertigmischung wird somit bei einer Schneckendrehzahl von 240 1/min einer weiteren Scherbelastung durch die letzten 3 fördernden Knetblöcke der Schnecke C unterzogen.

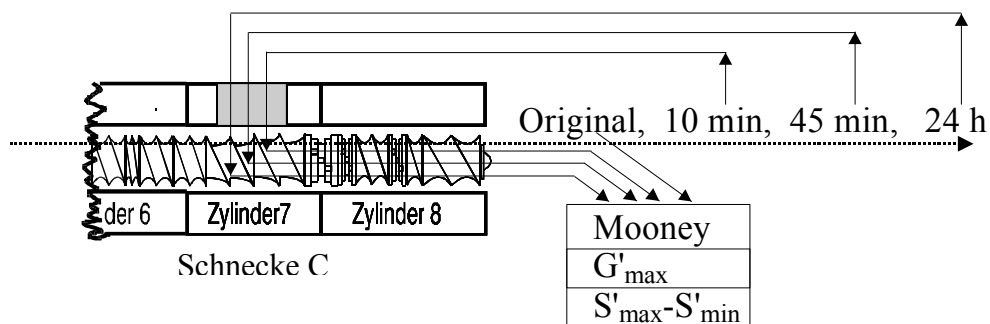


Bild 6-35 Verfahrensaufbau zur Untersuchung des Einflusses nachträglicher Scherbelastung auf die Mooney-Viskosität, den Speichermodul und die Vernetzungsdichte der Kautschukmischung basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC 3 und 4

Der Einfluss dieser nachträglichen Scherbelastung auf die Eigenschaften der kieselsäurehaltigen Fertigmischung nach Rezeptur 3 ist in Tabelle 6-10 aufgezeigt. G'_{\max} stellt dabei den gemessenen Speichermodulwert bei der kleinsten vorgegebenen Amplitude von 0,28 % dar.

Tabelle 6-10 Eigenschaften der mit Schnecke C hergestellten kieselsäurehaltigen Fertigmischung im Originalzustand und nach weiterer Scherbelastung durch drei fördernde Knetblöcke nach verschiedenen Lagerzeiten, sowie Eigenschaften der Referenzmischung

	Original	weitere Belastung nach:			Referenz Innenmischer 3 stufig
		10 min	45 min	24 h	
Lagerzeit					
Füttertemperatur		60 °C	25 °C	25 °C	
Mooney (ML 1+4)	77	73	68	68	61
G'_{\max} [kPa]	821	742	588	720	579
$S'_{\max} - S'_{\min}$ [dNm]	16,6	15,8	15,4	15,4	14,5

Die mit Schnecke C hergestellte Fertigmischung zeigt eine bemerkenswerte Verbesserung durch die zusätzliche Scherbelastung. Bereits nach einer Lagerzeit von 10 Minuten und einer Fütterungstemperatur von immer noch 60 °C verbessert sich die Mooney-Viskosität, der Speichermodul und die Vernetzungsdichte. Nach 45 Minuten führt die zusätzliche Scherbelastung zu einem Absinken der Mooney-Viskosität um 9 Punkte gegenüber dem Originalzustand. Weiterhin wird ein Speichermodul erreicht, der im Bereich der 3 stufigen Referenzmischung aus dem Innenmischer liegt (siehe Bild 6-32).

Mit einer zusätzlichen Scherbelastung nach einer Lagerzeit von 24 Stunden werden gleiche Mooney-Viskositäten und Vernetzungsdichten ($S'_{\max} - S'_{\min}$) erreicht wie nach einer Lagerzeit von 45 min. Der Speichermodul G'_{\max} nach 24 Stunden liegt jedoch deutlich höher.

Die Ursache des höheren Speichermoduls kann mit der Annahme erklärt werden, dass die jeweils vorliegende Dispersion des Füllstoffs in der unvernetzten Kautschukmatrix kein Gleichgewichtszustand ist. Die dispergierten Füllstoffpartikel können sich aufgrund der Beweglichkeit der Polymerketten und der speziell bei Kieselsäure hohen Füllstoff/Füllstoff-Wechselwirkungen wieder aufeinander zubewegen, und sich zu Aggregaten oder Agglomeraten zusammenschließen. Dieser, insbesondere bei längeren Lagerzeiten auftretende Prozess wird als Flokkulation [164] bezeichnet. Die somit nach einer Lagerzeit von 24 Stunden in der Fertigmischung der Schnecke C gebildeten Kieselsäureagglomerate oder Aggregate lassen sich durch die nur geringfügig dispersiv mischenden fördernden Knetblöcke nicht mehr vollständig aufbrechen, was im Vergleich zu einer Lagerzeit von 45 Minuten ohne Flokkulationseffekte zu einem Anstieg des Speichermodulwertes G'_{max} führt.

6.2.4.2. Mischungs- und Vulkanisateigenschaften

Die Untersuchungen zur kontinuierlichen Herstellung von vulkanisierbaren Fertigmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC nach Rezeptur 3 werden mit Hilfe der Schnecke C durchgeführt. Der Verfahrensaufbau ist in Bild 6-36 dargestellt.

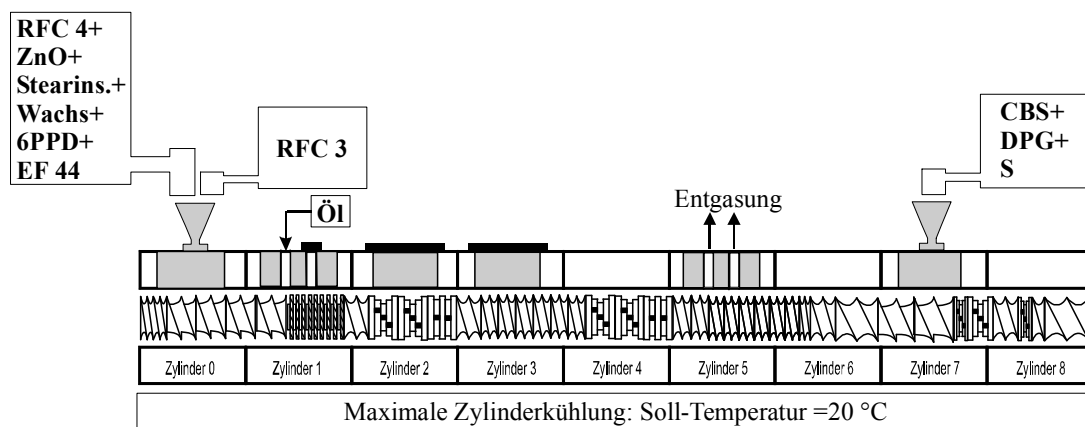


Bild 6-36 Verfahrensaufbau zur kontinuierlichen Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC nach Rezeptur 3 (Tabelle 5-4)

In Tabelle 6-11 sind die Verfahrensparameter, sowie die Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der diskontinuierlich im Innenmischer, und kontinuierlich mit Schnecke C hergestellten Kautschukmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Niveau der Mischungs- und Vulkanisateigenschaften im diskontinuierlich arbeitenden Innenmischer durch die Anzahl der Mischstufen beeinflusst wird. Der höhere spezifische Energieeintrag während der 3 stufigen Mischungsherstellung führt gegenüber dem 2 stufigen Verfahren zu einer Verbesserung der Mikrodispersion, erkennbar in einem geringeren Niveau des Speichermoduls G' , einem stärkeren Polymerabbau und einer Verringerung der Mooney-Viskosität. Die aus dem stärkeren Polymerabbau resultierende geringere Vernetzungsdichte ($S'_{\max} - S'_{\min}$) führt zu geringeren Zugfestigkeiten und Reißdehnungen in den Vulkanisaten der 3 stufig hergestellten kieselsäurehaltigen Mischungen.

Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 6-11 ersichtlich ist, weisen die im kontinuierlichen Mischverfahren mit Schnecke C erreichten Mischungs- und Vulkanisateigenschaften gegenüber den Referenzgrößen aus dem Innenmischer einige Abweichungen auf. Speziell die Werte der Mooney-Viskosität und des Speichermoduls liegen deutlich höher.

Tabelle 6-11 Verfahrensparameter sowie Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der diskontinuierlich und kontinuierlich hergestellten Kautschukmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC

Prozess	Diskontinuierlich		Kontinuierlich
Aggregat	Innenmischer		Extruder
Durchsatz [kg/h]	----		25 kg/h
Mischbedingung	2 stufig 6 min	3 stufig 11 min	240 1/min 114°C Ausstoß
spez.Energie [kWh/kg]	0,995	1,68	0,277
Mooney (ML 1+4)	71	61	77
Dispersion [%]	98	98	99
G'_{\max} [kPa]	672	580	820
$S'_{\max} - S'_{\min}$ [dNm]	16	14,5	16,5
Scorch Time [min]	3,3	3,8	2,2
Zugfestigkeit [MPa]	27,5	23,3	27,9
Reißdehnung [%]	552	497	630
Härte (Shore A)	66	65	67
DIN-Abrieb [mm ³]	98	101	112

Aus den gewonnen Ergebnissen leitet sich ab, dass die kontinuierliche Herstellung der kieselsäurehaltigen Kautschukmischungen noch nicht als optimal zu bezeichnen ist.

Auf der Grundlage der festgestellten Reduzierung der Mooney-Viskosität und des Speichermoduls G' durch eine nachträgliche Scherbelastung kann angenommen werden, dass

durch eine zusätzliche Reduzierung der Massetemperatur zwischen den Knetblockzonen eine Eigenschaftsverbesserung erreichbar ist. Denkbare Lösungsansätze hierfür sind einen längeren Doppelschneckenextruder mit einem höheren Verhältnis von L/D zu nutzen, und dadurch den Abstand zwischen den Mischzonen zu vergrößern, oder bei bestehender Verfahrenslänge die Kühleffizienz der Extruderzylinder zu erhöhen.

6.2.5. Schneckenauslegung zur Reduzierung der Umrüstzeit

Ein wichtiges Ziel der Entwicklung und Optimierung eines kontinuierlichen Herstellungsverfahrens für Kautschukmischungen ist auf einen durchzuführenden Mischungswechsel möglichst flexibel und mit geringer Umrüstzeit reagieren zu können. Werden zur Mischungsherstellung spezielle, nur auf eine Rezeptur zugeschnittene, Schneckenkonfigurationen genutzt, ergibt sich der Nachteil, dass bei einem Rezepturwechsel die Schnecke zeit- und arbeitsaufwendig gezogen und umkonfiguriert werden muss.

Aus diesem Grund werden die drei verschiedenen Mischungen mit einem Verfahrensaufbau hergestellt. Dieser Verfahrensaufbau ist dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Schneckenkonfiguration als auch der Zylinderaufbau, einschließlich der Öleinspritz- und Entgasungseinsätze, nicht geändert werden muss. Der Verfahrensaufbau zur Reduzierung der Umrüstzeiten bei einem Mischungswechsel ist in Bild 6-37 dargestellt.

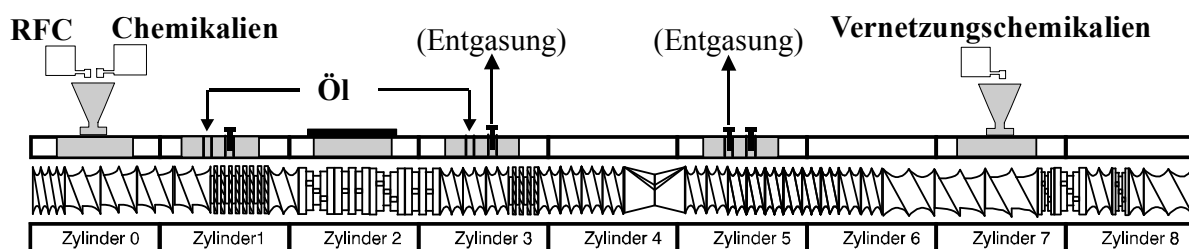


Bild 6-37 Verfahrensaufbau zur Reduzierung der Umrüstzeit, geeignet zur kontinuierlichen Herstellung verschiedener vulkanisierbarer Kautschukmischung basierend auf RFC

Die Anordnung der Mischelemente in der Schneckenkonfiguration des Bildes 6-37 erfolgt mit der Zielsetzung die für die einzelnen RFC-Typen gewonnenen Ergebnisse so weit wie möglich einfließen zu lassen. Nach der Zugabe der RFC und der pulverförmigen Chemikalien werden diese mit dem Öl mit Hilfe von 8 Zahnscheiben vorgemischt.

In der folgenden Plastifizierzone im Bereich des Zylinders 2 sind vier Knetblöcke in der Ausrichtung fördernd/neutral (KB-45-5R-37 / KB-90-5N-37 / KB-45-5R-37 / KB-90-5N-37) angeordnet. Die zweite Zone intensiver Scherung besteht aus fördernd/rückfördernd zusammenschalteten CME-Elementen. An diese Mischzone schließt sich ein Bereich ohne Mischelemente an, in dem die erzeugte Grundmischung über eine Verfahrenslänge von 10 L/D bis zum Zugabeort der Vernetzungschemikalien möglichst weit heruntergekühlt wird. Die Einarbeitung der Vernetzungschemikalien erfolgt bei geringer Scherwirkung durch drei fördernde Knetblöcke.

Um die Eignung des zur Reduzierung der Umrüstzeit entwickelten Verfahrensaufbaus verdeutlichen zu können werden in einer Versuchsserie die drei verschiedenen Fertigmischungen nach den Rezepturen 1 bis 3 ohne Verfahrensumbau hergestellt. Zur Bestimmung des Einflusses des Massedurchsatzes werden für jede Rezeptur die drei Durchsätze 25 kg/h; 37,5 kg/h und 50 kg/h untersucht. Zur Erhöhung des Massedurchsatzes ist am Doppelschneckenextruder FTX-80 eine gleichzeitige Steigerung der Schneckendrehzahl um 100 1/min je 12,5 kg/h Massedurchsatz notwendig.

RFC basierend auf NR/Ruß

In Tabelle 6-12 sind die Verfahrensparameter, sowie die Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der im Innenmischer, mit Schnecke 7, und mit dem um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbau hergestellten Fertigmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC nach Rezeptur 1 dargestellt.

Die Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der diskontinuierlich im Innenmischer und kontinuierlich im Doppelschneckenextruder hergestellten Fertigmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC sind vergleichbar. Im kontinuierlichen Mischverfahren ist gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren ein um den Faktor 3 geringerer spezifischer Energieeintrag erkennbar.

Werden die Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß mit dem zur Reduzierung der Umrüstzeit entwickelten Verfahrensaufbau hergestellt, zeigen sich gegenüber der Mischungsherstellung mit der als optimal ermittelten Schnecke 7 nach Kapitel 6.2.3.2. Abweichungen in den Verfahrensparametern, wie z. B. geringerer spezifischer Energieeintrag, und geringfügig schlechtere Mischungs- und Vulkanisateigenschaften. Unter Verwendung des um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbaus führt die Durchsatz- und

Drehzahlsteigerung zu einem geringen Abfall des spezifischen Energieeintrages und zu einem deutlichen Anstieg der Ausstoßtemperatur. Mit steigendem Durchsatz ist aufgrund der ansteigenden Massetemperatur im Doppelschneckenextruder und dem damit einhergehenden stärkeren thermischen Abbau des NR eine leichte Abnahme der Mooney-Viskosität, der Vernetzungsdichte und der Zugfestigkeit erkennbar. Weiterhin nimmt auch die Anvulkanisationszeit mit steigender Ausstoßtemperatur tendenziell ab. Der durchsatz- und drehzahlabhängige Temperaturanstieg reduziert die maximal herstellbare Menge an Fertigmischung basierend auf NR/Ruß-RFC nach Rezeptur 1 unter Verwendung des um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbaus auf einen Durchsatz von 50 kg/h.

Tabelle 6-12 Verfahrensparameter sowie Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der im Innenmischer, mit Schnecke 7, und mit der um die Umrüstzeit reduzierten Schnecke hergestellten Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC

Aggregat	Innenmischer	Extruder			
		Schnecke7	Umrüstzeit reduzierte Schnecke		
Durchsatz [kg/h]	----	25 kg/h	25 kg/h	37,5 kg/h	50 kg/h
Mischbedingung	2 stufig 6 min	280 1/min 79°C Ausstoß	230 1/min 90°C Ausstoß	330 1/min 100°C Ausstoß	430 1/min 117°C Ausstoß
Energie [kWh/kg]	0,72	0,28	0,26	0,24	0,24
Mooney (ML 1+4)	58	48	49	47	44
Dispersion [%]	98	98	96	95	95
S' max - S' min [dNm]	16	14,9	13,9	13,6	13,3
Scorch Time [min]	5,2	4,6	5,0	4,6	4,2
Zugfestigkeit [MPa]	30,5	30,1	27,7	29,6	25,8
Reißdehnung [%]	530	526	485	489	406
Härte (Shore A)	69	65	69	70	68

RFC basierend auf E-SBR/Ruß

In Tabelle 6-13 sind die Verfahrensparameter, sowie die Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der im Innenmischer, und mit dem um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbau hergestellten Fertigmischungen basierend auf E-SBR/Ruß nach Rezeptur 2 dargestellt. Für die auf E-SBR/Ruß basierenden Fertigmischungen zeigt sich ebenfalls, dass im kontinuierlichen Verfahren mit deutlich geringeren Mischzeiten und Energieeinträgen annähernd gleiche Eigenschaften wie im Innenmischer erzielbar sind.

Wie bereits bei den vorherigen NR/Ruß-Mischungen festgestellt liegen die spezifischen Energieeinträge für die E-SBR/Ruß-RFC im Doppelschneckenextruder deutlich unter denen des Innenmischer. Es wird ein um den Faktor 5 geringerer spezifischer Energieeintrag im kontinuierlichen Mischverfahren festgestellt.

In diesem Anwendungsbeispiel bleibt das Niveau der Mischungs- und Vulkanisateigenschaften im Rahmen der Messgenauigkeit über den gesamten Durchsatzbereich konstant. Dieser Effekt ist auf die höhere Stabilität der Polymerketten des E-SBR gegenüber thermischer Belastung zurückzuführen. Die Ausstoßtemperatur limitiert den maximal erreichbaren Durchsatz auf 50 kg/h.

Tabelle 6-13 Verfahrensparameter, sowie Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der im Innenmischer, und mit der um die Umrüstzeit reduzierten Schnecke hergestellten Kautschukmischungen basierend auf E-SBR/Ruß-RFC

Aggregat	Innenmischer	Extruder		
		Umrüstzeit reduzierte Schnecke		
Durchsatz [kg/h]	----	25 kg/h	37,5 kg/h	50 kg/h
Mischbedingung	2 stufig 6 min	220 1/min 93°C Ausstoß	320 1/min 103°C Ausstoß	420 1/min 112°C Ausstoß
Energie [kWh/kg]	1,38	0,26	0,25	0,25
Mooney (ML 1+4)	74	78	81	81
Dispersion [%]	99	99	99	99
$S'_{\max} - S'_{\min}$ [dNm]	13,3	12,4	12,2	12,5
Scorch Time [min]	4,3	3,9	3,6	3,3
Zugfestigkeit [MPa]	26,4	27,4	25,5	26,5
Reißdehnung [%]	470	508	487	460
Rückprallelastizität [%]	47	46	44	45

RFC basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan

In Tabelle 6-14 sind die Verfahrensparameter, sowie die Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der im Innenmischer, mit Schnecke C, und mit dem um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbau hergestellten Fertigmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC nach Rezeptur 3 dargestellt.

Tabelle 6-14 Verfahrensparameter, sowie Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der im Innenmischer, mit Schnecke C, und mit der um die Umrüstzeit reduzierten Schnecke hergestellten Kautschukmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC

Aggregat	Innenmischer	Extruder			
		Schnecke C	Umrüstzeit reduzierte Schnecke		
Durchsatz [kg/h]	----	25 kg/h	25 kg/h	37,5 kg/h	50 kg/h
Mischbedingung	3 stufig 11 min	240 1/min 114°C Ausstoß	230 1/min 112°C Ausstoß	330 1/min 123°C Ausstoß	430 1/min 139°C Ausstoß
Energie [kWh/kg]	1,68	0,28	0,30	0,29	0,27
Mooney (ML 1+4)	61	77	64	71	79
Dispersion [%]	98	99	99	99	99
G'_{\max} [kPa]	580	820	572	632	834
$S'_{\max} - S'_{\min}$ [dNm]	14,5	16,5	13,6	12,1	11,8
Scorch Time [min]	3,8	2,2	2,6	2,3	1,6
Zugfestigkeit [MPa]	23,3	27,9	25,3	27,9	--
Reißdehnung [%]	497	630	607	665	--
Härte (Shore A)	65	67	62	64	--
DIN Abrieb [mm ³]	101	112	99	109	--

Der signifikante Einfluss der Schneckenkonfiguration und der Mischelemente auf die erzielbaren Eigenschaften wird speziell bei der Betrachtung der mit dem Verfahrensaufbau zur Reduzierung der Umrüstzeit erreichten Mischungsqualität sichtbar.

Die bei der Schneckenauslegung für RFC basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan in Kapitel 6.2.4. festgestellte Abweichung der Werte der Mooney-Viskosität und des Speichermoduls bei der Mischungsherstellung mit Schnecke C wird durch die Verwendung des um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbaus deutlich reduziert.

Bei einem Durchsatz von 25 kg/h wird eine Mooney-Viskosität und ein Niveau des amplitudenabhängigen Speichermoduls G' erreicht, das bei einem um den Faktor 6 geringeren spezifischen Energieeintrag den Eigenschaften der 3 stufig hergestellten Referenzmischung aus dem Innenmischer entspricht (siehe Kapitel 6.2.4.2.). Diese im Vergleich zu Schnecke C feststellbare Eigenschaftsverbesserung ist auf die Verwendung der fördernd/rückfördernd angeordneten CME-Elemente im Bereich des Zylinders 4 (siehe Bild 6-37) zurückzuführen. Die CME-Elemente verursachen im Vergleich zur Knetblockkombination im Bereich des Zylinders 4 der Schnecke C eine 15 °C geringere Massetemperatur bei intensiver Einbringung hoher dispersiv mischer Dehnströmungen.

Bei einer Erhöhung des Durchsatzes erreicht die Ausstoßtemperatur bereits bei einem Durchsatz von 37,5 kg/h die zulässige Grenze von 120 °C.

Wird der Durchsatz und die Drehzahl weiter erhöht, steigt die Temperatur bis auf 139 °C an, was zu einer leichten Anvernetzung der Mischung, erkennbar in der deutlichen Reduzierung der Scorch time, im Extruder führt. Aufgrund des temperaturabhängigen Abfalls der Viskosität der Kautschukmischung werden die übertragbaren Scherkräfte im Extruder mit zunehmendem Massedurchsatz reduziert, wodurch sich der in Tabelle 6-14 erkennbare Abfall des spezifischen Energieeintrages erklären lässt. Der Abfall des spezifischen Energieeintrages mit steigendem Massedurchsatz resultiert in einem geringeren Abbau des Kieselsäurenetzwerkes, und einem Anstieg der Mooney-Viskosität, und des amplitudenabhängigen Speichermoduls G' .

Wie aus den Ergebnissen der Untersuchung zur Reduzierung der Umrüstzeiten hervorgeht, ist es möglich drei verschiedene Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß, E-SBR/Ruß und E-SBR/Kieselsäure/Silan mit einem gemeinsamen Verfahrensaufbau herzustellen. Die dabei erzielten Mischungs- und Vulkanisateigenschaften sind mit den Ergebnissen der rezepturoptimierten Verfahrensaufbauten vergleichbar.

Aus dem in Bild 6-38 dargestellten Zusammenhang zwischen der Ausstoßtemperatur und dem Massedurchsatz geht hervor, dass die Ausstoßtemperaturen für alle drei Rezepturen proportional mit zunehmendem Massedurchsatz ansteigen. Die aufgrund der Verwendung von Vernetzungschemikalien festgelegte höchste zulässige Ausstoßtemperatur von 120 °C wird bei den Mischungen basierend auf NR/Ruß-RFC und E-SBR/Ruß-RFC am Doppelschneckenextruder Farrel FTX-80 bei einem Massedurchsatz von 50 kg/h erreicht. Das höhere Niveau und der starke Anstieg der Ausstoßtemperatur bei der Herstellung der E-SBR/Kieselsäure/Silan-Mischungen reduziert den maximal zulässigen Massedurchsatz auf 37,5 kg/h.

In Bild 6-39 ist der Zusammenhang zwischen dem spezifischen Energieeintrag und dem Massedurchsatz dargestellt. Wie zu erkennen ist sinkt der spezifische Energieeintrag bei allen drei Rezepturen mit zunehmendem Massedurchsatz. Das Absinken des spezifischen Energieeintrages ist bei den Mischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC am ausgeprägtesten.

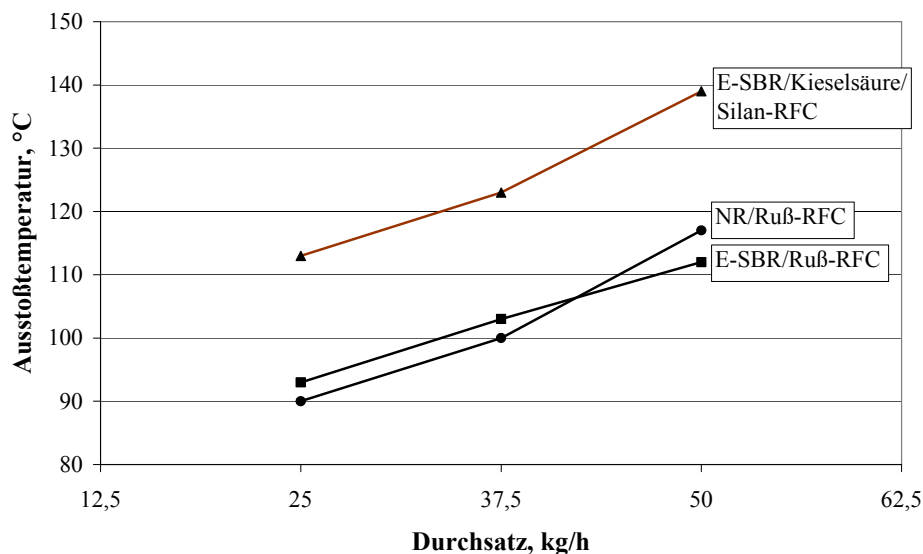


Bild 6-38 Ausstoßtemperatur in Abhängigkeit vom Massedurchsatz für Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC, E-SBR/Ruß-RFC und E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC unter Verwendung des um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbaus

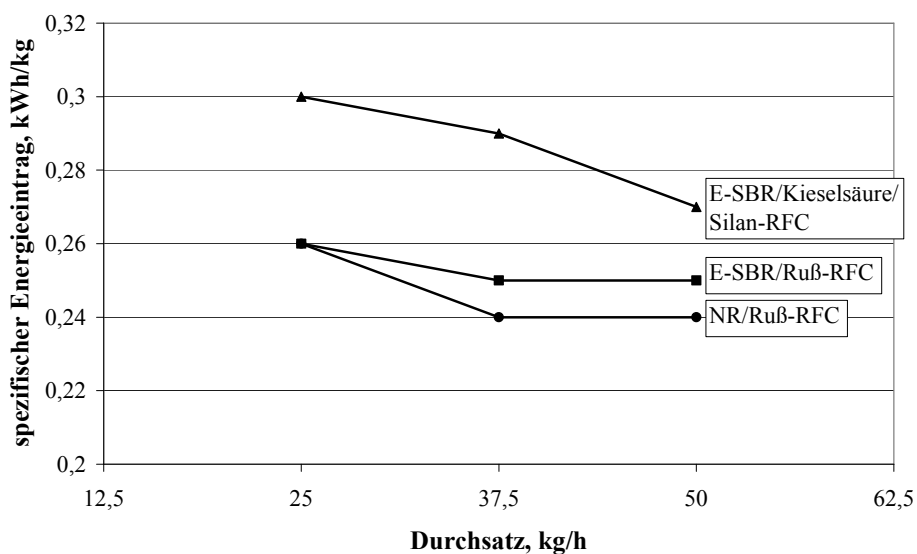


Bild 6-39 Spezifischer Energieeintrag in Abhängigkeit vom Durchsatz für Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC, E-SBR/Ruß-RFC, E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC unter Verwendung des um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbaus

Der Einfluss des Massedurchsatzes auf die Mischungseigenschaften Mooney-Viskosität und Vernetzungsdichte ($S'_{\max} - S'_{\min}$) ist in Bild 6-40 und Bild 6-41 dargestellt. Die proportional zur Durchsatzerhöhung ansteigenden Massetemperaturen im Extruder und Ausstoßtemperaturen, sowie das festgestellte Absinken des Energieeintrages führen zu unterschiedlichen Mischungseigenschaften im untersuchten Durchsatzbereich von 25 kg/h bis 50 kg/h.

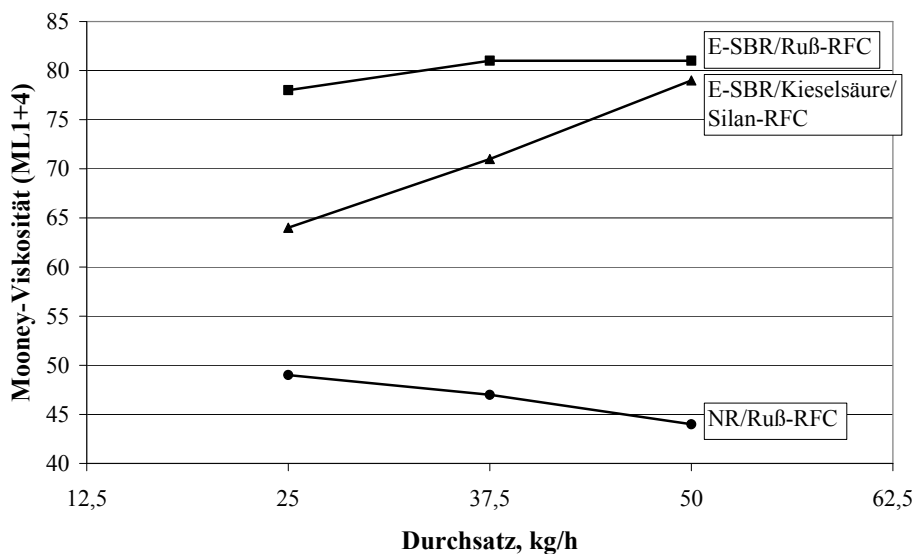


Bild 6-40 Mooney-Viskosität in Abhängigkeit vom Massedurchsatz für Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC, E-SBR/Ruß-RFC und E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC unter Verwendung des um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbaus

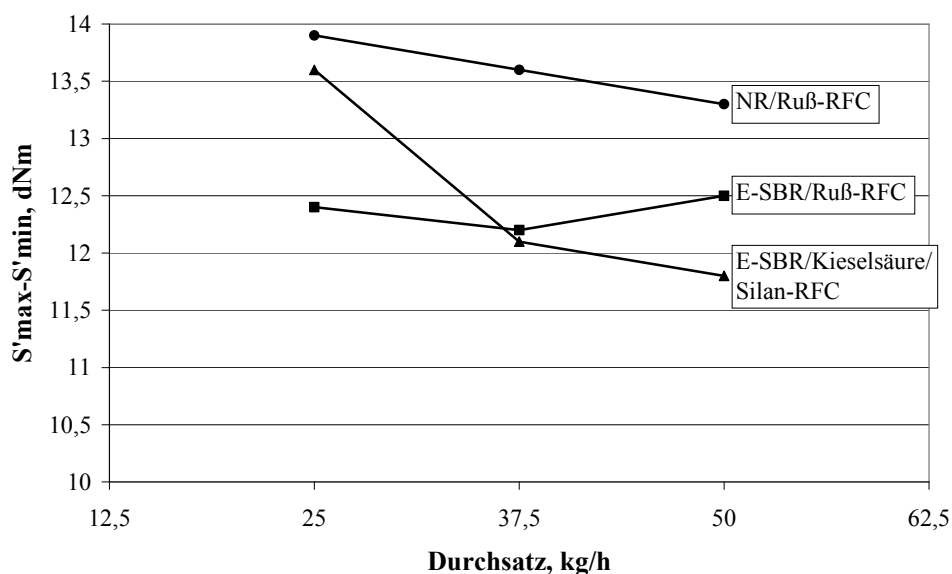


Bild 6-41 Vernetzungsdichte ($S'_{\max} - S'_{\min}$) in Abhängigkeit vom Massedurchsatz für Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC, E-SBR/Ruß-RFC, E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC unter Verwendung des um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbaus

Für alle drei Mischungen zeigt sich eine Verschlechterung der Mooney-Viskosität und der Vernetzungsdichte mit zunehmendem Massedurchsatz. Die Eigenschaften der Kautschukmischungen basierend auf E-SBR/Ruß-RFC werden dabei nur geringfügig vom Massedurchsatz und den damit in Zusammenhang stehenden Parametern Mischtemperatur,

Ausstoßtemperatur und spezifischer Energieeintrag beeinflusst. Aufgrund des starken Anstieges der Ausstoßtemperatur und des deutlichen Absinkens des spezifischen Energieeintrages ist die Verschlechterung der Mischungseigenschaften mit zunehmendem Massedurchsatz bei der Herstellung der E-SBR/Kieselsäure/Silan-Mischungen am ausgeprägtesten.

7. Scale Up

Die Auslegung und Optimierung der Mischungsherstellung in Doppelschneckenextrudern großer Baureihen ist mit einem erheblichen Aufwand an Kosten und Versuchsmaterial verbunden. Um diesen Aufwand möglichst gering zu halten werden die Mischungen zunächst auf einem Versuchsextruder hergestellt und die Versuchspunkte, bei denen die geforderten Eigenschaften erzielt wurden, anschließend auf den Produktionsextruder hochgerechnet.

Je nach der Verfahrensaufgabe können bei der Gesamtauslegung von Produktionsextrudern verschiedene Auslegungskriterien wie der Massedurchsatz, die Ausstoßtemperatur, die spezifische Energieeinleitung, die Verweilzeit, die Eigenschaften der Mischung, oder auch die Heiz- bzw. Kühlleistung von besonderer Bedeutung sein. Dies erfordert teilweise unterschiedliche Hochrechnungsmethoden.

Das vorliegende Kapitel stellt durchgeführte Untersuchungen zur Übertragbarkeit der im Labormaßstab entwickelten Ansätze zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC nach Rezeptur 1 am Doppelschneckenextruder auf einen Produktionsextruder dar. Auf der Basis des dabei am Produktionsextruder erreichbaren maximalen Durchsatzes werden für die Kunststoffverarbeitung bestehende Berechnungsansätze zur Hochrechnung auf Produktionsextruder hinsichtlich der Anwendbarkeit auf die Kautschukverarbeitung überprüft.

7.1. Modelltheorie

Von Schuler [121] wird gezeigt, dass sich unter der Voraussetzung konstanter Kennzahlen wie:

- geometrische Ähnlichkeit zwischen Labor- und Produktionsextruder (D/d , L/D , i)
- gleiche Schneckenkonfiguration
- gleiche Schneckendrehzahl
- annähernd adiabate Betriebsbedingungen

für gleiches Ausgangsmaterial einzelne Betriebsparameter, wie z. B. der Massedurchsatz oder die Ausstoßtemperatur von Labor- auf Produktionsextruder hochrechnen lassen.

Nach Schuler ist unter der Voraussetzung konstanter Kennzahlen der Durchsatz des Produktionsextruder proportional zur dritten Potenz des Durchmesserverhältnisses von Produktions- und Versuchsextruder (Gleichung 7-1):

$$\dot{m}_{\text{Pr od}} = \dot{m}_{\text{Lab}} \cdot \left(\frac{D_{\text{Pr od}}}{D_{\text{Lab}}} \right)^3 \quad (7-1)$$

7.2. Voruntersuchungen

Zur Überprüfung des theoretischen Modells nach Schuler werden Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC nach Rezeptur 1 an geometrisch ähnlichen Doppelschneckenextrudern der Baureihe Berstorff ZE hergestellt.

Die Kenndaten des dazu eingesetzten Laborextruders Berstorff ZE 40 A UTX und Produktionsextruders Berstorff ZE 60 A UTX sind in Tabelle 7-1 dargestellt.

Tabelle 7-1 Geometrische Daten des Doppelschneckenextruders
ZE 40 A UTX und ZE 60 A UTX

Parameter	ZE 40 A UTX	ZE 60 A UTX
Maximale Prozesslänge	55 L/D	55 L/D
Schneckenaußendurchmesser (D)	43,3 mm	64,5
Zylinderinnendurchmesser (D _Z)	44 mm	65,5
Durchmesser Verhältnis D/d	1,46	1,46
Maximale Drehzahl	600 1/min	600 1/min
Antriebsleistung	132 kW	440
Drehmoment pro Schnecke	530 Nm	1750

Der am Labor- und Produktionsextruder verwendete Verfahrensaufbau (Bild 7-1) berücksichtigt die in Kapitel 6.2.3. beschriebenen Ansätze zur Herstellung von Fertigmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC (siehe Bild 6-27). Die Schneckenkonfiguration entspricht ebenfalls den erarbeiteten Grundsätzen, wobei die speziellen CME- und Polygon-Mischelemente der Firma Farrel durch Knetblöcke ähnlicher Funktionsweise ersetzt werden.

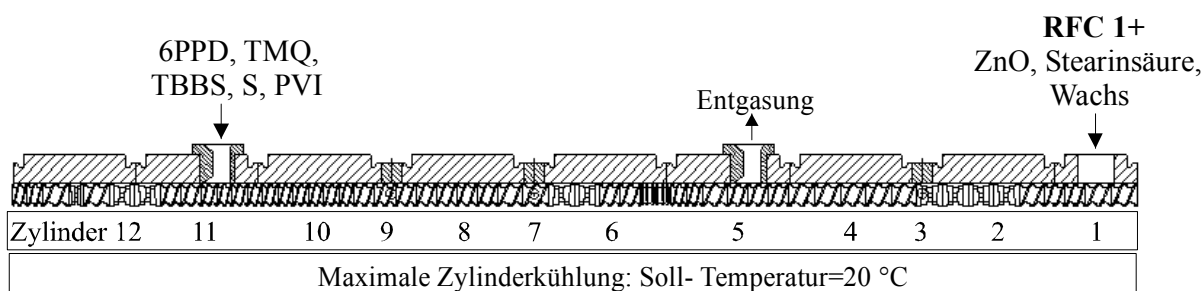


Bild 7-1 Verfahrensaufbau zur Durchführung von Untersuchungen zur Übertragbarkeit des kontinuierlichen Mischverfahrens auf einen Produktionsextruder

Zur Ermittlung des maximal erreichbaren Durchsatzes am Laborextruder ZE 40 A UTX wird NR/Ruß-RFC bei einer konstanten Schneckendrehzahl von 180 1/min in Zylinder 1 des Doppelschneckenextruder eindosiert und der Durchsatz in Schritten von je 15 kg/h bis zum Erreichen der maximal zulässigen Ausstoßtemperatur von 120 °C erhöht.

Wie in Bild 7-2 zu erkennen ist wird bei der kontinuierlichen Verarbeitung von NR/Ruß-RFC am Laborextruder ZE 40 A UTX ein maximaler Durchsatz von 65 kg/h unter 120 °C Ausstoßtemperatur erreicht.

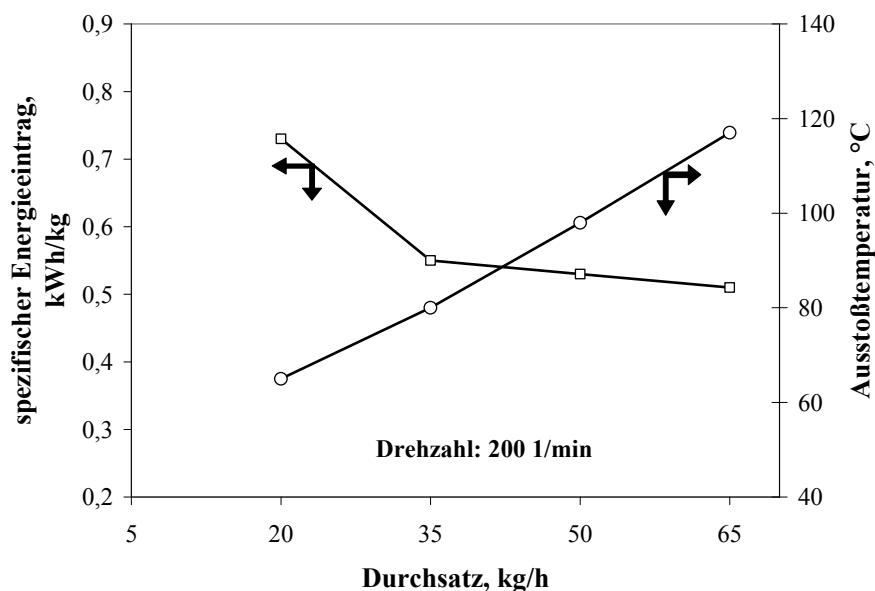


Bild 7-2 Spezifischer Energieeintrag und Ausstoßtemperatur in Abhängigkeit vom Massedurchsatz bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC am Laborextruder ZE 40 A UTX

Inklusive der weiteren Mischungsbestandteile nach Rezeptur 1 kann als Grundlage für die Hochrechnung auf den Produktionsextruder ZE 60 A UTX, somit ein Maximaldurchsatz von 70 kg/h Fertigmischung basierend auf NR/Ruß-RFC zugelassen werden.

7.3. Berechnung und experimentelle Überprüfung

Auf der Basis der Kalkulation nach Gleichung 7-1 wird für den Produktionsextruder Berstorff ZE 60 A UTX mit einem Schneckenaußendurchmesser von $D_{\text{Prod}} = 64,5$ mm ein maximal erreichbarer Durchsatz von 240 kg/h Fertigmischung errechnet.

Zur Überprüfung der Modelltheorie werden in der vorliegenden Arbeit Testversuche am Produktionsextruder durchgeführt. Zielsetzung ist dabei einen maximalen Durchsatz zu erreichen und den Exponent der Modelltheorie gegebenenfalls für die Kautschukanwendung zu korrigieren.

Die Testversuche am Produktionsextruder werden entsprechend des in Bild 7-1 dargestellten Versuchsaufbaus durchgeführt. Es wird ein maximaler Durchsatz von 200 kg/h Fertigmischung erreicht. Die Verfahrensparameter, sowie die Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der kontinuierlich am Produktionsextruder ZE 60 A UTX hergestellten Kautschukmischung basierend auf NR/Ruß-RFC sind in Tabelle 7-2 dargestellt.

Tabelle 7-2 Verfahrensparameter, sowie Mischungs- und Vulkanisateigenschaften der kontinuierlichen am Produktionsextruder hergestellten Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC

Prozess	Kontinuierlich
Aggregat	Extruder Berstorff ZE 60 A UTX
Durchsatz [kg/h]	200 kg/h
Mischbedingung	180 1/min 123°C Ausstoß
spez. Energie [kWh/kg]	0,27
Mooney (ML 1+4)	48
Dispersion [%]	95
$S'_{\text{max}} - S'_{\text{min}}$ [dNm]	13,5
Scorch Time [min]	3,6

Der Vergleich der am Produktionsextruder erreichten Verfahrensparameter und Mischungseigenschaften nach Tabelle 7-2 mit den Werten des für das NR/Ruß-System optimierten Verfahrensaufbaus nach Tabelle 6-8, des umrüstzeitreduzierten Verfahrensaufbaus nach Tabelle 6-12, sowie der Vergleich mit den Ergebnissen der Voruntersuchung am Laborextruder Berstorff ZE 40 A UTX führt zu den Schlussfolgerungen:

- vergleichbare Mischungs- und Vulkanisateigenschaften an Labor- und Produktionsextruder
- ähnlicher geringer spezifischer Energieeintrag unter 0,3 kWh/kg
- 12-15 °C höheres Zylindertemperaturprofil am Produktionsextruder
- 7 °C höhere Ausstoßtemperatur am Produktionsextruder

Die Abweichung des kalkulierten maximalen Durchsatzes von 240 kg/h Fertigmischung am Produktionsextruder von dem praktisch erreichten Wert von 200 kg/h lässt sich u.a. auf die Schwierigkeit zurückführen, dass bei der Hochrechnung die Kühlleistung des Produktionsextruder bei gleichen Kühlbedingungen ($k=\text{konst.}$, $T_M=\text{konst.}$) nur quadratisch mit der Zylinderoberfläche ansteigt. Bei gleichem spezifischen Energieeintrag, aber geringerer spezifischer Kühlleistung $q = \dot{Q} / \dot{m}$ ($\dot{m}_{Lab} \sim D^3$, $\dot{Q} \sim D^2$) des Produktionsextruder ist an diesem eine geringere Temperaturabsenkung möglich. Das am Produktionsextruder gegenüber dem Laborextruder festgestellte höhere Zylindertemperaturprofil, sowie die um 7 °C höhere Ausstoßtemperatur bestätigen diesen Zusammenhang.

Auf der Basis der in Testversuchen ermittelten Kennwerte:

- Laborextruder: $D_{Lab}=43,3$ mm, $\dot{m}_{Lab}=70$ kg/h
- Produktionsextruder: $D_{Prod}=64,5$ mm, $\dot{m}_{Prod}=200$ kg/h

muss somit der Exponent der Gleichung 7-1 auf den Wert **2,6** korrigiert werden.

Für die kontinuierliche Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC an Doppelschneckenextrudern der Baureihe Berstorff ZE A UTX kann somit zur Hochrechnung des erreichbaren Massedurchsatzes an Produktionsextrudern folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$\dot{m}_{Prod} = \dot{m}_{Lab} \cdot \left(\frac{D_{Prod}}{D_{Lab}} \right)^{2,6} \quad (7-2)$$

8. Strategien zur Verfahrensoptimierung

Aus den dargestellten Untersuchungen geht hervor, dass die entstehende Massetemperatur der Kautschukmischung im Inneren des Doppelschneckenextruder eine der wichtigsten prozessbestimmenden Größen ist.

Gemäß der angestrebten einstufigen kontinuierlichen Mischungsherstellung darf die Massetemperatur nach der Zugabe der Vernetzungskemikalien 120 °C nicht überschreiten.

Der mit einer Durchsatzerrhöhung oder einer Erhöhung der Drehzahl der Schnecken festgestellte lineare Anstieg der Massetemperatur im Extruder und am Ausgang lässt diese Größe neben dem Einfluss auf die Mischungseigenschaften als durchsatzlimitierende Prozessgröße bei der kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen aufdecken. Die an den Laborextrudern und am Produktionsextruder erreichten maximalen Durchsätze werden ausschließlich durch die Massetemperatur limitiert. Alle drei Doppelschneckenextruder erlauben höhere Ausstoßmengen, da keine Begrenzung im Einzugsverhalten oder im Schneckendrehmoment feststellbar ist.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher zwei Lösungsansätze entwickelt, durch die sich dieses freie Potential nutzen lässt.

Der erste Ansatz beruht auf der Erhöhung der Kühlleistung. Entsprechend Gleichung 8-1 lässt sich die Kühlleistung \dot{Q} des Doppelschneckenextruder über eine Erhöhung der Wärmeaustauschfläche A_{Zyl} steigern.

$$\dot{Q} = k \cdot A_{Zyl} \cdot (T_{TM} - T_M) \quad (8-1)$$

In der Literatur werden von Kajiwara et al. [165] Simulationen zum Schmelzefluss in einem Doppelschneckenextruder mit genutetem Zylinder beschrieben. Die in einer speziellen Krümmungsform ausgeführten Nuten mit einer maximalen Tiefe von 2 mm wurden dabei hinsichtlich des Einflusses auf die distributive und dispersive Mischwirkung von Knetblöcken untersucht.

In der vorliegenden Arbeit werden Nuten zur Erhöhung der Wärmeaustauschfläche in die innere Zylinderoberfläche eingebracht. Dazu werden in die Oberfläche der achtförmigen Zylinderbohrung des Doppelschneckenextruder 10 gleichmäßig auf den Umfang verteilte halbrunde Nuten mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Tiefe von 5 mm in neutraler Ausrichtung zur Hauptförderrichtung des Extruders eingefräst (Bild 8-1). Durch diese Nuten vergrößert sich die Zylinderoberfläche A_{Zyl} und damit die Wärmeaustauschfläche um 30 %.

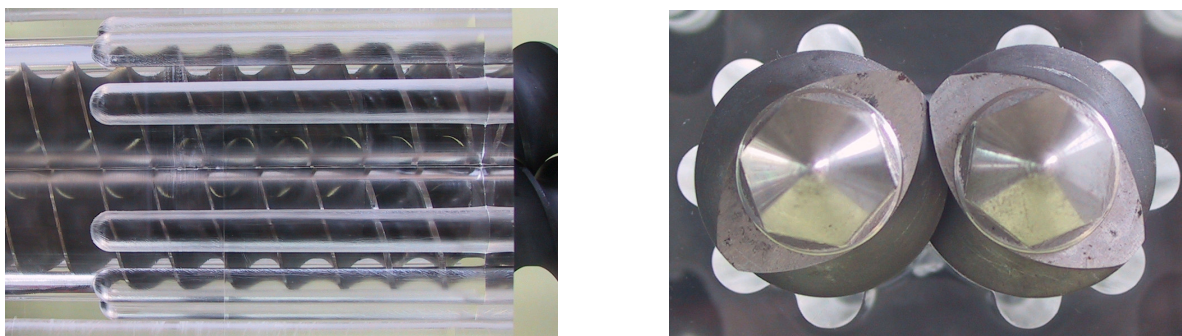


Bild 8-1 Erhöhung der Wärmeaustauschfläche durch Einbringen von Nuten in der Zylinderoberfläche der achtförmigen Bohrung

Die Einbringung von Nuten zur Erhöhung der Wärmeaustauschfläche birgt prinzipiell die Gefahr der Schaffung von Todvolumen, die eine Selbstreinigung des Extruders herabsetzen können. Die dazu mittels einem genuteten Plexiglaszylinder und einer Naturkautschukmischung durchgeführten Vorarbeiten zeigen, dass sich die neutral zur Förderrichtung des Extruders ausgerichteten Nuten im Bereich von Förderelementen vollständig abreinigen.

Der zweite Ansatz zur Steigerung der Ausstoßleistung basiert auf der Erhöhung des örtlichen Versatzes des Fertigmischens. Der Versuchsaufbau zur Steigerung der Ausstoßleistung ist in Bild 8-2 dargestellt.

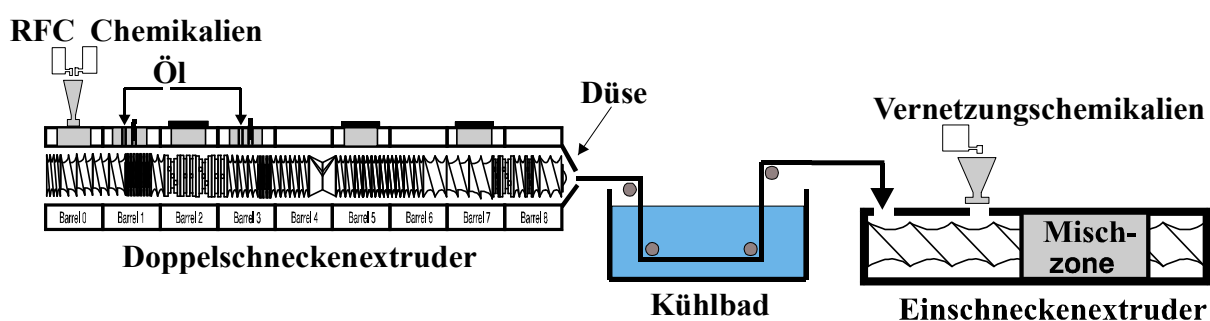


Bild 8-2 Verfahrensaufbau zur Steigerung der Ausstoßleistung durch Erhöhung des örtlichen Versatzes des Fertigmischens

Die kontinuierliche Herstellung der Grundmischung erfolgt weiterhin an einem Doppelschneckenextruder. Die mittels einer Düse ausgeformte Grundmischung wird nach dem Durchlaufen eines Kühlbades einem Einschneckenextruder mit einer oder mehrerer Mischzonen zugeführt, in dem die Vernetzungschemikalien eingearbeitet werden.

Bei den hierfür an einem Transfermixextruder (siehe Bild 2-11) durchgeführten Untersuchungen konnte für eine Grundmischung basierend auf NR/Ruß die höchste Mischwirkung unter Verwendung von zwei Transfermixzonen und einer Füttertemperatur des Streifens von 80 °C festgestellt werden.

Der Vorteil dieses kontinuierlichen Mischverfahrens ist, dass am Doppelschneckenextruder Ausstoßtemperaturen bis 160 °C zugelassen werden können, und dadurch ein höherer Durchsatz erreicht werden kann. Die Ausformung der Grundmischung, und auch der Fertigmischung kann mittels kostengünstiger konventioneller Düsen erfolgen. Weiterhin wird durch die geringe Massetemperaturerhöhung im Einschneckenextruder die Gefahr der Anvulkanisation der Vernetzungskemikalien enthaltenden Kautschukmischung reduziert.

9. Zusammenfassung

Im Verlauf des Herstellungsprozesses eines Elastomerbauteils stellt die Mischungsherstellung den ersten und wichtigsten Schritt dar. Die Mischungsherstellung erfolgt traditionell in großvolumigen Innenmischern. Diese Technologie ist im Wesentlichen über 90 Jahre unverändert geblieben. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe Flexibilität hinsichtlich verschiedener Rezepturen und Mischvorschriften. Ein Nachteil der diskontinuierlichen, batchweisen Herstellung von Kautschukmischungen im Innenmischer ist, dass dieser Prozess zu einer Streuung der Mischungsqualität von einem Batch zum anderen führen kann. Ein weiterer Nachteil ist, dass aufgrund der geringen Kühlleistung und den daher nicht zu verringernden hohen Mischungstemperaturen die Vernetzungskemikalien in separaten Stufen eingearbeitet werden. Dieses führt zu hohen Energie-, Lager- und Personalkosten.

Mit Hilfe eines kontinuierlichen Mischverfahrens können aufgrund der zeitlich konstanten Dosierung der Mischungsbestandteile und der ununterbrochenen Fahrweise des Mischaggregates mit stationären Prozessbedingungen Qualitätsstreuungen verhindert werden. Weiterhin zeichnet sich dieser Prozess durch eine deutliche Reduzierung des Energieverbrauchs bei gleichen bis besseren Mischungs- und Vulkanisateigenschaften aus.

Die vorliegende Arbeit ist vor allem ein Beitrag zur Aufklärung der Vorgänge bei der kontinuierlichen Herstellung von füllstoffhaltigen Kautschukmischungen inklusive der Vernetzungskemikalien im Doppelschneckenextruder, und der Zusammenhänge zwischen Verfahrensparametern, wie z. B. Schneckendrehzahl, und Mischungs- und

Vulkanisateigenschaften, wie z. B. Füllstoffdispersion und Zugfestigkeit. Kennzeichnend ist hierbei die Nutzung rieselfähiger Rubber/Filler-Composites (RFC) basierend auf NR/Ruß, E-SBR/Ruß und E-SBR/Kieselsäure/Silan.

Innerhalb der Untersuchungen werden Kautschukmischungen im Innenmischer und im Doppelschneckenextruder hergestellt. Die Eigenschaften der Innenmischer-Mischungen und der daraus hergestellten Vulkanisate dienen als Referenzgrößen. Die kontinuierliche Mischungsherstellung erfolgt an einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder.

Anhand der Versuchsergebnisse kann festgestellt werden, dass sich unter Nutzung von Rubber/Filler-Composites (RFC) vulkanisierbare Kautschukmischungen in einem kontinuierlichen Verfahren im Doppelschneckenextruder herstellen lassen.

Das Niveau der am Ausgang des gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder erzielbaren Mischungsqualität wird durch die in der Plastifizierzone erreichte Mischungsqualität bestimmt. Unter der Verwendung materialspezifischer Mischelemente-kombinationen werden nach der Plastifizierzone Mischungstemperaturen und Materialeigenschaften festgestellt, die mit den Werten der Grundmischstufe im Innenmischer vergleichbar sind. Diese Übereinstimmung zeigt sich bei der Verarbeitung von NR/Ruß-RFC durch das Zusammenschalten von fördernden und rückfördernden Knetblöcken in der Plastifizierzone. Für die E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC wird dieses Optimum unter Verwendung von fördernden und neutralen Knetblöcken gefunden. Die hohe Kühleffizienz des Doppelschneckenextruder erlaubt ein Absenken der Mischungstemperatur bis zum Zugabeort der Vernetzungskemikalien unter 120 °C. Die Herstellung der Grund- und Fertigmischung im Doppelschneckenextruder ist zeitlich konstant und örtlich versetzt möglich.

Die Verweilzeit der Kautschukmischung im Doppelschneckenextruder beeinflusst die erzielbaren Mischungseigenschaften. Zur Bestimmung der Verweilzeit wird in dieser Arbeit ein Messverfahren entwickelt, das auf der Zugabe eines Indikators beruht. Dieser Indikator lässt sich mittels UV-Handlampe zu einer blauen Fluoreszenz im Wellenlängenbereich von 366 nm anregen. Das Messverfahren ermöglicht eine optische Erkennung des Indikators entlang des Verfahrensteils während der Extrusion. Es konnten mittlere Verweilzeiten der Kautschukmischung im Doppelschneckenextruder FTX-80 von z. B. 25 Sekunden bei einem Durchsatz von 50 kg/h gemessen werden.

Mittels hoher Schneckendrehzahlen lassen sich die Mischungseigenschaften verbessern. Der mit der Erhöhung der Schneckendrehzahl festgestellte proportionale Anstieg der Mischungstemperatur im Extruder kann jedoch zu einer thermischen Schädigung des Kautschuks oder einer Anvernetzung der Kautschukmischung führen. Daraus lässt sich ableiten, dass die kontinuierliche Herstellung von Kautschukmischungen im Doppelschneckenextruder unter möglichst maximaler Ausnutzung der Antriebsleistung bei möglichst minimaler Schneckendrehzahl erfolgen muss.

Anhand der Ergebnisse der Grundlagenuntersuchungen konnte für die Kautschukmischung basierend auf NR/Ruß-RFC eine optimierte Schneckenkonfiguration entwickelt werden. Gegenüber der Innenmischer-Mischung sind bei einem um den Faktor drei geringeren spezifischen Energieeintrag gleiche Füllstoffdispersionen und Zugfestigkeiten feststellbar.

Für die kontinuierliche Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC konnte innerhalb der Grundlagenuntersuchungen keine als optimal zu bezeichnende Schneckenkonfiguration entwickelt werden. Gegenüber den Referenzwerten aus dem Innenmischer liegen die Mooney-Viskositäten und der amplitudenabhängige Speichermodul der kontinuierlich hergestellten Mischungen deutlich höher. Werden diese Kautschukmischungen nach einer Lagerzeit von 45 Minuten einer nachträglichen Scherbelastung durch drei fördernde Knetblöcke im Extruder unterzogen, ist eine deutliche Verbesserung der Mooney-Viskosität und des amplitudenabhängigen Speichermoduls feststellbar.

Zur Reduzierung der Umrüstzeiten konnte ein Verfahrensaufbau ermittelt werden, mit dem sich alle drei Kautschukmischungen herstellen lassen. Dieser um die Umrüstzeit reduzierte Verfahrensaufbau ist dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Schneckenkonfiguration als auch der Zylinderaufbau bei einem Mischungswechsel nicht geändert werden müssen. Die unter Verwendung des um die Umrüstzeit reduzierten Verfahrensaufbaus bei einem Durchsatz von 25 kg/h erreichten Mischungseigenschaften, wie z. B. Mooney-Viskosität und Füllstoffdispersion, und Vulkanisateigenschaften, wie z. B. Zugfestigkeit, Reißdehnung und Härte sind mit den Eigenschaften der Referenzmischungen aus dem Innenmischer vergleichbar.

Die im kontinuierlichen Mischverfahren eingetragenen spezifischen Energien im Bereich von 0,24 kWh/kg bis 0,3 kWh/kg liegen um den Faktor 3 (NR/Ruß-RFC) bis Faktor 6 (E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC) unter den Energieeinträgen im Innenmischer.

Mit zunehmendem Massedurchsatz ist am Doppelschneckenextruder FTX-80 ein proportionaler Anstieg der Ausstoßtemperatur und ein Absinken des spezifischen Energieeintrages feststellbar. Die ansteigende Ausstoßtemperatur limitiert den maximal erreichbaren Massedurchsatz unter 120 °C im Fall der Kautschukmischung basierend auf NR/Ruß-RFC und E-SBR/Ruß-RFC auf 50 kg/h, und im Fall von E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC auf 37,5 kg/h. Mit zunehmendem Massedurchsatz ist eine Verschlechterung der Mischungs- und Vulkanisateigenschaften feststellbar, die bei den Mischungen basierend auf E-SBR/Kieselsäure/Silan-RFC am ausgeprägtesten ist.

Insgesamt wird die kontinuierliche Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf Rubber/Filler-Composites hauptsächlich durch die Schneckenkonfiguration und die entstehenden Mischtemperaturen im Doppelschneckenextruder bestimmt. Die Massetemperatur während des Mischens beeinflusst die Eigenschaften der Kautschukmischung und stellt auch den Ausstoß limitierenden Faktor dar. Die Hauptanforderung an einen Doppelschneckenextruder zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen ist demzufolge eine möglichst hohe Kühleffizienz der Extruderzylinder.

Die beispielhaft für die Kautschukmischung basierend auf NR/Ruß-RFC durchgeführten Untersuchungen zur Übertragbarkeit der im Labormaßstab entwickelten Ansätze auf einen Produktionsextruder zeigen, dass die Mischungseigenschaften nahezu unabhängig von den untersuchten Baugrößen sind. Kautschukmischungen basierend auf NR/Ruß-RFC sind somit im industriellen Maßstab herstellbar. Auf der Basis des dabei am Produktionsextruder erreichten maximalen Massedurchsatzes von 200 kg/h wird der Exponent der aus der Kunststoffverarbeitung stammenden Modelltheorie zur Hochrechnung des Massedurchsatzes von Labor- auf Produktionsextruder für die kontinuierliche Herstellung von Kautschukmischungen korrigiert.

10. Summary

The production of compounds represents the first and most important step in the production process of an elastomer component. Compounds are traditionally produced in high-volume internal mixers. This technology has remained essentially unchanged for the last ninety years, its advantage being the high flexibility in terms of varying recipes and mixing instructions. A disadvantage of the discontinuous, batch-by-batch production of rubber compounds in internal mixers is that this process can lead to differences in compound quality from one batch to another. Another disadvantage is that the cross-linking chemicals have to be incorporated in separate stages due to the limited cooling capacity and the high compound temperatures that cannot be reduced as a result. This leads to high energy, storage and personnel costs.

Quality differences can be prevented with the aid of a continuous mixing procedure owing to the consistent proportioning of compound components and uninterrupted operation of the mixing unit with static process conditions. This process also features a significant reduction in energy consumption with equal or enhanced compound and vulcanizate properties.

The work described in this paper contributes above all to clarifying the principles for the continuous production of rubber compounds containing fillers, including cross-linking chemicals in the twin screw extruder, as well as the correlations between processing parameters, e.g. screw revolutions, and compound and vulcanizate properties, such as filler dispersion and tensile strength. It is typical to use pourable Rubber/Filler-Composites (RFC's) based on NR/carbon black, E-SBR/carbon black and E-SBR/silica/silane.

In the studies, rubber compounds are produced in both the internal mixer and the twin screw extruder. The properties of the compounds from the internal mixer and the resulting vulcanizates serve as reference values. A co-rotating twin screw extruder is used for continuous compound production.

Based on the test results, it can be established that vulcanizable rubber compounds can be produced in a continuous procedure on the twin screw extruder by using Rubber/Filler-Composites (RFC's).

The level of compound quality attainable when evacuated from the co-rotating twin screw extruder is determined by the compound quality achieved in the plasticizing zone.

Compound temperatures and material properties that can be compared with the values from the base mix level in the internal mixer are determined using material-specific mixing element combinations after the plasticizing zone. This consonance appears when processing NR/carbon black RFC's by interconnecting forward and reverse conveying kneading blocks in the plasticizing zone. For the E-SBR/silica/silane RFC, this optimum is found using forwarding and neutral kneading blocks. The high cooling efficiency of the twin screw extruder makes it possible to bring the compound temperature up to the feeding point for the cross-linking chemicals down to below 120°C. It is possible to produce the base and the finished compound in the twin screw extruder constant over time and at different locations.

Attainable compound properties are affected by the residence time of the rubber compound in the twin screw extruder. Under this project a measurement technique was developed for determining the residence time based on the addition of an indicator. The indicator is activated by UV hand lamp to a blue fluorescence in the wavelength range of 366 nm. The measurement technique enables optical recognition of the indicator along the processing zone during extrusion. Mean compound residence times in the twin screw extruder FTX-80 of, for example, 25 seconds were measured with a throughput of 50 kg/h.

Compound properties can be improved by using high screw speeds. However, the proportional increase of compound temperature in the extruder with the increase in screw revolutions can lead to thermal damage to the rubber or partial curing of the rubber compound. It can be derived from this that continuous production of rubber compounds in twin screw extruders must take place under maximum possible utilization of the engine output with minimum possible screw revolutions.

Taking the results of the basic studies, an optimal screw configuration was developed for the rubber compound based on an NR/carbon black RFC. Compared to the internal mixer compound, the same filler dispersions and tensile strengths were identified with a specific energy input that is smaller by a factor of three.

An optimal screw configuration could not be developed for the continuous production of rubber compounds based on the E-SBR/silica/silane RFC within the basic studies. In comparison to the reference values from the internal mixer, the Mooney viscosities and the amplitude-dependent storage module of the continuously produced compound are

considerably higher. If, after a storage time of 45 minutes, the rubber compounds are subsequently subjected to a shear load from three forward conveying kneading blocks in the extruder, a significant improvement in the Mooney viscosity and the amplitude-dependent storage module can be identified.

To reduce retooling times, a procedure was established with which all three rubber compounds can be produced. This procedure eliminates retooling work by using screw configurations and cylinder setups that need not be converted when the compound is changed. Using the no-conversion procedure with a throughput of 25 kg/h, compound properties attained, e.g. Mooney viscosity and filler dispersion, as well as the vulcanizate's properties such as tensile strength, elongation at tear and hardness, are comparable with the properties of the reference compounds from the internal mixer.

The specific energies applied in the continuous mixing process within the range of 0.24 kWh/kg to 0.3 kWh/kg are lower than the energy inputs in the internal mixer by the factor 3 (NR/carbon black RFC) to factor 6 (E-SBR/silica/silane RFC).

With increasing mass throughput, a proportional increase of output temperature and a reduction of specific energy input can be ascertained on the twin screw extruder FTX-80. The rising output temperature limits the maximum attainable mass throughput under 120°C in the case of rubber compounds based on an NR/carbon black RFC or an E-SBR/carbon black RFC to 50 kg/h, and in the case of E-SBR/silica/silane RFC to 37.5 kg/h. With increasing mass throughput, a degradation of the compound and vulcanizate properties was determined that is most pronounced in compounds based on the E-SBR/silica/silane RFC.

As a whole, the continuous production of rubber compounds based on rubber/filler composites is primarily determined by screw configuration and the mixing temperatures occurring in the twin screw extruder. The mass temperature during mixing influences the properties of the rubber compound and also represents the output limiting factor. The main requirement on a twin screw extruder for the continuous production of rubber compounds is therefore to have maximum cooling efficiency for the extruder cylinder.

Studies performed by way of example on rubber compounds based on an NR/carbon black RFC investigating to what extent approaches developed in the laboratory can be applied to extruders in a manufacturing environment show that the compound's properties are virtually independent of the size involved. Rubber compounds based on an NR/carbon black RFC can thus be produced on an industrial scale. Based on the maximum mass throughput of 200 kg/h achieved on the production extruder, the exponent of the model theory originating during plastics processing is corrected when projecting the mass throughput from a laboratory to a production extruder for the continuous production of rubber compounds.

11. Anhang

Mischvorschriften zur Herstellung der Kautschukmischungen im Innenmischer

Rezeptur 1

Lfd.-Nr.	Bestandteil	phr
1	RFC 1	147
2	ZnO	3,5
3	Stearinsäure	2,0
4	Wachs	1,0
5	<i>Grundmischung (GM)</i>	<i>153,5</i>
6	6PPD	1,5
7	TMQ	1,0
8	TBBS	1,0
9	S	1,5
10	PVI	0,15
11	Fertigmischung (FM)	158,65

Stufe	Schritt	Aggregat	n [1/min]	T _v [°C]	f	Mischfolge	Mischzeit [min]
1	1	W&P GK1,5E	60	80	0,8	1, 2, 3, 4	4
	2	Walze	16/20	50	-	5	2x
	3	24 h Lagerung bei Raumtemperatur					
2	4	W&P GK1,5E	50	50	0,8	5, 6, 7, 8, 9, 10	2
	5	Walze	16/20	50	-	11	2x

Rezeptur 2

Lfd.-Nr.	Bestandteil	phr
1	RFC 2	158
2	Öl	10
3	ZnO	2,5
4	Stearinsäure	2,0
5	6PPD	2,0
6	<i>Grundmischung (GM)</i>	<i>174,5</i>
7	TBBS	1,2
8	S	1,5
9	Fertigmischung (FM)	177,2

Stufe	Schritt	Aggregat	n [1/min]	T _v [°C]	f	Mischfolge	Mischzeit [min]
1	1	W&P GK1,5E	80	40	0,75	1, 2, 3, 4, 5	4
	2	Walze, mittel	16/20	50	-	6	2x
	3	24 h Lagerung bei Raumtemperatur					
2	4	Walze, mittel	16/20	50	-	6, 7, 8	5+ 5xStürzen

Rezeptur 3

Lfd.-Nr.	Bestandteil	phr
1	RFC 3	130
2	RFC 4	50
3	Öl	35
4	ZnO	3,0
5	Stearinsäure	2,0
6	6PPD	1,5
7	Wachs	1,0
8	<i>Grundmischung (GM)</i>	222,5
9	CBS	1,5
10	DPG	2,0
11	S	2,3
12	Fertigmischung (FM)	228,3

- 2 stufige Herstellung

Stufe	Schritt	Aggregat	n [1/min]	T _v [°C]	f	Mischfolge	Mischzeit [min]
1	1	W&P GK1,5E	50	40	0,8	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	4
	2	Walze, mittel	16/20	50	-	8	2x
	3	24 h Lagerung bei Raumtemperatur					
2	4	W&P GK1,5E	25	60	0,8	8, 9, 10, 11	2
	4	Walze, mittel	16/20	50	-	12	2x

- 3 stufige Herstellung

Stufe	Schritt	Aggregat	n [1/min]	T _v [°C]	f	Mischfolge	Mischzeit [min]
1	1	W&P GK1,5E	50	40	0,8	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	4
	2	Walze, mittel	16/20	50	-	8	2x
	3	24 h Lagerung bei Raumtemperatur					
2	4	W&P GK1,5E	50	40	0,8	8	5
	5	Walze, mittel	16/20	50	-	8	2x
	6	24 h Lagerung bei Raumtemperatur					
3	7	W&P GK1,5E	25	60	0,8	8, 9, 10, 11	2
	8	Walze, mittel	16/20	50	-	12	2x

12. Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

A_{Kanal}	freie Kanalquerschnittsfläche
A_{th}	theoretischer Achsabstand
A_{w}	wahrer Achsabstand
A_{zyl}	innere Zylinderoberfläche
A_{ϵ}	von Material eingenommene Fläche im Kanalquerschnitt
D	Dispersionskoeffizient
D	Schneckenaußendurchmesser
d	Schneckeninnendurchmesser
d_A	Agglomeratdurchmesser
D_Z	Durchmesser der Zylinderbohrung
e	Anzahl der Zahnscheiben
e	spezifischer Energieeintrag
f	volumetrischer Füllgrad
G	Chargenwicht des Innenmischer
G'	Speichermodul
h	Gangtiefe
i	Anzahl der Materialströme
I	Stromstärke
I_A	momentaner Ankerstrom
I_{AN}	maximaler Ankerstrom
k	Wärmedurchgangskoeffizient
k	Gangzahl der Elemente
K	Konstante
N	Anzahl der Stromteilungen
n	Drehzahl
n	Zähnezahl
n_M	momentane Drehzahl
n_{MN}	maximale Drehzahl
P	mechanische Arbeit
P_M	Antriebsleistung des Motors
P_{MN}	maximale Motorleistung
q	spezifische Kühlleistung
S'	Drehmoment
T	Temperatur
T_M	Massetemperatur
T_{TM}	Temperatur Temperiermedium
t	Verweilzeit
t_M	Mischzeit
t_Z	Zykluszeit des Innenmischer
V_A	Volumen eines Füllstoffagglomerats
V_{frei}	freies Volumen
V'_{SF}	Schmelzeförderkapazität pro Umdrehung
ΔV_A	Volumenverlust eines Füllstoffagglomerats

\dot{G}	Durchsatz des Innenmischer
\dot{Q}	Kühlleistung
\dot{m}	Massedurchsatz
\bar{t}	mittlere Verweilzeit
\overline{M}_w	mittleres Molekulargewicht
\dot{V}_{SF}	Schmelzeförderkapazität
\dot{V}	Volumenstrom
\dot{V}_L	Volumenstrom der Leckströmung
\dot{V}_S	Volumenstrom der Schleppströmung
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{Zw}$	Schergeschwindigkeit im Zwickelbereich
δ_R	Radialspiel
δ_{Zw}	Zwickelspiel
η	Viskosität
ρ	Dichte
τ_{xy}	Schubspannung
φ_K	Knetscheibenversatzwinkel

Indizes

Lab	Labor
max	maximal
min	minimal
Prod	Produktion

Abkürzungen

CCM	Continuous Compound System
CME	Continuous Mixing Element
DBP	Absorptionsvolumen von Dibutylphthalat an Füllstoff
DIAS	Dispersions-Index-Analyse-System
FC	Filterkuchen
FM	Fertigmischung
GM	Grundmischung
ML	Mooney-Viskosität, Large Rotor
MP	Messpunkt
N234	Rußtyp
N ₂ SA	Stickstoffadsorption zur Ermittlung der Oberfläche von Füllstoffen
phr	parts per hundred rubber
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie

RFC	Rubber/Filler-Composites
RPA	Rubber Process Analyser
Si	Silan
TPE	thermoplastisches Elastomer
TPE-V	dynamisch vulkanisiertes thermoplastisches Elastomer
U7000	Kieselsäuretyp
UV	Ultraviolett
ZE	Zweischneckenextruder

13. Literaturverzeichnis

- [1] ICEM World Conference for the rubber industries
28.-29. October 2002, Sao Paulo, Brazil
- [2] F. Kempter
DE-Patent 279649 (1914)
- [3] A. Limper, D. Schramm, *"Praktische Erprobung eines Extrusionsrheometers zur schnellen Beurteilung von Verarbeitungseigenschaften"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 52 (1999), 644
- [4] E. Haberstroh, Chr. Linhart, *"Chargenschwankungen und ihre Auswirkungen auf die Elastomerverarbeitung am Beispiel des Spritzgießprozesses"*
Gummi Fasern Kunststoffe, 55 (2002), 722
- [5] G. Nijman, *"Continuous Mixing: A Challenging Opportunity?"*, DIK-Seminar
"Kontinuierlich und diskontinuierliche Mischungsherstellung in der Elastomerverarbeitung", Hannover, Mai 2002
- [6] G. Capelle, *"Kontinuierliche Herstellung von Kautschukmischungen auf Zweischnellenextrudern"*
Gummi Fasern Kunststoffe, 49 (1996), 470
- [7] E. T. Italiaander
"Kontinuierliches Mischen mit feinkörnigem, gasphasen-polymerisiertem EPDM"
Gummi Fasern Kunststoffe, 50 (1997), 456
- [8] W. A. Ploski, R. K. Williams
"Advancements in continuous elastomer processing on twin screw extruder"
Rubber World, 225 (2002), 23
- [9] D. Shaw
"Pirelli process could revolutionise mixing"
European Rubber Journal, vol 184 (2002), 36
- [10] R. Uphus
"Twin screw rubber mixing and extrusion concepts" DIK-Seminar
"Continuous Mixing-Developments and Future Trends", Hannover, Dez. 2001

- [11] A. Amash, M. Bogun, R. H. Schuster, U. Görl, *"Progress and Concepts for the Continuous Mixing Process of NR Compounds"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 55 (2002), 367
- [12] M. Bogun, F. Abraham, L. Muresan, R. H. Schuster, H.-J. Radusch
"Continuous and discontinuous mixing under aspects of the material quality"
ACS Meeting, Rubber Division, Pittsburg (USA), Oktober 2002, paper No. 107
- [13] B. Fritsche, C. Näf
"Continuous Mixing: New concepts"
ACS Meeting, Rubber Division, Pittsburg (USA), Oktober 2002, paper No. 91
- [14] M. Bogun, R. H. Schuster, U. Görl, H.-J. Radusch
"Mix it with the best"
Tire Technology International, June 2003, 22
- [15] J. Jennissen, *"Aktuelle Anforderungen an einen technischen Mischsaal und deren beispielhafte Umsetzung"*, DIK-Seminar "Kontinuierlich und diskontinuierliche Mischungsherstellung in der Elastomerverarbeitung", Hannover, Mai 2002
- [16] U. Görl, *"Continuous mixing process under economical aspects"*, DIK-Seminar "Kontinuierlich und diskontinuierliche Mischungsherstellung in der Elastomerverarbeitung", Hannover, Mai 2002
- [17] M. Bußmann, D. Eckning
"Mischen von Elastomeren"
Firmenschrift Freudenberg Forschungsdienste KG, Weinheim 2002
- [18] R. Uphus
DE Patent 10134701 A1
- [19] Delphi Report
Rubber Journal, 154 (1972), 20
- [20] N.N. "Was hat die Kautschukindustrie in technologischer Hinsicht von der Zukunft zu erwarten?"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 26 (1973), 127
- [21] Dalesch
"Kontinuierliche Verarbeitung von Pulverkautschuk-Mischungen"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 27 (1974), 23

- [22] C. W. Evans
"Verarbeitung von Pulverkautschuken"
Gummi Fasern Kunststoffe, 30 (1977), 488
- [23] J. P. Lehnen, *"Neue Fertigungsverfahren zur Herstellung technischer Gummiwaren aus Pulverkautschuk"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 31 (1978), 25
- [24] G. Maaß, F. Engel, P. Bernemann, H. Blümel
DE-AS 1148067 (1963)
- [25] G. Huhn
"Pulverbatchtechnologie ein Weg in Grenzgebiete der Elastomertechnik"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 39 (1986), 625
- [26] U. Görl, K.-H. Nordsiek, *"Rubber /Filler Batches in Powder Form, Contribution to the Simplified Production of Rubber Compounds"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 51 (1998), 250
- [27] U. Görl, M. Schmitt, O. Skibba, *"Pulverkautschuk: Eine neue Rohstoffgeneration zur Vereinfachung der Verarbeitungsprozesse in der Gummiindustrie"*
Gummi Fasern Kunststoffe, 54 (2001), 532
- [28] U. Görl, M. Schmitt, A. Amash, M. Bogun, *"Rubber/Filler Compound Systems in Powder Form, Part I: Powder Rubber based on E-SBR/Carbon Black"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 55 (2002), 23
- [29] U. Görl, M. Schmitt, *"Rubber/Filler Compound Systems in Powder Form, Part II: Powder Rubber based on E-SBR/Silica/Silane"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 55 (2002), 502
- [30] R. Uphus, O. Skibba, R. H. Schuster, U. Görl
"Continuous Mixing of Powder Rubber on the Twin Screw Extruder"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 53 (200), 279
- [31] DIN 53501
Kautschuk und Elastomere
- [32] H. G. Elias
"Polymere- Von Monomere und Makromolekühlen zu Werkstoffen"
Hüthing und Wepf, Heidelberg, 1996

- [33] W. Hoffmann, H. Gupta
"Handbuch der Kautschuktechnologie"
Dr. Gupta Verlag, Rattlingen, 2001
- [34] K. Nagdi
"Gummi Werkstoffe- Ein Ratgeber für Anwender"
Vogel-Verlag, Würzburg, 1981
- [35] R. H. Schuster
"Verstärkung von Elastomeren durch Ruß", Teil 1 und 2
Grünes Buch Nr.40 und Nr.41, Wirtschaftsverband der Deutschen
Kautschukindustrie (W.d.K.), 1989 und 1990
- [36] W. Kleemann
"Mischungen für die Elastomerverarbeitung"
VEB Deutscher Verlag für die Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982
- [37] A. N. Gent
"Engineering with Rubber"
2nd Edition, Carl Hanser Verlag, München, 2001
- [38] F. Röthemeyer, F. Sommer
"Kautschuktechnologie, Werkstoffe-Verarbeitung-Produkte"
Carl Hanser Verlag, München; Wien, 2001
- [39] H. Strothenk
"Anwendungsbezogene Rezepturgestaltung und Compounding zur Gummiherstellung"
Vorlesung Weiterbildungsstudium Kautschuktechnologie, Universität Hannover, 1996
- [40] H. Batzer
"Polymere Werkstoffe", Bd.3 Technologie II
Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, 1984
- [41] W. Kleemann, K. Weber
"Formeln und Tabellen für die Elastomerverarbeitung"
Dr. Gupta Verlag, 1994
- [42] Institut für Kunststoffverarbeitung
"Innovative Technologien in der Elastomerverarbeitung"
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1996

- [43] J. P. Lehnen
"Kautschukverarbeitung"
Vogel-Buchverlag, Würzburg, 1983
- [44] J. Peter, F. Röthemeyer, J. Jennissen
"Tandem-Mischverfahren. Teil5: Einsatz bei technischen Gummiwaren"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 47 (1994), 666
- [45] Michelin
European Patent 0 051 227 (1995)
- [46] L.P. Ziemianski, C.A. Pagano, M.W. Ranney, A. Melnikoff, *"The Improvement of Physical Properties of Filled Elastomers by Use of Organo-Functional Silanes"*
4th International Rubber Symposium, London, 1969
- [47] U. Görl
"25 Jahre Organosilane in der Reifenanwendung"
Gummi Fasern Kunststoffe, 51 (1998), 416
- [48] G. Menges, H. Recker
"Automatisierung in der Kunststoff-Verarbeitung"
Carl Hanser Verlag, München; Wien, 1986
- [49] R. F. Grossman
"The mixing of rubber"
Chapman & Hall, London, 1997
- [50] S. Kiesskalt, *"Kann für hochzähe Kautschukmischungen das Walzwerk durch kontinuierliche Knetpumpen ersetzt werden?"*
Kautschuk und Gummi, 6 (1953), 158
- [51] A. Hale
US-Patent 2,319,859 (1943)
- [52] V. Zona
DE-Patent 847966 (1952)
- [53] W. D. B. Nett, F. W. Waldrom
US-Patent 938,378 (1963)
- [54] W. Lüers
"Maschinen zum kontinuierlichen Herstellen von Kautschukmischungen"
Gummi Asbest Kunststoffe, 26 (1973), 248

- [55] R. J. Perrone, R. M. Wade
US-Patent 3,595,737 (1971)
- [56] R. C. Dahn, M. Langan, V. E. Meyer
FR-Patent 1.319.875 (1963)
- [57] N. N.
"Granulatherstellung aus Gummi und Kunststoffen"
Gummi Asbest Kunststoffe, 19 (1966), 248
- [58] S. Schulz, *"Höhere Wirtschaftlichkeit der Kautschukverarbeitung durch Einsatz des Fluidmischers"*
Gummi Asbest Kunststoffe, 26 (1973), 258
- [59] Polymer Corporation Limited
US-Patent 1,079,976 (1967)
- [60] A. Kilfoyle
D-AS 1243861 (1967)
- [61] H. L. Stanton, N. R. Legge
US-Patent 3,293,197 (1966)
- [62] P. Tate, E. Carr
US-Patent 3,501,423
- [63] R. A. Buchanan, H. C. Katz, C. R. Russell, C. E. Rist, *"Stärke in Kautschuk: Pulverförmige Elastomere aus stärkeumhüllten Latexpartikeln"*
Gummi Asbest Kunststoffe, 25 (1972), 636
- [64] S. H. Morrell, *"Flüssige Kautschuke"*
Gummi Asbest Kunststoffe, 25 (1972), 658
- [65] F. Engel,
"Trends in der Synthesekautschuk-Entwicklung"
Gummi Asbest Kunststoffe, 26 (1973), 362
- [66] N. N., *"Gegossene cordlose Reifen"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 25 (1972), 408
- [67] G. Maaß, F. Engel, P. Bernemann, H. Blümel
DE-AS 1148067 (1963)

- [68] F. Zeppernick, *"Versuche zur Vereinfachung der Verarbeitung von Kautschukmischungen, Das Kautschuk-Pulver-Verfahren"*, Teil I
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 18 (1965), 231
- [69] F. Zeppernick, *"Versuche zur Vereinfachung der Verarbeitung von Kautschukmischungen, Das Kautschuk-Pulver-Verfahren"*, Teil II
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 18 (1965), 313
- [70] F. Zeppernick
"Das Spritzgießen von Kautschuk-Mischungen, Neuere Ergebnisse"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 18 (1965), 806
- [71] J. Goldstein, P. V. Strother
US-Patent 3,073,789 (1963)
- [72] K.-H. Nordsiek und G. Berg, *"Pulverförmige elastomere Rohstoffe aus Alzweckkautschuken als Basis für moderne Verarbeitungsverfahren"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 28 (1975), 397
- [73] H. Koch
"Einsatzmöglichkeiten kontinuierlicher Knetmaschinen im Mischsaal"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 24 (1971), 661
- [74] H. Koch, *"Kontinuierlich arbeitende Maschinen zur Herstellung und Weiterverarbeitung von Gummimischungen"*
Gummi Asbest Kunststoffe, 27 (1974), 31
- [75] E. H. Ahlefeld, A. J. Baldwin, P. Hold, W. A. Rapetski
US-Patent 3,154,808 (1964)
- [76] C. M. Parshall, P. Geyer
US-Patent 2,744,287 (1956)
- [77] H.-J. Gohlisch
"Transfermix für die Verarbeitung von Kautschukmischungen"
Gummi Asbest Kunststoffe, 25 (1972), 834
- [78] H. Koch, E. M. Vöhringer
DAS 1816440 (1970)
- [79] E. Harms, *"Kautschuk- Extruder"*
Otto Krausskopf-Verlag GmbH, Mainz, 1974

- [80] H. Ellwood, *"Production of Extruded Profiles from Particulate Polymer/ Powder Preblends Using Integrated Mixing Venting and Extrusion Equipment"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 33 (1980), 360
- [81] G. Matthews, *"Polymer Mixing Technology"*
Applied Science Publishers London; New York, 1982
- [82] W. Hoffmann, *"Rubber Technology Handbook"*
Carl Hanser Verlag, München; Wien, 1989
- [83] P. Schnottale, *"Der Einsatz des Buss-Ko-Kneters für die kontinuierliche Herstellung von Kautschukmischungen"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 38 (1985), 116
- [84] I. M. Zloczower, Z. Tadmor
"Mixing and Compounding of Polymers"
Carl Hanser Verlag, München; Wien, 1994
- [85] J. L. White
"Twin Screw Extrusion"
Carl Hanser Verlag, München; Wien, 1990
- [86] G. Menges
"Ein Konzept zur Direktverarbeitung von Pulverkautschuk auf Spritzgießmaschinen"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 41 (1988), 63
- [87] G. Menges
"Elastomerverarbeitung heute und morgen"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 40 (1987), 1160
- [88] G. Capelle, H. Schaarschmidt und M.-M. Wolf
US-Patent 5,262,11 (1993)
- [89] H. Brinkmann, G. Capelle
US-Patent 5,358,693 (1994)
- [90] F. Burbank,
"Twin screw compounding"
Rubber World, Juli 1997, 24
- [91] W. A. Ploski, *"Advancements in Continuous Elastomer Processing on Twin Screw Extruders"* Paper No. 142, ACS-Meeting, Rubber Division
Orlando, Florida, 21-24 September 1999

- [92] E. T. Italiaander, *"The Gas- Phase Process- A New Era in EPR Polymerization and Processing Technology"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 48 (1995), 742
- [93] E. T. Italiaander
"Granular Gas- Phase EPDM- The Route to Efficient Mixing"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 50 (1997), 312
- [94] D. Shaw
"Continuous mixing does work"
European Rubber Journal, vol. 184 (2002), 36
- [95] P. Schmidt
"MIRS-Technologie auf Fortschrittkurs"
Gummi Bereifung, 78 (2002), 28
- [96] R. Caretta, R. Pessina, A. Proni
European- Patent 0911359 A1 (1997)
- [97] R. Caretta, R. Pessina, A. Proni
US-Patent 6,313,212 (2001)
- [98] V. Eswaran, C. Kiehl, F. Magnus, P. Handa
US-Patent 5,711,904 (1998)
- [99] M. W. Batton, *"Innovative Processing of Elastomere Masses"*
ACS Meeting, Rubber Division, Pittsburg (USA), Oktober 2002, paper No. 92
- [100] P. K. Freakley, J. B. Fletcher, *"The Single- Rotor Continuous Mixing System"*
ACS Meeting, Rubber Division, Pittsburg (USA), Oktober 2002, paper No. 76
- [101] E. Holroyd
"Holroyd Associates propose changes to tyre industry"
European Rubber Journal, vol. 183 (2001), 26
- [102] F. J. Borzenski
"Continuous mixing of polymeric compounds"
Rubber World, 224 (2001), 45
- [103] A. W. Blum
"Recent trends in mixing technology"
Rubber World, 227 (2003), 24

- [104] P. Wickenheisser
"Continuous tangential mixing of elastomers"
Rubber World, 228 (2003), 31
- [105] R. Uphus
DE-OS 10134701 A1 (2003)
- [106] J. N. Priebe, K.-U. Kelting
"Machine Concepts for Continuous Mixing of Rubber Compounds"
International Rubber Conference 2003, 30. Juni bis 03. Juli 2003, Nürnberg, 275
- [107] G. Vetter
"Handbuch Dosieren"
2. Auflage, Vulkan-Verlag, Essen, 2001
- [108] J. Wortberg, T. Schroer
"Lagern, Fördern und Dosieren"
Kunststoffe, 93 (2003), 20
- [109] A. Levy, H. Kalman
"Handbook of Conveying and Handling of particulate solids"
Elsevier science B.V., Amsterdam, London, 2001
- [110] Inoex GmbH
"Dosieren in der Extrusion"
Plastics Spezial, 7 (2001), 58
- [111] H. Weinberg
"Gemenge- und Dosiertechnologie"
expert-verlag, Ehningen bei Böblingen, 1989
- [112] W. Michaeli, *"Das Mischen von Kautschuk und Zuschlagstoffen, Der Mischbetrieb in der Kautschukindustrie"*
VDI Verlag, (1984), 5-23
- [113] R. Stäber, *"Untersuchungen zur reproduzierbaren Herstellung von Kautschukmischungen im Innenmischer"*
Diplomarbeit, Universität Hannover, 1991
- [114] B. Oppermann, *"Einfluss der Rußdispersion auf die elektrische Leitfähigkeit von Kautschukmischungen"*
Dissertation, Universität Hannover, 1994

- [115] U. Sgodzaj, *"Einfluss der Polymer-Struktur auf die Rheologie und das Dispersionsverhalten von BR- und SBR-Systemen"*
Dissertation, Universität Karlsruhe, 2001
- [116] W. M. Hess, L. L. Ban, G. C. McDonald
"Carbon Black Morphology"
Rubber Chemistry and Technology, 42 (1969), 1209
- [117] S. Shiga, M. Furuta, *"Processability of EPR in an internal mixer, II. Morphological changes of carbon black agglomerates during mixing"*
Rubber Chemistry and Technology, 1985, 1-22
- [118] Le Quoc Hung, *"Reaktive Compoundierung mit einem Gleichdrall-Doppelschneckenextruder zur kontinuierlichen Herstellung von dynamischen Vulkanisaten"*
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000
- [119] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik
"Der Doppelschneckenextruder- Grundlagen und Anwendungsgebiete"
4. überarb. Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf, 1998
- [120] A. Grefenstein
"Reaktive Extrusion und Aufbereitung- Maschinenteknik und Verfahren"
Carl Hanser Verlag, München; Wien, 1996
- [121] W. Schuler
"Process Engineering Design of Co-Rotating Twin Screw Extruder "
Dissertation, University of Wales Swansea, 1996
- [122] F. Hensen, W. Knappe, H. Potente
"Handbuch der Kunststoff- Extrusionstechnik", Bd.2., "Extrusionsanlagen"
Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1986
- [123] G. Stausberg, A. Frisch
"Zahnradpumpe in einer Extrusionslinie"
Kunststoff Trends, 4 (2002), 34
- [124] A. Limper, T. Wilhelmsmeyer
"Zahnradpumpen eröffnen neue Möglichkeiten in der Extrusionstechnik"
Gummi Fasern Kunststoffe, 53 (200), 824
- [125] K. Kretschmer, A. Limper
"Zahnradpumpen als Strainer für Kautschukmischungen"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 52 (1999), 282

- [126] R. Uphus
"Extruder/ gear pump combinations for processing"
Rubber World, 224 (2001), 23
- [127] O. Skibba, O. Thoma
"Dirct extrusion through a gear pump-the next logical step in rubber extrusion"
Rubber World, 224 (2001), 36
- [128] A. Limper, T. Wilhelmsmeyer, *"Prozessanalyse des Plastifizierens von Kautschukmischungen mittels Zahnradpumpen"*
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 56 (2003), 16
- [129] D. Eckenberg, *"Die Anwendung des Zahnradextruders in der Mischungsherstellung" in "Mischungsherstellung- der Kernbereich der Elastomerverarbeitung"*
VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI- Verlag, Düsseldorf, 1998, S. 151
- [130] U. Görl, R. Stober, H. Lauer, U. Ernst
DOS 19815453 A1 (1999)
- [131] U. Görl, R. Stober, H. Lauer, U. Ernst
DOS 19816972 A1 (1999)
- [132] U. Görl, H. Lauer
"Kautschuk/Füllstoff-Batches in Pulverform"
Kautschuk Fasern Kunststoffe, 53 (2000), 261
- [133] U. Görl, R. Stober, H. Lauer, U. Ernst
DOS 19843301 A1 (2000)
- [134] U. Görl, T. Trempler, R. Stober, U. Ernst
DOS 19924366 A1 (2000)
- [135] D. Eckning
"Kontinuierliche Aufbereitung von Kunststoffen in Schneckenmaschinen"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 56 (2003), 224
- [136] F.-M. Hunk
" Entwicklungstendenzen in der Doppelschneckenextrusion"
Extrusion, 8 (2002), 13
- [137] N.N. *"Doppelschneckenextruder im Extrusionsprozess"*
Gummi Fasern Kunststoffe, 45 (1992), 136

- [138] N. N.
"Doppelschneckenextruder- Grundlagen und Anwendungen"
Gummi Fasern Kunststoffe, 48 (1995), 306
- [139] K. Berger
Leistungsbilanz von Doppelschnecken-Extrudern mit konischen Schnecken"
Kunststoffe, 67 (1977), 580
- [140] H. Käufer
"Arbeiten mit Kunststoffen"
Bd. 2 Verarbeitung, erw. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981
- [141] U. Mehlich
"Grundlagen zur Simulation des Förder- und Plastifizierprozesses dichtkämmender Gleichdrall- Doppelschneckenextruder"
Dissertation, Universität- Gesamthochschule Paderborn, 1998
- [142] A. Häring
"Modellierung isothermer und nichtisothermer Strömungsvorgänge in gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Zweischneckenextrudern"
Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Kunststofftechnologie, 1997
- [143] Y. Wang
"Compounding in Co-Rotating Twin-Screw Extruder"
Rapra Review Reports, Volume 10, Number 8, Report 116
Rapra Technology Limited, Shawbury, 2000
- [144] A. Grefenstein
"Rechnergestützte Auslegung von Schneckenreaktoren am Beispiel des dichtkämmenden Gleichdralldoppelschneckenextruders"
Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1994
- [145] O. Franzheim
"Analyse disperser Mischvorgänge in einem Gleichdralldoppelschneckenextruder"
Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 562, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1998
- [146] F. Hensen, W. Knappe, H. Potente
"Handbuch der Kunststoff- Extrusionstechnik", Bd.1, "Grundlagen"
Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1986
- [147] Farrel Corporation
Instruction Manual FTX-80, 1998

- [148] P. Wickenheisser
"Developments in mixing technology", DIK-Seminar
"Continuous Mixing-Developments and Future Trends", Hannover, Dez.2001
- [149] Bayer AG
"Handbuch für die Gummi-Industrie"
2.neu bearbeitete Ausgabe, Bayer Ag, Leverkusen, 1991
- [150] The Swedish Institution of Rubber Technology (SGF)
"Rubber Handbook"
10th Edition, SGF, 2000
- [151] Brabender Technologie KG, Firmenschrift
- [152] H. Geisler
"Zusammenhänge zwischen Mischungsherstellung und Produkteigenschaften"
2. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Oktober 1996
- [153] T. Brouwer, D. B. Todd, L. P. B. M. Janssen
*"Flow Characteristics of Screws and Special Mixing Enhancers
in a Co-rotating Twin Screw Extruder"*
International Polymer Processing, 17 (2002), 26
- [154] O. S. Carneiro, A. Poulesquen, J. Covas, B. Vergnes
*"Visualisation and Analysis of the Flow along the Kneading Block
of a Twin-screw Extruder"*
International Polymer Processing, 17 (2002), 301
- [155] R. B. R. Calumby, S. V. Canevarolo
"Residence Time Distribution Curves of Screw Elements in Twin-Screw Extruder"
International Polymer Processing, 17 (2002), 183
- [156] H. Schüle, S. Meder, C. Müller
"Bestimmen des Verweilzeitverhaltens in Extrudern"
Kunststoffe, 78 (1988), 78
- [157] S. Kim, V. Skatschkow, S. Jewmenow
*"Experimentelle Untersuchung des Mischprozesses polymerer Werkstoffe
im Doppelschneckenextruder"*
Plaste und Kautschuk, 22 (1975), 730

- [158] M. Stephan, A. Zeuner, H. Bätz, T. Rische, R. Pallas
"In-line Messung des Verweilzeitverhaltens von Kunststoffschmelzen in Extruderzonen durch Markierung mit radioaktiven Nukliden"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 49 (1996), 785
- [159] G. Scholz
"Das Abbauverhalten von Naturkautschuk während der Mastikation"
Dissertation, Universität Hannover, 1987
- [160] U. Görl, J. Münzenberg, D. Luginsland
"Investigation on the Reaction Silica/Organosilane and Organosilane/Polymer ", Part 4, "Studies on the Chemistry of the Silan- Sulfur Chain"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 52 (1999), 588
- [161] M Hensel, K.-H. Menting, H. Umland
"Verarbeitungsadditive bei der Verarbeitung von Laufflächenmischungen für den Grünen Reifen",
Gummi Fasern Kunststoffe, 50 (1997), 782
- [162] K.-J. Kim, J. VanderKooi
"Effects of zinc soap on TESPT and TESPd treated silica Compounds on processing and silica dispersion in polyisoprene rubber",
Rubber World, 226 (2002), 39
- [163] J. Ziegler
Dissertation, Universität Hannover, 2004
- [164] T. Wang, M.-J. Wang, J. Shell, N. Tokita
"The Effekt of Compound Processing on Filler Flokkulation"
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 53 (2000), 497

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Vor- und Zunahme	Martin Bogun
Geburtsdatum	15.02.1974
Geburtsort	Eisenhüttenstadt
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

09/1980 – 08/1990	Polytechnische Oberschule in Groß Lindow Abschluss: 10. Klasse
08/1995 – 06/1996	Konrad Wachsmann Oberstufenzentrum in Frankfurt/Oder Abschluss: Fachhochschulreife

Berufsausbildung

09/1990 – 02/1994	bbw Bildungszentrum in Frankfurt/Oder Abschluss: Zerspanungsmechaniker
-------------------	---

Studium

10/1996 – 09/2000	Fachhochschule für Technik und Wirtschaft in Berlin Abschluss: Dipl.-Ing.(FH) Umweltverfahrenstechnik
-------------------	---

Dissertation

01/2001 – 08/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. in Hannover
05/2001 bis jetzt	Externer Doktorand der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Berufstätigkeit

09/2004 bis jetzt	Projekt-Ingenieur bei der Bühler GmbH in Braunschweig
-------------------	---

Uetze, den 05.02.2005

Martin Bogun

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, das ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Uetze, den 05.02.2005

Martin Bogun