

Beschreibung mikro-rheologischer Vorgänge und resultierender Verbundstrukturen beim Elastomermischprozeß im Innenmischer durch rheologische Untersuchungen

---

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Dipl.-Ing. Roy Hornig

geb. am 13.04.1965 in Osnabrück

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J.Radusch

Prof. Dr.-Ing. habil. E.Haberstroh

Tag der Verteidigung: 09.11.2009

## Inhaltsverzeichnis (I)

	Seite
<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Theoretischer Teil</b>	
<b>2.1 Betrachtungen zur diskontinuierlichen Mischprozeßtechnologie</b>	4
2.1.1 Mikro-rheologische Vorgänge im Elastormischprozeß	4
2.1.2 Mischparameter des diskontinuierlichen Mischprozesses	7
2.1.3 Kneterrfüllgrad	8
2.1.4 Rotordrehzahl	10
2.1.5 Stempelschließdruck	11
2.1.6 Mischzykluslänge	11
2.1.7 Knetertemperierung	12
2.1.8 Upside-Down Technologie	13
2.1.9 Vergleich der Rotorgeometrien	14
2.1.10 Vergleich der tangentialen und ineinandergreifenden Mischtechnologie	18
2.1.11 Rotorspaltverstellung	18
<b>2.2 Rheologische Kenngrößen zur Beschreibung mikro-rheologischer Mischvorgänge</b>	20
2.2.1 Die 1. Normalspannungsdifferenz	20
2.2.2 Einlaufdruckverluste	20
2.2.3 Gleiteffekte und Gleitvolumenstromanteil	21
2.2.4 Die Scherviskosität strukturviskoser Stoffe	22
<b>2.3 Chemischer Strukturaufbau von Fluorelastomeren</b>	23
<b>2.4 Rezepturbestandteile in Fluorkautschukmischungen</b>	24
2.4.1 Zuschlagstoff Ruß	24
2.4.2 Zuschlagstoff Zinkoxid	24
2.4.3 Zuschlagstoff Lubricant	25
<b>2.5 Phänomenologische Modellvorstellungen zur Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung und Füllstoff-Interaktionen</b>	26
2.5.1 Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung / Mikrodispersion	26
2.5.2 Füllstoff-Füllstoff-Interaktionen / Makrodispersion	27
2.5.3 Der Extremzustand „Bound Rubber“	29
<b>2.6 Modelle zu Zerstörungsvorgängen beim Mischprozeß</b>	29
2.6.1 Molekulare Abgleitvorgänge von Polymerkettensegmenten	29
2.6.2 Dispersionseffekte an Rußagglomeraten	30
2.6.2.1 Mechanismus der Erosion	30
2.6.2.2 Mechanismus des Agglomeratbruches	30
<b>2.7 Beurteilung der chemischen Affinität von Rezepturbestandteilen über Löslichkeitsparameter</b>	31

## Inhaltsverzeichnis (II)

	Seite
<b>3. Aufgabenstellung und Konzept der Arbeit</b>	<b>33</b>
<b>4. Experimenteller Teil</b>	<b>35</b>
<b>4.1 Meßmethoden</b>	<b>35</b>
4.1.1 Messungen am Hochdruckkapillarrheometer	35
4.1.1.1 Rheologischer Korrekturplan am HKR	36
4.1.1.2 Methode zur Absicherung stationärer, laminarer Strömungszustände	38
4.1.1.3 Elastische Strömungsinstabilitäten	38
4.1.1.4 Die Reynoldsche Zahl / Klassische Turbulenz-Betrachtung	42
4.1.1.5 Berücksichtigung der Wärmedissipation am HKR	43
4.1.2 Trendanalyse zur Zinkoxid-Dispersion	46
<b>4.2 Aufbau der FKM-Testrezepturen</b>	<b>48</b>
<b>4.3 Versuchsplan zu den Mischparameterversuchen</b>	<b>50</b>
<b>4.4 Temperaturabhängigkeit rheologischer Zielgrößen</b>	<b>52</b>
4.4.1 Die Temperaturabhängigkeit der Einlaufdruckverluste	52
4.4.2 Die Temperaturabhängigkeit der Scherviskosität	53
4.4.3 Die Temperaturabhängigkeit von Normalspannungen	53
4.4.4 Die Temperaturabhängigkeit von Wandgleiteteffekten	54
<b>4.5 Mischparameter Kneterefüllgrad</b>	<b>57</b>
4.5.1 Leistungskurven zum Kneterefüllgrad	57
4.5.2 Temperaturverläufe zum Kneterefüllgrad	57
4.5.3 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades	58
4.5.4 Die 1. Normalspannungsdifferenz in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades	60
4.5.5 Scherviskosität in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades	60
4.5.6 Gemeinsame Auftragung aller Spannungszustände	62
4.5.7 Wandgleiteteffekte in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades	62
4.5.8 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion zum Kneterefüllgrad	65
<b>4.6 Mischparameter Rotordrehzahl</b>	<b>66</b>
4.6.1 Leistungskurven zur Rotordrehzahl	66
4.6.2 Temperaturverläufe zur Rotordrehzahl	66
4.6.3 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Rotordrehzahl	67
4.6.4 Die 1. Normalspannungsdifferenz in Abhängigkeit der Rotordrehzahl	69
4.6.5 Scherviskosität in Abhängigkeit der Rotordrehzahl	70
4.6.6 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion zur Rotordrehzahl	70
4.6.7 Wandgleiteteffekte in Abhängigkeit der Rotordrehzahl	71

## Inhaltsverzeichnis (III)

	Seite
<b>4.7 Mischparameter Stempelschließdruck</b>	<b>72</b>
4.7.1 Leistungskurven zum Stempelschließdruck	72
4.7.2 Temperaturverläufe zum Stempelschließdruck	72
4.7.3 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes	73
4.7.4 1. Normalspannungsdifferenz zur Studie Stempelschließdruck	74
4.7.5 Scherviskosität in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes	74
4.7.6 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion zum Stempelschließdruck	75
4.7.7 Wandgleiteffekte in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes	75
<b>4.8 Vergleich: Upside-Down-Verfahren / konventionelle Mischweise</b>	<b>76</b>
4.8.1 Leistungskurven Upside-Down-/ konventionelle Mischweise	76
4.8.2 Temperaturverläufe Upside-Down-/ konventionelle Mischweise	76
4.8.2 Einlaufdruckverluste zur Upside-Down-/konventionellen Mischweise	77
4.8.3 Zusammenfassung zur Upside-Down-/ konventionellen Mischweise	77
<b>4.9 Mischparameter Mischzykluslänge</b>	<b>78</b>
4.9.1 Leistungskurven zur Mischzykluslänge	78
4.9.2 Temperaturverläufe zur Mischzykluslänge	78
4.9.3 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Mischzykluslänge	79
4.9.4 1. Normalspannungsdifferenz zur Studie Mischzykluslänge	81
4.9.5 Scherviskosität in Abhängigkeit der Mischzykluslänge	81
4.9.6 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion zur Mischzykluslänge	82
4.9.7 Wandgleiteffekte in Abhängigkeit der Mischzykluslänge	83
<b>4.10 Mischparameter Rotorspalt</b>	<b>84</b>
4.10.1 RAM-Funktionen in Abhängigkeit des Rotorspaltes	84
4.10.2 Leistungskurven in Abhängigkeit des Rotorspaltes	84
4.10.3 Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Rotorspaltes	85
4.10.4 Energieeinbringung in Abhängigkeit des Rotorspaltes	86
4.10.5 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Rotorspaltes	86
4.10.6 Scherviskosität in Abhängigkeit des Rotorspaltes	87
4.10.7 Wandgleiteffekte in Abhängigkeit des Rotorspaltes	87
4.10.8 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion in Abhängigkeit des Rotorspaltes	88
<b>4.11 Mischparameter Rotorgeometrie: Vergleich der Rotorkörper PES3 und VIC</b>	<b>89</b>
4.11.1 Leistungskurven in Abhängigkeit des Knetfüllgrades (VIC/PES3)	89
4.11.2 Leistungskurven in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)	89
4.11.3 Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Knetfüllgrades (VIC/PES3)	90
4.11.4 Temperaturverläufe in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)	90
4.11.5 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Knetfüllgrades (VIC/PES3)	91
4.11.6 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)	91
4.11.7 Scherviskosität in Abhängigkeit des Knetfüllgrades (VIC/PES3)	92
4.11.8 Scherviskosität in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)	92



## Inhaltsverzeichnis (IV)

	Seite	
4.11.9	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades (VIC/PES3)	93
4.11.10	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)	93
4.11.11	Trendanalyse zur ZnO-Dispersion (VIC/PES3/HDM(tangential))	94
<b>4.12</b>	<b>Vergleich: Tangentiale und ineinandergreifende Mischweise</b>	<b>95</b>
4.12.1	Leistungskurven in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades (VIC/HDM)	95
4.12.2	Energieeinbringung in Abhängigkeit des Kneterefüllgrad (VIC/HDM/PES3)	95
4.12.3	Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades (VIC/HDM)	96
4.12.4	RAM-Funktionen zu den Rotorgeometrien VIC und HDM	96
4.12.5	Energieeinbringung in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/HDM/PES3)	97
4.12.6	Temperaturverläufe in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/HDM)	97
4.12.7	Einlaufdruckverlust zu den Rotorgeometrien VIC und HDM	98
4.12.8	Scherviskosität zu den Rotorgeometrien VIC und HDM	98
4.12.9	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit der Rotorgeometrie (VIC /HDM)	99
4.12.10	Zusammenfassende Betrachtung PES3 / VIC / HDMtangential	99
<b>5.</b>	<b>Einfluß abweichender Rezepturaufbauten auf rheologische Zielgrößen</b>	<b>100</b>
5.1	Untersuchung zum Einfluß der Molmasse reiner FKM-Elastomere	100
5.2	Untersuchung zum Einfluß des Rußgehaltes Thermax N990	101
5.3	Untersuchung zum Einfluß der Rußaktivität	103
<b>6.</b>	<b>Mischparametereinflüsse auf die Ausbildung mikrodispersiver Verbundstrukturen und makrodispersiver Überstrukturen</b>	<b>106</b>
<b>7.</b>	<b>Mathematischer Modellansatz zur direkten Auswertung von Misch-Aggregatkurven bezüglich der Polymer-Füllstoff-Intensität</b>	<b>109</b>
7.1	Spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit des Rezepturaufbaus	111
7.2	Temperaturleitfähigkeit und spezifische Wärmeleitfähigkeit	112
7.3	Mischparameter Kneterefüllgrad / Mischzykluslänge	113
7.4	Mischparameter Rotorspaltverstellung	114
7.5	Mischparameter Rotordrehzahl / FKM-Testmischungen 1, 2 und 3	114
7.6	Mischparameter Stempelschließdruck	116
7.7	Trendvergleich zwischen Scherviskosität und Einlaufdruckverlust	117
<b>8</b>	<b>Übertragung auf Problemstellungen beim elastomeren Injektion-Molding-Spritzgießverfahren mit Kaltkanaltechnologie</b>	<b>118</b>
8.1	Zielgröße Scherviskosität	118
8.2	Zielgröße Einlaufdruckverlust	120
8.3	Zielgröße Wandgleiteneffekte	120
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>10.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>
<b>11.</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>134</b>
<b>12.</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>136</b>
<b>13.</b>	<b>Formelzeichen-Verzeichnis</b>	<b>137</b>

## 1. Einleitung

Wer nicht auf die hauseigene Gummimischerei und der damit verbundenen, direkten Produktionversorgung zurückgreifen kann und somit auf externe Compoundbetriebe angewiesen ist, wird die Auswirkungen unterschiedlicher Mischprozeßführung auf Weiterverarbeitungsprozesse umso deutlicher kennengelernt haben.

Eine Mischungsumstellung vom Compoundbetrieb A auf B mit dem Hintergrund eines Rationalisierungsprojektes bzw. Mischungspreiseinsparungen oder durch Globalisierungsvorhaben, mit der Verlagerung von Verarbeitungsprozessen, führt trotz Rezepturkonstanz und der Vorgabe der Rohstoffquellen nicht selten zu massiven Produktionsproblemen.

Gerade die elastomere Spritzgießverarbeitung im Injektion-Molding-Verfahren mit Kaltkanaltechnologie reagiert äußerst empfindlich auf Schwankungen in den Verarbeitungseigenschaften von Kautschukmischungen. Neben erhöhtem Ausschuß und verlängerten Zykluszeiten, sind zeitintensive Optimierungsarbeiten und Produktions-Stillstandszeiten oft die Folge.

Verschiedene Mischaggregate, eine unterschiedliche Mischprozeßtechnologie oder -führung, fehlendes oder unzureichendes Fachwissen bezogen auf Spezial-elastomere sind einige der Gründe. Auch die Abneigung gegenüber dem Kostenaufwand durch umfangreiche, rezepturspezifische Mischprozeßoptimierung oder unzureichender Qualitätssicherungsmethoden sind als wesentliche Ursachen zu nennen.

Gefüllte Kautschukmischungen sind aus rheologischer Sicht höchst anspruchsvolle Stoffe, da viskoelastisches und thixotropes Verhalten gleichzeitig auftreten und das strukturviskose Fließverhalten gemeinsam vorgeben. Zudem können elastische Komponenten, sowie die Scher- und Temperatursensibilität der chemischen Vernetzungsreaktion den Verarbeitungsprozeß erheblich beeinflussen.

Deshalb ist neben der verfahrenstechnischen Vorgehensweise über Spritzparameteroptimierung und der werkzeugkonstruktiven Fließwegauslegung ein hohes chemisches Verständnis gefordert, welches die Auswirkungen des Rezepturaufbaus, der Mischprozeßführung und lagerzeitbedingter Mischungsveränderungen beinhaltet.

In den letzten Jahrzehnten wurde der diskontinuierliche Gummimischprozeß im Innenmischer vielfach untersucht.

Die mikro-rheologischen Vorgänge im Mischprozeß, die daraus resultierenden Verbundstrukturen und verarbeitungsrelevante Auswirkungen sind noch immer unzureichend erforscht. Bei der Mischprozessüberwachung ist nach heutigem Kenntnisstand eine kombinierte Betrachtung aus Leistungskurve bzw. der Energieeinbringung, sowie dem zeitlichen Temperaturverlauf und der sog. Stempelschließweg-RAM-Funktion über den Mischzyklus absolut notwendig.

Die von den Mischparametern abhängigen, mikro-reologischen Vorgänge können ein sehr unterschiedliches rheologisches Stoffverhalten hervorrufen, das durch die maschinenseitige Betrachtung über Messkurven alleine nicht erfassbar wird. Deshalb ist das Wissen zum Einfluß der einzelnen Mischparameter auf das rheologische Verhalten gefüllter Kautschukmischung von enormer Bedeutung.

Neben der qualitativen Überwachung der Füllstoffdispersion und der Vernetzungscharakteristik müssen bei Compoundbetrieben deshalb auch unbedingt rheologische Prüfungen installiert werden.

Beim elastomeren Spritzgießprozess bestimmen eine Vielzahl verschiedenster rheologischer Einflußfaktoren die Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung. Diese rheologischen Größen werden durch die Art der Mischprozeßführung sehr unterschiedlich ausgeprägt.

Um eine Systematik zum Einfluß der Mischprozeßführung auf die Ausbildung von mikro- und makrodispersiven Strukturzuständen zu erkennen, muß neben den maschinenseitigen Messkurven auch die Füllstoffdispersion als weitere Zielgröße in die Betrachtungen mit einbezogen werden, da Korrelationen mit dem rheologischen Stoffverhalten phänomenologische Modellherleitungen unterstützen können. Des Weiteren werden mögliche Einbußen in der Qualität der Füllstoffdispersion und der davon abhängigen Mischungseigenschaften im vernetzten Festkörperzustand mit einbezogen und bei der Mischprozeßoptimierung berücksichtigt.

Um die Mischparametereinflüsse darüberhinaus richtig einordnen zu können, müssen Erfahrungen zur Abhängigkeit der rheologischen Zielgrößen durch Rezepturmodifizierungen vorliegen, d.h. wie sich bei einer konstanten Mischprozeßführung unterschiedliche Füllstoffgehalte und -aktivitäten, eine steigende Polymerviskosität oder eine zunehmende Konzentration der Fließhilfe auf das rheologische Stoffverhalten auswirken. Einfache Rezepturaufbauten sind dazu dringend zu empfehlen. FKM-Mischungen eignen sich aufgrund des sehr

hohen Mischungspreises zudem besonders für solche Studien, da mit deren Verarbeitung meist der Einsatz der Kaltkanaltechnologie einhergeht.

Des Weiteren müssen Temperaturabhängigkeiten bezüglich aller rheologischen Zielgrößen bekannt sein, um auch über diesen Weg den Einfluß veränderter Mischparameter auf das spätere Verarbeitungsverhalten besser einschätzen zu können.

Aus der Mischparameterstudie heraus wird eine Systematik bezüglich der Mischparametereinflüsse erwartet. Neben phänomenologischen Modellvorstellungen sind dann auch mathematische Ansätze denkbar, die zur allgemeineren Beschreibung der sich ausbildenden Intensität von Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen in Abhängigkeit der Mischprozeßführung dienen. Die Möglichkeiten einer verfahrenstechnisch-optimierten Mischprozeßführung lassen sich dadurch auch auf Rezepturaufbauten und Elastomerklassen übertragen, die von den eigentlichen Testrezepturen abweichen.

Die spezielle Aufdeckung des Prozeßgeschehens beim Mischvorgang aus der vorrangigen Sicht des rheologischen Materialverhaltens macht die Mischungsherstellung transparenter und eröffnet Möglichkeiten, das Werkstoffverhalten für nachfolgende Verarbeitungsprozesse, wie das elastomere Spritzgießen, auch ohne Rezepturänderungen, mischprozeßtechnisch zu optimieren.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Betrachtungen zur diskontinuierlichen Mischprozeßtechnologie

#### 2.1.1 Mikro-rheologische Vorgänge im Elastomermischprozeß

Die beim Mischprozess erzielten Wechselwirkungen zwischen den Komponenten einer Gummimischungen sind prägend für das spätere Verarbeitungsverhalten und für die Ausbildung aller technischer Eigenschaften im vernetzten Zustand. Dabei beeinflußt die Rezepturgestaltung die Mischprozessführung in erheblichem Maße, fordert vielfach eine spezifische Parameteranpassung.

Hinsichtlich des Verständnisses zu den Vorgängen beim Mischprozess sind in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl von Untersuchungen am Mischaggregat durchgeführt worden. Die Interpretation von, über die Mischzeit gemessenen Kurven zur Leistungs- und Energieeinbringung, sowie von Temperaturverläufen und Stempelschließwegen, sind der Inhalt vieler Studien [1-5].

Die Analyse von Strömungs- und Transportvorgänge während des Mischvorganges ist mit Hilfe heller Rezepturaufbauten und farbiger Zusätze möglich, durch den Blick in die „transparente“ Mischkammer über optische Aufzeichnungen [6]. Das Dehnströmungen gegenüber Scherströmungen zu einer höhere Dispersionsgeschwindigkeit führen, beschreibt der sog. Mischindex [7].

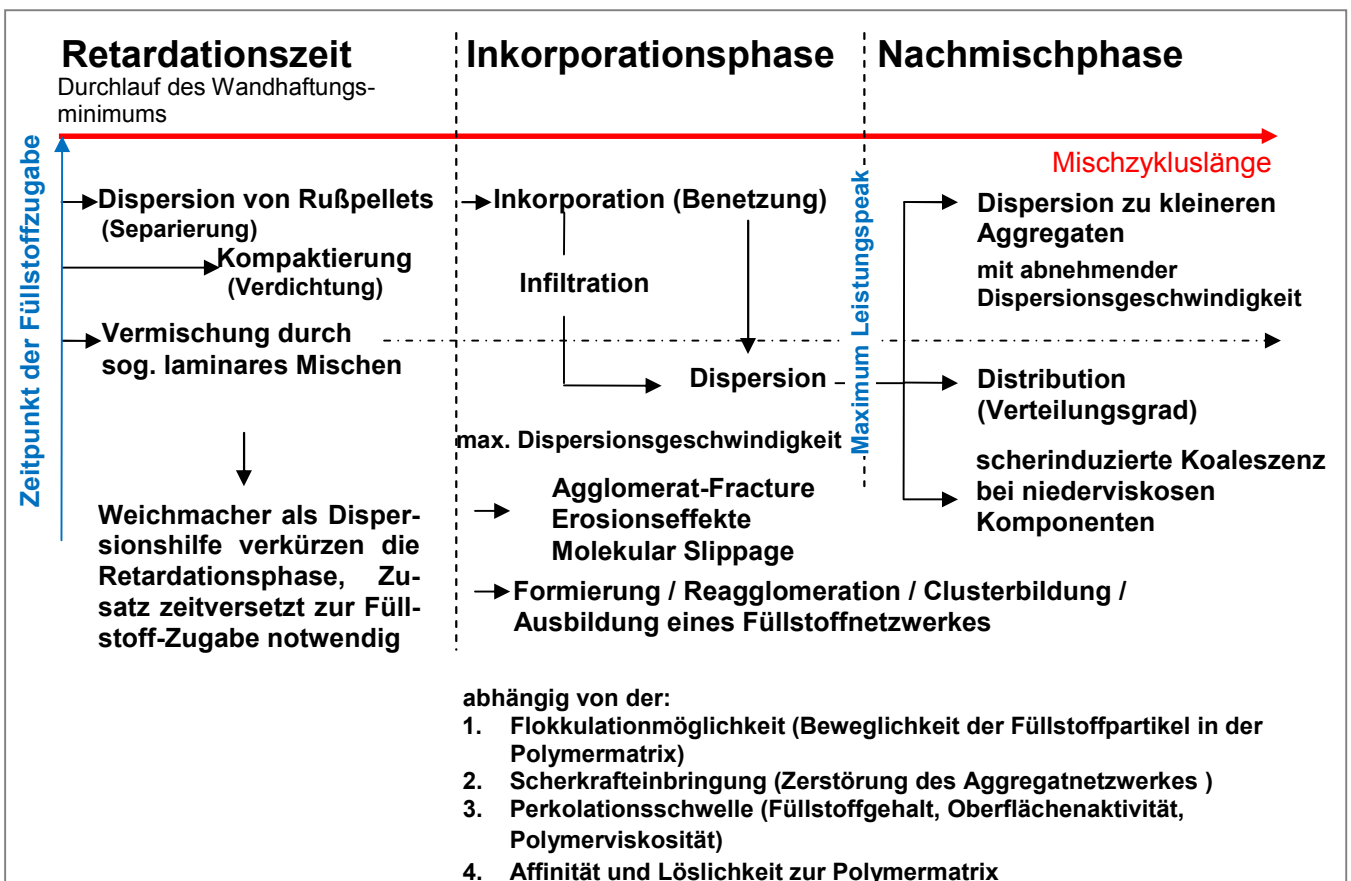
Der Dispersionsgrad und die Distribution der Füllstoffe war häufig die Zielgröße vieler Untersuchungen, um so die Einflüsse von Mischparametern zu beschreiben [8-10].

Die Korrelation zwischen elektrischen Leitfähigkeitmessungen und dem Dispersionsgrad über die Mischzykluslänge wurde in Abhängigkeit verschiedenster Mischungskomponenten und Gehalte in umfangreichen Studien betrachtet [11-12]. Bei inaktiven Russen und unterhalb der sog. Perkolationsschwelle, ab der theoretisch die Füllstoff-Füllstoff-Netzwerkbildung in der Polymermatrix einsetzt, sind Leitfähigkeitsmessungen jedoch nur über eine spezielle Methode durchführbar [13]. Mit abnehmender Rußaktivität verschiebt sich die Perkolationsschwelle zu immer höheren Rußgehalten.

Unter der Betrachtungsweise des Mischvorganges als einen instationären Prozess erfolgte in [14] eine mathematische Beschreibung der Wärmeübergangsverhältnisse im Innenmischer, um diese für verschiedene Aggregatgrößen in Abhängigkeit der Rotordrehzahl und -geometrie abschätzen zu können. Diese Betrachtung erfolgte unter der Berücksichtigung thermischer Anfahreffekte und einer Wärmeabführbarkeit, die mit zunehmender Aggregatgröße ungünstiger wird.

Eine neue Vorgehensweise soll mit dieser Arbeit vorgestellt werden, wo über rheologische Untersuchungen und Zielgrößen die Auswirkungen systematischer Veränderungen in der Mischprozeßführung beleuchtet werden. In Kombination mit Mischaggregat-seitigen Meßkurven zur Energieeinbringung, Temperaturentwicklung und den zeitlichen Schließstempelbewegungen lassen sich dann die Ausprägungen einzelner mikro-rheologische Vorgänge und phänomenologische Modellvorstellungen zu den jeweiligen Verbundstrukturen herleiten.

Abb. 1 verdeutlicht ab dem Zeitpunkt der Füllstoffzugabe schematisch die mikro-rheologischen Vorgänge über die Mischzykluslänge. Bezogen auf das konventionelle Mischverfahren kann die Polymermasse vorab einem definierten Viskositätsabbau ausgesetzt gewesen sein (= Mastikationsphase).



**Abb. 1: Mikro-rheologische Vorgänge während des Mischprozesses (schematisch)**

Weichmacherzusätze werden als Dispersionshilfen bezeichnet, da sie das Benetzungsverhalten des Polymerwerkstoffes an die Füllstoffoberfläche begünstigen und die sog. Retardationszeit verkürzen. Andererseits beeinflussen sie die Scherkrafteinbringung in negativer Form, wobei hier der richtige Zugabezeitpunkt, versetzt zur Füllstoffeinbringung, von entscheidender Bedeutung ist. Weichmacherhaltige Mischungen gestalten den Mischprozess deshalb deutlich vielschichtiger, werden in dieser Grundsatzarbeit deshalb nicht betrachtet.

Mikro-rheologische Vorgänge wie das laminare, inkorporative, dispersive und distributive Mischen laufen in einem komplexen Zusammenspiel ab, die Prozesse überlagern sich dabei größtenteils. Die Phase der Ausbildung des Polymer-Füllstoff-Verbundes während des Mischprozesses wird als sog. BIT-Phase (Black-Incorporation-Time-Phase) bezeichnet [15].

Dabei sind Inkorporation und Dispersion untrennbar miteinander verbunden. Umso ausgeprägter Benetzungsvorgänge an der Füllstoffoberfläche durch die Kautschukflüssigkeit erfolgen können, desto intensiver laufen in Folge dispersive und distributive Vorgänge ab. Studien hinsichtlich der Gegenläufigkeit von Benetzungs- und Dispersionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Polymerviskosität, der Füllstoffmorphologie, Weichmacherzusätze sind veröffentlicht worden [2-5]. Auch die Polarität des Polymerwerkstoffes bestimmt die Intensität der Wechselwirkungskräfte zum Füllstoff entscheidend mit [11].

Die gegenläufige Wirkung der Scherkrafteinbringung und der Inkorporationsfähigkeit mit zunehmender Mischtemperatur während des Mischprozesses sensibilisiert das Ergebnis zur Mischgüte weiterhin.

Die Morphologie der Ruße, die durch den Mikroaufbau der Primärteilchen und deren Teilchengrößenverteilung, der Rußaggregatstruktur und Leervolumenverteilung, sowie der Oberflächenchemie und -rauigkeit vorgegeben wird, bestimmt die Wechselwirkungen zum Polymerwerkstoff. Die Mikrostruktur der Primärteilchen, bestehend aus amorphen, aromatischen Schichten und Mikrokristalliten, ist für die lokalen, aktiven Adsorptionszentren und ihrem energetischen Zustand verantwortlich. Bisher konnte keine direkte Korrelation zwischen der Oberflächenchemie von Rußen und den Gummieigenschaften nachgewiesen werden, die auf chemische Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen beruhen, wodurch speziell bei den Rußen nur von physikalischen Wechselwirkungen, einer Physisorption, auszugehen ist [16].

Bei hochstrukturierten Füllstoffen erfolgt neben der Benetzung und Adsorption des Kautschuks auch die Infiltration. Bei diesem Modell dringt der Kautschuk bis zu einer Infiltrationstiefe in das Leervolumen der Füllstoffagglomerate ein und bewirkt somit weitere Dispersionsvorgänge, d.h. Break-Up-Mechanismen bei Agglomeraten bzw. Erosionsvorgänge bei den kleineren Aggregaten. Man spricht dann vom sog. „Occluded Rubber“ bzw. der „In-Rubber-Struktur“. Der im Leervolumen immobilisierte Kautschuk führt letztendlich zu einem scheinbar höheren Füllstoffgehalt in der Mischung.

Die anteilige Ausbildung mikro- und makrodispersiver Strukturen während des Mischvorganges hängt zum Einem von der Rezepturgestaltung ab, ist aber auch entscheidend von der Mischprozeßführung geprägt. Die Bildung mikrodispersiver Kautschuk-Füllstoff-Verbunden ist verantwortlich für die mechanische Verstärkungswirkung und beeinflußt das elastische Verhalten im unvernetzten wie auch vernetzten Zustand.

Die makrodispersiven Überstrukturen beschreiben hingegen die Formierung von Rußaggregaten zu größeren Gebilden wie Agglomerate, Cluster und Füllstoff-Netzwerken verschiedenster Strukturkomplexität. Sie hängt wiederum ab von den Flokkulations- und Formierungsmöglichkeiten des Füllstoffes in der Polymermatrix. Zudem spielt der Füllstoffgehalt eine entscheidende Rolle für die Bildung eines Füllstoff-Netzwerkes. Die sog. Perkolationschwelle beschreibt den Übergang zu Füllstoff-Netzwerkstrukturen, sie ist beispielweise stark abhängig von der Polymerviskosität. Ein steigendes, mittleres Molekulargewicht verschiebt die Perkolationschwelle zu immer höheren Füllstoffgehalten. Füllstoff-Füllstoff-Interaktionen sind verantwortlich für Dämpfungseffekte, da die gebildeten Strukturen dynamisch nicht stabil sind (Payne-Effekt [17]).

### 2.1.2 Mischparameter des diskontinuierlichen Mischprozesses

Tab. 1 enthält eine tabellarische Auflistung aller Mischparameter.

1. Knetерfüllgrad
2. Schaufeldrehzahl
3. Mischzykluslänge
4. Stempelschließdruck
5. Knetertemperatur
6. Kneterschäufel-/Rotorgeometrien
7. Intermesh- / Tangentialverfahren
8. Zugabereihenfolge (Mischvorschrift)
9. Der variable Rotorspalt
10. Kammerwand/Rotorwerkstoff [Reibungskoeffizient]

**Tab. 1: Parameter beim Mischprozess im Innenmischer**

Unter dem Parameter „Zugabereihenfolge“, der i.d.R. durch sog. Mischvorschriften dokumentiert wird, ist zum Einem ein Vergleich der konventionellen (Right-Side-Up)- und der Upside-Down-Methode gemeint, des Weiteren der zeitliche Versatz der Zugabe bestimmter Rezepturbestandteile während des Mischvorganges, wie z.B. den Fließhilfen, wodurch deutliche rheologische Auswirkungen zu erwarten sind, in diesem Fall die vorrangige Wirkweise als feindisperses Lubricant oder grobdisperses Release Agent.



### 2.1.3 Kneterfüllgrad

In der Literatur [18] werden mikro-rheologische Vorgänge in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades beschrieben. Während des Mischprozesses wird zwischen dem Umströmen und dem Überströmen der Rotorgeometrie unterschieden. Unterfüllung bzw. ein niedriger Kneterfüllgrad führt vorrangig zu einem Umströmen der Rotorflügel, wodurch distributive Mischvorgänge bevorzugt ablaufen sollen. Da sich die Mischungsmasse eher in der unteren Kammerhälfte aufhält, ist der sog. Einzugsvolumenstrom zwischen den Rotoren sehr stark ausgeprägt. Es findet somit ein schneller Einzug von zugeführter Masse statt, der Schließstempel erreicht frühzeitig seine Endlage.

Ein zunehmender Kneterfüllgrad bewirkt ein immer aufwendigeres Umströmen der Rotoren. Das Mischgut wird mehr und mehr dazu gezwungen, die Rotorflügel zu überströmen. Unter hoher Scherbeanspruchung tritt das Mischgut durch die Randbereiche Kammerwand - Rotor und den Rotorspalt. Das distributive Mischen geht in dispersives Mischen über. Der Volumenstrom, der sich aus der unteren Kammerhälfte an der Kammerwand - Rotor in Richtung Einzug bewegt, nimmt zu. Der Einzugsvolumenstrom zwischen den Rotoren sinkt dagegen ab mit der Folge, dass der Schließstempel seine Endposition immer langsamer erreicht.

Bei einem optimalen Füllgrad stehen beide Volumenströme im Gleichgewicht, optisch durch ein gleichmäßiges Auf- und Abbewegen des Schließstempels an der Schließweg-Endposition erkennbar.

Bei Überfüllung überwiegt die äußere Strömung entlang der Kammerwand, am Einzug staut sich das Volumen immer stärker. Die im Bereich der oberen Kammerhälfte aufgestauten Mischungsbestandteile werden nicht mehr vollständig eingemischt, der Schließstempel erreicht nicht mehr seine Endposition.

In den Publikationen von Schmid et al. [8-10, 19] wurde aufgezeigt, dass mit zunehmendem Kneterfüllgrad ein Optimum im Füllstoff-Dispersionsgrad durchlaufen wird. Diese Untersuchungen beziehen sich auf Kautschuk-Füllstoff-Systeme, die auf einem speziellen SBR-Kautschuktyp und hochaktivem Ruß N220 basieren. Es ist davon ausgehen, dass die Ausprägung des Dispersionsgrad-Optimums von der Polymerviskosität und der Rußaktivität abhängt und auch mit zunehmendem Rußgehalt immer deutlicher auftreten wird.

Die Scherkräfteinbringung während des Mischvorganges wird durch einen weiteren Effekt beeinflusst: dem Durchlauf eines Minimums an Haftreibung zur Kammerwandung. Es wird eine sog. Retardationszeitphase durchlaufen.

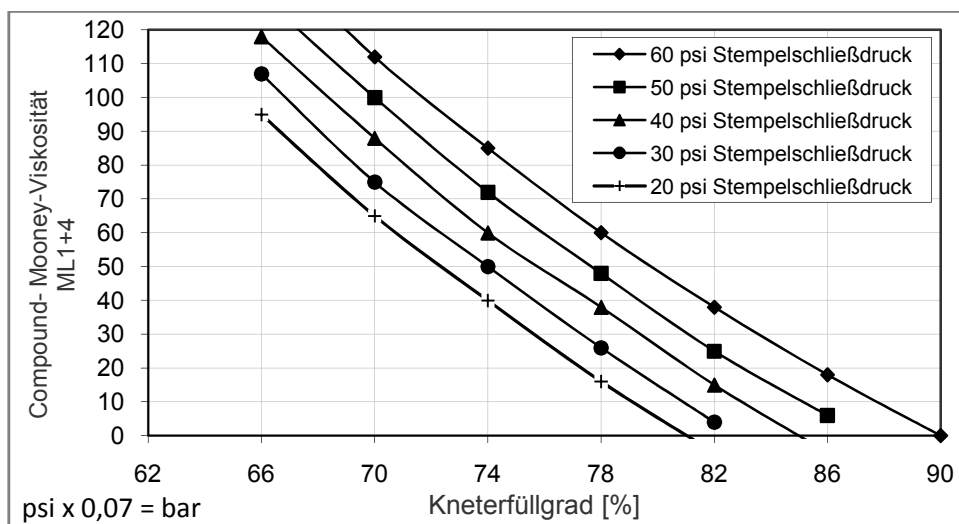
Bei der konventionellen Mischweise, wo die Mastikationsphase des Polymerwerkstoffes vorgeschaltet ist, bricht nach dem Zeitpunkt der Füllstoffzugabe die Leistungskurve zunächst in sich zusammen, da die Wandanhaftung durch die Füllstoffzugabe sinkt. Ursache ist der unterschiedliche Haftreibungskoeffizient von Kautschuk und Füllstoff zur Knetwandung. Die zunehmende Inkorporation der Kautschukmatrix an Füllstoffoberflächen bewirkt dann wieder eine Zunahme der Wandanhaftung.

Der Rezepturaufbau (u.a. Polymerviskosität, Füllstoffgehalt und -aktivität) bestimmt den Grad und die Kinetik der Haftreibungs-Wiedereinstellung, da hierdurch inkorporative und dispersive Vorgänge beim Mischprozeß vorgegeben werden.

Die richtigen thermischen Randbedingungen begünstigen eine Verkürzung der Inkubations- und der Inkorporationszeit. Mit zunehmenden Knetfüllgrad soll die Haftreibungs-Wiedereinstellung zur Kammerwandung ein zeitliches Minimum durchlaufen [20]. Die Leistungskurve erholt sich entsprechend mehr oder weniger schnell.

Diese Beobachtungen sind auch durch eine zunehmende Kompaktierung des Mischgutes bzw. einer Erhöhung des Mischkammerinnendruckes mit steigendem Knetfüllgrad erklärbar. Unter Kompaktierung ist die Verdichtung des Mischgutes und die Verdrängung der Luft aus den Hohlräumen zu verstehen.

Weiterhin wird der, für effektive Zirkulationsprozesse des Mischgutes optimale Knetfüllgrad durch die Viskosität der Kautschukmischung und dem maximal erzeugbaren Stempelschließdruckes vorgegeben (Abb. 2). Mit zunehmender Compoundviskosität und einer Abnahme des maximal erzeugbaren Stempelschließdruckes sinkt der optimale Knetfüllgrad bei konstanter Rotordrehzahl [21].



**Abb. 2:** Schematische Darstellung der Beziehung zwischen Mischungsviskosität, Knetfüllgrad und Stempelschließdruck [nach 21]

#### 2.1.4 Rotordrehzahl

In der Literatur sind Studien [8, 22] veröffentlicht worden, die sich u.a. mit dem Einfluss der Rotordrehzahl auf die Füllstoffdispersion beschäftigen. Durch eine steigende Energieeinbringung, z.B. mit einer Drehzahlerhöhung, kann eine zunehmende Qualität in der Füllstoffdispersion erzielt werden, sowie eine Verschiebung des optimalen Dispersionsgrades über den Kneterefüllgrad. Obige Studien zeigen dieses auf, beziehen sich jedoch auf ein Elastomertyp der Klasse „Styrol-Butadien-Rubber“ und dem Einsatz eines hochaktiven Furnace-Rußes, dem Rußtyp N220. Die Studie berücksichtigt Rotordrehzahlen bis maximal 63 U/min.

Mit zunehmender Drehzahl steigt die Häufigkeit von Umschichtungen im wandnahen Kammerbereich, wodurch die Kinetik der Mischguterwärmung wächst. Der Wärmeübergangszahl  $\alpha$  steigt nach [20] linear über die Rotordrehzahl an. [8] findet für elastische Mischungen, dass bei hohen Drehzahlen in Abhängigkeit der Mischzykluslänge ein immer ausgeprägteres  $\alpha$ -Maximum durchlaufen wird. Dieses verschiebt sich zudem mit zunehmender Rotordrehzahl zu kürzeren Mischzeiten. Zurückgeführt wird dieser Effekt auf eine Zunahme elastischer Einflüsse gegenüber viskosen mit wachsender Geschwindigkeit der Deformationsvorgänge. Die höhere Normalspannung soll auf die effektive Kontaktfläche und Materialumschichtungen in den teilgefüllten Bereichen Auswirkung haben.

Das mit steigender Rotordrehzahl die erzeugte Gesamtwärmemenge immer weniger abführbar wird, befürworten dagegen Gleiteffekte und damit verbundene, wärmeisolierend-wirkende Grenzschichtbildungen bei hohen Mischguttemperaturen.

Zunehmende Rotordrehzahlen bewirken stärker beschleunigte Deformationsvorgänge bzw. hohe Deformationsgeschwindigkeiten, die sich auf Überstrukturen zerstörend auswirken.

Die ausgeprägtere Mischguterwärmung begünstigt die Rußbeweglichkeit und Flokkulationprozesse. In [21] wird bei hohen Rotordrehzahlen über eine deutliche Verschlechterung der Rußdispersion berichtet.

Des Weiteren wird der Parameter „Rotordrehzahl“ mit zunehmender Mischaggregate-Dimension aus technischen Gründen immer stärker eingeschränkt. Deshalb muß in diesem Fall eine Erhöhung der Energieeinbringung auch über andere Mischparameter umgesetzt werden. Beispielsweise wurde festgestellt, dass der Schließstempel bei einer zu schnellen Leistungsaufnahme, z.B. durch eine hohe Rotordrehzahl, angehoben werden kann [23].

Am Beispiel von NR-Rezepturen mit unterschiedlichen Rußgehalten und -aktivitäten konnte mit steigender Rotordrehzahl eine Zunahme der Inkorporations-, der Dispersions- und der Erosionsgeschwindigkeit festgestellt werden [24]. Rußgehalt und -aktivität beeinflussen darüberhinaus die Wirkung der Rotorgeschwindigkeit.

Die Rotordrehzahl richtet sich ebenfalls danach, unter welchen Bedingungen die Öleinarbeitung am besten ablaufen kann und ob das Mischgut in der Erwärmung durch die weitere Zugabe sensibler Chemikalien limitiert ist.

### **2.1.5 Stempelschließdruck**

In der Literatur wird die Stempelschließkraft bzw. der Stempeldruck bezüglich der Wirkung auf die Füllstoffdispersion als untergeordneter Einflußparameter beschrieben. Die Studien [8, 9] mit SBR-Rezepturen und hochaktiven Russ N220 weisen tendenziell eine zunehmende Qualität der Füllstoffdispersion mit steigendem Stempeldruck aus, dabei verschiebt sich der optimale Knetfüllgrad zu einer höheren Befüllung, um die beste Füllstoffdispersion zu erzielen. Zudem steigt mit zunehmender Stempelschließkraft die Kinetik und das Niveau der Temperaturentwicklung im Mischgut an.

Durch eine Änderung der Stempelschließkraft wird der sog. Einzugsvolumenstrom im Zwickelbereich über den Rotoren, beeinflusst [21], wie auch durch die eigenen Untersuchungsergebnisse aufgezeigt werden soll.

Der Mischzyklus setzt sich aus Beschickungs- und reinen Mischzeiten zusammen. Der Stempelschließdruck bestimmt die Beschickungszeit, d.h. das Zeitintervall, welches der Schließstempel benötigt, um seine Endposition zu erreichen. Erst dann beginnt die reine Mischzeit, wo sich der Kammerinnendruck vollständig ausbilden kann. Als Richtwert für die Beschickungszeit werden 30 Sekunden empfohlen.

Der notwendige Stempelschließdruck für eine effektive Zirkulation des Mischgutes wird durch die Mischungsviskosität und den Knetfüllgrad bestimmt, steigt mit zunehmenden Füllfaktor und höherviskosen Mischungen [21].

### **2.1.6 Mischzykluslänge**

Die Mischzykluslänge bestimmt direkt den Durchsatz am Mischaggregat und ist somit der am häufigsten genutzte Parameter, um Kostenrationalisierungen am Mischprozeß umzusetzen.

Eine Mischzeitreduzierung kann bei höheren Mischungsviskositäten durch mehr Energieeinbringung über die Parameter Rotordrehzahl und Knetfüllgrad erzielt werden [8, 19, 21]. In diesen Veröffentlichungen diente vorrangig die Füllstoffdispersion als Zielgröße bzw. Bewertungskriterium.

Das einfache Mischen nach einem vorgegebenen Zeitintervall hat sich nicht bewährt. Leistungskurven über die Mischzykluslänge erlauben Aussagen zur Energieeinbringung und zum Verlauf der BIT-Phase, d.h. zu inkorporativen und dispersiven Vorgängen. Sie lassen erkennen, wann der Mischvorgang abgeschlossen werden kann, d.h. eine hohe Mischgüte erreicht ist.

Auch eine rein temperaturgesteuerte Mischphase wird weniger empfohlen [25, 26]. Das Konzept der Überwachung der Stempelbewegung bzw. der zeitlichen Schließvorgänge über die Mischzykluslänge wird als sinnvolle Ergänzung gesehen [27]. Arbeiten, wie [1, 28], befürworten die Mischzykluslenkung über eine kombinierte Betrachtung aus der zeitlichen Temperaturentwicklung im Mischgut, der Leistungs- und Energiekurve und der RAM-Funktion des Schließstempels.

Wie wichtig auch die rheologische Stoffbetrachtung für die Mischzyklusauslegung ist, soll diese Arbeit aufzeigen. Gerade die Sensibilität prozeßrelevanter Mischungseigenschaften bei einer Reduzierung der Mischzykluslänge soll verdeutlicht werden.

Zur Beurteilung der Abhängigkeit des Wärmeübergangszahl von der Mischzykluslänge wird in [1] zwischen der Rußeinarbeitungsphase und der Nachmischphase unterschieden. Demnach ist die Wärmeübertragung während der Rußeinarbeitungsphase sehr niedrig und auch in der Nachmischphase soll noch uneingearbeiteter, loser Ruß, wie eine Isolierschicht zwischen Mischung bzw. Polymer und Kühlfläche wirken.

### **2.1.7 Knetertemperierung**

Einen wichtigen Parameter bei der Optimierung der Füllstoffdispersion und der Entstehung von mikro- und makrodispersiven Verbundstrukturen stellt der Wärmeabtransport während der Einarbeitungsphase der Füllstoffe dar. Hier ist die geregelte Küllwasserzufuhr von wichtiger Bedeutung [1, 29]. Die Knetertemperierung soll eine deutliche Verkürzung der Mischzyklen bewirken, den Energieverbrauch senken, die Lebensdauer und thermische Beanspruchung des Mischaggregates optimieren, den Füllfaktor erhöhen, Anfahrstörungen und Schwankungen reduzieren und somit die Chargengleichmäßigkeit und Füllstoffdispersion verbessern [30]. Knetaggregate können mit bis zu drei separaten Kühlkreisläufen ausgestattet sein.

Eine begrenzte Vortemperierung ist bei hohen Mischungsviskositäten zu empfehlen. Gerade hier zeichnet sich die Vormastikation als wesentlicher Vorteil

der kontinuierlichen Mischweise aus, aufgrund der thermischen Absenkung der Polymerviskosität vor der Füllstoffzugabe (Abb. 2).

Mit zunehmender Rotor- bzw. Kammerwand-Temperierung wird aber ein thermisches Optimum durchlaufen. Einerseits verbessern sich die Hafteigenschaften mit zunehmender Temperatur (23°C bis 60°C), d.h. führen zu einem schnelleren Durchlauf des Haftreibungsminimums nach Füllstoffzugabe und verkürzen so die anfängliche Inkubationsphase. Andererseits wird aber bei zu heißem Rotor > 60°C aufgrund zunehmender Gleiteffekte das Einzugsverhalten bzw. die Mischgutzirkulation verschlechtert [31].

Wie sehr die jeweilige Ausbildung der Verbundstrukturen und das daraus resultierende, rheologische Verarbeitungsverhalten von der Temperaturentwicklung im Mischgut über den Mischzyklus abhängig ist, wird diese Arbeit vermitteln.

### **2.1.8 Upside-Down Technologie**

Der erzielbare Viskositätsabbau durch eine vorgeschaltete Mastikationsstufe im Mischprozeß ist bei der synthetischen Polymerklasse wie den Fluorkautschuken gegenüber Naturkautschuk (NR) sehr begrenzt, weil Abbaumechanismen, wie in [32] für NR beschrieben werden, nicht in dem Maße auftreten können. Die Mastikation muß gerade an unmodifizierten NR-Polymeren aufgrund von lagerungsbedingter Kondensationsreaktionen und Kristallisationseffekte durchgeführt werden, da diese einen deutlichen Viskositätsanstieg des Polymeren bewirken.

Deshalb bietet sich alternativ eine Mischprozessführung an, die auf eine Mastikationsphase verzichtet und von Anbeginn die BIT-Phase einleitet. Eine derartige Mischtechnologie wird als Upside-Down-Verfahren bzw. „umgekehrtes Mischen“ bezeichnet.

Allgemein betrachtet besitzt die Upside-Down-Technologie gegenüber der konventionellen Mischtechnologie einen untergeordneten Stellenwert, wird nur bei speziellen Rezepturaufbauten, wie hohen Füllgraden bzw. niedriger Polymerviskosität, vorgezogen [33].

Studien [34, 35] zur Optimierung der Mischprozessführung bei hochpolaren ACM-Mischungen befürworten ebenso die Upside-Down-Technologie, um so ausreichend Scherkräfte in das Mischgut einzubringen und eine vorzeitige Erwärmung des Mischgutes während der Mastikationsphase auszuschließen. Gleichzeitig werden aufgrund des thermoplastischen Charakters hohe Knetfüllgrade zwischen 75 und 95 Vol.% empfohlen.

### 2.1.9 Vergleich von Rotorgeometrien

Durch die konstruktive Auslegung und Präzision der Rotorgeometrie wird auf die mikro-rheologischen Vorgänge beim Mischprozeß und die resultierende Qualität des Mischgutes ein großer Einfluß ausgeübt. Deshalb erfolgte in den letzten Jahrzehnten bei den ineinandergreifenden und tangentialen Rotorsystemen eine fortlaufende Optimierung, wie in Abb. 3 am Beispiel zweier großer Hersteller für Mischaggregate aufgezeigt wird.

Die Weiterentwicklung von Rotor-Geometrien war immer auf eine Durchsatz-erhöhung bzw. Mischzeitverkürzung, einer Steigerung des Kneterrüllgrades und einer verbesserten Füllstoffdispersion ausgerichtet. Die Scher- und Dehnströmungsanteile im Rotorspalt werden durch die Auslegung der Rotorgeometrie in hohem Maße mitbestimmt. Der Einfluß der Schaufelgeometrie wird bei zunehmender Größe des Kneterrüllgrades immer ausgeprägter.

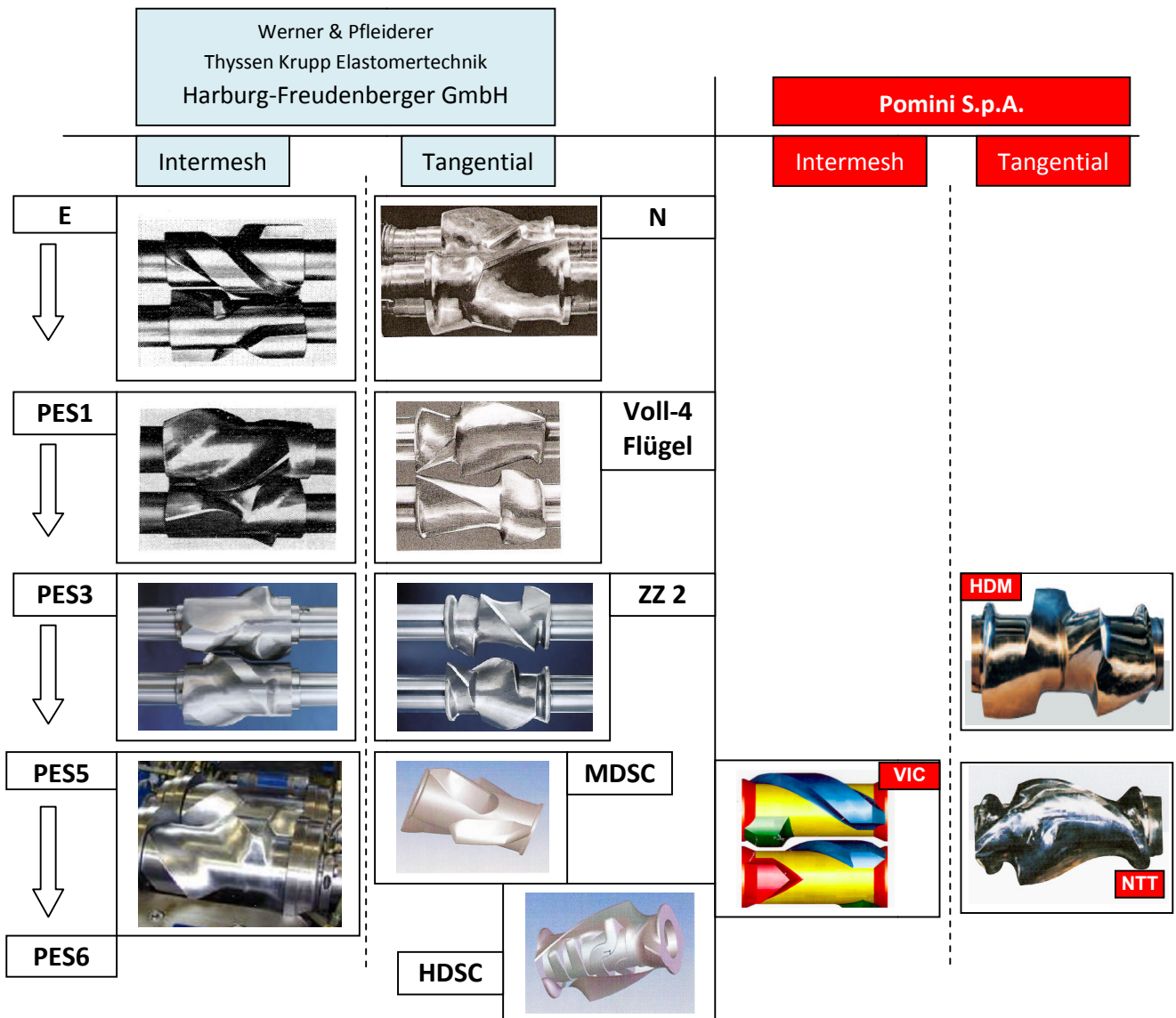


Abb. 3: Zur Historie der Kneterschäufel-Generationen am Beispiel zweier großer europäischer Mischaggregat-Hersteller für die Gummiindustrie

Im Vergleich zur PES3-Geometrie ist der PES5-Grundkörper schlanker ausgelegt und der Übergang vom Grundkörper in die Förderflanke sanfter gestaltet [36]. Durch die verringerte Spalthöhenänderung bei Rotordrehung wird der Einzugsvolumenstrom gefördert, wodurch auch der Füllfaktor gegenüber der PES3-Geometrie um 5 - 10 % gesteigert werden kann. Zudem sinkt die Mischtemperatur und die Füllstoffdispersion wird verbessert [37].

Dem PES3-Rotorkörper wird aufgrund einer ausgeprägteren Einbringung von Dehndeformationen ins Mischgut eine erhöhte Mischaggressivität nachgesagt, weshalb auch eine bessere Eignung für die Kautschukmastikation bestehen soll. Die mit hohen Dehnbeanspruchungen verbundenen Zugspannungen sollen bezüglich der erzielbaren Füllstoffdispersion gegenüber Scherspannungen deutlich effektiver sein [15].

In der geometrischen Auslegung der Grundkörper/Rotorflügel-Spalthöhenänderung sollen sich der VIC- und PES5-Rotor ähneln, wodurch die Dehndeformationen bei identischem Rotorspalt vergleichbar werden (Abb. 3).

Die relativ neue PES6-Geometrie ähnelt noch mehr einer tangentialen Rotorgeometrie, durch stärker überhöhte Rotorflügel bzw. einem noch tieferen Grundkörper, sowie einer weiter entschärften Steigungsflanke des Rotorflügels. Hierdurch wird der Einzugsvolumenstrom weiter verbessert und der Füllfaktor gesteigert (gegenüber PES5 um noch einmal 5 - 10 %). Die PES6-Rotorkonstruktion hat bisher nur bei ganz spezifischen Rezepturaufbauten Vorteile aufgezeigt, da hier das Friktionsverhältnis klassischer Tangentialverfahren fehlt. Bei den Rotorkörpern PES5 und PES6 soll zudem im fortgeschrittenen Mischstadium keine Stempellüftung mehr notwendig sein [36, 37].

Die Gestaltung der Rotorkörper bestimmt die Energieeinleitung, sowie die dispersive und distributive Mischwirkung. Die Höhe der Energieeinbringung in das Mischgut korreliert dabei mit der dispersiven Mischwirkung [38]. Deren Anteile an Scher- und Dehndeformation sind verantwortlich für die Kinetik und die Höhe entstehender Dissipationsenergie im Mischgut.

Für die Rotorkörperauslegung gelten folgende, allgemeine Kriterien, um Einfluß auf die Höhe der Energieeinleitung auszuüben:

- die Gestaltung der Mischflügel-Geometrie
- die Anzahl und Anordnung der Mischflügel auf dem Rotorkörper. Die distributive Mischwirkung wird positiv beeinflusst, wenn hierdurch eine Aufteilung der Kautschukmasse in kleinere Portionen stattfindet und eine bessere axiale Umlenkung erfolgt.
- die Gestaltung von sog. freien Durchlässen, z.B. stirnseitig (Abb. 4A)
- der sog. Helixwinkel (Winkel des Mischflügels zur Achse des Rotorkörpers)



Allgemein gilt, umso steiler der Helixwinkel, desto aggressiver die Mischwirkung. Der Helixwinkel sollte erfahrungsgemäß mindestens  $20^\circ$  betragen, seine optimale Wirkung liegt im Bereich von  $25 - 35^\circ$ . Eine Segmentierung des Helixwinkels in zwei Bereiche hat sich bei tangentialen Rotorsystemen bewährt. Der weitere Bereich liegt dann zwischen  $40$  und  $50^\circ$  [38].

Der in dieser Arbeit untersuchte tangentielle HDM-Rotor weist einen maximalen Helixwinkel von  $37^\circ$  zur Rotorachse auf [39].

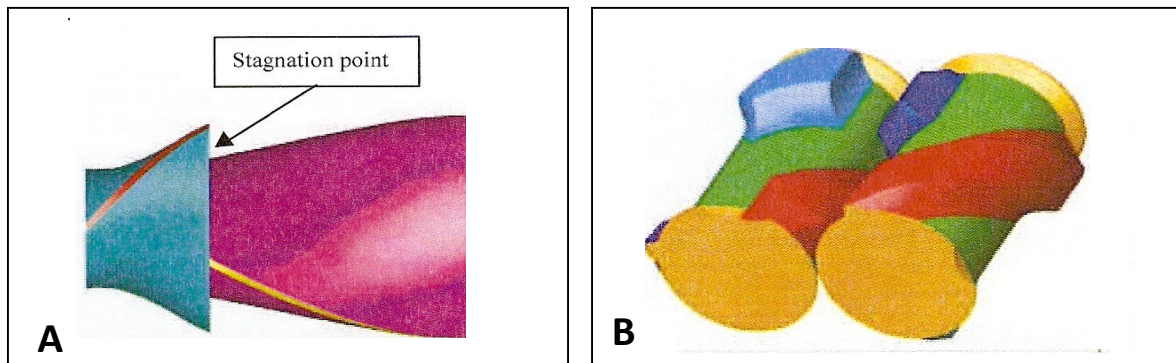


Abb. 4: tangentielle (A) und ineinandergreifende (B) Rotorkonstruktion [40]

An der Intermesh-Rotorgeometrie (Abb. 4B) sollen weitere konstruktive Auslegungskriterien verdeutlicht werden. Der Mischungsstrom teilt sich erfahrungsgemäß an der Rotoroberfläche auf. Der eine Teilstrom fließt an der Längsachse des großen Rotorflügels entlang, die andere Teilmenge nimmt nur unvollständig an der Führung teil. Die Flügelstützen sollen dann diese Teilmenge in die gegenüberliegende Kammerhälfte transportieren [40, 41].

Die Optimierung des Einzugverhaltens, die Möglichkeit des Abschabens von an der Kammerwand anhaftender Mischung sowie die Führung des Mischungsstromes und die Füllstoffverteilung hängen ab von:

- der Höhe der Rotorflügel (15-25 % des Grundkörper-Durchmessers)
- der Lage des langen und kurzen Flügels (sog. „Insel“) bezogen zur Drehrichtung
- den Übergangswinkeln der Flügel / der Förderfläche zur radialen Oberflächen ( $50-80^\circ$ ) bzw. zum Grundkörper ( $0-30^\circ$ )
- einer großen, radial nach außen gerichteten Flügeloberfläche, wodurch zwischen Kammerwand und Flügel die Mischwirkung erhöht wird
- dem Rotorabstand  $R_a$ . Als Richtwert für den Rotorabstand gilt (Gl. 1):

$$R_a = A \times R_\emptyset \times H_f \quad \text{Gl. 1}$$

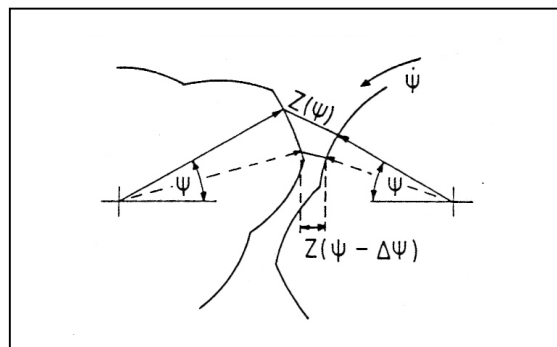
mit Faktor  $A = 1,01 - 1,10$

$H_f$  = höchste Flügelhöhe

$R_\emptyset$  = Rotordurchmesser

Über mehrere Drucksensoren in verschiedensten Bereichen der Mischkammerwand wurde in [42] der Einfluß unterschiedlicher Flügelgeometrien bzw. Übergangswinkel auf den Mischkammerinnendruck an einem tangentialen Rotorsystem untersucht. Neben einem Knetefüllgrad von 70 % wurde eine Rotordrehzahl von 10,6 U/min vorgegeben. Vor dem Rotorflügel wurden maximale Druckspitzen von 50 bar ermittelt, hinter dem Flügel sogar ein Unterdruck von 0,85 bar. Der Unterdruck steht als Folge eines Meßfehlers durch die Schlepplströmung zur Diskussion.

Im Einlaufbereich zwischen Rotorflügel und Kammerwandung treten kaum Dehnströmungen auf, wie über Farbversuche in [43] dargestellt werden konnte. Über den Rotorflügelrücken strömt nur ein kleiner Teil des Mischgutes.



**Abb. 5: Schematische Darstellung zur Spalthöhenveränderung beim ineinandergreifenden Rotorsystem [44], Veränderung einer beliebigen Spalthöhe  $Z(\Psi)$  bei Rotordrehung bis zur reduzierten Spalthöhe  $Z(\Psi - \Delta\Psi)$  bei einem Winkel  $\Psi - \Delta\Psi$**

Bei starrer Rotordistanz hängt die Dehndeformation des Materials nur von der Spalthöhenveränderung bei Drehung ab. Die Rotordrehzahl bestimmt das Zeitintervall, wie schnell die Spalthöhenveränderung durchlaufen wird. Der Quotient aus der Spalthöhenveränderung und diesem Zeitintervall ergibt die mittlere Dehngeschwindigkeit. Da beim tangentialen Rotorsystem die Spalthöhenveränderung (Abb. 5) sehr gering ist, sind Dehndeformationen und -geschwindigkeiten bei diesem Rotorsystem zu vernachlässigen [44].

In Verbindung mit dem Einfluß der Rotorgeometrie auf die Spalthöhenveränderung kann schon jetzt die These eingebracht werden, daß durch geringe Dehndeformationen im Mischgut bei gleichen Mischparametern, wie z.B. Knetefüllgrad und Rotordrehzahl, eine intensivere, mikrodyspersive Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung erzielbar ist (siehe Abschnitt 6).

### **2.1.10 Vergleich der tangentialen und ineinandergreifenden Mischtechnologie**

Beim tangierenden Rotorsystem wird mit einer Friktion, d.h. einer Drehzahldifferenz gearbeitet, die i.d.R. 10 % beträgt.

Eine höhere Scherung im Mischgut erzeugen tangentielle Rotoren nur lokal zwischen den Rotorflügeln und der Kammerwand, was nur wenige Prozent des Kammervolumens ausmacht. Somit wird immer nur eine kleine Menge des Mischgutes einer hohen Scherspannung ausgesetzt, wo ausgeprägte, lokale Temperaturspitzen entstehen, die eine inhomogene Erwärmung des Mischgutes bewirken und somit die Inkorporationsphase verlängern. Desweiteren führen die unterbrochenen Rotorflügel zu Stagnationspunkten des Materials (Abb. 4A), d.h. die Bewegung des Mischgutes in der Mischkammer wird nicht sichergestellt, wodurch Nachteile in der Füllstoffdispersion und -distribution entstehen.

Der Arbeitsbereich der Intermesh-Schaufelgeometrien ist deutlich größer, hier tritt auch zwischen den Rotoren eine intensive Scherzone für das Mischgut auf. Weiterhin ist die Mischgutbewegung in axialer Richtung über durchlaufende Flügel optimiert, die beiden zusätzlichen Flügelstützen unterstützen den sog. „interchamberflow“. Der Wärmeaustausch bei der Intermesh-Technologie soll gegenüber dem Tangential-Verfahren um ca. 70 % höher liegen [40].

Die Energieeinbringung in das Mischgut kann des Weiteren bei ineinandergreifenden Innenmischern gegenüber tangentialen Systemen gleicher Mischaggregatgröße doppelt so hoch ausfallen, wie in [15] beschrieben.

In [43, 44] wird eine weitere grundlegende Differenzierung zwischen dem tangentialen und Intermesh-Verfahren aufgeführt, indem beim ineinandergreifenden Schaufelkonzept zwischen den Rotoren, je nach geometrischer Auslegung, eine mehr oder weniger ausgeprägte Dehndeformation am Material stattfindet, die bei tangierenden Rotoren zu vernachlässigen ist.

Dagegen ist das gute Einzugsverhalten im Zwickelbereich und die daraus resultierenden, kurze Stempelschließzeiten als Vorteil für das tangentielle Rotorsystem zu werten.

### 2.1.11 Rotorspaltverstellung

In einer Vielzahl von Publikationen ist der positive Einfluß der variablen Rotorspalt-Verstellung auf die Mischgüte bekundet worden [45-49]. Auch Vergleichsstudien zwischen starren und variablen Rotorsystemen wurden durchgeführt [50].

Von besonderem Interesse ist die Verstellung der Rotordistanz während des Mischprozesses. Gewählt wird beim Zeitpunkt der Füllstoffzugabe ein großer Rotorspalt, um den Inkorporationsprozeß durch eine verkürzte Retardationsphase zu beschleunigen, sowie den Einzugsvolumenstrom bei hoher Kneterbe-füllung zu verbessern. Wenn mit fortgeschrittener Mischdauer die Dispersionsgeschwindigkeit aufgrund der abgeschlossenen Füllstoffinkorporation niedriger weiterläuft und die hohe Temperatur im Mischgut einer weiteren Scherkrafteinbringung entgegenwirkt, kann eine Reduzierung des Rotorspaltes zur Erhöhung der Scherkrafteinbringung im Spaltbereich beitragen, wodurch die Füllstoffdispersion noch verbessert wird und durch die lokalen Spannungsspitzen zwischen den Rotoren eine verlangsamte Temperaturentwicklung die Folge wäre [51].

Ein geringer Rotorspalt soll weiterhin zur Einbringung großer Dehndeformationen in das Mischgut dienen, was dann aber durch rheologische Messungen in Abhängigkeit der Rotordistanz nachweisbar wäre (siehe Abschnitt 4.10).

Es gibt jedoch auch Untersuchungen [52], die keine Vorteile in der Spaltverstellbarkeit sehen. Eine Reduzierung des Rotorspaltes während des Mischvorganges soll

- sich negativ auf den Einzugsvolumenstrom auswirken
- sich in Form von vermehrtem Material in „Totzonen“ der Mischkammer widerspiegeln
- im Extremfall ein „Aufdrücken“ des Schließstempels bewirken als Folge des Ausweichens des Mischgutes über den Rotoren in den Schachtbereich hinein

Desweiteren soll sich die Rotor-Variabilität auf die Robustheit des Rotorsystems auswirken und maschinenbauliche Risiken hervorrufen. Damit verbunden wären zusätzliche Wartungs- und Instandhaltungskosten. Das Prozeßhandling wird weiterhin erschwert. Bei größeren Mischaggregaten kann eine Spaltverstellung zwischen 20 bis 30 Sekunden dauern, wodurch der Mischzyklus deutlich verlängert wird. Der Zeitraum bis zum Einsetzen der gewünschten Mischeffekte liegt somit deutlich länger, bezogen auf Stellparametern wie die Rotordrehzahl und dem Stempelschließdruck, die zudem einen stärkeren Einfluß ausüben sollen.

## 2.2 Rheologische Kenngrößen zur Beschreibung mikro-rheologischer Mischvorgänge

### 2.2.1 Die 1. Normalspannungsdifferenz

Neben dem laminaren Scherfließen treten bei Strömungsvorgängen, infolge des viskoelastischen Charakters der Kautschukmischung, Normalspannungen auf, die bei höheren Fließgeschwindigkeiten zu elastischen Strömungsinstabilitäten führen. Wenn aus dem viskoelastischen Stoffverhalten heraus die 1. und 2. Spiegelrelation nach Gleißle [53] erfüllt wird, kann aus gemessenen Viskositätskurven auf mathematischem Wege, der 1. Normalspannungskoeffizient berechnet werden (Gl. 2). Aus diesem läßt sich die 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  bestimmen (Gl. 3). Diese rheologischen Größen beschreiben rein-elastische Einflüsse unter stationären Strömungsbedingungen in konstanten Kapillar- bzw. Kanallängen. Die 1. Normalspannungsdifferenz ist als wichtigere Größe einzuordnen, da ihre Auftragung zusammen mit der Scherspannung für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten das Verhältnis von Schub- und Normalspannungen zueinander ersichtlich macht und welche der Größen letztendlich prozeßbestimmend wirkt.

$$\theta(\dot{\gamma}) = 2 \int_{\eta(\dot{\gamma} \rightarrow \infty)}^{\eta(\dot{\gamma}/k)} \frac{d\eta(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} = 2 \sum_i^n (\Delta\eta_i / \bar{\dot{\gamma}}_i) \quad \text{Gl. 2}$$

$$\theta(\dot{\gamma}) = N_1(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}^2 \quad \text{Gl. 3}$$

### 2.2.2 Einlaufdruckverluste

Einlaufdruckverluste, die bei Messungen mit Rundkapillaren am Hochdruckkapillar-Rheometer über die sog. Bagley-Korrektur [54] abgezogen werden müssen, können darüberhinaus zur speziellen Beschreibung rheologischer Vorgänge bei Querschnittsübergängen dienen. In diesem Bereich erfährt die Kautschukflüssigkeit zusätzlich zum Scherfließen eine Beschleunigung und Dehn deformation, die sich vorrangig aus elastischen, aber auch aus viskosen Komponenten zusammensetzt. Verwirbelungen im Einlaufbereich durch Materialumbrüche, auch als Sekundärströmung oder Einlaufwirbel bezeichnet, verursachen zudem hohe Energieverluste und eine deutliche Wärmedissipation. Elastische Strömungsinstabilitäten treten mit steigender Strömungsgeschwindigkeit immer signifikanter auf und stören zunehmend die Ausbildung rein laminarer Schichten in der Randströmung. Elastische Effekte sind besonders frühzeitig bei Querschnittsübergängen durch den Einfluß der Sekundärströmung zu beobachten.

Die Korrelation zwischen dem Bagley-Druckverlust und der 1. Normalspannungsdifferenz wird in [55] für „viskoelastisch-ähnliche“ Flüssigkeiten beschrieben. Es besteht eine direkte Proportionalität zwischen beiden Größen über einen Faktor  $q$ , der von der Art der Flüssigkeit abhängt (Gl. 4). Der Bagley-Druckverlust ist immer grösser als die 1. Normalspannungsdifferenz ( $N_1$ ).

$$\Delta p_E = q N_1 \quad \text{Gl. 4}$$

Aussagen zum elastischen Verhalten bei Strömungsvorgängen lassen sich somit bilateral abbilden bzw. absichern, d.h. durch die direkte Messungen von Bagley-Einlaufdruckverlusten und über die, aus Viskositätsfunktionen rechnerisch abgeleiteten Normalspannungsdifferenzen.

### 2.2.3 Gleiteffekte und Gleitvolumenstromanteil

Bei gefüllten Elastomeren ergibt sich neben dem laminaren Scherfließen mit theoretischer Wandhaftung häufig ein anteiliger Gleitvolumenstrom, der auf Gleiteffekte zurückgeführt werden kann [56], welche über die verschiedensten Mechanismen erzeugt werden.

Wandgleiteffekte, die auf dem reinen Gleitschichtmodell („Navier-Slip“) beruhen, können über das sog. Mooney-Korrektur-Verfahren bestimmt werden [57]. Für weitere Gleitmodelle, die Columbsche Reibung und Navier-Slip miteinander verbinden, gibt es derweilen nur empirische Ansätze [58], die über Koeffizienten neben der Temperatur und Scherrate auch höhere Absolutdrücke in der Kapillare berücksichtigen. Messbar werden höhere Absolutdrücke über eine vorschraubbare Drosselkammer, die eine einstellbare, exakte Drosselung am Kapillarende ermöglicht.

Gleiteffekte bei reinen Polymerschmelzen, die frei von Zusätzen sind, werden nach dem Mechanismus von de Gennes [59, 60] beschrieben. Hierbei führt eine lokale Strukturviskosität innerhalb der wandnahen Schichten zu einem Geschwindigkeitssprung. Die Restschmelze gleitet als Blockströmung ab. Eine hohe Molmasse und eine breite Molmassenverteilung begünstigen den Mechanismus. Dieser Effekt beruht auf einer sinkenden Wechselwirkung zwischen Molekülketten, die an der Kanalwand anhaften, und der vorbeifließenden Schmelze. Bei niedrigen Scherspannungen ragen die noch knäulförmigen Moleküle in die Hauptströmung und bilden temporäre Verschlaufungen, drosseln durch ihren Widerstand die Fließgeschwindigkeit nahe der Wand (noch laminares Scherfließen). Mit steigender Scherspannung kommt es zu einer zunehmenden Orientierung der anhaftenden Moleküle, wodurch die Zahl der Verschlaufungen immer mehr sinkt. Die Folge ist, dass Flüssigkeitsschichten aneinander ab-

gleiten. Die kritische Schubspannung, ab der solche Gleiteffekte einsetzen können, kann nach de Gennes berechnet werden. Auch solche Gleiteffekte sind über das Mooney-Korrekturverfahren erfaßbar.

Das Mooney-Korrektur-Verfahren dient der Zerlegung des Gesamtvolumenstroms in einen Scher- und Gleitvolumenstromanteil, wie in (Gl. 5) dargestellt.

$$\dot{V} = \pi R^2 v_G + \frac{\pi R^3}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \frac{\tau^3}{\eta(\tau)} d\tau \quad \text{Gl. 5}$$

$$\frac{\dot{V}}{\pi R^3} = \frac{v_G}{R} + \frac{1}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \frac{\tau^3}{\eta(\tau)} d\tau \quad \text{Gl. 6}$$

$$\left( \frac{\dot{V}}{\pi R^3} \right)_{\tau_w = \text{konst}} = \frac{v_G}{R} + A(\tau_w) \quad \text{Gl. 7}$$

Über Rundkapillaren mit gleichem L/D-Verhältnis, aber unterschiedlichem Durchmesser, kann die Wandgleitgeschwindigkeit  $v_G$  (Gl. 8) bestimmt werden. Das Verfahren kann nur bei linearen Druckabfällen über die Kapillarlänge angewendet werden, was über Messungen mit mindestens drei Rundkapillaren oder durch die Verwendung einer Schlitzkapillare abzusichern ist.

$$v_G(\tau_w) = \frac{\frac{\dot{V}_2}{\pi R_2^3} - \frac{\dot{V}_1}{\pi R_1^3}}{\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{(\dot{\gamma}_{s,2} - \dot{\gamma}_{s,1}) R \cdot R_2}{R_1 - R_2} \quad \text{Gl. 8}$$

#### 2.2.4 Die Scherviskosität strukturviskoser Stoffe

Über die Rabinowitsch-Korrektur [61] erfolgt die Berücksichtigung der abweichenden, viskoelastischen Strömungsprofilausbildung gegenüber Newtonschen Flüssigkeiten. Aus dem Integral in Gl. 9 für den Schubspannungsverlauf von der Kanalmitte bis zur Wandung resultiert ein entsprechender Schervolumenstrom.

$$\dot{V} = \frac{\pi R^3}{\tau_w^3} \int_0^R \tau^2(r) \times \dot{\gamma}(r) \times dr = \frac{\pi R^3}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \frac{\tau^3}{\eta(\tau)} \times d\tau \quad \text{Gl. 9}$$

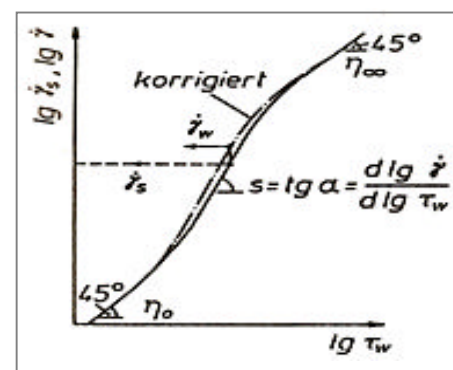
Für eine bestehende Wandschubspannung  $\tau_w$  kann die wahre Schergeschwindigkeit und wahre Scherviskosität über Gl. 10 mit Hilfe des Fließexponenten  $n$  oder  $s$  aus den scheinbaren Werten berechnet werden. Der Differentialquotient  $s$  stellt die Steigung dar, die sich durch punktweises Differenzieren der stationären Kurvenauftragung der scheinbaren Schergeschwindigkeit über die Wandschubspannung ergibt (Abb. 6).

$$\text{Gl. 10} \quad \dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_s}{4} (3 + s) = \frac{\dot{\gamma}_s}{4n} (3n + 1)$$

$$\text{Gl. 11} \quad s = 1/n \quad \text{da } s = \frac{d \lg \dot{\gamma}}{d \lg \tau_w} \quad \text{und } n = \frac{d \lg \tau_w}{d \lg \dot{\gamma}}$$

$$s \geq 1 \quad \text{und} \quad 0 < n \leq 1$$

Abb. 6: Differentialquotient S [85]



## 2.3 Chemischer Strukturaufbau von Fluorelastomeren

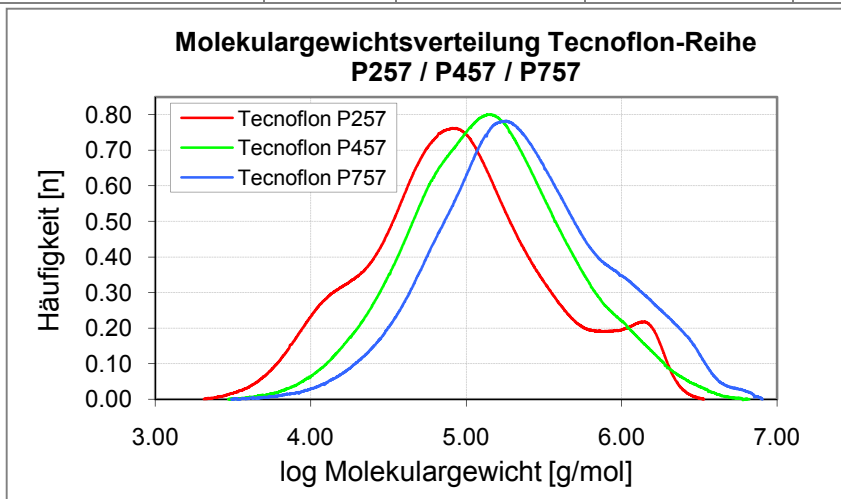
Peroxidisch vernetzbare Standard-Fluorelastomere sind i.d.R. aus drei Monomereinheiten, d.h. Vinylidenfluorid (VDF), Hexafluorpropen (HFP) und Tetrafluorethen (TFE) aufgebaut. Das Verhältnis der Monomereinheiten zueinander wird durch das geforderte, technische Eigenschaftsprofil bestimmt. Durch die zusätzlichen, jodhaltigen Cure-Site-Gruppen, die anteilmäßig < 1,5 Gew.% liegen, werden peroxidisch initiierte, chemische Vernetzungsstrukturen über Co-Netzwerke der Cyanurat-Klasse überhaupt erst möglich. CS-Gruppen werden z.B. bei den Tecnoflon®-Terpolymeren während der Mikroemulsionspolymerisation speziell an den Kettenenden chemisch eingebaut. Deshalb auch die Trivial-Bezeichnung „Tetrapolymer“. Der Fluorgehalt der Polymerwerkstoffe bewegt sich allgemein in einem Bereich zwischen 64 und 70 Gew.%.

Die Polymerreihe Tecnoflon® P757, P457 und P257 stellt in dieser Arbeit die Grundlage aller Untersuchungen dar. In Tab. 2 sind für die Polymerreihe das Gewichts- und Zahlenmittel aus der Molekulargewichtsverteilung (MGV) aufgetragen, in Abb. 7 die GPC-Kurven aufgeführt. Eine Besonderheit stellt die bimodale MGV des P257 dar, wo über weitere, höherviskose Fraktionen gegenüber P457 und P757 die technischen Eigenschaften nahezu erhalten bleiben, durch die Verschiebung des mittleren Molekulargewichtes jedoch eine weitere Verringerung der sog. Polymerviskosität erreicht wird. Über die Größe der Polydispersion, d.h. dem Verhältnis aus Masse- und Zahlenmittel, kann ausgedrückt werden, ob die MGV eine enge oder breite Form aufweist.

Der Fluorgehalt dieser Polymergruppe beträgt 67%. Das Verhältnis der Monomereinheiten liegt beim Tecnoflon® P457 bei  $\approx 64$  VDF/ 16 TFE/ 20 HFP.

	Mn	Mw [g/mol]	Polydispersion	Mooney-Viskosität ML(1+10), 121°C
Tecnoflon® P757	108500	506200	4,70	44
Tecnoflon® P457	72400	294700	4,10	21
Tecnoflon® P257	39246	229001	5,84	9

**Tab. 2: Beschreibung der Polymerstruktur über :**  
Gewichtsmittel Mw  
Zahlenmittel Mn  
Polydispersion  
Mooney-Viskosität



**Abb. 7: Molekulargewichtsverteilungen von FKM-Polymeren, Messungen über die GPC-Methode [62]**



Zu den weiteren Strukturparameter eines Polymerwerkstoffes, die Einfluß auf rheologisches Verhalten ausüben können, zählen:

- die Zahl und das Verhältnis der eingebauten Monomereinheiten
- die Taktizität bzw. Sequenzverteilung entlang der Hauptketten
- der Verzweigungsgrad und die Länge der Seitenketten, herrührend aus der Polymerisationsführung

Zur Synthese und Strukturchemie von Fluorelastomeren sei auf folgende Literaturquellen verwiesen: [63-66].

## **2.4 Rezepturbestandteile in Fluorkautschukmischungen**

### **2.4.1 Zuschlagstoff Ruß**

Der Rußtyp Thermax MT (N990) ist ein Thermalruß mit kugelförmiger Primärteilchenstruktur, der allgemein als inaktiver Rußtyp klassifiziert ist. Die spezifische Oberfläche liegt laut BET-Stickstoffadsorption bei ca. 15 m<sup>2</sup>/g, die Primärteilchengröße bewegt sich zwischen 250 und 500 nm. Dieser, für schwarze FKM-Rezepturaufbauten klassisch eingesetzte Füllstoff bewirkt eine mechanische Verstärkung im Verbund mit dem FKM-Polymer, bei einer gleichzeitig guten Verarbeitbarkeit im speziell ausgelegten, elastomeren Injektion-Molding-Spritzverfahren. Gegenüber dem Russtyp N907 kann die Rußstruktur für die Klasse der Thermalruße als höher eingestuft werden, ist aber gegenüber den aktiveren Rußklassen (z.B. den Furnace- und Channelrußen) wesentlich geringer ausgeprägt. Thermalruße haben von allen Rußtypen die breiteste Verteilung in der Primärteilchengröße. Da bei FKM-Mischungen als Grenze ein maximaler Rußgehalt bis 30 phr für spritzfähige Applikationen empfohlen werden muss, kann davon ausgegangen werden, dass sich hier der Rußgehalt noch unterhalb der Perkolationschwelle für eine Ausbildung eines Füllstoffnetzwerks befindet [12]. Der Härtebereich der FKM-Mischungen bewegt sich entsprechend zwischen 50 und 80 Shore-A.

Zur weiteren Untersuchung des rheologischen Besonderheiten einer höheren Rußstruktur (siehe Abschnitt 5.3) und des Einflusses der Mischprozeßparameter wurde ein FEF-Rußtyp N550 (Fast-Extruding-Furnace) mit einer spez. Oberfläche von 36 bis 52 m<sup>2</sup>/g und einer mittleren Perlhärte eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen rein akademischen Rezepturaufbau.

### **2.4.2 Zuschlagstoff Zinkoxid**

Zinkoxid dient in FKM-Mischungen zur Optimierung technologischer Eigenschaften wie die Wärmebeständigkeit im vernetzten Zustand, beeinflusst die Kinetik und den Umsatz der Vernetzungsreaktion mit Peroxiden positiv. Zudem

wirkt es als Absorber für das Spaltprodukt Flußsäure während Vernetzungsreaktion. ZnO wird als funktioneller Füllstoff eingestuft. Trotzdem ist die Dispergierbarkeit und Distribution in Kautschukmischungen äußerst schwierig. Hauptursache dafür ist die ausgeprägte Hydrophilität und die damit verbundene Anwesenheit von Wassermolekülen an der Oberfläche [67]. Bezüglich der Einstufung in der Hydrophilität der Pigmente und Füllstoffe liegt ZnO mit an der Spitze [68]. Deshalb ist auch die Kondenswasserbildung beim Mischprozess, sowie der versteckte Wassergehalt in der Mischung zu beachten. Die spezifische Oberfläche des jeweiligen Zinkoxids ist ein weiterer wichtiger Einflussfaktor. Eine pseudoamorphe, feinkristalline, „knollige“ Struktur begünstigt die Einmischbarkeit. Speziell das Produkt Silox 2C beschreibt ein inaktives Zinkoxid mit einer spezifischen Oberfläche von 5-8 m<sup>2</sup>/g (BET-Methode). Es ist ein, über chemische Fällung gewonnenes, hochreines Zinkoxid und weist eine „pseudoamorphe“, d.h. eine feinkristalline, kugelförmige Struktur auf, im Unterschied zu vielen Wettbewerbsprodukten [69].

### **2.4.3 Zuschlagstoff Lubricant**

Der Anlagerungsmechanismus von Fließhilfen (Lubricants) kann über eine intermolekulare oder intramolekulare Wechselwirkung erfolgen. Das intermolekulare Modell ist jedoch vorzuziehen, da Fließhilfen zu den Weichmachern 2. Ordnung zählen, die eine reine Scherkraftabsenkung bewirken, wogegen Weichmacher 1. Ordnung über intramolekulare Mechanismen zu einer Volumenschwellung in der Polymermatrix führen.

Aufgrund des polaren und unpolaren Struktursegments sind Fließhilfen in der Lage, lamellare Micellen auszubilden, wobei je nach polarem bzw. unpolarem Charakter der Polymermatrix eine entsprechende Ausrichtung erfolgt [70]. Wie grobdispers die Verteilung beim Mischprozess erfolgt, hängt vom Schmelzpunkt der Fließhilfe, dem Mischtemperaturverlauf und der Scherkrafteinbringung ab, sowie deren Affinität und Löslichkeit in der Polymermatrix.

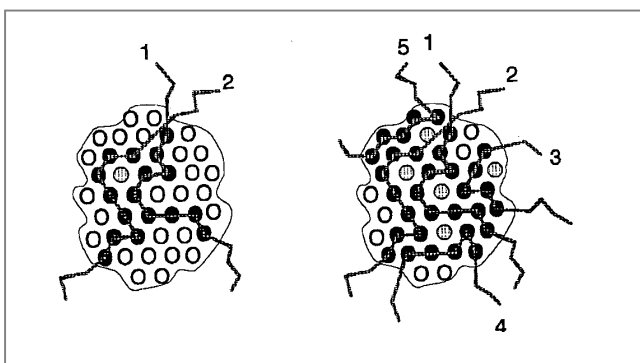
Der Stoff Octadecylamin bzw. Stearylamin (CAS 124-30-1) wird bei Fluorkautschukmischungen häufig als Lubricant eingesetzt und ist am Markt unter den Produktbezeichnungen Armeen 18D® , Aflux 14® oder Ofalub STA® erhältlich. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich 49 bis 56 °C. Die Fließhilfe Stearylamin beeinflusst mit zunehmendem Gehalt die peroxidische Vernetzungsreaktion nachteilig.

Die speziellen Rezepturaufbauten der FKM-Testmischungen, die absichtlich kein Vernetzungssystem enthalten, sind im experimentellen Teil aufgeführt.

## 2.5 Phänomenologischen Modellvorstellungen zur Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung und Füllstoff-Interaktionen

### 2.5.1 Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung / Mikrodispersion

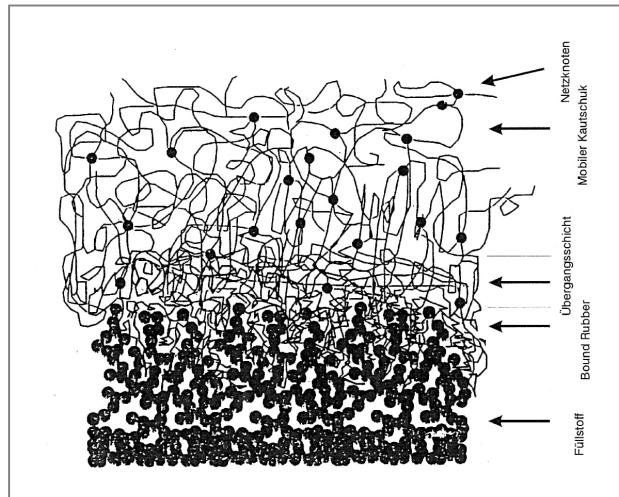
Über phänomenologische Modelle ist dargestellt worden, dass jede Polymerkette verschiedene Füllstoffpartikel-Oberflächen gleichzeitig benetzt, dementsprechend ein Verbundnetzwerk entsteht. Die zunehmende Stabilisierung des Polymer-Füllstoff-Verbundnetzwerkes erfolgt durch eine immer engere Belegung aktiver Zentren der gleichen Partikeloberfläche durch benachbarte Polymerketten. Dabei wird auch der mehrfache Kontakt einer Kette an der gleichen Füllstoffoberfläche nicht ausgeschlossen. Man kann von einer Intensitätsdichte-Verteilung der Wechselwirkungskräfte sprechen. Beim Mischprozeß steht zu Beginn der Inkorporationsphase zunächst eine völlig freie Füllstoffoberfläche zur Verfügung, die für den ersten Kontakt benötigte Energie wird auf 0,08 – 0,12 eV geschätzt [71]. Benachbarte, aktive Zentren werden mehr und mehr belegt. Die restliche Adsorptionszentren, die teilweise isoliert oder schwer zugängliche vorliegen, führen zu abgeschwächten Bindungen. Diese können als Keimstelle für Destabilisierungsvorgänge bei einem fortgeschrittenen Mischvorgang verantwortlich gemacht werden. Erst wenn die Rußoberfläche von Polymerketten völlig belegt ist oder keine freien Kettensegmente mehr für Anlagerungen zur Verfügung stehen, kommt der Inkorporationsprozeß zum Stillstand.



**Abb. 8:** Modell der Rußbelegung für unterschiedliche Inkorporationszustände nach [72]

Ein weitere Ursache für Destabilisierungsvorgänge während der Mischprozessführung kann auf die sterische Behinderung zurückgeführt werden, d.h. eine Restriktion in der Beweglichkeit von Polymerketten, da hierdurch auf der Rußoberfläche benachbarte Anknüpfungspunkte unterschiedlicher Bindungsqualität entstehen.

Die Beweglichkeit der Polymerkettensegmente wird auch durch eine steigende Intensität der Wechselwirkungskräfte mit der Rußoberfläche zunehmend eingeschränkt. Dabei entstehen keine starren Kautschukschalen, sondern sehr dünne Schichten unterschiedlich ausgeprägter Mobilität (Abb. 9), d.h. mit stetigen Schichtübergängen.



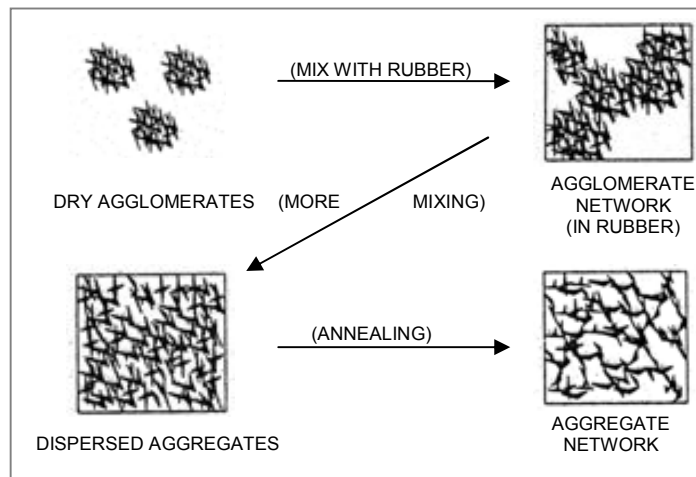
**Abb. 9: Phänomenologisches Modell zur Ausbildung von Schichten unterschiedlicher Mobilität zwischen Füllstoff und Polymermatrix [73]**

Die Stabilität mikrodispersiver Strukturen hängt zudem vom Polymer-Füllstoff-Verhältnis ab. Beispielsweise liegt mit steigendem Rußanteil eine immer größere Rußoberfläche vor, die zwangsläufig mit einer immer geringeren Packungsdichte an Polymersegmenten belegt wird, wodurch die Qualität der Polymer-Füllstoff-Bindungen entsprechend absinkt.

### 2.5.2 Füllstoff-Füllstoff-Interaktionen / Makrodispersion

Füllstoffpartikel neigen beim Mischprozeß in der Polymermatrix mehr oder weniger ausgeprägt zur Reagglomeration, deren Folge interaktive Füllstoffwechselwirkungen sind. Niedrigstrukturierte Ruße neigen hierbei stärker zur Agglomeration als hochstrukturierte [74]. Die Rußbeweglichkeit in der Polymermatrix und die Höhe der Scherkrafteinbringung, welche die Ausbildung von Rußstrukturen bestimmen, sind für Reagglomerationsprozesse verantwortlich. Ein zunehmender Rußgehalt, eine absinkende Polymerviskosität fördern die Flokkulationsneigung und Formierung. Deshalb führen hohe Mischtemperaturen in Verbindung mit langen Mischzeiten zu einer erhöhten Reagglomerationstendenz [75], wie in Abb. 10 beschrieben.

Der Formierungsprozeß zwischen den Füllstoffpartikel kann direkt über aktive Adsorptionszentren bzw. über, an der Oberflächen gebundene, chemische Gruppen erfolgen. Der sog. Joint-Shell-Mechanismus [76, 77] beschreibt die

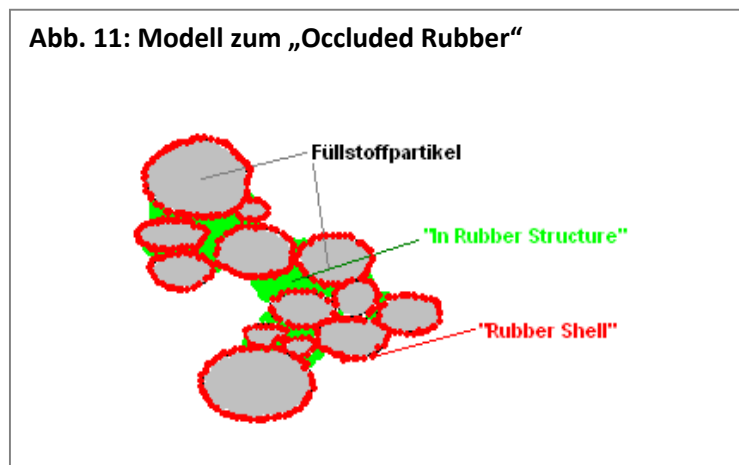


**Abb. 10: Scherinduzierte Aggregatbildung und thermisch induzierte Reagglomeration [75]**

Füllstoffwechselwirkung über die, an der Füllstoffoberflächen gebundenen, immobilisierten Kautschukschichten. Nach [74] sollen Ruße vorrangig nach dem Joint-Shell-Mechanismus Füllstoffnetzwerke aufbauen (Abb. 11).

Bei hellen Füllstoffe, wie z.B. Kieselsäure, wird dagegen eine direkte Wechselwirkungen über deren spezielle Oberflächenchemie, d.h. vorrangig über Wasserstoffbrückenbildung, beschrieben [74].

Umso ausgeprägter die Wechselwirkung zwischen Füllstoffoberfläche und Polymermatrix wird, desto stärker wird die Beweglichkeit der angebundenen Polymersegmente eingeschränkt und umso dicker wird die sog. „Rubber Shell“. Die an der Füllstoffoberfläche gebundenen, vielschichtigen Kautschuklagen verlieren zunehmend Mobilität in Richtung Rußoberfläche. Es wird davon ausgegangen, das sich die innersten Kautschukschichten aufgrund der hohen Immobilität sogar im Glasübergangszustand befinden und dann eine deutlich höhere Steifigkeit besitzen (Abb. 9). Der, bei der Füllstoff-Formierung eingebundene, immobilisierte Kautschukanteil kann beim Scherfließen somit nur unter deutlicher Restriktion an den strukturviskosen Prozessen der mobilen Polymermatrix teilnehmen.



Desweiteren wird davon ausgegangen, dass das Joint-Shell-Verbundnetzwerk durch Kautschukinseln ausgefüllt ist (Abb. 11). Solche immobilisierten Kautschukfragmente werden auch als sog. „Occluded Rubber“, „Trapped Rubber“ oder „In Rubber Structure“ bezeichnet. Immobilisierte Kautschukanteile steigen mit zunehmender Rußstruktur bzw. Leervolumen an.

### **2.5.3 Der Extremzustand „Bound Rubber“**

Der Extremzustand immobilisierter Kettensegmente an der Rußoberfläche wird als „Bound-Rubber“ bezeichnet (Abb. 9).

Eine zunehmende Belegungsdichte der Rußoberfläche durch Polymerkettensegmente, sowie eine steigende Intensität der Wechselwirkungskräfte führt zu einer immer kompakteren, völlig immobilisierten Kautschuk-Schichtdicke. Bei dieser extremen Form der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung werden chemisorptive Bindungen nicht ausgeschlossen, der Großteil beruht jedoch auf physikalische Kräfte. Die Bound Rubber Bildung ist ein allgemeines Phänomen und beschränkt sich nicht auf bestimmte Elastomerklassen. Ihr Anteil wird bestimmt durch den chemischen Strukturaufbau des Kautschuks, seiner Molmasse und MGW, der spezifischen Oberfläche des Rußes und der Mischprozeßführung (sehr hohe Mischtemperaturen, Mischzeit). Folgt der Mischungsherstellung eine längerfristige Lagerung, ist eine weitere Erhöhung des Bound-Rubber-Anteils möglich. Bound Rubber kann die komplette Isolation des Füllstoffes durch elastomere Partikel bedeuten und ist ein irreversibler Prozeß.

Aufgrund des inaktiven Charakters der üblicherweise in FKM-Mischungen eingesetzten Thermalruße ist von diesem Extremzustand jedoch nicht auszugehen. Zudem spielt die Beweglichkeit und gerade die Ungesättigtheit der Polymerketten eine wichtige Rolle bei der Bound-Rubber-Bildung. Bound-Rubber soll das elastische Verhalten bei der Verarbeitung signifikant erhöhen.

## **2.6 Modelle zu Zerstörungsvorgängen beim Mischprozeß**

### **2.6.1 Molekulare Abgleitvorgänge von Polymerkettensegmenten**

Die Zerstörung von mikrodispersiven Verbundstrukturen kann durch ein Ablösen und Abgleiten von Polymerkettensegmenten an der Füllstoffoberfläche erfolgen, welches auch als „molecular slippage“ bezeichnet wird [74]. Das Einwirken von Normalspannungen wird noch kritischer als der Scherspannungseinfluß bewertet [14]. Neben der Höhe des Spannungsniveaus sind das Ausmaß der Dehndeformationen und der Dehnbeschleunigungen weitere Einflußgrößen. Die Intensität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungskräfte und die daraus resultierende Bindungsstabilität bestimmt die thermische und mechanische Belastbarkeit der Verbundstrukturen.

## 2.6.2 Dispersionseffekte an Rußagglomeraten

Die Dispersion von Agglomeraten kann über zwei Mechanismen erklärt werden, die überlagert ablaufen können: Erosion und Agglomeratbruch [78].

### 2.6.2.1 Mechanismus der Erosion

Erosive Effekte werden gegenüber dem Agglomeratbruch schon bei sehr niedrigen hydrodynamischen Kräften beobachtet. Man unterscheidet das sog. „onion peeling (onion skinning)“ und das „ribbon peeling“. Beim „onion peeling“ werden einzelne Aggregate oder kollektive Verbände aus dem Agglomerat abgeschält. Das Modell „ribbon-peeling“ beschreibt die bandförmige Abschälung sog. Carbon-Nanotubes. Kohäsiv verbundene Agglomerate zeigen nur bei der Überschreitung einer kritischen Scherspannung Erosionseffekte. Die Erosionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Scherspannung. Die kritische Scherspannung ist unabhängig von der Ausgangsgröße der Agglomerate, hängt dagegen von der Struktur der Agglomerate ab. Des Weiteren steigt die Erosionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration von Rußagglomeraten in der Kautschukmatrix.

### 2.6.2.2 Mechanismus des Agglomeratbruches

Der Agglomeratbruch („rupture“) setzt ebenfalls ab einer kritischen Spannungsüberschreitung ein und erfolgt in kleinere Fragmente unterschiedlicher Größe. Dabei wurde das Phänomen beobachtet, das jeder Bruch eines Agglomerates drei neue erzeugt, teilweise auch vier kleinere Agglomerate. Aus solche Zerfallserscheinungen kann die Beschleunigung und Höhe der Dispersionsgeschwindigkeit abgeleitet werden [78].

Unterschieden werden Agglomeratstrukturen, die eine verschieden hoch ausgeprägten Kohäsionsfestigkeit aufweisen, die somit das Niveau der kritischen Spannung für erosive und fraktale Effekte vorgeben.

Rupture-Mechanismen laufen im Vergleich zu Erosionsmechanismen mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit ab. Die Polymerviskosität scheint auf die Ausprägung beider Mechanismen einen Einfluß auszuüben, der auch im Zusammenhang mit der Benetzungs- und Infiltrationsfähigkeit steht.

Infiltrationsvorgänge werden bei der Inkorporation hochstrukturierter Ruße beobachtet, wo die Kautschukmatrix die Möglichkeit besitzt, in das Leervolumen des Rußes auf eine bestimmte Infiltrationstiefe einzudringen, wodurch dispersive Vorgänge eingeleitet werden. Die Agglomerate der Ruße hoher Struktur werden entsprechend einfacher abgebaut, im Vergleich zu den niedrigstrukturierten Typen.

## 2.7 Beurteilung der chemischen Affinität von Rezepturbestandteilen über Löslichkeitsparameter

Die Differenz des Löslichkeitsparameters  $\delta$  nach Hildebrand zwischen der Polymermatrix und Rezepturbestandteilen dient zur Beurteilung der chemischen Verträglichkeit und der Löslichkeitsgrenze. Der Löslichkeitsparameter  $\delta$  setzt sich aus der Summe aller Nebervalenzkräften zusammen, die auf Wasserstoffbrücken-, Dispersions- und polare Bindungen fundieren:

$$\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_h^2 \quad \text{Gl. 11}$$

Die Bestimmung des Löslichkeitsparameters kann z.B. über die Messung der Grenzflächenspannung erfolgen. Durch die Auftragung definierter Prüfflüssigkeiten auf die ebene Oberfläche des Elastomerwerkstoffes, kann der jeweilige Randwinkel  $\Theta$  des Tropfens am Kontaktwinkelmeßgerät ausgemessen werden (Abb. 12). Die Prüfmedien müssen sich in ihren drei Komponenten zur Grenzflächenspannung deutlich voneinander unterscheiden. Nach dem Verfahren von Owens/ Wendt besteht dann die Möglichkeit, den polaren und dispersen Anteil der Grenzflächenspannung zu bestimmen.

$$\sigma_L = \sigma_L^d + \sigma_L^p \quad \text{und} \quad \sigma_S = \sigma_S^d + \sigma_S^p \quad [\text{mN/m}] \quad \text{Gl. 12}$$

$$\sigma_{sL} = \sigma_S - \sigma_L \times \cos \Theta \quad (\text{Gleichgewichtsbeziehung}) \quad \text{Gl. 13}$$

$$\sigma_{sL} = \sigma_S - \sigma_L - 2 \left( (\sigma_L^d \times \sigma_S^d)^{0.5} \right) \quad (\text{Owens/Wendt-Beziehung}) \quad \text{Gl. 14}$$

$$\underbrace{\sigma_L (1 + \cos \Theta)}_Y \Big/ \underbrace{\left( (\sigma_L^d)^{0.5} \times 2 \right)}_a = \underbrace{\left( \sigma_S^p \right)^{0.5}}_x \times \underbrace{\left[ \left( \sigma_L^p \right)^{0.5} / \left( \sigma_L^d \right)^{0.5} \right]}_X + \underbrace{\left( \sigma_S^d \right)^{0.5}}_b \quad \text{Gl. 15} \quad (\text{Gleichsetzung von Gl. 13 + 14})$$

$\sigma_L$  = Grenzflächenspannung des Lösemittel 1  
 $\sigma_L^d$  = disperser Anteil des Lösemittel 1  
 $\sigma_L^p$  = polarer Anteil des Lösemittel 1  
 $\sigma_S$  = Grenzflächenspannung Festkörper  
 $\sigma_S^d$  = disperser Anteil des Festkörpers  
 $\sigma_S^p$  = polarer Anteil des Festkörpers  
 $\sigma_{sL}$  = Grenzflächenspannung flüssig/fest

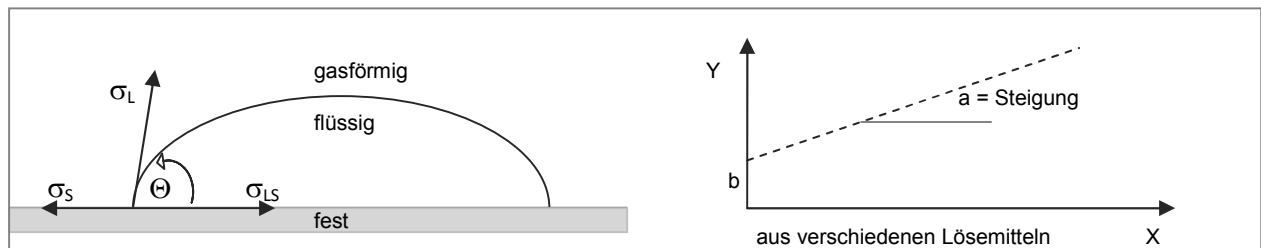


Abb. 12: Kontaktwinkel und Plot nach Owens/Wendt

Die Berechnung von  $\sigma^H$ , d.h. dem weiteren Wasserstoffbrückenanteil, kann über einen erweiteren Ansatz der Fowkes-Gleichung und dem Auftragsverfahren nach Zismann erfolgen [79].

Der Löslichkeitsparameter  $\delta$  und seine Komponenten können aus der Grenzflächenspannung bzw. deren Anteile nach folgender mathematischer Beziehung mit recht befriedigendem Ergebnis bestimmt werden (Gl. 16 + 17):

$$\delta = \left[ \sigma / 0.75 \right]^{3/4} \quad [80] \quad a = \text{stoffabhängige Konstante (a=0,56)} \quad \text{Gl. 16}$$

$$\delta = 2,1 \times K \left[ \sigma / V^{1/3} \right]^a \quad [81] \quad K = \text{stoffabhängige Konstante (K=3,10)} \quad \text{Gl. 17}$$

$V = \text{Molvolumen (334,37 cm}^3/\text{mol für Octadecylamin)}$



Die Anteile der Oberflächenspannung sind in [79] für die Fließhilfe Octadecylamin bei 20°C aufgeführt. Nach den Gleichungen 16 und 17 ergibt sich somit für den Löslichkeitsparameter  $\delta$  und seine Anteile  $\delta_p$ ,  $\delta_d$ ,  $\delta_H$ :

$$\delta = 13,7 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5} \quad \delta_p = 2,2 \quad \delta_d = 12,6 \quad \delta_h = 0,5 \quad \text{Gl. 16}$$

$$\delta = 13,4 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5} \quad \delta_p = 3,4 \quad \delta_d = 12,6 \quad \delta_h = 1,1 \quad \text{Gl. 17}$$

Für das Terpolymer Tecnoflon®P457 kann der Löslichkeitsparameter bzw. seine Anteile in der Form bestimmt werden, indem die Oberflächenspannungen  $\sigma_p$ ,  $\sigma_d$  und  $\sigma_H$  für die Einheiten HFP, PTFE und PVDF [79] im Verhältnis der Polymerzusammensetzung (siehe Abschnitt 2.3) mit [Gl. 16] berechnet werden:

$$\begin{array}{lllll} \delta = 16,8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5} & \delta_p = 4,9 & \delta_d = 13,3 & \delta_h = 2,3 & \text{über Literaturwerte zur Oberflächenspannung [79]} \\ \delta = 20,1 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5} & \delta_p = 11,3 & \delta_d = 16,5 & \delta_h = - & \text{eigene Kontaktwinkelmessungen/P457-Platte vernetzt} \\ \delta = 19,7 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5} & \delta_p = 11,1 & \delta_d = 15,7 & \delta_h = 4,5 & \text{Referenzdaten von Solvay Solexis [82]} \end{array}$$

Die Unterschiede sind bestimmend dafür, inwieweit Koaleszenzprozesse und Phasentrennung gefördert werden, so das sich Gleitschichten bei Scherströmprozessen ausbilden können. Die Übereinstimmung der polaren Komponenten  $\delta_p$  muß nach [80] vorrangig betrachtet werden, da die einzelnen Nebervalenzkräfte verschiedene Wirkung ausüben.

Über den Löslichkeitsparameter  $\delta$  können auch Aussagen über die Qualität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung getroffen werden, sowie zur Ausbildung von Füllstoff-Füllstoff-Überstrukturen bis hin zu Füllstoffnetzwerken.

In [83] konnte aufgezeigt werden, das die Perkolationsschwelle bei umso niedrigeren Rußkonzentrationen in der Polymermatrix auftritt, je höher der Löslichkeitsparameter der Polymerklasse liegt, d.h. umso größer die Grenzflächenspannung zur Rußoberfläche ausfällt. Bei geringer Differenz entsteht eine gute Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, der Gelpunkt zur Ausbildung von Aggregatnetzwerken wird erst bei einem hohen Rußvolumenbruch erreicht. Ein zunehmender Löslichkeitsparameter ergibt sich nach [83-84] in der Reihung:

Butyl<EPDM<NR<1,2BR<cis-BR<SBR<NBR18<CR<ECO<FKM<NBR28<EACM(G)<ACM<NBR40

Das sich die Perkolationsschwelle mit zunehmender Molmasse des Polymerwerkstoffes zu höheren Rußkonzentrationen verschiebt, wie in [11] über Leitfähigkeitsmessungen dargestellt, muß einer sinkenden Rußbeweglichkeit zugesprochen werden. Zudem steigt das Spannungsfeld im Mischprozeß an, wodurch Flokkulationsprozesse unterdrückt werden.

Nach [80] sinkt die Löslichkeit niederviskoser Stoffe mit zunehmenden Molekulargewicht des Polymerwerkstoffes. Demnach sollten Wandgleiteffekte in den folgenden Mischversuchen bei einer Testrezeptur mit höherer Polymerviskosität ausgeprägter auftreten (siehe Abschnitt 4.2).

### 3. Aufgabenstellung und Konzept der Arbeit

Diese Arbeit soll aufzeigen, wie sehr die einzelnen Parameter bei der Mischprozeßführung Einfluß auf das rheologische Materialverhalten von gefüllten Elastomermischungen ausüben. Das spätere Verarbeitungsverhalten, z.B. im elastomeren Injektion-Molding-Verfahren unter Verwendung der Kaltkanaltechnologie, wird durch die Ausbildungstendenz mikro- und makrodispersiver Verbundstrukturen beim Mischprozeß entscheidend geprägt.

Nur aus materialeitiger Sicht lassen sich die mischtechnischen Auswirkungen auf das weitere rheologische Verarbeitungsverhalten eindeutig bewerten. Hierzu ist die Einbeziehung aller wesentlichen Mischparameter von Bedeutung.

Durch die systematische Variation verschiedener Mischparameter bei der Herstellung einfach aufgebauter FKM-Testrezepturen werden über rheologische Zielgrößen Trends aufgezeigt (Abb. 13). Durch den Einsatz verschiedener Testmischungen mit unterschiedlicher Polymerviskosität und Rußaktivität wird der Blickwinkel bezüglich der Mischparametereinflüsse deutlich erweitert. Diese Fluorkautschukmischungen enthalten bewußt kein Vernetzungssystem, um dessen Einflüsse auf das Verarbeitungsverhalten auszuklammern. Die rheologischen Zielgrößen beschreiben das laminare Scherfließen, elastische Störkomponenten und Gleitvolumenstromanteile in Abhängigkeit der Strömungsbedingungen.

Die Einbeziehung der Messungen von Leistungskurven, zur Energieeinbringung und Temperaturentwicklung im Mischgut, sowie von sog. RAM-Funktionen, d.h. der Schließstempelbewegung über den Mischzyklus, sollen über eine multilaterale Betrachtung Zusammenhänge erkennen lassen. Deshalb werden in Abhängigkeit der Mischparameter auch Trends in Richtung Füllstoffdispersion untersucht. Die Trendanalyse zur Dispersionsqualität erfolgt über den Rezepturbestandteil Zinkoxid und der energiedispersiven Elementarteilchen-Bildanalyse am Rasterelektronenmikroskop.

Die aus den Gesamtergebnissen erwartete, höhere Transparenz in der Mischprozeßführung läßt über phänomenologische Modelle Interpretationen zu den mikro-rheologischen Vorgängen und den daraus resultierenden Verbundstrukturen zu.

Die Schaffung von chemisch-verfahrenstechnischen Lösungsansätzen bei Verarbeitungsproblemen in der elastomeren Spritzproduktion setzt das Wissen über materialeitige Ursachen voraus. Es besteht dann die Möglichkeit, auch über eine gezielte mischprozeßtechnische Optimierung des rheologischen Verhaltens, werkstoffbezogene Probleme im Verarbeitungsprozeß zu beheben.

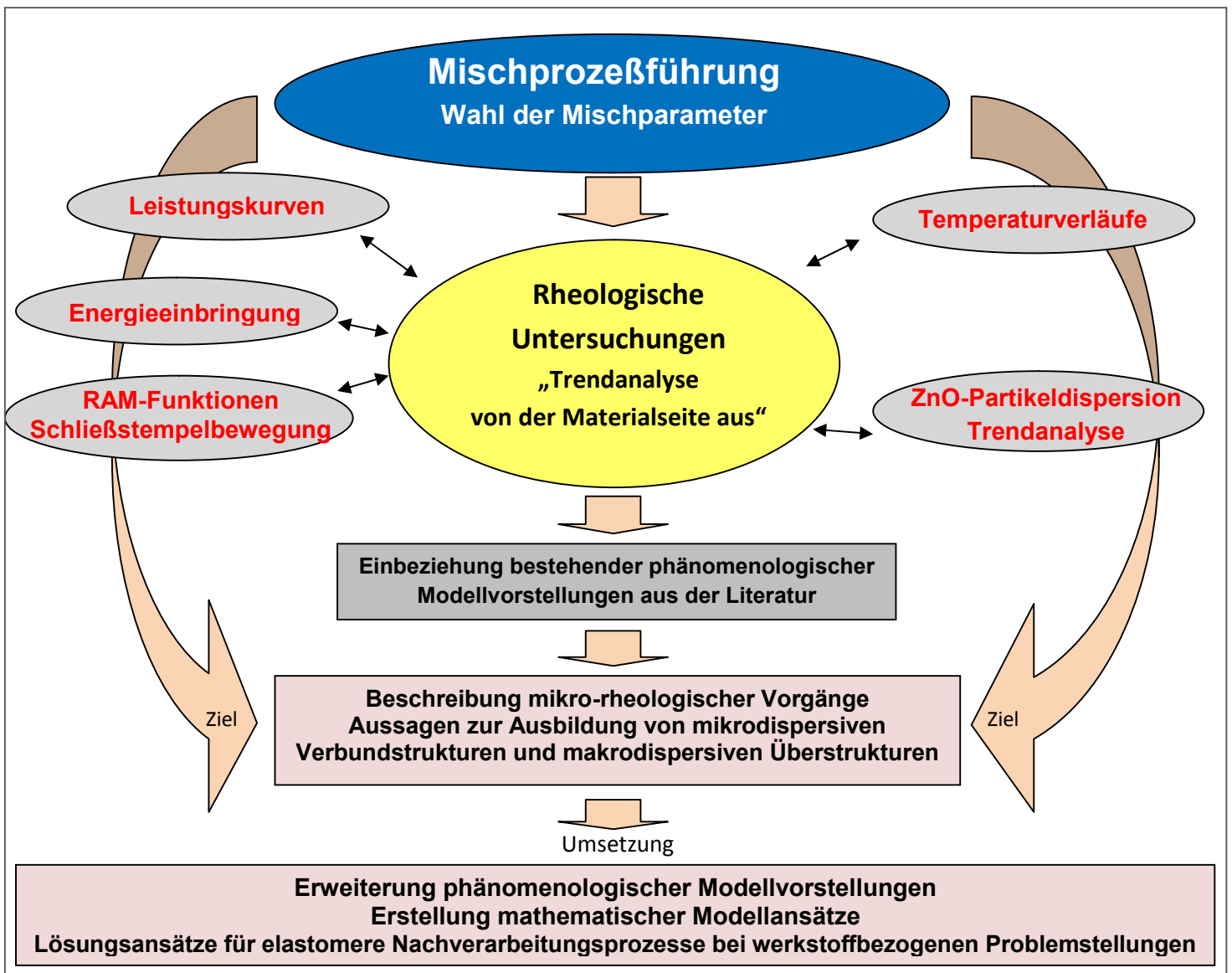


Abb. 13: Aufgabenstellung und Konzept der Arbeit

Über weitere, mittels konstanter Mischprozeßführung hergestellter Rezepturmodifikationen sollen thermische und rezepturbedingte Abhängigkeiten der rheologischen Zielgrößen aufgezeigt werden. Hierzu wird insbesondere der Einfluß des Rußgehaltes, der Rußaktivität, der Polymerviskosität und der Konzentration der Fließhilfe näher betrachtet.

Die Erstellung mathematischer Ansätze aus der Systematik der Ergebnisse und den phänomenologischen Modellvorstellungen ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen sollen letztendlich den Mischbetrieben und Verarbeitern in der Gummiindustrie die Wichtigkeit rheologischer Materialbetrachtungen zur Mischprozeßtechnologie und für nachfolgende Verarbeitungsprozesse vermitteln und damit ein mögliches Verbesserungspotential aufzeigen.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Meßmethoden

#### 4.1.1 Messungen am Hochdruckkapillarrheometer (HKR)



**Abb. 14: Göttfert Rheotester 2000**

Rundkapillaren Set

L/D = 10/1; 20/2; 40/2; 40/4

Nulldüsen Set

L/D = 0,2/1; 0,2/2; 0,2/4

Über einen Meßzeitraum wird der Volumenstrom stufenförmig und unter definierter Vorgabe erhöht. Mittels Drucksensoren werden bei konstanter Scher rate über die Scherzeit transiente Druckverläufe gemessen, bis sich ein stationäres Niveau bei der jeweiligen Scherstufe einstellt. Die Drucksensoren arbeiten in einem Bereich von 0 bis 2000 bar und mit einer Meßgenauigkeit, die bei  $\pm 0,1$  bar liegt.

Mit den verschiedenen Rundkapillaren und Nulldüsen werden bei den vorge wählten Temperatureinstellungen sehr unterschiedliche Druckverläufe gemessen.

Abb. 15 zeigt Druckverläufe über die Meßzeit auf, die bei 60°C in Abhängigkeit des Knetfüllgrades für die FKM-Testmischung 1 mit dem Polymer Tecnoflon® P457 erfasst worden sind. Unregelmäßigkeiten im Druckverlauf bei höheren Volumenströmen deuten auf elastische Strömungsinstabilitäten hin (siehe Abschnitt 4.1.1.3).

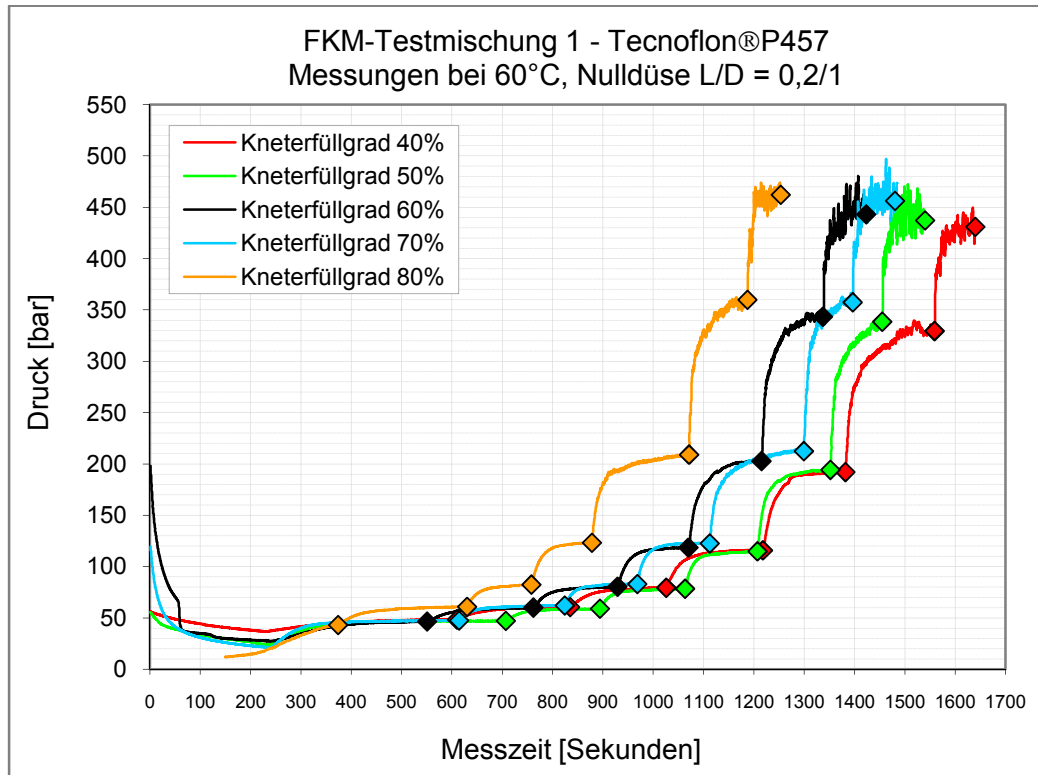


Abb. 15: Druckstufen über die Messzeit für eine Nulldüse L/D = 0,2/1 bei 60°C

#### 4.1.1.1 Rheologischer Korrekturplan am HKR

Abb. 16 beschreibt die Vorgehensweise bei rheologischen Untersuchungen mittels Hochdruck-Kapillarrheometer und dem Einsatz von Rundkapillaren. Eine sinnvoll aneinandergereihte Korrekturfolge ist die Grundvoraussetzung, um aus den gemessenen Rohdaten plausible Endergebnisse zu erhalten.

Werden beispielsweise Wandgleiteinflüsse erwartet, so müssen diese isoliert werden, indem der Gesamtvolumenstrom in den anteiligen Scher- und Gleitvolumenstrom zerlegt wird und sich die weiteren Schritte dann nur auf den reinen Schervolumenstrom beziehen.

Sind jedoch Messergebnisse zu den Versuchsreihen, die sich auf den Gesamtvolumenstrom beziehen, im Vergleich zueinander ausreichend aussagekräftig bzw. eindeutig zu interpretieren, so kann mitunter auf eine weitere, aufwendige Separierung durch das Mooney-Korrektur-Verfahren verzichtet werden.

Der Einsatz von Nulldüsen hat gegenüber der klassischen Vorgehensweise den Vorteil einer schnelleren, weniger aufwendigen Korrektur der BAGLEY-Einlaufdruckverluste [54].

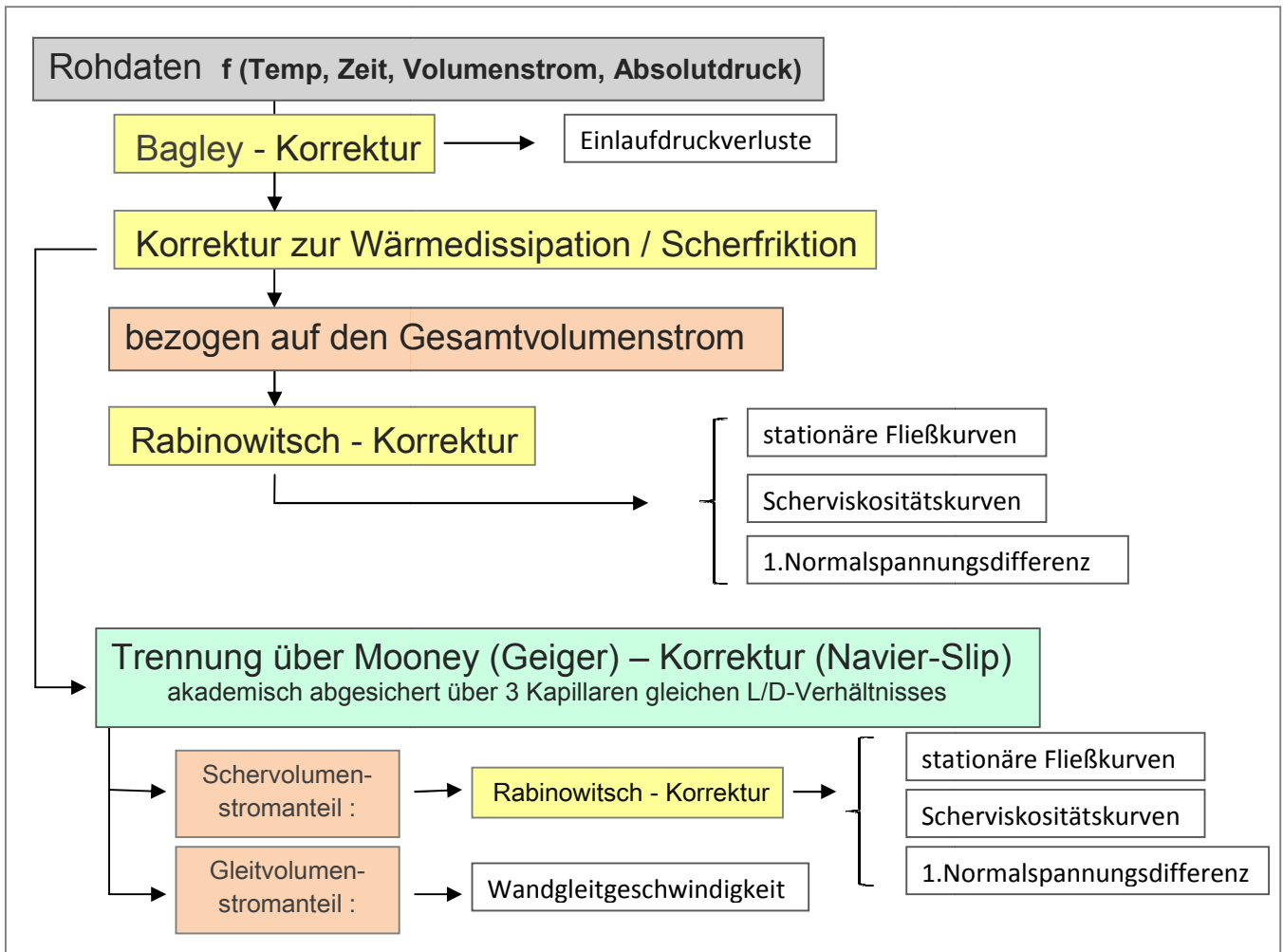


Abb. 16: Korrekturplan zu rheologischen Messungen am Hochdruck-Kapillarrheometer mit Rundkapillaren

Weitere Korrekturen, die sich durch die Umwandlung des Strömungsprofils im Eingangsbereich einer Kapillare nach einer Querschnittsänderung ergeben, beschäftigen sich mit den Begleiterscheinungen und sind nach COUETTE bzw. HAGENBACH benannt. COUETTE befasste sich mit dem Auftreten einer erhöhten Reibung an der Kapillarwandung, mit deren Überwindung ein Druckabfall verbunden ist. HAGENBACH hingegen mit einem sich verändernden, zunächst instationären Strömungsprofil im Eingangsbereich der Kapillare, wobei der statische Absolutdruck teilweise in den dynamischen Fließprozeß abgeführt wird. Letztere Korrekturen müssen nur bei niederviskosen Flüssigkeiten beachtet werden, mit einer Reynoldsen Zahl  $>10$  [85].

Druckverluste im Bereich der Querschnittsänderung zur Messkapillare treten umso ausgeprägter auf, je größer die Querschnittsdifferenz zwischen Dosierkanal und Kapillare wird. Bezogen auf die Messauflösung ist es sinnvoll, einen möglichst kleinen Durchmesser der Kapillare zu wählen und bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten. Gegenüber dem vorgegebenen Durchmesser von 12 mm des Materialspeicherkanals wird eine Nulldüse mit  $\varnothing 1$  mm für die Messungen eingesetzt.

#### 4.1.1.2 Methode zur Absicherung stationärer, laminarer Strömungszustände

Die Deborah Zahl [86] dient zur Absicherung stationärer Strömungszustände. Die Zahl  $De$  ist dimensionslos und beschreibt das Verhältnis der Relaxationszeit  $\lambda_{rel}$  zur Versuchsdauer  $t$ , (Gl. 18). Transiente Vorgänge sind vernachlässigbar, umso kleiner die Zahl ausfällt.

$$De = \lambda_{(rel)} / t_{exp} \quad \text{Gl. 18}$$

Die mittlere Relaxationszeit  $\lambda_{(rel)}$  viskoelastischer Stoffe wird mit zunehmender Schergeschwindigkeit immer kleiner, wodurch sich stationäre Strömungszustände zeitlich immer schneller einstellen können. In Abb.17 sind für die Temperaturen 60 und 100°C beispielhaft mittlere Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit aufgetragen. Bestimmt wurden die Relaxationszeiten aus Druck-Zeit-Kurven (Abb. 15). Die mittlere Relaxationszeit nimmt mit steigender Polymerviskosität und Rußaktivität zu, höhere Temperaturen wirken verkürzend.

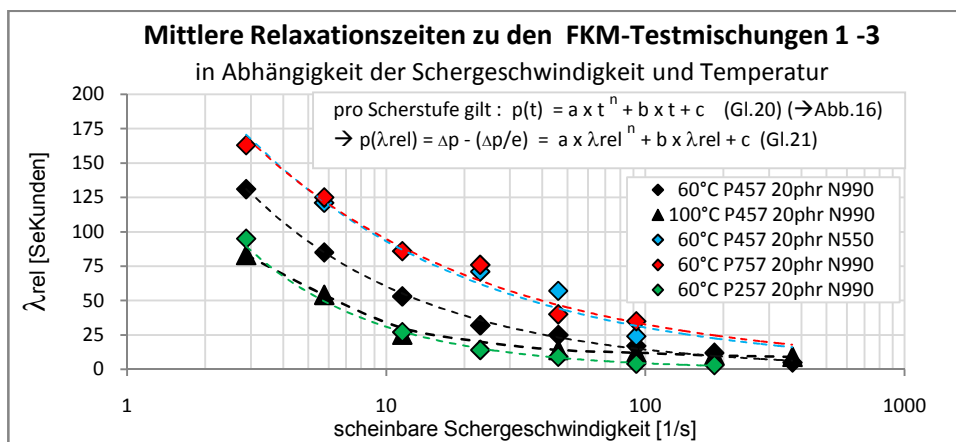


Abb. 17: Relaxationszeiten zu den unvernetzten FKM-Testmischungen

#### 4.1.1.3 Elastische Strömungsinstabilitäten

Sinkende Relaxationszeiten mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ermöglichen immer ausgeprägtere Molekülschwingungen. Es entstehen somit beim laminaren Scherfließen immer ausgeprägtere elastische Strömungsinstabilitäten, die schon bei sehr kleinen Reynoldsen-Zahlen weit unterhalb  $Re_{krit}$  auftreten [87] und nicht mit der klassischen Turbulenz verwechselt werden dürfen (siehe Abschnitt 4.1.1.4).

Als allgemeines Kriterium für das Auftreten von elastischen Strömungsinstabilitäten beim laminaren Scherfließen kann das Verhältnis zwischen der Schubspannung und der 1.Normalspannungsdifferenz herangezogen werden (Gl. 19).

$$\text{Verhältnis } R = N_1 / \tau \quad \text{Gl. 19}$$

Das Verhältnis darf den Wert 4,5 nicht überschreiten, um helicoidale Defekte bzw. Schmelzebruch auszuschließen [88, 89]. Des Weiteren wurde dargestellt,



das es für viskoelastischen Flüssigkeiten eine spezifische, kritische Schub- und Normalspannung gibt, ab der Schmelzebruch zu erwarten ist. Diese kritischen Spannungen verschieben sich mit zunehmender Temperatur zu immer höheren Schergeschwindigkeiten.

Elastische Effekte werden somit umso deutlicher beobachtet, je niedriger die Temperatur bei den rheologischen Messungen gewählt wird. Hier treten dann sehr hohe Normalspannungskräfte durch die intensive Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung auf. Ursache ist die sinkende thermische Stabilität physikalischer Bindungen mit zunehmender Temperatur.

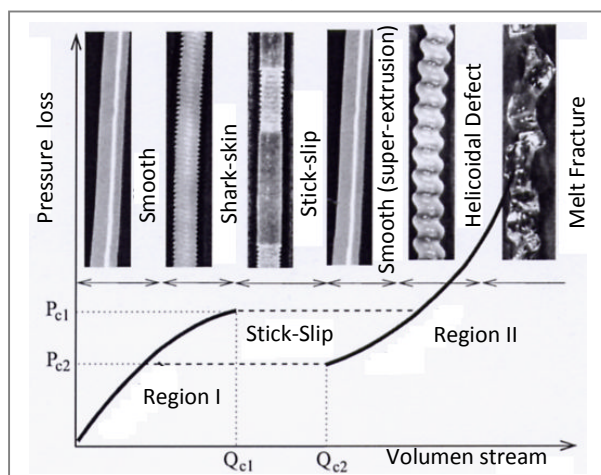
Elastische Strömungsinstabilitäten treten bei der Kanalströmung randschichtig, d.h. im Bereich hoher Scherraten, auf. Diese beruhen auf immer ausgeprägtere, elastische Oszillationen. Nach Gleißle [88] verschieben sich mit zunehmender Schergeschwindigkeit die Scherebenen von der Strömungsrichtung in die Richtung der 1. Normalspannungsdifferenz, werden somit aufgestellt.

Mit zunehmenden Volumenstrom können verschiedene Phasen von Strömungsinstabilitäten durchlaufen werden (Abb. 18), die jedoch nicht nur auf elastische Effekte beruhen (z.B. viskoses Schwellen). Einzelne Phasen treten deshalb, abhängig vom speziellen Stoffverhalten und den Fließwegbedingungen, wohlmöglich sehr ausgeprägt oder überhaupt nicht in Erscheinung.

Durch eine relativ neuartige Messmethode mittels ultraschneller Piezo-Drucksensoren sind zeitlich geringste Druckoszillationen messbar. Über die Anwendung der statistischen Fourier-Transformation lassen sich schon kleinste Instabilitäten über frequenzabhängige Charakteristika nachweisen [90], welche mit bloßem Auge an der Extrudatoberfläche noch nicht sichtbar wären.

Diese relativ neue Methode bestätigt die Existenz ausgeprägter, elastischer Anteile im Einlaufbereich der Rundkapillare. Rheologische Druckverlust-Messungen im ausgeprägten Bereich elastischer Strömungsinstabilitäten bei hohen Volumenströmen reagieren sensibel auf Parameteränderungen in der Mischprozeßführung, was bei den Untersuchungen zu dieser Arbeit genutzt wird.

**Abb. 18:**  
Typische Schmelzinstabilitäten mit steigenden Gesamtvolumenstrom [91]





zunehmende Strangaufweitung

Stempel vorschub [mm/s]	Scherrate [1/s]	FKM-Testmischung 1	FKM-Testmischung 2	FKM-Testmischung 3	FKM-Testmischung 1
		60°C	60°C	60°C	100°C
0,005	5,8		helicoïdal defect hochfrequent	smooth	
0,010	11,5	helicoïdal defect hochfrequent			
0,020	23,0		helicoïdal defect niedrigfrequent		
0,040	46,1	helicoïdal defect niedrigfrequent	Stick Slip		smooth
0,080	92,2	Stick Slip		smooth	helicoïdal defect hochfrequent
0,160	184,3			Stick Slip	
0,320	368,6			Melt fracture	
0,640	737,2	Melt fracture	Melt fracture		helicoïdal defect niedrigfrequent
2,000	2303,8				

Abb. 19: Elastische Strömungsinstabilitäten zu den FKM-Testmischungen mit zunehmender Stempelvorschub- bzw. scheinbarer Schergeschwindigkeit; Messungen 60°C + 100°C; Nulldüse L/D = 0,2/1

Shark-Skin-Effekte beruhen nicht auf elastische Strömungsinstabilitäten viskoelastischer Stoffe [92]. Als Ursache dafür werden eher die Oberflächenrauigkeit der Düse und die Verträglichkeit zum Düsenmaterials zur Polymerschmelze herangezogen. Shark-Skin-Effekte treten bevorzugt bei solchen Polymerschmelzen auf, die eine geringe Kohäsionsfestigkeit besitzen bzw. nicht zu einer Dehnverfestigung in Dehnströmungen neigen. Deshalb werden an den gefüllten FKM-Testmischungen keine derartigen Effekte gefunden (Abb. 19).

Stick-Slip-Effekte können die Folge eines speziellen Materialverhaltens bei elastischen Strömungsinstabilitäten sein, das bei Strömungsvorgängen zu einer zyklischen Reduzierung der Wandhaftung führt (Haft-Gleit-Wechselmechanismus). Möglicherweise besteht hierbei ein Zusammenhang zwischen den Oszillationen und der Überschreitung einer kritischen Wandschubspannung.

Der helicoidale Defekt beruht auf rein elastische Effekte und wird aufgrund der rotationssymmetrischen Gestalt nur bei Runddüsen in eindeutiger Form beobachtet. Bei Nulldüsen ist der Defekt aufgrund der fehlenden Relaxationsvorgänge einer nachfolgenden Kapillare sehr früh zu beobachten. Der Effekt setzt im Bereich des Querschnittsüberganges zum Düseneinlauf ab einer kritischen Schergeschwindigkeit durch beginnende Oszillation des Spannungsfeldes der Hauptströmung ein. Der helicodale Defekt setzt permanente Wandhaftung voraus. Eine Öffnung des Düsendurchmessers bzw. die Verkleinerung des Einlaufwinkels verschiebt die kritische Schergeschwindigkeit zu höheren Werten. Das gilt auch für eine steigende Messtemperatur. Eine wachsende Oszillationsamplitude der Hauptströmung mit weiter zunehmenden Volumenstrom steigert die Instabilität der Sekundärströmungen (Wirbel). Die Folge ist die vermehrte Einbringung von Schmelzeteilchen aus der Wirbelströmung in die Hauptströmung: daraus resultiert dann letztendlich der Schmelzebruch.

In Abb. 19 sind für die FKM-Testmischungen 1 bis 3 elastische Strömungsinstabilitäten in Abhängigkeit der Scherrate und für eine Nulldüse  $L/D = 0,2/1$  optisch am Extrusionsstrang dargestellt.

Die inaktiv gefüllten FKM-Testmischungen 2 und 3 zeigen mit steigendem Volumenstrom zunächst helicoidale Defekte auf, die dann in Stick-Slip übergehen, da die Wandhaftung absinkt. Der Stick-Slip-Effekt geht dann in den komplett ausgebildeten Schmelzebruch über.

Die Mischung 2 mit dem höherviskosen Polymer Tecnoflon®P757 zeigt bei gleicher Scherrate aufgrund der längerer Relaxationszeiten (Abb. 17) deutlich geringer ausgeprägte, helicoidale Defekte als die FKM-Mischung 1.

Bei der hochaktiven Testmischung 3 mit dem Rußtyp N550 sind keine helicoidalen Defekte mehr zu beobachten. Hier werden direkt Stick-Slip-Effekte durchlaufen, die schon bei geringeren Scherraten in Schmelzebruch enden. Ursache dafür können die höheren makrodispersen Strukturanteile sein, wodurch Wandgleiteneffekte und viskose Prozesse gefördert werden. Die intensivere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung erhöht zudem die Relaxationszeiten (Abb. 17).

Die durch elastische Strömungsinstabilitäten hervorgerufenen Wandgleiteneffekte wirken sich in Richtung hoher Volumenströme auf Scher- und Normalspannungsverläufe aus und verfälschen die Viskositätskurven.

#### 4.1.1.4 Die Reynoldssche Zahl / Klassische Turbulenz-Betrachtung

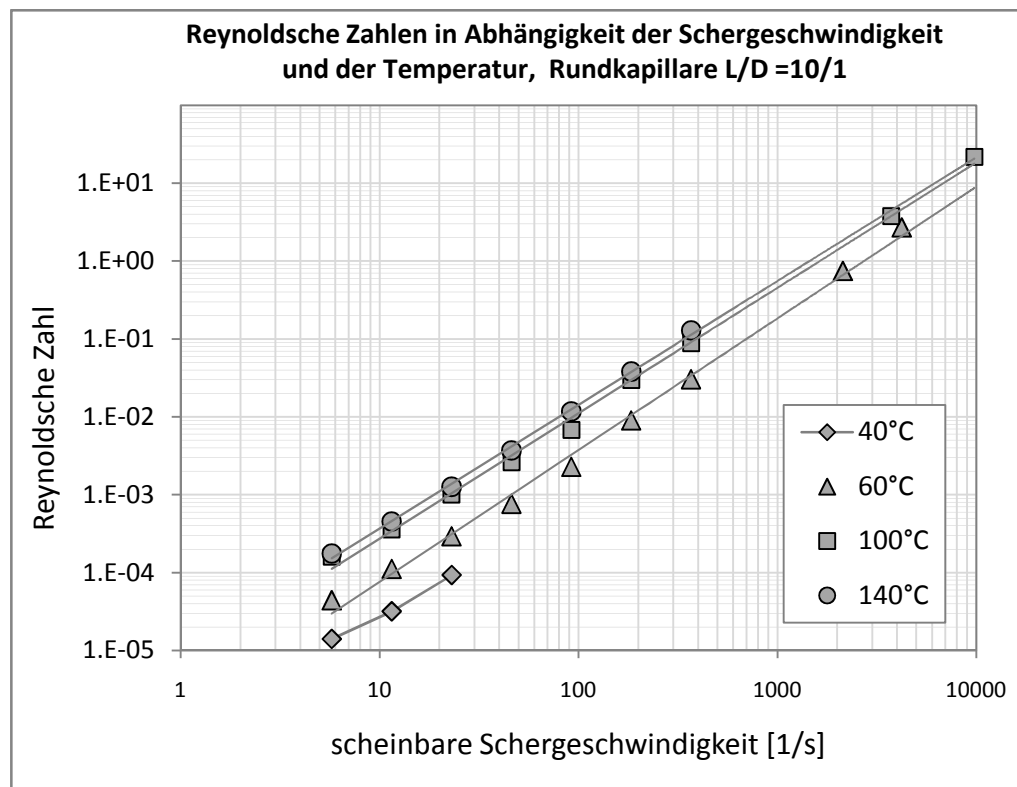
Die Reynoldssche-Zahl  $Re$  stellt das Verhältnis der Trägheitskräfte zu den Viskositätskräften eines fluiden Stoffes dar (Gl. 22) und ist eine dimensionslose Zahl. Sie kann aus den Regeln der Dimensionsanalyse (Ähnlichkeitstheorie) oder aus den Navier-Stokes-Gleichungen hergeleitet werden und wird ursprünglich nur für newtonsche Fluide eingesetzt.

$$Re = v_m L_x / \nu = v_m L_x \rho / \eta \quad \text{mit } L_x = D \quad \text{Gl. 22}$$

$v_m$  = mittl. Geschwindigkeit  
 $D$  = Rohrdurchmesser  
 $\rho$  = Dichte  
 $\nu$  = kinematische Viskosität (Zähigkeit)  
 $\eta$  = dynamische Scherviskosität

Ein zunehmender Kanaldurchmesser, eine steigende Fließgeschwindigkeit, sowie eine Temperaturerhöhung führen zu einer wachsenden Reynoldsschen Zahl. Zudem beeinflusst die Rauigkeit der Kanalwandung  $Re_{krit}$  [93].

Die sog. kritische Reynoldssche Zahl  $Re_{krit}$ , die den Umschlag der laminaren in die turbulente Strömung beschreibt, findet bei niederviskosen, reibungsarmen (newtonschen) Flüssigkeiten ihre Anwendung, kann für strukturviskose Stoffe nur als Anhalts- bzw. Richtwert dienen. Laut [93, 94] werden in Rohrströmungen turbulente Effekte in Form von Verwirbelungen erwartet, wenn  $Re > 2300$  überschritten wird. Weitere Literaturangaben zur kritischen Reynoldsschen-Zahl umspannen einen fragwürdigen, wesentlich breiteren Erfahrungsbereich für die verschiedensten Fluidklassen.



**Abb. 20: Reynoldssche Zahlen für FKM-Testmischung 1**

Abb. 20 zeigt für die FKM-Testmischung 1 unter Berücksichtigung der Strukturviskosität und in Abhängigkeit der Temperatur Reynoldsche Zahlen auf, die nach Gl. 22 berechnet worden sind.

Gefüllte FKM-Mischungen weisen demnach als sog. „schleichende Strömungen“ für den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich Reynoldsche-Zahlen auf, die maximal einen Wert von 10 erreichen, somit weit entfernt sind von der klassischen Turbulenzeinschätzung über  $Re_{krit}$ .

Klassisches Turbulenzverhalten wird bei Kautschukmischungen in Spezialfällen beobachtet, wie der Verarbeitung von in Lösemitteln aufgelösten Systemen.

#### **4.1.1.5 Berücksichtigung der Wärmedissipation am HKR**

Nach [96] muß das Polymer-Füllstoff-Netzwerk als sog. Elastizitäts-Dissipations-Struktur verstanden werden. Das Polymer-Füllstoff-Netzwerk organisiert sich selber unter Spannungseinwirkung, d.h. ein Teil der Energie wird unter Wärmefreisetzung verbraucht, ein weiterer Teil elastisch gespeichert. Das geschieht beim Strömungsvorgang durch Entschlaufungen und Orientierung der Polymerketten in frei beweglichen Kautschuk-Regionen, durch Platzwechsel komplexer, teilmobiler Polymer-Füllstoff-Filamente über Schleppestromungs-Mechanismen in der Polymematrix, durch Dehn- und Relaxationsvorgänge innerhalb dieser Filamente.

Hinzu kommen Ablöse- und Abgleitprozesse von Kettensegmenten an der Füllstoffoberfläche, erosive Effekte und auch Füllstoff-Frakturen ab kritische Spannungsüberschreitungen.

In vielen Literaturstellen [97-100] wird bei Fließwegsimulationen zum elastomeren Spritzgießvorgang mit adiabaten Bedingungen bezüglich der Wärmeabführung im Strömungsprozess gerechnet. Dieser Abschnitt soll speziell am Hochdruckkapillar-Rheometer aufzeigen, ab welcher Spritzdruckhöhe bzw. Strömungsgeschwindigkeit bei Viskositätskurven die Wärmedissipation über eine Korrektur berücksichtigt werden muß.

Bei Kautschukmischungen kann mit steigender Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der schlechten Wärmeabführbarkeit davon ausgegangen werden, daß die Wärmeübertragung über die Kapillarwandung zunehmend erschwert wird, bis schließlich adiabate Zustände herrschen.

Die hohen Schergeschwindigkeiten an der Kanalwandung, bedingt durch das strukturviskose Profil der Scherrate, führen zu einer lokal ausgeprägten Temperaturerhöhung. Ein zunehmender Durchmesser des Fließkanals fördert adiabate Bedingungen bei gleichem Scherspannungsniveau.

Mit Hilfe eines Miniatur-Pyrometers CT84 mit Vorsatzlinse CZ01-05 [101] und einem Meßfleckdurchmesser von 0,6 mm kann während der HKR-Meßstufen die Temperatur des Extrudatstranges direkt beim Austritt aus der Nulldüse bzw. Rundkapillaren gemessen werden (Abb. 21), was zumindest einen Vergleich mit der mittleren Temperaturerhöhung nach Gl.23 für adiabate Zustände erlaubt. Die rheologischen Messungen zur Temperaturerhöhung durch Wärmedissipation wurden mit der Rundkapillare  $L/D = 10/1$  und der Nulldüse  $L/D = 0,2/1$  und der FKM-Testmischung 1 durchgeführt.

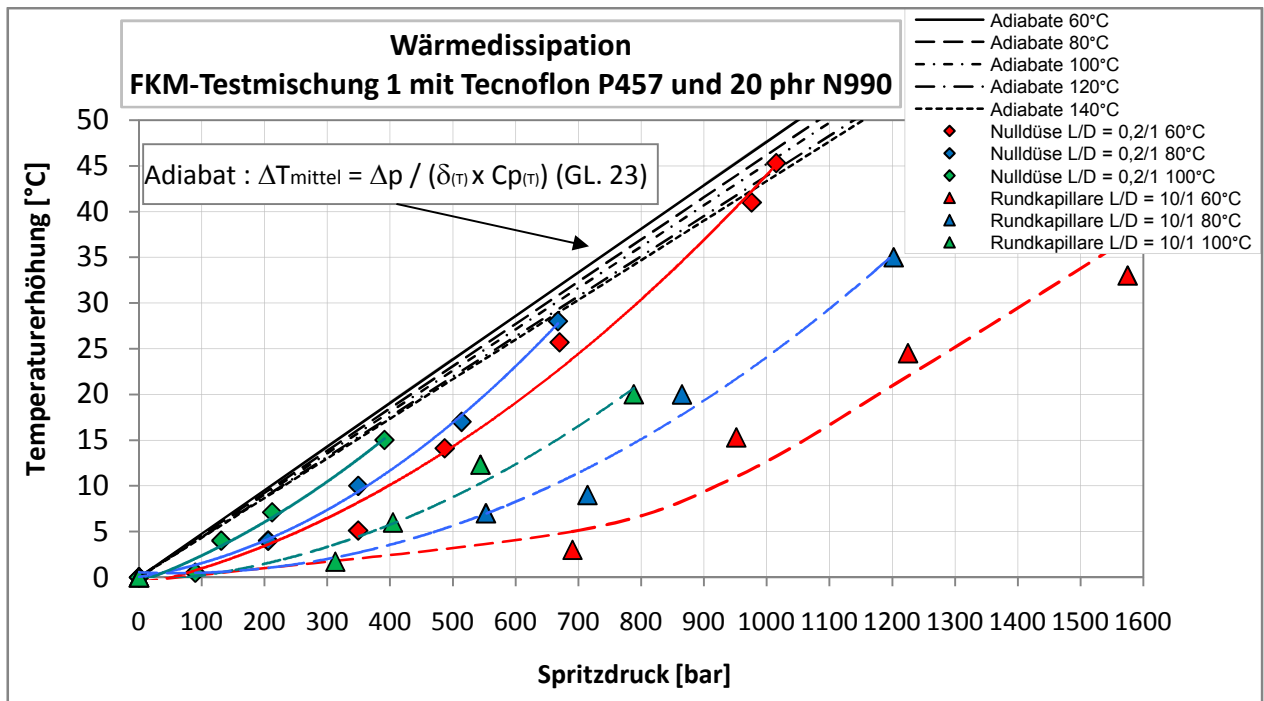
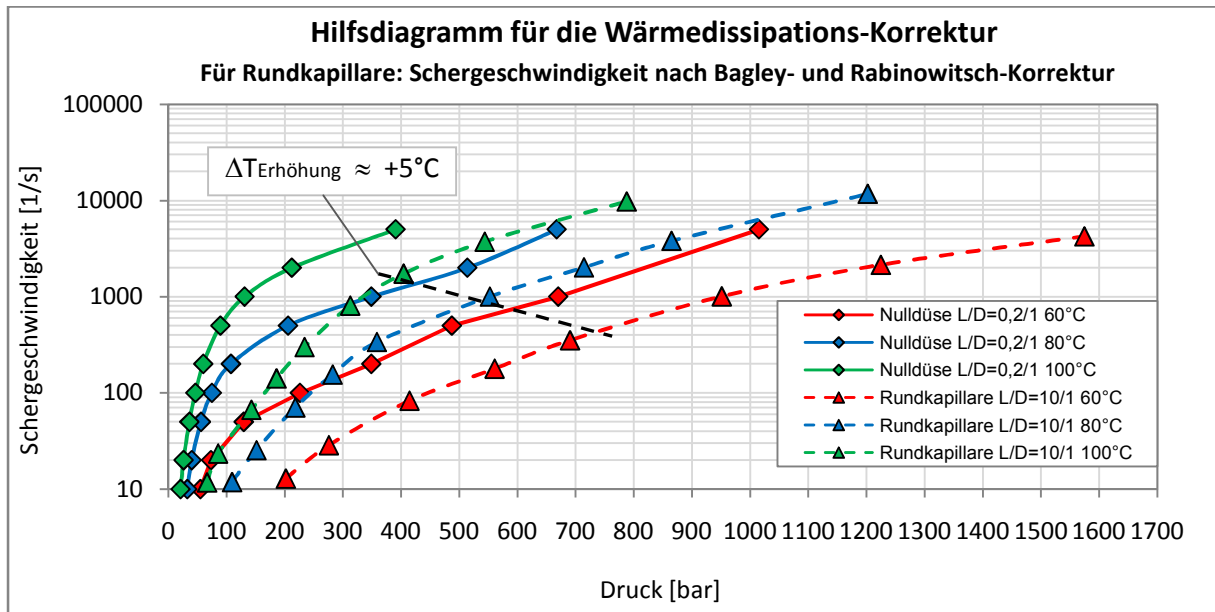


Abb. 21: Messungen zur Wärmedissipation

Bei der Betrachtung eines konstanten Spritzdruckes ist zu erkennen, dass die konvektiv-mitgeführte Wärmemenge aus der Schererwärmung mit steigender Temperatur der Kanalwandung zunimmt. Mit zunehmender Wandtemperatur sinkt zudem das Druckniveau, ab dem adiabate Bedingungen herrschen.

Anfänglich kann die Rundkapillare die Wärmedissipation im Einlaufbereich kompensieren, sie bewirkt sogar eine Abkühlung der Schmelze. Bei einem höheren Spritzdruckniveau kann auch die Friktionswärme in der Rundkapillare nicht mehr abgeführt werden, muß zur Wärmedissipation im Einlauf hinzuaddiert werden.

Abb. 22 zeigt in Abhängigkeit der Meßtemperaturen und Strömungsgeometrien die Beziehungen zwischen Druck und Schergeschwindigkeit auf und dient zusammen mit Abb. 21 für eine Bewertung, ab wann die Wärmedissipation kritisch wird und über eine Korrektur berücksichtigt werden muß.



**Abb. 22: Druck/Scherrate-Beziehung zur Einschätzung der Wärmedissipation (FKM1-Testmischung)**

Erst wenn die Schergeschwindigkeiten, je nach Temperaturniveau, eine Höhe von ca. 500 - 1100 1/s überschreiten, darf der Einfluß der Wärmedissipation auf den Strömungsvorgang aufgrund der immer schlechteren Wärmeabführung nicht mehr vernachlässigt werden. Die Schub-, Normalspannungs- und Scher-viskositätskurven erreichen aber in den nachfolgenden Untersuchungen selten höhere Scherraten.

Die Literaturstelle [102] zeigt weiterhin über die sog. Griffith-Zahl  $G$  auf, ab wann bei Polymerschmelzen die Wärmedissipation zu berücksichtigen ist. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen der Wärmedissipation, der Wärmeleitung und der Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Erst ab  $G > 1$  wird das Geschwindigkeitsprofil deutlich von der Dissipationswärme beeinflusst. Unterhalb dieses Grenzwertes kann die Viskosität isotherm betrachtet werden.  $G > 1$  tritt erst bei größeren Scherraten auf, kann dann über eine lineare Viskositäts-Temperatur-Beziehung korrigiert werden. Strukturviskose Stoffe sind in der isothermen Betrachtung oberhalb  $G = 1$  unkritischer als newtonsche zu bewerten.

Die sog. Prandl-Zahl  $Pr$  beschreibt das Verhältnis der durch innere Reibung erzeugten Wärme zur abgeführten Wärme einer Strömung (Gl. 24).

$$Pr(\dot{\gamma}, T) = \eta(\dot{\gamma}, T) \times C_p(T) / \varpi_{\text{spez}}(T) \quad \text{mit } \varpi = \text{spezifische Wärmeleitfähigkeit} \quad \text{Gl. 24}$$

Die Péclet-Zahl [103]  $Pe = Pr \times Re$  spiegelt die Abhängigkeit der Temperaturerhöhung von der Scherrate bzw. vom Spritzdruck (Abb. 21) wieder.

### 4.1.2 Trendanalysen zur Zinkoxid-Dispersion

Im Gegensatz zu anderen Veröffentlichungen wird die Füllstoffdispersion in dieser Arbeit nur als untergeordnete Zielgröße betrachtet, sie soll in erster Linie dazu dienen, die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen zu stützen und somit Interpretationen zur Ausbildung von mikro- und makrodispersiven Verbundstrukturen in Abhängigkeit der Mischprozeßführung zu vereinfachen.

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Analyse der Rußdispersion und -verteilung aufgeführt. Dazu zählen die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Untersuchungen, die Pyrolyse-Gaschromatographie, thermogravimetrische Analysen und die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Alle diese Methoden sind vorrangig für die qualitative Beschreibung der Rußdispersion und -distribution am Endprodukt nach Abschluß des Mischprozesses geeignet [104].

Aufgrund des fehlenden Vernetzungssystems (siehe Abschnitt 4.2) müssen die Dispersionsmessungen an den Mischungsfellen im unvernetzten Zustand durchgeführt werden. Das führt bei Auflicht-mikroskopischen Methoden aufgrund oft extremer Blaseneinschlüsse zu Fehlinterpretationen, da diese als Krater an der Schnittfläche vorliegen und Rußüberstrukturen vortäuschen können. Eingesetzt wurde eine reproduzierbare und statistisch abgesicherte Methode, die sich vorrangig mit der Messung von Metalloxid-Dispersionen beschäftigt und sich für Bestimmungen an unvernetzten Kautschukmischungen eignet. Über Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingeleitet, wird eine energiedispersive Elementarteilchen-Bildanalyse (EDS) durchlaufen. Tab. 3 beschreibt die exakte Vorgehensweise.

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Präparation der Kautschukoberfläche durch Goldbedampfung</li> <li>2. Rasterelektronenmikroskopie mit definiertem Aufnahmewinkel (Vergrößerung)</li> <li>3. Energiedispersive Elementarteilchen-Bildanalyse (mit konstanten Parametern / Filterfunktionen) für farbige Mapping-Aufnahmen</li> <li>4. Bildauswertung über Software Image Tool® : Erstellung von Trendanalysen</li> <li>5. Auftragung der Trendanalyse im Graphen in Abhängigkeit der Mischparameterführung</li> </ol> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**Tab. 3: Vorgehensweise bei der Bestimmung von Trendanalysen zur Metalloxid-Dispersion an unvernetzten Gummimischungen**

Vor der rasterelektronenmikroskopischen Analyse wird die Felloberfläche zur Absenkung statischer Aufladung mit Gold bedampft. Über die EDS-Bildanalyse können ein- bzw. mehrfarbige Mapping-Aufnahmen erstellt werden, wodurch entsprechende Elementarteilchen hervorgehoben werden. Aufgrund seiner Sensibilität bezüglich der Mischprozeßführung und Dispergierbarkeit bietet sich das Zinkoxid an.

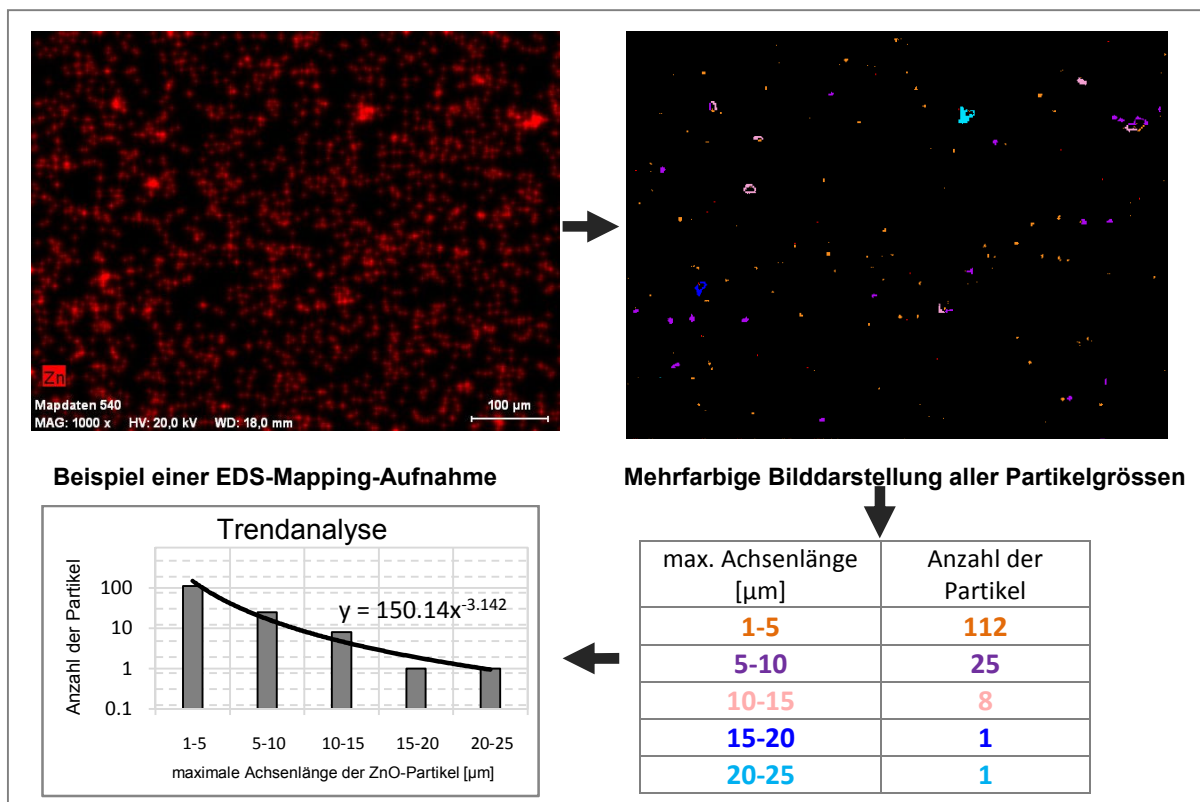
Kohlenstoff und Fluor sind mit der verwendeten Gerätegeneration nicht bzw. nur fehlerhaft detektierbar.

Mit Hilfe der Bildbearbeitungs-Software Image Tool® und seinen Filterfunktionen werden die Partikel zunächst erkannt, automatisch eingehüllt und nach einer vorwählbaren Zielgrösse, z.B. die größte Achsenlänge der Partikel, ausgezählt. Zuvor muss das Bild über den Längenmaßstab kalibriert werden, um eine Übertragung/Umrechnung der Pixel auf  $\mu\text{m}$  zu ermöglichen.

Die tabellarische Klassifizierung der Partikelgrößen kann über maximal 15 Zeilen/Gruppen in beliebiger Feldbreite erfolgen. Die Partikeleinfärbung in der Bildauswertung erscheint identisch zu der tabellarischen Klassenausählung (Abb. 23).

Von entscheidender Bedeutung ist die absolut identische Vorgehensweise bei allen Bildauswertungen, um Trends zu erkennen und mögliche Fehlereinflüsse als konstanten Term zu isolieren.

Die Trendbestimmung über die Partikelklassen kann mit der potentiellen Regressionsanalyse durchgeführt werden.



**Abb. 23:** Schematische Darstellung zur Trendanalyse mittels Software Image Tool®

Tab. 4 gibt die Parameter wieder, die bei den Trendanalysen über REM und EDS konsequent eingehalten worden sind:



<b>1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)</b>		
1.1	Unterdruck	< 9,5 x 10 <sup>-5</sup> Torr
1.2	Arbeitsabstand [WD] je nach Probendicke	10 - 18 mm
1.3	Vergrößerung (Fokussierung) [MAG]	1000x
1.4	Hochspannung [HV]	20 KV
<b>2. Energiedispersive Elementarteilchen-Bildanalyse (EDS)</b>		
2.1	Count rate / Sondenstrom	4-5 kcps
2.2	Totzeit	20%
2.3	Messzeit	100 sec
2.4	Kippwinkel	0°
2.5	Filterfunktionen: Map Grösse „Standard“	600 x 450
	Map Filter „Glätten“	Stufe 5
	SE-Filter	aus

**Tab. 4: Übersicht der Parameter für REM und EDS-Analyse**

## 4.2 Aufbau der FKM - Testrezepturen

FKM-Mischungen sind gegenüber anderer Elastomerklassen einfach aufgebaute Rezepturen, wodurch der rheologische Einfluss der Mischungsbestandteile relativ überschaubar bleibt.

Zudem handelt es sich um Weichmacheröl-freie Rezepturen, technisch begründet durch die gewünschte Hochtemperaturbeständigkeit. Deshalb ist in diesem Fall eher die Verwendung niederviskoser Blendpartnern bzw. spezieller Polymerweichmacher auf FKM-Basis sinnvoll. Der Einsatz von Weichmacherölen würde die mikro-rheologischen Vorgänge beim Mischprozess weiter komplexieren. Für die grundlegenden Betrachtungen in dieser Arbeit sind somit weichmacherfreie Rezepturen von Vorteil.

Der hohe FKM-Mischungspreis begründet den Einsatz der Kaltkanaltechnologie im Injektion-Molding-Spritzverfahren. Gerade diese komplexe Spritztechnologie reagiert in Verbindung mit filigranen Fließwegen sehr sensibel auf kleinste Unterschiede im rheologischen Verhalten des elastomeren Werkstoffes.

Um vernetzungsreaktionsbedingte Scorcheffekte beim Mischprozess auszuklammern, die das rheologische Verhalten mitbeeinflussen, wird bei den Untersuchungen ohne die Zugabe eines Vernetzungssystems gearbeitet. Die FKM-Testrezepturen sind in Tab. 5 aufgeführt.

		Testmischung 1	Testmischung 2	Testmischung 3
1.	Tecnoflon® P457	100 phr	--	100 phr
2.	Tecnoflon® P757	--	100 phr	--
3.	Ruß Thermax® N990	20 phr	20 phr	--
4.	Ruß Statex® N550	--	--	20 phr
5.	ZnO Silox® 2C	5 phr	5 phr	5 phr
6.	Octadecylamin	0,3 phr	0,3 phr	0,3 phr

**Tab. 5: FKM-Rezepturaufbauten zu den Mischversuchen**

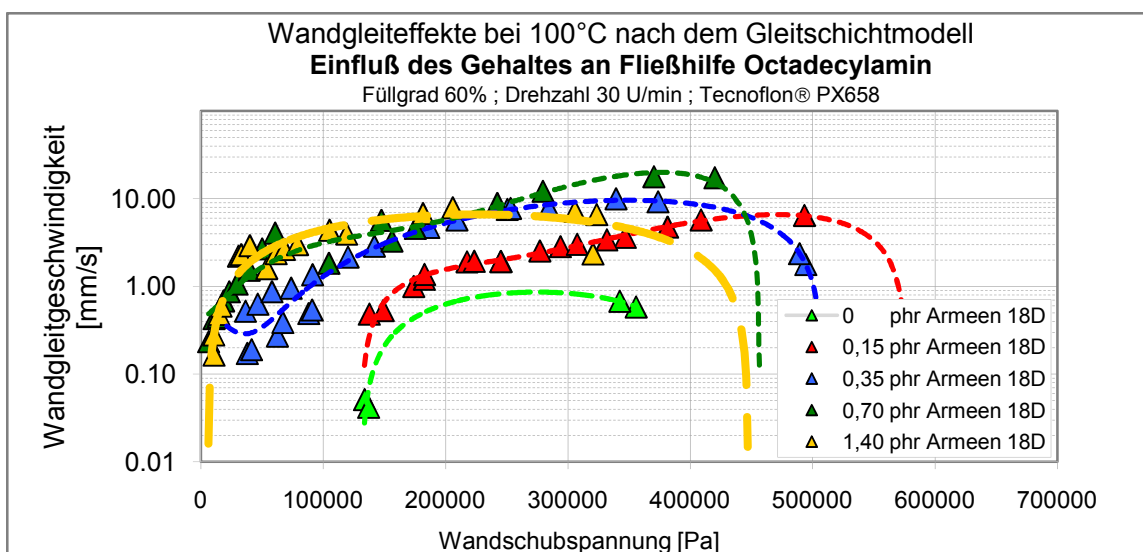
In dieser Arbeit wurde die FKM-Testmischung 1 vorrangig untersucht, dabei in Abhängigkeit der Mischparameter die Beziehungen zwischen rheologischen Ergebnissen am Mischgut und den zeitlichen Meßkurven zur Mischprozeßführung betrachtet.

Die Testmischungen 2 und 3 dienen der Erweiterung des Gesamtverständnisses zu mikro-rheologischen Vorgängen und zur Ausbildung mikro- bzw. makrodispersiver Verbundstrukturen in Abhängigkeit der Polymerviskosität und der Rußaktivität. FKM-Testmischung 3 soll zudem eine Korrelation zu älteren Veröffentlichungen [8-10, 19, 22] schaffen, die sich speziell mit hochaktiven Mischungsaufbauten beschäftigt haben.

Alle Untersuchungen zu Wandgleiteseffekten werden mit Hilfe des Mooney-Korrektur-Verfahrens durchgeführt. Da dieses Verfahren auf dem Gleitschichtmodell basiert, fokussieren sich die Mischparametereinflüsse auf die Fließhilfe. Der Gehalt der Fließhilfe Octadecylamin wurde durch die Erkenntnisse einer vorausgehenden Studie auf 0,3 phr begrenzt. Abb. 24 zeigt die Abhängigkeit der Wandgleitgeschwindigkeit vom Gehalt des Lubricants Octadecylamin.

Wie Abb.24 zudem verdeutlicht, sind Wandgleiteseffekte auch ohne Fließhilfe meßbar, die dem Gleitmodell nach de Gennes (siehe Abschnitt 2.2.3) gehorchen. Bei 60°C und einem Gehalt von 0,3 phr der Fließhilfe Octadecylamin sind die Gleiteseffekte auf diesem Wertenniveau zu finden, somit nicht der Fließhilfe selbst zuzuordnen (siehe Abschnitt 4.4.4).

Auf eine aufwendige Isolierung des Schervolumenstroms vom Gesamtvolumenstrom wird bei der Betrachtung von Viskositäts-, Schub- und Normalspannungsverläufen dann verzichtet, wenn eindeutige Ergebnisse auch ohne Korrektur vorliegen bzw. Gleiteseffekte durch die Fließhilfe vernachlässigbar sind.



**Abb. 24: Wandgleiteseffekte in Abhängigkeit des Gehaltes der Fließhilfe Octadecylamin**

### 4.3 Versuchsplanung zur Mischparameterstudie

Folgende Labor-Innenmischer wurden in dieser Arbeit eingesetzt:

1. Werner& Pfleiderer GK 1,5 E  
Intermesh-Technologie mit PES3-Rotorsystem  
Leervolumen 1,55 Liter, Motorleistung 4,8-24 kW,  
Drehzahlbereich 20-100 U/min
2. Pomini VIC 1.9  
Intermesh-Technologie mit VIC-Rotorsystem  
Leervolumen 2,10 Liter, Motorleistung 0,22 kW/UPM ,  
Drehzahl max. 150 U/min
3. Pomini NPX 2-Wing  
Tangentiale Mischtechnologie mit HDM-Rotorsystem  
Leervolumen 1,60 Liter

Tab.6 stellt den Versuchsaufbau dar. In den jeweiligen rheologischen Untersuchungen wurden gezielt Mischparameter (Tab. 1) variiert. Die Vorgabe der restlichen, konstant-gehaltenen Mischparameter erfolgte, wie in Tab. 6 aufgezeigt.

Bei der konventionellen Mischweise betrug die Mastikationsphase mindestens 45 Sekunden bis zum Start der Beschickung mit Zuschlagstoffen. Die Rußeinarbeitungsphase wurde nach spätestens 60 Sekunden eingeleitet.

Beim Upside-Down-Verfahren erfolgt die Beschickung von Zuschlagstoffen und Polymer zeitgleich, vorgegeben wurden die Füllstoffe.

Alle Zuschlagstoffe wurden gemeinsam, d.h. nicht zeitversetzt, zugeführt.

Die Kautschukdosierung erfolgte unter Berücksichtigung identischer Zugabergeometrien [31].

Über Blindmischungen wurde zu Beginn jeder Untersuchung die Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes im Innenmischer erreicht, um so Anfahreffekte zu vermeiden.

Die rheologischen Messungen erfolgten spätestens nach 7 Tagen, ausgehend vom Zeitpunkt der Mischungsherstellung, um Lagerungseinflüsse auszuschließen.

Rheologische Untersuchungen:	Knetfüllgrad [Vol.-%]	Rotordrehzahl [U/min]	Stempelschließdruck [bar]	Mischmethode Konventionell / Upside Down	Mischzyklus [Sekunden]	Rotorspalt [mm]	Rotorgeometrien	Mischtechnologie	Knetertemperatur [°C]
„Knetfüllgrad“	Abschnitt 4.5	30	4,5	konventionell	300	4,2	PES3	Intermesh	20
„Rotordrehzahl“	40 / 60 / 80	Abschnitt 4.6	4,5	konventionell	300	4,2	PES3	Intermesh	20
„Stempelschließdruck“	70	30	Abschnitt 4.7	konventionell	300	4,2	PES3	Intermesh	20
„Upside-Down- Mischweise“	70	30	4,5	Abschnitt 4.8	300	4,2	PES3	Intermesh	20
„Mischzykluslänge“	40 / 60 / 80	30	4,5	Upside Down	Abschnitt 4.9	4,2	PES3	Intermesh	20
„Rotorspalt“	80	30	4,5	konventionell	300	Abschnitt 4.10	VIC	Intermesh	20
„Rotorgeometrien“	50 / 60 / 70 / 80	30 / 50 / 70	4,5	konventionell	300	4,2	Abschnitt 4.11	Intermesh	20
„Vergleich tangentiale und Intermesh- Technologie“	50 / 60 / 70 / 80	30 / 50 / 70	4,5	konventionell	300	4,2 --- 3,9 [tang]	VIC HDM (PES3)	Abschnitt 4.12	20

Tab. 6: Versuchsplan zur Mischparameterstudie

## 4.4 Die Temperaturabhängigkeit rheologischer Zielgrößen

Diese Voruntersuchungen soll zur besseren Bewertung der Einflüsse einzelner Mischparameter auf rheologische Zielgrößen dienen und unterstützt somit die Übertragung auf verfahrenstechnische Auswirkungen im nachfolgenden elastomeren Spritzgießprozeß.

### 4.4.1 Die Temperaturabhängigkeit der Einlaufdruckverluste

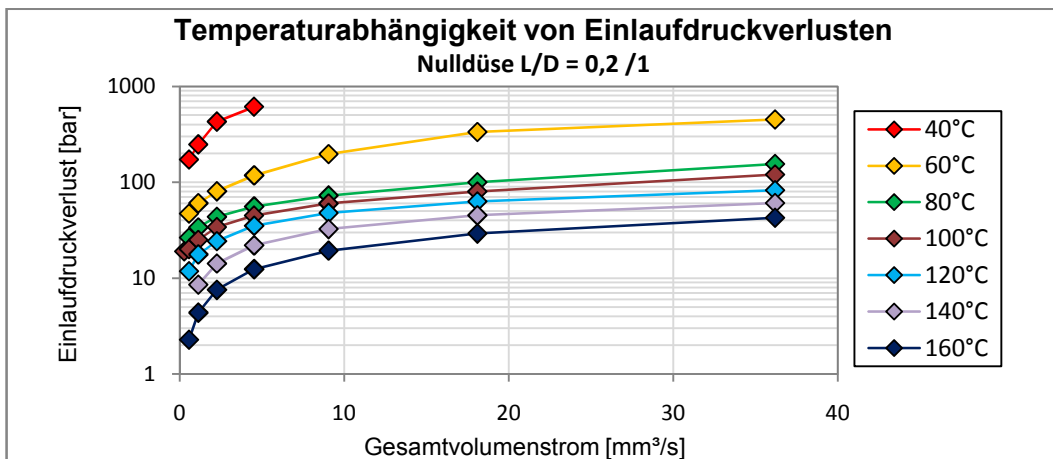


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit der Einlaufdruckverluste (FKM-Testmischung 1)

Abb. 25 verdeutlicht die Abhängigkeit der Einlaufdruckverluste von der Temperatur und der Fließgeschwindigkeit am Beispiel der inaktiven FKM-Testmischung 1. Die mit zunehmender Meßtemperatur absinkende Viskosität und der Abfall des Normalspannungsniveau als Folge temperaturbedingter Destabilisierung physikalischer Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen, reduzieren die Spannungseinbringung und führen zu einem Absinken der Einlaufdruckverluste.

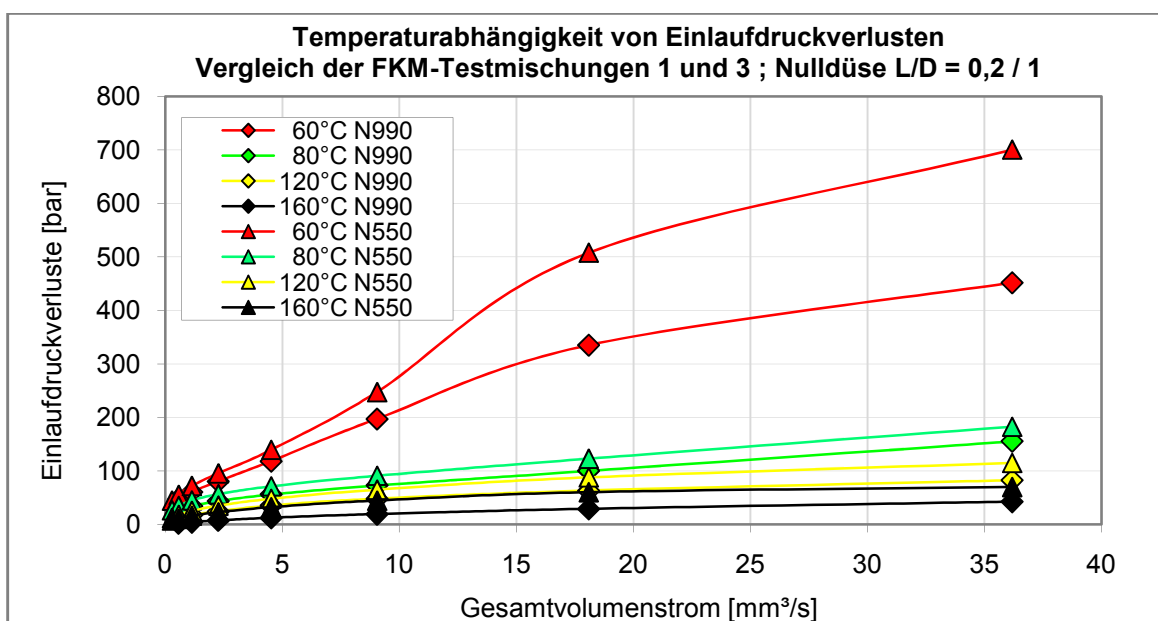


Abb. 26: Thermische Stabilität bei unterschiedlicher Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung (Systeme: Tecnoflon® P457+ Ruß N990 / P457 + Ruß N550, mit jeweils 20 phr Ruß)

Abb. 26 zeigt des Weiteren die thermische Stabilität physikalischer Polymer-Ruß-Bindungen für zwei verschiedene Rußaktivitäten auf. Hochstrukturierte Ruße, wie beispielsweise der Rußtyp N550, führen zu thermisch stabileren Bindungen als die inaktiven Thermalruße (N990), aufgrund einer höheren Intensität der Wechselwirkungen mit den Polymerketten.

#### 4.4.2 Die Temperaturabhängigkeit der Scherviskosität

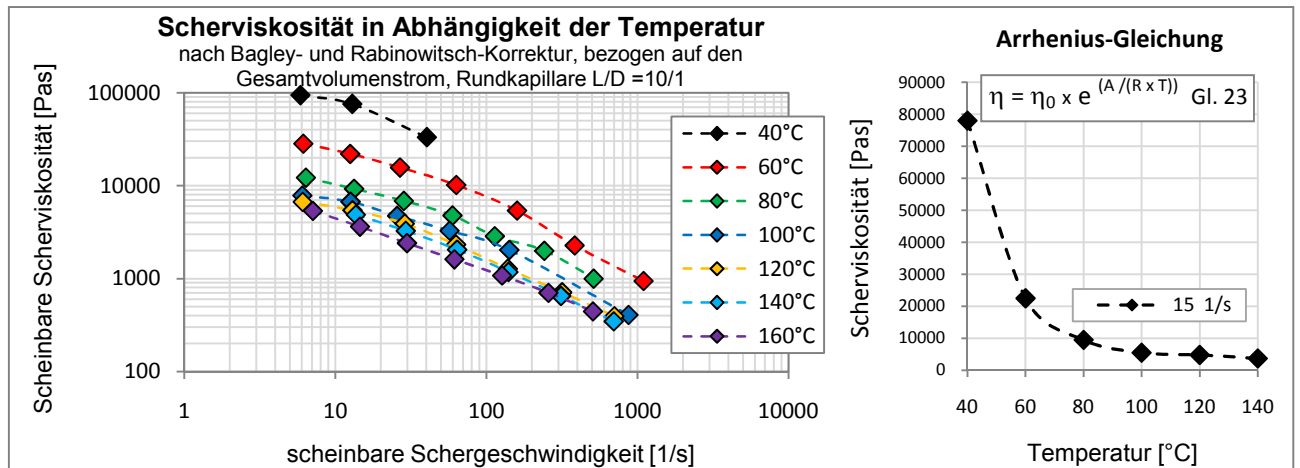


Abb. 27: Temperaturabhängigkeit der Scherviskositätskurven (FKM-Testmischung 1)

Die Temperaturabhängigkeit der Scherviskosität läßt sich für amorphe Polymere über die Arrhenius-Gleichung beschreiben [105].

#### 4.4.3 Die Temperaturabhängigkeit von Normalspannungen

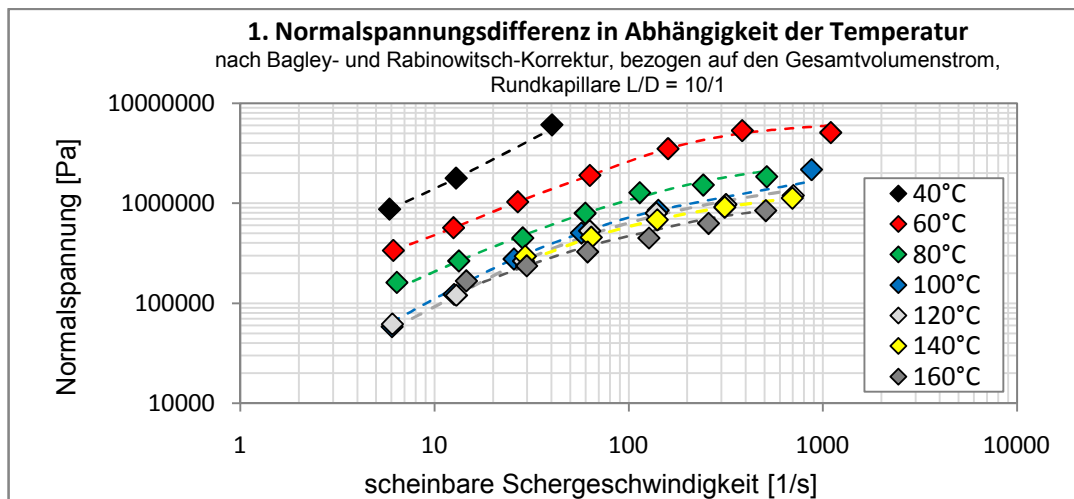


Abb.28: Temperaturabhängigkeit der 1. Normalspannungsdifferenz (FKM-Testmischung 1)

Die aus den Viskositätskurven (Abb. 27) nach Gleichung 1 berechnete 1. Normalspannungsdifferenzen zeigen für stationäre Strömungen durch konstante Rohrdimensionen erwartungsgemäß ebenfalls eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Die, für das Auftreten von elastischen Fließinstabilitäten verantwortliche, kritische Normalspannung  $\sigma_{\text{krit}}$  verschiebt sich mit steigender Meßtemperatur zu immer höheren Schergeschwindigkeiten.

#### 4.4.4 Die Temperaturabhängigkeit von Wandgleiteneffekten

In Scherströmungen von Kautschukmischungen können Fließhilfen als disperse Phase der scherinduzierten Koaleszenz unterliegen.

Ab einer bestimmten Grösse der Teilchen erzielen Scherspannungen keine weitere Teilchendisersion mehr, da die äußere Spannungseinwirkung immer ausgeprägter, kugelförmige Strukturen entstehen läßt. Durch eine zunehmende Krümmung der Teilchen wächst nämlich die sog. Kapillarspannung an der Grenzfläche proportional an, die dort den äußeren Spannungen des Strömungsfeldes mehr und mehr entgegenwirkt [106].

Die Rückbildung zu größeren Strukturen wird als scherinduzierte Koaleszenz bezeichnet (Abb. 29). Der Koaleszenzprozeß gewinnt dann an Einfluß, wenn die weitere Scherspannungseinbringung auf einem Niveau liegt, das Kollisionen nicht durch zu eine zu starke Deformation der sphärischen Strukturen beeinträchtigt werden [106] (Abb. 30b). Deshalb werden Kollisionen und eine Rückbildung zu größeren Strukturen mit zunehmender Temperaturentwicklung im Mischgut gefördert, da die Spannungseinbringung absinkt und niederviskose Partikel beweglicher werden.

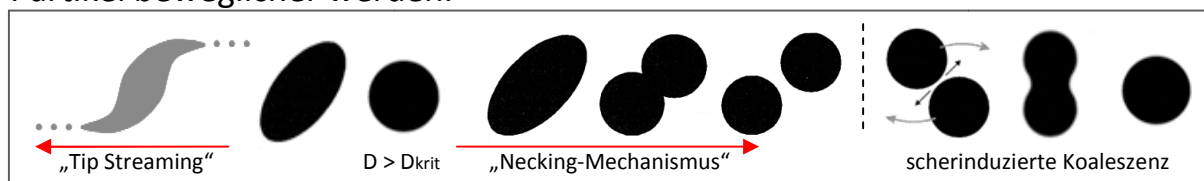


Abb. 29: Gegenläufigkeit der Dispersion und scherinduzierten Koaleszenz bei geringer Deformation [107]

Neben dem „Necking“- bzw. Hantel-Modell existiert für eine geringe Deformation von besonders niedrigviskosen Tropfen das sog. „Tip Streaming“, einer Ablösung einer Vielzahl feinsten Partikel am Ende der Tropfen-Hauptachse.

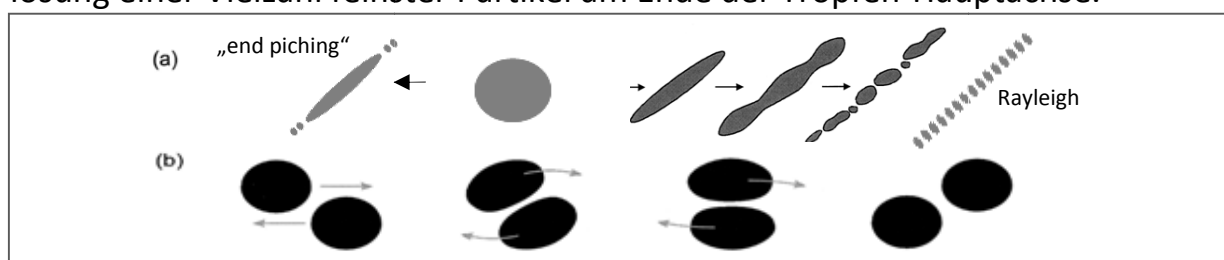


Abb. 30: (a) Dispersionsvorgänge bei großer Tropfendeformation [108], (b) Unterdrückung der scherinduzierten Koaleszenz mit zunehmenden Spannungsfeld beim Mischen [106]

Neben den bisher vorgestellten Modellen für eine geringe Tropfendeformation existiert auch das Fadenbildungsmodell [108], welches speziell den Zerfall niederviskoser, grobdisperser Partikel bei großer Deformation beschreibt. In diesem Fall verformt sich der Tropfen zu einem langgestreckten Faden, der dann durch weitere inhomogene Schwingungsanregung (Rayleigh-Störungen) in sehr feine Tropfen zerfällt. Ein anderes Zerfallsmodell hierzu wäre das „end piching“, wo sich kontinuierlich einzelne Tröpfchen am Fadenende ablösen (Abb. 30a).

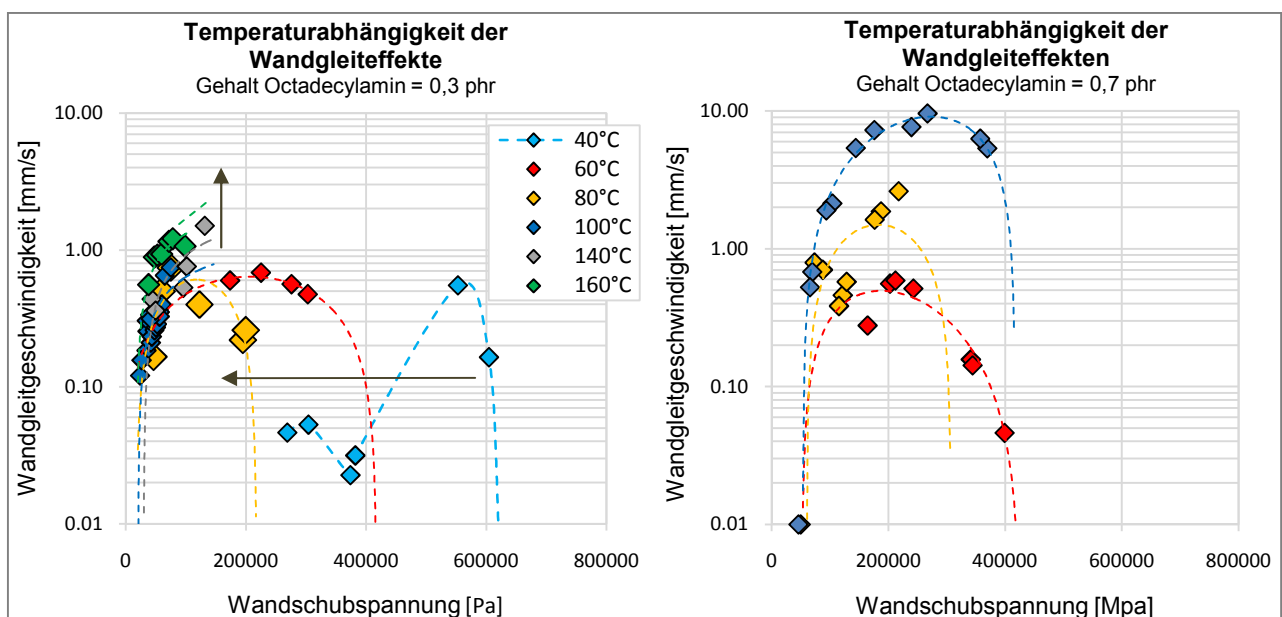
Des Weiteren bestimmen die Affinität und Löslichkeit der niederviskosen Fließhilfe Octadecylamin zur Polymermatrix die Rückbildung zu grobdispersen Strukturen. Die Tendenz zur Ausbildung immer ausgeprägter Gleitschichten an der Kanalwandung wird mit abnehmender Affinität und Löslichkeit gesteigert.

Mit zunehmenden Gehalt der Fließhilfe Octadecylamin verändert sich der Temperatureinfluß signifikant [Abb. 31]. Bei einem niedrigen Gehalt der Fließhilfe wird folgende Temperaturabhängigkeit beobachtet:

Bei 40°C werden hohe Scherspannungszustände benötigt, um strukturviskose, laminare Strömungsvorgänge auszulösen, daher treten Gleiteffekte bis zu großen Wandschubspannungen hin auf. Die Ausprägung der Wandgleitgeschwindigkeit bleibt jedoch noch deutlich begrenzt und kann dem „de Gennes-Mechanismus“ zugeordnet werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Dieser sagt aus, dass auch ohne niederviskose Zuschlagstoffe Gleiteffekte direkt am Polymerwerkstoff gemessen werden können (Abb. 24). Durch rheologische Messungen speziell an den FKM-Rohpolymeren lassen sich solche Gleiteffekte auch über das Mooney-Korrekturverfahren nachweisen [109].

Mit zunehmender Messtemperatur können diffusions- und scherinduzierte Migrationsvorgänge der Fließhilfe immer günstiger ablaufen (Schmelzbereich des Octadecylamin: 48-56°C). Weiterhin starten laminare, strukturviskose Fließprozesse bei immer niedrigeren Scherspannungszuständen. Dadurch verschieben sich Wandgleiteffekte zu sehr niedrigen Wandschubspannungen, die maximale Wandgleitgeschwindigkeit steigt mit der Temperaturerhöhung (Abb. 31).

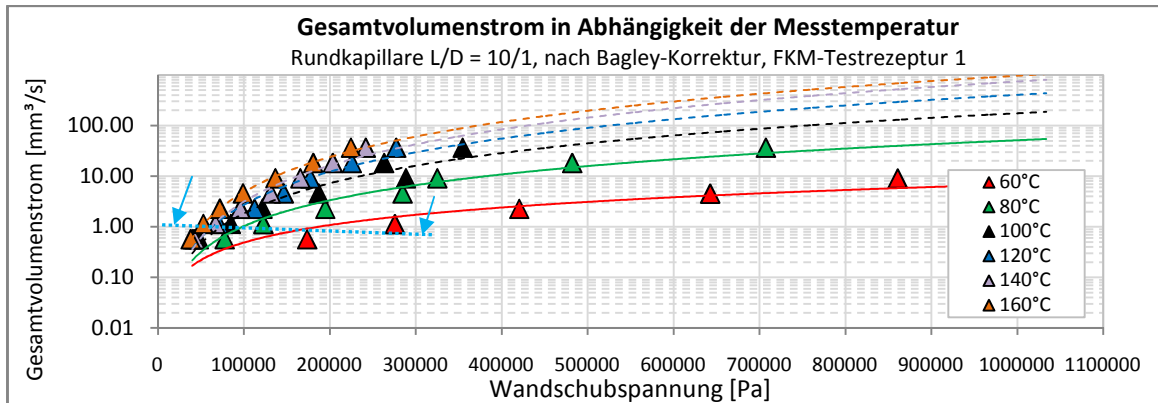
Ein höherer Gehalt des Lubricants in der FKM-Mischung deckt einen deutlich breiteren Wandschubspannungs-Bereich ab und führt bei Temperaturen über 60°C zu einem deutlich ausgeprägteren Anstieg der Wandgleitgeschwindigkeit.



**Abb. 31: Temperaturabhängigkeit der Wandgleitgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Gehalten der Fließhilfe Octadecylamin**

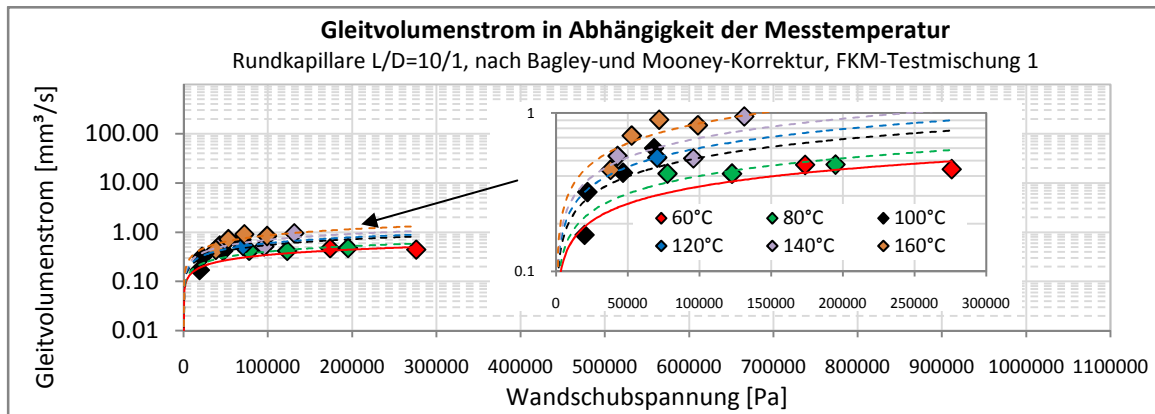


Abb. 32 stellt Abhängigkeit des Gesamtvolumenstromes von der Temperatur- und Scherspannung bei Messungen mit der Rundkapillare  $L/D=10/1$  dar.



**Abb. 32: Temperaturabhängigkeit des Gesamtvolumenstromes**

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf die Ausbildung eines Gleitvolumenstromanteils bei einer Konzentration der Fließhilfe Octadecylamin von 0,3 phr. Die Versuche wurden am Intermesh-Knetter GK 1,5E mit einem Füllfaktor 0,7 und einer Rotordrehzahl 30 U/min durchgeführt. Gleiteffekte, die auf dem Navier-Slip-Modell beruhen, sind bei niedrigen Wandschubspannungen, d.h. im Bereich beginnender Strömungsvorgänge, angesiedelt. Betrachtet man nun den Gleitvolumenstromanteil in Abb. 33, ist dieser im Bereich kleiner Wandschubspannungen  $\sigma_w$  absolut dominierend, d.h. ist mit dem Gesamtvolumenstrom nahezu gleichzusetzen. Unterhalb der Linie  $\sigma_w(60^\circ\text{C}) < 1,5 \text{ MPa}$  bzw.  $\sigma_w(160^\circ\text{C}) < 0,5 \text{ MPa}$  (Abb. 32) prägen Wandgleiteffekte somit den Fließprozeß.



**Abb. 33: Temperaturabhängigkeit des Gleitvolumenstromes**

Mit zunehmender Temperatur sinken die notwendigen Scherspannungen für laminare Scherprozesse infolge der abnehmenden Viskosität und Polymer-Ruß-Wechselwirkungen, der Gesamtvolumenstrom steigt deutlich an (Abb. 32). Der Anteil des Gleitvolumenstroms zum Gesamtvolumenstrom fällt mit steigender Wandschubspannung ab. Die Wirkung der Wandgleiteffekte hinsichtlich einer Scherviskositätsverfälschung nimmt mit steigender Meßtemperatur aber zu, da bei gleichem Gesamtvolumenstrom die Wandschubspannungswerte deutlich absinken, in den relevanten Bereich ausgeprägter Gleiteffekte (Abb. 31).

## 4.5 Mischparameter Kneterrfüllgrad

### 4.5.1 Leistungskurven zum Kneterrfüllgrad

Am Laborinnenmischer GK1,5E mit Intermesh-Rotoren des Typs PES3 wurde der Kneterrfüllgrad zwischen 40 und 80 Vol.% variiert. Die weiteren Mischparameter-Einstellungen zu dieser Teilstudie sind in Tab. 6 aufgeführt.

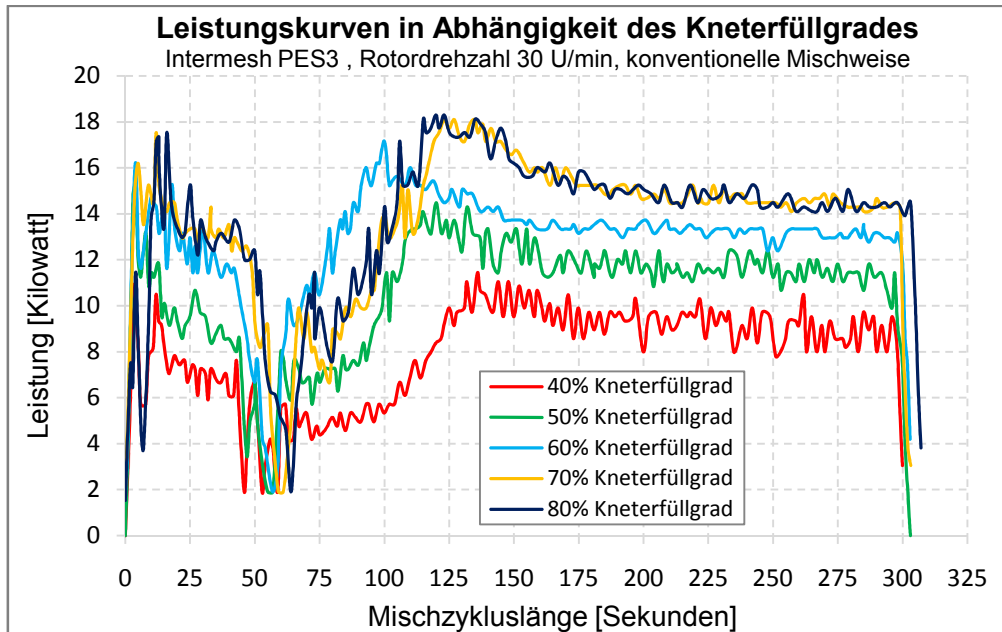


Abb. 34: Leistungskurven zum Kneterrfüllgrad (FKM-Testmischung 1)

Mit zunehmenden Kneterrfüllgrad steigt die in das Mischgut eingebrachte Gesamtenergie (siehe Abb. 94), wie aber auch durch die Leistungskurven in Abb. 34 über die Mischzykluslänge aufgezeigt wird. Energie- und Leistungskurven laufen gegen ein Maximum. Der ab der Füllstoffzugabe bedingte Leistungseinbruch, infolge sinkender Haftreibung und über Luftverdrängung, mit resultierenden Volumenschrumpfung, durchläuft mit steigendem Füllfaktor ein zeitliches Minimum. Bei niedrigen Kneterrfüllgraden werden die Leistungskurven ab dem maximalen Peak unruhiger. Dies kann begründet sein durch eine schlechtere Mischgutzirkulation, einer höheren Beschleunigung von Mischungsbestandteilen und ausgeprägteren Dehndeformationen.

### 4.5.2 Temperaturverläufe zum Kneterrfüllgrad

In Abb. 35 sind, in Abhängigkeit des Kneterrfüllgrades, die Temperaturverläufe über die Mischzykluslänge aufgetragen. Mit zunehmenden Kneterrfüllgrad erhöht sich die Temperaturentwicklung im Mischgut signifikant, die Auswurftemperatur variiert entsprechend zwischen 70 und 100°C. Dieser Unterschied wird bestimmt durch die immer höhere Schererwärmung mit steigender Kautschukmasse. Die Geschwindigkeit der Mischguterwärmung durchläuft mit zu-

nehmender Kneterbefüllung ein Maximum. Die, ab dem Beginn der Rußeinarbeitungsphase bei Kneterfüllgraden > 60% immer längeren Zeiträume zur Überwindung des Haftreibungminimums und für die Luftverdrängung hemmen die Kinetik der Mischguterwärmung. Eine weitere Ursache ist auch die größer werdende Temperaturinhomogenität aufgrund der Verschlechterung der Mischgutzirkulation und des Einzugsvolumenstroms bei hohen Kneterfüllgraden.

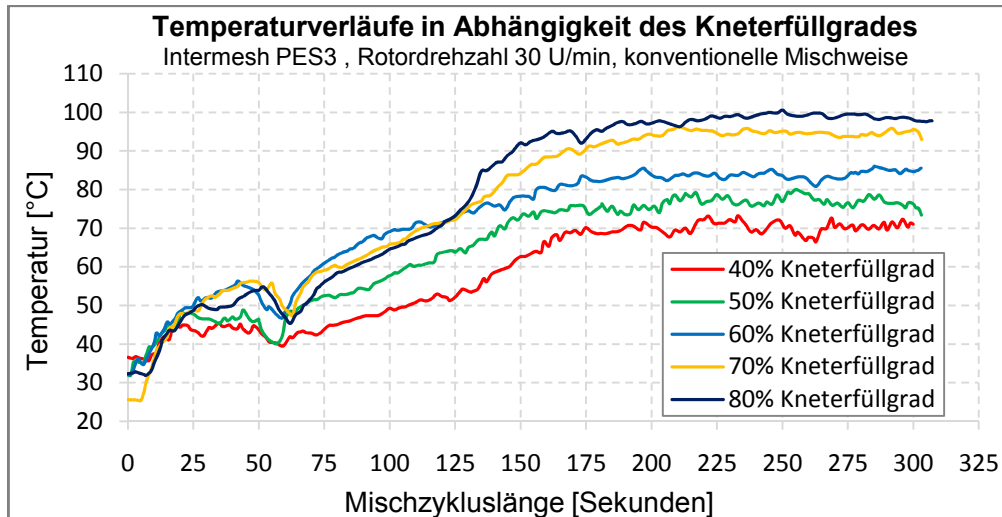


Abb. 35: Temperaturverläufe zum Kneterfüllgrad (FKM-Testmischung 1)

#### 4.5.3 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades

Nur bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten, im Bereich elastischer Strömungsinstabilitäten, steigen die Einlaufdruckverluste mit zunehmenden Kneterfüllgrad an. Abb. 36 verdeutlicht die Abhängigkeit der Einlaufdruckverluste vom Kneterfüllgrad für 60°C, eine für FKM-Kaltkanalverteiler übliche Temperatureinstellung.

Die steigende Kneterbefüllung bewirkt eine immer stärkere Kompaktierung, wodurch die Füllstoffinkorporation intensiviert wird. Eine höhere Spannungseinbringung in die lokalen Mischzone des Rotorspaltes führt zu einem stärkeren Abbau makrodispersiver Überstrukturen.

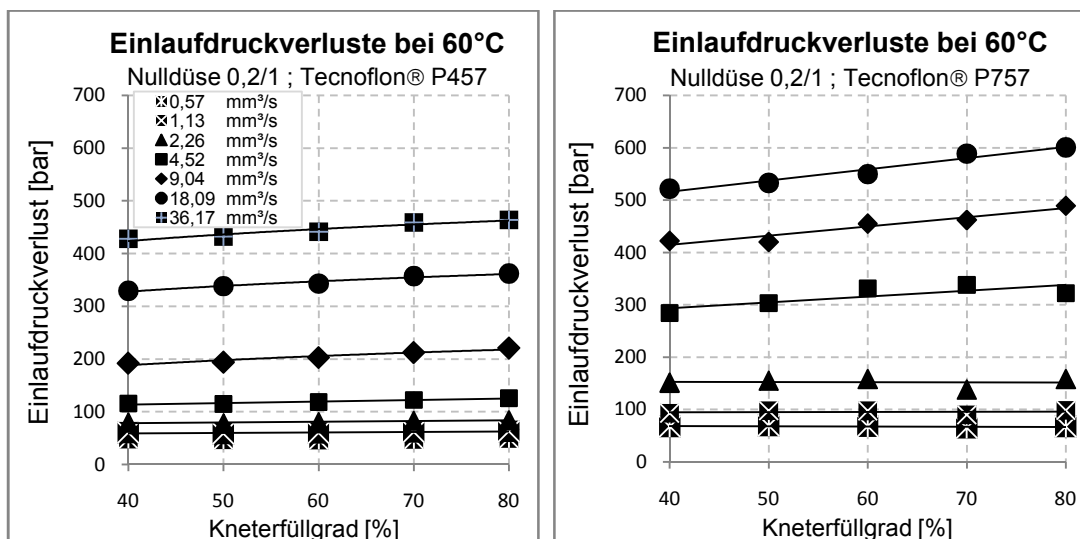


Abb. 36: Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades für die FKM-Testmischungen 1 und 2

Kritische Dehndeformationen im Mischgut, die zu Ablöse- und Abbleitvorgängen von Polymerkettensegmenten an der Rußoberfläche führen, nehmen mit steigendem Füllfaktor ab. Die Intensität mikrodispersiver Polymer-Ruß-Bindungen steigt mit zunehmender Kneterbefüllung.

Bei der FKM-Testmischung 2 mit dem höherviskosen Tecnoflon® P757 tritt die Abhängigkeit vom Füllfaktor gegenüber Testmischung 1 noch stärker in Erscheinung. Das höhere Niveau der Einlaufdruckverluste resultiert hier aus den längeren Polymerketten, wodurch ein stabileres Verhakungsnetzwerk entsteht, die ausgeprägtere Steigung mit zunehmender Kneterbefüllung spiegelt intensivere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen wieder.

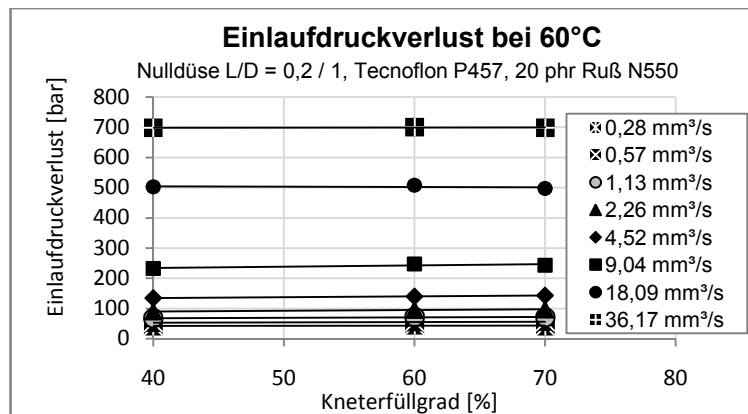


Abb. 37: Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades für die FKM-Testmischung 3; Rotordrehzahl 30 U/min

Anders sehen die Ergebnisse zur FKM-Testmischung 3 aus, wo der aktive Ruß-typ N550 im Mischprozeß, während der Rußeinarbeitungsphase, bei gleicher Konzentration, gegenüber einem Thermalruß N990 eine höhere Einstellung der Mischungsviskosität bewirkt und die Schererwärmung deutlich fördert. Letztere führt schnell zu einer dominierenden Inkorporationsfähigkeit, die selbst die zunehmende Effektivität der Dispersionprozesse mit steigendem Kneterfüllgrad kompensieren kann. Wie schon in Abb. 26 aufgezeigt werden konnte, liegt die thermische Stabilität der Tecnoflon® P457 - Ruß N550-Wechselwirkung zudem erkennbar höher als mit dem Thermalruß. Es ist anzunehmen, daß die Stabilität dieser N550-Verbunde, bezogen auf Dehndeformationen während des Mischprozesses, im Vergleich zu den FKM-Testmischungen 1 und 2 ebenfalls höher einzustufen ist. Hinzu kommt noch der nun dominierende Einfluß des dispersiven Effektes „Agglomerat-Fracture“, welcher die Kneterfüllgrad-Abhängigkeit des Molekular Slippage bei gleichbleibender Rotordrehzahl überlagert und der Intensivierung mikrodispersiver Verbundstrukturen entgegenwirkt.

Letztere aufgeführten Thesen führen speziell für die FKM-Testmischung 3 zu dem Ergebnis, das bei den HKR-Messungen für die Einlaufdruckverluste keine Abhängigkeit vom Kneterfüllgrad gefunden wird (Abb. 37).

Im Abschnitt 4.6.3 zur Thematik „Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit Rotor-drehzahl“ wird auf die Zusammenhänge weiter eingegangen.

#### 4.5.4 Die 1. Normalspannungsdifferenz in Abhängigkeit des Knetertfüllgrades

Die 1. Normalspannungsdifferenz beschreibt die elastischen Anteile eines viskoelastischen Stoffes unter stationären Bedingungen in einer Rohrströmung. Sie kann am HKR nur mathematisch aus der gemessenen Viskositätskurve nach dem Gleißle-Verfahren [53, 87] berechnet werden und wird somit durch Viskositätsunterschiede in Abhängigkeit der Temperatur und Schergeschwindigkeit vorgegeben.

Die Normalspannungskurven müssen in Abhängigkeit des Knetertfüllgrades, bezogen auf die elastischen Anteile, den gleichen Trend aufzeigen wie zuvor die gemessenen Einlaufdruckverluste am Querschnittsübergang. Das verdeutlicht Abb. 38, wo Scher- und Normalspannungen gemeinsam über die Schergeschwindigkeit aufgetragen sind.

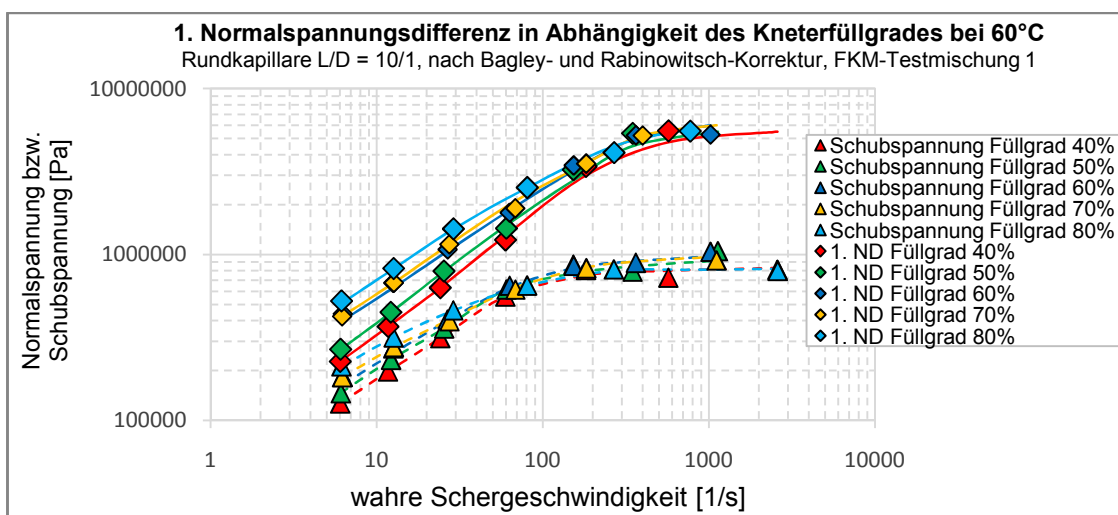
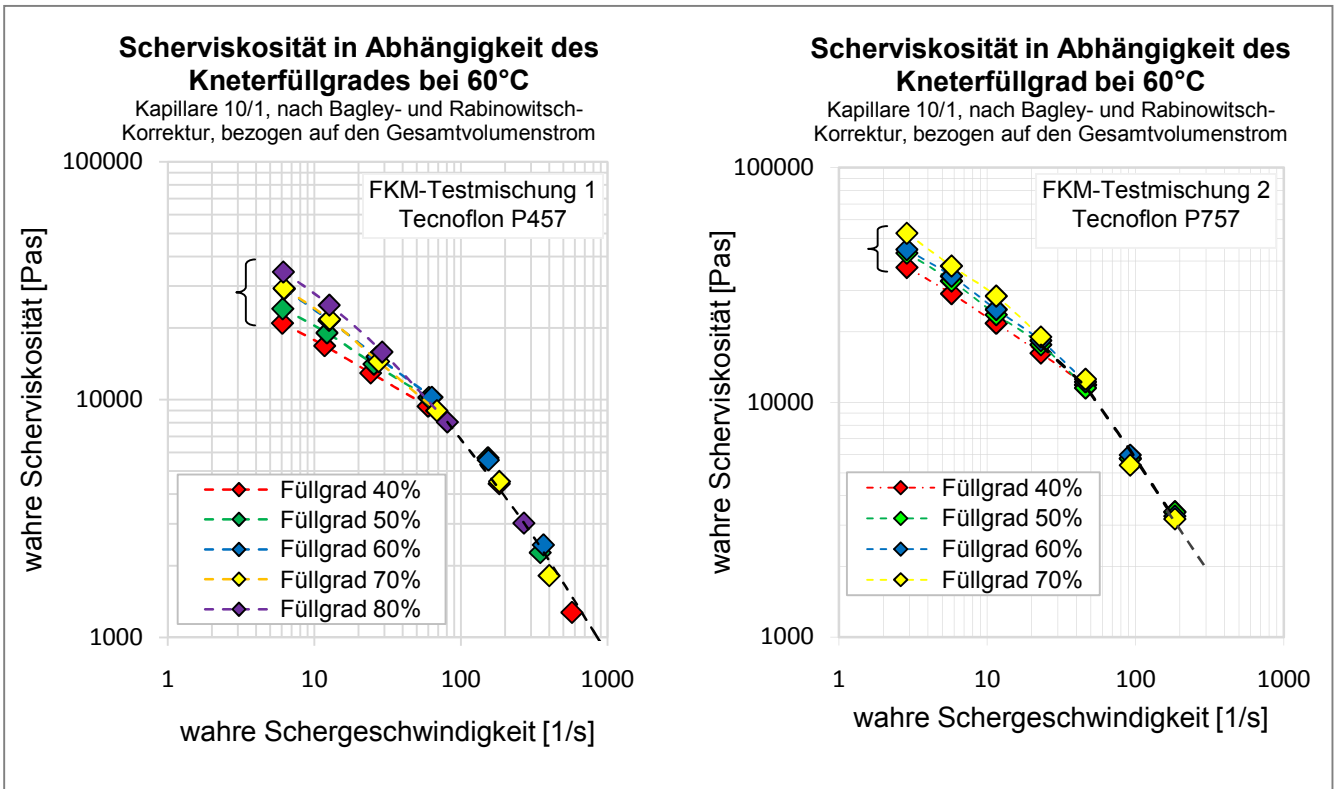


Abb. 38: Normal- und Schubspannungen zum Knetertfüllgrad

Da die Normalspannungen für den betrachteten Schergeschwindigkeitsbereich ein höheres Wertenniveau als die Scherspannungen einnehmen, ist ihr Einfluß prozessbestimmend. Mit zunehmenden Knetertfüllgrad wachsen die elastischen Anteile, indem sich die Normalspannungskurven zu immer höheren Wertenniveaus und kleineren Schergeschwindigkeiten hin verschieben.

#### 4.5.5 Scherviskosität in Abhängigkeit des Knetertfüllgrades

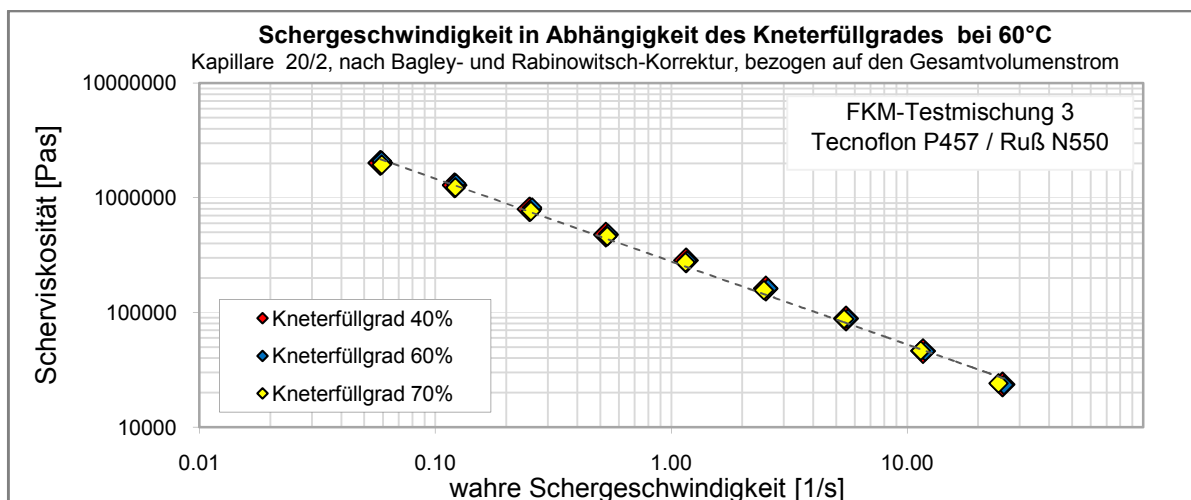
Sinkende Knetertfüllgrade bewirken durch die Einbringung von größer werdenden Dehndeformationen und einer immer geringeren Kompaktierung des Mischgutes einen deutlichen Viskositätsabbau bei niedrigen Schergeschwindig-



**Abb. 39: Viskositätskurven zum Kneterfüllgrad, FKM-Testmischungen 1 und 2**

keiten, d.h. im schwachstrukturviskosen Übergangsbereich zur 1. Newtonschen Zone (Abb. 39). In Abhängigkeit des Kneterfüllgrades verhalten sich die Viskositätsverläufe bei kleinen Scherraten analog zu den Einlaufdruckverlust-Kurven, die im Bereich elastischer Strömungsinstabilitäten gefunden werden. Die FKM-Testmischung 2 zeigt erwartungsgemäß bei niedrigen Schergeschwindigkeiten ein höheres Viskositätsniveau als Mischung 1.

Abb. 40 zeigt für die FKM-Testmischung 3 mit dem Rußtyp N550 gegenüber den inaktiven Mischungen ein deutlich höheres Viskositätsniveau auf und, wie bei den Einlaufdruckverlust-Kurven in Abb. 37, keine Abhängigkeit vom Kneterfüllgrad.

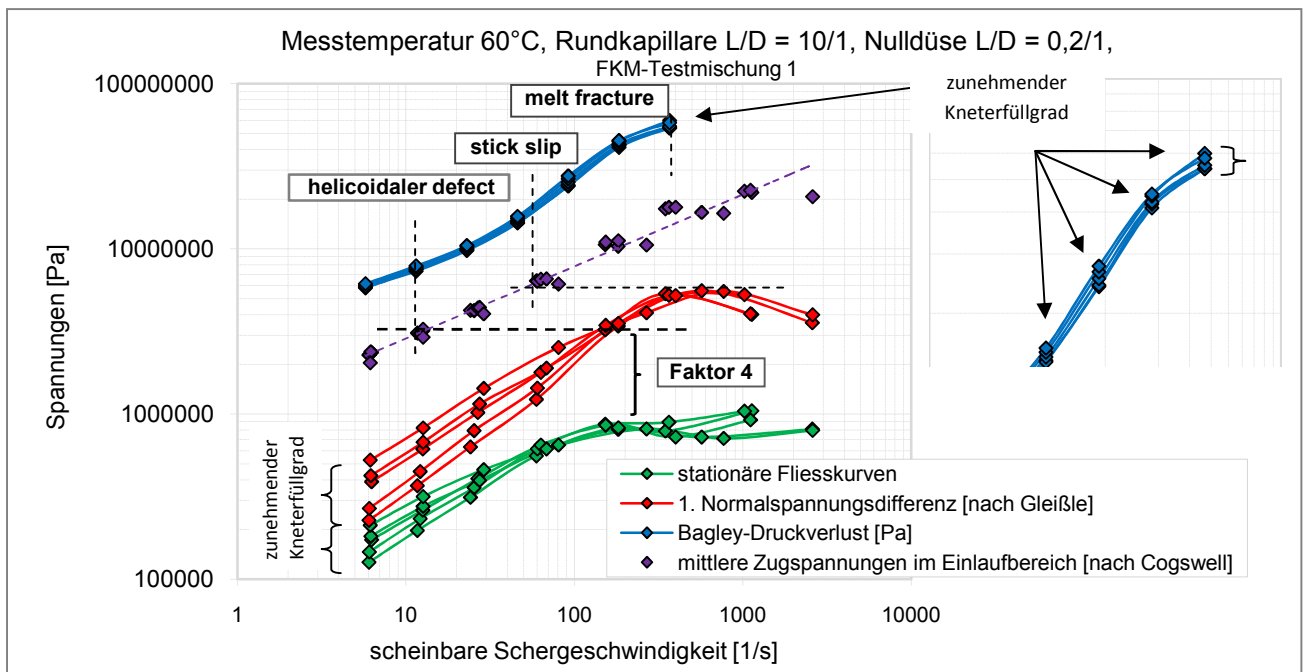


**Abb. 40: Scherviskosität in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades, FKM-Testmischung 3**

#### 4.5.6 Gemeinsame Auftragung aller Spannungszustände

Neben den Normal- und Schubspannungskurven innerhalb der Rundkapillare können Bagley-Druckverluste und mittlere Zugspannungsverläufe der Einlaufströmung gemeinsam im gleichen Diagramm über die Schergeschwindigkeit aufgetragen werden, um das Größenverhältnis aller Spannungszustände unter stationären Bedingungen zueinander aufzuzeigen. Die mittlere Zugspannung kann nach Cogswell [110] aus den Werten für den Einlaufdruckverlust berechnet werden (Gl. 25). Abb. 41 zeigt für einen Querschnittsübergang von 12 mm auf 1mm Rundkapillardurchmesser in Abhängigkeit des Kneterrüllgrades und für 60°C die Spannungszustände zueinander auf.

$$\sigma_{m(\tau, \dot{\gamma})} = \frac{3}{8} (n + 1) \Delta Pe(\tau, \dot{\gamma}) \quad \text{mit } n = \text{Fließexponent } (1 > n > 0) \quad \text{Gl. 25}$$



**Abb. 41:** Beziehung zwischen dem BAGLEY-Druckverlust, der mittleren Cogswell-Zugspannung im Einlaufbereich, sowie der Fließkurve und der 1. Normalspannungsdifferenz unter stationären Bedingungen in der Rundkapillare nach Bagley- und Rabinowitsch-Korrektur

Neben Gl. 25 existieren weitere mathematische Modelle nach Gibson und Binding [111].

#### 4.5.7 Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Kneterrüllgrades

Durch die Temperaturerhöhung im Mischgut mit steigendem Kneterrüllgrad und den kinetischen Veränderungen der Wärmeentwicklung nehmen inkorporative Vorgänge zu, dispersive Vorgänge durchlaufen dagegen ein Optimum. Das Octadecylamin wird als Dispersionshilfe inkorporative Mischvorgänge unterstützen. Diese Wirkung der Fließhilfe wird aber erst mit dem Beginn des Aufschmelzens zum Tragen kommen. Deshalb spielen Geschwindigkeit und Höhe der Scherkrafteinbringung und Erwärmung des Mischgutes eine wichtige Rolle.



Bei der FKM-Testmischung 1 mit Tecnoflon® P457 und dem Ruß N990 zeigt die Wandgleitgeschwindigkeit eine deutliche Abhängigkeit vom Kneterrfüllgrad, durchläuft mit steigendem Kneterrfüllgrad ein Maximum (Abb. 42).

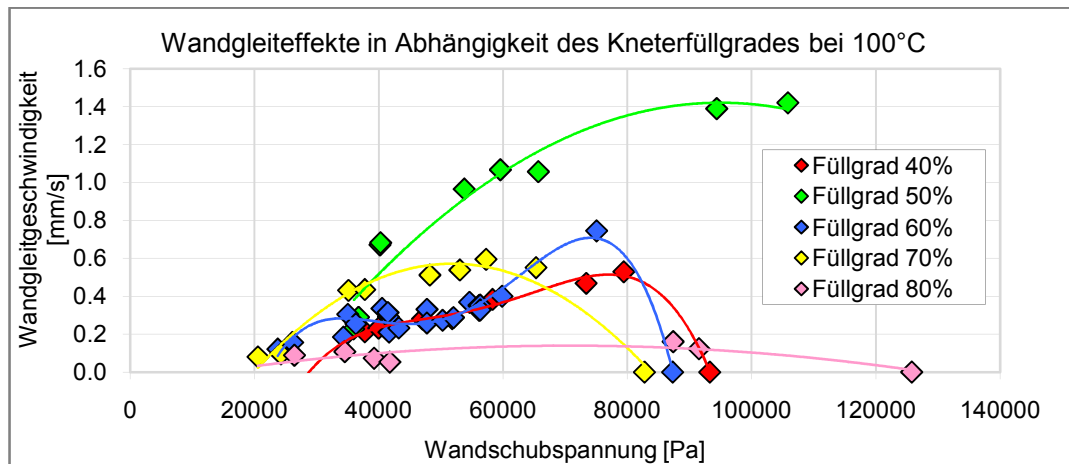


Abb. 42: Wandgleiteffekte in Abhängigkeit des Kneterrfüllgrades

Durch die Differenz der Löslichkeitsparameter  $\delta$  zwischen FKM-Polymermatrix und der Fließhilfe Octadecylamin wird die chemische Verträglichkeit bestimmt (siehe Abschnitt 2.7), d.h., inwieweit eine Neigung der dispersiven Phase Octadecylamin zur Entmischung gegeben ist, diffusions- und scherinduzierte Koaleszenzvorgänge gefördert werden, so dass sich in Folge Gleitschichten ausbilden können (Abschnitt 4.4.4).

Bei geringen Kneterrfüllgraden erfolgt die Scherkrafteinbringung aufgrund einer kinetisch-begrenzten Mischtemperaturentwicklung länger, aber auf einem noch niedrigen Niveau, was die Aufschmelzprozesse hemmt und zu einer feindispersen Verteilung der Fließhilfe in der Mischung führt. Das Mischgut erreicht erst zum Ende des Mischzyklus ein mittleres Temperaturniveau, das im Schmelzbereich der Fließhilfe liegt.

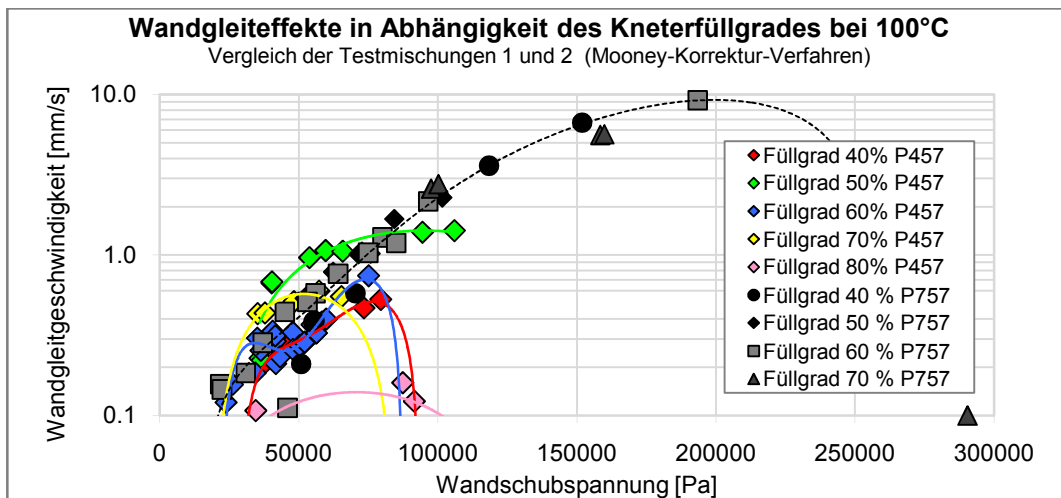
Das mit zunehmender Kneterrbefüllung steigende Spannungsniveau und die immer ausgeprägtere Mischguterwärmung führen bei einem Kneterrfüllgrad von ca. 50% und einer gleichbleibenden Rotordrehzahl von 30 U/min zu einem Optimum diffusions- und scherinduzierter Koaleszenzprozesse zwischen den Octadecylamin-Partikeln (Abb. 42).

Bei hohen Kneterrfüllgraden führt der deutlich gestiegene Kammerinnendruck und die damit verbundene höhere Kompaktierung zu einem Scherspannungsniveau, welches ausgeprägte Deformationen an den sphärischen Strukturen bewirkt und somit immer mehr Teilchenkollisionen unterdrückt [106]. Da eine schnelle Temperaturentwicklung im Mischgut stattfindet, d.h. die Temperatur im Mischgut über die Mischdauer schon sehr frühzeitig oberhalb des Schmelzbereiches der Fließhilfe liegt, entstehen zudem leichter deformierbare Octadecylamin-Strukturen.



Mit steigender Molekularmasse des Polymeren nimmt nach [112] die Löslichkeit gegenüber niederviskose Stoffe, wie der Fließhilfe Octadecylamin, weiter ab. Zudem ist die Mischguterwärmung unter gleichen Mischbedingungen deutlich höher.

Bei der FKM-Testmischung 2 mit dem Tecnoflon® P757 und dem Ruß N990 treten bei den gleichen rheologischen Meßbedingungen die Wandgleiteneffekte deshalb wesentlich ausgeprägter auf (Abb. 43). Eine Abhängigkeit vom Knetfüllgrad wird bei der inaktiv-gefüllten, höherviskosen Rezeptur nicht beobachtet, da die Schererwärmung im Mischgut gegenüber der Spannungseinbringung bei allen Knetfüllgraden stärker ins Gewicht fällt.



**Abb. 43: Einfluß zunehmender Polymerviskosität auf Wandgleiteneffekte (Navier-Slip-Modell)**

Das Wandgleiteneffekte bei einer hohen Mischungsviskosität trotzdem auch eine deutliche Abhängigkeit von der Knetbefüllung aufweisen können, verdeutlichen hochaktiv-gefüllte Mischungen, wie z.B. die FKM-Testmischung 3 auf Basis des Polymeres Tecnoflon® P457 und dem Rußtyp N550 (Abb. 44).

In diese Mischung werden beim Mischprozeß im Vergleich zu den inaktiven Rezepturen größere Dispersionskräfte eingeleitet. Das Spannungsfeld wird durch die Schererwärmung des Mischgutes weniger stark abgesenkt.

Wandgleiteneffekte werden deshalb nur bei niedrigem Knetfüllgrad sehr ausgeprägt beobachtet, was einerseits, an der, gegenüber den inaktiven Mischungen, stärkeren Temperaturentwicklung im Mischgut liegt, andererseits an der noch geringen Kompaktierung bzw. dem begrenzten Aufbau des Mischkammerinnen-druckes.

Mit steigendem Knetfüllgrad sinkt jedoch die Tendenz zum Wandgleiten, da die Kompaktierung des Mischgutes zunimmt, was zu einem höheren Scherspannungsfeld und zu Deformationen in der dispersen Teilchenphase führt. Kollisionen zwischen den Octadecylamin-Partikeln finden immer weniger statt, wodurch koaleszente Prozesse gehemmt werden.

Abb. 44 zeigt bei 100°C den Verlauf der Wandgleitgeschwindigkeit mit steigender Wandschubspannung für die FKM-Testmischungen 1 und 3.

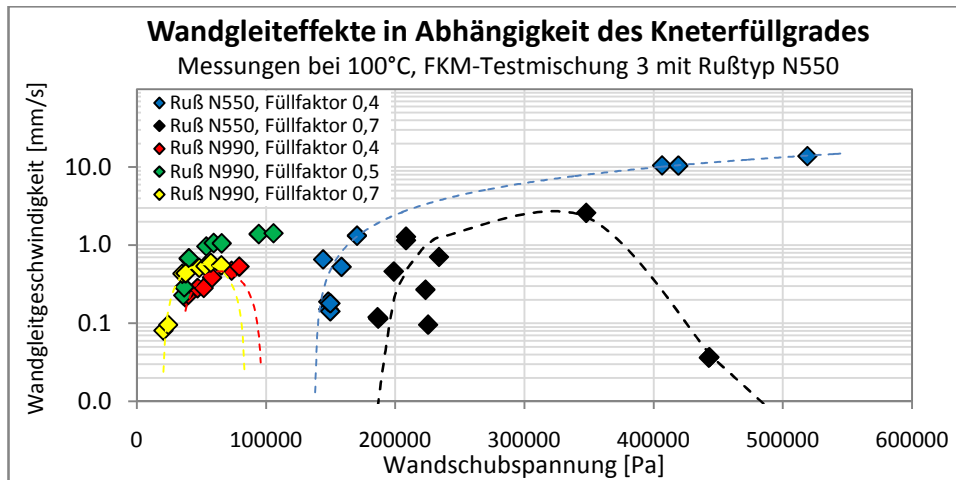


Abb. 44: Wandgleiteffekte in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades für FKM-Testmischung 1+3

#### 4.5.8 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion zum Kneterfüllgrad

Die Trendanalyse in Abb.45 zeigen auf, das mit zunehmenden Kneterfüllgrad der ZnO-Dispersionsgrad kontinuierlich verbessert wird. Das Ergebnis dieser Trendanalyse läßt sich, allgemein betrachtet, auf einen Abbau makrodispersiver Überstrukturen mit steigendem Füllfaktor zurückführen, solange die Mischzirkulation und der Einzugsvolumenstrom nicht beeinträchtigt werden. Eine steigende Mischungsviskosität führt bei hohen Kneterbefüllungen zu einer deutlichen Verschlechterung der Dispersionsqualität (Abb. 2).

Durch eine zunehmende Kompaktierung des Mischgutes mit steigender Kneterbefüllung wächst das Spannungsniveau im Mischgut, ausgeprägtere laminare, inkorporative und dispersive Mischvorgänge fördern die Dispersionsqualität. Bezogen auf die Füllstoffdispersion apostuliert [15] eine höhere Effektivität von Zugspannungen gegenüber Scherspannungen im Mischprozeß.

Auch die zunehmende Verschlechterung der Makrodispersion bei niedrigen Kneterfüllgraden drückt sich mit einer zunehmenden Mischungsviskosität bzw. bei hohen Rußgehalten und -strukturen immer deutlicher aus. Ein immer ausgeprägteres Optimum der Füllstoffdispersion in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades wurde für hochaktive Mischung gefunden [8, 19, 22].

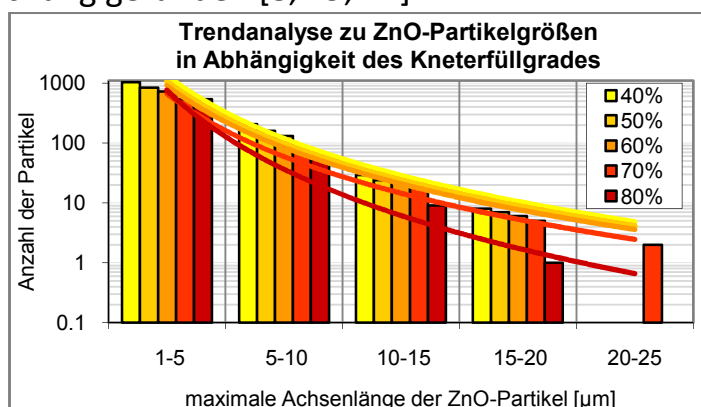


Abb. 45:  
Trendanalyse ZnO-Dispersion  
zum Kneterfüllgrad,  
FKM-Testmischung 1

## 4.6 Mischparameter Rotordrehzahl

### 4.6.1 Leistungskurven zur Rotordrehzahl

Die Rotordrehzahl wurde im Bereich 30 bis 70 U/min variiert. Eine Erhöhung der Drehzahl erfolgte direkt vor der Zugabe der Zuschlagstoffe. Alle weiteren Parametereinstellungen zur Mischprozeßführung sind in Tab. 6 aufgeführt.

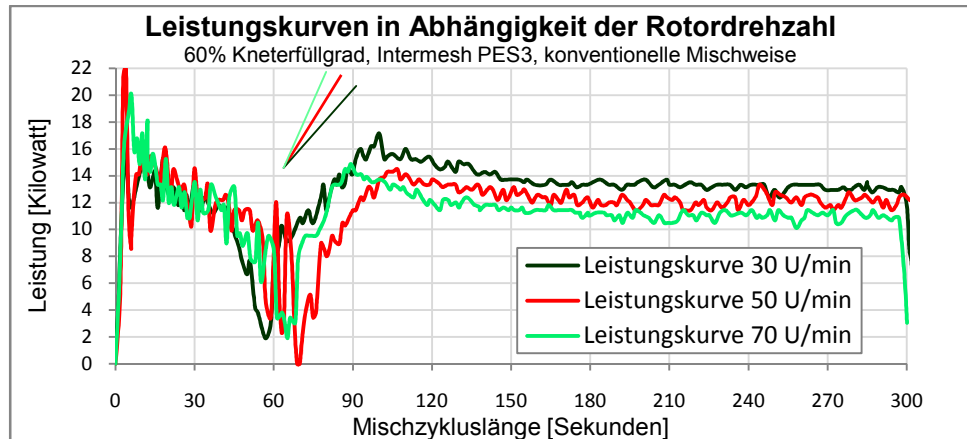


Abb. 46: Leistungskurven zur Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1

Mit zunehmender Rotordrehzahl beschleunigt sich die Rußeinarbeitungsphase, die Inkorporationsgeschwindigkeit steigt. Durch die immer schnellere Mischguterwärmung wird die Retardationsphase, d.h. der Zeitraum zur Wiederherstellung der Haftreibung zur Kammerwandung und der Kompaktierung, immer kürzer. Der maximale Leistungspeak sinkt mit zunehmender Rotordrehzahl ab. Überlagerte dispersive Vorgänge, die sich zunehmend zerstörerisch auf die gerade frisch ausgebildeten, mikrodispersiven Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen auswirken, aber in der Form auch Rußüberstrukturen abbauen, sind die Ursache für den Peakabfall. Weitere Kurven zur Energieeinbringung, die einen Energieabfall mit steigender Drehzahl aufzeigen, sind in Abb. 97 aufgeführt.

### 4.6.2 Temperaturverläufe zur Rotordrehzahl

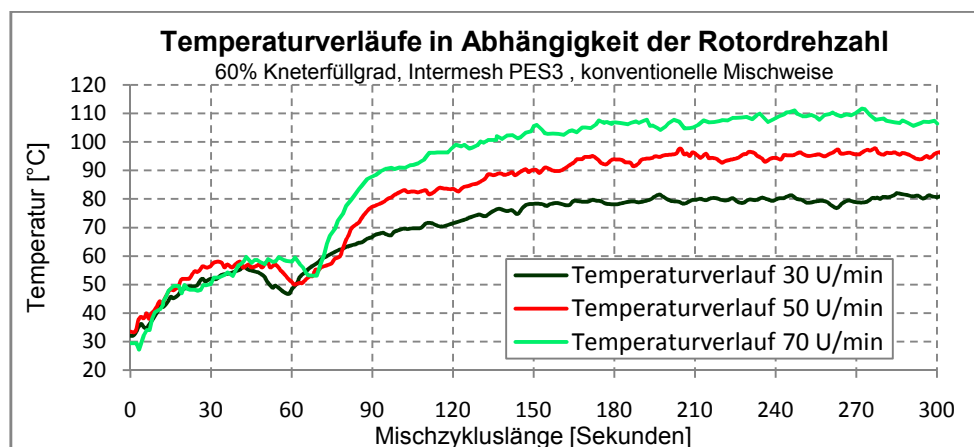


Abb. 47: Temperaturverläufe zur Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1

Eine zunehmende Rotordrehzahl führt zu einer immer schnelleren Mischguterwärmung, zudem steigt das Temperaturniveau deutlich an (Abb. 47). Die Tendenzen aus 4.6.1 und 4.6.2 werden für alle Kneterfüllgrade gefunden.

#### 4.6.3 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Rotordrehzahl

Die Rotordrehzahl gilt in der Literatur als bedeutender Regelparameter zur Qualitätsbeeinflussung im Mischprozeß [18].

Bei der inaktiv gefüllte FKM-Testmischung 1 wird die Ausbildung mikrodispersiver Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen durch eine Erhöhung der Rotordrehzahl, bei allen untersuchten Kneterfüllgraden, weder verbessert, noch verschlechtert. Die Rotordrehzahl übt auf die Einlaufdruckverluste somit in dieser Rezepturkonstellation keinen signifikanten Einfluß aus, wie in Abb. 48 für das wesentliche Kneterfüllgradspektrum dargestellt.

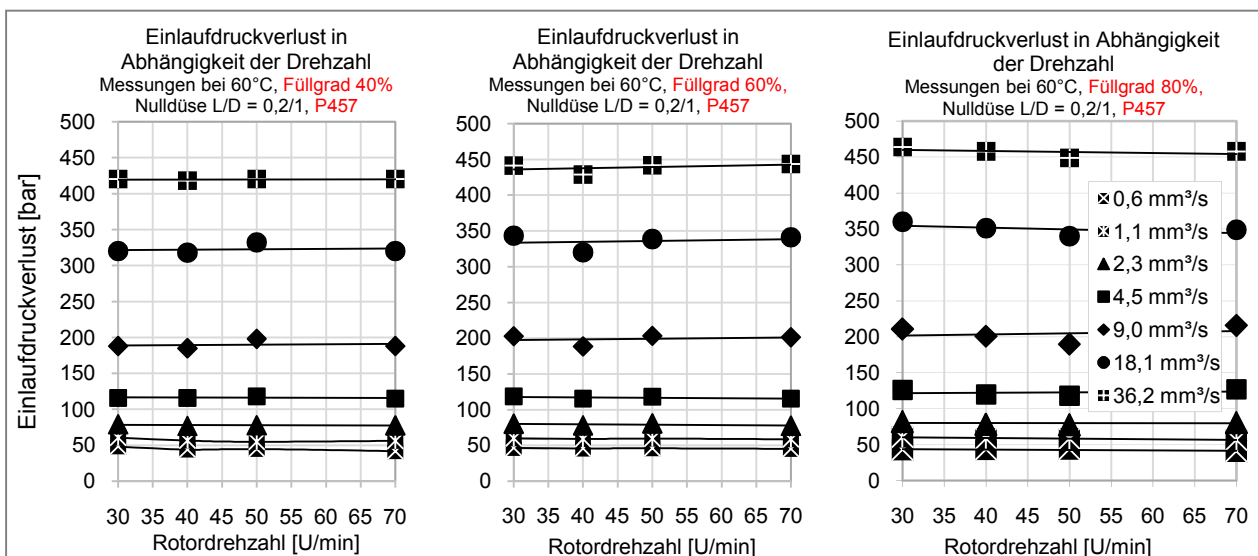


Abb. 48: Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1

Inaktive, niedriggefüllte Mischungen zeigen über ein breites Mischparameter-Prozeßfenster eine hohe Zirkulationsfähigkeit in der Mischkammer (Abb. 2). Die Zerstörung mikrodispersiver Verbundstrukturen während des Mischvorganges beschränkt sich hier vorrangig auf das sog. „Molecular Slippage“, d.h. einem Ablösen und Abgleiten der Polymerkettensegmente von der Rußoberfläche.

Zu Beginn der Rußeinarbeitungsphase und einer noch „kalten“ Masse führt eine höhere Rotordrehzahl zu ausgeprägteren Dehndeformationen und fördert Spannungsspitzen, was die Ausbildung mikrodispersiver Verbundstrukturen hemmt.

Andererseits steigt die Kinetik der Schererwärmung mit zunehmender Rotordrehzahl rasch an und somit das Temperaturniveau im Mischgut, wodurch die Inkorporationsfähigkeit gefördert wird und neue Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen ausgebildet werden.

Die temperaturbedingte Viskositätsabsenkung reduziert die dispersiv-wirkenden Normal- und Scherspannungen. Zerstörende und ausbildende Vorgänge scheinen sich über die betrachtete Mischzykluslänge zu kompensieren.

Auch bei der FKM-Testmischung 2 mit dem höherviskosen Tecnoflon® P757 ist bei 60% Kneterbefüllung keine Abhängigkeit der elastischen Einlaufdruckverluste von der Rotordrehzahl zu erkennen. Die entsprechenden Kurvenverläufe sind in Abb. 49 dargestellt.

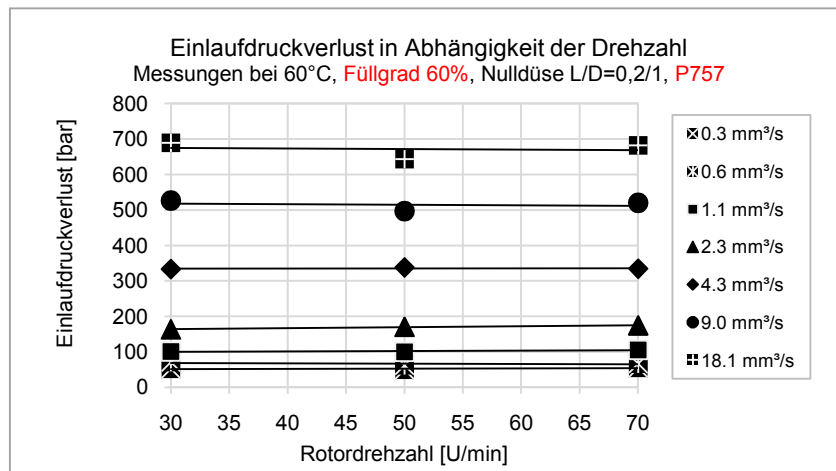


Abb. 49: Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 2

Im Gegensatz dazu wird in der Literatur [113] bei mittleren Rotorgeschwindigkeiten der schalenförmige Abtrag großer Ruß-Agglomerate diskutiert, bezeichnet als sog. „Onion skinning“.

Bei hohen Rotordrehzahlen und hohen Rußdosierungen ist auch von Agglomerat- und Aggregatbruch auszugehen [114].

Letztere Aussagen beziehen sich vorrangig auf Mischungsaufbauten mit hochstrukturierten Rußen. Denn erst bei komplexen Rußstrukturen und höheren Rußgehalten wird eine zunehmende Rotordrehzahl deutliche dispersive Veränderungen im Mischgut bewirken, wie in der Literatur über entsprechende Studien dargestellt [8, 19, 22]. Der Einfluß des Mischparameters Rotordrehzahl ist bei Mischungen mit hochstrukturierten Rußen somit wesentlich stärker in den Vordergrund zu rücken.

Abb. 50 verdeutlicht über eine weitere rheologische Messreihe den ausgeprägten Einfluß der Rotordrehzahl auf Mischungen mit hochstrukturierten Rußtypen beim Mischprozeß. FKM-Testmischung 3 enthält deshalb 20 phr des Rußtyps N550. Gewählt wurde ein Kneterfüllgrad von 50%. Die HKR-Messungen zur rheologischen Zielgröße Einlaufdruckverlust wurden bei 60°C mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt.

Hier sind es nun die überlagerten Effekte Erosion, Agglomeratbruch und „Molecular Slippage“, die gemeinsam mit zunehmender Rotordrehzahl einen immer deutlicheren Abbau mikrodispersiver Verbundstrukturen bewirken.

Die Wirkung der Rotordrehzahl durchläuft bei aktiv gefüllten Mischungen mit steigendem Knetfüllgrad ein Optimum und wächst mit zunehmender Polymerviskosität.

Das ein Abbau von Verbund- und Überstrukturen stattfindet, läßt sich auch aus dem Verlauf der mittleren Relaxationszeit  $\lambda_{(rel)}$  über die Scherrate ableiten. Eine zunehmenden Rotordrehzahl führt zu einem deutlichen Abfall der  $\lambda$ -Werte.

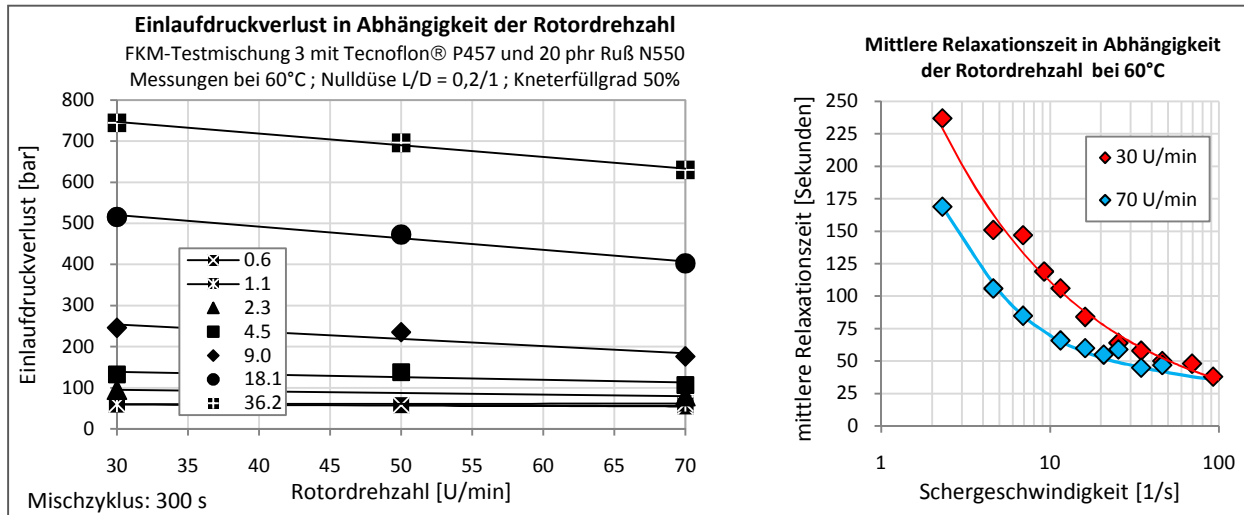


Abb. 50: Einlaufdruckverlust und mittlere Relaxationszeit in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 3

#### 4.6.4 Die 1. Normalspannungsdifferenz in Abhängigkeit der Rotordrehzahl

In Abb. 51 sind Normalspannungen in Abhängigkeit der Temperatur, der Schergeschwindigkeit und der Rotordrehzahl aufgetragen. Erwartungsgemäß wird unter stationären Strömungsbedingungen in der Rundkapillare für die inaktiv gefüllte FKM-Testmischung 1 kein Einfluß der Rotordrehzahl auf die 1. Normalspannungsdifferenz festgestellt, analog zur Situation im Einlaufbereich. Da die 1. Normalspannungsdifferenz nach Gleichung [53, 87] aus dem Viskositätsverlauf berechnet wird, kann dieses Ergebnis somit auch direkt aus dem identischen Niveau aller gemessenen Viskositätskurven abgeleitet werden (Abb. 52). Die Temperatur- und Schergeschwindigkeitsabhängigkeit der Normalspannungen ist dagegen deutlich erkennbar.

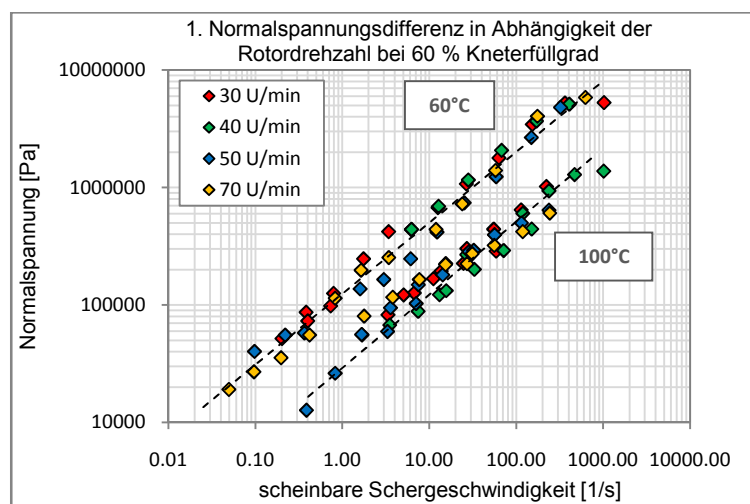


Abb. 51:  
1. Normalspannungsdifferenz in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1



#### 4.6.5 Scherviskosität in Abhängigkeit der Rotordrehzahl

Abb. 52 verdeutlicht für einen Knetfüllgrad von 60% und über einen weiten Schergeschwindigkeitsbereich den insignifikanten Einfluss einer steigenden Rotordrehzahl auf das Viskositätsniveau der FKM-Testmischung 1. Das selbe Ergebnis wird auch für andere Knetfüllgrade gefunden. Bedingt durch die verschiedene Knetbefüllung, unterscheidet sich nur das Viskositätsniveau bei niedrigen Scherraten voneinander, wie auch in Abb. 39 aufgezeigt.

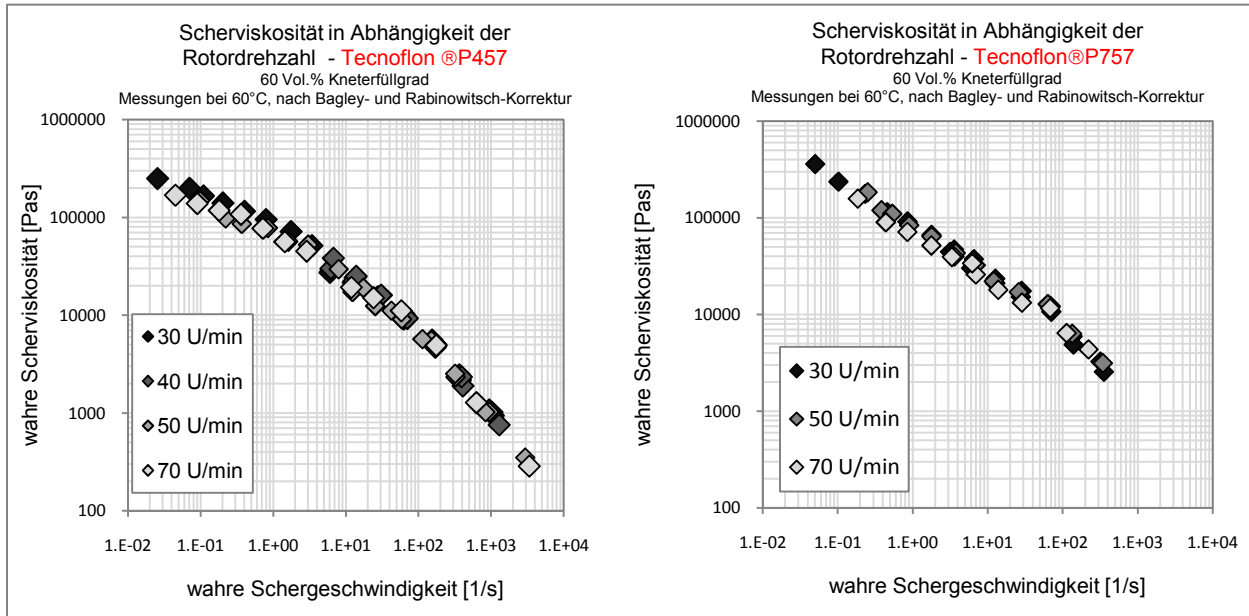


Abb. 52: Viskositätskurven zur Teilstudie Rotordrehzahl, FKM-Testmischungen 1 und 2

Auch die höhere Polymer- bzw. Mischungsviskosität der FKM-Testmischung 2 führt zu keiner Abhängigkeit von der Rotordrehzahl (Abb. 52, rechte Seite).

#### 4.6.6 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion zur Rotordrehzahl

Bei einem Knetfüllgrad von 60% durchläuft die Zinkoxid-Dispersion mit steigender Rotordrehzahl ein Optimum. Hier zeigt sich deutlich die Überlagerung zunehmender Erwärmung und sinkender Zug- und Scherspannungseinbringung in das Mischgut. Im betrachteten Fall der FKM-Testmischung 1 liegt das Optimum der makrodispersiven ZnO-Dispersiongüte bei Rotordrehzahlen um 50 U/min (Abb. 53).

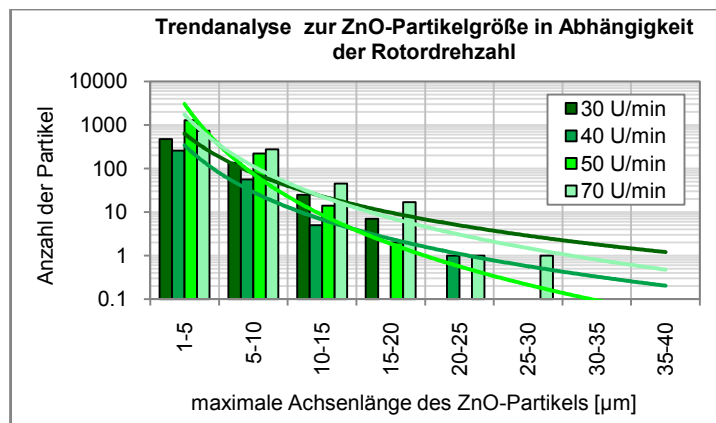
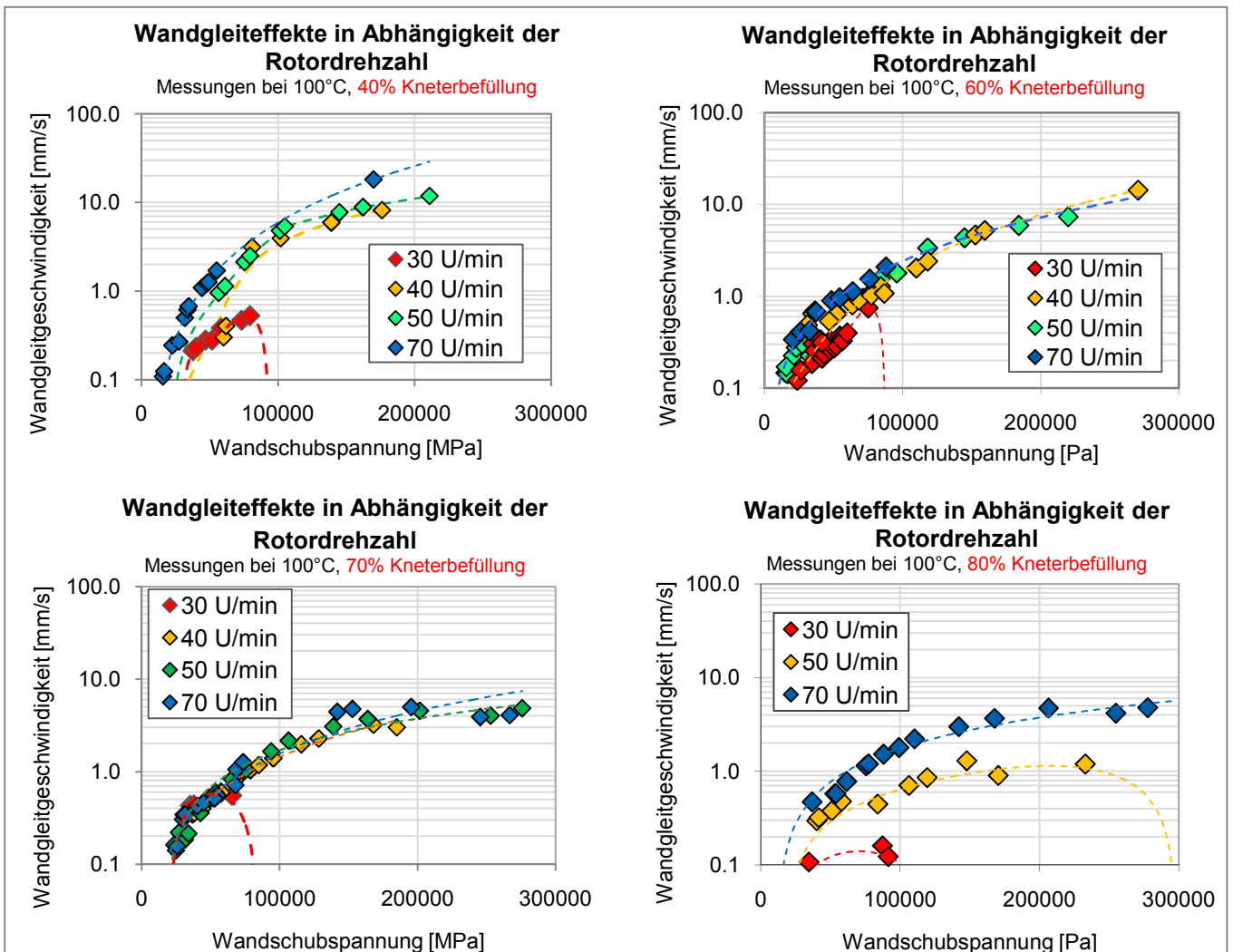


Abb. 53:  
Trendanalyse ZnO-Dispersion zur  
Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1

#### 4.6.7 Wandgleiteffekte in Abhängigkeit der Rotordrehzahl



**Abb. 54: Wandgleiteffekte in Abhängigkeit der Rotordrehzahl bei verschiedenen Kneterbefüllungen**

Bei 100°C wurden an der FKM-Testmischung 1 rheologische Messungen zum Wandgleiten durchgeführt. Mit zunehmender Rotordrehzahl treten Wandgleit-effekte immer ausgeprägter über die Wandschubspannung auf, die Kurven zur Wandgleitgeschwindigkeit verlaufen immer steiler.

Bei sehr niedrigen Kneterfüllgraden führt der Anstieg der Rotordrehzahl zu den deutlichsten Wandgleit-effekten. Ein hoher Füllfaktor kann dagegen den Einfluß einer steigenden Rotordrehzahl zu einem gewissen Grad kompensieren, die Kurvenverläufe zur Wandgleitgeschwindigkeit liegen auf einem niedrigerem Niveau (Abb. 54).

Eine zunehmende Rotordrehzahl erhöht die Temperatur im Mischgut und senkt die Scherspannungseinbringung, wodurch Koaleszenzprozesse gefördert werden. Hohe Kneterfüllgrade begrenzen aufgrund einer ausgeprägteren Spannungseinbringung in das Mischgut entsprechende Teilchenkollisionen.



## 4.7 Mischparameter Stempelschließdruck

### 4.7.1 Leistungskurven zum Stempelschließdruck

Der Stempelschließdruck übt auf das Zirkulationsverhalten des Mischgutes in der Mischkammer eine bedeutende Funktion aus, stellt somit einen weiteren wichtigen Mischparameter dar. Für die rheologischen Studien wurde der Stempelschließdruck zwischen 1,0 und 4,5 bar variiert. Alle weiteren Parameter zur Mischprozeßführung sind in Tab. 6 aufgeführt.

Ab dem Beginn der Füllstoffzugabe ist ein deutlicher Einfluß des Stempelschließdruckes auf den Verlauf der Leistungskurven zu beobachten. Der Leistungsanstieg erfolgt mit zunehmenden Stempelschließdruck immer schneller und ausgeprägter (Abb. 55), die Gesamtenergieeinbringung nimmt zu.

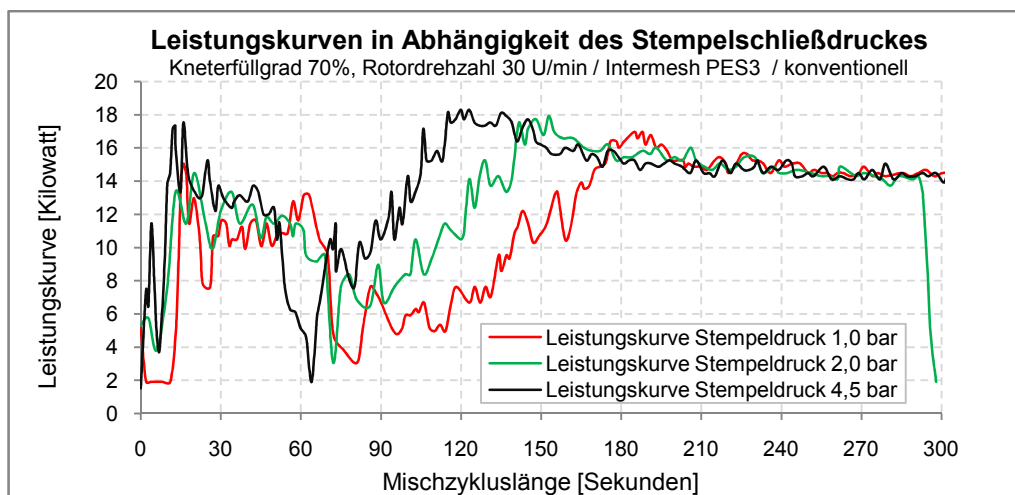


Abb. 55: Leistungskurven zum Stempelschließdruck

Die Ursache dafür ist die zeitliche Wegfunktion des Schließstempels (RAM-Funktion), die von der Höhe des Schließdruckes abhängt. Die Endposition des Schließstempels wird während des Mischprozesses umso später erreicht, je niedriger der Schließdruck gewählt ist. Der Einzugsvolumenstrom und die Kompaktierung werden durch einen steigenden Stempelschließdruck gefördert, daraus resultiert eine erhöhte Inkorporationsgeschwindigkeit. Das Haftreibungsmilieu zur Kammerwandung wird immer schneller durchlaufen.

### 4.7.2 Temperaturverläufe zum Stempelschließdruck

Die Erwärmung des Mischgutes wird mit steigendem Stempelschließdruck beschleunigt, da die Zirkulation und thermische Homogenisierung in der Mischkammer zunimmt. Die Temperaturentwicklung im Mischgut erreicht jedoch am Ende des Mischprozesses das gleiche Niveau.

Während sich die Leistungskurven in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes stark unterscheiden, fällt die Differenz zur Temperatureinstellung im Mischgut am Ende des Mischprozesses relativ gering aus. Das stellt gegenüber allen anderen Parameteruntersuchungen eine bisher ungewöhnliche Konstellation dar, bietet aber Ansätze bei einer späteren Mischprozeßoptimierung.

In Abb. 56 erkennt man anhand der Temperaturverläufe über den Mischzyklus den Einfluß des Stempelschließdruckes auf die Mischguterwärmung.

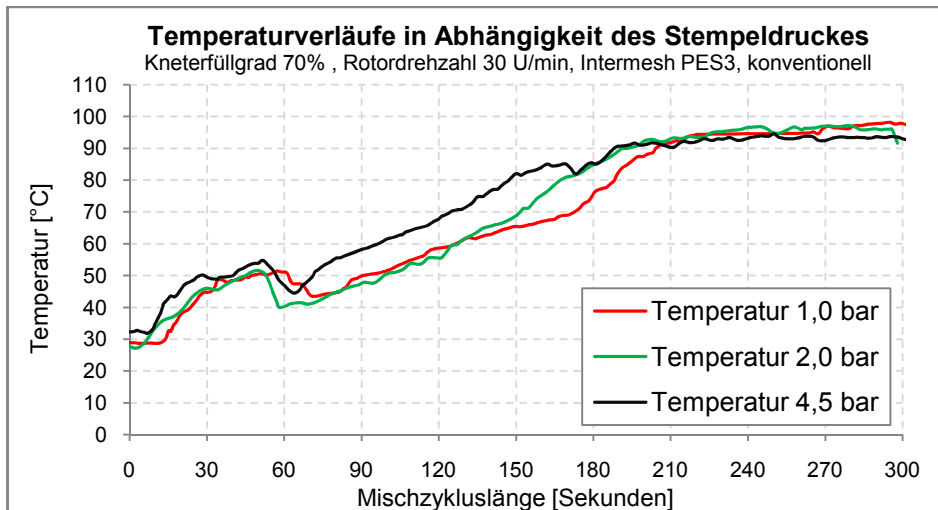


Abb. 56: Temperaturverläufe zum Stempelschließdruck

#### 4.7.3 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes

Der Trendverlauf der Einlaufdruckverluste kann als Indikator dienen, wie ausgeprägt sich beim Mischprozeß in Abhängigkeit eines Mischparameters mikrodispersive Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen ausbilden konnten. Diese bestimmen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten das elastische Verhalten der FKM-Mischung. Die elastischen Strömungsinstabilitäten werden durch eine zunehmende Differenz der Dehn- und Scherviskosität im Einlaufbereich bestimmt. Mit zunehmenden Stempelschließdruck steigen die Einlaufdruckverluste nur bei höheren Volumenströmen deutlich an, wie die rheologischen Messungen in Abb. 57 aufzeigen.

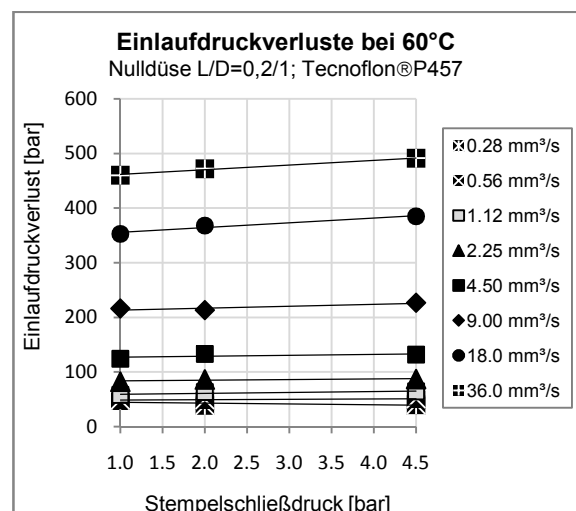


Abb. 57:  
Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Stempelschließdruck  
Knetfüllgrad: 70 %  
Rotordrehzahl: 30 U/min

Da der Stempel mit sinkendem Schließdruck eine immer größere Amplitudenbewegung auszuführen in der Lage ist, kann von einer zumindest temporären Kammeraufweitung ausgegangen werden, die einem niedrigerem Kneterfüllgrad gleich kommt und sich auch so in den rheologischen Messungen zum Einlaufdruckverlust äußert. Die von den thermischen Bedingungen und der Kompaktierung abhängige Inkorporation wird dabei beeinträchtigt.

Es ist jedoch davon auszugehen, dass mit abnehmenden Kneterfüllgrad der Einfluß des Stempelschließdruckes auf die Ausbildung mikrodyspersive Verbundstrukturen kleiner wird, da die erforderliche Zuhaltkraft sinkt (siehe Abb. 2).

#### 4.7.4 1. Normalspannungsdifferenz zur Studie Stempelschließdruck

Abb. 58 zeigt die Abhängigkeit der 1. Normalspannungsdifferenz vom Stempelschließdruck auf.

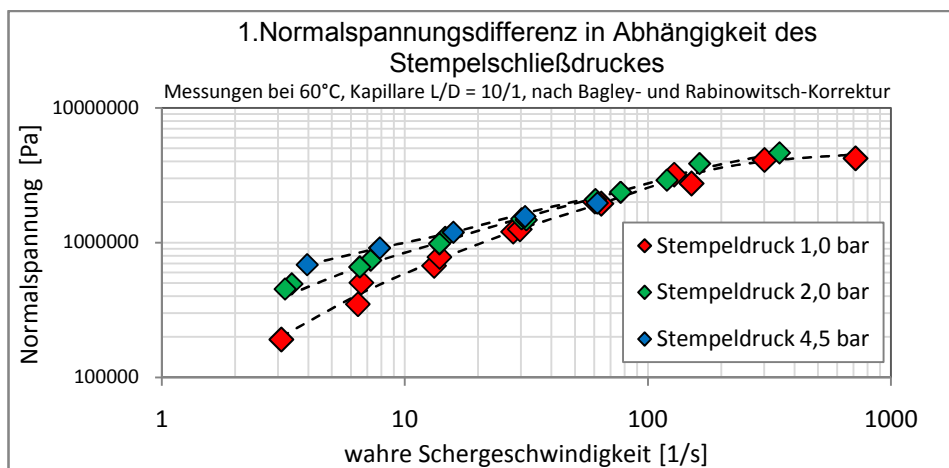


Abb. 58: 1. Normalspannungsdifferenz zur Studie Stempelschließdruck; FKM-Testmischung 1

#### 4.7.5 Scherviskosität in Abhängigkeit des Stempelschließdruck

Die Viskositätskurven müssen bei niedrigen Schergeschwindigkeiten ebenfalls eine Auffächerung aufzeigen, da diese, bei einer Erfüllung der beiden Spiegelrelationen nach Gleißle, in einer mathematischen Beziehung zur 1. Normalspannungsdifferenz stehen (Abb. 59).

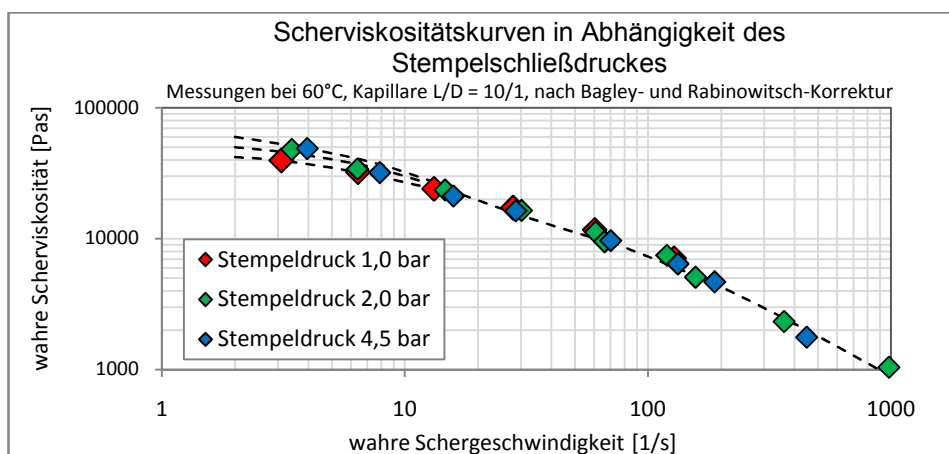


Abb. 59: Viskositätskurven in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes; FKM-Testmischung 1

#### 4.7.6 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion zum Stempelschließdruck

Den Einfluss des Stempelschließdruckes auf die Dispersionsqualität wird in Abb. 60 am Beispiel des Zinkoxides verdeutlicht. Mit sinkendem Schließdruck wird die ZnO-Dispersion verschlechtert, denn eine zunehmende temporäre Kameraufweitung und längere Verweilzeiten von Anteilen des Mischgutes im Zwickelbereich aufgrund des fehlenden Stempelschließdruckes sind die Ursachen für eine verzögerte Zug- und Scherkrafteinbringung. Hinzu kommt eine immer langsamere, inhomogener werdende Mischguterwärmung.

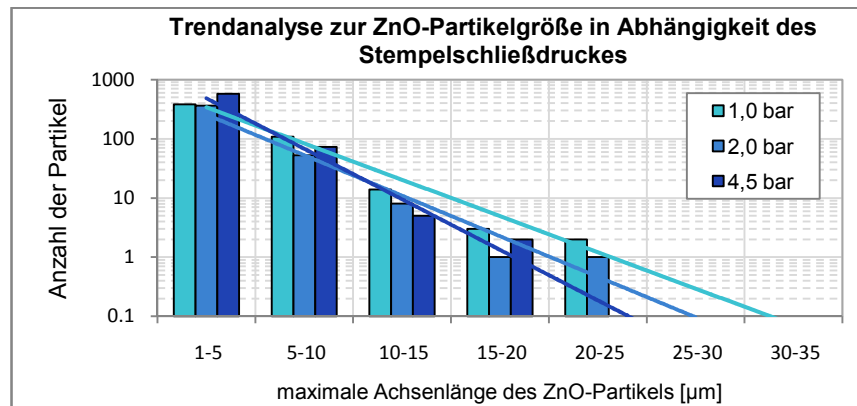


Abb. 60: Trendanalyse ZnO-Dispersion zum Stempelschließdruck, FKM-Testmischung 1

#### 4.7.7 Wandgleiteffekte in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes

Die Wandgleiteffekte durchlaufen mit zunehmendem Stempelschließdruck ein Optimum, welches aus der Überlagerung des Geschwindigkeitsanstieges der Mischguterwärmung und der vermehrten Einbringung von Scherspannungen resultiert. Ein hoher Stempelschließdruck hemmt demnach Teilchenkollisionen und Koaleszenzprozesse beim Mischen. Abb. 61 verdeutlicht durch die Auftragung der Wandgleitgeschwindigkeiten über die Wandschubspannung deren Abhängigkeit vom Stempelschließdruck. Die rheologischen Messungen wurden bei 100°C durchgeführt, die Auswertung erfolgte über das Mooney-Korrektur-Verfahren.

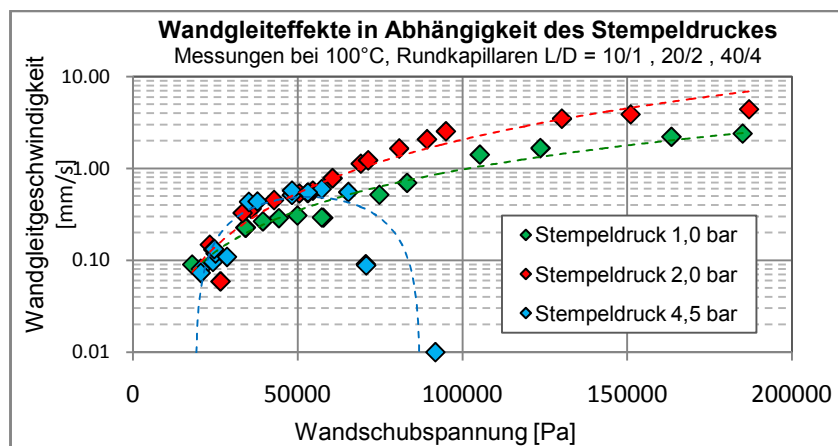


Abb. 61: Wandgleitgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes

## 4.8 Vergleich: Upside-Down-Verfahren/ konventionelle Mischweise

Die in Abschnitt 2.1.7 beschriebenen Argumente zum Upside-Down-Mischverfahren führen auch bei FKM-Fluorkautschukmischungen zu der Fragestellung, inwieweit das Upside-Down-Verfahren gegenüber der konventionellen Mischweise hier Vorteile bietet. Durch den Verzicht der vorgelagerten, reinen Mastikationsphase (z.B. 45 s) und einer damit nahezu zeitgleichen Füllstoffzugabe zu Beginn des Mischvorganges wäre gegenüber dem konventionellen Mischen der Mischzyklus zu verkürzen. Die rheologischen Untersuchungen sollen Vor- und Nachteile aufzeigen. Zum Vergleich der Mischmethoden wurde ein Kneterrüllgrad von 70% und eine Rotordrehzahl von 30 U/min gewählt. Für die Mischversuche wurde das Intermesh-Mischagregat W&P GK1,5E mit PES3-Rotorgeometrie eingesetzt. Alle weiteren Parametereinstellungen zum Mischprozeß sind der Tab. 6 zu entnehmen.

### 4.8.1 Leistungskurven zur Upside-Down- / konventionellen Mischweise

In Abb. 62 sind die Leistungskurven für das konventionelle und das Upside-Down-Verfahren über die Mischzykluslänge aufgetragen.

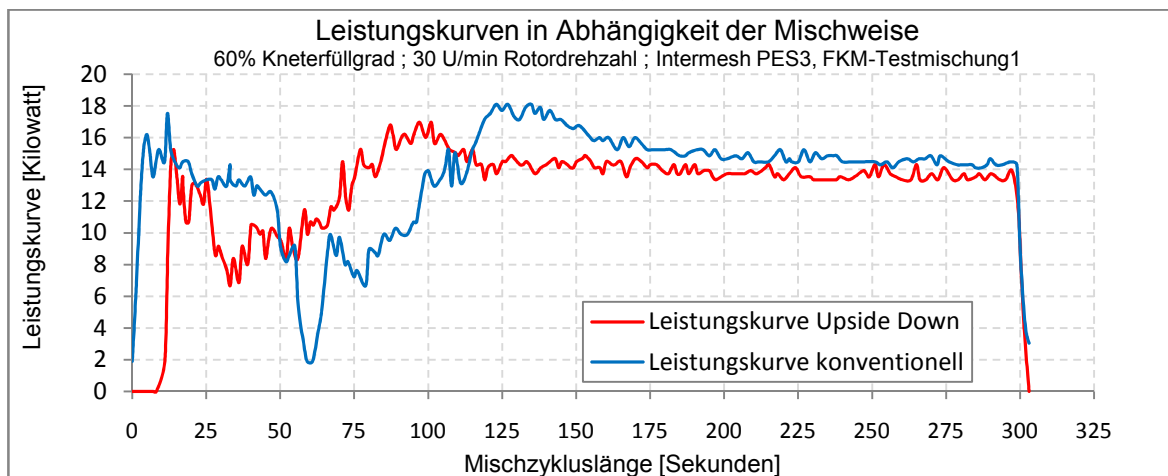


Abb. 62: Leistungskurven zur Upside-Down- / konventionellen Mischweise

### 4.8.2 Temperaturverläufe zur Upside-Down- / konventionellen Mischweise

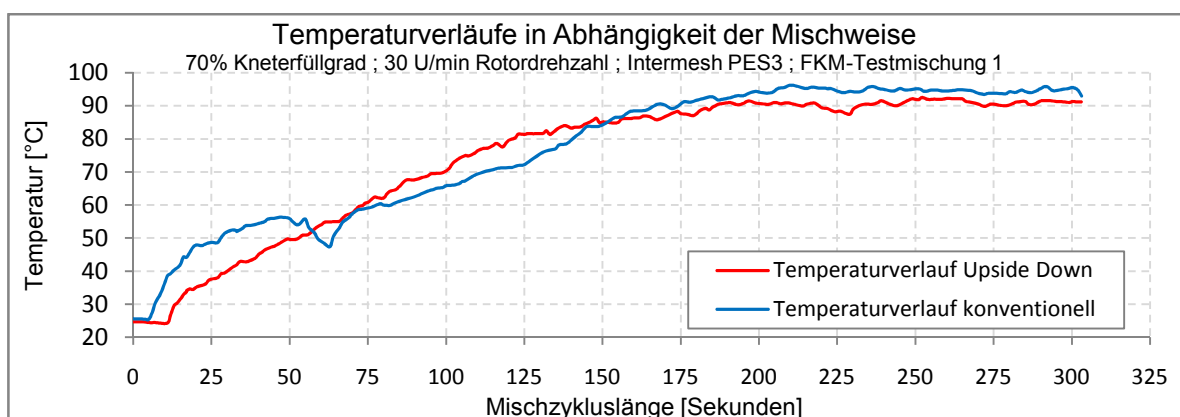


Abb. 63: Temperaturverläufe zur Upside-Down- / konventionellen Mischweise

Abb. 63 zeigt ergänzend die Temperaturverläufe für die beiden Mischmethoden über die Mischzykluslänge.

#### 4.8.3 Einlaufdruckverluste zur Upside-Down- / konventionellen Mischweise

Aufgrund der verlängerten Nachmischphase bei der Upside-Down-Methode, wo innerhalb der Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen zerstörende Vorgänge wie das „Molecular Slippage“ durch weitere inkorporative Prozesse immer weniger zu kompensieren sind, zeigen die Einlaufdruckverluste bei gleicher Mischzykluslänge gegenüber der konventionellen Mischweise eine tendentiell stärkere Abnahme (Abb. 64).

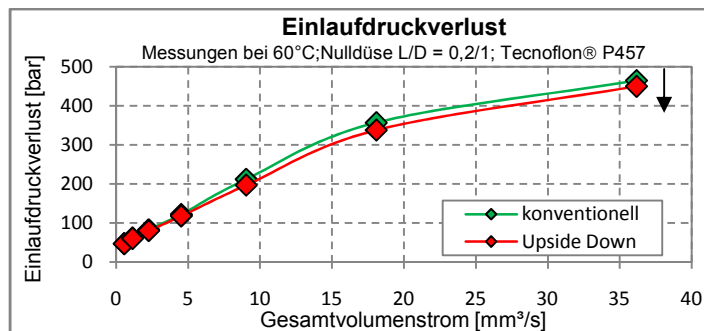


Abb. 64: Einlaufdruckverlust zur Upside Down- / konventionellen Mischweise

Diese These soll bei den nachfolgenden Untersuchungen zur Mischzykluslänge weiter ausgeführt werden: eine zunehmende Nachmischdauer nach einer abgeschlossener Inkorporationsphase (Abb. 1) bewirkt einen immer ausgeprägteren, dynamischen Abbau mikrodispersiver Polymer-Füllstoff Verbundstrukturen. Auch die Wandgleiteneffekte treten bei der Upside-Down-Methode ausgeprägter auf, da Koaleszenzprozesse bei hohen Mischtemperaturen durch die Länge der Nachmischdauer bestimmt werden.

#### 4.8.4 Zusammenfassung zur Upside-Down- und konventionellen Mischweise

Gegenüber der konventionellen Mischweise kann durch das Upside-Down-Verfahren der Mischzyklus der hier betrachteten FKM-Testmischungen verkürzt werden. Bei gleicher Mischzykluslänge senkt das Upside-Down-Verfahren die Mischungsnerbigkeit umso deutlicher, je höher die Molmasse des Polymerwerkstoffes bzw. umso aktiver die Rußbeladung ist (siehe Abschnitt 4.9.3).

Andererseits sollte das Upside-Down-Verfahren auf niedrige Mischungsviskositäten beschränkt bleiben, da zunehmende Polymer- und Mischungsviskositäten, eine Vortemperierung des Polymerwerkstoffes für eine optimale Mischgut-Zirkulation mehr und mehr erforderlich machen (siehe Abb. 2). Das geschieht dann durch die Mastikationsphase im kontinuierlichen Mischprozeß, wobei auf eine ausreichende Schererwärmung des Polymerwerkstoffes und einer konduktive Wärmezuführung durch Knetter-Vortemperierung geachtet werden muß.

## 4.9 Mischparameter Mischzykluslänge

### 4.9.1 Leistungskurven zur Mischzykluslänge

Zur Beurteilung des Einflusses der Mischzykluslänge auf das rheologische Verhalten der FPM1-Testmischung wurde das Upside-Down-Verfahren gewählt. Die Länge des Mischzyklus wurde mit 150, 300, 600 und 900 s vorgegeben. Alle Mischparametereinstellungen dieser Teilstudie sind in Tab. 6 aufgeführt.

Abb. 65 zeigt über einen breiten Bereich von Kneterbüllgrad-Einstellungen den Verlauf der Leistungskurven mit zunehmender Mischzykluslänge auf. Die Kurven fallen ab dem Leistungsoptimum mit zunehmender Mischdauer asymptotisch ab, umso deutlicher, je höher der Füllfaktor gewählt ist. Mit sinkender Kneterbefüllung wird die Leistungskurve immer unruhiger, infolge schlechter Mischgut-Zirkulation.

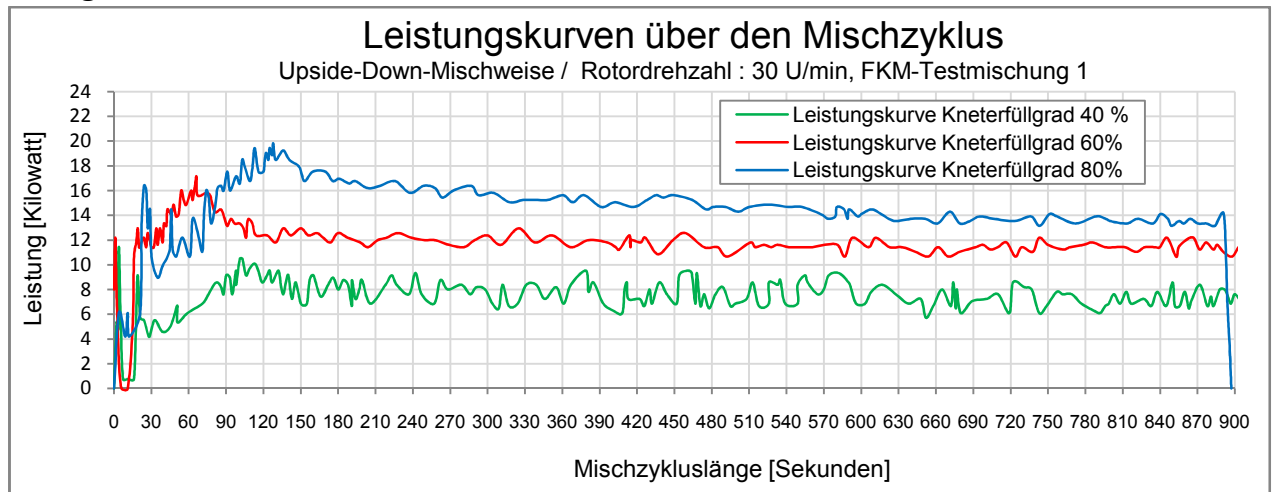


Abb. 65: Leistungskurven in Abhängigkeit der Mischzykluslänge

### 4.9.2 Temperaturverläufe zur Mischzykluslänge

Erst bei hoher Kneterbefüllung wird über die Mischdauer ein Temperaturmaximum durchlaufen, das eine signifikante Ausprägung besitzt (Abb. 66).

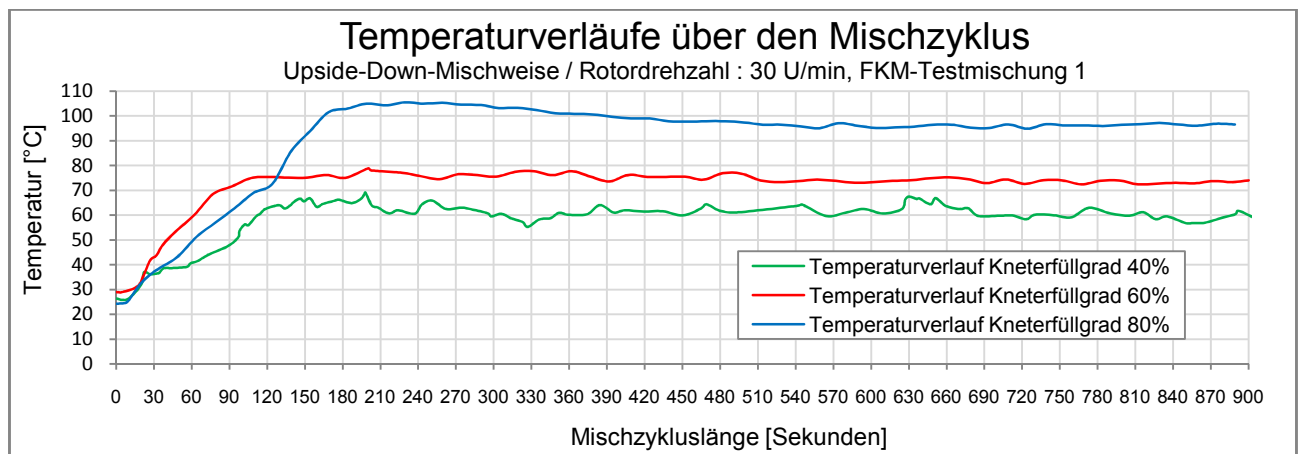


Abb. 66: Temperaturverläufe in Abhängigkeit der Mischzykluslänge



Aus den Leistungs- und Temperaturverläufe kann auch abgeleitet werden, dass eine Mindest-Mischdauer nicht unterschritten werden darf, die u.a. von Mischparametern wie dem Kneterrüllgrad abhängt. Die Rußeinarbeitungsphase muß abgeschlossen sein. Gegenüber der Upside-Down-Methode liegt die konventionelle Mischweise immer bei längeren Mischzyklen (Abb. 62).

#### 4.9.3 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Mischzykluslänge

Eine Auftragung der Bagley-Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Mischzykluslänge zeigt einen stetigen Abfall elastischer Anteile mit zunehmender Mischdauer auf (Abb. 67). Das Mischgut verliert mit fortschreitender Mischdauer seine „Mischungsnervigkeit“.

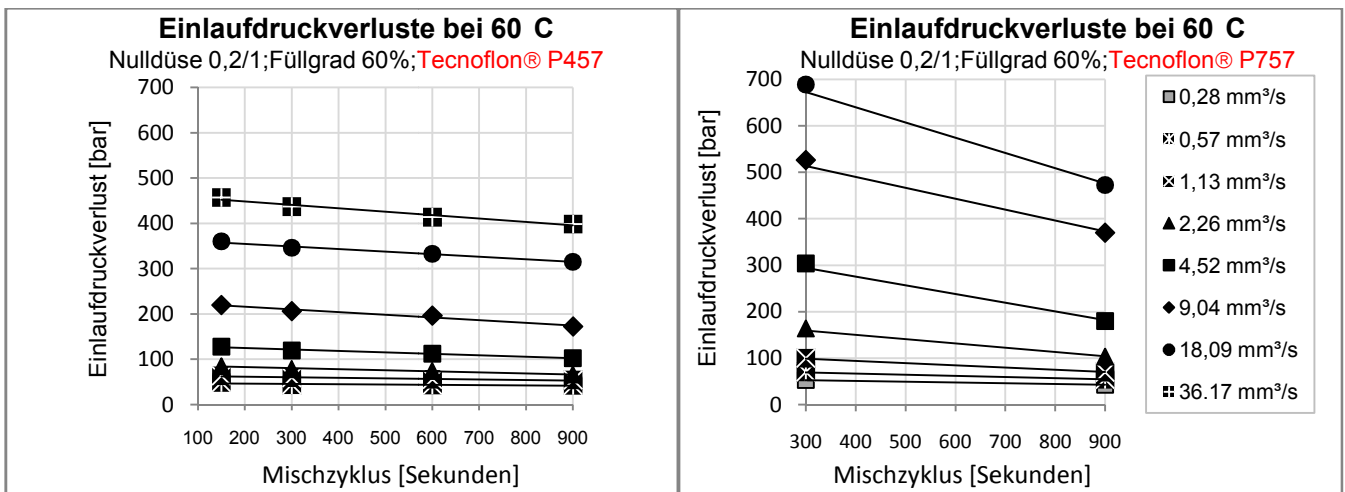


Abb. 67: Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Mischzykluslänge, FKM-Testmischungen 1+2, Füllfaktor 0,6

Hohe Volumenströme geben bei den rheologischen Messungen, bezogen auf Veränderungen im elastischen Verhalten, eine gute Auflösung wieder. In Abb. 68 ist neben der Mischzykluslänge der weitere Einfluß des Kneterrüllgrades auf die Einlaufdruckverluste am Beispiel der FKM-Testmischung 1 dargestellt.

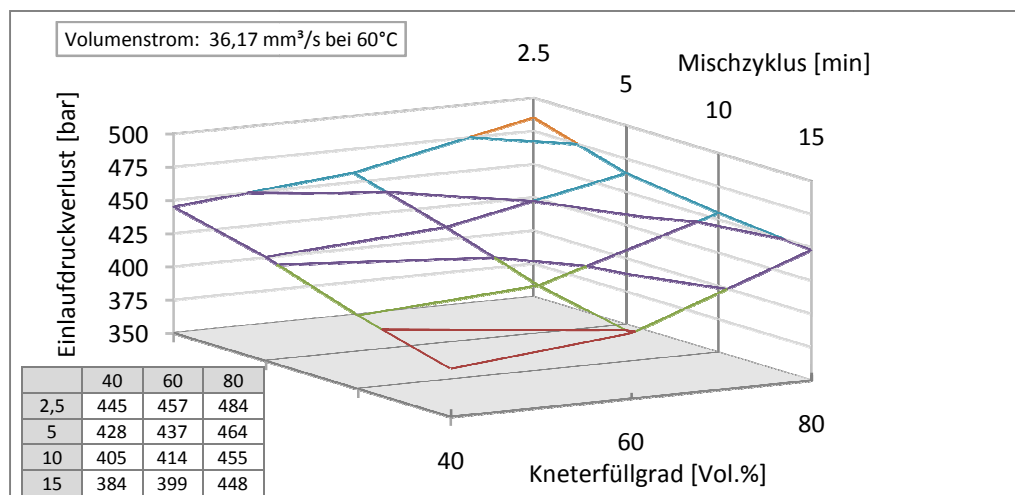


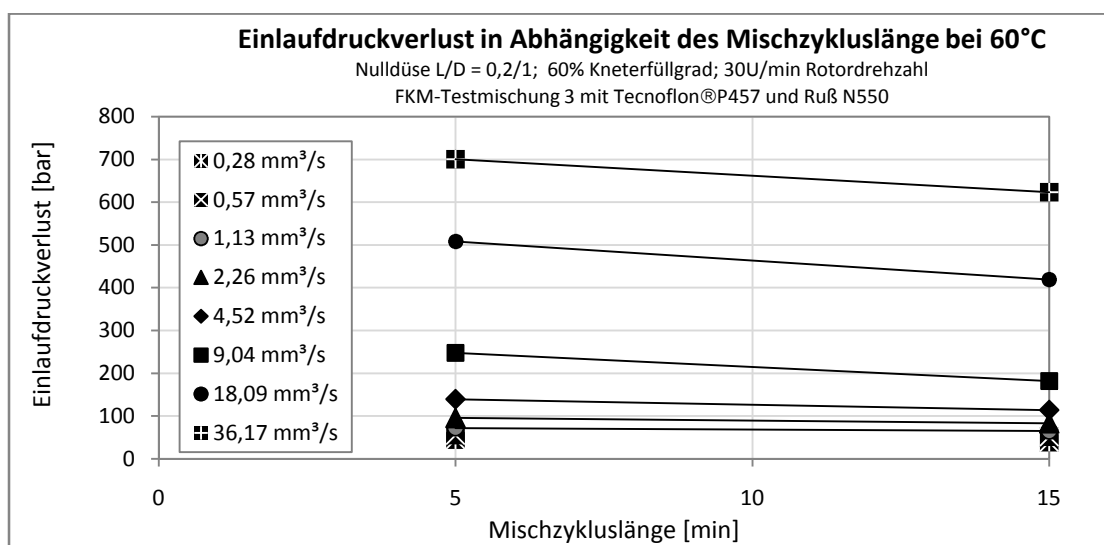
Abb. 68: Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Mischzykluslänge und des Kneterrüllgrades bei hohem Volumenstrom, FKM-Testmischung 1, Füllfaktor 0,6



Der Mischprozeß muss als komplexes, überlagertes Wechselspiel aus erzeugenden und zerstörenden Vorgängen, bezogen auf die mikro- und makrodispersiven Verbund- und Überstrukturen, betrachtet werden. Mit zunehmender Nachmischdauer nimmt der Einfluß der Zerstörungsvorgängen immer deutlicher zu.

Bezogen auf inaktiv-gefüllte Mischungen setzt durch komplexe Spannungsfelder und -peaks, sowie durch Deformationsänderungen bei der Mischgut-Zirkulation vermehrt ein Ablösen und Abgleiten von Kautschuksegmenten an der Füllstoffoberfläche ein. Das wird überlagert sein durch erosive Effekte an den niederstrukturierten Rußpartikeln. Inkorporative Vorgänge scheinen in dieser Mischprozeßphase immer weniger oder fehlerhafter ausgleichen zu können.

Wie sich niedrige Kneterfüllgrade und lange Mischzyklen in ihrer zerstörenden Wirkung überlagern können, verdeutlicht Abb. 68. In Verbindung mit hohen Dehndeformationen ist der Einfluß einer zunehmenden Mischdauer auf die Absenkung der Einlaufdruckverluste signifikanter ausgeprägt.



**Abb.69: Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Mischzykluslänge zur FKM-Testmischung 3**

Im Vergleich zur FKM-Testmischung 1 erfolgt bei der FKM-Testmischung 3 mit dem aktiven Rußtyp N550 über die Mischzykluslänge ein noch wesentlich ausgeprägter Abbau elastisch wirkender Verbundstrukturen (Abb. 69). Hier adiert sich zu den Mechanismen der Erosion und des Molecular Slippage der sog. Agglomerat-Bruch aufgrund der höheren Rußstruktur, wodurch mikrodyspersive Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen und makrodispersive Ruß-Überstrukturen stärker zerstört werden.

#### 4.9.4 1. Normalspannungsdifferenz zur Studie Mischzykluslänge

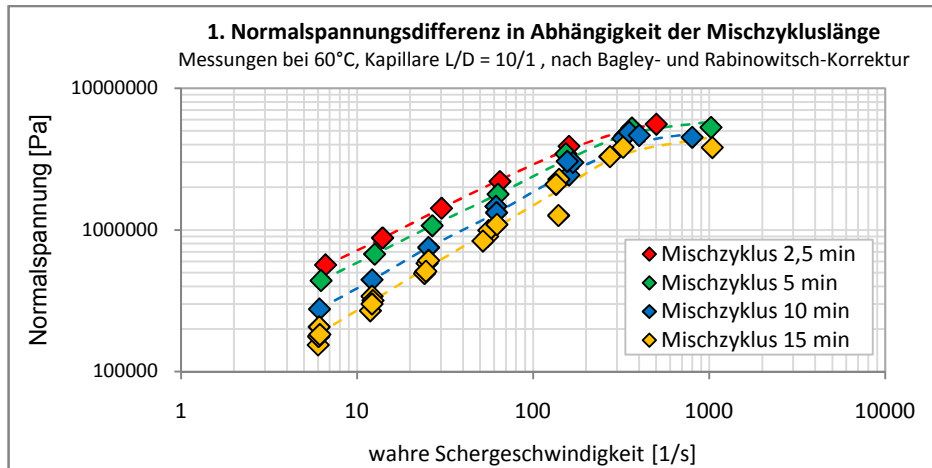


Abb. 70: 1. Normalspannungsdifferenz zur Studie Mischzykluslänge, FKM-Testmischung 1

Für die stationären Zustände einer Rohrströmung zeigen die Normalspannungen mit absinkender Schergeschwindigkeit eine deutliche Auffächerung zwischen den Kurvenverläufen (Abb. 70). Eine zunehmende Mischzykluslänge führt somit zu einem Absinken der Normalspannungsanteile. Die 1. Normalspannungsdifferenz wurde nach Gleißle [53, 87] aus den Viskositätskurven mathematisch abgeleitet. Deshalb müssen die Viskositätskurven bei niedrigen Scherraten selber eine deutliche Abhängigkeit von der Mischzykluslänge aufzeigen.

#### 4.9.5 Scherviskosität in Abhängigkeit der Mischzykluslänge

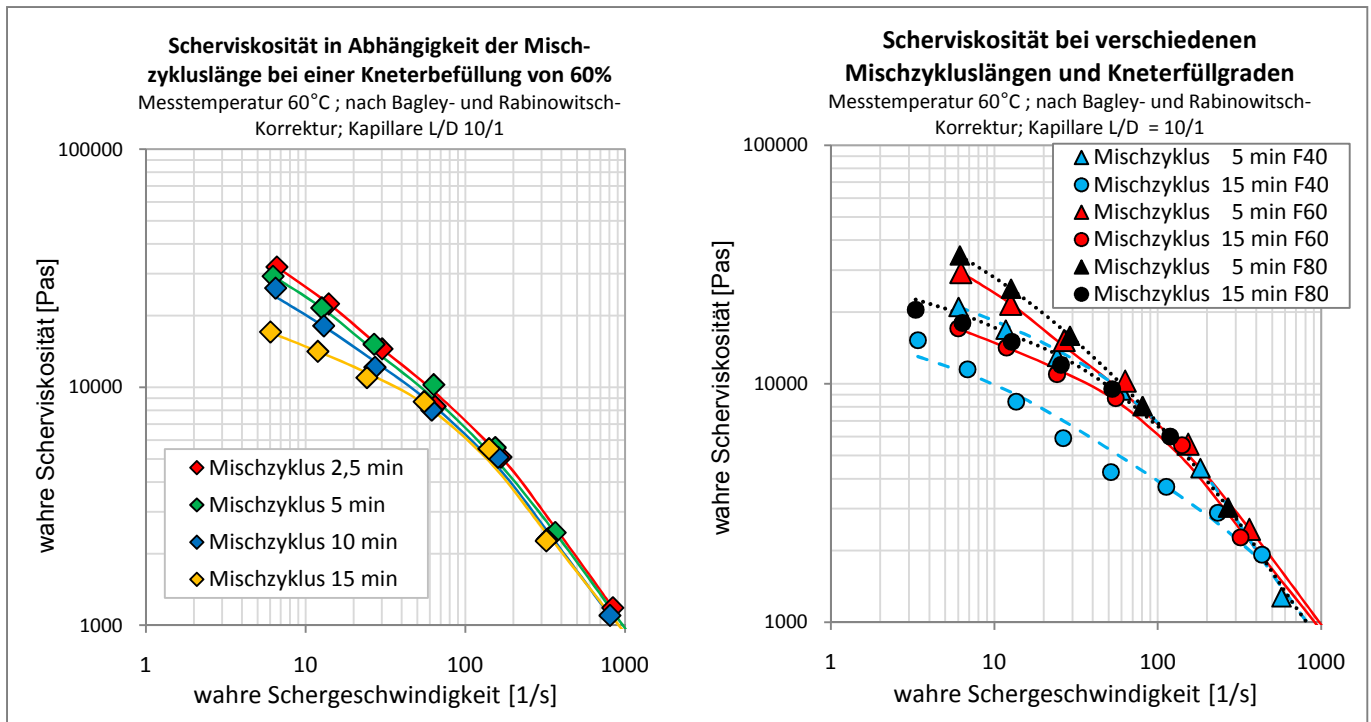


Abb. 71: Scherviskosität in Abhängigkeit der Mischzykluslänge, FKM-Testmischung 1

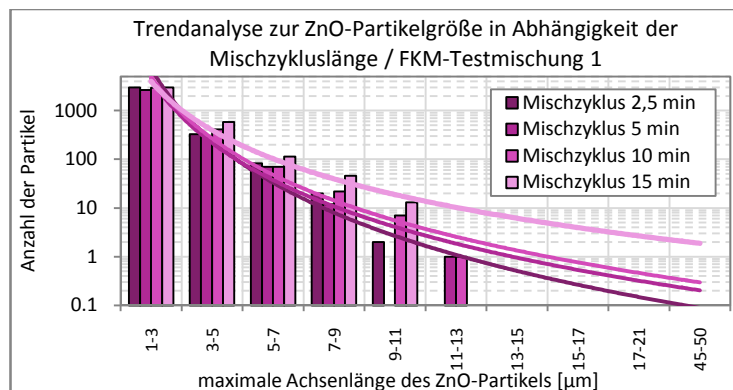
Die beiden Diagramme in Abb. 71 geben Viskositätsverläufe in Abhängigkeit der Mischzykluslänge wieder, zudem werden verschiedene Kneterrüllgrade verglichen. Die rheologischen Messungen wurden bei 60°C durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten mit zunehmender Mischdauer eine deutliche Viskositätsabsenkung stattfindet. Ein abnehmender Kneterrüllgrad addiert sich zu dem Einfluß der Mischzykluslänge, wodurch sich das Viskositätsniveau in einem weiten Bereich einstellen läßt. Wenn beim Mischprozeß eine Reduzierung der Fließfähigkeit bzw. der Mischungsnervigkeit angestrebt wird, sind lange Mischzyklen erforderlich, denen man aber auch durch eine Reduzierung des Füllfaktors entgegenwirken kann. Gegenüber dem meist angestrebten Ansatz einer direkten Kostenreduzierung durch eine Mischzeitverkürzung bieten längere Mischzyklen demnach verfahrenstechnische Vorteile bei der nachfolgenden Weiterverarbeitung, z.B. im elastomeren Spritzverfahren mit Kaltkanaltechnologie, wo eine Beseitigung von Spritzfehlern durch höhere Werkzeuginnendrucke als Folge reduzierter Spritzdruckverluste im Verteilerblock möglich wird.

#### 4.9.6 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion zur Mischzykluslänge

Als weiterer Aspekt muss auch der Einfluß der Mischzykluslänge auf die Qualität der makrodispersiven Füllstoffdispersion betrachtet werden, da eine deutliche Abhängigkeit über einer Vielzahl von Studien [75, 115] beschrieben worden ist.

Aussagen zur Dispersionsqualität mit zunehmender Mischdauer werden über die, in Abschnitt 4.1.2 vorgestellte Trendanalyse getroffen. Klassifiziert wurde über die maximale Achsenlänge der erfassten ZnO-Partikel (Abb. 72).

Schon nach einer Mischzykluslänge von 2,5 Minuten ist eine hohe Dispersionsqualität erreicht. Diese verschlechtert sich geringfügig bei Mischzyklen bis 5 Minuten. Ab einer Mischdauer von 10 Minuten kommt es zu einer weiteren Verschiebung in Richtung größerer Dispersion, es bilden sich erste Agglomerat-Inseln aus Zinkoxid durch Wanderung und Flokkulation der Pigmentpartikel. Nach einer Mischdauer von 15 Minuten sind die Agglomeratinseln weiter gewachsen.



**Abb. 72: Trendanalyse ZnO Dispersion zur Mischzykluslänge, FKM-Testmischung 1**

#### 4.9.7 Wandleiteffekte in Abhängigkeit der Mischzykluslänge

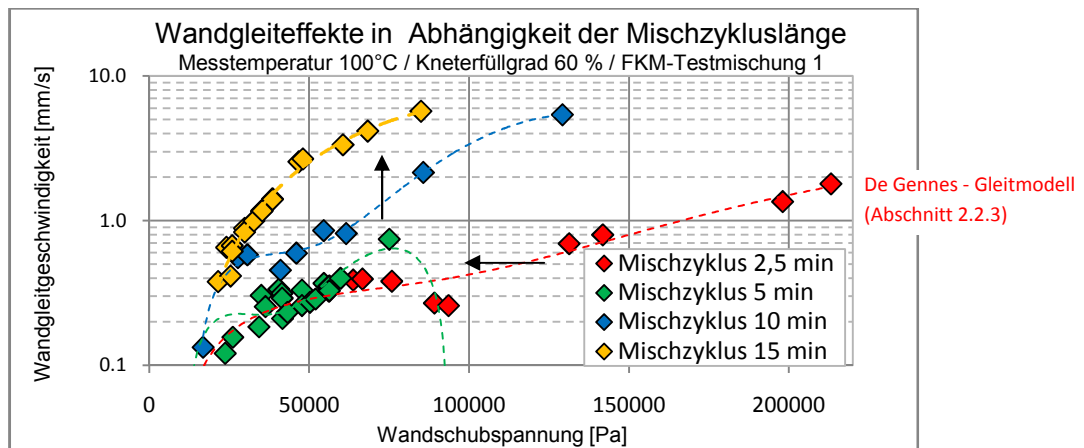


Abb. 73: Wandleiteffekte zur Mischzykluslänge

Mit zunehmender Mischzykluslänge unterliegt die niederviskose Fließhilfe Octadecylamin immer ausgeprägteren Koaleszenzprozessen. Das fördert Wandleiteffekte, wie über rheologische Messungen am HKR bei 100°C dargestellt werden kann (Abb. 73). Mit zunehmender Mischzykluslänge ist ein Anstieg der Wandgleitgeschwindigkeit im Bereich niedriger Wandschubspannungen deutlich sichtbar.

## 4.10 Mischparameter Rotorspalt

Für die folgenden Untersuchungen wurde ein Knetfüllgrad von 80% unter dem Aspekt gewählt, das eine Rotorspaltveränderung das Zirkulationsverhalten bzw. den Einzugsvolumenstrom bei einer hohen Knetbefüllung erheblich beeinflussen sollte, mit deutlichen rheologischen Auswirkungen auf das Mischgut. Für die Untersuchungen wurde ein Pomini-Innenmischer VIC 1.9 eingesetzt, der über die Variable-Intermesh-Clearance-Technologie verfügt. Der Rotorspalt wurde für die einzelnen Mischversuche in einem Bereich von 1,5 bis 6,0 mm variiert. Die weiteren Mischparameter sind in Tab. 6 aufgeführt.

### 4.10.1 RAM-Funktionen in Abhängigkeit des Rotorspaltes

In Abb. 74 sind die Schließstempelbewegungen, d.h. die sog. RAM-Funktionen, in Abhängigkeit des Rotorspaltes, über die Mischzykluslänge aufgetragen. Mit zunehmender Rotordistanz wird beim Beschickungsvorgang für die Stempelschließwege ein zeitliches Minimum durchlaufen. Demnach übt eine mittlere Rotorspalteinstellung den günstigsten Einfluss auf die reine, effektive Mischdauer aus, wo sich der Mischkammerinnendruck voll ausbilden kann und eine ausgeprägte Mischgutzirkulation vorherrscht.

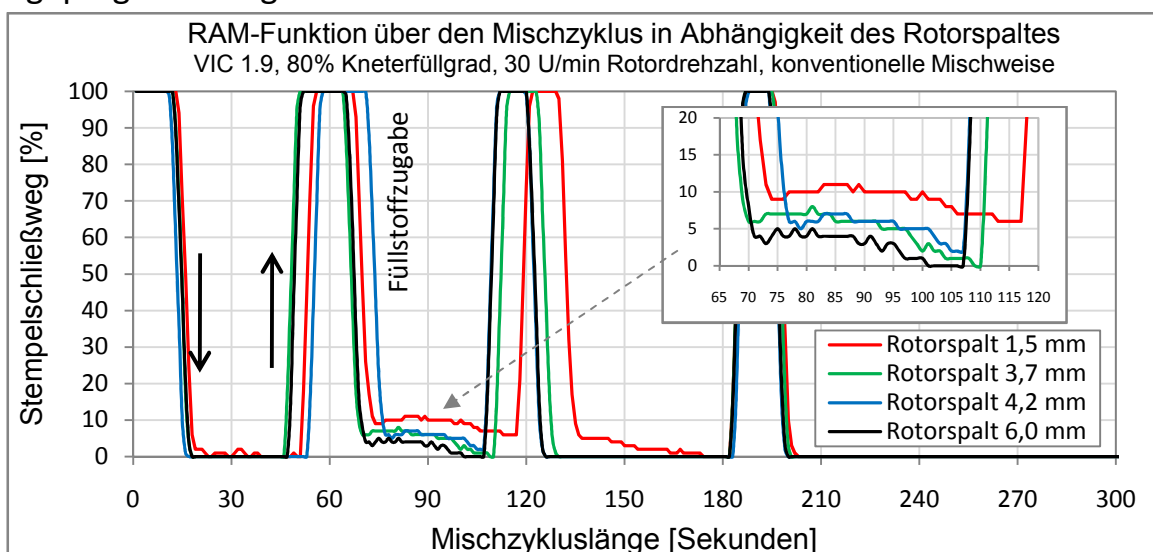
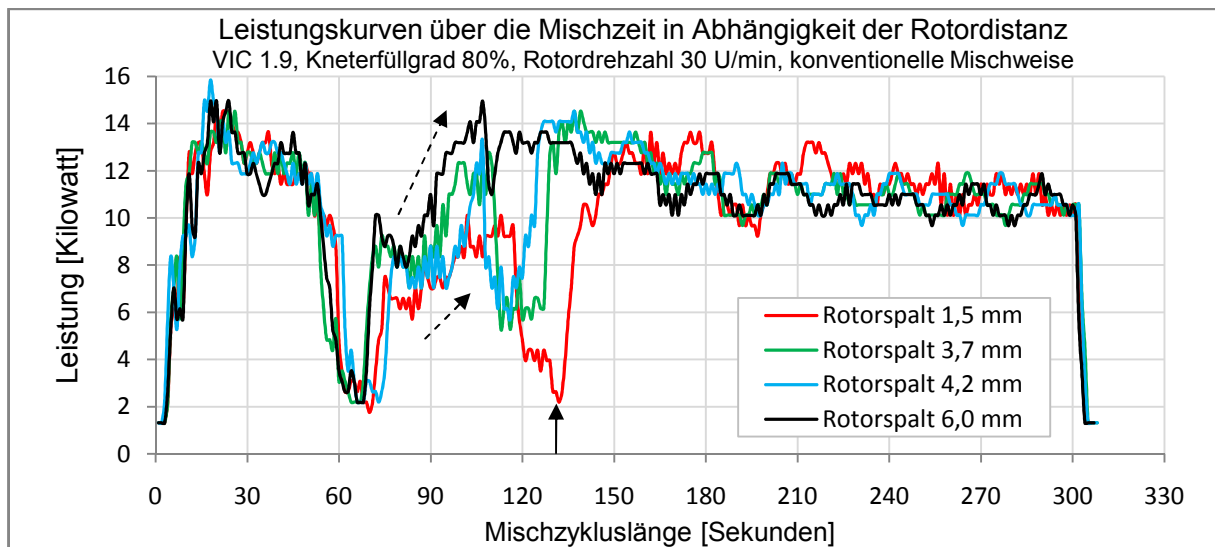


Abb. 74: Schließstempelwege in Abhängigkeit des Rotorspaltes

### 4.10.2 Leistungskurven in Abhängigkeit des Rotorspaltes

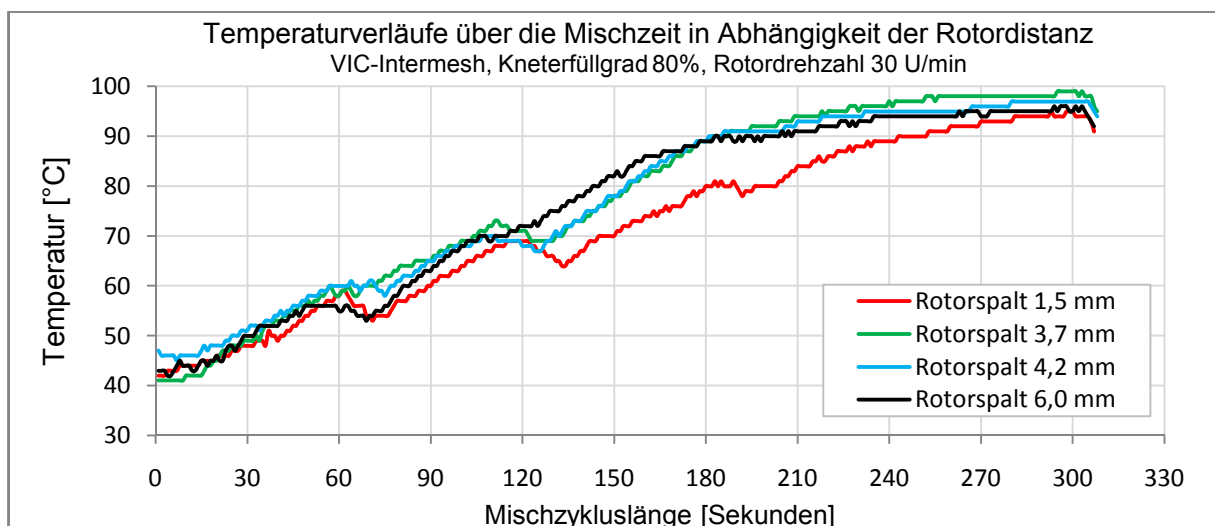
Der zeitliche Aufbau des maximalen Leistungspeaks nach der direkten Zugabe der Zuschlagstoffe verläuft umso träger, je enger der Rotorspalt gewählt wird. Die Leistungskurven zeigen zudem mit immer engeren Rotorspalt eine zunehmende Sensibilität bezüglich Zwischenbelüftungen auf, d.h. die Kurven brechen durch die Stempelbewegung zunehmend ein. Den höchsten Leistungspeak bei der Rußeinarbeitung erzielt man mit der größten Rotorspalteinstellung.



**Abb. 75: Leistungskurven in Abhängigkeit des Rotorspaltes, FKM-Testmischung 1**

Die Auslauf der Leistungskurven in der Nachmischphase (> 150s) liegt bei allen Spalteinstellungen auf nahezu deckungsgleichem Niveau (Abb. 75).

#### 4.10.3 Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Rotorspaltes



**Abb.76: Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Rotorspaltes, FKM-Testmischung 1**

Die Masseerwärmung läuft bei den größeren Rotorspalt-Einstellungen mit nahezu gleicher Geschwindigkeit ab. Das maximal erreichte Temperaturniveau in der Endphase der Mischzeit bewegt sich in einem Bereich zwischen 94 und 98°C (Abb. 76). Der Rotorspalt von 1,5 mm benötigt dagegen längere Mischzyklen (> 300s), bis von einer ausreichenden Temperaturhomogenität im Mischgut ausgegangen werden kann. Die Kinetik der Erwärmung wird in dieser Einstellung durch eine besonders beeinträchtigte Mischgutzirkulation bestimmt. Der Einfluß der Rotordistanz bezüglich der Temperaturentwicklung im Mischgut ist gegenüber anderen Mischparametern als deutlich niedriger einzustufen. Tendentiell führen mittlere Rotordistanzen zu der höchsten Temperaturentwicklung im Mischgut.

#### 4.10.4 Energieeinbringung in Abhängigkeit des Rotorspaltes

Die höchste Energieeinbringung über den Mischzyklus erfolgt mit der Rotordistanz 6 mm. Der Rotorpalt mit 1,5 mm hingegen führt zu der niedrigsten Energieeinbringung. Die Rotorabstände 3,7 und 4,2 mm bewegen sich bezüglich der Energiekurven nahezu deckungsgleich auf mittleren Niveau (Abb. 77).

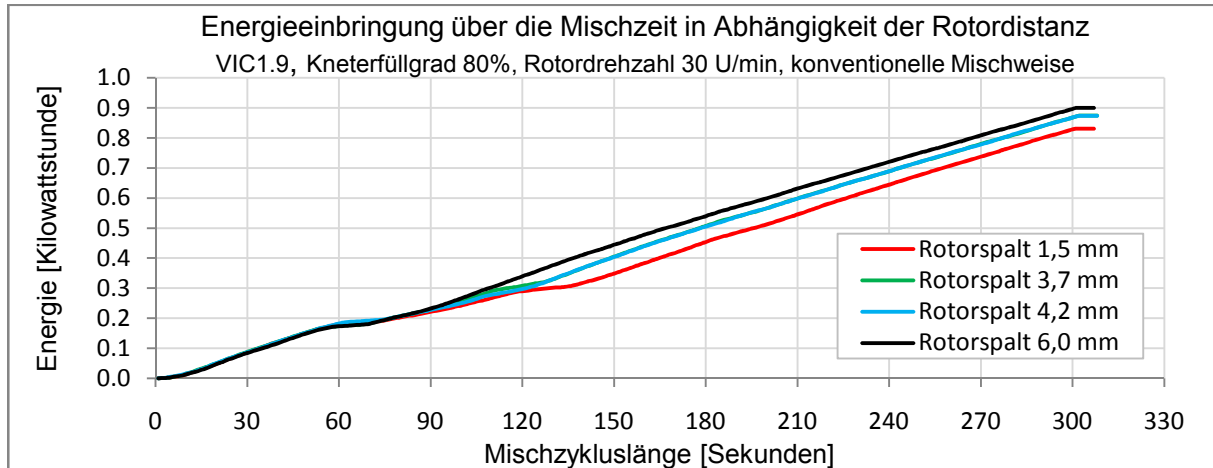


Abb. 77: Energieeinbringung in Abhängigkeit des Rotorspaltes, FKM-Testmischung 1

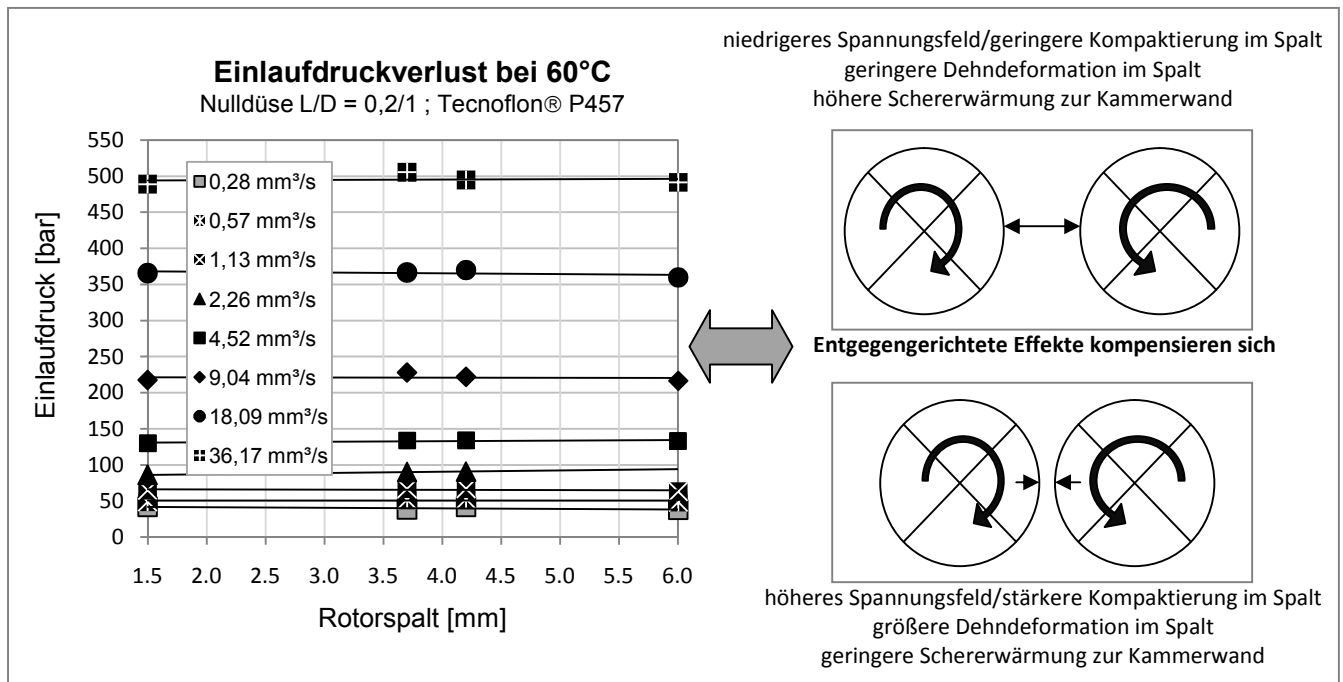
Bei einem großen Abstand der Rotorkörper wird das Material durch ein ausgewogenes Verhältnis von Zirkulation und Schereinwirkung am stärksten beansprucht, wobei ein Großteil der Scherung zwischen Mischkammerwand und Rotoren stattfindet. Die Verlagerung der Energieeinbringung zwischen die Rotoren, durch eine Verringerung ihrer Distanz zueinander, scheint beim betrachteten Kneterfüllgrad weniger effektiv zu sein.

#### 4.10.5 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Rotorspaltes

Die Ergebnisse zeigen auf, dass bei hohen Kneterfüllgraden und mäßigen Rotordrehzahlen der Einfluß des Rotorspaltes auf die Ausbildung elastisch wirkender Verbundstrukturen bei der betrachteten FKM-Testmischung 1 zu vernachlässigen ist. Bei großer wie auch kleiner Rotordistanz kompensieren sich entgegengerichtete Effekte, wie in Abb. 78 verdeutlicht.

Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei niedriger Kneterbefüllung (40-60%) ein eng gewählter Rotorspalt den Eintrag hoher Dehndeformationen in das Mischgutes fördern wird. Die Folge wäre dann ein Absinken der Einlaufdruckverluste. Diese Theorie stützen schlankere Rotorkörper, wie PES5, PES6 oder VIC, mit höherer Flügelauslegung gegenüber PES3 (siehe Abschnitt 4.12.10). Sie vergrößern den Rotorspalt, verringern die Rotorspaltänderung und reduzieren damit die Dehndeformationen.

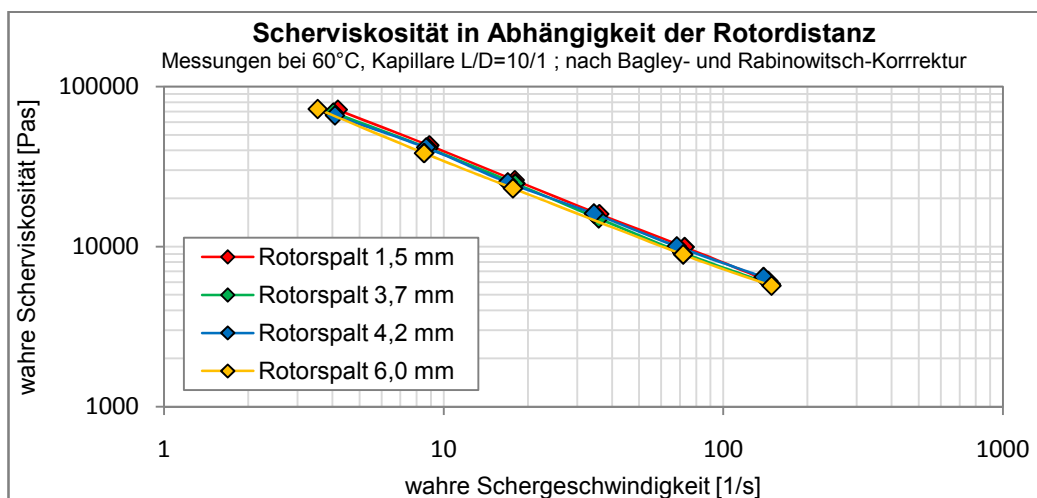
Eine kleine Rotorspalteneinstellung wird sich mit steigender Rotordrehzahl bei einem hohen Füllfaktor immer ungünstiger auf die Mischgutzirkulation auswirken, vor allem mit steigender Mischungsviskosität (z.B. FKM-Testmischung 3).



**Abb. 78: Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Rotorspaltes**

#### 4.10.6 Scherviskosität in Abhängigkeit des Rotorspaltes

Die Scherviskositätskurven (Abb. 79) zeigen keine Abhängigkeit von der Rotorspalteinstellung unter den vorgegebenen Mischprozeßbedingungen.



**Abb. 79: Scherviskosität in Abhängigkeit des Rotorspaltes**

#### 4.10.7 Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Rotorspaltes

Die Wandgleiteneffekte zeigen in Abhängigkeit der Rotorspalteinstellung einen Trend in der Form auf, das sie sich mit einem zunehmenden Rotorspalt auf einen immer breiteren Bereich der Wandschubspannung ausweiten (Abb. 80). Aus den Zusammenhängen kann somit abgeleitet werden, dass die Scher- und Zugspannungen im Rotorspaltbereich mit zunehmender Distanz der Rotorkörper absinken, wodurch Koaleszenzprozesse innerhalb der dispersen Phase (Octadecylamin) begünstigt werden.



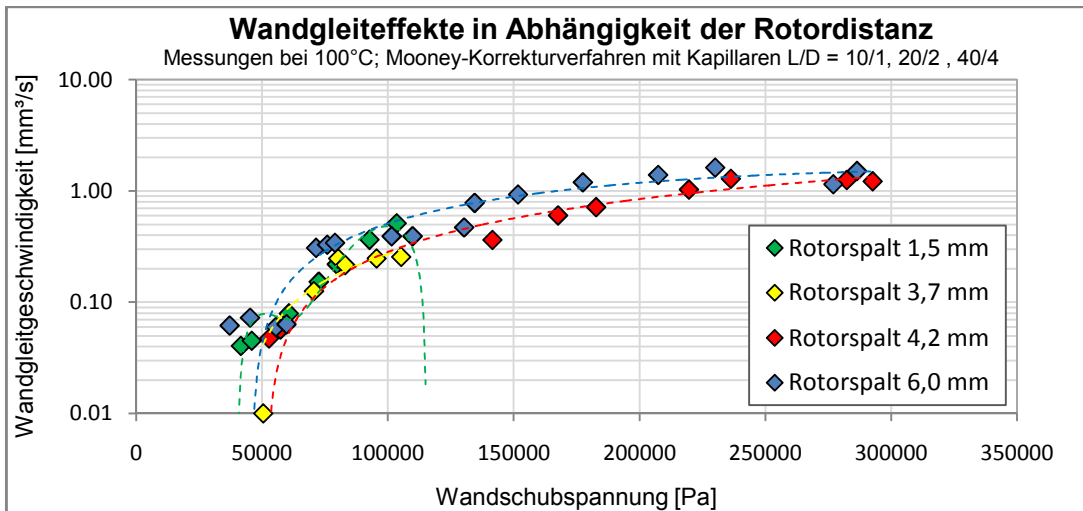


Abb. 80: Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Rotorspaltes

#### 4.10.8 Trendanalyse Zinkoxid-Dispersion in Abhängigkeit des Rotorspaltes

Für eine Kneterbefüllung von 80%, wo der Einzugsvolumenstrom beim VIC-Intermesh-Verfahren eine hohe Sensibilität aufweist, durchläuft die ZnO-Dispersion mit zunehmenden Rotorspalt ein Optimum.

Die schlechteste Dispersion in dieser Reihe zeigt erwartungsgemäß die engste Rotorspalteinstellung, da die Mischgutzirkulation mit dieser Einstellung am stärksten behindert wird.

Aber auch die größte Spalteinstellung führt zu einer tendentiell schlechteren ZnO-Dispersion, da nun das Spannungsfeld im Rotorspalt am niedrigsten liegt. Eine Rotorspaltweite von 4,2 mm stellt das Optimum der Trendanalyse dar, wie in Abb. 81 für die hier gewählte Mischprozeßführung verdeutlicht wird.

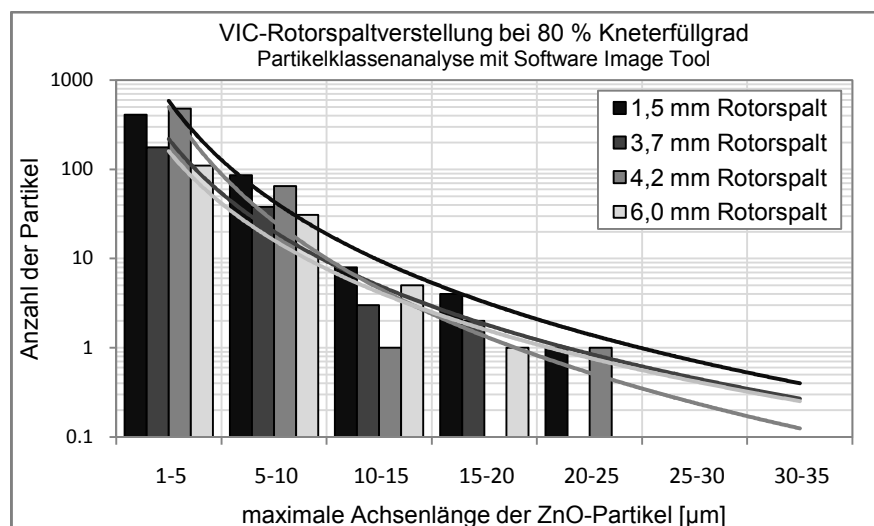


Abb. 81: Trendanalyse zur ZnO-Dispersion in Abhängigkeit des Rotorspaltes

## 4.11 Mischparameter Rotorgeometrie: Vergleich der Rotorkörper PES3 und VIC

### 4.11.1 Leistungskurven in Abhängigkeit des Knetfüllgrades (VIC/PES3)

Der signifikante Einfluß der Rotorgeometrie auf die mikro-rheologischen Vorgänge und die Ausbildung mikro- und makrodispersiver Verbund- bzw. Überstrukturen während des Mischprozesses wurde schon im theoretischen Teil deutlich hervorgehoben. In Tab. 6 sind die vorgegebenen Prozeßbedingungen zu dieser Untersuchungsreihe aufgeführt.

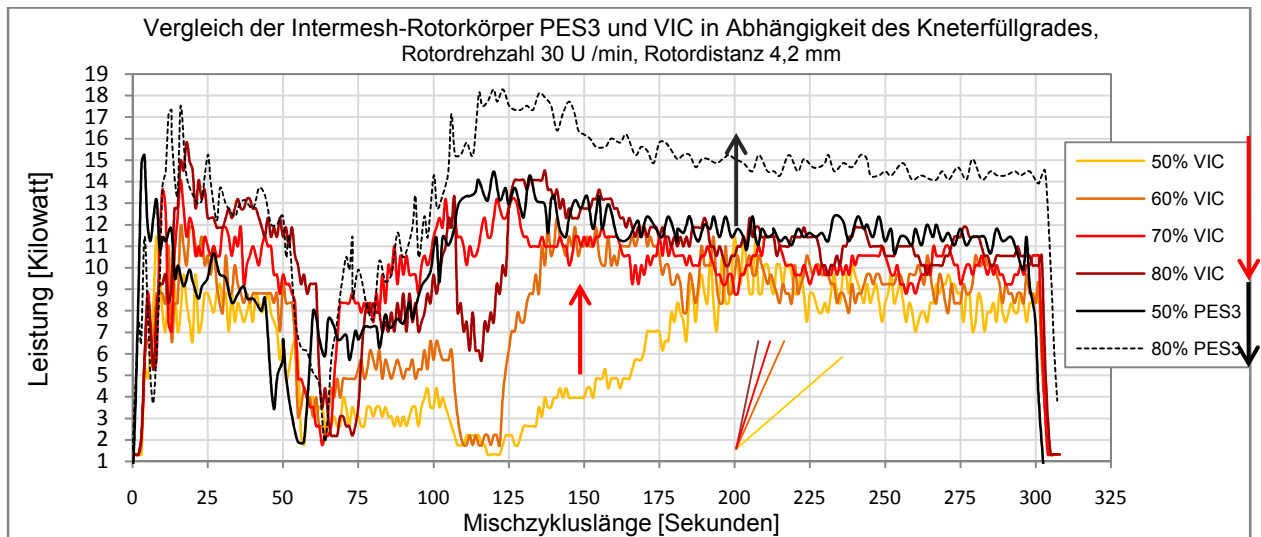


Abb. 82: Leistungskurven zu den Rotorgeometrien VIC und PES3, Knetfüllgrad, FKM-Testmischung 1

Wie Abb. 82 für gleiche Mischbedingungen widerspiegelt, sind die Leistungs- und Energieeinbringungen bei der VIC-Rotorgeometrie gegenüber dem PES3-Rotorsystem deutlich verschoben, d.h. auf einem niedrigerem Niveau angesiedelt. Mit zunehmenden Knetfüllgrad wird auch beim VIC-Rotorsystem ein zeitliches Optimum der Retardationsphase durchlaufen. Die Inkorporationsgeschwindigkeit steigt infolge einer stetig wachsenden Mischguterwärmung.

### 4.11.2 Leistungskurven in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)

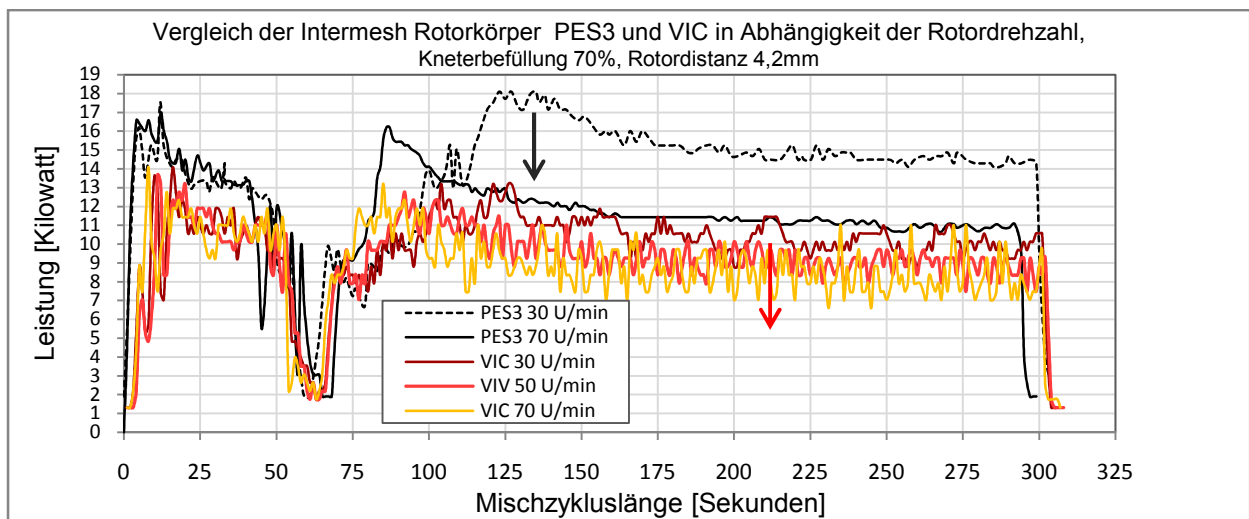


Abb. 83: Leistungskurven zu den Rotorgeometrien VIC und PES3, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1

Mit steigender Rotordrehzahl ab Füllstoffzugabe zeigt die VIC-Rotorgeometrie ebenfalls einen zunehmenden Abfall der Leistungskurven über die Mischzykluslänge. Gegenüber dem PES3-Rotorsystem liegt das komplette Niveau aller VIC-Leistungskurven deutlich niedriger.

#### 4.11.3 Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Knetfüllgrades (VIC/PES3)

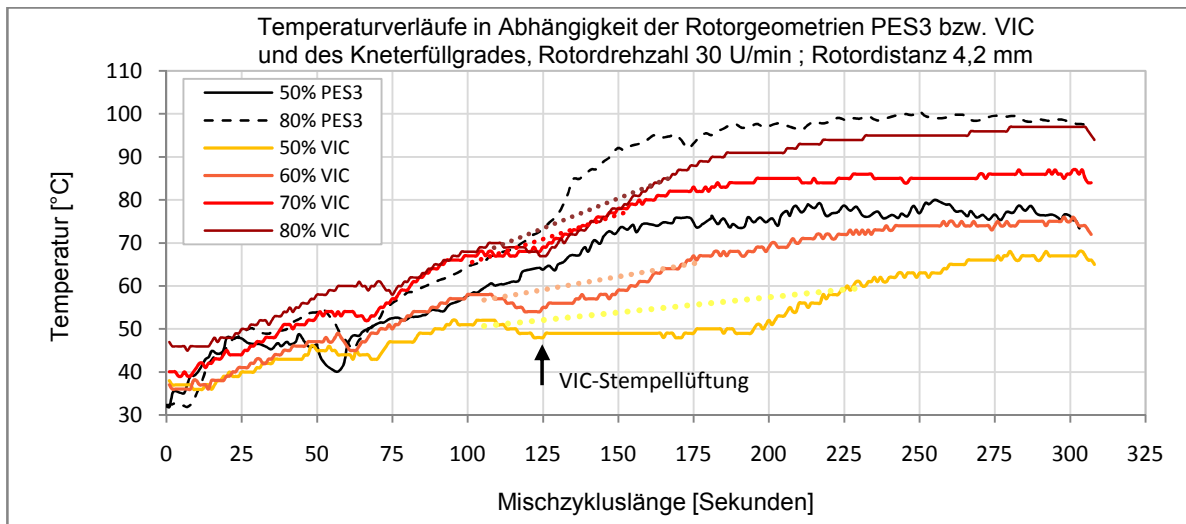


Abb. 84: Temperaturverläufe zu den Rotorgeometrien VIC und PES3, Knetfüllgrad, FKM-Testmischung 1

Das Temperaturmaximum im Mischgut liegt mit der VIC-Rotorgeometrie bei geringen Knetfüllgraden gegenüber PES3 deutlich niedriger. Die Geschwindigkeit der Schererwärmung ist bei identischen Prozeßbedingungen nur in der Anlaufphase des Mischvorganges vergleichbar, nähert sich aber mit zunehmenden Knetfüllgrad der PES3-Kinetik immer mehr an (Abb. 84).

#### 4.11.4 Temperaturverläufe in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)

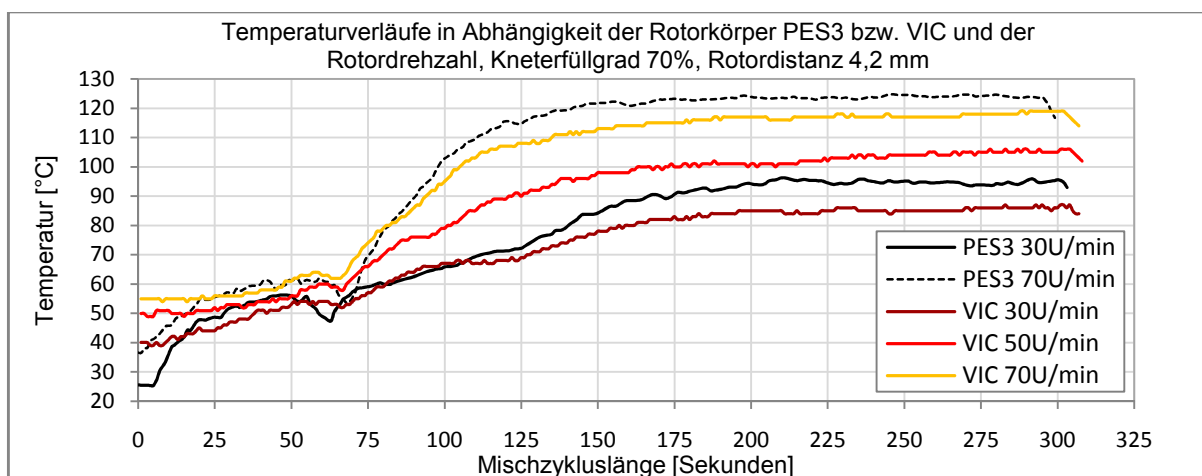


Abb. 85: Temperaturverläufe zu den Rotorgeometrien VIC und PES3, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1

Die Drehzahl-abhängige Temperaturentwicklung im Mischgut stellt sich mit der VIC-Rotorgeometrie gegenüber PES3 unter den gleichen Mischbedingungen auf ein niedrigeres Niveau ein (Abb. 85).

#### 4.11.5 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades (VIC/PES3)

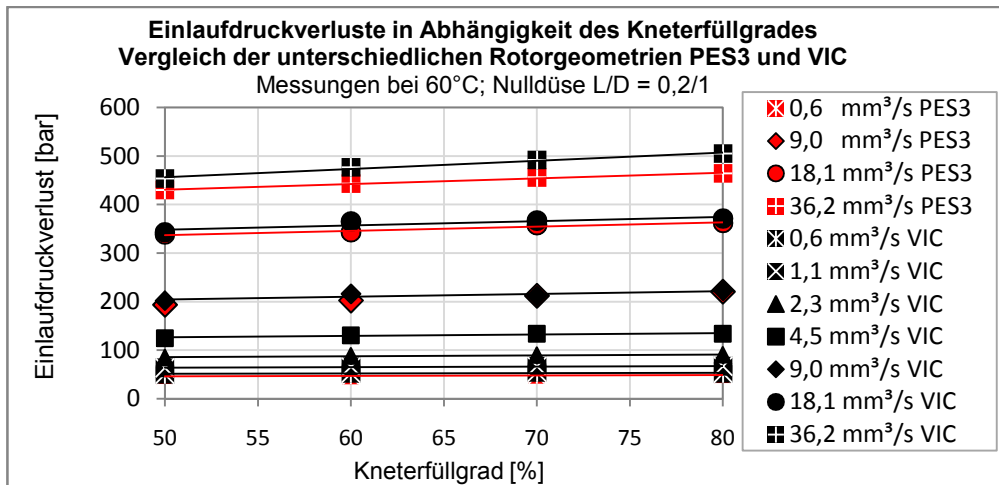


Abb. 86: Einlaufdruckverluste zu den Rotorgeometrien / Kneterfüllgrad / FKM Testmischung 1

Nur bei großen Volumenströmen im Bereich ausgeprägter elastischer Instabilitäten werden mit zunehmenden Kneterfüllgrad durch die VIC-Geometrie gegenüber den PES3-Rotoren höhere Einlaufdruckverluste gemessen (Abb. 86). Die geringere Spalthöhenveränderung durch den schlankeren Grundkörper und die höheren Flügel der VIC-Geometrie scheint gegenüber PES3 bei gleicher Rotorspalteinstellung kleinere Dehndeformationen in das Mischgut einzubringen, was sich positiv auf die Ausbildung mikrodispersiver Polymer-Füllstoff-Verbindstrukturen auswirkt, aber gleichzeitig die Mischungsnervigkeit erhöht.

#### 4.11.6 Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)

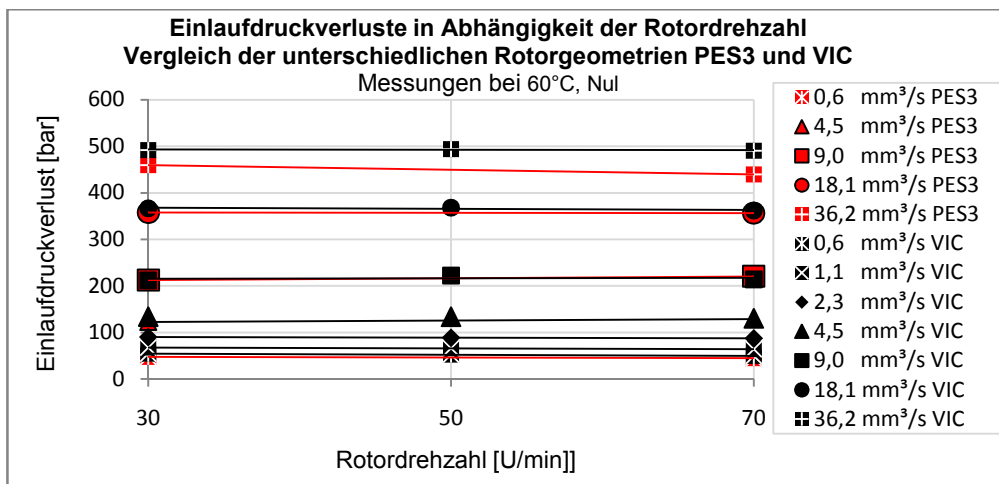
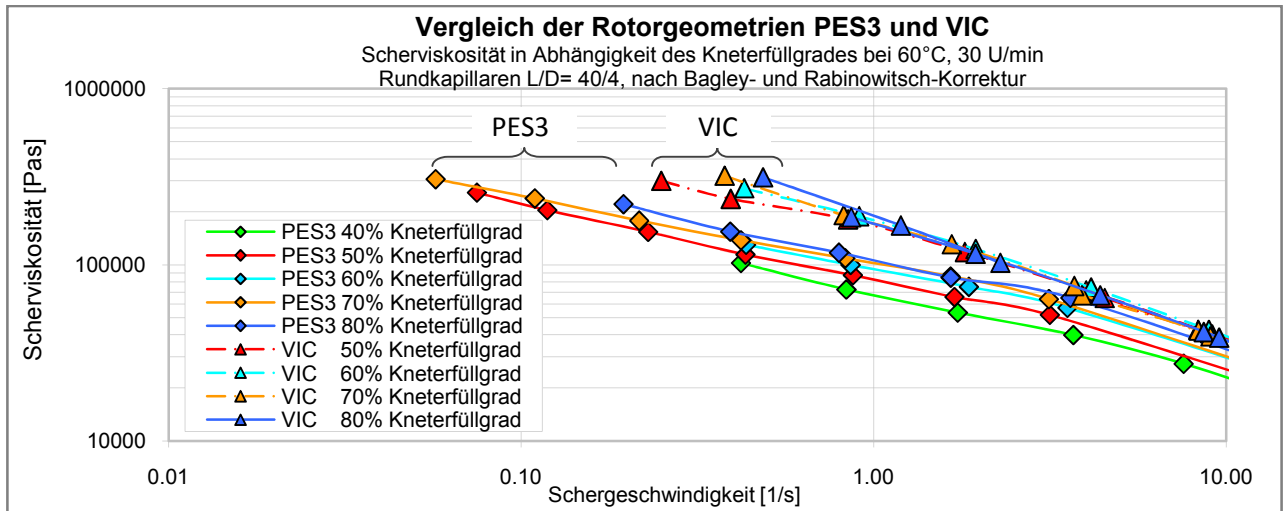


Abb. 87: Einlaufdruckverluste zu den Rotorgeometrien / Rotordrehzahl / FKM Testmischung 1

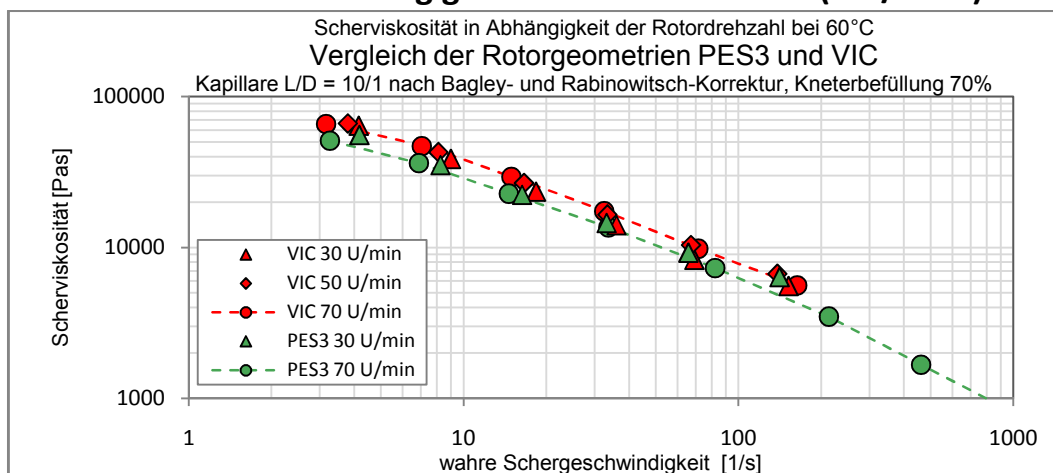
Auch durch den Einsatz der VIC-Rotorgeometrie bleiben Polymer-Füllstoff-Verbindstrukturen mit zunehmender Rotordrehzahl erhalten. Deren Intensität liegt gegenüber PES3 bei hohem Volumenstrom (36,2 mm³/s) auf einem höheren Niveau, wie die Einlaufdruckverluste in Abb. 87 durch die Auftragung über die Rotordrehzahl verdeutlichen.

#### 4.11.7 Scherviskosität in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades (VIC/PES3)



Der Scherviskositätsverlauf bei kleinen Schergeschwindigkeiten, im schwachstrukturviskosen Übergangsbereich zur 1. Newtonschen Zone, liegt beim Einsatz der PES3-Geometrie gegenüber dem VIC-Rotorkörper auf einem niedrigerem Niveau. Ursache ist die höhere Mischaggressivität und die ausgeprägtere Einbringung von Dehndeformation durch das PES3-System. Bezogen auf die Auswirkungen im elastomeren Spritzgießprozeß werden die höheren Viskositätswerte mit dem VIC-Rotorkörper zu Verarbeitungsnachteilen führen. Die geringere Spalthöhenveränderung bei der VIC-Geometrie führt zudem bei kleinen Scherraten zu einer deutlich geringeren Abhängigkeit der Scherviskositäten vom Kneterfüllgrad, wie in Abb. 88 gegenüber PES3 dargestellt.

#### 4.11.8 Scherviskosität in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)



Erwartungsgemäß zeigt die VIC-Rotorgeometrie gegenüber der PES3-Rotorform für alle Rotordrehzahlen ein höheres Viskositätsniveau. Eine Viskositätsabhängigkeit von der Rotordrehzahl besteht für die Testmischung 1 auch bei VIC nicht.

#### 4.11.9 Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades (VIC/PES3)

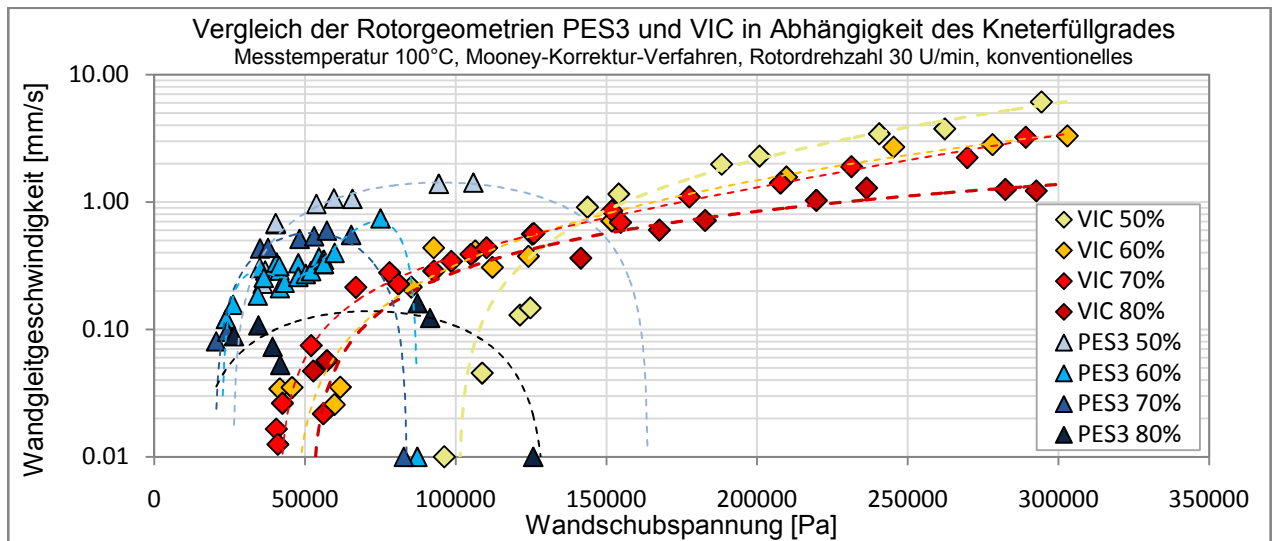


Abb. 90: Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit der Rotorgeometrie, Kneterefüllgrad, FKM-Testmischung 1

Durch den Einsatz der VIC-Rotorgeometrie kommt es bei identischer Mischgagregatgröße und Mischparameterführung gegenüber den PES3-Rotoren zu deutlich ausgeprägteren Wandgleiteneffekten (Abb. 90). Das Verhältnis des zeitlichen Verlaufes der Mischguterwärmung zur eingebrachten Dispersionsenergie liegt gegenüber der PES3-Geometrie mehr zu Gunsten der Wärmeentwicklung (Abb. 82, Abb. 84). Umso mehr die Schererwärmung das dispersiv-wirkende Spannungsumfeld begrenzen kann, desto ausgeprägter können Koaleszenzprozesse und Migrationsvorgänge niederviskoser Mischungsbestandteile stattfinden, die letztendlich zu höheren Gleitvolumenstromanteilen führen.

Die ausgeprägtere Temperaturentwicklung während der Energieeinbringung bei den höherviskosen FKM-Mischungen 2 und 3, stellt die selbe Ursache für die Zunahme der Gleiteneffekte dar, wie schon in Abb. 43 und 44 aufgezeigt wurde.

Die, mit steigendem Kneterefüllgrad zunehmende Kompaktierung und Erhöhung des Spannungsfeldes in der Mischkammer kann zu einer Abnahme der Gleitvolumenstromanteile führen, wenn das Spannungsniveau derart Teilchendeformationen erzeugen kann, die Kollisionen immer stärker eingeschränkt werden.

#### 4.11.10 Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/PES3)

Bei niedriger Rotordrehzahl (30 U/min) treten Wandgleiteneffekte mit der VIC-Rotorgeometrie deutlich ausgeprägter auf als beim Einsatz der PES3-Rotoren. Der Einfluß der Rotorgeometrie ändert sich jedoch mit zunehmender Drehzahl signifikant. Der stärkere Abfall der Leistungseinbringung und die ausgeprägtere Erwärmung des Mischgutes mit steigender Rotordrehzahl führt bei der PES3-Geometrie dann zu höheren Wandgleitgeschwindigkeiten und zu einem wesentlich breiteren Schubspannungsbereich, wo Wandgleiteneffekte auftreten.



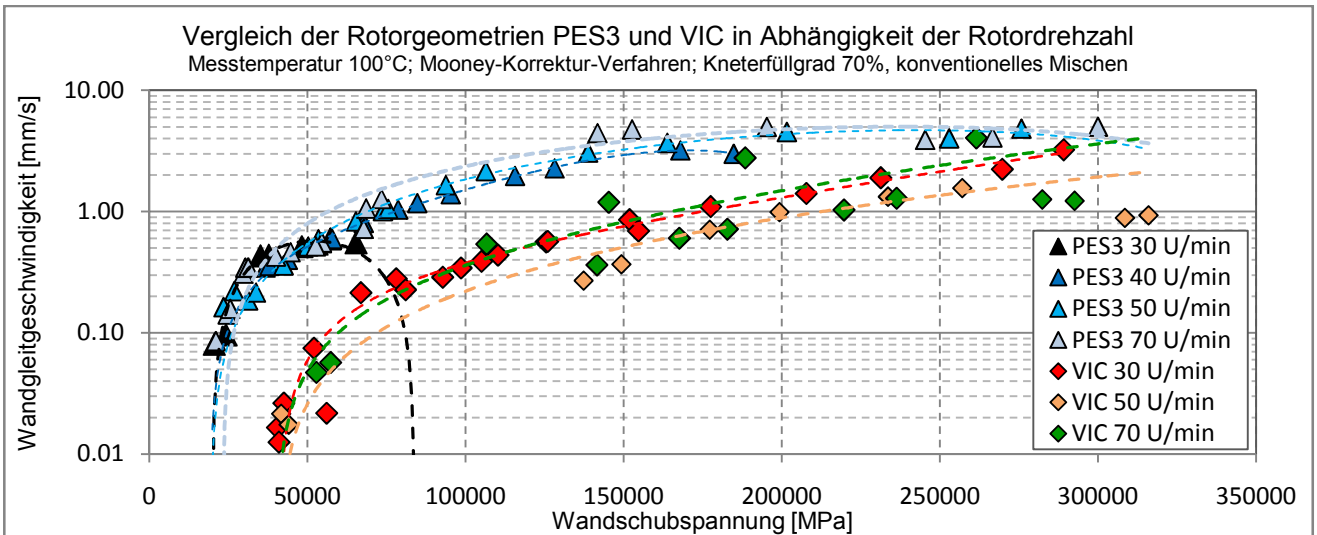


Abb. 91: Wandgleiteffekte in Abhängigkeit der Rotorgeometrie, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1

#### 4.11.11 Trendanalyse zur ZnO-Dispersion (VIC / PES3 / HDM (tangential))

Die Trendanalyse zur ZnO-Dispersionsqualität erfolgte in Abhängigkeit der verschiedenen Rotorgeometrien PES3, VIC und HDM. Dementsprechend wurde auch ein Vergleich zwischen Intermesh- und tangentialer Mischweise durchgeführt. Die Auswertungen erfolgten in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades.

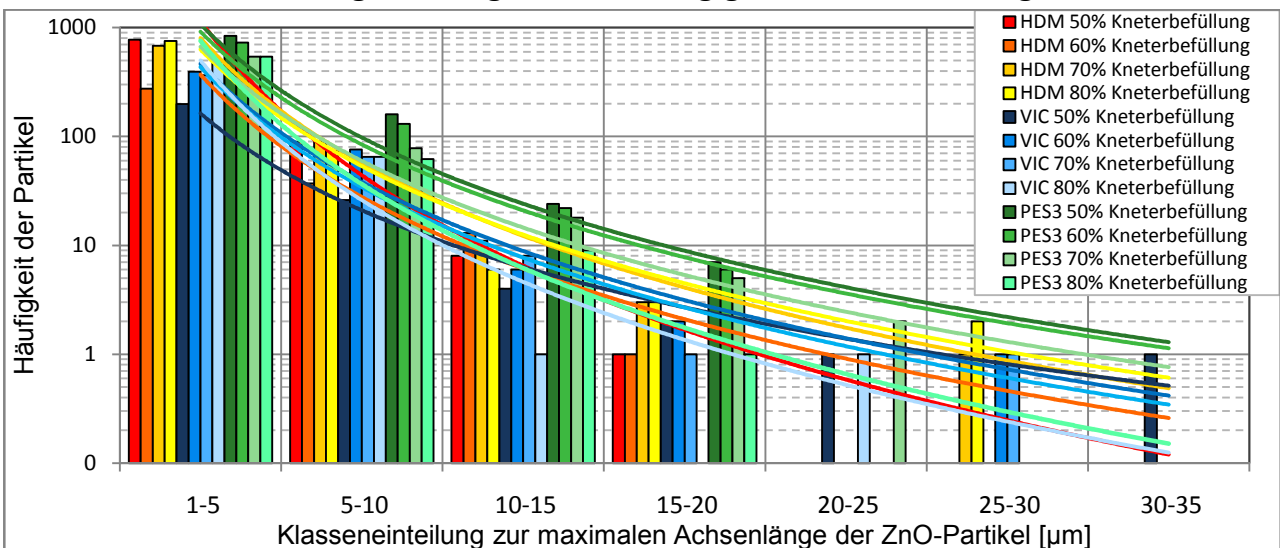


Abb. 92: Trendanalyse zur ZnO-Dispersion in Abhängigkeit der Rotorgeometrie, FKM-Testmischung 1

Bezogen auf die ineinandergreifenden Rotorsysteme führt die PES3-Schaufelgeometrie anfänglich zur schlechtesten Dispersionsqualität, diese verbessert sich jedoch mit zunehmender Kneterefüllung. Die Füllstoffdispersion liegt mit den VIC-Rotoren auf einem höherem Niveau, d.h. bei niedrigen Kneterefüllgraden zwischen dem PES3- und dem HDM-System. Während die ZnO-Dispersion beim tangentialen Mischverfahren zunächst auf höchstem Niveau liegt, fällt sie hier mit zunehmendem Kneterefüllgrad ab. Bei hoher Befüllung des Mixers ist die ZnO-Dispersion mit dem VIC-System, bezogen auf das tangentiale Mischen, sogar besser. Es kommt zu einer Überkreuzung bei 70% Füllgrad (Abb. 92).

Beim tangentialen HDM-Mischverfahren wurden in der konventionellen Mischweise, bei hohen Füllgraden und einer Mischzykluslänge von 300 Sekunden noch lose, nicht-eingemischte Rußmengen vorgefunden. Diese beim Auswerfen der Mischungen gemachte Beobachtung, korreliert mit dem Trend der qualitativ absinkenden ZnO-Dispersion.

## 4.12 Vergleich: Tangentiale und ineinandergreifende Mischweise

### 4.12.1 Leistungskurven in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades (VIC/HDM)

Die vorgegebenen Mischparameter zu den folgenden Untersuchungen sind in Tab. 6 aufgeführt. Eine identische Größe der Mischaggregate war Grundvoraussetzung für den Vergleich der beiden Mischverfahren (siehe Abschnitt 4.3).

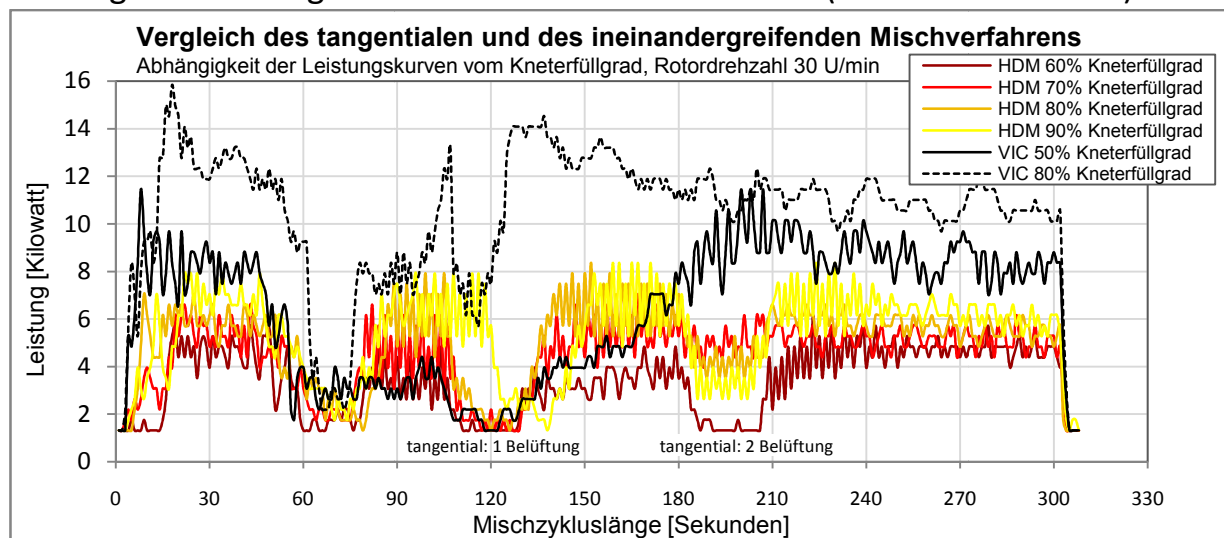


Abb. 93: Leistungskurven zur Intermesh / tangentialen Mischweise, Kneterfüllgrad, FKM-Testmischung 1

Bei gleichem Kneterfüllgrad und identischer Mischprozeßführung liegen die Leistungskurven beim tangentialen Mischprozeß gegenüber der VIC-Intermesh-Technologie noch einmal deutlich niedriger (Abb. 93).

### 4.12.2 Energieeinbringung in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades (VIC/HDM/PES3)

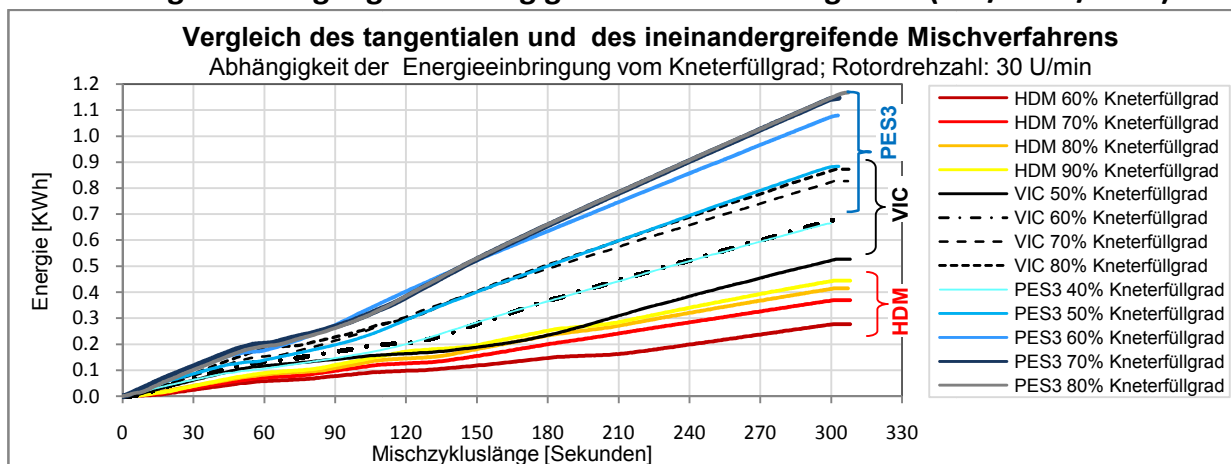


Abb. 94: Energieeinbringung zur Intermesh /tangentialen Mischweise, Kneterfüllgrad, FKM-Testmischung 1



Die in Abb. 94 aufgetragenen Energiekurven über die Mischzykluslänge zeigen in Abhängigkeit vom Kneterfüllgrad die Korrelation zu den Leistungskurven auf (Abb. 93). Die Energiekurven zur PES3-Geometrie sind vollständigshalber im Diagramm ergänzt worden.

#### 4.12.3 Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades (VIC/HDM)

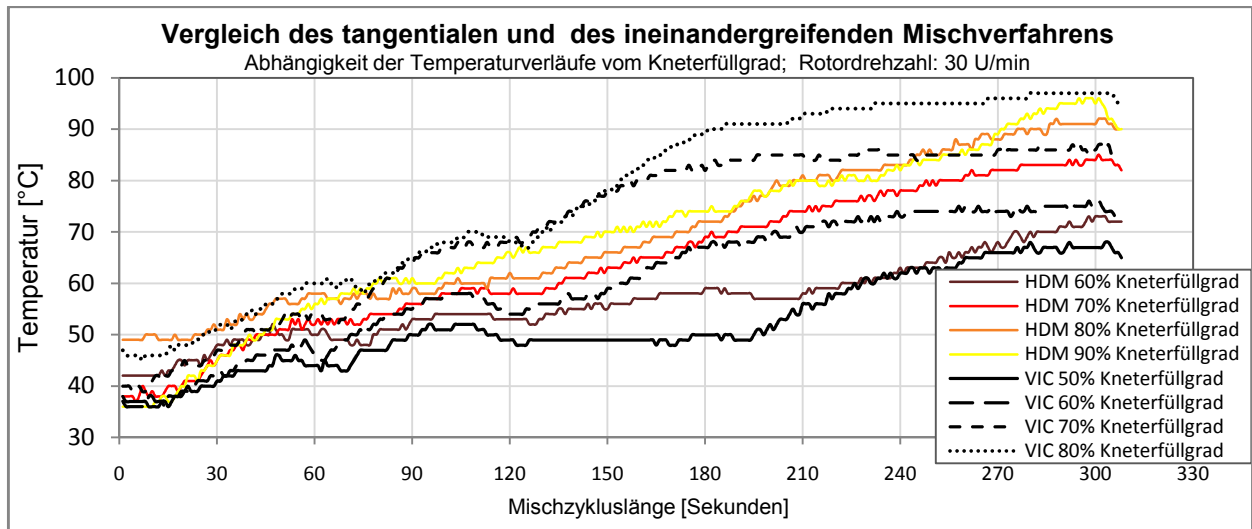


Abb. 95: Temperaturverläufe zur Intermesh / tangentialen Mischweise, Kneterfüllgrad, FKM-Testmischung 1

Bei gleichem Kneterfüllgrad bewirkt die VIC-Geometrie gegenüber dem tangentialen HDM-Rotorsystem eine schnellere Mischguterwärmung und es wird zum Zyklusende ein höheres Temperaturniveau erreicht (Abb. 95).

#### 4.12.4 RAM-Funktionen zu den Rotorgeometrien VIC und HDM

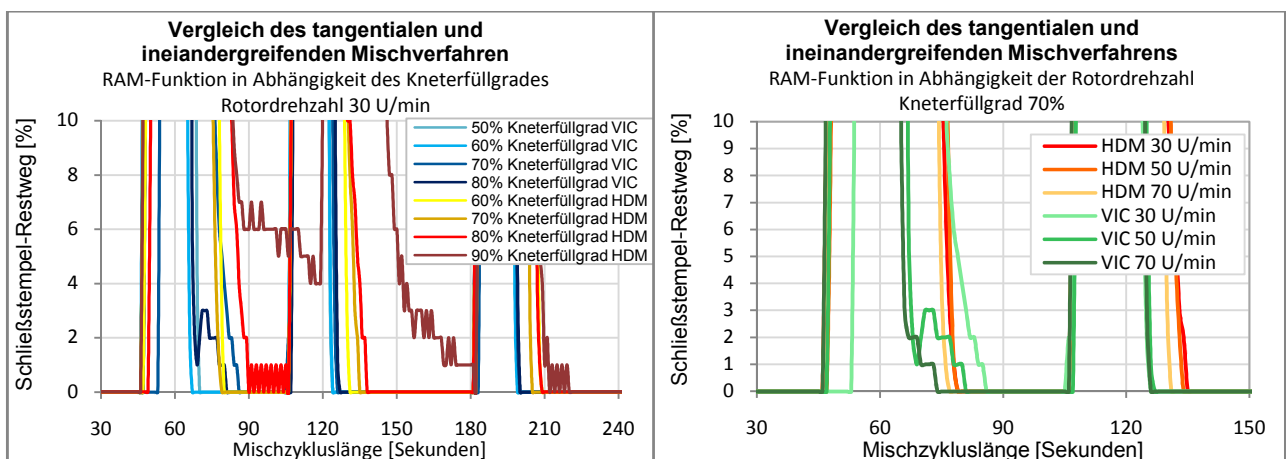


Abb. 96: RAM-Funktionen in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades und der Rotordrehzahl (VIC + HDM)

Bei hohen Kneterfüllgraden verlängern sich die Beschickungs- und Belüftungszeiträume über die Mischzykluslänge, d.h. bis der Schließstempel jeweils seine Endposition erreicht hat. Beim tangentialen Rotorsystem beginnt ein verzögertes Erreichen der Endposition ab 80% Kneterbefüllung, beim VIC-Intermesh-System ab 70% (Rotordrehzahl = 30 U/min). Die tangentiale HDM-Rotorgeo-

metrie zeigt bei einem Kneterfüllgrad über 80% eine ungewöhnliche Sensibilität auf (Abb. 96). Hohe Kneterbefüllungen sind nach [10] der Vorteil tangentialer Systeme, wobei sich diese Ergebnisse auf die N- und ZZ2-Geometrien beziehen. Das VIC-Rotorsystem reagiert dagegen bei 70% Kneterfüllgrad auf eine Erhöhung der Rotordrehzahl empfindlicher, d.h. mit längeren Stempelschließphasen.

#### 4.12.5 Energieeinbringung in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/HDM/PES3)

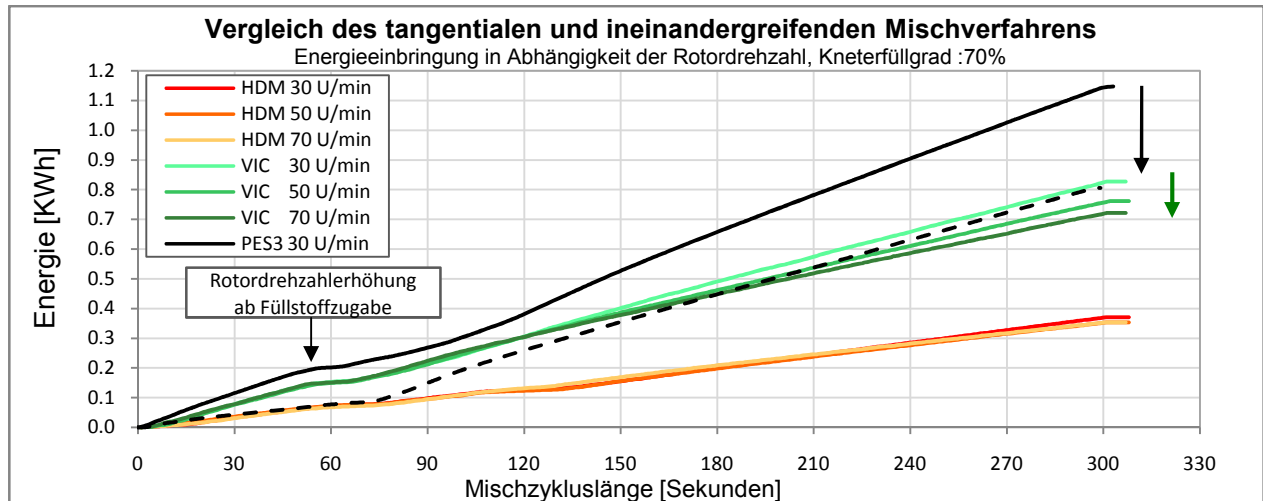


Abb. 97: Energieeinbringung zur Intermesh / tangentialen Mischweise, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1

Bei einer Erhöhung der Rotordrehzahl ab Füllstoffzugabe, aber ansonsten gleichen Mischbedingungen sinkt die Energieeinbringung sehr ausgeprägt bei der PES3-Intermesh-Rotorgeometrie, weniger ausgeprägt beim VIC-Intermesh-System. Das tangentiale HDM-Rotorsystem weist als Besonderheit eine nahezu konstante Energieeinbringung auf, unabhängig von der Rotordrehzahl (Abb. 97).

#### 4.12.6 Temperaturverläufe in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (VIC/HDM)

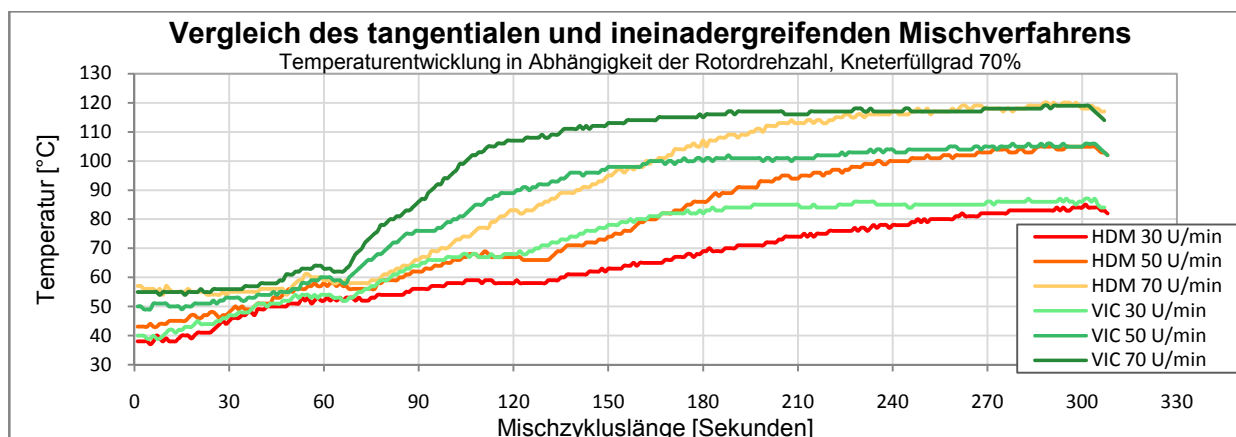


Abb. 98: Temperaturverläufe zur Intermesh/tangentialen Mischweise, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1

Bei gleicher Rotordrehzahl führt die VIC-Geometrie gegenüber dem tangentialen HDM-Rotorsystem zu einer schnelleren Mischguterwärmung. Es wird aber das gleiche Temperatur-Endniveau erreicht (Abb. 98). Bei umso kürzerer Mischdauer, je niedriger die Rotordrehzahl.

#### 4.12.7 Einlaufdruckverlust zu den Rotorgeometrien VIC und HDM

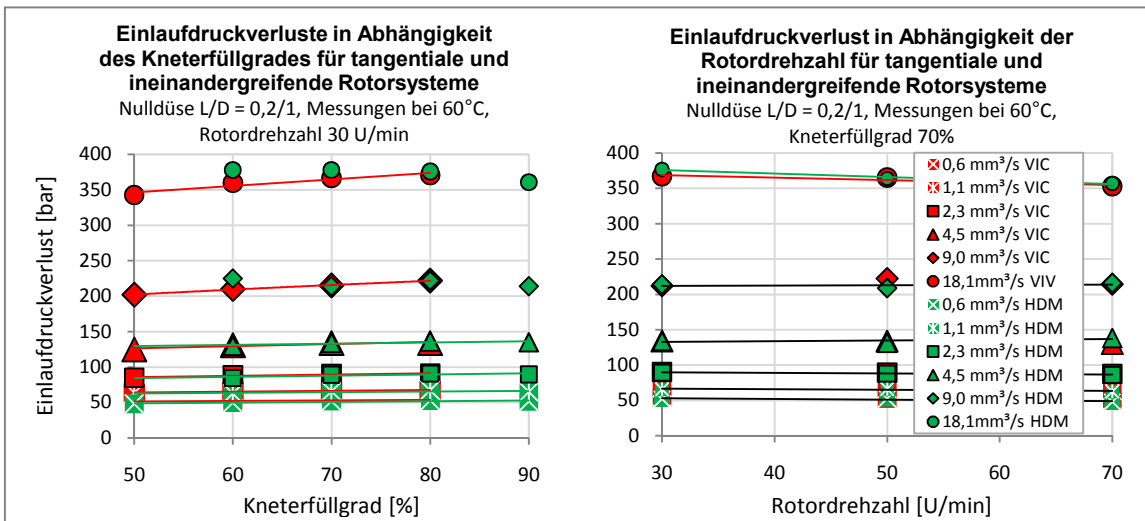


Abb. 99: Einlaufdruck in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades und der Rotordrehzahl für VIC + HDM

Im Gegensatz zu den ineinandergreifenden Geometrien treten mit dem tangentialen Rotorsystem bei niedriger Kneterbefüllung die höchsten Einlaufdruckverluste auf. Bei hohem Füllfaktor fallen diese tendentiell ab.

Dagegen zeigt die HDM-Rotorgeometrie bei den Mischversuchen mit der Testmischung 1 ebenfalls keine Abhängigkeit von der Rotordrehzahl, die Einlaufdruckverluste im Bereich hoher Strömungsgeschwindigkeiten bleiben konstant.

#### 4.12.8 Scherviskosität zu den Rotorgeometrien VIC und HDM

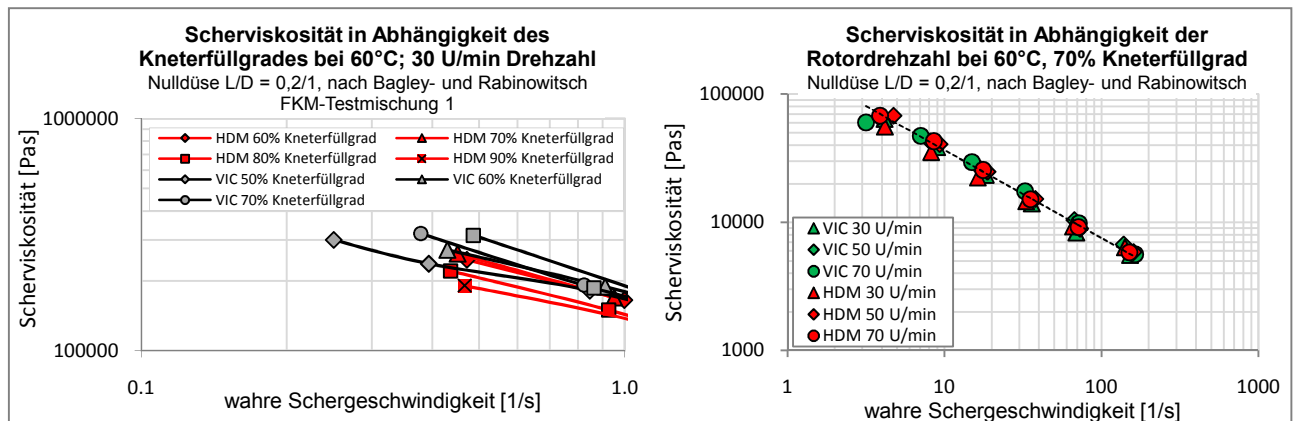


Abb. 100: Viskosität in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades und der Rotordrehzahl für VIC+ HDM

Beim tangentialen HDM-Rotorsystem fallen die Scherviskositätskurven mit steigendem Kneterfüllgrad und bei kleinen Schergeschwindigkeiten, im Gegensatz zu den Intermesh-Rotoren, geringfügig ab. Die nun vernachlässigbare Spalthöhenänderung bei Rotation und damit niedrige Dehndeformation im Rotorspalt führt zu einer noch geringeren Abhängigkeit der Viskosität vom Kneterfüllgrad. Größere Unterschiede waren zwischen der PES3- und VIC-Geometrie in Abb. 88 aufgezeigt. Eine Erhöhung der Drehzahl mit den HDM-Rotoren übt auf die FKM-Testmischung 1 erwartungsgemäß ebenfalls keinen Einfluß aus (Abb. 100).

#### 4.12.9 Wandgleiteneffekte zur Rotorgeometrie HDM<sub>tangential</sub>

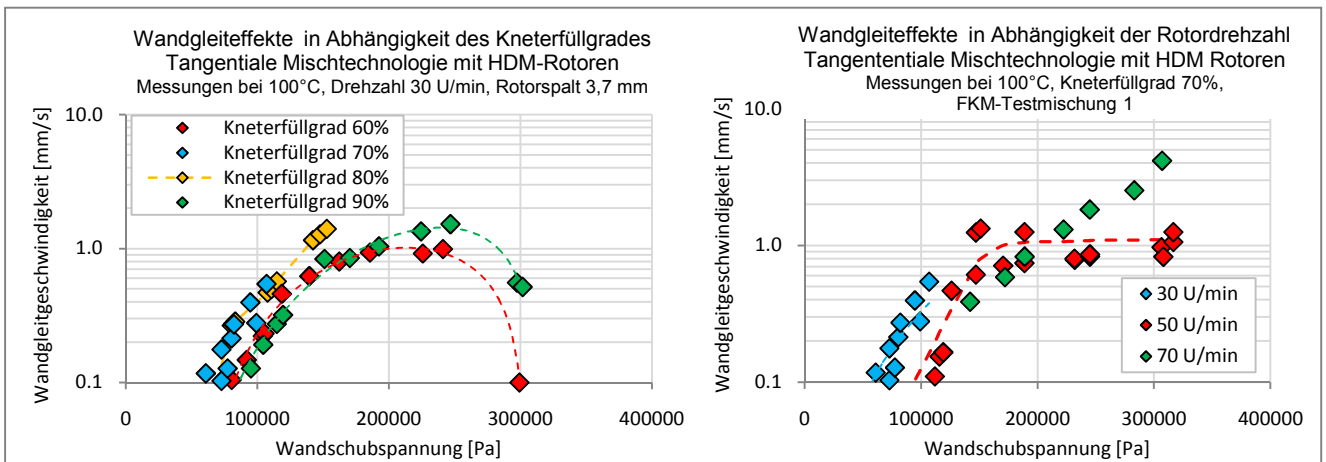


Abb. 101: Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Kneterrfüllgrades und der Rotordrehzahl, HDM-Rotoren

Die Wandgleiteneffekte treten mit der tangentialen HDM-Schaukel über einen ähnlich breiten Wandschubspannungsbereich wie bei der VIC-Geometrie auf (Abb. 90). Im Gegensatz zu den Intermesh-Rotoren wird jedoch keine logische Abhängigkeit vom Kneterrfüllgrad gefunden (Abb. 101). Eine zunehmende Rotordrehzahl bestätigt auch hier den schon bekannten Anstieg der Gleitanteile.

#### 4.12.10 Zusammenfassende Betrachtung PES3, VIC und HDM<sub>tangential</sub>



Abb. 102: Einfluß der Rotorgeometrie auf die Spalthöhenänderung, Intermesh- und Tangential-Verfahren

Abb. 102 soll schematisch aufzeigen, wie deutlich alleine die Auslegung der Rotorgeometrie die Ausbildung mikrodispersiver Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen und makrodispersiver Überstrukturen beim Mischprozeß beeinflusst, mit Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften und der Füllstoffdispersion, wie in den vorangegangenen Untersuchungen ersichtlich. Wie schon in Abschnitt 2.1.8 beschrieben, wurden über die letzten Jahrzehnte in der konstruktiven Rotorauslegung Ziele verfolgt, welche in erster Linie die Mischleistung erhöhen sollten. Diese Ziele führen in den Verarbeitung jedoch zu Nachteilen.

## 5. Einfluß abweichender Rezepturaufbauten auf rheologische Zielgrößen

Um auch den Einfluß abweichender Rezepturformulierungen auf die behandelten rheologischen Zielgrößen besser einordnen zu können, sollen in dieser Arbeit weitere grundlegende Untersuchungen aufgeführt werden. Dadurch läßt sich die verfahrenstechnische Tragweite der Mischparameter-Änderungen aus dem rheologischen Einfluß einzelner Rezepturbestandteile heraus bewerten. Dem Prozeßkoordinator werden die Zusammenhänge noch deutlicher vermittelt. Dazu sei ergänzend auf die Temperaturabhängigkeit rheologischer Zielgrößen hingewiesen, die in Abschnitt 4.4 behandelt worden sind.

### 5.1 Untersuchung des Einflusses der Molmasse von FKM-Elastomeren

Im Diagramm der Abb. 103 sind die Scher- und Normalspannungskurven verschiedener Rohpolymere über die Schergeschwindigkeit aufgetragen, die sich im mittleren Molekulargewicht voneinander unterscheiden. Chemische Informationen zur FKM-Tecnoflon®-Reihe P257, P457, P757 sind Abschnitt 2.3 zu finden.

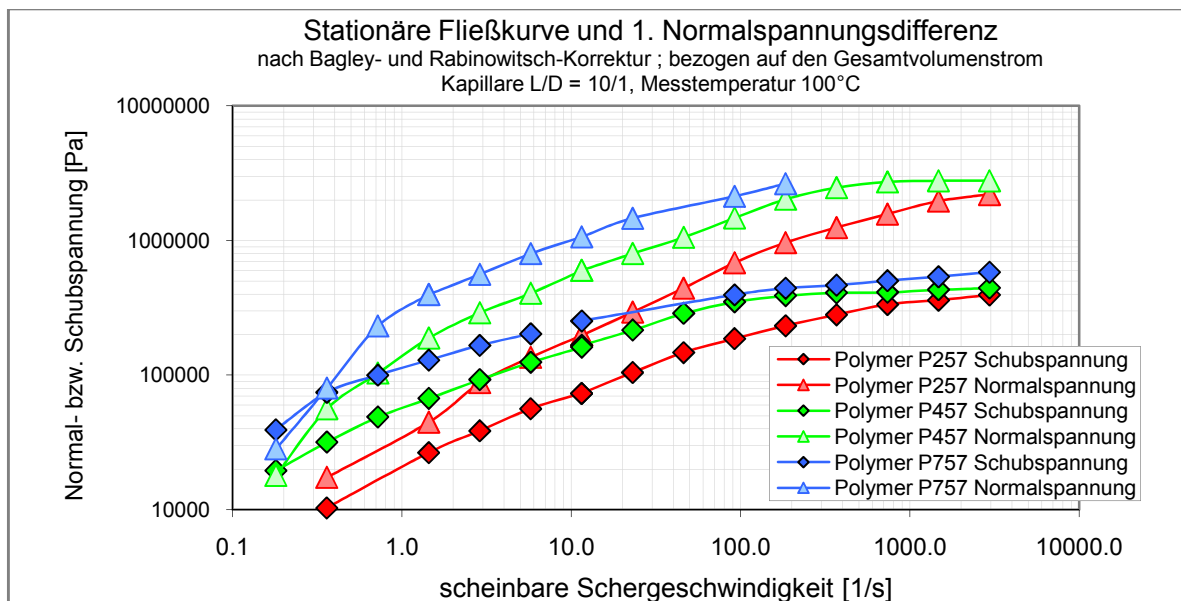


Abb. 103: Schub- und Normalspannungsverläufe in Abhängigkeit der reinen Polymerviskosität

Von größerer praktischer Relevanz sind jedoch die Einflüsse auf das rheologische Verhalten, die durch Polymer-Füllstoff-Verbunde hervorgerufen werden. Hierbei spielen aber auch die Strukturparameter des Polymerwerkstoffes eine entscheidende Rolle, in welcher Form inkorporative (Benetzung) und dispersive Vorgänge (Infiltration) ablaufen können und wie sich Verbundstrukturen ausbilden [11].

## 5.2 Untersuchung des Einflusses des Rußgehaltes N990

Auf dem W&P-Innenmischer GK1.5E mit ineinandergreifender PES3-Rotorgeometrie wurde über den Thermalruß N990 der Einfluß des Rußgehaltes auf verschiedene rheologische Zielgrößen hin untersucht. Alle weiteren Mischparameter sind in Tab. 7 aufgeführt.

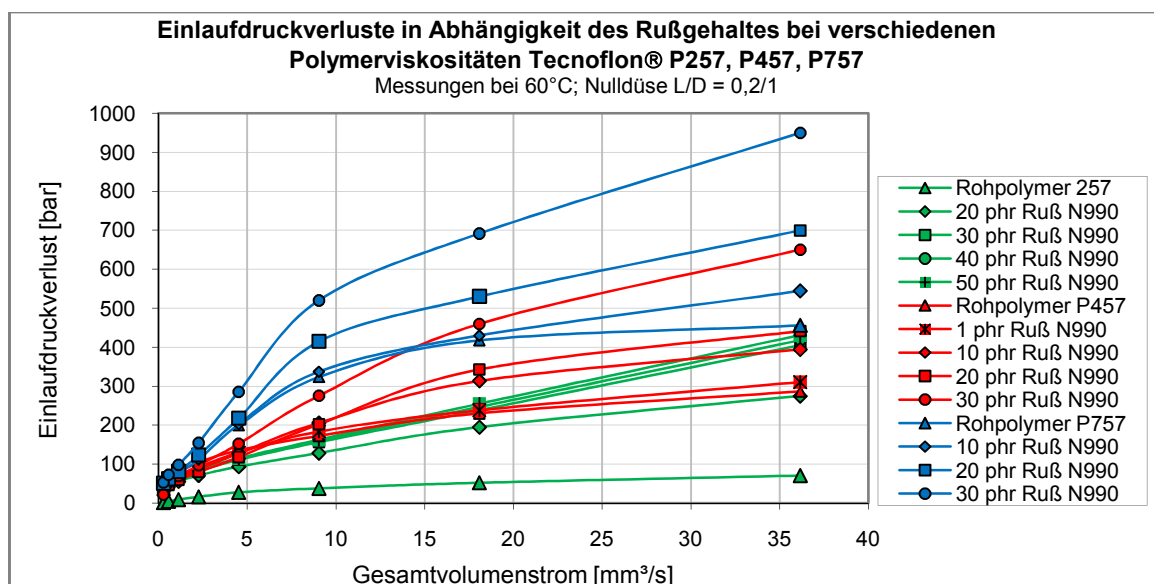
- Knetertyp: GK 1,5E Intermesh-Technologie
- Schaufelgeometrie: PES 3
- Rotordrehzahl: 30 U/min
- Stempelschließdruck: 4,5 bar
- Füllgrad: 50 Vol.%
- Upside Down Technologie
- gesamte Mischzykluslänge: 300 Sekunden
- Knetertemperaturung 20°C: Wasserkreisläufe aktiv
- alle Zuschlagstoffe gemeinsam zugegeben/ Polymer vorgelegt
- Rotordistanz (Spaltweite): 4,2 mm

**Tab. 7 : Mischparameter zu Kapitel 5 „abweichende Rezepturaufbauten“**

Das breite Feld der untersuchten FKM-Testmischungen, mit einem teilweise eingestellten Rußgehalt bis zu 50 phr (=percent per hundred rubber) wird in Tab. 8 aufgeführt.

Tecnoflon® P757	100	100	100									
Tecnoflon® P457				100	100	100	100					
Tecnoflon® P257								100	100	100	100	
Thermax Ruß N990	10	20	30	1	10	20	30	20	30	40	50	
ZnO Silox 2C	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
Stearylamin	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	

**Tab. 8: Rezepturmatrix zum Einfluss des Rußgehaltes auf rheologische Zielgrößen**



**Abb. 104: Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Rußgehaltes N990 und der Polymerviskosität**

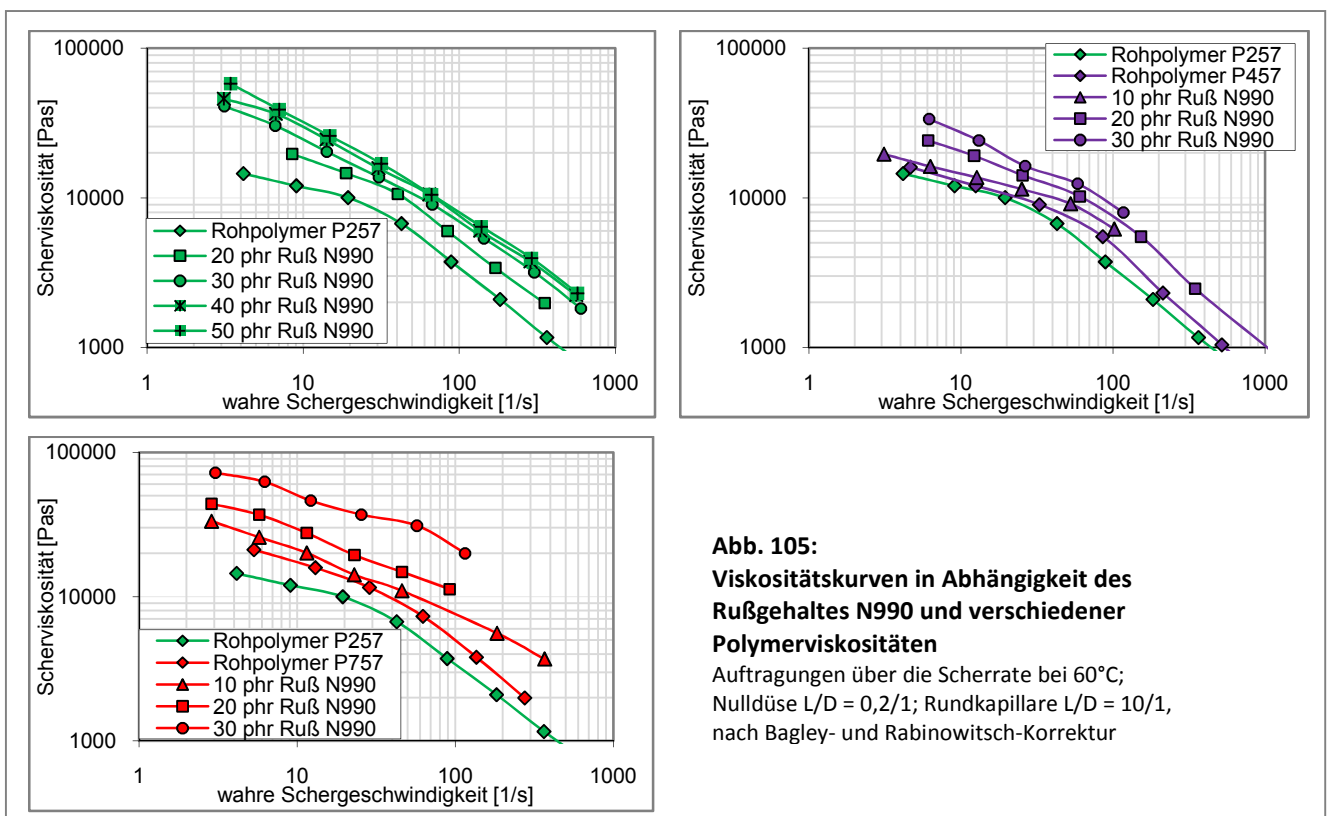
In Abb. 104 ist eine Versuchsmatrix dargestellt, mit den Vektoren „zunehmender Rußgehalt“ und „steigende Polymerviskosität“, in zweidimensionaler Form aufgetragen, mit der Zielgröße „Bagley-Einlaufdruckverlust“.



Neben dem Thermalruß N990 wurde auch hier die FKM-Polymergruppe Tecnoflon® P257, P457 und P757 eingesetzt. Die Kurvenverläufe für den Einlaufdruckverlust sind über den Gesamtvolumenstrom aufgetragen und wurden bei 60°C gemessen. Mit zunehmenden Volumenstrom wirkt sich das elastische Verhalten durch die beim Mischprozeß erzeugte Intensität mikrodispersiver Polymer-Ruß-Verbundstrukturen immer deutlicher aus.

Ein immer intensiveres, physikalisches Verhakungsnetzwerk der Polymerketten mit steigendem mittleren Molekulargewicht ist eine Ursache für die Elastizitätszunahme. Andererseits wird die Intensität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen durch einen Anstieg der Polymerviskosität gestärkt. Obwohl nur der inaktive Thermalruß N990 eingesetzt worden ist, erhöht ein Anstieg des Rußgehaltes die elastischen Normalspannungsanteile in erheblichen Maße.

Beim niederviskosen FKM-Polymer Tecnoflon® P257 wurden gezielt Rußgehalte bis 50 phr zugesetzt. Mit diesen hohen, für die FKM-Spritzverarbeitung problematischen Konzentrationen wird das erste Mal der Durchlauf eines Maximums elastischer Anteilen angedeutet. Die Wahrscheinlichkeit einer zunehmenden Ausbildung von Überstrukturen durch Füllstoffinteraktionen mit weiter steigendem Rußgehalt, sowie eine abnehmende Belegungsdichte der Rußoberflächen durch Polymerkettensegmente, wird zu einem Absinken der Bagley-Einlaufdruckverluste führen. Durch eine Parallelstudie [116] an einer anderen Elastomerklasse (EACM) mit noch deutlich höheren Rußanteilen bis 100 phr konnte der Durchlauf eines Optimums der Einlaufdruckverluste mit steigendem Rußgehalt in der Mischung bestätigt werden.



Es ist davon auszugehen, dass sich dieses elastische Optimum mit zunehmenden mittleren Molekulargewicht des Polymerwerkstoffes zu höheren Rußgehalten verschiebt.

In Abb. 105 sind Viskositätskurven bei 60°C Messtemperatur über die wahre Schergeschwindigkeit aufgetragen. Es findet mit zunehmenden Rußgehalt eine Viskositätsverschiebung zu einem höheren Wertenniveau statt. Dabei läuft die Viskositätszunahme umso ausgeprägter ab, je höher die mittlere Molmasse des Polymerwerkstoffes liegt.

### 5.3 Untersuchung des Einflusses der Rußaktivität

Die Oberflächenaktivität des Rußtyps, die durch seine Morphologie vorgegeben wird (Abschnitt 2.1), bestimmt die Intensität der Polymer-Ruß-Wechselwirkung. Der Begriff Intensität beschreibt einen weiten Bereich unterschiedlichster Zustände, die aus einem Mischprozeß heraus resultieren,

- wie fehlerbehaftet die Rußbenetzung stattgefunden hat
- wie intensiv die Belegungsdichte von Polymerkettensegmenten auf der Rußstoffoberfläche ausgefallen ist
- wie sich die Netzwerkdicke zwischen Polymerketten und verschiedenen, benachbarten Rußpartikeln ausbilden konnte
- wie hoch das Niveau der Nebenvalenzkräfte im Polymer-Ruß-Verbund liegt

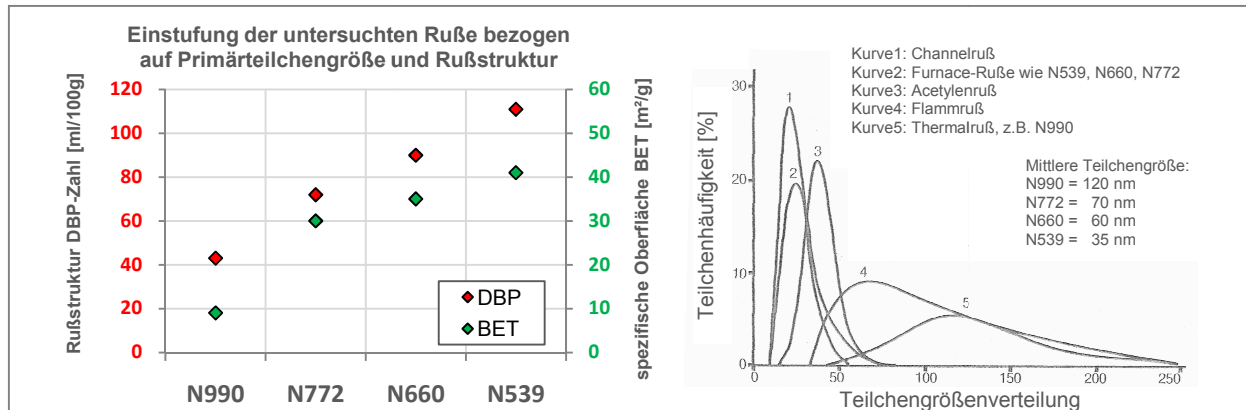
Über die Medalia-Beziehung [117, 118, 119] lassen sich die Einflüsse des Füllstoffes auf die Polymerviskosität  $\eta_P$  beschreiben. Mit dieser Gleichung wird die hydrodynamische Verstärkung, u.a. durch immobilisierte Kautschukanteile, die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, die Komplexität der Rußstruktur und eingeschlossener, sog. „Occluded Rubber“, berücksichtigt (Gl. 26):

$$\eta = \eta_P \times (1 + 2,5\Phi_{\text{eff}} + 14,1\Phi_{\text{eff}}^2) \quad \text{mit } \Phi_{\text{eff}} = \text{effektiver Füllstoffvolumenbruch [74]} \quad \text{Gl. 26}$$

Tecnoflon P457	100	100	100	100
Ruß N990	20			
Ruß N772		20		
Ruß N660			20	
Ruß N539				20
ZnO Silox 2C	5	5	5	5
Stearylamin	0,3	0,3	0,3	0,3

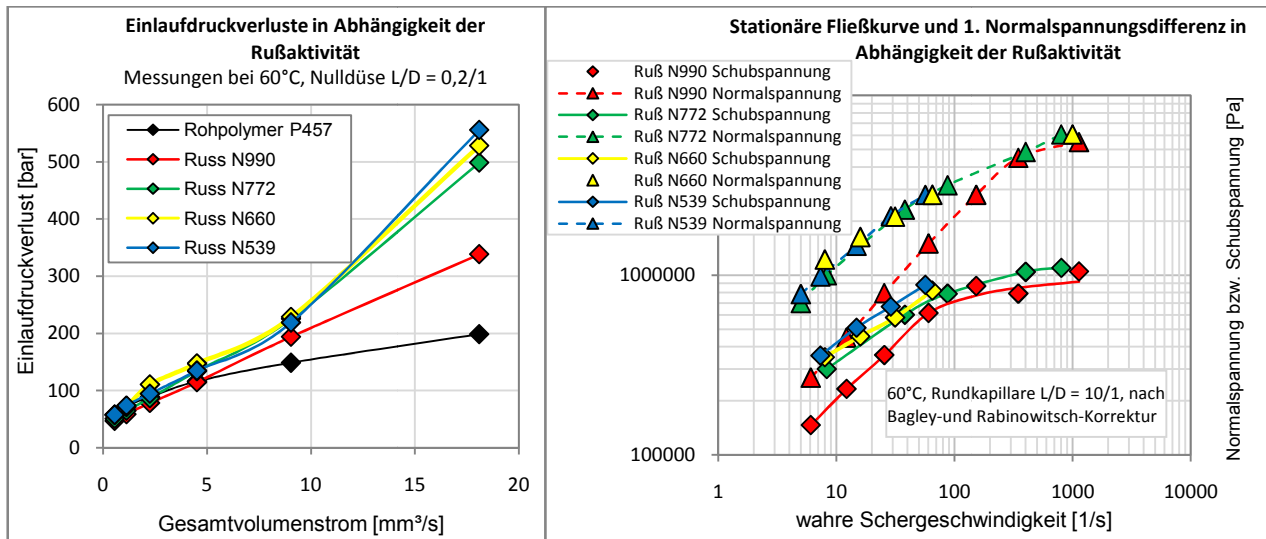
Tab. 9: Rezepturreihe zu Abschnitt 5.3 „Rußaktivität“





**Abb.106 : Einstufung der untersuchten Rußtypen bezüglich ihrer Rußaktivität**

Bezogen auf die Ruß-Klassifizierung nach der ASTM-Norm 1765 wurden die Rußtypen N990, N772, N660 und N539 miteinander verglichen. Die FKM-Rezepturen enthalten 20 phr des jeweiligen Rußtyps (Tab. 9). Die Mischbedingungen sind in Tab. 7 aufgeführt.



**Abb. 107: Einlaufdruckverlust, Scher- und Normalspannung in Abhängigkeit der Rußaktivität**

Die über den Gesamtvolumenstrom aufgetragenen Bagley-Einlaufdruckverluste zeigen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten eine deutliche Abhängigkeit von der Aktivität der Rußtypen (Abb. 107). Die zunehmende Intensität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung mit steigender Rußaktivität erhöht die Scher- und Normalspannungen.

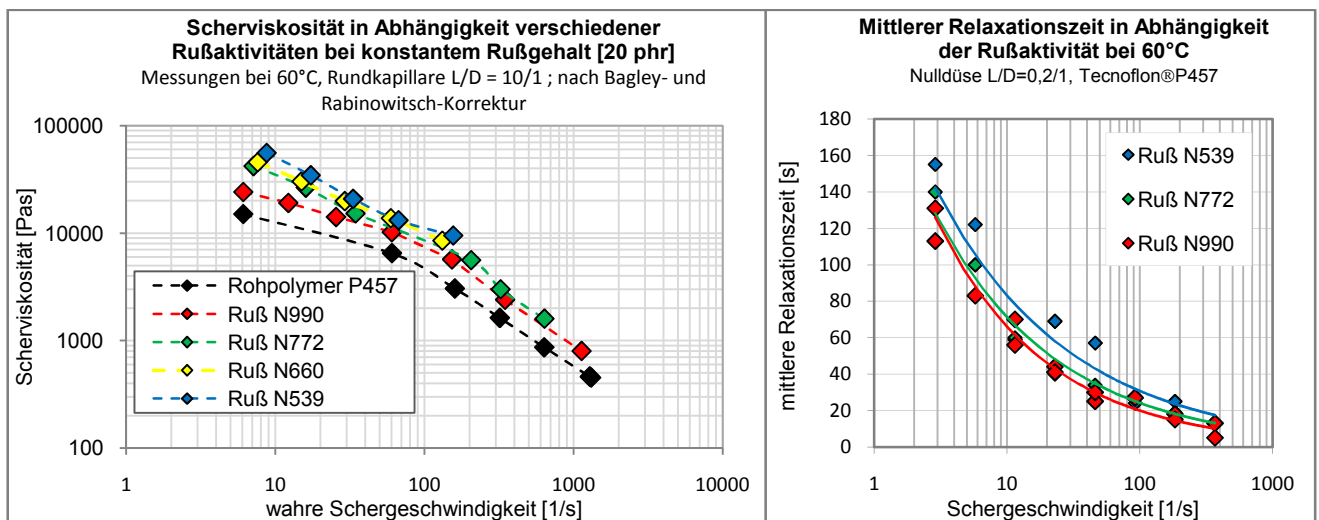
Die FKM-Mischungen mit den Furnace-Rußen weisen gegenüber dem Thermalruß schon bei niedrigen Schergeschwindigkeiten deutlich höhere Normalspannungen auf. Anfängliche elastische Strömungsinstabilitäten, wie z.B. der helicoidale Defekt, werden aber mit steigender Rußaktivität, aufgrund einer zunehmenden, mittleren Relaxationszeit, unterdrückt.

Erst die hochelastische Instabilitätsform Schmelzebruch, die ab einem kritischen Verhältnis der Normalspannung zur Scherspannung einsetzt, verschiebt sich zu immer niedrigeren Schergeschwindigkeiten.

Neben den intensiveren Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen sind es bei den Furnace-Rußn die makrodispersiven Füllstoff-Überstrukturen, die zu immobilisierten bzw. isolierten Kautschukanteilen führen und hydrodynamische Effekte in Form von Schlepplströmungsmechanismen fördern.

Durch die damit verbundenen, längeren Relaxationszeiten bleiben viskose Prozesse über weitere Bereiche und höhere Schergeschwindigkeiten hinaus prozeßbestimmend, die Scherviskosität wird aber deutlich erhöht (Abb. 108).

Bei FKM-Mischungen, die mit inaktiven Thermalruß N990 gefüllt sind, begünstigen kurze Relaxationszeiten durch ein relativ niedriges Viskositätsniveau im Bereich der Schergeschwindigkeit von  $10 - 100 \text{ }^1/\text{s}$  (Abb. 108) und der viel steilere Anstieg der Normalspannungskurve (Abb. 107) anfängliche Phasen elastischer Strömungsinstabilitäten, wie den periodischen, hoch- bzw. niedrigfrequenten, helicoidalen Defekt (siehe Abb. 19).



**Abb. 108: Die Scherviskosität und mittlere Relaxationszeit in Abhängigkeit der Rußaktivität**

## 6. Mischparametereinflüsse auf die Ausbildung mikrodispersiver Verbundstrukturen und makrodispersiver Überstrukturen

Während des Mischprozesses laufen, in überlagerter Form, verschiedene mikro-rheologische Vorgänge ab, die sich auf die Polymer-Füllstoff-Verbunde und Füllstoff-Überstrukturen strukturausbildend bzw. zerstörend auswirken. Von der Mischprozeßführung, d.h. den vorgegebenen Mischparametern, hängt es ab, inwieweit zerstörende oder strukturausbildende Vorgänge dominieren.

Bei den inaktiv-gefüllten Kautschukmischungen führen in erster Linie molekulare Ablöse- und Abgleitvorgänge von Polymerkettensegmenten und erosive Effekte an der Rußoberfläche zu einem Abbau elastischer Normalspannungsanteile, d.h. die Mischungsnervigkeit wird verringert. Zudem sinkt die Mischungsviskosität im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten durch den Abbau der Verbundstrukturen.

Bei aktiv-gefüllten Rezepturen dominiert der Agglomeratbruch und überlagert die oben beschriebenen Prozesse. Gerade der Abbau makrodispersiver Überstrukturen führt zu einer qualitativ hochwertigen Füllstoffdispersion. Die Intensität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen wird aber mit reduziert, die Verbundstrukturen entsprechend geschwächt bzw. geschädigt.

Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen werden dagegen durch eine zunehmende Kompaktierung und Inkorporationsprozesse gefördert, solange sich diese gegenüber zerstörend wirkende, dynamische Vorgängen behaupten können.

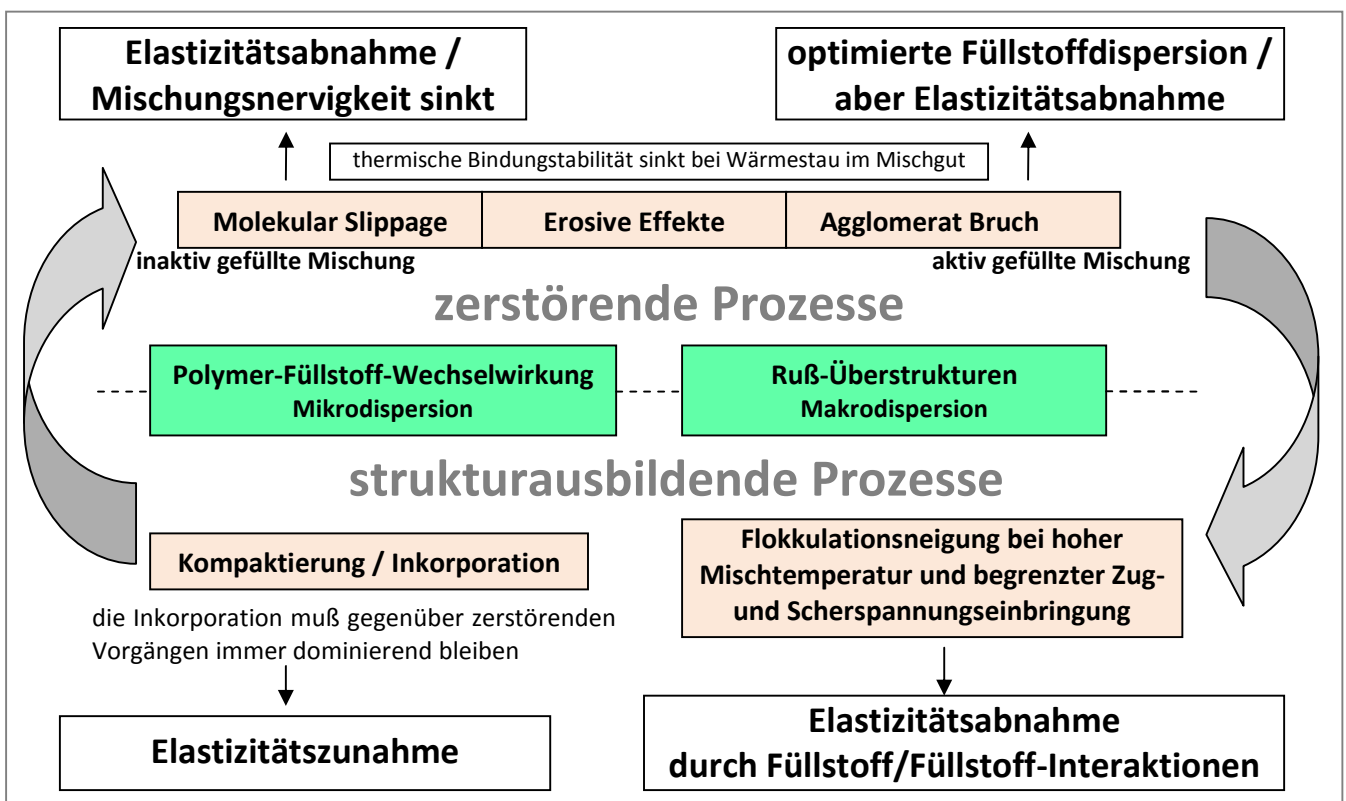


Abb. 109: Wechselspiel bildender und zerstörender Prozesse während der Mischprozeßführung

Die Temperaturentwicklung im Mischgut während des Mischprozesses fördert inkorporative Prozesse, reduziert die Einbringung von Scher- und Zugspannungen. Da zudem eine Viskositätsabsenkung der Polymermatrix stattfindet, werden die Flokkulationsneigung und Füllstoff-Füllstoff-Interaktionen gefördert. Ein Wärmestau im Mischgut kann sich wiederum negativ auf die Stabilität physikalischen Bindungen im Polymer-Füllstoff-Verbund auswirken.

Bezogen auf mikrodispersive Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen und makrodispersive Überstrukturen werden in Abhängigkeit der Mischparameter sehr unterschiedliche Charakteristika beobachtet (Tab. 10). Bei den Betrachtungen muß zwischen inaktiv- und aktiv-gefüllten Mischungen unterschieden werden.

	inaktive Rezeptur P457 / Ruß N990 / 20 phr	hochaktive Rezeptur P457 / Ruß N550 / 20 phr
dominierend	Molecular Slippage	Agglomerat Fracture
Dehndeformation	Polymer-Füllstoff-Verbund reagiert sensibel	Polymer-Füllstoff-Verbund mit stabileren Wechselwirkungen weniger sensibel
Scherdeformation + Rußstruktur	vorrangig Erosionseffekte Überstrukturen kaum vorhanden bzw. begrenzt	Makrodispersion sehr sensibel fördert auch Molecular Slippage
Thermische Beständigkeit	geringer	höher
Mittlere Relaxationszeit $\lambda_{rel}$	kürzer hydrodynamischer Effekt immobilisierter Kautschuk	länger hydrodynamischer Effekt immobilisierter Kautschuk occluded Rubber Füllstoff-Interaktionen
1. Knetfüllgrad → steigt	signifikanter Einfluß → Zunahme der P/F-Verbunde	insignifikanter Einfluß
2. Rotordrehzahl → steigt	insignifikanter Einfluß	signifikanter Einfluß → Abnahme der P/F-Verbunde
3. Stempelschließdruck → steigt	signifikanter Einfluß → Zunahme der P/F-Verbunde	signifikanter Einfluß → Zunahme der P/F-Verbunde
4. Mischzykluslänge → steigt	signifikanter Einfluß → Abnahme der P/F-Verbunde	signifikanter Einfluß → Abnahme der P/F-Verbunde

**Tab. 10: Einfluß von Mischparametern auf die Ausbildung von Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen (P/F) unter der Berücksichtigung der Mischungsaktivität**

Der Trend zwischen einer gezielten Mischparameteränderung und den rheologischen Zielgrößen läßt sich mathematisch mit Hilfe von Regressionsanalysen und empirischen Funktionsmodellen darstellen. Diese Vorgehensweise bewirkt einerseits eine gegenseitige Absicherung aller Datensätze, zeigt andererseits eine Systematik im Mischprozeßgeschehen auf.

Die mit Hilfe rheologischer Untersuchungen gefundenen, systematischen Zusammenhänge, wie in Abb. 109 und in Tab. 10 aufgeführt, erlauben nun, durch eine kombinierte Betrachtung der Kurveninformationen zur Energieeinbringung und des Temperaturverlaufes über die Mischzykluslänge, die zu erwartende Intensität von mikrodispersiven Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen vorzuberechnen und die daraus resultierenden Verarbeitungseigenschaften, wie das elastische Verhalten, einer Mischung abzuleiten (siehe Abschnitt 7).



**Abb. 110 : Wandgleiteffekte durch niederviskose Rezepturbestandteile (z.B. Octadecylamin)**

Die in dieser Arbeit untersuchten Wandgleiteffekte beziehen sich auf das sog. Gleitschichtmodell (Navier-Slip). Sie treten mit zunehmendem Gehalt einer niederviskosen Fließhilfe in der Polymermatrix immer ausgeprägter auf (Abb. 23). Die chemische Affinität innerhalb der Polymer-Fließhilfe-Emulsion wird durch die Übereinstimmung der jeweiligen Löslichkeitsparameter  $\delta$  nach Hildebrand bestimmt, deren Vergleich über die anteiligen Nebenvalenzkräfte ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_H$ ) erfolgen muß. Diffusionsinduzierte Koaleszenz ist zu erwarten, wenn sich die Löslichkeitsparameter beider Stoffe um mehr als 1,2 unterscheiden [121].

Mit zunehmender Molmasse der Polymermatrix (Tecnoflon-Grade: P257 < P457 < P757) verschlechtert sich die Löslichkeit gegenüber Fließhilfen wie das Octadecylamin. Auch eine zunehmende Mischungsviskosität durch aktive Füllstoffzusätze, wie dem Rußtyp N550, fördert Wandgleiteffekte durch eine schnellere Mischguterwärmung und ein höheres Temperaturniveau.

Eine hohe dispersive Energieeinbringung hemmt die Ausbildung von Strukturen, die zu einer Gleitschichtausbildung führen. Umso schneller und höher die Temperaturentwicklung im elastomeren Mischgut stattfindet, desto ausgeprägter können makromolekulare Teilchenbewegungen, Koaleszenz- und Migrationsprozesse in der Polymermatrix ablaufen, da die Polymerviskosität und das dispersiv-wirkende Spannungsfeld absinken. Das Verhältnis der Temperaturentwicklung im Mischgut zur dispersiven Energieeinbringung bestimmt die Neigung zu Wandgleiteffekten. Deshalb fördern eine steigende Rotordrehzahl und eine zunehmende Mischzykluslänge Gleitvolumenstromanteile, wogegen aggressiv-mischende Rotorgeometrien (z.B. PES3), ein hoher Stempelschließdruck und ein kleiner Rotorspalt Wandgleiteffekte reduzieren.

## 7. Mathematischer Modellansatz zur direkten Auswertung von Misch-Aggregatkurven bezüglich der Polymer-Füllstoff-Intensität

Ein wichtiger Ansatz dieser Arbeit besteht darin, zu untersuchen, ob die Möglichkeit gegeben ist, direkt aus den Meßkurven des Mischaggregates, d.h. ohne rheologische Messungen durchführen zu müssen, Aussagen zur Intensität von Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen zu erhalten, die sich beim Mischprozeß durch die Mischparameterführung ausbilden konnten.

Die ermittelten Kurven zur Energieeinbringung und des Temperaturverlaufes über die Mischzykluslänge  $t_{MZ}$  sind Grundvoraussetzung für die folgende Vorgehensweise. Die Gesamtenergieeinbringung  $E_{(t)}$  läßt sich auch aus der Leistungskurve  $P_{(t)}$  berechnen (Gl. 27):

$$E_{(t)} = \frac{1}{3600} \int_0^{t_{MZ}} P_{(t)} \times dt \quad \text{mit } P \text{ in [kW], } t \text{ in [s], } E_{(t)} \text{ in [kWh]} \quad \text{Gl. 27}$$

Die im Mischgut über innere Energieerhöhung und Volumenausdehnungsarbeit speicherbare Energie  $U$  wird durch folgende Gleichung (Gl. 28) beschrieben:

$$U = C_{p(T)} \times m \times \Delta T \quad \text{Gl. 28}$$

$C_p$  = spezifische Wärmekapazität [J/(Kg x K)]  
 $\Delta T$  = Temperaturdifferenz im Zeitintervall [K]  
 $V$  = Volumen des Mischgutes [m<sup>3</sup>]  
 $\delta$  = Materialdichte [kg/m<sup>3</sup>]  
 $m$  = Masse [Kg]

Zu beachten ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität  $C_{p(T)}$  (siehe Abb. 113) und  $\delta_{(T)} \times V_{(T)} = m$ . Durch die Masse wird der jeweilige Knetterfüllgrad berücksichtigt. Eine Aufsummierung der speicherbaren Energie  $U$  ergibt sich aus dem Temperaturverlauf über die Mischzykluslänge (Gl. 29):

$$U_{(t)} = C_{p(T)} \times m \times (T_{(t)} - T_0) \quad \begin{array}{l} U_{(t)} \text{ in [kWh]} \\ T_0 = \text{Starttemperatur [K]} \end{array} \quad \text{Gl. 29}$$

Während Gl. 29 für die Upside-Down-Mischweise gilt, muß die konventionelle Mischweise in folgender Form berücksichtigt werden:

$$U_{(t)} = \underbrace{C_{p1(T)} \times m_1 \times (T_{(t)} - T_0)}_{0 < t < t_{zu}} + \underbrace{C_{p2(T)} \times m_2 \times (T_{(t)} - T_{(t_{zu})})}_{t_{zu} < t < t_{MZ}} \quad \text{Gl. 30}$$

$C_{p1}$  = Wärmekapazität Polymer  
 $m_1$  = Masse Rohpolymer  
 $C_{p2}$  = Wärmekapazität Mischung  
 $m_2$  = Masse Mischung  
 $t_{zu}$  = Füllstoffzugabezeitpunkt

Der folgende Wert  $\beta$  ergibt sich aus dem Verhältnis der inneren Energie-Erhöhung  $U_{(t)}$  zur eingebrachten Gesamtenergie  $E_{(t)}$  (Gl. 31) und soll die Relation inkorporativer Vorgänge zu dispersiven Vorgängen ausdrücken. Er beschreibt somit die Ausbildungstendenz mikrodispersiver Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen von der gewählten Mischprozeßführung. Durch den Aufbau der Gl. 31 wird das Verhältnis  $\beta$  einheitenlos.

$$\beta = \frac{U_{(t)}}{E_{(t)}} \quad \text{Gl. 31}$$

Eine Korrektur zum  $\beta$ -Wert wird dann notwendig, wenn in Abhängigkeit des betrachteten Mischparameters der Kurvenverlauf zur Wärmeabführung aus dem Material keine Proportionalität gegenüber der Gesamtenergieeinbringung aufweist. Bei Wärmestau wird aus dem Temperaturverlauf im Mischgut immer  $U^*(t)$  bestimmt. Es gilt:  $U^*(t) > U(t)$ .

$$\beta = \frac{U^*(t)}{E(t)} \times \text{RD-Faktor} \approx \frac{U^*(t) - \Delta Q_{\text{Wärmestau}}}{E(t)} \quad \text{und} \quad U^*(t) = U(t) + \Delta Q_{\text{Wärmestau}}$$

RD-Faktor = Rotordrehzahl-Korrekturfaktor Gl. 32

In Abhängigkeit der Mischzykluslänge, d.h. ab dem maximalen Leistungspeak, und des Kneterrfüllgrades verhalten sich die Kurvenverläufe jedoch proportional zueinander, wie in Abb. 111 dargestellt. Hier kann Gl. 31 eingesetzt werden.

Die abgeführbare Wärmemenge  $Q_{\text{Transport}}$  liegt gegenüber der speicherbaren Energie  $U(t)$  deutlich höher, wie die Berechnungen zeigen.

Gleichung Gl. 33 beschreibt den Wärmestrom  $I_w$ , der sich aus der Wärmeübergangszahl  $\alpha$ , der abführenden Kammerfläche  $A$  und der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zum Kühlkreislauf ergibt.

$$I_w = dQ/dt = \alpha(T) \times A \times \Delta T \quad \text{Gl. 33}$$

Stark vereinfacht soll ein konstanter Wert für die mittlere Kontaktfläche  $A$  über die Mischdauer angenommen werden, sowie homogene Temperaturbedingungen. Die Wärmemenge  $Q_{\text{Transport}}(t)$  wird aus dem Temperaturverlauf über die Mischzykluslänge aufsummiert:

$$Q_{\text{Transport}}(t) = \alpha(T) \times A \int_0^{t_{Mz}} T(t) \times dt \quad \text{Gl. 34}$$

$\alpha(T)$  = Wärmeübergangszahl für FKM/Stahl [W/(cm<sup>2</sup> x K)] [HO122]  
 $\Delta T_2$  = Temperaturdifferenz zum Kühlkreislauf [K]  
 $A$  = mittlere Fläche der Wärmeabführung [cm<sup>2</sup>]  
 → Mischkammerwandung (Quadrat)  $\approx$  1442 cm<sup>2</sup>  
 → 2 Rotoren (Zylindermantel)  $\approx$  584 cm<sup>2</sup>

Da Gl. 34 nur zur Überprüfung der Proportionalität zwischen  $E(t)$  und  $Q_{\text{Transport}}(t)$  in Abhängigkeit der Mischparameter von Bedeutung ist, kann anstelle  $\alpha$  auch die spezifische Wärmeleitfähigkeit  $\varpi$  eingesetzt werden (lt. Beziehung in Gl. 35):

$$\alpha(T) = \varpi_{\text{spez}}(T) / \varphi \quad \text{mit } \varphi = \text{Übergangsschicht, wenn } \varphi = 1 \rightarrow \alpha = \varpi \quad \varpi_{\text{spez}} = [\text{W}/(\text{cm} \times \text{K})] \quad \text{Gl. 35}$$

Die Abhängigkeit der Wärmeabführbarkeit vom Kneterrfüllgrad wird durch die, auf die Masse bezogenen, zeitlichen Temperaturverläufe, berücksichtigt.

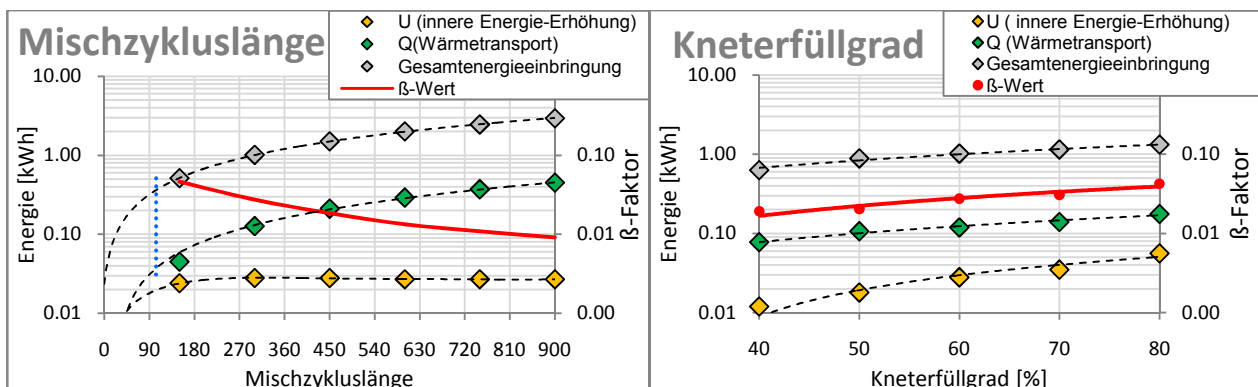


Abb. 111 : Energieverläufe in Abhängigkeit des Kneterrfüllgrades und der Mischzykluslänge



Ein Beispiel für fehlende Proportionalität zwischen  $Q_{\text{Transport}(t)}$  und  $E(t)$  ist mit zunehmender Rotordrehzahl gegeben (Abb. 112). Obwohl die Wärmeübergangszahl  $\alpha$  mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zunimmt [20] und die spezifische Wärmekapazität mit der Temperaturzunahme im Mischgut ansteigt, staut sich immer mehr dissipierte Wärme. Diese kann vom Material nicht in Form einer Erhöhung der Polymer-Ruß-Wechselwirkungen umgesetzt werden, beeinflusst die thermische Stabilität der physikalischen Polymer-Ruß-Bindungen somit negativ. Die gleichgerichtete Wirkung der gestauten Wärmemenge zur eingebrachten Dispersionsenergie soll der RD-Faktor berücksichtigen. Gl. 31 wird durch den RD-Faktor in Gl. 32 umgewandelt und erzeugt somit eine Korrelation zu dem Trend der Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Rotordrehzahl (siehe Abb. 118):

$$RD = \varepsilon \times [Q_{\text{REF Transport}(t)} / Q_{\text{Transport}(t)}] \approx \varepsilon \times [U_{\text{REF}(t)} / U^*(t)] \quad \text{Gl. 36}$$

mit  $\varepsilon = 1$  für FKM-Testmischung 1 (Erläuterung in Abschnitt 7.5) und  $0 < RD < 1$

Die  $Q_{\text{REF Transport}}$ -Werte beziehen sich auf die Referenz-Drehzahleinstellung, hier 30 U/min. Sie werden speziell aus dem Referenz-Temperaturverlauf für eine identische Mischzykluslänge bestimmt.

An Beispielen soll der Modellansatz in den Abschnitten 7.3 bis 7.6 überprüft werden.

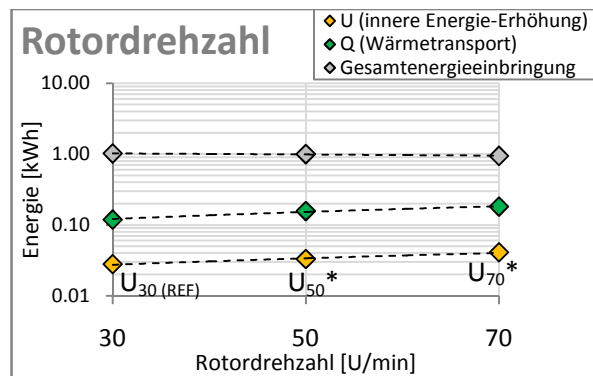


Abb. 112 : Energieverläufe in Abhängigkeit der Rotordrehzahl

## 7.1 Spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit des Rezepturaufbaus

Da die spezifische Wärmekapazität den Modellansatz entscheidend beeinflusst, soll in diesem Abschnitt ihre Abhängigkeit von der Temperatur und wesentlicher Rezeptureinflüsse aufgezeigt werden. Die DSC-Saphirmethode [123] wird zur Bestimmung der  $C_p$ -Werte eingesetzt.

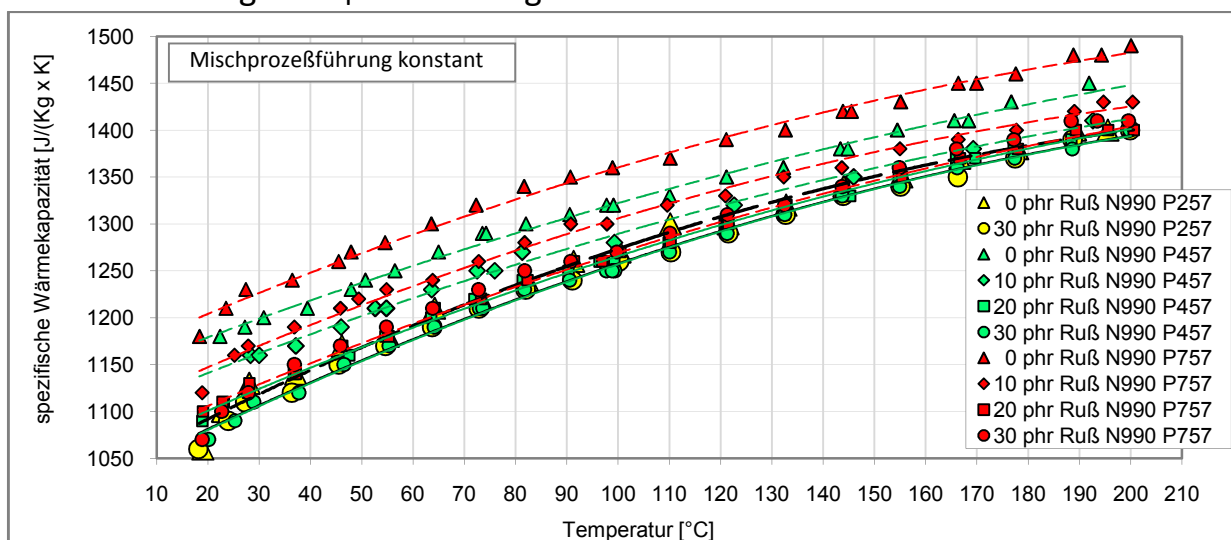


Abb. 113: Spezifische Wärmekapazität  $C_p$  in Abhängigkeit der Polymerviskosität und des Rußgehaltes



Wie in Abb. 113 dargestellt, sinkt der  $C_p$ -Wert mit zunehmenden Gehalt des inaktiven Thermalrußes N990. Die spezifische Wärmekapazität steigt dagegen mit zunehmender, mittlerer Molmasse des Polymerwerkstoffes an. Umso höher die Polymerviskosität, desto breiter ist die Änderung des  $C_p$ -wertes in Abhängigkeit des Rußgehaltes.

Bei dem Einsatz verschiedener Rußtypen, mit einem identischen Rußgehalt von 20 phr, ist keine Systematik zwischen einer zunehmenden Rußaktivität und den  $C_p$ -Kurven festzustellen. Der Thermalruß N990 muß in die  $C_p$ -Reihung wie folgt eingeordnet werden:  $N550 \cong N539 > N990 > N772 > N660 > N220$  (Abb. 114).

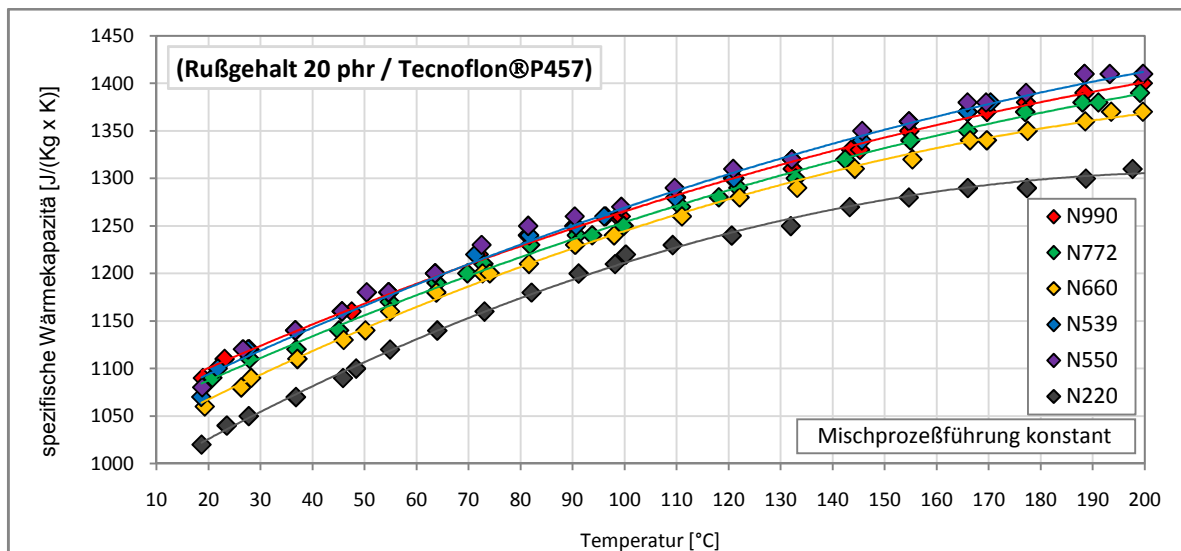


Abb. 114: Spezifische Wärmekapazität  $C_p$  in Abhängigkeit der Rußaktivität und Temperatur

## 7.2 Temperaturleitfähigkeit und spezifische Wärmeleitfähigkeit

Folgende Beziehung besteht zwischen der Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit, die eine Berücksichtigung des Temperatureinflusses zuläßt [124]:

$$\varpi_{\text{spez}}(T) = \text{TLF}(T) \times \delta(T) \times C_p(T) \quad \text{mit } \delta = \text{Dichte und TLF} = \text{Temperaturleitfähigkeit} \quad \text{Gl. 37}$$

[°C]	Temperaturleitfähigkeit TLF [mm <sup>2</sup> /s]	Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ]	spezifische Wärmekapazität $C_p$ [J / (Kg x K)]	spezifische Wärmeleitfähigkeit $\varpi$ [W/(m x K)] bzw. [J/(m x s x K)]
25	0,083	1,880	1110	0,1732
50	0,080	1,865	1170	0,1746
75	0,078	1,854	1220	0,1764
100	0,077	1,844	1260	0,1789
125	0,076	1,836	1300	0,1814

Tab. 11: Temperaturabhängigkeit thermophysikalischer Kenngrößen (FKM-Testmischung 1)

Die spezifische Wärmeleitfähigkeit  $\varpi_{\text{spez}}$  steigt über den betrachteten Temperaturbereich nur geringfügig an (Tab. 11). Die Temperaturleitfähigkeit wurde über eine Flash-Apparatur NETZSCH LFA 447 NanoFlash™ ermittelt [125].

### 7.3 Mischparameter Kneterrfüllgrad / Mischzykluslänge

Wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt, spiegeln Messungen zum Einlaufdruckverlust im Bereich elastisch ausgeprägter Strömungsinstabilitäten, d.h. bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten, die Empfindlichkeit der Mischung auf Änderungen in der Mischprozeßführung wieder. Es konnte an einer inaktiv gefüllten Testmischung aufgezeigt werden, das die Ausbildungsintensität mikrodispersiver Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen u.a. mit dem Trendverlauf der Einlaufdruckmessungen korreliert. Die Mischparameter üben bei einer hohen Rußaktivität in der Mischung einen teilweise abweichenden Einfluß aus. Die in Abschnitt 4.9.3, Abb.66, aufgeführten Zusammenhänge zu den Einlaufdruckverlusten in Abhängigkeit des Kneterrfüllgrades und der Mischzykluslänge sollen mit Hilfe des Modellansatzes (Gl. 31) wiedergegeben werden.

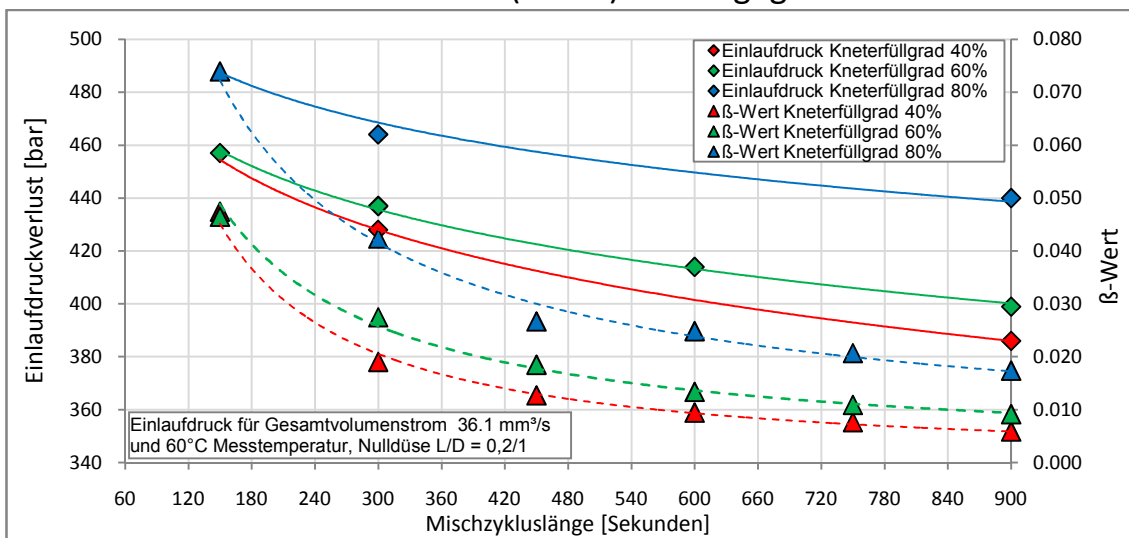


Abb. 115 : Beispiel 1 zur Korrelation von  $\beta$ -Wert und Einlaufdruckverlust ; FKM-Testmischung 1

Aus Abb. 115 wird ersichtlich, das der  $\beta$ -Wert mit zunehmender Mischzykluszeit vergleichbar zum Einlaufdruckverlust abfällt. Der  $\beta$ -Wert signalisiert somit ebenso ein Absinken der Mischungsnervigkeit mit zunehmender Mischzykluslänge. In Abhängigkeit des Kneterrfüllgrades nimmt der  $\beta$ -Wert dagegen zu, analog zu den Einlaufdruckverlusten. In Abb. 116 sind der  $\beta$ -Wert und die Einlaufdruckverluste in reiner Abhängigkeit des Kneterrfüllgrades aufgetragen.

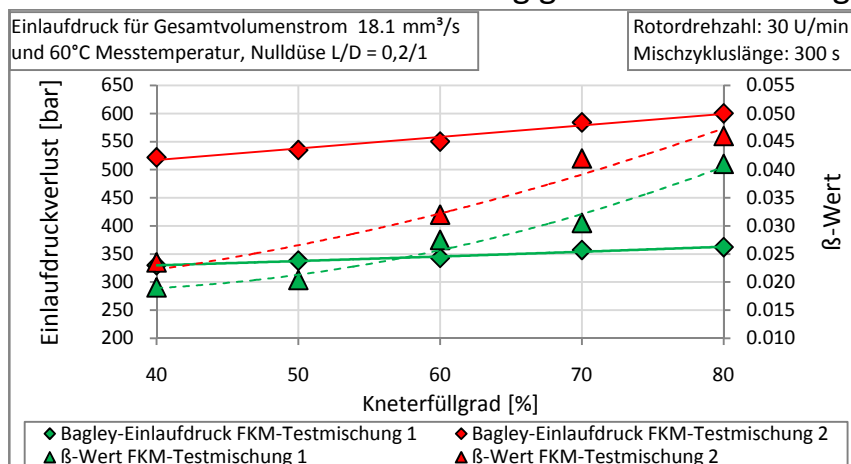


Abb. 116 : Beispiel 2 zur Korrelation von  $\beta$ -Wert und Einlaufdruckverlust; FKM-Testmischungen 1 + 2

### 7.4 Mischparameter Rotorspaltverstellung

Bei 80% Kneterfüllgrad und einer vorgegebenen Rotordrehzahl von 30 U/min wurde bei der Variation des Rotorspaltes ein konstantes Wertenniveau, bezogen auf die Einlaufdruckverluste im Bereich elastischer Strömungsinstabilitäten, gefunden. Dieser Trend läßt sich mit Gl. 31 nachstellen (Abb. 117).

Für die bisherigen Beispiele betrug der RD-Faktor = 1, da im betrachteten Bereich der Mischparameter eine Proportionalität zwischen  $Q_{Transport(t)}$  und  $E(t)$  gegeben war ( $U^*(t) = U(t)$ ). Bei der Veränderung eines Mischparameters wie der Rotordrehzahl, entsteht dagegen eine Nicht-Proportionalität zwischen diesen Größen, die zu berücksichtigen ist. Auf die Hintergründe wird im Folgenden eingegangen.

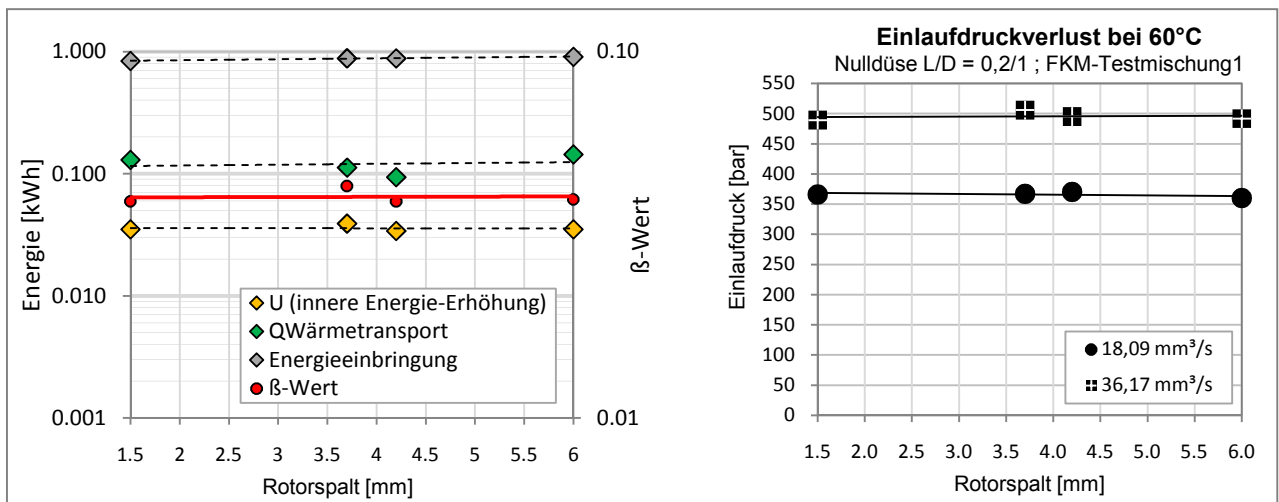


Abb. 117 : Beispiel 3 zur Korrelation von β-Wert und Einlaufdruckverlust ; FKM-Testmischung 1

### 7.5 Mischparameter Rotordrehzahl / FKM-Testmischungen 1 und 2

In Abb. 118 sind für die beiden FKM-Testmischungen 1 und 2 die Einlaufdruckverluste im Bereich elastischer Strömungsinstabilitäten und der berechnete Verlauf des β-Wert in Abhängigkeit der Rotordrehzahl aufgeführt, unter der Einbeziehung des RD-Faktors in Gl. 32, der den negativen Einfluß hoher Wärmestauung auf die physikalischen Polymer-Füllstoff-Bindungen mit einbezieht.

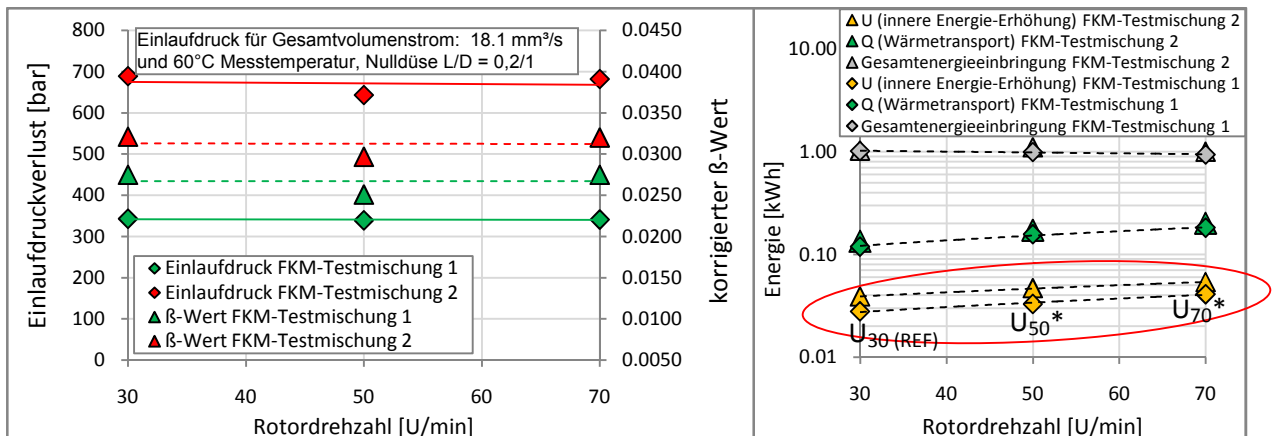


Abb. 118: Beispiel 4 zur Korrelation von β-Wert und Einlaufdruckverlust – FKM-Testmischungen 1 und 2

Von weiterer Bedeutung ist das Ergebnis, das die unterschiedlichen Höhen der Einlaufdruckverlustkurven der beiden inaktiven Mischungen auch durch verschiedene  $\beta$ -Werteniveaus wiedergespiegelt werden.

Die FKM-Testmischung 3 mit dem Rußtyp N550 zeigt bei gleichen Mischbedingungen eine deutlich ausgeprägtere Wärmeentwicklung über die Mischzykluslänge als die FKM-Testmischung 1. Die Zuwächse an aufgestauter Scherwärme resultieren aus der höheren Viskositätseinstellung während der Rußeinarbeitungsphase durch intensivere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen und stärkeren hydrodynamischen Fließbehinderungen, einer Immobilisierung von Kautschukanteilen aufgrund der komplexeren Rußstruktur des N550-Rußes. Eine ansteigende Rotordrehzahl bewirkt eine immer schnellere Schererwärmung, das Temperaturniveau im Mischgut steigt, die Wärme wird zudem immer schlechter abgeführt. Der Wärmestau beeinträchtigt die physikalischen Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen und muß entsprechend den zerstörenden Vorgängen zugeordnet werden. Der  $\varepsilon$ -Faktor berücksichtigt den Anteil des Abbaus mikrodispersiver Verbundstrukturen, der durch die spezielle Wärmeentwicklung, infolge einer höheren Komplexität der Rußstruktur, erzeugt wird.

$$\varepsilon = \frac{U(t), N550, 20\text{phr}, P457 - U(t), N990, 20\text{phr}, P457 \text{ [für 30 U/min]}}{U(t), N550, 20\text{phr}, P457 - U(t), N990, 20\text{phr}, P457 \text{ [für 70 U/min]}} = \frac{\Delta 0.0070 \text{ kWh}}{\Delta 0.0092 \text{ kWh}} = 0.76 \quad \text{Gl. 38}$$

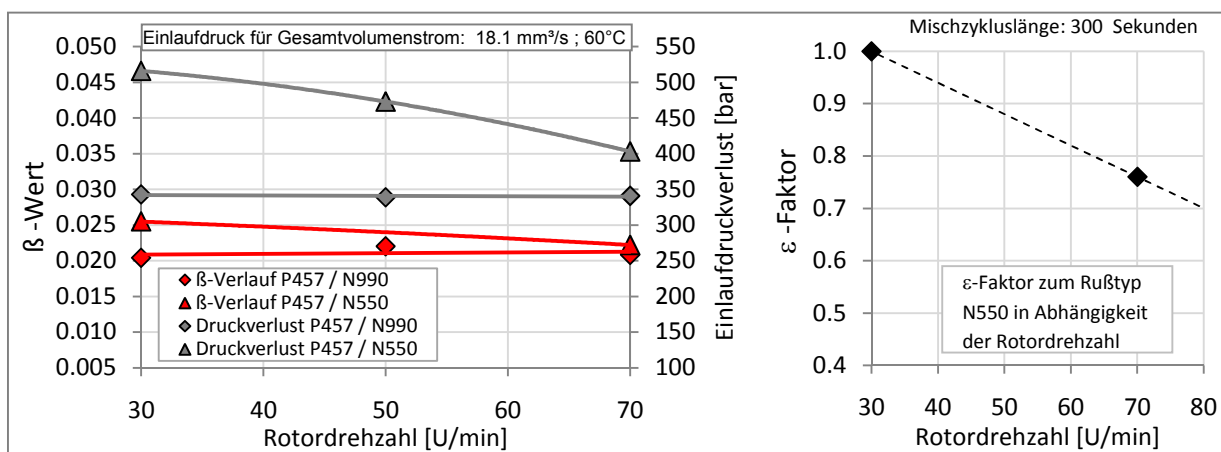


Abb. 119: Beispiel 5 zur Korrelation von  $\beta$ -Wert und Einlaufdruckverlust - FKM-Testmischungen 1 + 3

Abb. 119 verdeutlicht die Korrelation zwischen den Druckverlustkurven und den  $\beta$ -Wert-Verläufen in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, unter der Einbeziehung des  $\varepsilon$ -Wertes. Der  $\varepsilon$ -Wert ist Mischungsspezifisch und muß für jeden Rußgehalt und -typ aus den individuellen Temperaturverläufen über die Mischzykluslänge bestimmt werden. Die inaktive FKM-Testmischung 1 stellt für die Ausführungen in diesem Abschnitt die Referenzmischung dar.

## 7.6 Mischparameter Stempelschließdruck

Die Berechnungen zu den einzelnen Temperaturverläufen zeigen auf, dass sich der Wärmeabtransport aus dem Material in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes nicht signifikant verändert. Der gegenläufige Effekt einer verbesserten Mischgutzirkulation zu einer erhöhten Strömungsgeschwindigkeit mit zunehmenden Stempelschließdruck kann als Ursache angenommen werden. Die fehlende Proportionalität zwischen  $E(t)$  und  $Q_{\text{Transport}(t)}$  mit zunehmenden Stempelschließdruck läßt einer Korrelation zwischen unkorrigierten  $\beta$ -Werten und den, im Bereich elastischer Strömungsinstabilitäten gemessenen Druckverlustkurven, nicht zu (Abb. 120).

Durch den konstant-bleibenden RD-Faktor ( $RD = 1$ ) bei einer Änderung des Stempelschließdruckes, kann dieser keine Trendanpassung der  $\beta$ -Werte zu den Einlaufdrücken erzielen, die mit zunehmenden Stempelschließdruck ansteigen. Somit muß ein weiterer SD-Faktor kreiert werden, der aus dem Verhältnis des jeweiligen Stempelschließdruckes zu einem Referenzschließdruck gebildet wird.

$$\text{Faktor SD} = \text{Stempelschließdruck} / \text{Referenzstempelschließdruck} \quad \text{Gl. 39}$$

Der Referenzschließdruck wird auf 4,5 bar festgelegt. Dieses Niveau ist bei allen vorangegangenen Untersuchungen vorgegeben gewesen. Das Schließdruckverhältnis aus Gl. 39 wird korrigierend an Gl. 40 angehängt:

$$\beta = \frac{U(t)}{E(t)} \times \text{Faktor RD} \times \text{Faktor SD} \quad \text{mit } RD = 1 \text{ und } 0 < SD < 1 \quad \text{Gl. 40}$$

Gl. 40 schafft weiterhin die Korrelation zwischen dem Trend der Einlaufdruckverluste und den  $\beta$ -Werten in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes. Der Faktor SD muß nur bei Änderungen des Schließdruckes berücksichtigt werden. Die Ergebnisse beziehen sich auf einen Kneterfüllgrad von 70%, einer Rotordrehzahl von 30 U/min und einer Mischzykluslänge von 300 Sekunden.

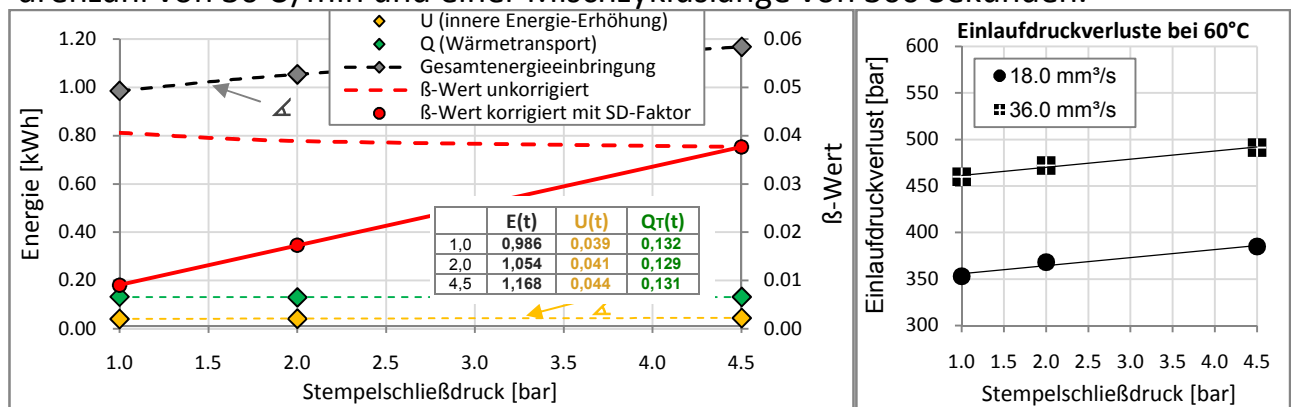


Abb. 120: Beispiel 6 zur Korrelation von  $\beta$ -Wert und Einlaufdruckverlust, FKM-Testmischung 1

Die Erhöhung der inneren Energie  $U(t)$  im Material nimmt proportional zur Gesamtenergieeinbringung  $E(t)$  zu, wie die kleine Tabelle in Abb. 120 aufzeigt.

## **7.7 Trendvergleich zwischen Scherviskosität und Einlaufdruckverlust**

Die Untersuchungen zur FKM-Testmischung 1 haben aufgezeigt: Wenn die Einlaufdruckverluste bei hohen Strömungsgeschwindigkeit, d.h. im Bereich elastisch ausgeprägter Strömungsinstabilitäten deutliche Abhängigkeiten von entsprechenden Mischparametern aufzeigen, verhalten sich die Scherviskositätskurven im Bereich niedrigen Scherraten vom Trend her völlig identisch. Bleiben die Einlaufdruckverluste dagegen konstant, so wird dieser Trend ebenfalls von den Viskositätsmessungen bestätigt. Somit können auch Viskositätswerte im Bereich kleiner Scherraten zumindest bei inaktiv gefüllten Mischungen als unterstützendes Beurteilungskriterium der qualitativen Ausbildung von Polymer-Füllstoff-Verbunden mit herangezogen werden.

Für aktiv gefüllte Mischungen spielt der Einfluß makrodispersiver Überstrukturen eine überlagerte Rolle. Viskositätserhöhungen werden nicht nur durch die Intensität mikrodispersiver Verbundstrukturen bestimmt.

## 8. Übertragung auf Problemstellungen beim elastomeren Injektion-Molding-Spritzgießverfahren mit Kaltkanaltechnologie

Das elastomere Spritzgießen teurer Kautschukmischungen erfolgt zum Zweck der Materialeinsparung durch die Verwendung der Kaltkanaltechnologie. Durch Kaltkanalverteiler können zudem längere Fließwege zurückgelegt werden, die eine Gestaltung größerer Formwerkzeuge erlauben, u.a. mit einer höheren Anzahl an Kavitäten. Aufgrund der niedrigen Temperierung von Kaltkanalsystemen im Bereich von 50 bis 80°C für peroxidisch-vernetzende Mischungen kommt der Auslegung der Kanalquerschnitte eine besondere Bedeutung zu teil, um die Druckverluste in diesem Bereich zu minimieren. Des Weiteren besteht die Gefahr, daß die Kaltkanaldüse und ihr Temperaturgradient bei filligranen Spritzteilen durch eine Überdimensionierung Heizeit-bestimmend werden.

Viele Spritzfehler beruhen auf einen zu geringen Innendruck in den Werkzeugkavitäten. Die Querschnittsdimensionen des Kaltkanalvertailers werden durch die Gegenläufigkeit der maximal vertretbaren Verweilzeit der Elastomermischung im Kaltkanalblock und der kritischen Grenze des Kaltkanal-Druckverlustes bestimmt, um einen sicheren Verarbeitungsprozeß zu gewährleisten.

Weiterhin ist die Einbringung einer begrenzten Scherfraktion während des Einspritzvorganges gewünscht, um auf diesem Wege die anschließende Heizeit im Formnest zu verkürzen. Die Kautschukmischung wird somit beim Einspritzvorgang gezielt angescorcht. Der Einfluß der Vernetzungsreaktivität auf die rheologischen Zielgrößen wird offensichtlich. Das setzt jedoch einen genauestens abgestimmten Spritzprozeß und eine vorangegangene Fließwegsimulation und Berechnungen voraus.

### 8.1 Zielgröße Scherviskosität

Das im Mischprozeß erzielte Niveau der Scherviskosität, als Funktion der Schergeschwindigkeit und der Temperatur, gibt, auf das rein-laminare Scherfließen bezogen, die Fließfähigkeit im elastomeren Spritzverarbeitungsprozeß vor.

Strukturviskose Kautschukschmelzen besitzen in Rohrströmungen über den Kanalquerschnitt jedoch einen nichtlinearen Gradienten bezüglich der Fließ- und Schergeschwindigkeit. Die höchsten Scherraten treten im wandnahen Strömungsbereich auf. Durch innere Scherfraktion wird ein inhomogenes Temperaturprofil über den Kanalquerschnitt erzeugt. Das kann dazu führen, dass sich das Scherfließen nur auf den Randbereich konzentriert und sich im Zentrum eine mehr oder weniger deutliche Blockströmung ausbildet, d.h. ein kälterer Mischungskern entsteht. Die Schichtbreite, wo laminares Scherfließen noch stattfinden kann, richtet sich nach dem Temperaturgradienten und der Höhe des Scherspannungsfeldes.

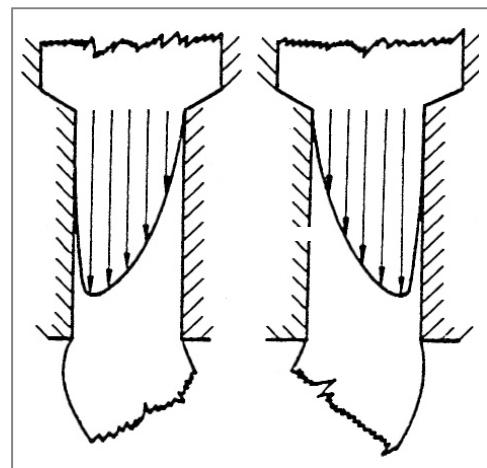
Darüberhinaus besteht durch den Füllstoffgehalt und die -aktivität ein unterschiedlich ausgeprägtes, thixotropes Verhalten bei Schervorgängen, welches sich an dem Grad der vorhandenen, makrodispersiven Überstrukturen orientiert. Die Viskosität bzw. Zähigkeit der Mischung wird des Weiteren beim Scherfließen durch Schleppströmungsmechanismen und Stretching-Vorgänge innerhalb der Polymer-Füllstoff-Verbunde beeinflusst.

In der Heißkanaltechnologie spielt die Strömungsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle, da sie bestimmt, inwieweit entstehende Friktionswärme über die Kanalwandung noch abgeführt werden kann oder ob sich ein adiabater Zustand einstellt. Die Temperaturleitzahl der Kautschukmischung und die Temperaturabhängigkeit der Mischungsviskosität, sowie der Querschnitt des Fließkanals sind dann weitere, mitbestimmende Faktoren. Die Mischungsviskosität sollte für eine Absenkung der Friktionserwärmung möglichst niedrig liegen.

In klassischen Heißkanalverteilersystemen kann es zu einer thermischen Segregation innerhalb des Strömungsprofils kommen, wobei eine zunehmende Fließwegkomplexität (Wegteilungen, Querschnittsänderungen) Inhomogenitäten fördert. Thermisch inhomogene Polymerschichten treffen dann am Ende des Fließweges mit einem unterschiedlichen Vorreaktionsstadium zusammen.

Da aber das Material im Kaltkanalblock meist mehrere Zyklen verweilt, darf von einer bleibenden Schererwärmung in der Mischung bei der Kaltkanalbefüllung über die Plastifiziereinheit aufgrund des ausreichenden Wärmeaustausches im Kaltkanalbereich nicht ausgegangen werden. Erst beim Durchspritzen des Kaltkanals bzw. dem Einspritzen in das heiße Formwerkzeug führen sehr kurze Einspritzzeiten, hohe Scherraten und große Materialvolumina zu einer deutlichen Schererwärmung.

Deshalb muß bei der Kaltkanalbalancierung, deren konstruktive Auslegung der Fließwege sich auf eine synchrone Scherbelastung des Materials ausrichtet, der Effekt der thermischen Segregation mitberücksichtigt werden. Das zeigen Ausspritzversuche mit hoher Schergeschwindigkeit an einem, vom Formwerkzeug abgehängten Kaltkanal mit mehreren Etagen, wo die Materialspritzstränge nicht geradlinig abfließen, sondern sich in der Art verbiegen, wie schematisch in Abb. 121 dargestellt.



**Abb. 121:**  
Der Einfluß der thermischen Segregation auf das elastomere Strömungsprofil [126]



## 8.2 Zielgröße Einlaufdruckverlust

Das Verarbeitungsverhalten im elastomeren Spritzprozeß wird neben dem laminaren Scherfließen durch die elastische Komponente deutlich mitbestimmt. Bei hohen Schergeschwindigkeiten können die elastischen Anteile prozeßbestimmend werden, da Normalspannungen im Verhältnis zu Scherspannungen bei viskoelastischen Stoffen ausgeprägter anwachsen.

Einlaufdruckverluste treten über die Fließweglänge bei jeder Querschnittsverminderung auf. Gerade die elastischen Strömungsinstabilitäten mit zunehmender Fließgeschwindigkeit, die bei den Kaltkanal-üblichen Temperaturen besonders ausgeprägt auftreten und die Wärmedissipation, bedingt durch irreversible Dehnanteile und eine Sekundärströmung bei Querschnittsübergängen, verbrauchen hohe Energieanteile. Verschärft wird die Situation durch die Einbeziehung einer unplastifizierten Block-Teilströmung, die auf eine Querschnittsminderung stößt und dort dann einem energetisch noch aufwendigerem Scher- und Dehnprozeß unterliegt. Dementsprechend sind alle Maßnahmen in der Mischungsherstellung, welche die Einlaufdruckverluste im elastomeren Spritzprozeß senken, von enormer Bedeutung.

Gespeicherte, elastische Energieanteile im Kaltkanalblock durch schnelle Einspritzvorgänge stellen ein oft unterschätztes Verarbeitungsproblem dar, da die Materialentspannung während der Dekompressionsphase oft nicht schnell genug ablaufen kann. Hier spielen die exakte Kaltkanalauslegung und -temperierung eine wesentliche Rolle. Diese Arbeit spiegelt die Problematik wieder: Der abrupte Stillstand des Materials nach dem Spritzvorgang führt zu einer Verschiebung sehr kurzer Relaxationszeiten bei hohen Scherraten zu langen Relaxationszeiten bei einer gegen Null gehender Schergeschwindigkeit (Abb. 17). Spezielle Eintauch-Maschinendüsen für den Kaltkanal, die durch eine rückwärtige Materialaugbewegung eine Druckentlastung und erneute Scherung einleiten, stellen eine wertvolle Prozeßhilfe dar.

## 8.3 Zielgröße Wandgleiteneffekte

Wandgleiteneffekte beeinflussen den Schervolumenstromanteil, begrenzen den strukturviskosen Viskositätsabbau und verlagern die Scherprozesse und das Scherfließen auf Querschnittsverengungen. Die Scherfriktion im Material wird durch einen zunehmenden Gehalt an Fließhilfen verringert, somit auch die Scorchneigung und Reaktivität der Mischung. Gleiteneffekte beeinflussen auch die Wärmeabführung. Das Prozeßfenster kann durch Wandgleiteneffekte erweitert werden, das Wandverhalten des Materials prozeßbestimmend werden [127].

Wandgleiteneffekte können sich positiv wie auch negativ im elastomeren Spritzprozeß auswirken. Deshalb ist es interessant, über die Wahl der Mischparameter den Gleitvolumenstromanteil gezielt beeinflussen zu können.

## 9. Zusammenfassung

Als elastomerverarbeitender Betrieb ohne eigener Mischerei sind bei einem Wechsel zwischen externen Mischbetrieben trotz vorgeschriebener Rezeptur häufig qualitative Schwankungen zwischen den Gummichargen zu beobachten, die teilweise sogar zu erheblichen Verarbeitungs- bzw. Produktionsproblemen führen. Die technischen Ursachen sind auf eine unterschiedliche Mischprozeßführung (Mischparameter), auf verschiedene Kneteraggregatgrößen oder Mischtechnologien, wie die tangentiale oder ineinandergreifende Rotoranordnung, zurückzuführen, aber auch einem abweichenden Automatisierungsgrad der Zudosierung bzw. Abwiegung. Aber auch ein fehlendes, spezifisches Fachwissen zur Mischungsherstellung spezieller Rezepturaufbauten und die Scheu vor intensivem Kostenaufwand, eine vorgegebene Kundenrezeptur über eine größere Versuchsmatrix im Mischprozeß zu optimieren, stellen weitere Gründe dar.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß der einzelnen Mischparameter auf das rheologische Verhalten von Kautschukmischungen aufzudecken. Durch die Möglichkeit einer gezielten, rezepturspezifischen Optimierung der Mischprozeßführung soll ein verbessertes Verarbeitungsverhalten im Produktionsprozeß erreicht werden. Gerade bei Mischungen mit hochteuren Hochleistungselastomeren werden minimierte Ausschußzahlen und -kosten bei der Produktion angestrebt.

Erweiterte Erkenntnisse zu mikro-rheologischen Vorgängen und resultierenden mikrodispersiven Verbundstrukturen bzw. makrodispersiven Überstrukturen in der Kautschukmischung machen den Mischvorgang wesentlich transparenter.

Nur über rheologische Untersuchungen direkt am Mischgut, dem Produkt der Mischprozeßführung, lassen sich Trends zum Materialverhalten erkennen, die durch eine unterschiedliche Mischprozeßführung hervorgerufen werden. Durch die systematische Änderung einzelner Mischparameter werden mit Hilfe spezieller, rheologischer Zielgrößen diese Trends ermittelt. Das ganze Spektrum der Mischparameter wurde untersucht. Diese Messungen erfolgten an einem Hochdruckkapillar-Rheometer.

Neben den rheologischen Untersuchungen werden Kurven zur Leistungs- und Energieeinbringung, Temperaturverläufe und zeitliche Schließstempel-Bewegungsabläufe, sog. RAM-Funktionen, hinzugezogen, um so die Interpretation der Ergebnisse zu den mikro-rheologischen Vorgängen beim Mischvorgang weiter zu unterstützen.

Zu den rheologischen Zielgrößen zählen Kurvenverläufe zur Scher- und Normalspannung, sowie der Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit und der Temperatur. Des Weiteren wird die Ausprägung des Gleitvolumenstromanteils in Abhängigkeit der Mischprozeßführung untersucht.

Die Intensität der ausgebildeten Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen gibt das Niveau der Normalspannungen vor, welche für die sog. elastische Mischungsnervigkeit im elastomeren Spritzverarbeitungsprozeß verantwortlich sind. Die Mischungsnervigkeit wird optisch auch über elastische Strömungsinstabilitäten sichtbar.

Die Untersuchungen haben deutlich aufgezeigt, das Bagley-Druckverlust-Messungen im Bereich des Querschnittsüberganges eines Strömungskanals, bei hohen Fließgeschwindigkeiten und ausgeprägten elastischen Strömungsinstabilitäten, eine hohe Sensibilität bezüglich Mischparameteränderungen wiedergeben.

Über einfach aufgebaute FKM-Testrezepturen werden grundlegende Erkenntnisse gewonnen. Durch das fehlende Vernetzungssystem werden verfälschende Einflüsse isoliert, die Komplexität der Vorgänge ist durch die weichmacherfreien Rezepturen ebenfalls begrenzt. Durch den Einsatz inaktiv und aktiv gefüllter Testrezepturen, die gleichzeitig auch unterschiedliche Polymerviskositäten berücksichtigen, lassen sich unterschiedliche Mechanismen zur Strukturausbildung und -zerstörung erkennen. Der Einfluß einiger Mischparameter fällt in Abhängigkeit des Rezepturaufbaus sehr unterschiedlich aus. Betrachtet werden ausschließlich nebensvalente Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen, basierend auf den Füllstoff Ruß.

Die aus den Meßergebnissen entstandene Systematik erlaubt die Erstellung phänomenologischer Modelle und Erweiterungen.

Inwieweit sich mikrodispersive Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen bzw. makrodispersive Überstrukturen während der Rußeinarbeitungsphase und der Nachmischphase ausbilden können, hängt davon ab, ob strukturausbildende oder zerstörende, mikro-rheologische Vorgänge beim Mischvorgang dominieren.

Die beim Mischvorgang aus einer hohen Kompaktierung hervorgehenden Inkorporationsprozesse sind die Grundvoraussetzung für eine intensive Ausbildung von mikrodispersiven Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen.

In inaktiven Rezepturen werden diese Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen vorrangig durch den „Molecular Slippage“- und den „Erosions“-Effekt geschwächt bzw. zerstört. Hier kann die Inkorporation eine „ausheilende Funktion“ besitzen, soweit sie gegenüber dispersiven Prozessen dominierend bleibt. Das ist z.B. mit steigender Rotordrehzahl gegeben. Niedrige Kneterefüllgrade hemmen die Ausbildung mikrodispersiver Verbundstrukturen aufgrund der ausgeprägten Dehndeformation und geringerer Kompaktierung, zunehmende Mischzeiten senken ebenfalls die Mischungsnervigkeit deutlich ab.

Hierzu wurde auch ein deutlicher Einfluß der Rotorgeometrie gefunden, deren konstruktive Auslegung die Dehndeformationen und die Mischgutzirkulation bestimmt, somit die Einbringung von Dispersionsenergie.

Bei inaktiv gefüllten Mischungen kann durch die zu vernachlässigende Ausbildung makrodispersiver Überstrukturen eine direkte Korrelation zwischen dem Scher- bzw. Normalspannungsniveau, der Scherviskosität bei niedrigen Scherraten und den Bagley-Einlaufdruckverlusten bei hohen Fließgeschwindigkeiten im Bereich ausgeprägter, elastischer Strömungsinstabilitäten, beobachtet werden.

Eine zunehmende Intensität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung erhöht die Normal- und Scherspannungen, wodurch der Schmelzebruch bei immer niedrigeren Schergeschwindigkeiten einsetzt. Da hierdurch aber auch die Relaxationszeit ansteigt, wird das frühe Einsetzen von Strömungsinstabilitäten (z.B. dem helicoidalen Defekt) gedämpft bzw. zu höheren Scherraten verschoben. Die Ursache ist eine zunehmende Immobilisierung von Anteilen der Kautschukmatrix und hydrodynamische Effekte durch immer ausgeprägtere Füllstoffinteraktionen in der Schleppströmung.

In hochaktiv-gefüllten Rezepturen dominiert der Agglomerat-Bruch, der zusätzlich zum Molecular-Slippage-Effekt und der Ruß-Erosion in Erscheinung tritt und diese Effekte überlagert. Die Inkorporation ist bei Erhöhung der Rotordrehzahl nicht mehr in der Lage, zerstörende Vorgänge zu kompensieren. Bezogen auf Dehndeformationen verhält sich die physikalische Bindung zwischen Polymer und hochstruktuiertem Ruß stabiler.

Eine zunehmende Mischzeit senkt die elastische Mischungsnervigkeit deutlich ab. Die Existenz makrodispersiver Überstrukturen wird durch den Zeitraum effektiv eingebrachter Dispersionenergie bestimmt, sowie einer thermisch angeregten Rußmobilität und -gelierung.

Eine bedeutende Erkenntnis aus dieser Arbeit ist, dass eine verbesserte Füllstoffdispersion durch den dispersiven Abbau von Füllstoff-Überstrukturen aber immer auch zu einer Degradation von mikrodispersiven Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen führt.

Des Weiteren wurde ein phänomenologisches Modell entworfen, welches den Einfluß der Mischparameter auf die Gleitvolumenstromausbildung beschreibt.

Bezogen auf das emulsive System Kautschukmatrix/Fließhilfe wird die Ausprägung von Gleiteffekten durch die chemische Affinität und dem Gehalt an Fließhilfe in der Rezeptur vorbestimmt. Man spricht bei einer statischen Betrachtung zunächst von der diffusionsinduzierten Koaleszenz.

Scherinduzierte Koaleszenzprozesse während der Mischungsherstellung sind weiterhin für Entmischungsvorgänge verantwortlich. Inwieweit diese eintreten, hängt vom Temperaturniveau im Mischgut ab, welches Transportvorgänge begünstigt und vom Spannungsfeld in der Mischkammer. Niedrige Spannungsfelder senken Deformationen der Tropfen innerhalb der dispersen Phase, fördern somit mögliche Kollisionen zwischen den Teilchen. Hohe Rotordrehzahlen und lange Mischzeiten fördern Gleiteffekte. Hohe Knetfüllgrade und ein kleiner Rotorspalt senken dagegen Gleiteffekte ab.

Die Modellvorstellung zu den mikro-rheologischen Vorgängen und den Verbundstrukturen, die sich während des Mischprozesses ausbilden, erlaubt aus der Systematik der Ergebnisse bzw. aus den gefundenen Trends heraus die Erstellung eines mathematischen Ansatzes. Dieser zeigt, in Abhängigkeit der Mischparameter, über eine Hilfsgröße, hier als  $\beta$ -Wert bezeichnet, die Intensität der gebildeten, mikrodispersiven Polymer-Füllstoff-Bindungen auf. Der  $\beta$ -Wert korreliert mit den rheologischen Ergebnissen zum Bagley-Einlaufdruckverlust im Bereich hoher Strömungsgeschwindigkeiten.

Diese Hilfsgröße  $\beta$  ergibt sich aus dem zeitlichen Verhältnis der, über die Mischzykluslänge erzielten Erhöhung der inneren Energie im Mischgut zur eingebrachten Scherarbeit. Damit kann die Relation zwischen den inkorporativen und dispersiven Vorgängen beschrieben werden. Sie eröffnet sogar die Möglichkeit, direkt aus den Mischaggregatkurven, d.h. ohne rheologische Untersuchungen, Aussagen zur Intensität mikrodispersiven Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen zu treffen.

Der zeitliche Wärmeabtransport während des Mischprozesses stellt in Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeiten und -profile einen äußerst komplexen Vorgang dar. Mit zunehmender Rotordrehzahl entsteht eine Nicht-Propor-

tionalität zwischen der abführbaren Wärmemenge und der Gesamtenergieeinbringung, die durch einen Korrekturterm berücksichtigt werden muß und in dieser Arbeit behandelt wird. Dieser schließt auch eine höhere Rußstruktur mit ein. Ein zunehmende Wärmestau im Mischgut schwächt die physikalischen Bindungen und muß den zerstörenden Vorgängen zugeordnet werden.

Der mathematische Modellansatz verlangt vom Anwender für sein Mischagregat zunächst die breite Erfassung von Kurven zur Energieeinbringung und Temperatur für markante Mischparametereinstellungen. Über ein definiertes Rezepturspektrum mit inaktiver und aktiver Füllung ist eine weitere Voraussetzung erfüllt. Rheologische Untersuchungen am HKR sollten mindestens als stichprobenartiges Kontrollinstrument bei der Mischungsherstellung installiert werden, um z.B. über Trends zum Einlaufdruckverlust das Berechnungsmodell zu sichern.

Durch die, in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse der Zusammenhänge kann über eine optimierte Mischprozeßführung ein verbessertes, rheologisches Verarbeitungsverhalten erzielt werden. Somit können werkstoffbezogene Produktionsprobleme, beispielsweise bei der elastomeren Injektion-Molding-Verarbeitung mit Kaltkanaltechnologie, in eleganter Weise gelöst werden.

Wie Abb. 122 aufzeigt, sind Prozeßoptimierungen durch Rezepturänderungen, Spritzparameteranpassungen oder hinsichtlich der Fließwegauslegung häufig stark begrenzt. Die Bedeutung einer idealen Mischprozeßführung nimmt dadurch deutlich zu.

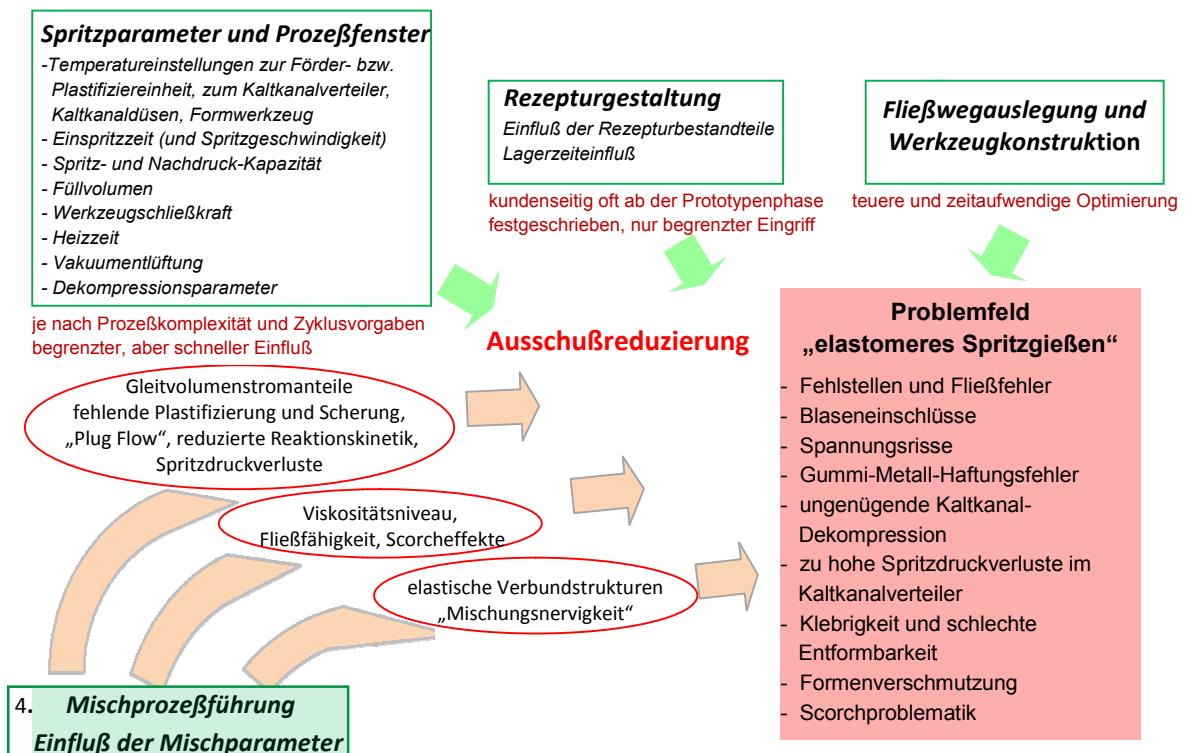


Abb. 122: Mischprozeßführung als Instrument der Spritzprozeßoptimierung

Die Arbeit zeigt zudem auf, inwieweit rheologisches Werkstoffverhalten den elastomeren Spritzgießprozeß vorbestimmt und die Ursache für Produktionsprobleme darstellen kann. Diese fachlichen Kenntnisse sind Voraussetzung für eine gezielte Mischprozeßauslegung in die richtige Richtung.

Versuche im Produktionsmaßstab mit gezielten Änderungen in der Mischprozeßführung und zu den Auswirkungen im Spritzprozeß sind deshalb geplant.

Die Erkenntnisse dieser Arbeit lassen sich auf alle Elastomerklassen übertragen.

Die Arbeit erlaubt des Weiteren eine bessere Hilfestellung bezogen auf die Lieferanten, die sich mit der Mischherstellung von Gummimischungen beschäftigen. Aber auch eine bessere Überwachung und Kontrolle wird möglich, auch verbunden bei der Bearbeitung von Reklamationsfällen.

Compoundbetriebe sollten bei der qualitative Überwachung hergestellter Kautschukmischungen neben der Vernetzungscharakteristik und der Füllstoffdispersion auf solche rheologischen Meßmethoden installieren, die eine Kontrolle hinsichtlich der Intensität von mikrodispersiven Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen sicherstellt und so Verarbeitungsschwankungen durch das elastische Verhalten der Mischung eingrenzen läßt.

Weiterführende Untersuchungen sollen den Einfluß der Komponente Weichmacher tiefer beleuchten, der als Dispersionshilfe die Komplexität beim Mischprozeß erhöht.

## 10. Literaturverzeichnis

- [1] G.Nijman: Technologische Möglichkeiten zur Verbesserung der Gummimischsaalproduktivität; GAK 61 (1/2008), S. 34-43
- [2] G.R.Cotton: Mixing of Carbon Black with Rubber  
Part I: Measurement of Dispersion Rate by changes in mixing Torque  
Rubber Chemistry and Technology 57 (1984), S. 118-133
- [3] G.R.Cotton: Mixing of Carbon Black with Rubber  
Part II: Mechanism of Carbon Black Incorporation;  
Rubber Chemistry and Technology 58 (1985), S. 775-784
- [4] G.R.Cotton: Mixing of Carbon Black with Rubber  
Part III: Analysis of the Mixing Torque Curve; KGK 38 (8/1985), S. 705ff
- [5] G.R.Cotton: Mixing of Carbon Black with Rubber  
Part IV: Effect of Carbon Black characteristic;  
Plastic and Rubber Processing and Applications 7 (1987), S.173-178
- [6] I.Manas-Zloczower, Zehev Tadmor: Mixing and Compounding of Polymers-  
Theorie and Practice; Hanser-Verlag, 1994  
Chapter 6; Kyonsuku Min: Flow Visualization in an Internal Mixer
- [7] W.Wang, I.Manas-Zloczower: Temporal distributions: The basis for the  
development of mixing indexes for scale-up of polymer processing  
Equipment; Polymer Engineering and Science 41 (6/2001), S. 1068/1077
- [8] H.M- Schmid : Optimieren des Mischprozesses im Innenmischer;  
KGK 35 (8/1982)
- [9] W.M.Wiedmann, H.M.Schmid, H.Koch: Rheologisch-thermisches  
Verhalten von Gummiknetern; Vortrag IKT 09/1980 Nürnberg,  
KGK 34 (6/1981), S. 479-488
- [10] W.M.Wiedmann, H.M.Schmid: Optimierung tangierender und  
ineinandergreifender Rotorgeometrien von Gummiknetern;  
KGK 34 (6/1981), S. 479-488
- [11] H.H.Le, S.Illisch,H.-J.Radusch: Rußdispersion in Kautschukmischungen in  
Anwesenheit von Weichmacherölen; KGK 57 (7-8/2004), S. 355-362
- [12] H.-J.Radusch, H.H.Le, S.Illisch: Im Extruder und Knetter online gemessener  
elek-trischer Leitwert; KGK 60 (6/2007), S. 295-302
- [13] H.-J.Radusch, H.H.Le, S.Illisch: Leitwertmessung beim Mischprozess zur  
Produktionsprozess-Optimierung, GAK 59 (1/2006), S. 46-49
- [14] G.Menges, F.Grajewski, J.Sunder: Wärmeübergangsverhältnisse in  
Innenmischern; GAK 41 (2/1988), S. 55-60
- [15] F.Röthemeyer, F.Sommer: Kautschuktechnologie, 4. Kapitel: Verfahren  
zur Herstellung von Kautschukmischungen; 2. überarbeitete Auflage,  
Carl Hanser Verlag 2006, ISBN-13: 978-3-446-40480-9



- [16] J.Fröhlich, H.-D. Luginsland, W.Niedermeier: Verstärkungsmechanismen aktiver Füllstoffe in Elastomeren; GAK 58 (6/2005),
- [17] A.R.Payne, Rubber Chemistry and Technology 37 (1964), S. 1190
- [18] W.Hofmann, Gupta: Kautschuktechnologie, Kapitel 10.2.1.: Der Kneuter aus verfahrenstechnischer Sicht; Dr. Gupta Verlag 2001
- [19] H.M-Schmid: Qualitäts- und Produktivitätsverbesserungen im Innenmischer; Der Mischbetrieb in der Gummiindustrie, VDI-Verlag 1984
- [20] F.Grajewski: Untersuchungen zum thermodynamischen und rheologischen Verhalten von diskontinuierlichen Innenmischern zur Kautschukaufbereitung; Dissertation RWTH Aachen 1988
- [21] F.J.Borzinski: An overview of variables affecting batch mixing in a tangential mixer; Farrel Corporation, Rubber World (3/1999), S. 24-34
- [22] H.M- Schmid: Der wirtschaftliche Mischbetrieb des Gummiformteil-Herstellers; KGK 40 (9/1987), S. 820-825
- [23] H.Keuter, A.Limper, A.Holzmüller, V.Hasemann: Der Einfluß von Rohmaterial- Parameterschwankungen im Mischsaal, Teil2 - Perlhärte von Ruß; GAK 57 (12/2004), S. 791-801
- [24] J.R.Campanelli. C.Gurer, T.L.Rose, J.E.Varner: Dispersion, Temperature and Torque Models for an Internal Mixer; Polymer Engineering and Science 44 (7/2004), S. 1247-1257
- [25] A.Limper, A.Keuter: Der Innenmischer aus verfahrenstechnischer Sicht; VDI-Seminar 357102 „Mischungsherstellung von Elastomeren“; Freudenberg 2005
- [26] D.Berkemeier: Der Innenmischer aus maschinenbaulicher Sicht; Script zum VDI-Seminar mit Praktikum 357102, Freudenberg 2005
- [27] J.Sunder: Neue Regelungsmöglichkeiten am Innenmischer; Vortrag auf dem 16. IKV Kolloquium Aachen 1992
- [28] J.Sunder: Regelung und Optimierung des Mischprozesses von Elastomer-compounds im Innenmischer; Dissertation an der RWTH Aachen, 1993
- [29] G.Nijman: Vortrag “Towards Higher Mixer Line Productivity by Optimizing Fingerprints”; DIK 6. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, 10 -13.11.2004 in Hannover
- [30] D.W.Macleod: Der Einsatz von temperiertem Wasser in modernen Banbury-Mischern; GAK 34 (5/1981), S. 286-294
- [31] J.Sunder: Möglichkeiten zur Verbesserung des Einzugsverhaltens am Innenmischer; Fachbeiratsgruppe Kautschuktechnologie des IKV Aachen, 1988
- [32] Th.Kempermann: Mechanischer und thermischer Abbau von Kautschuken; GAK 08/1974, S. 566-570
- [33] J.Schnetger: Kautschukverarbeitung, Abschnitt 1.2.2.3: Mischungsfüllgrad (Upside-Down, konventionell); Vogel-Verlag 1998, ISBN 3-8023-1577-4

- [34] P.Abraham: ACM – Heat & Oil Resistant Elastomers, General Processing Guidelines; 07/2006, ZEON Chemicals Europe Ltd
- [35] P.Abraham: Mixing Suggestions – Nipol AR-X Grades; ZEON Europe GmbH
- [36] J.Guhl, Servicetechniker, Harburg Freudenberger Maschinenbau GmbH mündliche Quelle 2008
- [37] Die Rotorgeometrie PES5 macht Ihren Mischsaal zum Wirtschaftswunder, Infoblatt der Harburg Freudenberger Maschinenbau GmbH, 2008
- [38] A.Limper, H.Keuter, M.Rinker, D.Berkemeier: Patent EP20050019732, 10/2007, Harburg-Freudenberger Maschinenbau GmbH
- [39] D.Shaw: HDM rotor improves mix Pomini; European Rubber Journal, 06/1994
- [40] R.Regalia: Intermeshing vs Tangential. Summary of Differences; R/D dept. Rubber&Plastic Division, Techint-Pomini, Castellanza(VA)-Italien, Mai 2002
- [41] L.Pomini, H.Sandau: Patent WO/2007/077046
- [42] Sumitomo Heavy Industries Ltd., Tokio, 1990, Patent EP0483727B1 (DE69128607T2), Biaxialer Knetter des Horizontaltyps
- [43] Ch. Küsters: Untersuchungen zu den Möglichkeiten einer qualitativen Beschreibung des Mischprozesses im Innenmischer; Unveröffentlichte Studienarbeit am IKV Aachen, 1988
- [44] J.Sunder: Mischen und Extrudieren von Elastomeren – verbesserte Produktqualität durch optimierte Prozeßführung, Teil 1 : Prozeßmodelle am Innenmischer; KGK 43 (7/1990), S.587-594
- [45] R.Regalia: Analysis of Mixing Performance in Variable Intermeshing Clearance with Extended Chamber – VIC “X”-mixer; R/D dept. Rubber&Plastic Division, Techint-Pomini, Castellanza(VA)-Italien
- [46] L.Pomini, M.Jacobi: Intermeshing Rotors with variable Clearance to mix Compounds; KGK 54 (12/2001), S. 684-687
- [47] Brief Description oft the VIC (Variable Intermeshing Clearance)mixer; R/D dept. Rubber&Plastic Division, Techint-Pomini, Castellanza(VA) – Italien
- [48] Chih-Hsiang Yao, I.Manas-Zloczower, R.Regalia: Distributive Mixing in variable Intermeshing Clearance Mixers, Simulation and Experiments; Rubber Chemistry and Technology 71, S. 690-707
- [49] Haur-Horng Yang, I. Manas-Zloczower: Analysis of Mixing Performance in a VIC Mixer; Intern. Polymer Processing IX, 1994, Carl Hanser Verlag München
- [50] R.Regalia, M.Moriconi: Intermesh-Mixers: Variable Clearance versus Fixed Clearance; R&D Dept, Sales Sept.-Rubber&Plastic Division, Techint Pomini,Italy
- [51] M.Jacobi: GFD erfolgreich mit VIC-Knetern, GAK 53 (9/2000), S. 626
- [52] A.Limper, J.Mössinger: Produktionsknetter mit variablem Rotorspalt - Praktische Erfahrungen; GAK 53 (3/2000), S. 158-161

- [53] W.Gleiße : In: Rheology. Bd.2, Hrsg. Astarita, Marrucci, Nicolais; New York: Plenum Press 1980
- [54] E.B. Bagley: Trans. Soc. Rheol. 5 (1961), S. 355
- [55] M.Pahl, W.Gleiße, M.Laun : Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, Kapitel 11.5 : Bagley-Korrektur und 1. Normalspannungsdifferenz; VDI-Verlag 1991, ISBN 3-18-234155-3
- [56] TU Paderborn: Fehlereinflüsse durch Wandgleiteffekte; Auszug aus dem internen Abschlussbericht, 2005
- [57] M. Mooney: J.Rheology 2 (1931), S.210
- [58] J.M. Marchal: Abilities and methods of numerical die flow optimization for the extrusion of rubber compounds; Polyflow S.A., Belgium
- [59] P.G.de Gennes: Ecoulements viscométriques de polymers enchevêtrés; C.R. Acad.Sci.,Serie B(288) (1979), S. 219
- [60] F.Borchard, P.G.de Gennes: Shear-dependent slippage at a polymer / solid interface; Langmuir, 8 (1992), S.3033-3037
- [61] B.Rabinowitsch: Z.Phys.Chem.145A (1929), S.1
- [62] U.Giese: Ausgewählte Methoden zur Analytik von Kautschuk, Gummi und Inhaltsstoffen, I.2.4. Chromatographische Methoden; DIK, 11/1991
- [63] V.Arcella, R.Ferro: Fluorcarbon Elastomers; Solvay Solexis, Modern Fluoropolymers, 1997, John Wiley & Sons Ltd
- [64] A.L.Moore: Fluoroelastomers Handbook – The Definitive User’s Guide And Databook, William Andrew Publishing, 2006, ISBN 0-8155-1517-0
- [65] M.Apostolo, M.Morbidelli: Microstructure Control in the Emulsion Polymerisation of Fluorinated Monomers; La Chimica e l’Industria 79, RichMAC Magazine (4/1997), S. 361-367
- [66] S.Arrigoni, M.Apostolo, V.Arcella: Fluoropolymers architecture design: the branching and pseudoliving technology; Polymer Science (7/2002), S. 23-40
- [67] K.H.Ulbrich, W.Backhaus, W.Fottner: Neue Erkenntnisse über die Einmischbarkeit von Zinkoxiden; KGK 30 (9/1977), S. 633-645
- [68] O.Schmitz, P.Sell, K.Hamann, Farbe und Lack (1973), S. 1049
- [69] Broschüre Göbel+Pfrengle GmbH: Zinkoxide von Silox S.A., Bingen 1997
- [70] Struktol® Rubber Handbook “Processing Additives”; Schill+Seilacher
- [71] M.L.Frisch, R.Shima, F.E. Eirich, Journal Phys.Chem. 57 (1953), S. 584
- [72] P.G.Maier, D.Görizt: Molecular Interpretation oft the Payne Effect; KGK 49 (1/1996), S. 18-21
- [73] G.Heinrich, Paper, Workshop “Mechanische und dynamische Eigenschaften von Werkstoffen und Bauteilen aus Elastomeren“; 13.-14. Juni 1995, Hannover

- [74] F.Röthemeyer, F.Sommer: Kautschuktechnologie, 3. Kapitel : Füllstoffe, Vernetzungsmittel, Additive; Carl Hanser Verlag 2006, 2. überarbeitete Auflage, ISBN-13: 978-3-446-40480-9
- [75] A.Y.Coran, J.-B.Donnet: The Dispersion of Carbon Black in Natural Rubber; KGK 47 (5/1994), S. 354-358
- [76] J.Fröhlich, H.-D. Luginsland, W.Niedermeier: Verstärkungsmechanismen aktiver Füllstoffe in Elastomeren; GAK 58 (6/2005)
- [77] T.Lanzl, Göritz: Charakterisierung von Ruß-Kautschuk-Mischungen mittels dielektrischer Spektroskopie, PhD Thesis 2001, Universität Regensburg
- [78] Mechanism of dispersion of carbon black agglomerates, Chapter II; [www.edoc.bib.ucl.ac.be:81/ETD-db/collection/available/BelInUcetd-05272005-204207 /unrestricted/Chapitre2.pdf](http://www.edoc.bib.ucl.ac.be:81/ETD-db/collection/available/BelInUcetd-05272005-204207/unrestricted/Chapitre2.pdf) (16 Seiten)
- [79] Y.Kitazaki, T.Hata: Extension of Fowkes' Equation and Estimation of Surface Tension of Polymer Solids, Journal of the Adhesion Society of Japan; Vol.8, No.3 (1972)
- [80] D.W.van Krevelen: Properties of Polymers. 2.Aufl., Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1976
- [81] Brock, Groteklaes, Mischke: Lehrbuch der Lacktechnologie; Coatings Compendien, 2.Auflage, Vincentz-Verlag
- [82] R.Villa, G.Sanvito, Technische Mail-Information: Solubility Coefficient of Tecnoflon®P457, Tecnoflon®-Technical Service & Development, Solvay Solexis
- [83] R.H.Schuster, H.-M.Issel, V.Peterseim, Rubber Chemistry and Technology 69 (1996), S. 769
- [84] T.Timm, KGK 39 (1/1986), S.23
- [85] M.Pahl, W.Gleißle, M.Laun : Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, Kapitel 7: Kapillarrheometer; VDI-Verlag 1991, ISBN 3-18-234155-3
- [86] M.Reiner: Rheologie in Elementarer Darstellung oder: Phys.Today 1762 (Jan.64)
- [87] J.P.Tordella: Rheol. Acta 1 (1958), S.216
- [88] W.Gleißle, GVC-Fachausschussitzung „Rheologie“, Stuttgart 1982  
Conference of European Rheologists, Graz 1982
- [89] W.Gleißle: Rheol.Acta 21 (1982), S. 484
- [90] S.Filipe, I.Vittorias, M.Wilhelm: Experimental Correlation between Mechanical Non-Linearity in LAOS Flow and Capillary Flow Instabilities For Linear and Brached Commercial Polyethylenes; Macromol. Mater. Eng. (2008), 293, S. 57-65
- [91] L.Robert: Instabilite Oscillante de polyethylens lineaires: observations et interpretations; Ph.D thesis, 2001

- [92] A.Merten: Untersuchungen zu Fließinstabilitäten bei der Extrusion von Polymeren mit der Laser-Doppler-Anemometrie; Dissertation 2005, Universität Erlangen-Nürnberg
- [93] H. Sigloch: Technische Fluidmechanik, Springer Verlag, 6. Auflage
- [94] Heinz Herwig : Strömungslehre A-Z, Vieweg Praxiswissen, Vieweg Verlag
- [95] A. Jachens: Dynamische Korrelation und nichtnormale Verstärkung in turbulenten Scherströmungen; Dissertation 2004, Philipps-Universität-Marburg
- [96] J.L.Lebanc: Modern Approaches to Rubber Processing Problems; KGK 43 (10/1990), S. 883-892
- [97] V.Härtel, J.Blanke, K.-H.Harre: Thermische und rheologische Auslegung von Großformen für das IM-Verfahren; GAK 6/1999, Jahrgang 52
- [98] V.Härtel, F.Röthemeyer: Vulkanisationszeitregelung beim Spritzgießen von Motorlagern; GAK 2/1998, Jahrgang 51
- [99] D.Berkemeier, V.Groth, V.Pogatzki, A.Potthoff, Th.Timm: Produktadaptive Prozeßregelung für das Kautschuk-Spritzgießen (Teil 1); KGK 7/1990, Jahrgang43
- [100] J.Gogolin, F.Svaricek: Rheologische Auslegung eines Rapid Cure Systems, Theorie und Praxis (9/2008), BW TU München
- [101] Techn. Datenblatt Miniatur-Pyrometer CT84 der Sensortherm GmbH Infrarot Mess- und Regeltechnik
- [102] H.H.Winter: Wärmedissipation in Polymerschmelzen bei ebener Schleppestromung, thermischer Anfahrvorgang und Gleichgewichtszustand; Rheol. Acta 11 (2/1972), S. 216-223
- [103] H.Herwig: Wärmeübertragung A-Z, Springer Verlag 2000 (VDI-Buch)
- [104] H.H.Le, S.Illisch,H.-J.Radusch: Thermogravimetrischer Analyse an Kautschuk-Füllstoff-Gel; KGK 60 (5/2007), S. 241-248
- [105] G.Menges: Werkstoffkunde Kunststoffe, Abschnitt 5.1.1.3; 3. Auflage, Carl Hanser Verlag 1990
- [106] T.Roths: Rheologische Charakterisierung polymerer Materialien: Statistische Datenanalyse, Modellbildung und Simulation; Dissertation 2000, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg.
- [107] J.Schaube: Zusammenhang von Gaspermeabilität und Morphologie in zweiphasigen Elastomeren; Dissertation 2003, FB Chemie der Universität Hannover
- [108] M.Heindl: Einfluss von Dehnströmung auf die Morphologie in Polymerblends, Dissertation 2005, TU Erlangen-Nürnberg
- [109] R.Hornig: Wandgleiteteffekte an FKM-Rohpolymeren in Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichtes; ElringKlingerAG 2006, unveröffentlichte Studie
- [110] F.N.Cogswell, Polym. Eng. Sci.12 (1972), S.62

- [111] M.Zatloukal, J.Vlček, C.Tzoganakis, P.Sáha: Improvement in techniques for the determination of extensional rheological data from entrance flows: computational and experimental analysis; *J.Non-Newtonian Fluid Mech.*107(2002), S.13-37
- [112] G.Menges: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Abschnitt 12 „Lösungen und Mischungen“; 3. Auflage 1990, Carl Hanser Verlag
- [113] S.Shiga, M.Furuta: *Rubber Chemistry an Technology* 58 (1985), S.22
- [114] P.K.Freakley: 1. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Hannover, Nov. 1994
- [115] H.H.Lee, S. Ilisch, H.-J.Radusch: Online Charakterisierung der Füllstoffdispersion rußgefüllter Kautschuke während des Mischprozesses unter Nutzung der elektrischen Leitfähigkeit, *GAK* 56 (7-8/2003), S. 388-395
- [116] R.Hornig: Mikrodispersion bei AEM-Vamac VMX3110 in Abhängigkeit des Rußgehaltes und der -aktivität am Beispiel rheologischer Untersuchungen und der Heißfestigkeit; interne unveröffentlichte Studie ElringKlinger, 2008
- [117] A.I.Medalia, *J.Colloid Interface Sci.* 24 (1967), S. 393
- [118] A.I.Medalia, *Rubber Chem.Technol.* 45 (1972), S. 1171
- [119] J.Ziegler: Beeinflussung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung durch Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen, Dissertation, 2004, FB Chemie Universität Hannover
- [120] A.Blume, F.Boller, R.H.Schuster: Ein neues Verfahren zur Charakterisierung von Rußen und Kieselsäuren; *GAK* 50 (6/1997), S. 484-490
- [121] W.Retting, H.M.Laun: *Kunststoff-Physik*, Abschnitt 1.6 „Gequollene und gelöste Polymere“; Carl Hanser Verlag, 1991, ISBN 3-446-16235-6
- [122] U.Grigull, H.Sander: *Wärmeleitung*; Springer Verlag
- [123] Mettler Toledo, User Com 7: Spezifische Wärmekapazität messen; DSC-Analyse, Die Saphirmethode, Juni 1998
- [124] W.Hohenauer: Laser-Flash Verfahren, Austrian Research Centers, 2004
- [125] A.Lindemann, A.Schopper: Thermophysikalische Eigenschaften einer Fluorkautschukmischung (unvernetzt), NETZSCH Applikationslabor Sektion Thermophysikalische Eigenschaften, Bericht 820.031/09 (2/2009)
- [126] G.Menges: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Abschnitt 5.2 „Strangaufweitung-Analyse“; 3. Auflage 1990, Carl Hanser Verlag
- [127] E.O.Reher: Grundlagen der Rheologie und Rheokinetik von Elastomeren I; Götffert Rheologie Seminar und Workshop, 1993

## 11. Abbildungsverzeichnis

Nr.	Beschreibung der Abbildungen	Seite
<b>Abb.1</b>	Mikro-rheologische Vorgänge während des Mischprozesses (schematisch)	<b>5</b>
<b>Abb.2</b>	Schematische Darstellung der Beziehung zwischen Mischungviskosität, Kneterfüllgrad und Stempelschließdruck [HO21]	<b>9</b>
<b>Abb.3</b>	Zur Historie der Kneterschaufel-Generationen am Beispiel zweier großer europäischer Mischaggregat-Hersteller für die Gummiindustrie	<b>14</b>
<b>Abb.4</b>	Tangentiale (A) und ineinandergreifende (B) Rotorkonstruktion [HO40]	<b>16</b>
<b>Abb.5</b>	Schematische Darstellung zur Spalthöhenveränderung beim ineinandergreifenden Rotorsystem [HO44], Veränderung einer beliebigen Spalthöhe $Z(\Psi)$ bei Rotordrehung bis zur reduzierten Spalthöhe $Z(\Psi-\Delta\Psi)$ bei einem Winkel $\Psi-\Delta\Psi$	<b>17</b>
<b>Abb.6</b>	Differentialquotient S	<b>22</b>
<b>Abb.7</b>	Molekulargewichtsverteilungen von FKM-Polymeren, Messungen über die GPC-Methode [HO62]	<b>23</b>
<b>Abb.8</b>	Modell der Rußbelegung für unterschiedliche Inkorporationszustände nach [HO72]	<b>26</b>
<b>Abb.9</b>	Phänomenologisches Modell zur Ausbildung von Schichten unterschiedlicher Mobilität zwischen Füllstoff und Polymermatrix [HO73]	<b>27</b>
<b>Abb.10</b>	Scherinduzierte Aggregatbildung und thermisch induzierte Reagglomeration [HO75]	<b>28</b>
<b>Abb.11</b>	Modell zum „Occluded Rubber“	<b>28</b>
<b>Abb.12</b>	Kontaktwinkel und Plot nach Owens/Wendt	<b>31</b>
<b>Abb.13</b>	Aufgabenstellung und Konzept der Arbeit	<b>34</b>
<b>Abb.14</b>	Göttfert Rheotester 2000	<b>35</b>
<b>Abb.15</b>	Druckstufen über die Messzeit für eine Nulldüse $L/D = 0,2/1$ bei $60^\circ\text{C}$	<b>36</b>
<b>Abb.16</b>	Korrekturplan zu rheologischen Messungen am Hochdruck-Kapillarrheometer mit Rundkapillaren	<b>37</b>
<b>Abb.17</b>	Relaxationszeiten zu den unvernetzten FKM-Testmischungen	<b>38</b>
<b>Abb.18</b>	Typische Schmelzinstabilitäten mit steigenden Gesamtvolumenstrom [HO92]	<b>39</b>
<b>Abb.19</b>	Elastische Strömungsinstabilitäten zu den FKM-Testmischungen 1 bis 3 mit zunehmender Stempelvorschubgeschwindigkeit bzw. scheinbare Schergeschwindigkeit und bei verschiedenen Temperaturen; Nulldüse $L/D = 0,2/1$	<b>40</b>
<b>Abb.20</b>	Reynoldsche Zahl für FKM-Testmischung 1	<b>42</b>
<b>Abb.21</b>	Messungen zur Wärmedissipation	<b>44</b>
<b>Abb.22</b>	Druck/Scherrate-Beziehung zur Einschätzung der Wärmedissipation (FKM1-Testmischung)	<b>45</b>
<b>Abb.23</b>	Schematische Darstellung zur Trendanalyse mittels Software Image Tool®	<b>47</b>
<b>Abb.24</b>	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Gehaltes der Fließhilfe Octadecylamin	<b>49</b>
<b>Abb.25</b>	Temperaturabhängigkeit der Einlaufdruckverluste (FKM-Testmischung 1)	<b>52</b>
<b>Abb.26</b>	Thermische Stabilität bei unterschiedlicher Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung (Systeme: Tecnoflon® P457+ Ruß N990 / P457 + Ruß N550, mit jeweils 20 phr Ruß )	<b>52</b>
<b>Abb.27</b>	Temperaturabhängigkeit der Scherviskositätskurven (FKM-Testmischung 1)	<b>53</b>
<b>Abb.28</b>	Temperaturabhängigkeit der 1.Normalspannungsdifferenz (FKM-Testmischung 1)	<b>53</b>
<b>Abb.29</b>	Gegenläufigkeit der Dispersion und scherinduzierten Koaleszenz bei kleiner Deformation [HO106]	<b>54</b>
<b>Abb.30</b>	(a) Dispersionsvorgänge bei großer Tropfendeformation [108], (b) Unterdrückung der scherinduzierten Koaleszenz mit zunehmenden Spannungsfeld beim Mischen[106]	<b>54</b>
<b>Abb.31</b>	Temperaturabhängigkeit der Wandgleitgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Gehalten der Fließhilfe Octadecylamin	<b>55</b>
<b>Abb.32</b>	Temperaturabhängigkeit des Gesamtvolumenstromes	<b>56</b>
<b>Abb.33</b>	Temperaturabhängigkeit des Gleitvolumenstromes	<b>56</b>
<b>Abb.34</b>	Leistungskurven zum Kneterfüllgrad (FKM-Testmischung 1)	<b>57</b>
<b>Abb.35</b>	Temperaturverläufe zum Kneterfüllgrad (FKM-Testmischung 1)	<b>58</b>
<b>Abb.36</b>	Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Kneterfüllgrad für die FKM-Testmischungen 1 und 2	<b>58</b>
<b>Abb.37</b>	Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades für die FKM-Testmischung 3; Rotordrehzahl 30 U/min	<b>59</b>
<b>Abb.38</b>	Normal- und Schubspannungen zum Kneterfüllgrad	<b>60</b>
<b>Abb.39</b>	Viskositätskurven zum Kneterfüllgrad, FKM-Testmischungen 1 und 2	<b>61</b>
<b>Abb.40</b>	Scherviskosität in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades, FKM-Testmischung 3	<b>61</b>
<b>Abb.41</b>	Beziehung zwischen dem BAGLEY-Druckverlust, der mittleren Cogswell-Zugspannung im Einlaufbereich, sowie der Fließkurve und der 1. Normalspannungsdifferenz unter stationären Bedingungen in der Rundkapillare nach Bagley- und Rabinowitsch-Korrektur	<b>62</b>
<b>Abb.42</b>	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades	<b>63</b>
<b>Abb.43</b>	Einfluß zunehmender Polymerviskosität auf Wandgleiteneffekte (Navier-Slip-Modell)	<b>64</b>
<b>Abb.44</b>	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Kneterfüllgrades für FKM-Testmischung 1+3	<b>65</b>
<b>Abb.45</b>	Trendanalyse ZnO-Dispersion zum Kneterfüllgrad, FKM-Testmischung 1	<b>65</b>
<b>Abb.46</b>	Leistungskurven zur Rotordrehzahl (FKM-Testmischung 1)	<b>66</b>
<b>Abb.47</b>	Temperaturverläufe zur Rotordrehzahl (FKM-Testmischung 1)	<b>66</b>

<b>Nr.</b>	<b>Beschreibung der Abbildungen</b>	
<b>Abb.48</b>	Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1	<b>67</b>
<b>Abb.49</b>	Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 2	<b>68</b>
<b>Abb.50</b>	Einlaufdruckverlust und mittlere Relaxationszeit in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 3	<b>69</b>
<b>Abb.51</b>	1. Normalspannungsdifferenz in Abhängigkeit der Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1	<b>69</b>
<b>Abb.52</b>	Viskositätskurven zur Teilstudie Rotordrehzahl, FKM-Testmischungen 1 und 2	<b>70</b>
<b>Abb.53</b>	Trendanalyse ZnO-Dispersion zur Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1	<b>70</b>
<b>Abb.54</b>	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit der Rotordrehzahl bei verschiedenen Kneterbefüllungen	<b>71</b>
<b>Abb.55</b>	Leistungskurven zum Stempelschließdruck	<b>72</b>
<b>Abb.56</b>	Temperaturverläufe zum Stempelschließdruck	<b>73</b>
<b>Abb.57</b>	Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Stempelschließdruck	<b>73</b>
<b>Abb.58</b>	1. Normalspannungsdifferenz zur Studie Stempelschließdruck	<b>74</b>
<b>Abb.59</b>	Viskositätskurven in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes	<b>74</b>
<b>Abb.60</b>	Trendanalyse ZnO-Dispersion zum Stempelschließdruck, FKM-Testmischung 1	<b>75</b>
<b>Abb.61</b>	Wandgleitgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Stempelschließdruckes	<b>75</b>
<b>Abb.62</b>	Leistungskurven zur Upside-Down- / konventionellen Mischweise	<b>76</b>
<b>Abb.63</b>	Temperaturverläufe zur Upside-Down- / konventionellen Mischweise	<b>76</b>
<b>Abb.64</b>	Einlaufdruckverlust zur Upside Down- / konventionellen Mischweise	<b>77</b>
<b>Abb.65</b>	Leistungskurven in Abhängigkeit der Mischzykluslänge	<b>78</b>
<b>Abb.66</b>	Temperaturverläufe in Abhängigkeit der Mischzykluslänge	<b>78</b>
<b>Abb.67</b>	Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Mischzykluslänge, FKM-Testmischungen 1+2, Füllfaktor 0,6	<b>79</b>
<b>Abb.68</b>	Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Mischzykluslänge und des Kneterefüllgrades	<b>79</b>
<b>Abb.69</b>	Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit der Mischzykluslänge zur FKM-Testmischung 3	<b>80</b>
<b>Abb.70</b>	1. Normalspannungsdifferenz zur Studie Mischzykluslänge	<b>81</b>
<b>Abb.71</b>	Scherviskosität in Abhängigkeit der Mischzykluslänge	<b>81</b>
<b>Abb.72</b>	Trendanalyse ZnO-Dispersion zur Mischzykluslänge, FKM-Testmischung 1	<b>82</b>
<b>Abb.73</b>	Wandgleiteneffekte zur Mischzykluslänge	<b>83</b>
<b>Abb.74</b>	Schließstempelwege in Abhängigkeit des Rotorspaltes	<b>84</b>
<b>Abb.75</b>	Leistungskurven in Abhängigkeit des Rotorspaltes	<b>85</b>
<b>Abb.76</b>	Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Rotorspaltes	<b>85</b>
<b>Abb.77</b>	Energieeinbringung in Abhängigkeit des Rotorspaltes	<b>86</b>
<b>Abb.78</b>	Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit des Rotorspaltes	<b>87</b>
<b>Abb.79</b>	Scherviskosität in Abhängigkeit des Rotorspaltes	<b>87</b>
<b>Abb.80</b>	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Rotorspaltes	<b>88</b>
<b>Abb.81</b>	ZnO-Trendanalyse zur Studie Rotorspaltverstellung, FKM-Testmischung 1	<b>88</b>
<b>Abb.82</b>	Leistungskurven zu den Rotorgeometrien VIC und PES3, Kneterefüllgrad, FKM-Testmischung 1	<b>89</b>
<b>Abb.83</b>	Leistungskurven zu den Rotorgeometrien VIC und PES3, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1	<b>89</b>
<b>Abb.84</b>	Temperaturverläufe zu den Rotorgeometrien VIC und PES3, Kneterefüllgrad, FKM-Testmischung 1	<b>90</b>
<b>Abb.85</b>	Temperaturverläufe zu den Rotorgeometrien VIC und PES3, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1	<b>90</b>
<b>Abb.86</b>	Einlaufdruckverluste zu den Rotorgeometrien / Kneterefüllgrad / FKM Testmischung 1	<b>91</b>
<b>Abb.87</b>	Einlaufdruckverluste zu den Rotorgeometrien / Rotordrehzahl / FKM Testmischung 1	<b>91</b>
<b>Abb.88</b>	Scherviskosität in Abhängigkeit der Rotorgeometrie; Kneterefüllgrad; FKM-Testmischung 1	<b>92</b>
<b>Abb.89</b>	Scherviskosität in Abhängigkeit der Rotorgeometrie; Rotordrehzahl; FKM-Testmischung 1	<b>92</b>
<b>Abb.90</b>	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit der Rotorgeometrie, Kneterefüllgrad, FKM-Testmischung 1	<b>93</b>
<b>Abb.91</b>	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit der Rotorgeometrie, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1	<b>93</b>
<b>Abb.92</b>	Trendanalyse zur ZnO-Dispersion in Abhängigkeit der Rotorgeometrie, FKM-Testmischung 1	<b>94</b>
<b>Abb.93</b>	Leistungskurven zur Intermesh / tangentialen Mischweise, Kneterefüllgrad, FKM-Testmischung 1	<b>95</b>
<b>Abb.94</b>	Energieeinbringung zur Intermesh / tangentialen Mischweise, Kneterefüllgrad, FKM-Testmischung 1	<b>95</b>
<b>Abb.95</b>	Temperaturverläufe zur Intermesh / tangentialen Mischweise, Kneterefüllgrad, FKM-Testmischung 1	<b>96</b>
<b>Abb.96</b>	RAM-Funktionen in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades und der Rotordrehzahl (VIC + HDM)	<b>96</b>
<b>Abb.97</b>	Energieeinbringung zur Intermesh / tangentialen Mischweise, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1	<b>97</b>
<b>Abb.98</b>	Temperaturverläufe zur Intermesh/tangentialen Mischweise, Rotordrehzahl, FKM-Testmischung 1	<b>97</b>
<b>Abb.99</b>	Einlaufdruck in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades und der Rotordrehzahl für VIC + HDM	<b>98</b>
<b>Abb.100</b>	Viskosität in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades und der Rotordrehzahl für VIC + HDM	<b>98</b>
<b>Abb.101</b>	Wandgleiteneffekte in Abhängigkeit des Kneterefüllgrades und der Rotordrehzahl, HDM-Rotoren	<b>99</b>
<b>Abb.102</b>	Einfluß der Rotorgeometrie auf die Spalthöhenänderung, Intermesh- und Tangential-Verfahren	<b>99</b>
<b>Abb.103</b>	Schub- und Normalspannungsverläufe in Abhängigkeit der Polymerviskosität	<b>100</b>
<b>Abb.104</b>	Einlaufdruckverlust in Abhängigkeit des Rußgehaltes N990 und der Polymerviskosität	<b>101</b>
<b>Abb.105</b>	Viskositätskurven in Abhängigkeit des Rußgehaltes N990 und verschiedener Polymerviskositäten	<b>102</b>
<b>Abb.106</b>	Einstufung der Rußtypen bezüglich ihrer Rußaktivität [HO117 ]	<b>104</b>
<b>Abb.107</b>	Einlaufdruckverlust, Scher- und Normalspannung in Abhängigkeit der Rußaktivität	<b>104</b>
<b>Abb.108</b>	Scherviskosität und mittlere Relaxationszeit in Abhängigkeit der Rußaktivität	<b>105</b>
<b>Abb.109</b>	Wechselspiel bildender und zerstörender Prozesse während der Mischprozeßführung	<b>106</b>
<b>Abb.110</b>	Wandgleiteneffekte durch niederviskose Rezepturbestandteile (z.B. Octadecylamin)	<b>108</b>



<b>Nr.</b>	<b>Beschreibung der Abbildungen</b>	<b>Seite</b>
<b>Abb.111</b>	Energieverläufe in Abhängigkeit des Knetfüllgrades und der Mischzykluslänge	<b>110</b>
<b>Abb.112</b>	Energieverläufe in Abhängigkeit der Rotordrehzahl	<b>111</b>
<b>Abb.113</b>	Spezifische Wärmekapazität $C_p$ in Abhängigkeit der Polymerviskosität und des Rußgehaltes	<b>111</b>
<b>Abb.114</b>	Spezifische Wärmekapazität $C_p$ in Abhängigkeit der Rußaktivität und Temperatur	<b>112</b>
<b>Abb.115</b>	Beispiel 1 für $\beta$ -Faktor und Einlaufdruckverlust, FKM-Testmischung 1	<b>113</b>
<b>Abb.116</b>	Beispiel 2 für $\beta$ -Faktor und Einlaufdruckverlust; FKM-Testmischungen 1 + 2	<b>113</b>
<b>Abb.117</b>	Beispiel 3 für $\beta$ -Faktor und Einlaufdruckverlust; FKM-Testmischung 1	<b>114</b>
<b>Abb.118</b>	Beispiel 4 für $\beta$ -Faktor und Einlaufdruckverlust, FKM-Testmischung 1 und 2	<b>114</b>
<b>Abb.119</b>	Beispiel 5 für $\beta$ -Faktor und Einlaufdruckverlust, FKM-Testmischung 1 und 3	<b>115</b>
<b>Abb.120</b>	Beispiel 6 für $\beta$ -Faktor und Einlaufdruckverlust, FKM-Testmischung 1	<b>116</b>
<b>Abb.121</b>	Der Einfluß der thermischen Segregation auf das elastomere Strömungsprofil [HO121]	<b>119</b>
<b>Abb.122</b>	Mischprozeßführung als Instrument der Spritzprozeßoptimierung	<b>125</b>

## 12. Tabellenverzeichnis

<b>Nr.</b>	<b>Beschreibung der Tabelle</b>	<b>Seite</b>
<b>Tab.1</b>	Parameter beim Mischprozeß im Innenmischer	<b>7</b>
<b>Tab.2</b>	Beschreibung der Polymerstruktur über : Gewichtsmittel $M_w$ ; Zahlenmittel $M_n$ ; Polydispersion; Mooney-Viskosität	<b>23</b>
<b>Tab.3</b>	Vorgehensweise bei der Bestimmung von Trendanalysen zur Metalloxid-Dispersion an unvernetzten Gummimischungen	<b>46</b>
<b>Tab.4</b>	Übersicht der Parameter für RME und EDS-Analyse	<b>48</b>
<b>Tab.5</b>	FKM-Rezepturaufbauten zu den Mischversuchen	<b>48</b>
<b>Tab.6</b>	Versuchsplan zur Mischparameterstudie	<b>51</b>
<b>Tab.7</b>	Mischparameter zu Kapitel 5 „abweichende Rezepturaufbauten“	<b>101</b>
<b>Tab.8</b>	Rezepturmatrix zum Einfluss des Rußgehaltes auf rheologische Zielgrößen	<b>101</b>
<b>Tab.9</b>	Rezepturreihe zu Abschnitt 5.3 „Rußaktivität“	<b>103</b>
<b>Tab.10</b>	Einfluß von Mischparametern auf die Ausbildung von Polymer-Füllstoff-Verbundstrukturen unter der Berücksichtigung der Mischungsaktivität	<b>107</b>
<b>Tab.11</b>	Temperaturabhängigkeit thermophysikalischer Kenngrößen (FKM-Testmischung 1)	<b>112</b>

### 13. Formelzeichen-Verzeichnis

Kürzel		Einheit
<b>Ra</b>	Rotorabstand	mm
<b>RØ</b>	Rotordurchmesser	mm
<b>HF</b>	höchste Flügelhöhe	mm
<b>Re</b>	Reynoldsche Zahl	-
<b>Re<sub>krit</sub></b>	kritische Reynoldsche Zahl	-
<b>η</b>	dynamische Scherviskosität	Pas
<b>ν</b>	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
<b><math>\dot{\gamma}</math></b>	Schergeschwindigkeit, Scherrate bzw. Schergefälle	1/s
<b><math>\bar{\dot{\gamma}}</math></b>	geometrisches Mittel der Schergeschwindigkeit im Intervall $[\dot{\gamma}^{(n+1)} \times \dot{\gamma}^{(n)}]^{0,5}$	-
<b>τ<sub>w</sub></b>	Wandschubspannung	Pa
<b>τ</b>	Schubspannung	Pa
<b><math>\dot{V}</math></b>	Gesamtvolumenstrom	mm <sup>3</sup> /s
<b>R</b>	Radius der Rundkapillare	mm
<b>D</b>	Rohrdurchmesser	mm
<b>Δpe</b>	Bagley Druckverlust	Pa
<b>N<sub>1</sub></b>	1. Normalspannungsdifferenz	Pa
<b>θ</b>	1. Normalspannungskoeffizient	Pas <sup>2</sup>
<b>υ<sub>G</sub></b>	Wandgleitgeschwindigkeit	mm/s
<b>δ</b>	Löslichkeitsparameter	(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>
<b>Θ</b>	Randwinkel	°
<b>σ<sub>L</sub></b>	Oberflächenspannung des Lösemittels	mN/m
<b>σ<sub>L</sub><sup>d</sup></b>	disperser Anteil des Lösemittels	mN/m
<b>σ<sub>L</sub><sup>p</sup></b>	polarer Anteil des Lösemittels	mN/m
<b>σ<sub>L</sub><sup>H</sup></b>	Wasserstoffbrückenanteil des Lösemittels	mN/m
<b>σ<sub>S</sub></b>	Oberflächenspannung des Festkörpers	mN/m
<b>σ<sub>S</sub><sup>d</sup></b>	disperser Anteil des Festkörpers	mN/m
<b>σ<sub>S</sub><sup>p</sup></b>	polarer Anteil des Festkörpers	mN/m
<b>σ<sub>S</sub><sup>H</sup></b>	Wasserstoffbrückenanteil des Festkörpers	mN/m
<b>σ<sub>LS</sub></b>	Grenzflächenspannung flüssig/fest	mN/m
<b>V</b>	Molvolumen	cm <sup>3</sup> /mol
<b>λ<sub>rel</sub></b>	mittlere Relaxationszeit	s
<b>ρ</b>	Dichte	g/cm <sup>3</sup>
<b>υ<sub>m</sub></b>	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit	mm/s
<b>Cp</b>	spezifische Wärmekapazität	J/(Kg x K)
<b>ω<sub>spez</sub></b>	spezifische Wärmeleitfähigkeit	W/(m x K) bzw. J/(m x s x K)
<b>TLF</b>	Temperaturleitfähigkeit	mm <sup>2</sup> /s
<b>α</b>	Wärmeübergangszahl (0,0180 für FKM/Stahl im Formwerkzeug [122])	W/(cm <sup>2</sup> x K)
<b>ΔT</b>	Temperaturdifferenz	Kelvin
<b>T</b>	Temperatur	°C bzw. Kelvin
<b>φ</b>	Wärmeübertragungsschicht	cm
<b>RD</b>	Rotordrehzahl	U/min
<b>E<sub>(t)</sub></b>	Energieeinbringung	kWh
<b>U<sub>(t)</sub></b>	innere Energieerhöhung	kWh
<b>Q<sub>T(t)</sub></b>	abgeführbare Wärmemenge	kWh
<b>A</b>	wärmeabführende Fläche	mm <sup>2</sup>
<b>m</b>	Masse des Mischgutes	Kg
<b>σ<sub>m</sub></b>	mittlere Zugspannung im Einlaufbereich einer Rundkapillare nach Cogswell	Pa
<b>t<sub>MZ</sub></b>	Mischzykluslänge	s
<b>n</b>	Fließexponent	-
<b>S</b>	Kehrwert des Fließexponenten	-

<b>Kürzel</b>		<b>Einheit</b>
$\Phi_{\text{eff}}$	Effektiver Füllstoff-Volumenbruch = Formfaktor x Volumenbruch	-
Pr	Prandl Zahl	-
De	Deborah Zahl	-

## Danksagung

Dank sagen möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Radusch, der von Anfang an großes Interesse bezüglich der Thematik und meines Vorhabens gezeigt hat und mir jederzeit wertvolle Vorschläge und Anregungen gegeben hat. Das gilt auch seinem Forschungsteam der Professur Kunststofftechnik, das mich durch viele Präsentationen begleitet hat.

Desweiteren gilt mein Dank auch Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Haberstroh für seine Bereitschaft, ein Gutachten für diese Arbeit zu erstellen.

Mein Dank gehört auch Herrn Reiner Mina, dem Geschäftsführer der SEC Gummimischungen GmbH und Herrn Matteo Vezolli, dem technischen Leiter des italienischen FKM-Compoundbetriebes PMG, für die Möglichkeit, für einen Tag das Technikum im Hause Pomini für Mischversuche nutzen zu können, sowie deren Unterstützung.

Vielen Dank auch den Herren Stephan King und Dieter Kälberer, sowie Herrn Dr. Gabriele Sanvito, dem Vertrieb und der Anwendungstechnik der Sparte Fluorelastomere der Solvay Solexis Spa, für die kostenlose Versorgung mit den teuren Fluorelastomer-Grades, ohne die meine Mischversuche nicht möglich gewesen wären.

Desweiteren danke ich Herr Dr. Joachim Sunder aus dem Hause Göttfert Prüfmaschinen GmbH für die vielen fachlichen Diskussionen, die wir gemeinsam geführt haben.

Weiteren Dank möchte ich an das Unternehmen ElringKlingerAG leiten, für die nebenberufliche Nutzung des Innenmischers, der Prüfgeräte und analytischen Einrichtungen.

Ganz besonderen Dank will ich gegenüber meiner Frau Petra Helene Bannach ausdrücken. Ohne Ihre Geduld und Toleranz bezüglich meiner unzähligen Arbeitsstunden im privaten Bürozimmer und den aufgezwungenen Diskussionen, hätte ich diese Arbeit nicht durchführen können.

## Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Stellen in der Arbeit gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde noch keiner Kommission zur Prüfung vorgelegt und verletzt in keiner Weise Rechte Dritter.

Bad Urach, den 05.05.2009



---

Roy Hornig

## Tabellarischer Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Hornig
Vorname	Roy Horst Josef
Geburtstag	13.04.1965
Geburtsort	Osnabrück
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder
Staatsangehörigkeit	deutsch

### Ausbildung

1981	Erweiterter Realschulabschluß Realschule Wallenhorst
1981 – 1984	Lehre zum Zerspannungstechniker (Bohrwerkdreher) Kabelmetal (Kabel- und Metallwerke Osnabrück)
1984 – 1985	Fachabitur an der Fachoberschule Technik der Berufsbildenden Schulen des Landkreises Osnabrück
1986 - 1987	Wehrdienst Bundeswehr 3./ Flugabwehrraketenbataillon 24
1988 – 1991	Studium an der Fachhochschule Osnabrück Dipl.-Ing.(FH) Werkstofftechnik Diplomarbeit im Unternehmen Westland Gummiwerke

### Berufstätigkeit

1992 – 1995	ZF Boge – Elastmetall Sparte Fahrwerkslager und Dämpfungselemente
1996 – 2009	Abtl. Werkstoffentwicklung als Gummimischungsentwickler ElringKlinger AG, Geschäftsbereich Elastomertechnik/Module
2003 - 2009	Abtl. Werkstoffentwicklung als Entwickler Dozent an der Fachhochschule Reutlingen im Fachbereich Angewandte Chemie
seit 2007	Abteilungsleitung der Werkstoffentwicklung im Unternehmen ElringKlingerAG, Geschäftsbereich Elastomertechnik/Module