

Prozess und Materialeigenschaften bei der Herstellung von Thermoplastischen Vulkanisaten im Zweischnellenextruder

Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigt vom
Zentrum für Ingenieurwissenschaften
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,

von **Dipl.-Ing. (FH) Herrn Fabian Kurzidim**
geb. am 08. Dezember 1980 in Langenhagen

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Radusch (Halle)
Prof. Dr.-Ing. E. Haberstroh (Aachen)
Prof. Dr. rer. nat. N. Vennemann (Osnabrück)

Tag der Verteidigung: 13. August 2014

Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V (DIK) in Hannover in der Abteilung Verarbeitungstechnik (VT) im Zeitraum 2007-2012. Hier fand ich Rahmenbedingungen vor, die es mir erlaubten, mein Fachgebiet zu verinnerlichen, die richtigen Fragestellungen für die Arbeit zu entwickeln und geeignete Untersuchungsmethoden für die Materialproben und den Fertigungsprozess zu ermitteln. Für diesen Rahmen und die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können, bedanke ich mich bei den Institutsleitern Prof. Ulrich Giese und Prof. Robert Schuster sowie meinem Abteilungsleiter Prof. Edmund Haberstroh.

Die Betreuung dieser Arbeit war verbunden mit vielen fachlichen und wissenschaftlichen Hinweisen und Tipps, die heute meine tägliche Arbeit gewinnbringend beeinflussen. Hierfür und für die Begutachtung bedanke ich mich bei Prof. Edmund Haberstroh, Prof. Hans-Joachim Radusch und Prof. Norbert Vennemann.

Ein großer Zugewinn für diese Arbeit entsprang zweifelsohne fachlichen Diskussionen und Gesprächen mit den Mitarbeitern des DIK, welche manchmal noch abends am Küchentisch fortgeführt wurden und ohne jene die Arbeit sicherlich Lücken im Bereich der Chemie sowie der angewandten Untersuchungsmethoden aufgewiesen hätte. Nennen möchte ich an dieser Stelle gern Torsten Thust, Sabine Klotz, Heike Wittek, Maike Oehlerking, Inga Homeier, Nina Eggers, Joachim Heier, Peter Erren, Klaus Klie, Frank Stebner, Astrid Diekmann, Gabi Schwerdt, Burkhardt Matschke, Lucy Niebuhr und ganz besonders Ahu Sinaki.

Allen Mitarbeitern des DIK danke ich für 5 angenehme Jahre mit hervorragendem Arbeitsklima. Von Euch habe ich viel gelernt. Danke!

Verzichtet auf ihren Vater haben meine Kinder Maximilian, Hendrik und Lennard, als dieser viele Wochenend- und Abendstunden am heimischen Schreibtisch zubrachte. Ermöglicht hat mir diese Zeit meine Frau Sabine. Für Eure Rücksicht und Unterstützung danke ich Euch ganz herzlich!

Wagenhoff, Dezember 2013

Fabian Kurzidim

INHALT

1	Einleitung.....	1
1.1	Problemstellung.....	1
1.2	Zielsetzung und Vorgehensweise.....	2
2	Thermoplastische Vulkanisate.....	3
2.1	Grundlagen.....	3
2.1.1	Einordnung der Thermoplastischen Vulkanisate (TPV) in die Gruppe der Thermoplastischen Elastomere.....	3
2.1.2	Einsatzgebiete von TPE.....	5
2.1.3	Eigenschaften von TPV.....	6
2.1.4	Maschinen zur TPV-Herstellung.....	9
2.2	Reaktive Compoundierung von PP/ EPDM.....	10
2.2.1	Chemische Vorgänge.....	10
2.2.2	Physikalische Vorgänge.....	14
2.3	Stand von Wissenschaft und Technik über TPV-Compoundierung.....	23
3	Zweischneckenextruder.....	27
4	Präzisierung der Forschungsfrage.....	32
5	Physikalische und Chemische Blendeigenschaften.....	35
5.1	Rezeptur.....	35
5.2	Rohstoffbeschreibung.....	36
5.3	Viskositätsentwicklung der einzelnen Phasen.....	37
5.3.1	Ausgangsbedingung.....	38
5.3.2	Gleichmäßige Ölverteilung vor einsetzender Vernetzung.....	40
5.3.3	Viskositäten bei einsetzender Vernetzung.....	41
5.4	Viskositätsentwicklung des Blends.....	43
5.4.1	Stationäre Scherviskosität.....	43
5.4.2	Kennwerte der oszillierenden Schwingungsrheometrie.....	44
5.4.3	Viskositätsverlauf der dynamischen Vulkanisation.....	45
5.5	Vernetzung.....	52
5.5.1	Modellierung der Vernetzungskinetik.....	52
5.5.2	Prüfung der Vernetzungskinetikmodellierung bei isothermer Vernetzung.....	54
5.5.3	Prüfung der Vernetzungskinetikmodellierung bei anisothermer Vernetzung.....	54
5.5.4	Thermische Kennwerte der Vernetzungsreaktion.....	56
5.5.5	Vernetzungsdichte.....	56

6	Prozessstellgrößen und Prozessanalyse	58
6.1	Versuchsaufbau und Materialpräparation	58
6.2	Stellgrößen des Prozesses	59
6.2.1	Variierte Stellgrößen.....	59
6.2.2	Unveränderte Stellgrößen	61
6.3	Durchführung der Prozessanalyse	61
6.3.1	Messwerte und Proben aus dem stationären Extrusionsprozess.....	61
6.3.2	Prozesssimulation mit MOREX	64
7	Gemessene und simulierte Prozessgrößen	66
7.1	Gesamtprozess beschreibende Größen	66
7.2	Prozesspositionsabhängige Prozessgrößen	68
7.2.1	Massetemperaturen	68
7.2.2	Verweilzeit.....	72
8	Stoffgrößen.....	73
8.1	Vernetzungsgrad.....	73
8.2	Vernetzungsgeschwindigkeit.....	76
8.3	Viskositätsverhältnis	76
9	Materialeigenschaften.....	80
9.1	Prüfkörperherstellung.....	80
9.2	Materialeigenschaften der Extrusionsproben	80
9.2.1	Härte	80
9.2.2	Druckverformungsrest	81
9.2.3	Zugversuch	82
9.2.4	Hystereseversuch	86
9.2.5	Morphologische Untersuchung mit dem TEM.....	88
9.2.6	Vergleich mit Marktprodukten.....	90
9.3	Materialeigenschaften der Proben aus dem Prozess	91
9.3.1	Erscheinungsbild.....	92
9.3.2	NMR-Spektroskopie	94
9.3.3	TGA	95
9.3.4	Ausvulkanisation im RPA	96
9.3.5	Zugversuch	100
10	Handlungsempfehlungen für den TPV-Compoundeur.....	102
11	Zusammenfassung	103
12	Summary	106
13	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	109
14	Literaturverzeichnis.....	111

1 EINLEITUNG

1.1 Problemstellung

Thermoplastische Vulkanisate (TPV) sind 2-phasige Mischungen aus Thermoplast und Elastomer. Das zu größeren Anteilen vertretene Elastomer liegt in Form kleiner, voneinander separierter Domänen vor. Die thermoplastische Phase ist kontinuierlich, d.h. sie umschließt die einzelnen Elastomerdomänen. Diese Phasenmorphologie, welche auch Insel-Matrix-Morphologie genannt wird, gewährleistet die thermoplastische Verarbeitbarkeit. Der hohe Anteil der elastomeren Phase verleiht dem Thermoplastischen Vulkanisat elastische bzw. elastomer-ähnliche Eigenschaften.

Das Eigenschaftsbild der TPV, welches über das Anwendungsspektrum entscheidet, hängt von folgenden Faktoren ab:

- Rohstoffauswahl und Rohstoffzusammensetzung
- Herstellprozess der TPV

Der rohstoffseitige Einfluss auf die TPV-Materialeigenschaften ist in der Literatur umfassend beschrieben. Die Auswirkungen des Herstell- bzw. Compoundierprozesses hingegen sind in geringerem Umfang untersucht und publiziert worden, obwohl TPVs im industriellen Maßstab compoundiert und verarbeitet werden.

Ursache für diese unbefriedigende Wissenslücke ist die außerordentliche Komplexität der TPV-Herstellung. Physikalische und chemische Prozesse laufen gleichzeitig ab und beeinflussen sich überdies gegenseitig. Einflussreiche Prozessgrößen wie die Temperatur entlang der Prozessrichtung, können im stationären Herstellbetrieb nur mit erheblichem Aufwand gemessen werden. Wichtige Stoffgrößen für die Morphologiebildung, welche aus Prozessgrößen und Rohstoffwahl resultieren, sind nicht während des Herstellprozesses messbar. Grundlegende Ansätze zur Abschätzung der resultierenden Phasenmorphologie in Abhängigkeit von einstellbaren Prozessgrößen sind unter praxisnahen, realen Bedingungen nicht anwendbar.

Ohne die Kenntnis des Einflusses der Stellgrößen des TPV-Herstellprozesses auf die Materialeigenschaften der TPVs ist keine systematische Optimierung von Prozess oder TPV-Eigenschaften möglich. Es verbleibt in diesem Fall ausschließlich das Verfahren nach „Trial-and-Error“. Bei Transparenz des Prozesses jedoch ließen sich gezielt Maßnahmen zur Durchsatzsteigerung, Energiereduzierung und Senkung der thermischen Belastung der Polymere planen, welche letztendlich zur Wirtschaftlichkeit beitragen.

1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von Stellgrößen des Prozesses auf die TPV-Materialeigenschaften unter praxisnahen Bedingungen zu bestimmen. Aus der Forderung nach Praxisnähe resultieren folgende Bedingungen:

- Es wird eine für TPVs übliche Rohstoffwahl getroffen. Das Polymersystem besteht aus Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) als Kautschukkomponente und Polypropylen (PP) als Thermoplast.
- Die Herstellung erfolgt kontinuierlich im Zweisechneckenextruder.

Um den Einfluss der Stellgrößen des Prozesses auf die TPV-Materialeigenschaften verstehen zu können, wird eine umfassende Prozessbeschreibung unumgänglich. Diese muss Prozess- und Stoffgrößen entlang des Prozesses beinhalten. Die Kenntnis über positionsabhängige Prozessgrößen vereinfacht überdies die Übertragbarkeit auf andere Maschinengrößen und wird deshalb in die Zielsetzung mit aufgenommen.

In einem ersten Schritt wird das Verhalten des Kautschuk- Thermoplast- Blends bei Zuständen untersucht, wie sie auch bei der späteren Compoundierung im Zweisechneckenextruder auftreten. Der Fokus liegt hierbei auf der Vernetzungsreaktion der Kautschukphase in Abhängigkeit der Temperatur sowie dem Viskositätsverhältnis der beiden Polymere. Betrachtet werden auch Phasenübergangserscheinungen von Weichmacheröl und Vernetzer und deren Konsequenzen.

Im zweiten Schritt werden TPVs unter Durchführung einer Prozessanalyse im Zweisechneckenextruder hergestellt, wobei auch eine Variation der Stellgrößen des Prozesses realisiert wird. Die Prozessanalyse dient vorrangig der Aufklärung von Massetemperatur- und Verweilzeitverläufen. Weiterhin werden an verschiedenen Prozesspositionen Materialproben entnommen. Der Prozess wird eindimensional betrachtet. Der dritte Schritt besteht in der Betrachtung des Blendverhaltens unter den im Prozess realisierten Temperatur- und Verweilzeitbedingungen. Nicht-messbare Stoffgrößen werden auf diese Weise schrittweise errechnet.

Am Ende steht der Vergleich der TPV-Materialkennwerte untereinander vor dem Hintergrund der Ergebnisse der Prozessanalyse, der errechneten Stoffwerte sowie der Stellgrößenvariation des Prozesses.

2 THERMOPLASTISCHE VULKANISATE

2.1 Grundlagen

Der Begriff „Thermoplastisches Vulkanisat“ steht für ein Polymerblend mit kontinuierlicher, schmelzbarer Thermoplastmatrix und darin dispers vorliegenden Elastomerdomänen. Diese Phasenmorphologie gewährleistet eine thermoplastische Verarbeitbarkeit bei elastomerähnlichen Materialeigenschaften. Die Bauteilherstellung erfolgt dementsprechend analog zur Verarbeitung reiner Thermoplaste. Im Unterschied zur Herstellung von Elastomerbauteilen sind damit deutlich kürzere Zykluszeiten realisierbar, was prozesseitig den gravierenden Vorteil der TPVs gegenüber der Kautschukmischung darstellt.

Die Einsatzgebiete der TPVs sind vielfältig. Eine Substitution eines elastomeren Werkstoffs ist denkbar, wenn die elastischen Eigenschaften des TPVs für den angedachten Einsatzbereich ausreichen und die Schmelzbarkeit dem Einsatz nicht im Wege steht. Für Bauteile mit deutlich geringerer Härte als Thermoplaste bzw. bestimmter Haptik oder auch bestimmter Chemikalienbeständigkeit können thermoplastische Vulkanisate ebenso der ideale Werkstoff sein.

Bei der Herstellung der TPVs werden Kautschuk und Thermoplast reaktiv compoundiert, wobei phasenselektiv die Kautschukmischung vernetzt wird. Dies geschieht im Scherfeld, weshalb von „dynamischer Vulkanisation“ gesprochen wird. Diese Vulkanisationsform bewirkt die Dispersion der vernetzenden Kautschukmischung im Thermoplast. Die Endmorphologie sollte eine kontinuierliche Thermoplastmatrix darstellen mit Elastomerdomänen von ca. 1-2 µm Durchmesser /1-2/.

2.1.1 Einordnung der Thermoplastischen Vulkanisate (TPV) in die Gruppe der Thermoplastischen Elastomere

Thermoplastische Vulkanisate sind einzuordnen in die Gruppe der Thermoplastischen Elastomere (TPE). Gemeinsam ist den TPE, dass sie unterschiedlich ausgeprägte elastomere Eigenschaften bei Gebrauchstemperatur zeigen und sich thermoplastisch verarbeiten lassen.

Einen Überblick über die Thermoplastischen Elastomere gibt Abbildung 1.

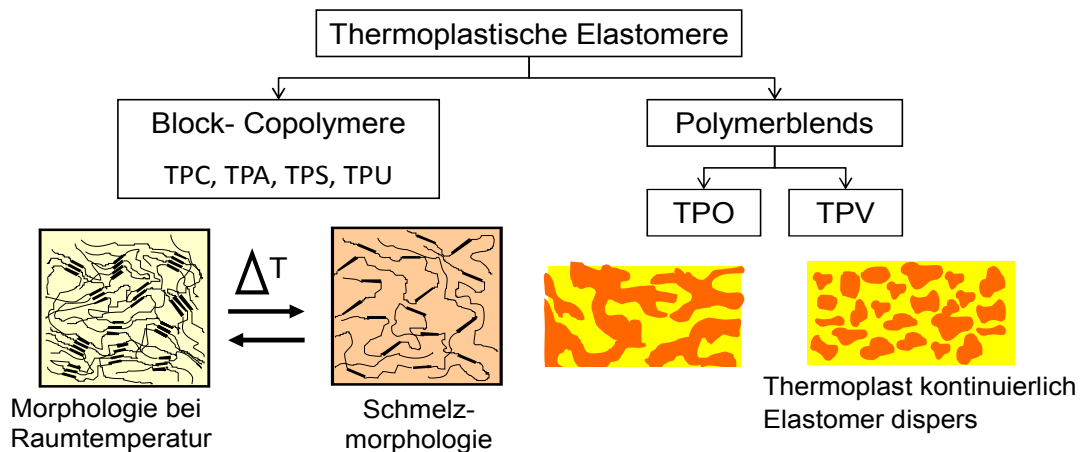


Abbildung 1: Einteilung der Thermoplastischen Elastomere TPE

Thermoplastische Elastomere lassen sich unterteilen in Block-Copolymere und Polymerblends.

Block-Copolymere zeichnen sich dadurch aus, dass sie unterschiedliche Monomereinheiten in einem Molekül beinhalten. Diese werden bei Polymerisation gruppenweise auf dem Polymer angeordnet, es entstehen Hart- und Weichsegmente. Hartsegmente bilden bei Gebrauchstemperatur physikalisch wirkende Vernetzungsstellen.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über gebräuchliche Block-Copolymere.

Tabelle 1: Übersicht der Thermoplastischen Block-Copolymere /1/

Abkürzung	Bezeichnung	Hartphase	Weichphase	Einsatztemp.
TPS	Thermoplastisches Styrol-Block-Copolymer	Styrol	Butadien	40°C - 100°C
TPC	Thermoplastisches Co-Polyester-elastomer	Polybutylen-terephthalat	Polyester, Polyether	100°C - 130°C
TPU	Thermoplastisches Urethanelastomer	Diisocyanat	Polyester, Polyether	40°C - 80°C
TPA	Thermoplastisches Polyamid-elastomer	Polyamid	Polyether	50°C - 120°C

Thermoplastische Block-Copolymere, welche nicht den in Tabelle 1 dargestellten Typen entsprechen, bezeichnet man als TPZ.

Die zweite Gruppe der Thermoplastischen Elastomere wird durch Polymerblends vertreten. Weiche und harte Phase sind hier nicht in einem Molekül enthalten, sondern werden durch Thermoplast und Kautschuk, d.h. zwei unterschiedliche Polymertypen, hervorgerufen. Der Thermoplast bildet hierbei die harte Phase, der Kautschuk die weiche Phase. Die

Materialeigenschaften hängen vom Anteil der beiden Polymere im Blend sowie von der Blendmorphologie ab.

TPO steht für Thermoplastisches Polyolefinelastomer. Hierbei sind meist Blends aus Thermoplast und Kautschuk gemeint. Ebenso wie bei TPV kommen meistens Polypropylen (PP) als Hartphase und Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) als Weichphase zum Einsatz, was auf deren gute Verträglichkeit bzw. gute Phasenbindung zurückzuführen ist. Die Weichphase ist nicht oder nur gering vernetzt. Die harte Thermoplastphase bewirkt die Formstabilität des Bauteils.

TPV steht für Thermoplastisches Vulkanisat. Hierbei handelt es sich um einen Blend aus Thermoplast und vernetzten Kautschuk. Der Thermoplast ist bei TPVs immer die kontinuierliche Phase, während das Elastomer fein dispers im Blend vorliegt und vom Thermoplast umschlossen wird. Die Elastomerdomänengröße sollte im Bereich von 1 µm im Durchmesser liegen.

Das Verhältnis zwischen Elastomer und Thermoplast liegt im Bereich von 60:40 bis 70:30. Diesem Überschuss an Elastomer ist der elastomerähnliche Charakter bei Gebrauchstemperatur zuzuschreiben. Bei Verarbeitungstemperatur liegt der Thermoplast im aufgeschmolzenen Zustand vor. Hierdurch wird die thermoplastische Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ein TPV ist auch als hochgefüllter Thermoplast zu verstehen, dessen elastische Eigenschaften auf den hohen Füllstoffgehalt zurückführbar sind.

Ebenso wie bei TPO-Blends wird bei TPVs aufgrund der guten Verträglichkeit meist auf Polypropylen und Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer zurückgegriffen. Als Weichkomponente wird statt EPDM auch Naturkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk und Butylkautschuk verwendet, um gezielt die Eigenschaften „Elastizität“ (NR), „Ölbeständigkeit“ (NBR) und „Gaspermeation“ (IIR) zu verbessern /3/. Die TPV-Materialeigenschaften hängen jedoch auch stark von der Phasenmorphologie ab, welche wiederum rohstoffseitig als auch prozesseitig beeinflusst werden kann.

Ein gravierender Vorteil der Polymerblends gegenüber den Block-Copolymeren ist, dass für neue Materialentwicklungen nicht zwangsläufig bei der Polymerisation begonnen werden muss und folglich kostengünstiger und schneller realisierbar ist /4/.

2.1.2 Einsatzgebiete von TPE

Die Eigenschaften der TPVs sind abhängig von der Rohstoffzusammenstellung. Die damit verbundenen vielfältigen Eigenschaftensmerkmale des Materials entsprechen dem breiten Anwendungsspektrum. Beispiele für TPE-Anwendungen sind Spielzeug, Schuhsohlen, Schläuche, Rohre, Dichtungen, Faltenbälge, Verkleidungsteile, Kabel und Kabelführungen. Gerade bei den technischen Formartikeln ist der Anwendungsfall bezüglich Funktion der Teile sowie deren Umwelt mit den Materialeigenschaften abzugleichen. Härte, Zug- und

Druckeigenschaften, Weiterreißigenschaften, Spannungsrelaxation, Medienbeständigkeit, Gebrauchstemperaturbereich, Alterungseigenschaften, Fogging, Dämpfungseigenschaften, usw. sind zu berücksichtigen /5-9/.

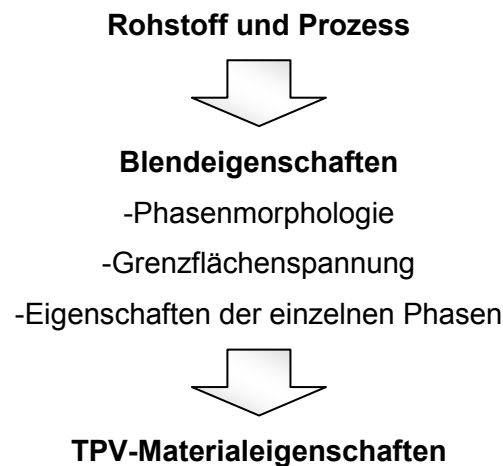
Im Bereich der Dichtungstechnik des Industriezweigs Fahrzeugbau kann beobachtet werden, dass EPDM als witterungsbeständiges Material durch TPV ersetzt werden kann. Diese Entwicklung der Materialsubstitution könnte bis 2015 zu 80% abgeschlossen sein. Gründe sind nicht ausschließlich geringere Entwicklungskosten. Extrudierte Produkte aus TPV weisen glatte Oberflächen auf und lassen sich maßhaltig verarbeiten. Eine Co-Extrusion mit PP als Festigkeitskomponente ist möglich. Aufgrund der geringeren Verarbeitungviskosität des TPV sind längere Fließwege bei Spritzgießen und damit verbesserte Bauteilgeometrien möglich. Die geringere Viskosität erlaubt eine weniger energieintensive Verarbeitung /10/.

Neben EPDM sind weitere Materialsubstitutionen von Naturkautschuk (NR), Butylkautschuk (IIR) sowie Chloroprenkautschuk (CR) möglich /11/.

2.1.3 Eigenschaften von TPV

Wie bei anderen Polymerblends auch hängen die Eigenschaften von TPVs sehr von deren Morphologie ab. Eine kontinuierliche Thermoplastphase und eine disperse Elastomerphase sind bei TPVs definitionsgemäß vorhanden. Von Bedeutung sind die Elastomerdomänengröße, die Polymertypen und deren Volumenanteile. Weitergehende Faktoren sind direkt aus der Rezeptur entnehmbar. Füllstoff- und Ölanteil sind hier neben dem Anteil und dem Typ der Vernetzermittel vordergründig zu nennen.

Neben dem rohstoffseitigen Einfluss bestimmt auch die Prozessführung über die Eigenschaften des TPV. Strömungsform und -Intensität bewirken maßgeblich die resultierende Phasenmorphologie und sind gleichzeitig in praxisnahen Bedingungen kaum zu quantifizieren. Der gemeinsame Einfluss von Rohstoff und Prozess auf die Materialeigenschaften lässt sich gedanklich unter Zuhilfenahme von Blendeigenschaften als Brückenglied darstellen, welche auf alle Blends, d.h. nicht nur TPVs, angewendet werden können. Diese o.g. Blendeigenschaften versuchen, die für Blends wichtigen Größen in drei Gruppen zusammenzufassen, welche die physikalischen Kennwerte des Materials bestimmen.



„Eigenschaften der einzelnen Phasen“ bezeichnet Stoffgrößen wie „Vernetzungsdichte“ oder „Viskosität“.

2.1.3.1 Einfluss der Blendeigenschaften

2.1.3.1.1 Phasenmorphologie

Die Literatur stellt die Elastomerdomänengröße als wichtigste Eigenschaft eines TPVs heraus. Die Zugdehnungseigenschaften von einem PP-EPDM-TPV verbessern sich zunehmend mit sinkender Elastomerdomänengröße /2/. Eine Elastomerdomänengröße von 1-2 μm ist neben der Forderung nach einer kontinuierlichen Thermoplastphase gemäß Literatur eine unbestrittene Zielgröße.

2.1.3.1.2 Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung der Polymere zueinander sollte möglichst gering sein, was gleichbedeutend mit guter Phasenbindung ist. Die verwendeten Polymere erfüllen diese Anforderung in hohem Maße bei Gebrauchs- und Verarbeitungs- bzw. Herstelltemperatur /12-13/.

Die positiven Auswirkungen einer sinkenden Grenzflächenspannung auf die TPV-Materialeigenschaften sind belegt /14/. Die weitere Steigerung der Verträglichkeit auf unterschiedlichem Wege ist Gegenstand der Forschung, da auch die Phasenmorphologiebildung begünstigt wird /15-21/.

2.1.3.1.3 Eigenschaften der einzelnen Phasen

Die Eigenschaften der einzelnen Phasen nach der dynamischen Vulkanisation hängen vom eingesetzten Rohstoff als auch von den Prozessbedingungen ab. Ein thermo-mechanischer Abbau einer oder beider Polymerphasen bestimmt diesen Zustand einerseits, während aus

rein chemischer Sicht die Vernetzungsdichte der Elastomerphase die Eigenschaften des Endprodukts maßgeblich beeinflusst.

Es kann keine „optimale“ Vernetzungsdichte angegeben werden, da die Materialeigenschaften in unterschiedlicher Weise beeinflusst werden /4/.

Seitens der Thermoplastphase ist belegt, dass mit steigender Kristallinität sowie Verschlaufungsdichte die TPV-Eigenschaften „Zugverformungsrest“, „Reißfestigkeit“, „Reißdehnung“ sowie die Hystereseigenschaften positiv beeinflusst werden. Die Kristallinität lässt sich rohstoffseitig als auch prozesseitig beeinflussen. Mit steigender Molmasse jedoch wird die Verarbeitbarkeit des TPV minimiert /14, 22-23/.

2.1.3.2 Einfluss der Rohstoffwahl

2.1.3.2.1 Polymertypen

Für TPVs sind Kautschuk und Thermoplast prinzipiell beliebig kombinierbar. Andere Polymerblends als auf Basis von PP und EPDM weisen jedoch meist eine geringere Kompatibilität auf /24-25/.

Die Eigenschaften „Reißfestigkeit“ und „Reißdehnung“ sind für TPVs auf Basis von PP, PE, PA, PMMA und PS mit diversen Kautschuken untersucht worden, wobei sich PP und EPDM als geeignete Polymerpartner zeigen /14/. Für die Materialauswahl werden jedoch thermische und weitere Materialkennwerte mit in Betracht gezogen.

2.1.3.2.2 Volumenanteile

Tendenziell bewegt sich das Eigenschaftsbild des Polymerblends mit Zunahme einer Komponente in die Richtung der Eigenschaften der entsprechenden Komponente. Bei TPVs sind diesem Aspekt Grenzen gesetzt. Eine Erhöhung des Kautschukanteils führt zu Härtereduktion und steigender Elastizität. Durch Senkung des Anteils der fließfähigen Komponente wird jedoch die Verarbeitbarkeit eingeschränkt /2/. Bei TPV liegt das Verhältnis von Kautschuk zu Thermoplast im Bereich von 60:40 bis 70:30.

2.1.3.2.3 Vernetzungschemikalien

Prinzipiell hängt die Wahl des Vernetzers ausschließlich von der Vernetzbarkeit des Kautschuks einerseits und von der Verarbeitungstemperatur des Thermoplasts andererseits ab. Bei kommerziell verfügbaren TPVs wird sich jedoch auf die Vernetzertypen „Phenolharz“, „Peroxid“ und „Silanvernetzung“ beschränkt.

Die Phenolharzvernetzung für EPDM wird vorwiegend bei der dynamischen Vulkanisation von EPDM angewendet. Das Polymer muss Doppelbindungen ausweisen /26-27/. Die

Silanvernetzung geschieht unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms an der Hauptkette und Pfropfung eines Silans /28/.

Die Vernetzung mittels Peroxiden benötigt keine Doppelbindungen im Polymer. Nach dem Tempern wird der TPV-Einsatz in Bereichen der Medizin und Lebensmitteltechnik möglich. Im Unterschied zur Phenolharzvernetzung entstehen keine Verfärbungen im Material und keine Probleme mit Hygroskopizität. Nachteilig an der Peroxidvernetzung ist der radikalische Angriff auf die Thermoplastphase mit der Folge eines Kettenabbaus und Viskositätsreduktion, sofern Polypropylen verwendet wird. Der Mechanismus und die Folgen des Abbaus werden in Kapitel 2.2.1.2 näher dargelegt. Vorteil der Peroxidvernetzung ist die thermisch stabile kovalente Kohlenstoffbindung als Vernetzungsstelle /26-27, 29/.

Weitere Typen an Vernetzerchemikalien, z.B. Metallsalze, sind derzeit nicht von kommerzieller Bedeutung /30/.

2.1.3.2.4 Weichmacher- und Füllstoffanteil

Die Materialhärte ist eines der ersten Kriterien bei der Wahl eines TPV für ein Bauteil. Um diese einzustellen, werden drei Wege besprochen:

- Variation des Anteils Thermoplast / Elastomer
- Variation des Ölanteils
- Variation des Füllstoffanteils

Selbstverständlich werden hierdurch auch weitere Materialkennwerte beeinflusst /2/.

Öl und Füllstoff verhalten sich unterschiedlich bei TPV-Herstellung und TPV-Verarbeitung. Bei der dynamischen Vulkanisation bzw. beim Mischen verteilen sich Füllstoff und Öl in beiden Polymerphasen. Dies ist möglich, solange die Kautschukphase nicht vernetzt ist. Nach der dynamischen Vulkanisation ist nur vom Öl ein Phasenübergang zu erwarten, während die Füllstoffkonzentration festgelegt ist. Die vernetzten Moleküle der Elastomerphase lassen keinen Füllstoff mehr migrieren. Bei der dynamischen Vulkanisation verteilt sich das Öl in beiden Polymerphasen, was bei Angabe von Viskositätsverhältnissen berücksichtigt werden sollte. Bei Verarbeitung senkt das Öl die Thermoplastviskosität und verbessert - wie auch in Kapitel 2.2.2.4 beschrieben - so die Verarbeitbarkeit /31/.

In dieser Arbeit wird ausschließlich Weichmacheröl zur Einstellung der Härte, d.h. zur Anpassung bestimmter Materialeigenschaften, eingesetzt. Generell ist auch die TPV-Compoundierung mit Prozessölen und Extenderölen denkbar, womit die Ziele der Verbesserung der Verarbeitbarkeit und Materialpreisreduktion verfolgt werden.

2.1.4 Maschinen zur TPV-Herstellung

TPVs lassen sich sowohl in Innenmischern als auch in Zweisechneckenextrudern herstellen /32-33/. In der Praxis hat sich der Zweisechneckenextruder zur dynamischen Vulkanisation

jedoch durchgesetzt, was auf Vorteile des geringeren Energieumsatzes, der höheren Automatisierung und Vermeidung von chargenweisen Schwankungen zurückzuführen ist. Eine Prozessanalyse hingegen lässt sich für den Zweischneckenextruder nur mit größerem Aufwand realisieren. Prozesspositionsabhängige Größen wie Mischungstemperatur und Verweilzeit sind deshalb in der Praxis meist unbekannt, obgleich diese Größen die Vernetzungskinetik bestimmen.

Der Anlagenaufbau für die TPV-Herstellung weist, abgesehen von der Dosiereinrichtung für Kautschukstreifen, keine Auffälligkeiten bzw. Besonderheiten im Vergleich zur Nutzung als reines Thermoplastaggregat auf. Es werden übliche gravimetrische sowie volumetrische Dosierer für Pulver, Granulat sowie Flüssigkeiten eingesetzt. Dem Prozess nachgeschaltet wird eine Strang- oder Unterwassergranulierung /34/. Die Beschickung von Kautschuk als reine Komponente oder Mischung kann mit Einschneckenextruder-Zahnradpumpen-Kombinationen realisiert werden. Ein proportionaler und gleichzeitig vom Gegendruck unabhängiger Zusammenhang von Zahnradzahl und Förderleistung gewährleistet eine gute Dosiergenauigkeit.

2.2 Reaktive Compoundierung von PP/ EPDM

2.2.1 Chemische Vorgänge

2.2.1.1 Vernetzung von EPDM

Bei EPDM handelt es sich um ein Molekül mit gesättigter Hauptkette. Ein dritter Monomertyp neben Ethylen und Propylen bietet eine Doppelbindung an einer Seitenkette, wobei hauptsächlich Ethylen-Norbornen (ENB), Di-Cyclo-Pentadien (DCPD) und Vinyliden-Norbornen (VNB) verwendet werden. Hierdurch lässt sich EPDM neben Peroxiden auch mittels Schwefel und reaktiven Harzen vernetzen. Im Folgenden wird ausschließlich die peroxidische EPDM-Vulkanisation behandelt /27/.

Zur Kautschukvernetzung bedient man sich organischer Peroxide. Gemeinsames Merkmal dieser Stoffgruppe ist die Peroxogruppe. Diese muss thermisch ausreichend stabil sein, um den Mischprozess mit Temperaturen von bis zu ca. 120°C ohne Reaktion durchlaufen zu können. Bei Vulkanisation mit Temperaturen von 160°C und höher kommt es zur homolytischen Spaltung der Peroxogruppe. Diese Spaltung stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt dar.

Der Verlauf der Vernetzungsreaktion ist Abbildung 2 zu entnehmen.

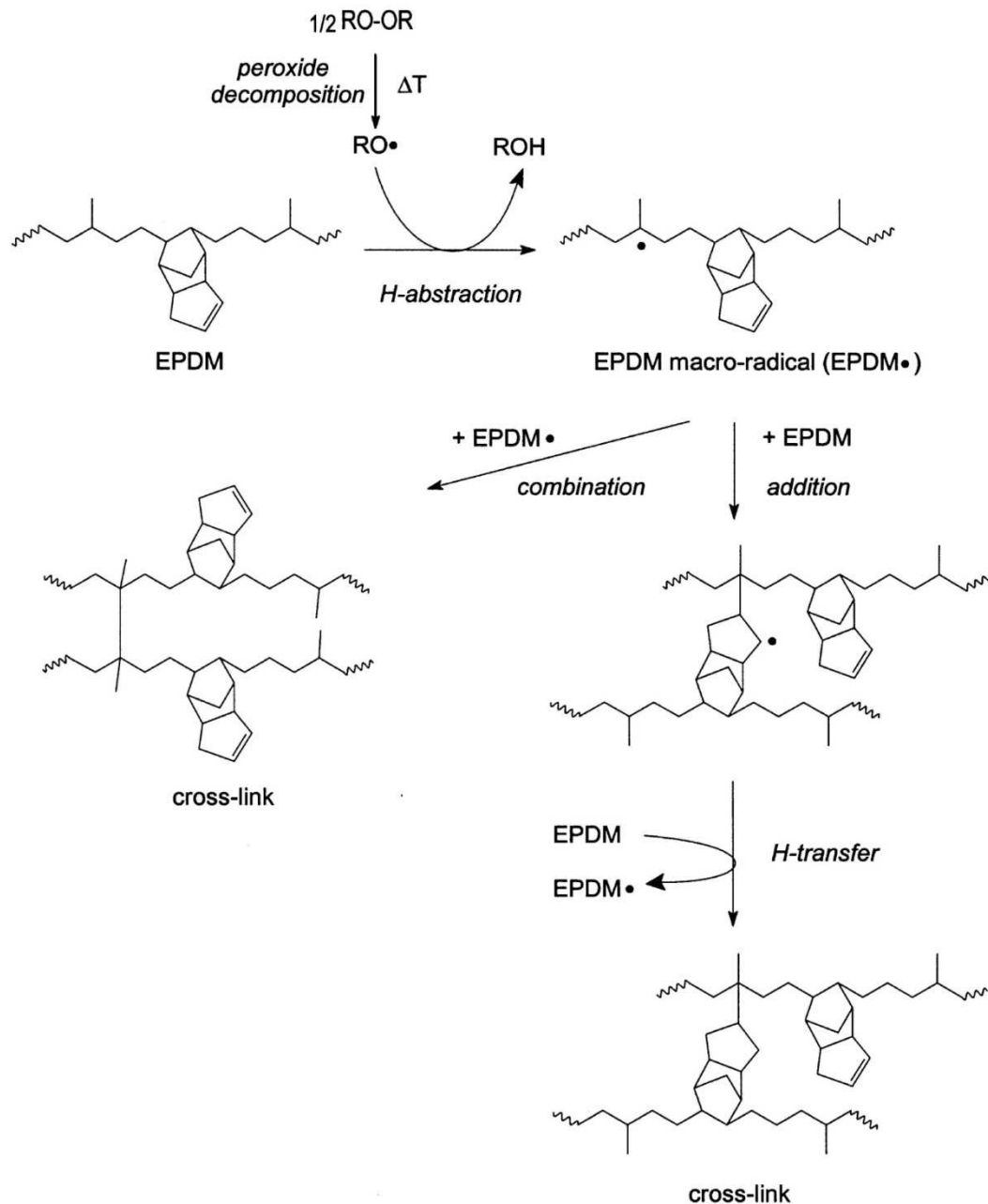


Abbildung 2: Vernetzung von EPDM mittels Peroxid /27/

Durch eine Wasserstoffabstraktion des Peroxidradikals von der Hauptkette kommt es zu EPDM-Makroradikalen. Treffen sich diese, so bilden zwei freie Elektronen eine neue Bindung bzw. Vernetzungsstelle aus. Im zweiten dargestellten Fall wird ein Elektron der Doppelbindung des Drittmonomers – in diesem Fall DCPD (Dicyclopentadien) – an die Hauptkette unter Bildung einer Bindung übertragen.

Das Vorhandensein einer Doppelbindung im Molekül ist keine Notwendigkeit für die Vernetzung, steigert jedoch die Vernetzungswirksamkeit der Peroxide. Auch der Typ des Drittmonomers wirkt messbar auf die Vernetzungseffizienz ein /35-36/.

Zur weiteren Steigerung der Vernetzungswirksamkeit werden Coagenzien eingesetzt. In dieser Arbeit kommt TAC (Triallylcyanurat) zum Einsatz. TAC wird aufgrund der

Inkompatibilität zu EPDM nicht darin gelöst, sondern bildet kleine Domänen. Bei der Vernetzung kommt es zur Addition des Coagenten sowie zur Ausbildung von Vernetzungsstellen, bei denen TAC als Brücke fungiert /37-38/.

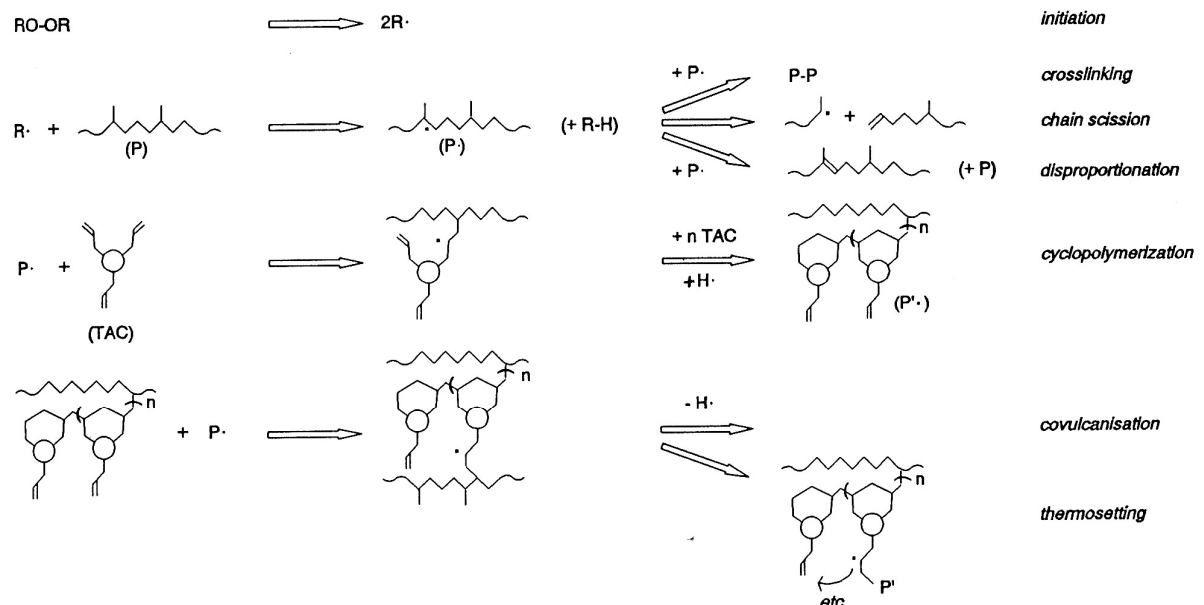


Abbildung 3: Mechanismus der Bildung von Vernetzungsstellen von EPDM bei peroxidischer Vernetzung in Anwesenheit von TAC /37/

Neben der Bildung von Vernetzungsstellen kann es aufgrund des tertiären Kohlenstoffatoms im EPDM auch zur Kettenspaltung kommen, was auch durch Machado /39/ mit Versuchen am Zweischneckenextruder nachgewiesen wurde. Ein steigender Anteil des Monomers Propen führt zu einem stärkeren Abbau bei radikalischem Angriff bzw. sinkender Vernetzungsmittelausbeute.

Ebenfalls führen Weichmacher üblicherweise zu sinkender Vernetzungsdichte, da auch diese mit Peroxidradikalen reagieren, welche wiederum nicht mehr für die Ausbildung einer Vernetzungsstelle zwischen Polymeren zur Verfügung stehen /40/.

Die peroxidische Vernetzungsreaktion lässt sich gut als chemische Reaktion 1. Ordnung beschreiben. Die homolytische Spaltung des Peroxids stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, weil die Folgeraktionen schneller verlaufen und somit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflussen.

$$\frac{dx}{dt} = -k(1-x) \xrightarrow{\text{Integration}} \ln(1-x) = -kt \quad (2-1)$$

Die zeitliche Änderung des Umsatzes x hängt von der aktuellen Konzentration der reaktionsfähigen Komponente sowie von der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten k ab /41/. Letztere ist gemäß Arrhenius von der Temperatur abhängig. Bei Kenntnis der

Aktivierungsenergie E_A sowie des Stoßfaktors k_0 kann die Reaktion bei beliebigen Temperaturen beschrieben werden.

Wird von der 1. Reaktionsordnung zur n-ten Reaktionsordnung übergegangen, so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Umsatzgeschwindigkeitskonstante k , Umsatz x , Zeit t und Reaktionsordnung n /42/:

$$\frac{1}{1-n}(1-x)^{1-n} = -kt + \frac{1}{1-n} \quad (2-2)$$

Bei Wahl der richtigen Reaktionsordnung ergibt sich bei Auftragung des links-stehenden Terms aus obiger Gleichung als Funktion der Zeit ein linearer Verlauf.

Die Umsatzgeschwindigkeitskonstante errechnet sich hierbei aus zwei Wertepaaren von Umsatz und Zeit. Diese Wertepaare sind durch Versuche am Vulkameter bestimmbar.

$$k = \frac{1}{1-n} * \frac{1}{t_2 - t_1} [(1-x_2)^{1-n} - (1-x_1)^{1-n}] \quad (2-3)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten lässt sich gut unter Nutzung der Arrheniusgleichung, d.h. Auftragung des natürlichen Logarithmus der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten $\ln(k)$ über der absoluten, reziproken Temperatur T^{-1} , bestimmen.

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{RT} \quad (2-4)$$

$$\ln(k_0) = \text{konst.}, \quad E_A/R = \text{konst.}$$

Für die TPV-Herstellung ist die Änderung der Eigenschaften durch die Vernetzungsreaktion von entscheidender Bedeutung. Hierbei gelten folgende Zusammenhänge:

- Der Schubmodul steigt proportional mit der Vernetzungsdichte
- Die Viskosität steigt proportional zum Molekulargewicht in der 3,4-ten Potenz /43/

Geringe Änderungen des Molekulargewichts durch einsetzende Vernetzung rufen folglich starke Viskositätsänderungen bzw. starke Änderungen des Viskositätsverhältnisses des TPV-Polymerpaares hervor /44-45/. Dieser Aspekt steht im Einklang mit einer sich schnell einstellenden Phasenmorphologie, was in Studien, welche unter Verwendung eines Zweischneckenextruders durchgeführt wurden, belegt wird /46-54/.

2.2.1.2 Abbaureaktion des Polypropylen

PP unterliegt durch radikalischen Angriff einem Kettenabbau, was in Zusammenhang mit der dynamischen Vulkanisation berücksichtigt werden soll. Durch den Kettenabbau ändern sich die Eigenschaften der Schmelze erheblich, insbesondere Viskositätswerte sind als eine entscheidende Größe bei der dynamischen Vulkanisation betroffen /39, 55/.

Der Abbauprozess ist in Abbildung 4 verdeutlicht.

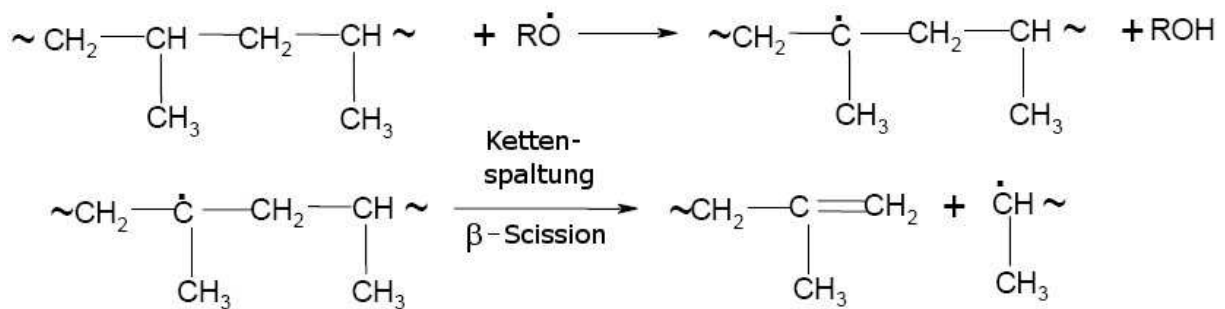


Abbildung 4: Mechanismus der Kettenspaltung von Polypropylen durch radikalischen Angriff /26/

Das angreifende Radikal abstrahiert das Wasserstoffatom des tertiären Kohlenstoffatoms der PP-Hauptkette. Im zweiten Schritt kommt es zur Spaltung unter Bildung eines Polymerteils mit einer doppelt-gebundenen Methylgruppe am 2. Kohlenstoffatom dieser neu gebildeten Kette und eines Polymerteils mit einem Radikal an einem sekundären Kohlenstoffatom.

Der Degradationsprozess von Polypropylen wird industriell gewollt eingesetzt zur Einstellung gewünschter rheologischer und weiterer Eigenschaften, wobei meist organische Peroxide zum Einsatz kommen /56/. Verlauf dieser Reaktion und Modellierungsansätze sind für Zweischnellenextruder untersucht, welche auch den Einfluss der Prozessparameter berücksichtigen /57-58/. Im TPV führt die Degradation des PP zu sinkendem Speichermodul und steigendem Verlustfaktor /59/.

2.2.2 Physikalische Vorgänge

2.2.2.1 Thermodynamik von Polymerblends

Polymerblends können unterteilt werden in mischbare und nichtmischbare Systeme. Im Falle der Nichtmischbarkeit entsteht ein mehrphasiges Polymersystem, wohingegen bei Mischbarkeit sich beide Polymertypen homogen vermischen lassen. Thermoplastische Vulkanisate bedürfen der Nichtmischbarkeit.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen bedeutet dies, dass Unverträglichkeit der Komponenten vorliegt. Entscheidendes Kriterium ist die freie Mischungsenergie ΔG_M /60/.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (2-5)$$

Eine vollständige Mischbarkeit der Polymere kann nur dann vorliegen, wenn die freie Mischungsenergie negativ ist. Dies ist bei den meisten Polymerpaaren nicht der Fall. Der Entropieterm $T \Delta S_M$ ist meist gering. Dies geht auf die begrenzten Anordnungsmöglichkeiten der Polymere in der Mischung zurück, was wiederum aus der langen Kettenlänge resultiert. Der Enthalpieterm lässt sich minimieren durch die Volumenfraktionen der Polymere (je ungleicher die Volumenanteile, desto geringer die Enthalpie) und deren Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter (je geringer die Differenz der Löslichkeitsparameter, desto geringer die Enthalpie). PP und EPDM weisen sehr ähnliche Löslichkeitsparameter auf, sind jedoch nicht mischbar /60-61/.

2.2.2.2 Grundarten des Mischens

Der Mischvorgang lässt sich grundsätzlich in folgende Mischarten unterteilen:

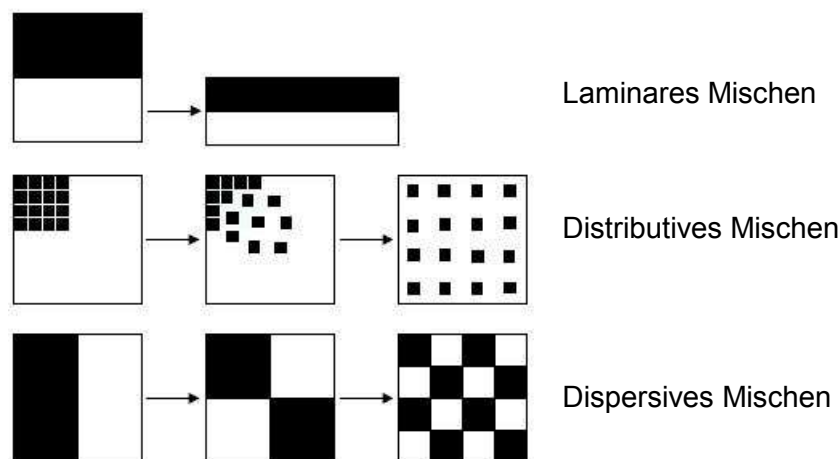


Abbildung 5: Grundarten des Mischens /62/

Die in Abbildung 5 dargestellten Grundarten des Mischens lassen sich sowohl auf Feststoffe als auch auf Flüssigkeiten anwenden. Distributives Mischen ist ausschließlich als Verteilung zu verstehen. Die Grenzfläche bleibt dabei unverändert. Beim laminaren Mischen wird ebenfalls nicht zerteilt, die Deformation führt jedoch zur Erhöhung der Grenzfläche. Dispersives Mischen vereint Grenzflächenerhöhung und Zerteilung. Für die TPV-Herstellung sind alle drei Grundmischarten von Bedeutung. Im Zweischneckenextruder ist immer mit einer Überlagerung aller Grundmischarten zu rechnen. Die Schneckenkonfiguration als Stellgröße des Prozesses erlaubt jedoch die Forcierung einer gewünschten Grundmischart an einer beliebigen Prozessposition /62-63/.

2.2.2.3 Phasenmorphologie

Bei der Herstellung eines Polymerblends hängt die Entwicklung der Phasenmorphologie von mehreren Faktoren ab. Hierzu zählen vor allem:

- Strömungsform und -intensität
- Volumenfraktionen der Polymere
- Viskositäts- und Elastizitätsverhältnis der Polymere
- Grenzflächenspannung
- Beanspruchungsdauer / Dauer der Strömung

Die für die TPV-Herstellung wichtige Fragestellung der Tröpfchendisersion ist seit langem Gegenstand von Studien. Diese Studien behandeln das Verhalten von Fluidsystemen mit und ohne Berücksichtigung von Schmelzeelastizitäten, Strukturviskosität und Koaleszenz. Selbst bei Berücksichtigung aller o.g. polymertypischen Eigenschaften sowie der Koaleszenz sind die Studienergebnisse aus folgenden Gründen nicht direkt auf die TPV-Herstellung anwendbar:

- Strömungsform und -intensität im Zweisechneckenextruder sind zeitlich und örtlich unterschiedlich und dem Compoundeur selten bekannt. Im Bereich von Knetblöcken treten lediglich periodisch wiederkehrende Beanspruchungen auf [64]. Kurzzeitige hohe Beanspruchungsspitzen führen zu einem lokalen Anstieg der Mischungstemperatur und damit zu einer veränderten Viskosität und Elastizität der Polymere. Hieraus resultieren wiederum unterschiedliche Energiedissipationen.
- Die einsetzende Vernetzung der Kautschukphase bewirkt ebenfalls Veränderungen in Viskosität und Elastizität und damit im Verhältnis dieser Kennwerte.

Die beschriebene Komplexität des TPV-Herstellprozesses ist der Hauptgrund dafür, diese Arbeit experimentell anzulegen, wobei gleichzeitig der Versuch unternommen wird, den Prozess dennoch möglichst weitreichend zu beschreiben. Hierbei wird sich auf Temperaturverlauf und Verweilzeit beschränkt. Es existieren vereinfachte Zusammenhänge, um daraus Aussagen über die resultierende Morphologie in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses sowie der Volumenfraktionen treffen zu können. An ausgewählten Randpunkten - betreffend der Öl- und Vernetzerverteilung - der praktischen Arbeiten werden diese Zusammenhänge angewendet.

2.2.2.3.1 Co-kontinuierliche Phasenmorphologie und Phaseninversion

Ausgangspunkt für die dynamische Vulkanisation von TPVs ist die co-kontinuierliche Phasenmorphologie [65-68]. Hierbei liegt keine beider Phasen dispers, sondern beide Phasen kontinuierlich in gegenseitiger Durchdringung vor.

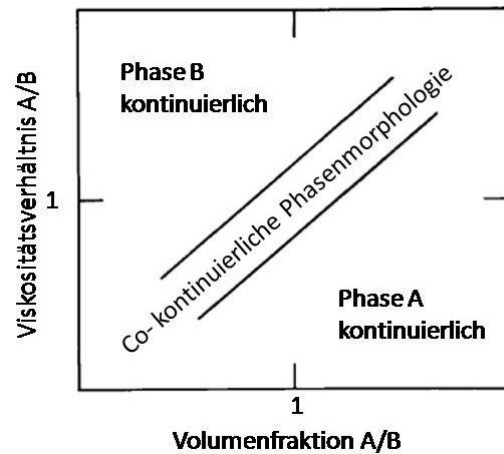


Abbildung 6: Phasenmorphologie in Abhängigkeit von Viskositätsverhältnis (stationäre Scherviskosität) und Volumenfraktion /61/

Bei der Ausbildung einer Phasenmorphologie gelten zwei eingängige Prinzipien:

- Die im Überschuss vorhandene Phase bildet bevorzugt die kontinuierliche Phase, die Unterschusskomponente hingegen bildet eher die disperse Phase.
- Die nieder viskosere Phase kann die höher viskosere Phase eher umfließen und neigt eher zur Ausbildung einer kontinuierlichen Phase.

Im Falle von TPVs wird üblicherweise ein höherer Anteil der Kautschukkomponente verwendet. Da Kautschuk bei Verarbeitungstemperatur jedoch in der Regel eine höhere Viskosität aufweist, kann sich trotz des Ungleichgewichts eine co-kontinuierliche Phasenmorphologie ausbilden /60/. Der in Abbildung 6 gezeigte Zusammenhang wurde von mehreren Autoren in prinzipiell vergleichbarer Formel dargestellt /69-73/.

$$\frac{\eta(\dot{\gamma})_d}{\eta(\dot{\gamma})_m} = \frac{\Phi_d}{\Phi_m} \quad (2-6)$$

Ist Formel (2-6) weitestgehend erfüllt, so stellt sich eine co-kontinuierliche Phasenmorphologie ein. Auch empirisch sind Beziehungen zwischen Volumenfraktion der Polymere und deren Eigenschaften gefunden worden. Formel (2-7) bezieht die Grenzflächenspannung und den Radius eines Polymerfilaments, welcher i.d.R. unbekannt sein dürfte, mit ein /74/.

$$\frac{1}{\phi_d} = 1,38 + 0,0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\sigma} R_0 \right)^{4,2} \quad (2-7)$$

Demnach lässt im Bereich der co-kontinuierlichen Phasenmorphologie eine steigende Matrixviskosität einen geringeren Anteil der dispersen Phase zu. Dies deckt sich mit o.g.

Zusammenhängen. Selbiges wird erreicht bei steigender Scherrate und sinkender Grenzflächenspannung, wobei letzteres den Bereich der co-kontinuierlichen Phasenmorphologie nicht signifikant bestimmt /55/. Erwähnt werden muss jedoch, dass bedingt durch Strukturviskosität die Viskositätsverhältnisse keine prozessunabhängigen Größen sind, weshalb eine Entscheidung über die vorliegende Phasenmorphologie nicht ohne Weiteres getroffen werden kann.

Obige Zusammenhänge schließen die Elastizität der Schmelzen nicht ein. Es sind diesbezüglich jedoch vergleichbare Abhängigkeiten publiziert worden, in welchen Speichermodul- und Verlustwinkelverhältnisse betrachtet werden /69, 75/.

$$\frac{\phi_d}{\phi_m} = \frac{G'_d(\omega)}{G'_m(\omega)} \quad (2-8)$$

$$\frac{\phi_d}{\phi_m} = \frac{\tan \delta_d(\omega)}{\tan \delta_m(\omega)} \quad \text{mit} \quad \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2-9)$$

Aus dynamisch-mechanischen Messungen der fließfähigen Polymere entspringt auch die komplexe Viskosität, welche sich aus einem Realteil, welcher die viskosen Eigenschaften repräsentiert, sowie einem Imaginär, welcher den elastischen Charakter widerspiegelt, zusammensetzt. Das Verhältnis des Betrages der komplexen Viskositäten der Polymere wird ebenfalls als Kriterium für die Phasenausbildung vorgeschlagen, da diese Größe die Schmelzeelastizität mit berücksichtigt /55/.

Laut Gronski /55/ und Antunes /65/ ist als Ausgangsmorphologie auch eine kontinuierlich vorliegende EPDM-Phase möglich, in welcher PP dispers vorliegt. Durch einsetzende Vernetzung ist trotzdem noch die Erreichung der gewünschten Phasenmorphologie möglich. Auf Basis von Untersuchungen mit EPDM und PP im Innenmischer und anschließenden Löslichkeitstests und REM-Analysen fanden Antunes, van Duin und Machado, dass bei hoher EPDM-Viskosität die Lage der co-kontinuierlichen Phasenmorphologie und damit auch die der Phaseninversion nur von der Blendzusammensetzung abhängig ist. Folgende modifizierte Formel wird vorgeschlagen:

$$\frac{\Phi_d}{\Phi_m} = 1,3 \left(\frac{\eta(\dot{\gamma})_d}{\eta(\dot{\gamma})_m} \right)^{0,13} \quad (2-10)$$

Die Anwendung obiger Formel ergibt für die durchgeführten Extrusionsversuche ein Viskositätsverhältnis von 15,5, bei dem die Phaseninversion zu erwarten ist /76/.

Zur Abschätzung der Blendmorphologie sind ebenfalls viele Ansätze publiziert worden, welche diese Arbeit jedoch nicht tiefgehend beleuchtet werden /77/.

2.2.2.3.2 Tröpfchenzerfall

Studien zur Untersuchung des Zerfalls von Tröpfchen in Emulsionen existieren mit unterschiedlichen Randbedingungen. Unter Ausschluss von Elastizität, Strukturviskosität und Koaleszenz gilt die Kapillarzahl als Zerfallskriterium eines Tröpfchens /78/.

$$\kappa = \frac{\eta_m \dot{\gamma} d}{\sigma} \quad (2-11)$$

Die Kapillarzahl ergibt sich aus dem Quotient der an ein Tröpfchen angreifenden Kräfte und den das Tröpfchen zusammenhaltenden Kräfte. Je höher die angreifenden Kräfte (Produkt aus Matrixviskosität und Scherrate), je größer der Tröpfchendurchmesser (d) und je geringer die Grenzflächenspannung, desto höher die Kapillarzahl und damit die Wahrscheinlichkeit des Aufbruchs des Tröpfchens. In Abhängigkeit der Strömungsform sowie des Viskositätsverhältnisses

$$\lambda = \frac{\eta_a}{\eta_m} \quad (2-12)$$

ergibt sich eine kritische Kapillarzahl, die zum Aufbruch des Tröpfchens überschritten werden muss. Die Abhängigkeit der kritischen Kapillarzahl bei Scherströmung vom Viskositätsverhältnis der stationären Scherviskositäten ist mit vergleichbaren Ergebnissen in diversen Studien untersucht worden /79-81/.

Die kritische Kapillarzahl ist überdies von der Strömungsform abhängig.

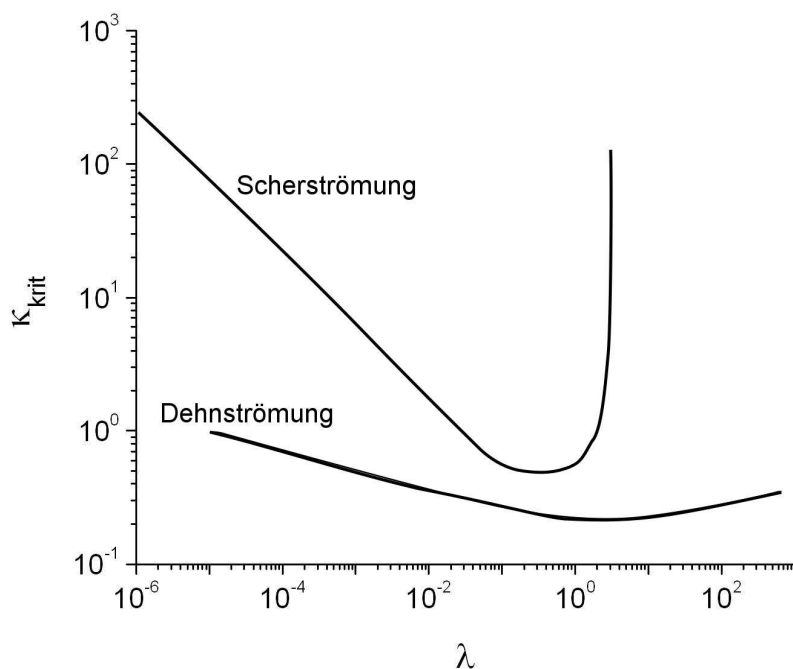


Abbildung 7: Kritische Kapillarzahl in Abhängigkeit der Strömungsform und des Viskositätsverhältnisses /80, 82/

Die kritische Kapillarzahl bei Dehnströmung ist deutlich geringer als für reine Scherströmung. Bei hohen Viskositätsverhältnissen ist ohne Anteile von Dehnströmung gar kein Tröpfchenzerfall mehr zu erwarten. Dies geht auf eine interne zirkulierende Strömung im Tröpfchen zurück, welche dem Aufbruch bei Scherströmung entgegen wirkt. Dieser Effekt tritt bei Dehnströmung nicht auf /60/.

Ebenso wie der Zerfall des Tröpfchens hängt auch die vorangegangene Deformation vom Viskositätsverhältnis ab /83-84/.

Wird ein newton'sches Fluid in einem viskoelastischen Medium betrachtet, so zeigt sich im Trend dieselbe Abhängigkeit der minimalen Tröpfchengröße von der Viskosität der Matrix sowie der Grenzflächenspannung. Eine steigende Matrixelastizität hingegen erhöht die minimal erreichbare Tröpfchengröße. Ebenso wird die kritische Scherrate mit steigender Matrixelastizität erhöht, welche für ein Aufbrechen des Tröpfchens nötig ist. Für das Fluidsystem „viskoelastisch - in - newton'sch“ konnte gefunden werden, dass eine gleichförmige Scherung deutlich ineffektiver zur Tröpfchendispergierung ist als eine periodisch auftretende Scherbelastung mit kurzzeitiger Entlastung ohne Scherung /85/.

Viskoelastische Tröpfchen in einem newton'schen Fluid verhalten sich bei kleinen Viskositätsverhältnissen wie rein viskose Tröpfchen. Bei großen Viskositätsverhältnissen hingegen ergeben sich deutlich höhere kritische Kapillarzahlen als in Abbildung 7 dargestellt.

Wird das Verhalten eines Fluids mit elastischen Anteilen betrachtet, welches in einem newton'schen und kontinuierlichen Fluid vorliegt, wird von Prabodh vorgeschlagen, die Relaxationszeit als Maß für die Elastizität mit einzubeziehen /79/.

Für Fluidsysteme mit zwei viskoelastischen Medien muss eine von der Deformation abhängige Grenzflächenspannung mit in die Betrachtungen einbezogen werden. Diese ist auch für den Weißenbergeffekt sowie für die Strangaufweitung verantwortlich und kann die Dispergierbarkeit sowohl erleichtern als auch erschweren /86/.

Die notwendige Belastungsdauer für die Dispersion ist unter gleichen Voraussetzungen, d.h. ohne Schmelzeelastizität und Strukturviskosität untersucht /87/. Für viskoelastische Medien sind diese Zusammenhänge jedoch nicht anwendbar. Hinzu kommt, dass Koaleszenzeffekte berücksichtigt werden müssen. Bei 0,5 Vol.-% der dispersen Phase und mehr ist jedoch aufgrund der Koaleszenz bereits mit größeren Tröpfchendurchmessern zu rechnen /78, 88/. Begünstigt wird Koaleszenz durch eine niedrige Viskosität der dispersen Phase sowie hohe Scherraten, also gleiche Faktoren, welche auch den Tröpfchenzerfall begünstigen /89/. Auch ohne Scherung ist Koaleszenz aufgrund von Brown'scher Bewegung möglich /90/. Eine stetige Reduzierung der resultierenden Domänengröße durch Erhöhung der Scherrate, wie Formel (2-11) es vermuten lässt, wird in Experimenten nur bei geringen Scherraten

gefunden. Bei hohen Scherraten wird der Einfluss immer geringer bzw. führt wieder zu größeren Domänen /91-93/.

Eine direkte Anwendbarkeit obiger Formeln ist auf den Extrusionsprozess nicht gegeben. Dies ist nicht ausschließlich auf die durch Vernetzung veränderlichen Materialeigenschaften und Prozessgrößen wie Temperatur zurückzuführen, sondern auch auf die Strömungsform, die von Versuchen unter idealisierten Bedingungen abweicht. Im Zweischnckenextruder treten periodisch Scher- und Dehnströmungen in wechselnder Intensität auf. Zusammenhänge zwischen resultierender Domänengröße und realen Verarbeitungsbedingungen sind äußerst komplex /94/. Wu /95/ nutzte für Dispersionsversuche einen 28 mm Zweischnckenextruder mit entsprechend komplexer Strömung. Er fand, dass bei einem Viskositätsverhältnis von 1 die beste Dispergierung von EPM möglich ist, diese jedoch auch bei einem Viskositätsverhältnis von größer 4 noch gelingen kann. Auf überlagerte Strömungsformen, veränderliche Scherraten und Anisothermie wird explizit hingewiesen. Zur Abschätzung einer mittleren Domänengröße wird folgende Formel vorgeschlagen, welche bei Versuchen mit 15 Gew.-% Kautschukanteil ermittelt wurde:

$$d_m = 4 \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0,84} \left(\frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}_s \eta_m} \right) \quad (2-13)$$

Vorzeichen des Exponenten:

+ wenn $\eta_d > \eta_m$

- wenn $\eta_d < \eta_m$

Dispergierbarkeit bei einem Viskositätsverhältnis von 4 oder mehr ist selbst bei reiner Scherströmung möglich. Hierbei kommt es durch hohe Scherkräfte in der Grenzfläche zur Erosion an dispergierten Domänen /96-97/.

Baranov /98/ wies darauf hin, dass Formel (2-13) ab Viskositätsverhältnissen von 10-20 nicht mehr gültig sei, da unterschiedliche Deformations- und Zerteilvorgänge stattfänden. Baranov betont überdies den Einfluss der Verarbeitungsmaschine, welche für die Compoundierung eingesetzt wird.

Verläuft die Vernetzungsreaktion des Kautschuks ungleichmäßig, wird die Beschreibung der Vorgänge bei der Dispersion annähernd unmöglich. Antunes /65/ fand bei Versuchen mit PP und EPDM Strukturen, die darauf hinwiesen, dass EPDM-Tröpfchen von außen nach innen vernetzen. Der Vernetzer wurde dem Prozess zugegeben bzw. war vorab nicht in einer Phase eingemischt. Der beobachtete Verlauf ist in Abbildung 8 dargestellt.

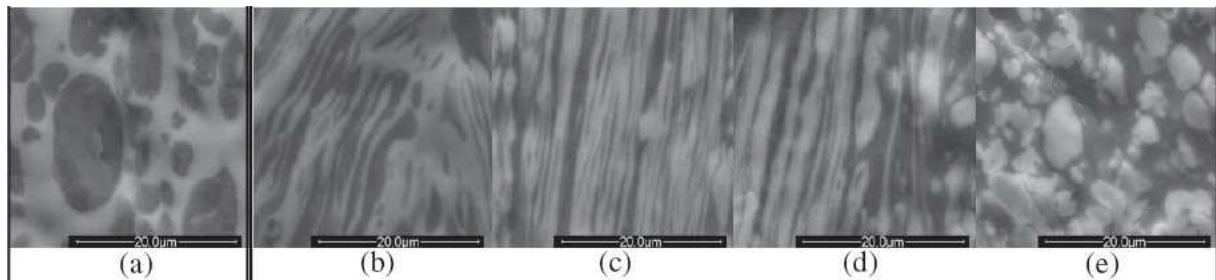


Abbildung 8: Morphologiebildung von PP/EPDM bei dynamischer Vulkanisation /65/

Ausgehend von kontinuierlich vorliegendem EPDM und dispergiertem PP (a) wird der Vernetzer hinzugegeben. Hierdurch kommt es zur Bildung einer fibrillären Struktur (b), (c) wobei das PP immer kontinuierlicher vorliegt. Die EPDM-Domänen werden durch die Scherkräfte zerteilt (d) bis keine weitere morphologische Veränderung mehr stattfindet (e). Hiermit ist ab einem Gelanteil von 60% zu rechnen. Parallel sind Veränderungen der Molmasse der zweiten Phase zu erwarten, welche ebenso das Viskositätsverhältnis beeinflussen und so auf die Morphologiebildung Einfluss üben /99/.

Der Zerfall von EPDM in kontinuierlichem PP wurde in Versuchen unter Nutzung eines Innenmischers nach der Rayleigh-Tomotika-Instabilität gefunden /65/. Hierbei geht man nach vorangegangener Deformation der Domäne davon aus, dass durch Kapillarwellen, welche wiederum auf Molekülbewegungen zurückgeht, gleichzeitig in viele kleinere Domänen zerfällt /60/.

2.2.2.4 Ölverteilung

Wie bereits in Kapitel 2.1.3.2.4 vermerkt, enthalten TPVs u.a. zur Einstellung der Härte Weichmacher. Die Anwesenheit des Weichmachers führt in einer flüssigen Phase zur Viskositätssenkung und in fester Phase zur Senkung des Moduls. Für die Verarbeitung sowie zur TPV-Herstellung ist die Viskositätssenkung von großer Bedeutung /100/. Bei Verarbeitung steigert diese die Verarbeitbarkeit. Bei der TPV-Herstellung senkt der Weichmacher die Matrixviskosität und beeinflusst gleichzeitig die elastischen Eigenschaften. Bei theoretischer Betrachtung des Prozesses muss dies berücksichtigt werden. Das Weichmacheröl verteilt sich im aufgeschmolzenen PP-EPDM-Blend zu gleichen Konzentrationen in beiden Phasen /101/. Die Bestimmung von Viskositätsverhältnissen sowie Elastizitätsverhältnissen zwecks Bewertung der Dispergierbarkeit der Kautschukkomponente sollten folglich anhand von Kennwerten von weichmacherhaltigen Phasen angestellt werden.

Bei Abkühlen des TPVs bildet das PP kristalline Bereiche, aus denen das Öl ausgeschieden bzw. verdrängt wird. Ein Teil des Öls verbleibt in amorphen Bereichen des PP. Die maximale Ölkonzentration im amorphen, erstarrten PP ist jedoch deutlich geringer als in der Schmelze.

Ein geringer Teil des überschüssigen Öls wird in die Elastomerphase abgegeben. Obwohl deutlich mehr Öl vom Elastomer aufgenommen werden könnte, ist eine ausgeprägte Ölquellung nicht möglich, da das Volumen für das Elastomerpartikel durch kristallisiertes PP festgelegt ist. Ein größerer Anteil des Öls bildet Ölnester in der Thermoplastphase, so dass strenggenommen von einem dreiphasigen System gesprochen werden müsste. Dies geschieht bereits bei kleinen Ölmengen im TPV von 10 phr /101/. Die Kristallisationstemperatur sowie die Schmelztemperatur des PPs werden in einem messbaren Ausmaße durch den Ölanteil gesenkt /102/.

In Anwesenheit von Füllstoff ergeben sich weitere Möglichkeiten der Verteilung. Für Talkum konnte gezeigt werden, dass sich ein Teil des Öls um das Talkumpartikel herum ansammelt, wodurch die Ölkonzentration in der Schmelze sinkt. Dies ist mit einer Viskositäts-erhöhung verbunden /103/.

2.3 Stand von Wissenschaft und Technik über TPV-Compoundierung

Im vorangegangenen Kapitel wurden Studienergebnisse dargestellt, welche unter geeigneten, beschreibbaren Bedingungen, wie z.B. konstanter und bekannter Strömungsform und –intensität und konstanter Temperatur, einen oder mehrere Aspekte der Morphologiebildung beleuchteten. Im Folgenden sollen Forschungsbeiträge unter praxisnäheren Bedingungen dargestellt werden, bei welchen Prozessgrößen häufig unbekannt sowie zeitlich und örtlich veränderlich sind. Überwiegend wird die Blendgenerierung im Zweischnellenextruder behandelt, wobei dasselbe oder ein ähnliches Polymerpaar wie im praktischen Teil dieser Arbeit verwendet wurde. Für die praktischen Arbeiten wird versucht, die Erkenntnisse der hier dargestellten Arbeiten zu berücksichtigen.

Van Duin und Machado /46, 104/ untersuchten Vernetzung und Kettenabbau von PE, PP und EPDM durch radikalischen Angriff. Hierfür wurde ein Zweischnellenextruder genutzt und entlang der Schnecke Proben entnommen. Unter praxisnahen Bedingungen wurde der Abbau des PP und die Vernetzung des PE nachgewiesen. Bei EPDM überlagern sich beide Effekte in Abhängigkeit des Propylenanteils im Polymer.

Antunes /105/ konnte nachweisen, dass bei der dynamischen Vulkanisation EPDM einem Kettenabbau unterliegt, unabhängig davon, ob das Polymer kontinuierlich oder dispers vorliegt. Die Temperatur zeigt sich ebenfalls als Einflussfaktor für den Abbau.

Van Duin /46/ und Machado /39/ wendeten ein Rechenmodell zur Bestimmung der Vernetzungsdichte an und validierten es mit Untersuchungen zur Bestimmung des EPDM-Gelanteils. Grundlage des Modells ist der Verlauf von Verweilzeit und Massetemperatur.

Dieselbe Versuchsanordnung wie von van Duin /46/ zur Bestimmung von Kettenabbau und Vernetzung von PE, PP und EPDM sowie zur Validierung des Rechenmodells wurde auch von Covas /47/ und Machado /48-50/ genutzt. PA6, PE, PP als Thermoplast und EPM als disperse Phase kamen zur Aufklärung der Morphologiebildung im Zweischnellenextruder zum Einsatz. Es wird gefunden, dass beim Aufschmelzen des Thermoplasts im Bereich der ersten Knetblöcke die Morphologie weitestgehend festgelegt wird. Im weiteren Verlauf verringert sich lediglich die EPM-Domänenverteilungsbreite, nicht signifikant jedoch die mittlere Domänengröße.

Für die dynamische Vulkanisation von EPDM in PE mit Harzvernetzung finden Machado /52/ und van Duin /53/ ebenfalls eine sehr schnelle Morphologieausbildung im Zweischnellenextruder.

Chung /66/ kommt bezüglich der Morphologiebildung zu vergleichbaren Ergebnissen.

Bourry /51/ findet für nicht-reaktive Blends ebenfalls eine schnelle Morphologiebildung, unabhängig von der Zugabeart und -stelle eines der Polymere.

Khosrokhavar /106/ findet hingegen eine stetige Dispergierung von EPDM in PP, anstatt dass sich die Morphologie schnell einstellt und sich anschließend nicht mehr signifikant ändert. Es wird gefunden, dass die Dispergierbarkeit der Theorie entsprechend durch eine steigende Matrixviskosität begünstigt wird.

Potente /97/ findet bei Versuchen im Zweischnellenextruder, dass bei Viskositätsverhältnissen von vier und mehr eine Dispergierung möglich ist.

Yu /107/ berichtet über die generelle Abhängigkeit zwischen Extrudergröße und Dispergierbarkeit von Polymerblends. Er entdeckt, dass Blends mit niedriger Matrixviskosität sich auf größeren Maschinen (ZSK-40) schlechter dispergieren lassen als auf kleineren Extrudern (ZSK-30). Bei höheren Matrixviskositäten wurde diese Abhängigkeit nicht gefunden.

Machado /108/ fand eine Abhängigkeit der variierten Stellgrößen des Prozesses „Zylindertemperaturprofil“, „Schneckendrehzahl“ und „Fütterkonzept“ für die Morphologiebildung von EPM und PA6. Machado /54/ untersuchte auch den Einfluss des Durchsatzes auf die Materialeigenschaften von TPVs auf Basis von EPDM und HDPE. Hierbei wurde eine Harzvernetzung realisiert. Proben wurden entlang der Verfahrensrichtung entnommen. Bei Versuchen mit Durchsätzen von $2,5 \text{ kg h}^{-1}$, $5,0 \text{ kg h}^{-1}$ und 10 kg h^{-1} wurden folgende Abhängigkeiten gefunden:

Mit steigendem Durchsatz

- sinkt die maximal erreichbare Vernetzungsdichte
- sinkt die Härte von 80 ShA auf 45 ShA
- sinkt die Reißfestigkeit von 4,0 MPa auf 2,0 MPa

Morphologische Unterschiede werden an dieser Stelle nicht diskutiert. Es wird jedoch betont, dass die Proben in voll gefüllten Bereichen der Schnecken unterschiedliche lange Verweilzeiten erfahren haben mit der zwangsläufigen Konsequenz verschiedener mechanischer spezifischer Energieeinträge.

Wawrzinski /109/ untersuchte den Einfluss der Prozessstellgrößen „Schneckendrehzahl“, „Schneckenkonfiguration“, „Zylindertemperierung“ sowie „Fütterkonzept“ auf die Materialeigenschaften von auf PP und EPDM basierenden TPV. Hierbei treten Trends in Abhängigkeit des Vernetzersystems Phenolharz bzw. Peroxid auf. Zylindertemperatureinstellung, Schneckendrehzahl sowie Fütterkonzept zeigen nur marginale Effekte auf Druckverformungsrest, Härte sowie Reißfestigkeit. Bei peroxidischer Vernetzung verschlechtern sich die Kennwerte Druckverformungsrest und Reißfestigkeit merklich mit zunehmender Schneckendrehzahl. Das Vernetzersystem bestimmt folglich das Maß der Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte von den Stellgrößen des Prozesses.

Shafifei Sararoudi /110/ stellte TPVs auf Basis von PP und EPDM mit Schwefelvernetzung im Zweischneckenextruder her. Er fand bei Steigerung der Schneckendrehzahl von 170 min^{-1} auf 330 min^{-1} kleinere Elastomerdomänen mit einer engeren Größenverteilung. Die Materialeigenschaften der mit Zweischneckenextruder hergestellten TPV-Proben waren vergleichbar zu denen, welche diskontinuierlich im Innenmischer hergestellt worden waren.

Bordereau /111/ untersuchte die Morphologieentwicklung entlang der Schnecken. Mit einem Anteil der dispersen Phase von 5 Gew.-% sind Erscheinungen der Koaleszenz weitestgehend ausgeschlossen. Die Blendmorphologie zeigte sich hierbei abhängig von allen variierten Prozessstellgrößen. Mit steigendem Durchsatz und größerer Schneckendrehzahl werden kleinere Domänen erzielt.

Fritz /28, 112/ nutzt den Zweischneckenextruder (ZSK 40) zur Herstellung von Thermoplastischen Vulkanisaten, wobei eine Vernetzung mittels Organosilanen durchgeführt wurde. Die verwendete Schneckenkonfiguration zeichnete sich durch eine Vielzahl an Knetblöcken mit Rückfördererelementen aus.

Trifkovic /113/ führte eine umfangreiche Variation der Rezepturbestandteile bezüglich Vernetzungssystem und EPDM- sowie PP-Type durch und fand ein Optimum der Prozessstellgrößen bei einer Schneckendrehzahl von 250 min^{-1} und einer Zylindertemperierung von 180°C bei peroxidischer Vernetzung bzw. 200°C bei Phenolharzvernetzung.

Keuter /32/ vergleicht die dynamische Vulkanisation in Abhängigkeit der Verarbeitungsmaschine „Innenmischer“ und „Zweischneckenextruder“. Vergleichbare Materialkennwerte können demnach sowohl durch Nutzung von Zweischneckenextrudern als auch ineinandergreifenden Innenmischem erzielt werden. Dies deckt sich mit Ergebnissen

von Sundararaj /114/ und Thomas /115/, die unabhängig von der Nutzung von Innenmischer und Zweischnckenextruder vergleichbare Blendmorphologien finden.

Neben der dynamischen Vulkanisation mit EPDM-Kautschuk als Ausgangskomponente wird auch die Verwendung von Gummimehl in der Literatur thematisiert /20, 116-118/.

Die Erkenntnisse der Studien lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Es ist mit einem Abbau beider Phasen zu rechnen, unabhängig von der Phasenmorphologie sowie den Vernetzerchemikalien /103/.
- Ein Rechenmodell, welches Temperatur und Zeit als Eingangsgröße nutzt und auf Basis der Gleichung von Arrhenius über die Vernetzung mittels Peroxiden Aufschluss gibt, ist auf die TPV-Herstellung im Zweischnckenextruder anwendbar /39, 46/.
- Zur Morphologiebildung im Zweischnckenextruder existieren unterschiedliche Studienergebnisse. Die Morphologiebildung ist jedoch abhängig von den Stellgrößen des Prozesses /47-54, 66, 106, 108-109, 111, 113/.
- Über die Prozessgrößen entlang der Extruderschncken bzw. des Prozesses bei der reaktiven Compoundierung, welche den Polymerabbau, die Vernetzungsreaktion usw. steuern, herrscht Unkenntnis.
- Das Vernetzersystem Phenolharz oder Peroxid bestimmt den Einfluss der Prozessstellgrößen auf die Materialkennwerte von TPVs. Auch hier existieren divergierende Abhängigkeiten /109/.

3 ZWEISCHNECKENEXTRUDER

3.1 Aufbau und Funktionsweise

Beim Zweischneckenextruder, auch Doppelschneckenextruder oder Zweiwellenextruder genannt, handelt es sich um eine vielseitig eingesetzte und industriell bedeutende, kontinuierlich arbeitende Aufbereitungsmaschine, welche vorwiegend in der Herstellung von Thermoplastcompounds Anwendung findet /119/. Die Baugruppen eines Zweischneckenextruders sind im Wesentlichen der Grundrahmen, die Antriebseinheit sowie das Verfahrens- oder Prozessteil. Letzteres besteht aus dem Extruderzylinder mit Extruderkopf und den beiden darin befindlichen Schnecken /120/.

Der Innenraum des Zylinders stellt die Prozesszone dar. Die Zylinderinnenseite begrenzt diesen Prozessraum in radialer Richtung, wohin gegen dieser in axialer Richtung offen ist. Lediglich an den Stellen, an welchen Stoffe dem Prozess zu- oder abgeführt werden sollen, ist der Zylinder in radialer Richtung geöffnet. Zylinder und Schnecke sind modular aufgebaut. Die kontinuierliche Fahrweise macht chargenweise Schwankungen unmöglich /121/.

3.2 Einsatzgebiete des Zweischneckenextruders

Mit dem Zweischneckenextruder lassen sich diverse Verfahrensaufgaben erfüllen. Am häufigsten ist das Compoundieren mehrerer Komponenten beliebiger Aggregatzustände zur Herstellung von Werkstoffen mit veränderten Eigenschaften und anschließender Granulierung /122-123/. Beispiele sind die Additivierung von Thermoplasten sowie Einarbeitung von Füllstoffen und Weichmachern. Auch als chemischer Reaktor wird der Zweischneckenextruder genutzt. Die TPV-Herstellung ist hierfür ein Beispiel, jedoch wird auch Polymerisationsreaktionen von L,L-Dilactid zu Polymilchsäure oder der Abbau von Polypropylen im Zweischneckenextruder betrieben /124/.

3.3 Geometrie der Prozesszone

Der Prozess der Extrusion besteht aus verschiedenen Verfahrensabschnitten, zu denen „Materialzugabe“ und „Austragen“ sowie dem dazwischenliegenden „Mischen und Fördern“ zählen. Hierfür wird die Schnecke mit jeweils geeigneten Schneckenelementen versehen.

Die meisten dieser Schneckenelemente zeigen im Querschnitt das Erdmengerprofil. Charakteristisch an dieser Geometrie ist, dass der Zwickelspalt zwischen den Schnecken bei Schneckendrehung unverändert bleibt. Das gegenseitige Abschaben bewirkt einen selbstreinigenden Effekt, d.h. es existiert eine maximale Verweilzeit. Totpunkte existieren nicht /125-127/.

Der Fläche der Bohrung sowie der Querschnittsfläche der Schneckenelemente kommt erhebliche Bedeutung zu, da sich hieraus durch das freie Volumen ergibt, wovon wiederum die Verweilzeit abhängt. Folgende Formeln werden für die Bestimmung des Füllgrades auf Basis der Verweilzeiten genutzt.

$$V_{frei} = A_{frei} * l_{Schnecke} \quad (3-1)$$

Die freie Querschnittsfläche kann folgendermaßen bestimmt werden /126/:

$$A_{frei} = A_{Bohrung} - 2A_{Schnecke} \quad (3-2)$$

Für die Fläche der Bohrung gilt:

$$A_{Bohrung} = 2(\pi - \beta_{ZW}) \left(\frac{D}{2} + \delta_R\right)^2 + A \left(\frac{D}{2} + \delta_R\right) \sin \beta_{ZW} \quad (3-3)$$

Die Querschnittsfläche der Schnecken berechnet sich zu:

$$A_{Schnecke} = k_{Gang} * \left(\frac{D}{2}\right)^2 \left[\beta_{ZW} \left(\frac{2A}{D}\right)^2 - \left(\frac{2A}{D} \sin \beta_{ZW}\right) + \frac{\alpha}{2} \left(\frac{2A}{D} - 1\right)^2 \right] \quad (3-4)$$

Die Gangzahl k_{Gang} stellt hierbei die Anzahl der Kopfwinkel pro Schnecke dar /124/. Die übrigen Formelzeichen sind in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

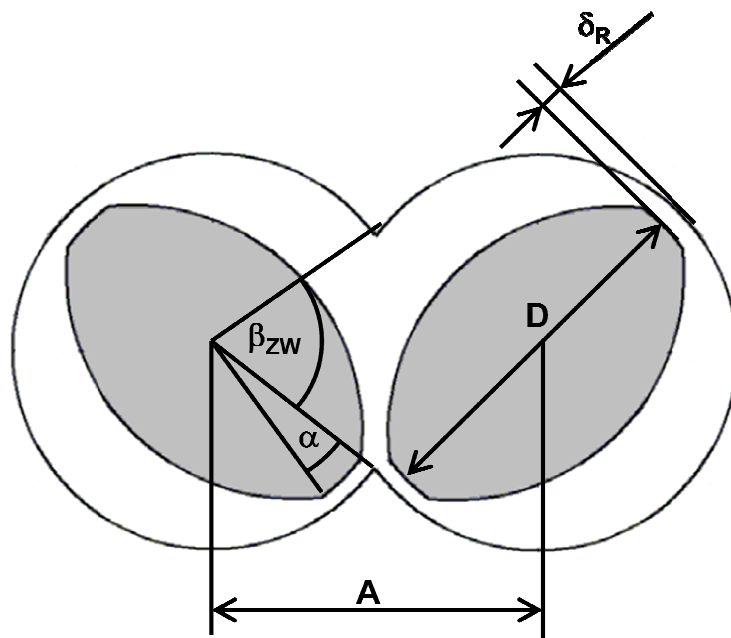


Abbildung 9: Geometrische Kennwerte von Bohrung und Schneckenquerschnitt eines Zweischnuckenextruders mit Kopfwinkel α , Achsenabstand A , Radialspiel δ_R , Eingriffswinkel im Zwickel β_{ZW} und Schneckendurchmesser D

Der Zweisechneckenextruder wird generell unterfüttert betrieben. Der Füllgrad und damit die Verweilzeit, welche ineinander umgerechnet werden können, resultieren aus den Stellgrößen und sind nicht direkt einstellbar. Da es sich beim Extruder um ein axial offenes System handelt, ermöglicht die Teilfüllung eine effektive Entgasung, was einer großen Schmelzeoberfläche zuzuschreiben ist /123/. Dies ist bei peroxidischer Vernetzung mit niedermolekularen Spaltproduktion von besonderer Bedeutung. In Bereichen mit abstauenden Elementen entstehen vollgefüllte Abschnitte, in welchen sich lokal hohe Drücke aufbauen können.

3.4 Schneckenelemente

Die verwendeten Schneckenelemente sind in Abbildung 10 dargestellt.

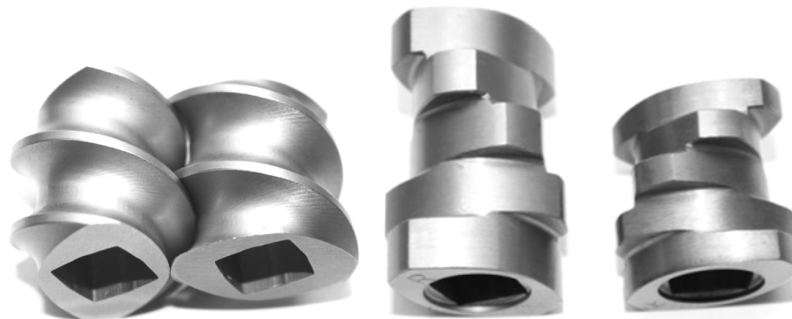


Abbildung 10: links: Fördererlemente E-25/1/2 im Eingriff, 25mm Länge, 2-gängig; Mitte: Knetblock KB-37,5/5/45L, 37,5mm Länge, 5 Knetscheiben, Versatzwinkel: +45° (fördernd); rechts: Knetblock KB-25/5/45R, 25mm Länge, 5 Knetscheiben, Versatzwinkel: -45° (rückfördernd), Fa. Berstorff

Fördererlemente werden nach Länge für eine Umdrehung (25mm, 37,5 mm) sowie ihrer Querschnittsflächengeometrie eingeordnet. Hierbei existiert neben Elementen mit Erdmengerprofil auch die tiefer-geschnittenen Schubflankenelemente, welche 10-15% mehr freies Volumen hervorbringen /120/.

Den Fördermechanismus betreffend wird zwischen Leckstrom und Schleppestrom unterschieden. Der Schleppestrom verläuft nahe dem Schneckenrund und verursacht eine Polymerzirkulation im separierten Extrudatpool. Der Leckstrom führt zur Vermischung dieser sonst nicht aufeinandertreffenden Schmelzepools und verläuft im Zwickel- oder Radialspiel /62, 128-129/.

Im Bereich von Fördererlementen ist mit geringeren Füllgraden als in Knetabschnitten zu rechnen. Deshalb werden diese gerade in Entgasungszonen sowie Bereichen der Einspeisung in den Prozess, z.B. mittels Zahnradpumpe, platziert /34/.

Knetblöcke weisen dieselbe Querschnittsfläche wie Fördererlemente auf, d.h. sie sind ebenfalls durch das Erdmengerprofil gekennzeichnet. Anders als bei Fördererlementen ist der Schneckenkamm jedoch nicht durchgängig. Zwischen den einzelnen Knetscheiben ist der

Kamm unterbrochen. Die vorher separierten Schmelzepools können im Knetbereich miteinander vermischt werden. In Schneckenabschnitten mit Knetelementen werden teilweise hohe Scher- und Dehnraten erzeugt und Stromteilungen realisiert, weshalb genau hier ausschlaggebend dispersiv sowie distributiv gemischt wird. Dieser Vorgang geht einher mit einem wesentlichen Energieeintrag und somit hoher Temperaturentwicklung, welche über die Zylinderwand in Abhängigkeit der Maschinengröße meist nur teilweise abgeführt werden kann /130/. Der Anordnung von Knetblöcken kommt folglich bei der Schneckenauslegung große Bedeutung zu.

Die charakteristischen Größen von Knetblockelementen sind die Anzahl und der Versatzwinkel der Knetscheiben ($+45^\circ$, -45° , 90° , immer 5 Knetscheiben) sowie die Länge des Knetblockelements (25mm, 37,5mm). Eine große Knetscheibenbreite verleiht dem Knetblock eher dispersive Mischwirkung, eine kleine Scheibenbreite führt verstärkt zu Stromteilungen und somit zur Distribution.

Positive Versatzwinkel ($+45^\circ$) bewirken fördernden Charakter, negative Winkel (-45°) stauen das Extrudat ab und führen zu hohen Füllgraden. Neutrale Knetblöcke haben keine bevorzugte Förderrichtung /119, 129, 131/.










Vor dem Hintergrund der TPV-Herstellung erwähnenswert ist die resultierende Strömungsform. Dispersiv wirkende Knetblöcke zwingen das Extrudat entlang der Flanke über den Kamm durch das Radialspiel. Hierbei treten sowohl Scher- als auch Dehnströmungen auf. Der Abhängigkeit von Stellgrößen und Strömungsform und –Intensität wird sich auch simulativ genähert /132/. Eine Aufklärung dieser Fragestellung gestaltet sich vor dem Hintergrund des instationären Prozesses und lediglich periodisch auftretenden Belastungszyklen in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl als schwierig und wird in dieser Arbeit bewusst ausgeklammert.

3.5 Zusammenhang zwischen eingestellten und resultierenden Prozessgrößen

Einige wichtige Zusammenhänge zwischen Stellgrößen des Prozesses am Zweischneckenextruder und den resultierenden Prozessgrößen sollen im Folgenden dargestellt werden, da diese sowohl eine immense Rolle für die dynamische Vulkanisation als auch das realisierte Versuchsprogramm spielen.

Einen Überblick über diesen Zusammenhang gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Abhängigkeiten zwischen Stell- und Prozessgrößen

		resultierende Prozessgrößen		
		Verweilzeit	Spez. Energieeintrag	Massetemperatur
Stellgrößen	Steigende Drehzahl			
	Steigender Durchsatz			
	Konfiguration mit stärkerer Mischwirkung			

Eine steigende Schneckendrehzahl führt zu höheren spez. mechanischen Energieeinträgen und Massetemperaturen als auch zu kürzeren Verweilzeiten. Generell führt die Variation einer Stellgröße maschinengrößenabhängig zur Veränderung aller relevanten Prozessgrößen. Zwischen Durchsatz und Massetemperatur sind weitere Aspekte zu beachten, so dass eine allgemeingültige Angabe hier nicht erfolgen kann.

Die Prozessgrößen haben einen direkteren Einfluss auf die dynamische Vulkanisation als die Stellgrößen. Aus diesem Grund wird versucht, die Prozessgrößen in Abhängigkeit der Schneckenposition möglichst genau zu beschreiben.

Der spezifische, mechanische Energieeintrag, berechnet aus der Antriebsleistung der Extruderschnecken, wird als Maß für die gesamte eingebrachte Scherung verwendet. Ein Schwerpunkt der Versuche ist es, diese Prozessgröße unter Variation von Drehzahl und Durchsatz konstant zu halten. Aus Tabelle 2 ablesbar müssen Durchsatz und Drehzahl in gleicher Weise verändert, d.h. beide erhöht oder gesenkt werden, um denselben Energieeintrag zu bewirken.

Eine weitere Variation stellt die Schneckendrehzahl dar, wobei hier die übrigen Parameter konstant gehalten werden. Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass die Schneckendrehzahl sowohl eine einflussreiche Stellgröße ist als auch, dass diese Größe leicht auch im Betrieb geändert werden kann und damit häufiger verändert wird als die Schneckenkonfiguration.

4 PRÄZISIERUNG DER FORSCHUNGSFRAGE

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Stellgrößen des kontinuierlichen Herstellprozesses thermoplastischer Vulkanisate auf die Materialeigenschaften der TPVs unter praxisnahen Bedingungen zu bestimmen. Hierfür wird es notwendig, den Prozess als Bindeglied zwischen Stellgrößen und Materialeigenschaften zu betrachten und zu beschreiben, um Ursachen und Folgen eindeutig in Verbindung setzen zu können.

Die Forderung nach Praxisnähe mündet in folgendem Versuchsrahmen:

- Nutzung eines Zweischnellenextruders
- Verwendung des Polymerpaares Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer und Polypropylen
- Verwendung eines Weichmachers zur Einstellung der Härte

Weitere festgelegte Rahmenbedingung ist die Vernetzung mittels organischer Peroxide. Seitens der Rezeptur bzw. Rohstoffe wird keine Variation vorgenommen.

Das untersuchte Abhängigkeitsverhältnis der TPV-Herstellung ist in Abbildung 11 dargestellt.

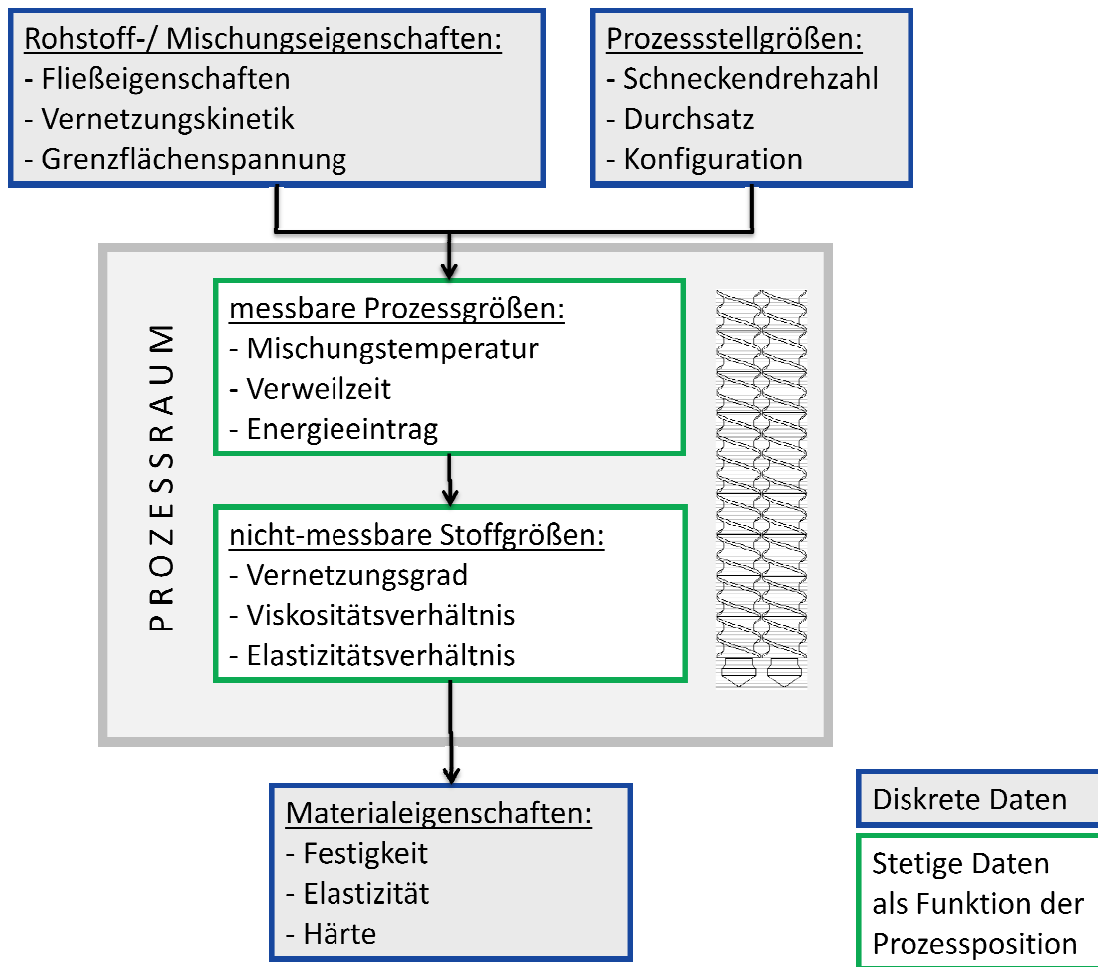


Abbildung 11: Abhängigkeitsschema der TPV-Materialeigenschaften von Stellgrößen des Prozesses

Die Stellgrößen des Prozesses können beliebig festgelegt und variiert werden. Aus ihnen resultieren im Zusammenspiel mit Rohstoff- bzw. Mischungseigenschaften nicht-einstellbare Größen im Prozessraum, welche entlang des Prozesses bzw. der Schnecke veränderlich sind. Die Schneckendrehzahl als einflussreiche Stellgröße sowie der spezifische, mechanische Energieeintrag als Prozessgröße werden in dieser Arbeit variiert. Mischungstemperatur und Verweilzeit als Funktion der Prozessposition, welche üblicherweise aufgrund des radial geschlossenen Systems unbekannt sind, werden in dieser Arbeit bestimmt.

Der Einsatz von Weichmacher und Peroxid als Vernetzer führt neben der Unkenntnis von Strömungsform und Intensität dazu, dass der Verlauf der Mischungstemperatur entlang der Schnecke nicht theoretisch bestimmt werden kann. Diese wird deshalb experimentell bestimmt. Die mittlere Verweilzeit wird simulativ ermittelt und anhand real aufgenommener Messwerte aus dem Prozess abgesichert.

Temperatur und Verweilzeit bestimmen die ebenfalls prozesspositionsabhängigen Stoffgrößen. Von entscheidender Bedeutung ist der Vernetzungsgrad in Abhängigkeit der Schneckenposition. Ein zweiter Einfluss auf die Stoffgrößen resultiert erneut aus den Rohstoff- bzw. Mischungseigenschaften. Der Vernetzungsgrad als im Prozess relevante

Stoffgröße hängt – neben der in der Mischung vorherrschenden Temperatur – auch vom gewählten Vernetzersystem ab. In dieser Arbeit wird der temperaturabhängige Zerfallsprozess der Peroxide betrachtet. Die für die TPV-Herstellung wichtigen Stoffgrößen lassen sich nicht direkt während des Prozesses messen. Nur bei Kenntnis des Verhaltens der Stoffzusammensetzung - vorrangig Viskosität, Elastizität und Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxids - bei definierter, bekannter Temperatur- und Schereinwirkung zusammen mit den tatsächlichen Prozessgrößen Temperatur und Verweilzeit, lassen sich o.g. Stoffgrößen entlang des Prozesses ableiten bzw. errechnen. An dieser Stelle wird der Phasenübergang von Weichmacher und Vernetzer sowie der Kettenabbau des Thermoplasten Polypropylen durch radikalischen Angriff berücksichtigt.

Die von den Stoffgrößen bzw. deren zeitlichen Verlauf abhängigen TPV-Materialeigenschaften lassen sich mit physikalischen Prüfmethoden leicht bestimmen.

Die Erkenntnisse dieser Arbeit sollen den Compoundeur bei Fragen der Prozess- sowie Materialoptimierung kontinuierlich hergestellter TPVs unterstützen. Hierbei können unterschiedliche Aspekte fokussiert werden:

- Prozessseitig liegen Fragen der Reduktion des Energieeinsatzes sowie der Wirtschaftlichkeit auf der Hand
- Materialeitig könnte der Stellgrößensatz in Abhängigkeit einer oder weniger entscheidender Materialkennwerte bewusst verändert werden

Aufgrund unterschiedlicher Maschinengrößen, Polymerkombinationen und Vernetzungssysteme ist eine Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit auf andere Versuchsaufbauten oder Fertigungsanlagen nur eingeschränkt möglich. Um die Übertragbarkeit jedoch zu verbessern, werden im Folgenden neben den Prozessstellgrößen auch resultierende Prozessgrößen mit angegeben, welche den Prozessverlauf detaillierter beschreiben.

5 PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE BLENDEIGENSCHAFTEN

5.1 Rezeptur

Die festgelegten Anforderungen an die Rezeptur bzw. TPV-Eigenschaften lauten wie folgt:

- Das Verhältnis von EPDM und PP soll praxisnah im Bereich von 70/30 bis 60/40 liegen.

Somit ist der Erscheinung von Koaleszenz Rechnung getragen.

- Ein nicht unerheblicher Weichmacheranteil soll vorhanden sein.

Folglich ist mit einer prozesspositionsabhängigen Ölverteilung auf die Polymerphasen zu rechnen. Diese Ölverteilung beeinflusst das Viskositätsverhältnis der Phasen und wirkt auf diese Weise auf die Morphologiebildung ein.

- Es soll peroxidisch vernetzt werden.

Auch hier ist mit einer prozesspositionsabhängigen Verteilung der Vernetzermittel zu rechnen. Durch Abbau der Thermoplastphase und Vernetzung der Elastomerphase ist ebenfalls das Viskositätsverhältnis affektiert.

- Die Rezeptur soll keine unnötigen Einflussparameter beinhalten, welche die mechanischen Kennwerte nennenswert beeinflussen oder im Prozess berücksichtigt werden müssten.

Auf die Verwendung von Füllstoffen wird verzichtet. Fragen der Füllstoffdispersion und Verteilung sind folglich nicht Gegenstand dieser Arbeit. Das Vernetzersystem wird möglichst einfach gehalten, ohne jedoch auf die übliche Verwendung von Coagenten zu verzichten. Stabilisatoren werden nicht eingesetzt.

- Die Härte des TPVs soll ca. 70 ShA betragen.

Der Ölanteil ist entsprechend festzulegen.

Den Anforderungen und Ergebnissen von Vorversuchen entspringt folgende Rezeptur:

Tabelle 3: TPV-Rezeptur

Komponente	phr	Massenanteil
EPDM	100,0	46,6%
PP	53,85	25,1%
Tudalen 1927	50,0	23,3%
Perkadox 14-40 B pd	4,0	1,9%
TAC DL 70	6,73	3,1%
Gesamt	214,58	100,0%

Der Massenanteil EPDM „EP G 5450“ / PP „Sabic PP 505P“ beträgt 65/35. Der gewählte Anteil des Peroxids in Höhe von 4,0 phr resultiert aus Ergebnissen der Vorversuche. Eine Steigerung bis 4,0 phr verbesserte die TPV-Kennwerte, eine weitere Erhöhung führte zur Reduktion der Reißdehnung.

Das Verhältnis von „Perkadox 14-40 B pd“ zu „TAC DL 70“ resultiert aus dem molaren Verhältnis der wirksamen Substanzen. Hier wurde ein Verhältnis von Coagenz zu Peroxid von 4 : 1 festgelegt. Die Angaben aus Tabelle 3 berücksichtigen das Trägermaterial.

5.2 Rohstoffbeschreibung

Die Rezeptur des TPV setzt sich aus fünf Komponenten zusammen, von denen 4 vorab miteinander im Innenmischer gemischt werden und erst im Zweischneckenextruder auf den Thermoplasten treffen.

Hauptbestandteil ist die Kautschukkomponente EPDM, welche sich durch die in folgender Tabelle angegebenen Eigenschaften auszeichnet.

Tabelle 4: Eigenschaften des verwendeten EPDM-Typen

Eigenschaft	Einheit	Wert
ML 1+4 (125°C)	[MJ]	46 ± 5
Ethylenanteil	[wt-%]	52 ± 4
ENB Anteil	[wt-%]	4,3 ± 0,6
Dichte	g / cm ³	0,86

Zur Einstellung der TPV-Härte wurde „Tudalen 1927“ als typischer, parafinischer Weichmacher für EPDM verwendet.

Als Thermoplastkomponente wurde ein isotaktisches Polypropylen mit einem MFR von 2,0 g 10 min⁻¹ verwendet. Weitere Informationen den viskosen und elastischen Charakter den Kunststoff betreffend, sind dem Kapitel 5.3 zu entnehmen.

Das Vernetzersystem besteht aus den Komponenten „Perkadox 14-40 B pd“ als Peroxid und „Luvomaxx TAC DL 70“ als Coagent. Beim „Perkadox 14-40 B pd“ handelt es sich um ein

Pulver mit einem 40%igen Anteil der wirkenden Substanz Di (tert-butylperoxyisopropyl) Benzen, welches auf einen Silicaträger aufgebracht ist. Bei homolytischer Spaltung der beiden Peroxogruppen entstehen zwei Mono-Radikale sowie ein Di-Radikal.

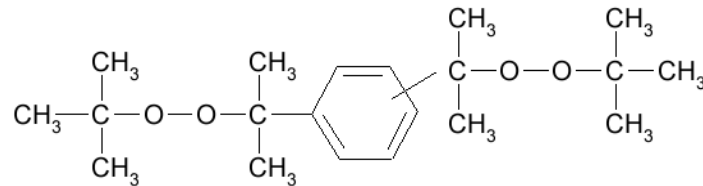


Abbildung 12: Strukturformel von Di (tert-butylperoxyisopropyl) Benzen)

Die Kinetik der Vernetzungsreaktion im Milieu des Werkstoffsystems gemäß Tabelle 3 wurde in dieser Arbeit als wesentlicher Aspekt der dynamischen Vulkanisation ermittelt und ist Kapitel 5.5 zu entnehmen.

Das Coagent „Luvomaxx TAC DL 70“ ist ebenfalls pulverförmig. Es besteht aus einem 70%igen Wirkstoffgehalt auf einer Trägersubstanz. Der Wirkstoff 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin wird umgangssprachlich auch als Triallylcyanurat oder TAC bezeichnet.

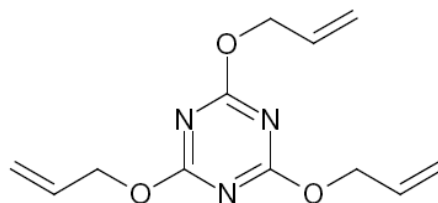


Abbildung 13: Strukturformel von 2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazin

Die Reaktionsmechanismen von TAC und Peroxid sind in Kapitel 2.2.1.1 beschrieben.

5.3 Viskositätsentwicklung der einzelnen Phasen

Die Viskosität der einzelnen Phasen hängt entscheidend davon ab, wie hoch die Weichmacherölkonzentration ist sowie davon, wie weit die EPDM-Vernetzung und wie weit PP-Abbau durch radikalischen Angriff vorangeschritten sind. Die Ausgangsbedingung ist hierbei bekannt. Gemäß Versuchsaufbau (Abbildung 28) befinden sich Weichmacher und Vernetzer zunächst ausschließlich im EPDM. Aufgrund sehr ähnlicher chemischer Struktur von EPDM und PP kann davon ausgegangen werden, dass sich beide Komponenten in Abhängigkeit der Zeit und diverser weiterer Größen, zu etwa gleichen Konzentrationen in beiden Phasen verteilen. Für den Prozess kann davon ausgegangen werden, dass der reale Zustand zwischen den beschriebenen Randpunkten liegt. Diese beiden Zustände bzw. Randpunkte werden im Folgenden für Weichmacher und Vernetzer beleuchtet. Hierbei wird zeitlich gesehen erst die Weichmacherverteilung angenommen und anschließend die Auswirkung der einsetzenden Peroxidspaltung untersucht.

5.3.1 Ausgangsbedingung

Als Ausgangsbedingung wird folgender Zustand angenommen:

- Das Weichmacheröl befindet sich ausschließlich in der EPDM-Phase
- Ein Peroxidzerfall hat noch nicht stattgefunden

Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass der Vernetzer die betrachteten Eigenschaften nicht beeinflusst.

Die Materialkennwerte können der Annahme entsprechend folgendermaßen bestimmt werden:

- Untersuchung des PP in unverarbeiteter Form
- Untersuchung von EPDM mit dem im Prebatch entsprechende Ölgehalt (50 phr), jedoch ohne Vernetzer (Die Abwesenheit des Vernetzers erlaubt die Charakterisierung der EPDM-Öl-Mischung bei höheren Temperaturen ohne Einfluss einsetzender Vernetzung)

Die viskoelastischen Eigenschaften beider Phasen wurden mittels **Rubber Process Analyser (RPA)** bestimmt.

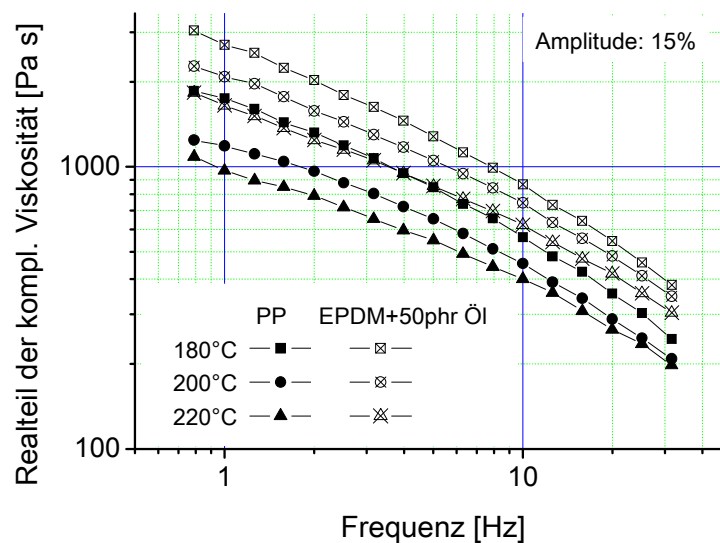


Abbildung 14: Realteil der komplexen Viskosität von PP und ölverstrecktem EPDM

Abbildung 14 zeigt den Realteil der komplexen Viskosität η' in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz. Wie erwartet zeigt sich eine Abnahme der Viskosität durch Temperatursteigerung und Erhöhung der Scherrate. In Abhängigkeit des gewählten Temperaturbereichs von 180°C bis 220°C und des Frequenzbereichs von 0,8 Hz bis 32 Hz ergeben sich Differenzen im Bereich von 900 - 2600 Pa·s durch Frequenzvariation und 50 - 1200 Pa·s durch Temperaturvariation. Diese absoluten Unterschiede schlagen sich hingegen

nicht im Verhältnis der Realteile der komplexen Viskositäten nieder. Dieses liegt sehr stabil bei $\lambda_{\eta} = \eta'_{EPDM} * \eta'_{PP}^{-1} = 1,6$.

Der Fall, dass keine der beiden Phasen Öl enthält, kommt in dieser Arbeit nicht vor. In diesem Falle jedoch läge das Viskositätsverhältnis im selben Temperatur- und Frequenzbereich bei $\lambda_{\eta} = 4,0 - 6,5$, fallend durch Frequenzerhöhung und ohne eindeutigen Einfluss der Temperatur. Das Öl in der EPDM-Phase senkt deutlich die Viskosität und bringt das Viskositätsverhältnis beider Phasen näher an den Wert 1. Dies hat Auswirkungen auf die Dispergierbarkeit sowie die Ausbildung einer co-kontinuierlichen Phasenmorphologie.

Der Vergleich der Beträge der komplexen Viskositäten im selben Frequenz- und Temperaturbereich ergibt ein vergleichbares Bild:

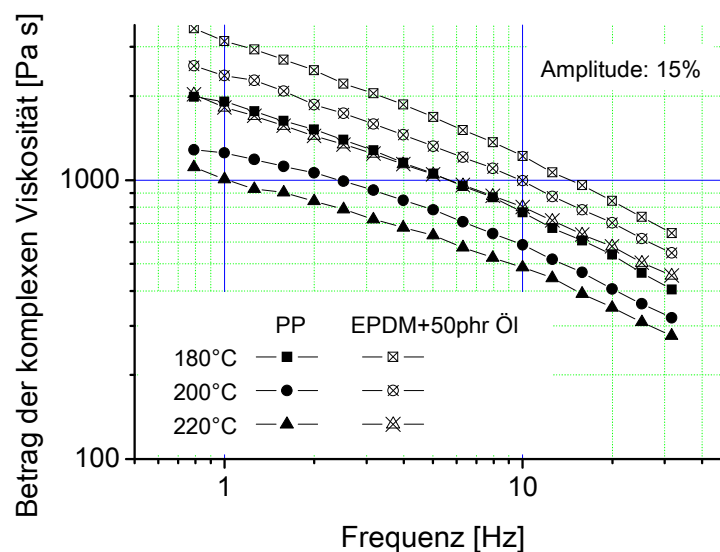


Abbildung 15: Beträge der komplexen Viskositäten von PP und ölverstrecktem EPDM

Es ergeben sich dieselben Abhängigkeiten von Frequenz und Temperatur. Ebenso wie der Realteil ist der Betrag der komplexen Viskosität der ölverstreckten EPDM-Phase höher als der des ölfreien PP. Das sich aus dem Betrag der komplexen Viskosität ermittelte Viskositätsverhältnis beträgt $\lambda_{\eta} = 1,7$, wobei hier ein geringfügiger Abfall durch Erhöhung der Frequenz zu beobachten ist.

Ohne Öl beträgt das Viskositätsverhältnis $\lambda_{\eta} = 4,6 - 8,0$, wobei auch hier mit steigender Frequenz das Viskositätsverhältnis kleiner wird.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ nimmt im untersuchten Messbereich mit sinkender Temperatur und steigender Frequenz erwartungsgemäß ab. Ab einer Frequenz von 10 Hz ergibt sich ein Verlustfaktorverhältnis von $0,8 < \lambda_{\tan \delta} < 1,0$.

5.3.2 Gleichmäßige Ölverteilung vor einsetzender Vernetzung

Wird davon ausgegangen, dass sich das Weichmacheröl zu gleichen Konzentrationen auf beide Polymerphasen verteilt, ergeben sich für das Polypropylen geringere Viskositäten und größere Verlustwinkel. Für die EPDM-Phase ergibt sich die gegenläufige Entwicklung, wenn Teile des Öls in die Thermoplastphase übergehen. Die Kinetik dieses Vorgangs wird in dieser Arbeit nicht bestimmt. Die Viskositätsverhältnisse am o.g. Randpunkt gleichmäßiger Weichmacherverteilung sind in *Tabelle 5* wiedergegeben:

Tabelle 5: Verhältnis vom Realteil und Betrag der komplexen Viskosität sowie der Verlustfaktoren der Polymere in Abhängigkeit der Ölverteilung, T=180°C bis 220°C, $\omega=0,8$ Hz bis 32 Hz

	$\lambda(\eta')$	$\lambda(\eta^*)$	$\lambda(\tan \delta)$
Vor Ölverteilung (Ausgangsbedingung)	1,6	1,7	0,8-1,0
Nach Ölverteilung	3,6-5,7*	4,0-6,3*	0,7-0,8

*) Werte fallend mit steigender Frequenz

Im Falle, dass das Öl vollständig in der EPDM-Phase enthalten ist, zeigt sich keine signifikante Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses von der Frequenz. Im Falle gleichmäßiger Ölverteilung streben die Viskositätsverhältnisse kleinere Werte durch Frequenzsteigerung an. Eine nennenswerte Temperaturabhängigkeit existiert in keinem der untersuchten Fälle.

Je gleichmäßiger das Öl in beiden Phasen verteilt ist, desto schwieriger wird die Kautschukdomänendispergierung. Mit steigender Frequenz – und damit Scherrate – ist hingegen mit kleineren Viskositätsverhältnissen zu rechnen, was die Dispergierung erleichtert. Da durch einsetzende Vernetzung ungünstigere Viskositätsverhältnisse zu erwarten sind, scheinen Dehnströmungen sowie alternierend auftretende Strömungen mit Ruhephasen erforderlich. Diese Beanspruchungen werden im Zweischnellenextruder realisiert.

Bei Kenntnis des Viskositätsverhältnisses sowie der Volumenfraktionen der Polymere wird eine Aussage darüber möglich, ob eine co-kontinuierliche Phasenmorphologie zu Beginn des Compoundierprozesses bzw. vor einsetzender Vernetzung zu erwarten ist.

Je mehr der Wert X aus Formel (5-1)

$$\frac{\eta_d}{\eta_m} * \frac{\Phi_m}{\Phi_d} = X \quad (5-1)$$

gegen 1 strebt – wobei verschiedene Viskositäten sowie das Verlustfaktorverhältnis als Kriterium vorgeschlagen werden – umso wahrscheinlicher ist eine co-kontinuierliche Phasenmorphologie.

Tabelle 6: Kennwert X gemäß Gleichung (5-1) zur Abschätzung der Phasenmorphologie vor einsetzender Vernetzung, $T=180^{\circ}\text{C}$ bis 220°C , $\omega=0,8$ Hz bis 32 Hz

X auf Basis von Φ_m/Φ_d und ...	$\lambda(\eta')$	$\lambda(\eta^*)$	$\lambda(\tan \delta)$
Vor Ölverteilung (Ausgangsbedingung)	0,9	0,9	0,3-0,4
Nach Ölverteilung	1,9-3,1	2,2-3,4	0,4

Erwartungsgemäß entfernt sich das Viskositätsverhältnis vom Wert 1, d.h. durch die Ölverteilung wird die Phaseninversion begünstigt. Auf Basis dieser Werte allein kann jedoch nicht entschieden werden, ob die Viskositätsunterschiede vor dem Hintergrund der verwendeten Volumenanteile von $\phi_{\text{EPDM}}/\phi_{\text{PP}}=0,65/0,35$ ausreichen, um eine Phaseninversion zu bewirken. Aktuelle Publikationen rechnen für den hier betrachteten Fall mit $\omega=65$ Hz und $T=200^{\circ}\text{C}$ erst ab einem Viskositätsverhältnis von 15,5 mit einer Phaseninversion /65/.

5.3.3 Viskositäten bei einsetzender Vernetzung

Im Folgenden wird der Fall betrachtet, dass sich das Weichmacheröl zu gleichen Konzentrationen auf beide Phasen verteilt hat und nun die homolytische Spaltung des Peroxids einsetzt. Hierbei lassen sich unterschiedliche Randpunkte betrachten.

- 1.) Bei einsetzender Spaltungsreaktion befindet sich das Peroxid ausschließlich in der Kautschukphase

In diesem Fall käme es zu keinem chemischen Abbau des Polypropylens.

- 2.) Bei einsetzender Spaltungsreaktion hat sich das Peroxid zu gleichen Konzentrationen auf beide Phasen verteilt

Dies würde einerseits zu einem Polymerabbau des PP führen als auch die Vernetzungsdichte im EPDM geringfügig schmälern.

Beide o.g. Fälle wurden für die Kautschukphase nachgestellt und die Eigenschaften „Speichermodul“ und „komplexe Viskosität“ bestimmt. Die frequenzabhängigen Ergebnisse sind Abbildung 16 zu entnehmen.

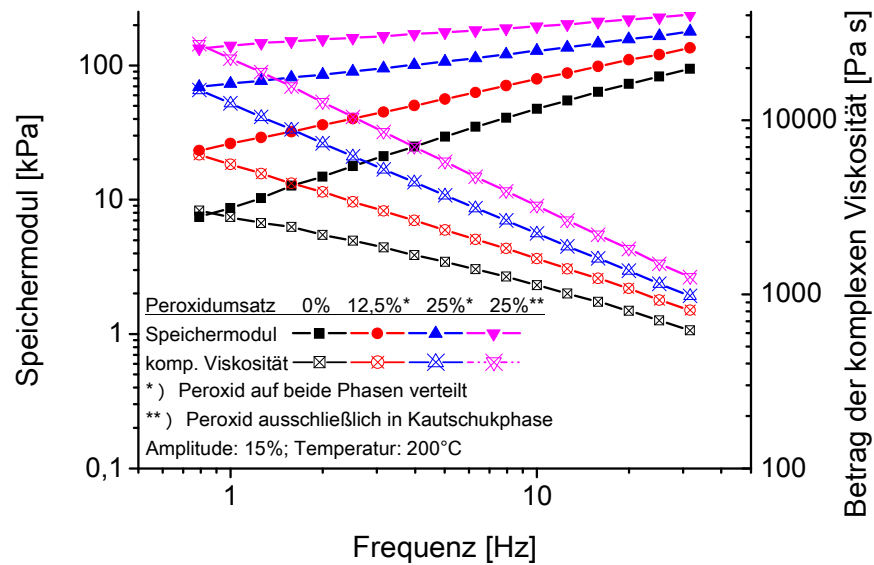


Abbildung 16: Speichermodul und Betrag der komplexen Viskosität der vernetzenden EPDM-Phase nach Ölverteilung auf beide Phasen

Erwartungsgemäß kommt es zu einem Anstieg des Speichermoduls sowie der komplexen Viskosität. Überdies ist ein deutlicher Unterschied der betrachteten Kennwerte in Abhängigkeit der Vernetzerchemikalienverteilung bei einem Umsatz von 25% bzw. 1,0 phr „Perkadox 14-40 B pd“ erkennbar.

Dieselbe Versuchsreihe unter Verwendung von Polypropylen bestätigte ebenfalls die Erwartungen. Speichermodul und komplexe Viskosität unterliegen einem Abfall durch radikalischen Angriff. Hier sind die Unterschiede jedoch weniger ausgeprägt als beim EPDM. Das Verhältnis vom Betrag der komplexen Viskosität und Speichermodul bei fester Temperatur und Frequenz ist in Abbildung 17 dargestellt.

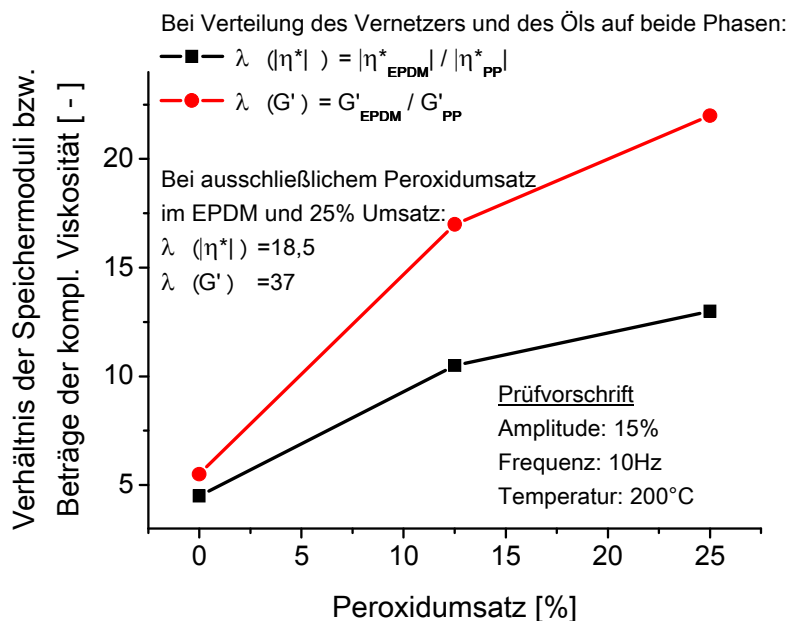


Abbildung 17: Verhältnis der Beträge der komplexen Viskositäten und Speichermoduli in Abhängigkeit des Peroxidumsatzes

Das Viskositätsverhältnis gemäß Abbildung 17 ist neben Peroxidumsatz und Temperatur auch von der Strömungsform sowie –intensität während der dynamischen Vulkanisation abhängig. Die Viskositätsverhältnisse des Blends im Zweisechneckenextruder können folglich hiervon abweichen.

5.4 Viskositätsentwicklung des Blends

Für die Energiedissipation als auch für die Einschätzung der Phaseninversion des Blends sind die Blendviskositäten von Interesse. Entsprechende Kennwerte sollen sowohl aus dynamischer Untersuchung am RPA als auch im stationären Fließzustand am HKV bestimmt werden. Hierfür wurden Proben vor sowie nach dynamischer Vulkanisation vermessen. Darüber hinaus wird versucht, die dynamische Vulkanisation in-situ zu verfolgen. Hierfür kommt ein Laborinnenmischer zum Einsatz.

Für die Bewertung der Ergebnisse ist von Bedeutung, dass es durch die dynamische Vulkanisation zur Phaseninversion kommt. Im Folgenden kann deshalb davon ausgegangen werden, dass Proben mit unterschiedlicher Phasenmorphologie miteinander verglichen werden.

5.4.1 Stationäre Scherviskosität

Neben der Prozessbeschreibung ist die stationäre Scherviskosität auch ein Parameter, welcher für die Prozesssimulation benötigt wird. Aus diesem Grunde wurden Messungen am Hochdruck-Kapillar-Viskosimeter durchgeführt. Verglichen werden Proben, welche ohne Vernetzer verblendet wurden. Diese repräsentieren den Zustand vor einsetzender

Vernetzung. Zu diesen kann ein Vergleich angestellt werden mit Proben aus dem Extrusionsprozess, welche mit vollem Vernetzeranteil dynamisch ausvulkanisiert wurden. Abbildung 18 zeigt den Verlauf der Scherviskosität über der korrigierten Scherrate von Proben mit und ohne Vernetzer.

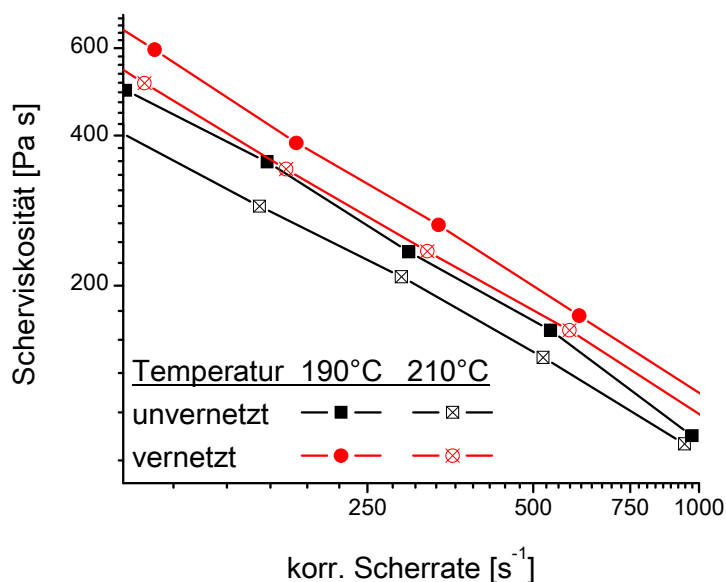


Abbildung 18: Stationäre Scherviskosität des vernetzten TPV und des unvernetzten Blends

Die TPV-Probe, in welcher ausschließlich die Thermoplastphase fließfähig ist, zeigt bei beiden Prüftemperaturen von 190°C sowie 210°C höhere Scherviskositäten über den gesamten, eingestellten Scherratenbereich als die Probe, welche den Zustand vor einsetzender Vernetzung repräsentiert. Im Falle der höheren Prüftemperatur ergeben sich erwartungsgemäß kleinere Werte der Viskosität. Überraschend ist, dass die Unterschiede zwischen „vernetzt“ und „unvernetzt“ relativ gering ausfallen, obwohl der Anteil fließfähigen Materials in der unvernetzten Probe wesentlich größer ist. Erklärt werden kann dieses Phänomen mit einem Abbau des Polypropylens durch die Verarbeitung. Es wird angenommen, dass rein thermisch, jedoch auch in nicht unwesentlichem Ausmaße chemisch durch radikalischen Angriff das Molekulargewicht des Polypropylens reduziert wird. Die Effekte der Reduktion des fließfähigen Anteils und Senkung des Molekulargewichts könnten sich in aufhebender Weise auf die Viskositätsentwicklung der Mischung auswirken.

5.4.2 Kennwerte der oszillierenden Schwingungsrheometrie

Dieselben Proben wie im vorangegangenen Kapitel wurden auch per Schwingungsrheometrie, einer instationären, oszillierenden rheologischen Messmethode, am RPA untersucht. Der Betrag der komplexen Viskosität der unvernetzten Probe - welche für

das Materialverhalten vor dynamischer Vulkanisation steht - und des TPV sind in Abbildung 19 in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz dargestellt

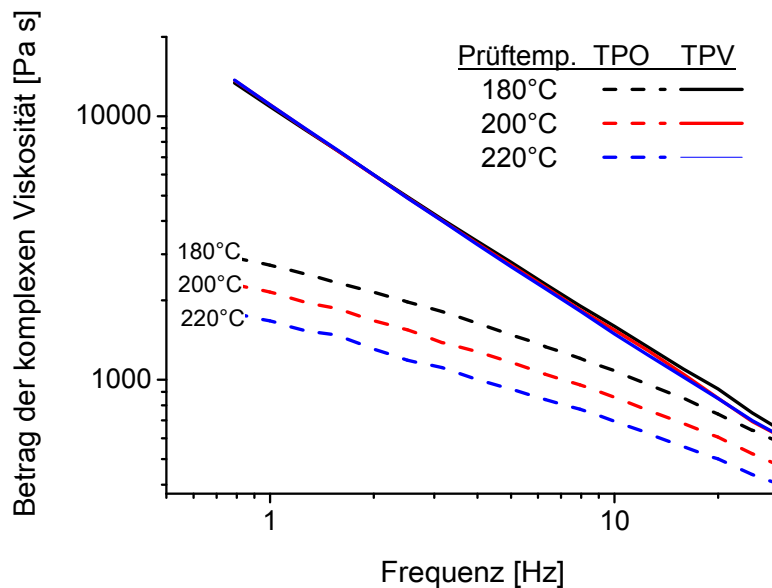


Abbildung 19: Betrag der komplexen Viskosität des vernetzten TPV und unvernetzten Blends

Im untersuchten Messbereich zeigen sich unterschiedliche Kurvenverläufe vom vernetzten TPV und dem unvernetzten Blend. Dies deckt sich mit Literaturergebnissen /133/. Bei niedrigen Frequenzen ergeben sich große Viskositätsunterschiede. Mit steigender Frequenz konvergieren die Kurvenverläufe. Die geringen Unterschiede bei hohen Frequenzen decken sich mit den Ergebnissen der stationären Scherviskosität. Im Unterschied hierzu ist jedoch keine Temperaturabhängigkeit des TPV erkennbar. Ursache hierfür könnte in der Elastizität des Materials liegen, welche in die komplexe Viskosität eingeht, nicht hingegen in die stationäre Scherviskosität. Der geringe Einfluss der Temperatur auf die Viskosität von TPV ist in der Literatur beschrieben /134/.

5.4.3 Viskositätsverlauf der dynamischen Vulkanisation

Die Viskositätsentwicklung bei dynamischer Vulkanisation kann nicht mit entsprechenden Messapparaturen bestimmt werden. Möglich hingegen ist die diskontinuierliche dynamische Vulkanisation im Innenmischer. Im Gegensatz zum Zweischnellenextruder sind hier Temperatur und Drehmoment zu jedem Zeitpunkt bekannt. Aus dem Drehmomentverlauf resultieren Erkenntnisse über die Viskositätsentwicklung und aus der Temperatur lassen sich – bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Vernetzungsreaktion - Informationen über die Vernetzungsreaktion ableiten. Ein Vergleich der Prozessgrößen aus reaktiver und nicht-reaktiver Compoundierung zeigt den Einfluss der einsetzenden Vernetzung. Gleiche Entwicklungen der Prozessgrößen deuten auf gleiche Vorgänge wie Schmelzen der

Thermoplastphase, Phaseninversion und Ölverteilung. Ein Hinweis auf den Ölübergang kann aus dem Vergleich der Drehmomentverläufe mit und ohne Weichmacheröl abgeleitet werden.

Die vom Mischer angezeigte Mischungstemperatur ist aufgrund des Kontaktes mit der temperierten Kammerwand lediglich als Trend zu verstehen, wohingegen das Drehmoment als belastbarer Kennwert aus der Mischungsviskosität resultierend verstanden wird.

5.4.3.1 Auswirkung des Vernetzers und des Weichmacheröls

Für die im Folgenden dargestellten Versuche wurde ein tangierender Laborinnenmischer mit einem freiem, der Mischung zur Verfügung stehenden Volumen von 380 ml mit Banbury-Rotoren verwendet. Ebenso wie bei den Extrusionsversuchen wurde PP einzeln und eine die restlichen Komponenten enthaltende Kautschukmischung (Prebatch) zugegeben.

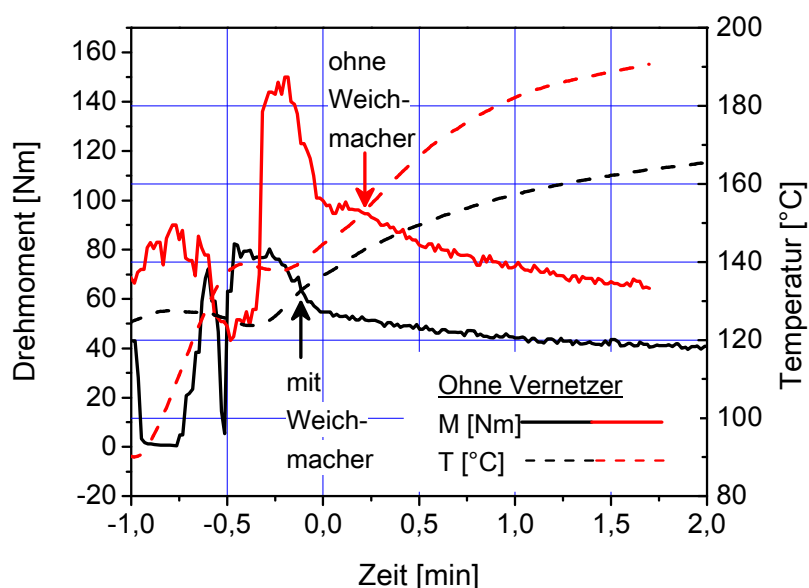


Abbildung 20: Verblendung von ölhaltigem und ölfreiem EPDM und PP, $n=200 \text{ min}^{-1}$

Abbildung 20 zeigt den Drehmoment- und Temperaturverlauf bei nicht reaktiver Verblendung von PP und EPDM gemäß Rezeptur aus Tabelle 3 sowohl mit als auch ohne Weichmacheröl. Die Skalierung der Zeitachse ist so gewählt, dass ein deutlicher Drehmomentabfall zum Zeitpunkt $t=0 \text{ min}$. erfolgt.

Der o.g. Drehmomentabfall geht einher mit dem Aufschmelzen der Thermoplastphase. Dies konnte visuell leicht belegt werden. Vor dem Schmelzen des PP liegen die Drehmomentniveaus unterschiedlich. Hier zeigt sich der viskositätssenkende Einfluss des Weichmachers auf die Kautschukphase.

Nach Schmelzen des PP kommt es in Abhängigkeit des Weichmachers zu unterschiedlich starken Temperaturerhöhungen durch Energiedissipation, in deren Folge auch das Drehmoment unterschiedlich stark abnimmt. Ein Rückschluss auf den Phasenübergang des

Folgende Erkenntnisse können zusammengefasst festgehalten werden.

- Das Aufschmelzen des PP geht einher mit einer starken Viskositätssenkung des Blends
- Ab 160°C beginnt die Vernetzungsreaktion einzusetzen; das PP ist zu diesem Zeitpunkt bereits aufgeschmolzen
- Der Viskositätsanstieg durch die einsetzende Vernetzung ist signifikant und mit progressiver Temperaturentwicklung verbunden
- Hinweise auf den Phasenübergang des Öls können nicht erkannt werden
- Der Phasenübergang des Öls führt zu keinen Sprüngen der Viskosität bzw. zu keinen Verläufen, welche gesondert bei weiteren Versuchen berücksichtigt werden müssen
- Der Ölanteil in Höhe von 50 phr beeinflusst die Blendviskosität stark, woraus durch unterschiedliche Energiedissipation unterschiedliche Temperaturentwicklungen resultieren

5.4.3.2 Analyse der dynamischen Vulkanisation im Innenmischer

Wie in Kapitel 5.4.3.1 erwähnt, zeichnet sich der Mischprozess im Innenmischer dadurch aus, dass Informationen über Drehmoment und Temperatur der Mischung gewonnen werden können. Hinlänglich bekannt ist, dass der charakteristische Drehmomentverlauf Rückschlüsse auf die Viskositätsentwicklung und somit auf die Einstellung der Phasenmorphologie erlaubt /67/.

Im Folgenden wird der Versuch unternommen, anhand von

- Drehmomentverlauf
- Temperaturverlauf gemäß Fühler im Innenmischer
- wahrer Mischungstemperaturen zu ausgewählten Prozesszeiten

den Vernetzungsgrad an charakteristischen Prozessabschnitten zu bestimmen. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Vernetzungsgrad mit dem errechenbaren Peroxidzerfall korreliert.

Hierfür wurde die in Abbildung 22 dargestellte Mischkurve aufgenommen. An gekennzeichneten Stellen wurde der Mischprozess unterbrochen, um per Einstichthermometer die wahre Massetemperatur der Mischung zu bestimmen. Für jede einzelne Messung wurde der Versuch von Beginn an gestartet und für die Temperaturmessung beendet.

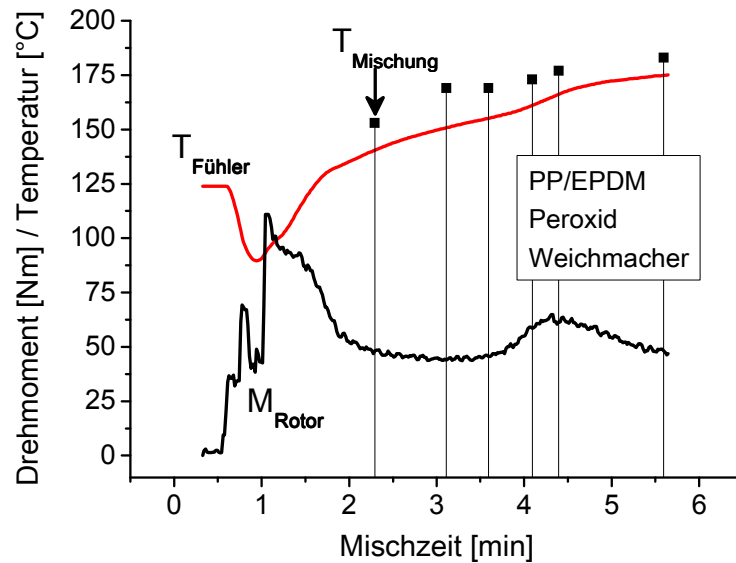


Abbildung 22: Prozessverlauf der dynamischen Vulkanisation im Laborinnenmischer, $n=150 \text{ min}^{-1}$

Die Zahlenwerte der Prozessgrößen an den Messstellen sind auch Tabelle 7 entnehmbar.

Tabelle 7: Prozessgrößen an den Messstellen des Prozesses der Innenmischerprozessanalyse

Messstelle	[-]	1	2	3	4	5	6
Mischungstemperatur	[°C]	153	169	169	173	177	183
Drehmoment	[Nm]	48	44	46	59	62	48

Das bisherige Vorgehen deckt sich mit der im Folgenden ausgeführten Prozessanalyse am Zweischnellenextruder. Die hier vorhandene Information über den Temperaturverlauf gemäß eingebauten Fühler im Innenmischer soll jedoch nicht ungenutzt bleiben. Zu diesem Zweck wird der Temperaturverlauf, mit welchem die Vernetzungsreaktion nachgerechnet wird (siehe Kapitel 5.5), nicht über Interpolation zwischen den Messstellen bestimmt. Stattdessen wird an den Messstellen der Quotient aus Temperatur gemäß Innenmischermessfühler und Temperatur gemäß Einstichthermometer gebildet. Dieser Quotient wird zwischen den Messstellen interpoliert. Anschließend wird dieser Quotient als Faktor mit der Temperatur gemäß Messfühler zu jedem Zeitpunkt multipliziert. Auf diese Art geht der gemessene Temperaturverlauf in die Kalkulation mit ein. Die nunmehr errechnete Temperaturkurve verläuft in jedem Fall durch die per Einstichthermometer gemessenen Temperaturpunkte.

Das Ergebnis dieser Kalkulation enthält Abbildung 23.

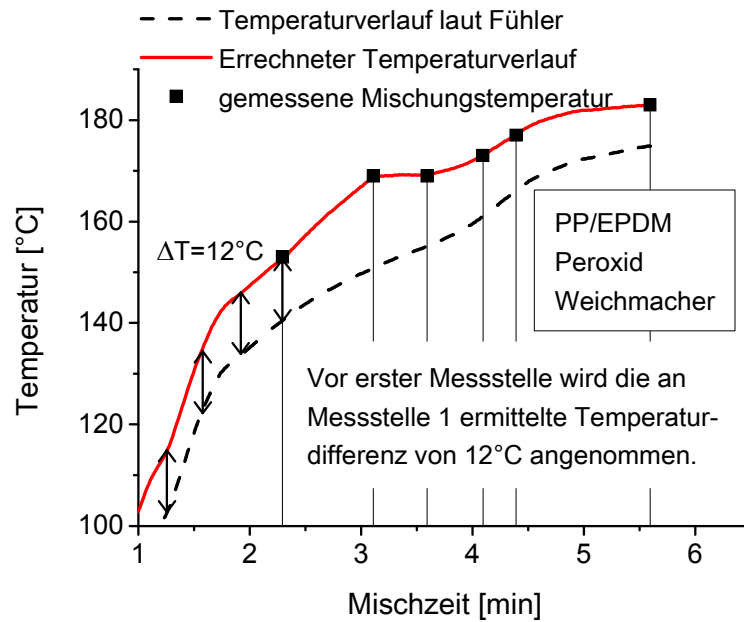


Abbildung 23: Errechneter und gemessener Temperaturverlauf, Compoundierung im Laborinnenmischer, $n=150 \text{ min}^{-1}$

Anhand der nun vorliegenden Werte für Mischungstemperatur und Zeit lässt sich gemäß Kapitel 5.5 der Peroxidumsatz schrittweise berechnen. Das Resultat dieser Berechnung ist im Zusammenhang mit dem gemessenen Drehmoment in Abbildung 24 dargestellt.

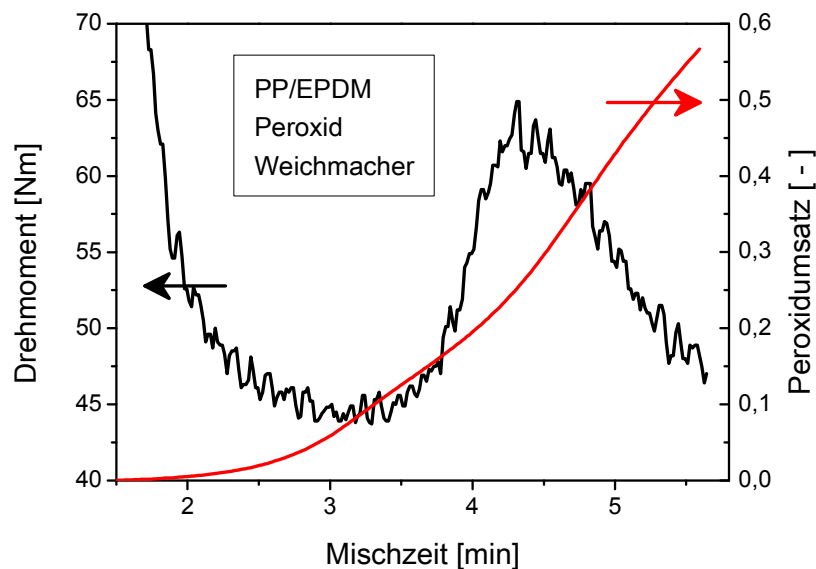


Abbildung 24: Errechneter Peroxidumsatz und gemessenes Rotordrehmoment des Laborinnenmischers, $n=150 \text{ min}^{-1}$

Dargestellt ist der Mischprozess vom Drehmomentabfall, bedingt durch das Aufschmelzen des Polypropylens, bis hinter das Drehmomentmaximum.

Zum Zeitpunkt $t=2$ min. ist die Temperatur mit ca. 150°C noch zu tief, um eine nennenswerte Vernetzungsreaktion zu bewirken. Wie aus Abbildung 23 erkennbar, nimmt die Temperatur ab diesem Zeitpunkt ausschließlich zu. Dies führt zu einem stetigen Abfall des Drehmoments bzw. der Mischungsviskosität. Dies ist auch aus Abbildung 20 entnehmbar, welche Prozessdaten derselben Mischung, jedoch ohne Vernetzer, darstellt. Der Drehmomentverlauf nimmt zwischen ca. 2,0 min und 3,7 min eine Wannenform ein, was ausschließlich auf eine Viskositätssteigerung durch langsam einsetzende Vernetzungsreaktion zurückführbar ist. Berechnungen des Peroxidzerfalls und Drehmomentverlauf an dieser Stelle decken sich.

Ein merklicher Drehmomentanstieg bei $t=3,5$ min geht einher mit einer Steigungsänderung des Temperaturverlaufs. Bei einem Peroxidumsatz von 15% beginnt die stärkste Steigerung des Drehmoments. Bei ca. 25% Peroxidumsatz erreicht das Drehmoment sein Maximum. Der restliche Verlauf des Drehmoments lässt sich als Exponentialfunktion beschreiben (Vgl. Abbildung 21). Hier kann nicht ohne Weiteres erkannt werden, ob der folgende Drehmomentabfall ausschließlich auf die Temperatursteigerung zurückzuführen ist oder ob materialverändernde Prozesse stattfinden.

Laut Radusch und Pham /67-68, 94/ ist zum Zeitpunkt des Drehmomentmaximums bereits mit einer Insel-Matrix-Morphologie zu rechnen, während der Drehmomentanstieg vorab die Phaseninversion anzeigt. In diesem Bereich kommt es durch Erhöhung von Schubspannungen durch einsetzende Vernetzung zu einer Viskositätssteigerung der Mischung. Nach dem Drehmomentmaximum reduziert sich durch weitere Vernetzung das Auftreten von Koaleszenz der EPDM-Domänen.

Antunes /65/ beobachtet an der Stelle des Drehmomentmaximums eine heterogene Phasenmorphologie. Anvernetzte EPDM-Domänen werden hier in der Strömung deformiert. EPDM liegt noch teilweise kontinuierlich vor, teilweise bereits in Form dispergierter Domänen. Eine kontinuierliche EPDM-Phasenmorphologie mit steigender Vernetzungsdichte erklärt hervorragend den Drehmomentanstieg bis zum Maximum. Nach diesem Drehmomentmaximum nimmt die Dispergierung überhand. Der Domänenzerfall geschieht laut Beobachtungen gemäß Rayleigh-Tomotika.

Es ist anzumerken, dass o.g. Quellen Versuche mit Zugabe des Vernetzers in den Polymerblend zur Grundlage haben, so dass sich die Startvoraussetzungen unterscheiden können.

Zusammenfassend kann folgendes festgehalten werden:

- Mit langsam einsetzender Vernetzung erhöht sich die Viskosität des Gesamtsystems, solange die vernetzende Phase noch kontinuierlich vorliegt

- Ab einem Peroxidumsatz von ca. 15% kommt es beim untersuchten System zur merklichen Viskositätssteigerung, verbunden mit einer stärkeren Temperaturerhöhung, welche die einsetzende Phaseninversion anzeigt
- Ein Drehmomentmaximum wird bei 25%igem Peroxidumsatz bzw. 1,0 phr „Perkadox 14-40 B pd“ erreicht

5.5 Vernetzung

Bei der dynamischen Vulkanisation vernetzt selektiv die Kautschukphase. Die Aufklärung der entsprechenden Reaktionskinetik und die Anwendung eines Rechenmodells zur schrittweisen Nachrechnung des Peroxidumsatzes in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Peroxidkonzentration sind Gegenstand dieses Kapitels. Dieses Rechenmodell wird unter isothermen als auch anisothermen Bedingungen validiert und kommt in Kapitel 0 auf Basis von Prozessgrößen der Zweischnckenextrusion zur Anwendung. Neben der Vernetzungskinetik wird die resultierende Vernetzungsdichte als auch die Reaktionswärme betrachtet.

5.5.1 Modellierung der Vernetzungskinetik

Die Modellierung der Vernetzungskinetik wurde auf Basis von Daten aus Versuchen am Vulkameter durchgeführt. Wie in Kapitel 2.2.1.1 erwähnt, hängt das gemessene Drehmoment von der Vernetzungsstellendichte in proportionaler Form ab. Da bei peroxidischer Vernetzung die homolytische Spaltung des Peroxidmoleküls in Radikale der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, kann der Drehmomentverlauf mit der Zerfallskinetik in Zusammenhang gebracht werden.

Aus den Versuchen ergeben sich folgende charakteristische Zeiten bis zu einem definierten Peroxidumsatz bzw. Drehmoment des Vulkameter von 50% bzw. 90%.

Tabelle 8: Vulkanisationszeiten bis zu 50% bzw. 90% Vernetzerumsatz

Temperatur	[°C]	170°C	180°C	190°C	200°C	210°C	220°C	230°C
t50	[min]	5,79	2,54	1,29	0,78	0,54	0,42	0,35
t90	[min]	20,5	7,70	3,41	1,72	1,02	0,62	0,48

Die Werte für t50 und t90 sind hierbei nicht als Zeitdauer isothermer Vernetzung zu verstehen, da der Versuch bei Raumtemperatur gestartet werden muss und somit eine Zeitdauer der Aufheizung der Probe beinhaltet. Für die Auswertung der Vulkanisationszeiten wird die erste Minute der Prüfung nicht berücksichtigt, erst hiernach wird Isothermie angenommen. Konsequenterweise kann für die kinetische Auswertung der Bereich über 200°C nicht berücksichtigt werden, da nicht sichergestellt ist, dass in diesem Bereich die

Formeln (2-1) bis (2-3) Gültigkeit besitzen bzw. die eingestellte Temperatur der Probertemperatur entspricht.

Den Compoundierprozess betreffend resultiert aus Tabelle 8 die Erkenntnis, dass eine Temperatur von mindestens 200°C – 210°C erreicht werden muss, um die dynamische Vulkanisation bei realistischen bzw. praxisnahen Verweilzeiten im Zweischnellenextruder von ca. 1 min. bis zu einem ausreichenden Grad führen zu können.

Im Folgenden wird aus den Versuchsergebnissen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die Auswertung der Versuchsergebnisse aus den Vulkameterversuchen wurde gemäß Formel (2-3) durchgeführt. Die Reaktionsordnung wurde hierbei zu 1,25 ermittelt. Die Abweichung von der üblicherweise vorgeschlagenen Reaktionsordnung von 1 bei peroxidischer Vernetzung könnte auf das Coagenz zurückzuführen sein.

Für die Temperaturen 170°C, 180°C, 190°C sowie 200°C wurde die Umsatzgeschwindigkeitskonstante aus den Daten des Umsatzbereichs zwischen $x_1=50\%$ und $x_2=90\%$ auf Basis von Formel (2-3) ermittelt.

Tabelle 9: Umsatzgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Messtemperaturen

T [°C]	170	180	190	200
k [1/min]	0,160	0,457	1,11	2,51

Die Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten bei beliebigen Temperaturen erfolgt auf Basis einer linearen Regression aus der Abhängigkeit zwischen $\ln(k)$ von T^{-1} auf Basis von Formel (2-4).

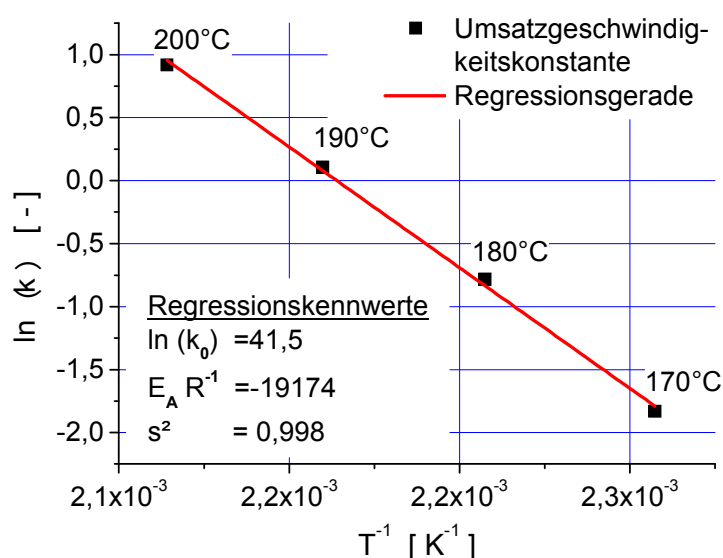


Abbildung 25: Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten von der reziproken absoluten Temperatur

5.5.2 Prüfung der Vernetzungskinetikmodellierung bei isothermer Vernetzung

Die Prüfung der Vorgehensweise auf ihre Korrektheit erfolgt aus dem Vergleich von errechneten Umsätzen in Abhängigkeit der Zeit bei Isothermie und den aufgenommenen normierten Drehmomentverläufen aus den vulkametrischen Versuchen bei gleicher Temperatur. Die entsprechenden Kurvenverläufe sind *Abbildung 26* entnehmbar.

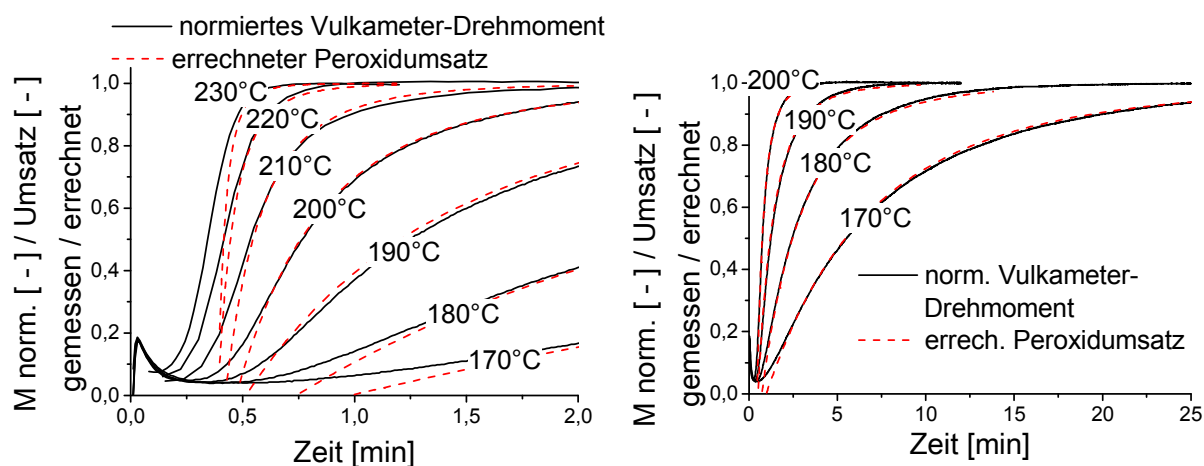


Abbildung 26: Vergleich der gemessenen, normierten Drehmomentverläufe der Vulkametermessungen und der errechneten Peroxidumsätze

Unterhalb von ca. 0,5 min zeigt sich keine Übereinstimmung der Kurvenverläufe. Dies ist auf das Aufheizen der Probe zurückzuführen. Dieser Bereich ist für den reaktionskinetischen Vergleich irrelevant. Der Zeitdauer der Isothermie Rechnung tragend sind die errechneten Kurven horizontal verschoben worden. Die Verschiebung entspricht recht gut der jeweils gemessenen Inkubationszeit. Es sei betont, dass diese Verschiebung für die Anwendbarkeit des Modells keine Bedeutung hat. Ausschlaggebend ist, dass die Kurvenform im isothermen Bereich realitätsnah wiedergegeben wird.

In dem Bereich, in welchem Isothermie angenommen wird, verlaufen die errechneten und gemessenen Kurven sehr ähnlich. Auch für höhere Temperaturen zeigt das Modell ein sehr gutes Abbild der tatsächlichen Reaktion, obwohl diese Daten nicht in die Modellbildung eingingen.

Zusammenfassend bestätigt *Abbildung 26* die Gültigkeit des Modells zur Beschreibung der Vernetzungskinetik, d.h. der Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von der Temperatur bei Isothermie.

5.5.3 Prüfung der Vernetzungskinetikmodellierung bei anisothermer Vernetzung

Mittels DSC konnte die Vernetzungsreaktion bei linear steigender Temperatur untersucht werden. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei, dass die Temperaturbestimmung bzw. -Einstellung elementar wichtige Funktionen der DSC-Apparatur sind, so dass – anders als bei Versuchen im Innenmischer – davon ausgegangen werden kann, dass die Massetemperatur

exakt bekannt ist. Zweitens bestimmt die DSC die Reaktionswärme der Peroxidvernetzung, was eine thermische Betrachtung der Reaktion erlaubt.

Abbildung 27 zeigt den Reaktionsverlauf bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} . Als Probe wurde – ebenso wie bei den Vulkameteruntersuchungen – der unverarbeitete, vernetzerhaltige Prebatch verwendet. Zusätzlich wurde eine Probe aus dem Extrusionsprozess untersucht. Diese enthält auch den Thermoplast. Es wird angenommen, dass keine der Proben bereits einem nennenswerten Peroxidumsatz unterworfen war.

Als errechnete Kurve ist dem Diagramm die errechnete Umsatzgeschwindigkeit beigegefügt. Diese ergibt sich aus der ersten Ableitung des errechneten Peroxidumsatzes und trägt die Einheit $[\text{s}^{-1}]$. Hintergrund dieser Darstellung ist es, dass die berechnete Umsatzgeschwindigkeit des Peroxids mit dem gemessenen Wärmefluss der Reaktion korreliert.

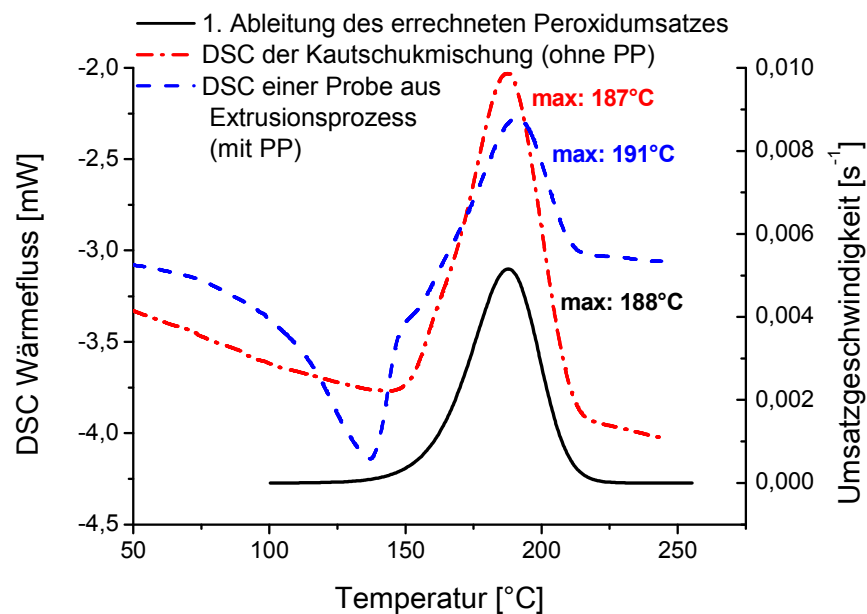


Abbildung 27: DSC-Wärmefluss der unverarbeiteten, vernetzerhaltigen Kautschukmischung, einer TPV-Probe aus dem Extrusionsprozess und 1. Ableitung des errechneten Peroxidumsatzes nach der Temperatur bei identischer Heizrate von 10 K min^{-1}

Die errechnete Peroxidumsatzgeschwindigkeit erreicht ihr Maximum bei 188°C und damit bei einem Gesamtumsatz von ca. 57%. Die vernetzerhaltige Kautschukmischung zeigt ab ca. 150°C einen Anstieg im Wärmefluss, welcher bei 187°C sein Maximum durchläuft. Die annähernd selben Temperaturen des Wärmeflussmaximums der Kautschukmischung und errechneter Reaktionsgeschwindigkeit bestätigen die Anwendbarkeit der anisothermen Berechnung des Peroxidumsatzes deutlich.

Bei der Extrusionsprobe liegt das Wärmeflussmaximum des durch die Peroxidvernetzung hervorgerufenen Peaks bei 191°C. An dieser Stelle wird die höchste Reaktionsgeschwindigkeit angezeigt. Dieses Ergebnis deckt sich relativ gut mit der Berechnung. Die errechnete maximale Reaktionsgeschwindigkeit liegt zwischen den beiden aufgenommenen Messwerten des maximalen Wärmeflusses.

Gut erkennbar ist die Wärmeaufnahme der TPV-Probe im Bereich von 100°C und 150°C, was dem PP zuzuschreiben ist. Die Wärmetönung in endothermer Richtung zeigt das Aufschmelzen der Kristalle an.

5.5.4 Thermische Kennwerte der Vernetzungsreaktion

Anhand der thermischen Untersuchung mittels DSC lassen sich weitere Kennwerte ableiten, welche für eine umfassende Beschreibung der dynamischen Vulkanisation bzw. das Verständnis der Vorgänge im Zweischneckenextruder von Bedeutung sind.

Die Wärmekapazität des Polymerblends lässt sich aus der Lage des Wärmeflusses in Abbildung 27 errechnen. Dieser liegt temperaturabhängig bei 3-4 mW. Unter Berücksichtigung der Probenmasse sowie der Aufheizrate von 10 K min⁻¹ ergibt sich im Mittel eine Wärmekapazität von 3,1 J g⁻¹K⁻¹.

Aus den DSC-Messungen der reinen, unvulkanisierten Prebatches ergibt sich durch die peroxidische Reaktion eine Wärmetönung von 42,0 J g⁻¹.

Aus diesen beiden Stoffwerten ergibt sich eine Erwärmung des Extrudats um 10°C durch die Vernetzungsreaktion.

5.5.5 Vernetzungsdichte

In dieser Arbeit wird vorwiegend der Begriff „Peroxidumsatz“ als wichtige, eigenschaftsbestimmende Prozessgröße genannt. Für die TPV-Herstellung ist hingegen die Vernetzungsdichte entscheidend. Aufgrund der Problematik des Phasenüberganges kann die Vernetzungsdichte jedoch nicht an jeder Stelle angegeben werden. Da die Vernetzungsdichte die eigentlich interessante Größe ist, soll unter der Annahme, dass der gesamte Peroxidanteil in der Kautschukphase reagiert, eine Verbindung zwischen Peroxidumsatz und Vernetzungsdichte dargestellt werden.

Hierfür wurde die vernetzerhaltige Prebatchmasse in Abwesenheit des Thermoplasts statisch in der Presse vulkanisiert. Die Vernetzungsdichte wurde hieraus per Gleichgewichtsquellung bei Raumtemperatur in Toluol unter Anwendung der Flory-Rehner-Gleichung bestimmt /135/.

$$v_e = \frac{-\ln(1 - \Phi_P) + \Phi_P + \mu\Phi_P^2}{V_{mol\ LSM}(\Phi_P^{1/3} - \frac{1}{2}\Phi_P)} \quad (5-2)$$

Der Volumenanteil des Polymers in der gequollenen Probe Φ_P bestimmt sich zu:

$$\Phi_P = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\text{Polymer}}}{\rho_{\text{LSM}}} Q} \quad (5-3)$$

Der Quellgrad Q berechnet sich aus der Massendifferenz bezogen auf eine Referenzmasse,

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (5-4)$$

Als Referenzmasse m_2 wurde nicht die Probenmasse vor Prüfungsbeginn verwendet, welche 50 phr des Weichmacher Tudalen 1927 enthielt, sondern die Probenmasse nach Trocknung der Probe nach Erreichen eines Gleichgewichts-Quellgrads.

Tabelle 10: Quellgrad und Vernetzungsdichte der statisch vulkanisierten Kautschukmischung in Abwesenheit des Thermoplasts

Eigenschaft	Einheit	Wert
Quellgrad	%	403
Standardabw.	%	0,6
Vernetzungsdichte	$\mu\text{mol cm}^{-3}$	140,3
Standardabw.	$\mu\text{mol cm}^{-3}$	0,4

Die Zahlenwerte aus Tabelle 10 berücksichtigen nicht den Fall des Phasenübergangs des Vernetzers bei der dynamischen Vulkanisation mit der Konsequenz einer entsprechenden Konzentrationsreduktion. Wird davon ausgegangen, dass sich der Vernetzer gleichmäßig auf beide Phasen verteilt und die Vernetzungsdichte sich hierzu proportional verhält, so ergäbe sich eine Vernetzungsdichte der Elastomerphase von $91,2 \mu\text{mol cm}^{-3}$.

Wird bei einem Peroxidumsatz von 0% eine Vernetzungsdichte von $0 \mu\text{mol cm}^{-3}$ angenommen, so ergibt sich bei einem Umsatz von 25% des Peroxids bzw. einem Umsatz von 1 phr „Perkadox 14-40 B pd“ eine Vernetzungsdichte von $22,8 \mu\text{mol cm}^{-3}$. An dieser Stelle trat bei den Versuchen am Innenmischer aus Kapitel 5.4.3.2 das charakteristische Drehmomentmaximum der Banbury-Rotoren auf, welches eng mit der Morphologieentwicklung des TPV-Blends verbunden ist.

6 PROZESSSTELLGRÖßEN UND PROZESSANALYSE

6.1 Versuchsaufbau und Materialpräparation

Eine Kautschukmischung wurde im Innenmischer GK5E hergestellt. Dieser Mischer des Herstellers „Werner und Pfleiderer“ hat ineinandergreifende Rotoren und ein Nennvolumen von 5 Litern. Gemischt wurden alle Rezepturbestandteile, abgesehen vom Polypropylen. Die Mischung wurde am Walzwerk zu Fellen verarbeitet, aus welchen Streifen ausgestanzt wurden. Mit diesen wurde der gleichläufige Zweischneckenextruder über eine Einschneckenextruder-Zahnradpumpen-Kombination beschickt. Charakteristisch am Zweischneckenextruder sind Schneckendurchmesser von 25 mm und Schneckenlänge von 1 350 mm (54 D).

Schematisch kann der Maschinenaufbau Abbildung 28 entnommen werden.

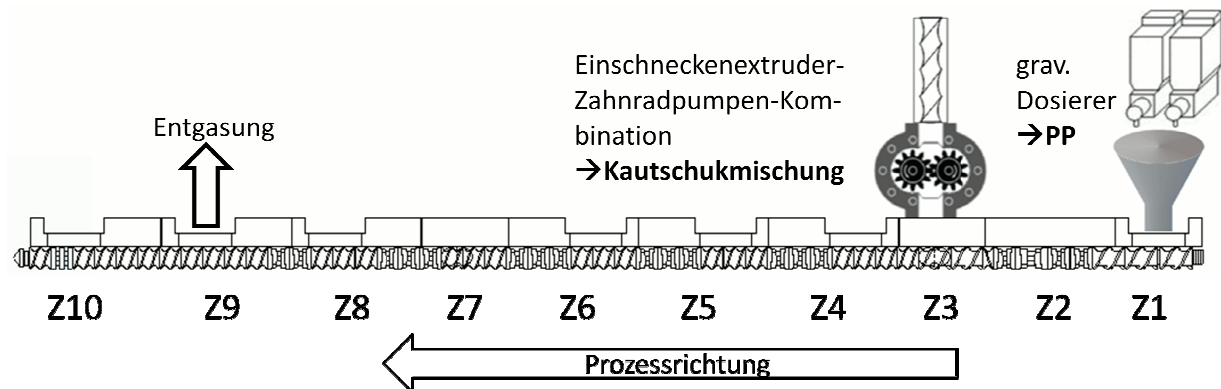


Abbildung 28: Versuchsaufbau der Extrusionsversuche

Die Zugabe des Thermoplasts erfolgte mittels eines gravimetrischen Dosierers in Zone 1 des Extruders. In Zone 2 wurden die Schnecken mit Knetblöcken versehen. Hier wurde der Thermoplast aufgeschmolzen. Die Einschneckenextruder-Zahnradpumpen-Kombination wurde an Zone 3 des Zweischneckenextruders angebracht.

Der darauffolgende Schneckenabschnitt Zone 4 bis Zone 8 wurde für die dynamische Vulkanisation konzipiert. Dieser Abschnitt besteht aus einer Kombination von Knetblöcken und Förderelementen, wie sie in

Abbildung 29 dargestellt ist. Diese Kombination von Elementen wiederholt sich viermal.



Abbildung 29: Kombination von Förder- und Knetelementen für die dynamische Vulkanisation, Kombination wiederholt sich viermal

Ein rückfördernder Knetblock verursacht einen Füllgrad von 100% an diesem Element. Auch direkt davor, am zweiten fördernden Knetblock, ist mit einem hohen Füllgrad zu rechnen. Dementsprechend wird in diesem Bereich in erheblichem Maße Energie eingebracht.

In Zone 7 und damit zwischen der 3. und 4. wiederkehrenden Elementkombination, wurde am Zweischneckenextruder ein Aggregat zur Einspeisung von Granulat oder Pulver angebracht. Dieser wurde zur Zugabe eines Farbstoffs (Tracer) genutzt und hat ausschließlich für die Prozessanalyse dieser Arbeit Relevanz.

Zone 9 ist mit einer Entgasungsöffnung ausgestattet. Der hier vorliegende Knetblockbereich ist ohne stauende Elemente konzipiert. Es kommt deshalb nur zu einer Teilfüllung, so dass der Entgasung eine große Schmelzeoberfläche von Zone 8 bis Zone 10 zur Verfügung steht. Hintergrund der Forderung nach guter Entgasung ist die nicht unerhebliche Menge niedermolekularer Spaltprodukte, mit welcher bei Verwendung des Peroxids Di (tert-butylperoxyisopropyl) Benzen bzw. dem Produkt „Perkadox 14-40 B pd“ zu rechnen ist.

Im Austragsbereich der Schnecken ist ein neutraler Knetblock ohne bevorzugte Förderrichtung platziert, welcher zur Verbesserung der thermischen Homogenisierung gedacht ist.

Der Extruderkopf wurde mit einer Zweiloch-Düsenplatte versehen. Die beiden aus dem Kopf austretenden Stränge wurden durch ein Wasserbad geleitet und einem Stranggranulierer zugeführt. Das rieselfähige Granulat konnte anschließend per Spritzgießen zu Prüfkörpern verarbeitet werden.

6.2 Stellgrößen des Prozesses

6.2.1 Variierte Stellgrößen

Wie in Abbildung 11 dargestellt, ist zu unterscheiden zwischen den Stellgrößen des Prozesses und den sich ergebenden, messbaren Prozessgrößen wie Massetemperatur und Verweilzeit, welche auch vom Extrudat beeinflusst werden. Diese nicht-einstellbaren Prozessgrößen sind es, welche die Vorgänge in der Masse, vorwiegend die Vernetzungsreaktion, bestimmen. Aus diesem Grund werden die Stellgrößen so variiert, dass die sich ergebenden Prozessgrößen unterschiedlicher Versuche gezielt ändern oder identisch sind. Auf diese Weise soll der Einfluss der einzelnen Prozessgrößen ermittelt werden.

Die betrachteten Prozessgrößen sind:

- spezifischer mechanischer Energieeintrag
- Massetemperaturentwicklung
- Verweilzeit

Der spezifische, mechanische Energieeintrag ist hierbei von besonderem Interesse, da dieser einerseits ein Maß für die eingebrachte Scherung ist und andererseits die Massetemperaturentwicklung entscheidend mitbestimmt. Aus diesem Grund wurde das Versuchsprogramm nach folgendem Vorgehen festgelegt:

- 1.) Versuche mit variabler Schneckendrehzahl als einflussreiche Stellgröße mit konstantem Durchsatz
 - Es ist mit unterschiedlichen Verweilzeiten, Massetemperaturen und Einträgen mechanischer Energie zu rechnen
- 2.) Wahl eines o.g. Versuchspunktes; Durchführung von weiteren Versuchen mit gleichem mechanischen Energieeintrag
 - Durchsatz und Schneckendrehzahl müssen gleichzeitig variiert werden. Ein Durchsatz wird hierbei festgelegt und die Schneckendrehzahl zur Erreichung des gewünschten Energieeintrags angepasst

Bei Durchführung von Schritt 2 ist Tabelle 2 aus Kapitel 3.5 zu beachten:

- Ein steigender Durchsatz senkt den spezifischen mechanischen Energieeintrag
- Eine steigende Schneckendrehzahl erhöht den spezifischen mechanischen Energieeintrag

Durchsatz und Drehzahl müssen folglich beide gesenkt oder gesteigert werden, damit sich die divergierende Wirkung aufhebt.

Folgendes Versuchsprogramm wurde umgesetzt:

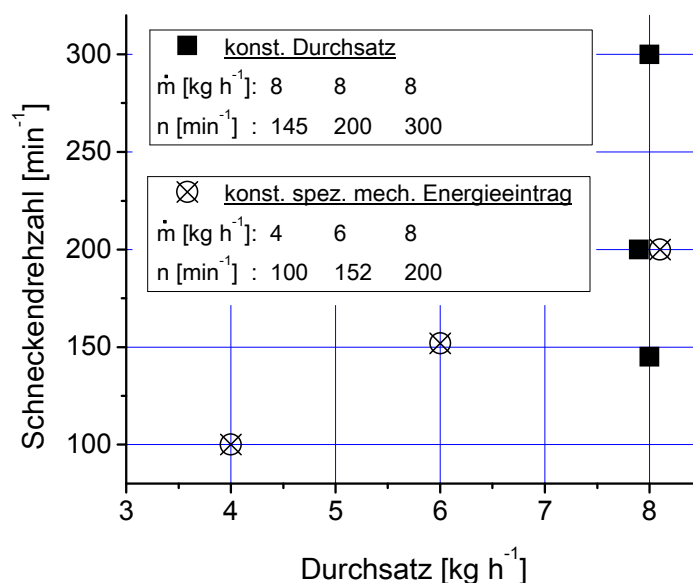


Abbildung 30: Programm der Extrusionsversuche

6.2.2 Unveränderte Stellgrößen

Die Zugabe der öl- und vernetzerhaltigen Kautschukmischung erfolgte über eine Einschneckenextruder-Zahnradpumpen-Kombination. Damit der Thermoplast durch Zusammentreffen mit der Kautschukmischung nicht sofort erstarrt, wurde diese Dosierapparatur entsprechend hoch temperiert. Mit dem Wissen über die Vernetzungskinetik sowie die Konsequenzen für das Viskositätsverhältnis durch Anvernetzen, wurde folgende Temperierung gewählt, bei welcher eine vorzeitige Vernetzung nicht erwartet wurde:

$$T_{\text{Einschnecke}} = 120^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{Zylinder}} = 110^{\circ}\text{C}$$

Polypropylen in Form von Granulat wurde mit einem gravimetrischen Dosierer in den Trichter zugegeben.

Die Temperierung des Zweischneckenextruders kann Tabelle 11 entnommen werden:

Tabelle 11: Temperierung des Zweischneckenextruders

Zone	[-]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Kopf
Temperatur	[°C]	60	180	180	180	180	180	180	180	180	185	190

Bei der Temperierung wird das Ziel verfolgt, frühzeitig eine ausreichend hohe Temperatur für die Vernetzung zu erreichen und gleichzeitig durch Dissipation entstehende Wärme abzuführen. Der Extruderkopf, welcher mit einer Zweiloch-Düsenplatte versehen war, wurde heißer temperiert mit dem Ziel, den entstehenden Gegendruck zu minimieren.

6.3 Durchführung der Prozessanalyse

Von zentraler Bedeutung für diese Arbeit ist die Prozessanalyse der Extrusionsversuche. Messwerte aus dem stationären Prozess sowie Simulationsergebnisse fließen in diese Prozessanalyse ein.

6.3.1 Messwerte und Proben aus dem stationären Extrusionsprozess

An die aufgenommenen Messwerte wurden folgende Bedingungen gestellt:

- Prozessgrößen müssen im stationären Betrieb aufgenommen werden
- Es müssen ausreichend viele Messstellen entlang des Prozesses bzw. entlang der Schnecken vorhanden sein

Um die Bedingungen zu erfüllen, wurde im Extrusionsversuch folgendermaßen vorgegangen:

Der gewünschte Betriebspunkt wurde angefahren. Der Prozess wurde solange gefahren, bis sich ein stationärer Betrieb eingestellt hatte. Dies wurde anhand der Größen „Düsendruck“, „Schneckendrehmoment“ sowie „Massetemperatur hinter der Düse“ bewertet. Nachdem eine Materialprobe zur späteren Charakterisierung der TPV-Materialkennwerte gewonnen war, wurde mit der Durchführung der Prozessanalyse begonnen.

Hierfür wurde an unterschiedlichen Stellen ein Farbstoff zugegeben und die Zeit bis zum Auftreten des Farbstoffs an einer späteren bzw. düsennäheren Prozessposition ermittelt. Die Zugabestellen (siehe auch Abbildung 32) sind:

- Zone 1, zusammen mit PP in den Trichter
- Zone 4, über eine Öffnung im Zylinder
- Zone 7, per Seitenfütteraggregat
- Zone 9, durch die Entgasung

Ohne weitere Maßnahmen ist es auf diese Weise bereits möglich, die Verweilzeit von unterschiedlichen Zugabestellen bis zum Materialaustrag hinter der Düse zu bestimmen.

Nun wurden Probeentnahmeplatten an den einzelnen Zylinderzonen entfernt, wobei zweckmäßigerweise an Zone 10 begonnen wurde. Die Verweilzeit konnte nun auf dieselbe Weise von den o.g. Zugabestellen bis Zone 10 bestimmt werden. Anschließend wurde die Probeentnahmeplatte an Zone 9 entfernt und ebenso die Verweilzeit gemessen. Dieses Vorgehen wurde bis einschließlich Zone 4 durchgeführt. Da zwischen Zusammentreffen von Thermoplast und Kautschukmischung in Zone 3 und der Probeentnahmeposition in Zone 4 keine Knetelemente vorhanden sind, kann dieser Punkt aus Ausgangspunkt der dynamischen Vulkanisation betrachtet werden.

Ein Foto des geöffneten Zylinders ist Abbildung 31 zu entnehmen.

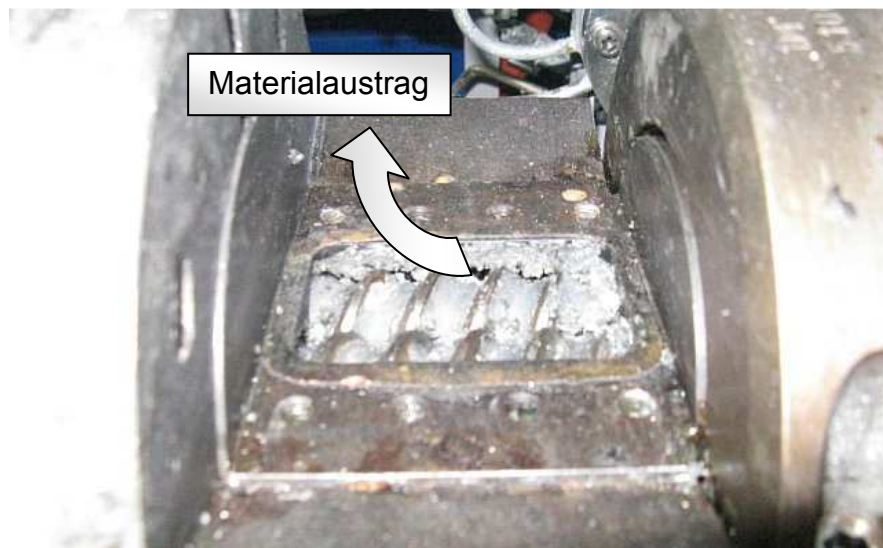


Abbildung 31: Geöffnetes Zylinderelement mit freier Sicht auf die Schnecken

Bei stationärem Betrieb mit geöffnetem Zylinder tritt das Extrudat aus dem Extruder heraus. Dies gestattet neben der Bestimmung der Verweilzeit auch die Messung der Massetemperatur – ohne dass die Messung durch Maschinenteile, insbesondere des Zylinders, beeinflusst wird – sowie die Entnahme von Materialproben. Letztere unterliegen nach Entnahme keiner weiteren, nennenswerten Scherung und können sehr schnell mit flüssigem Stickstoff abgekühlt werden. Sowohl der physikalische als auch chemische Fortschritt der dynamischen Vulkanisation werden gestoppt. Dies erlaubt die Möglichkeit der Untersuchung der Materialeigenschaften zu diesem Zeitpunkt bzw. an dieser Prozessposition und damit einen Rückschluss über den Prozessfortschritt. Der Zeitraum bis zum Beginn des schlagartigen Kühlens der Probe kann mit max. 3s angegeben werden. Wie aus Abbildung 57 bis Abbildung 60 ersichtlich, wiesen die meisten Proben eine große, teilweise zerklüftete Oberfläche bzw. geringe Dicke auf, so dass von einem schnellen Wärmeaustrag im Stickstoffbad ausgegangen wird. Ansonsten wurden die Proben beim Eintauchen in den flüssigen Stickstoff zusammengedrückt, um eine schlagartige Temperatursenkung zu gewährleisten.

Zusammengefasst kann die experimentelle Prozessanalyse folgendem Schema entnommen werden:

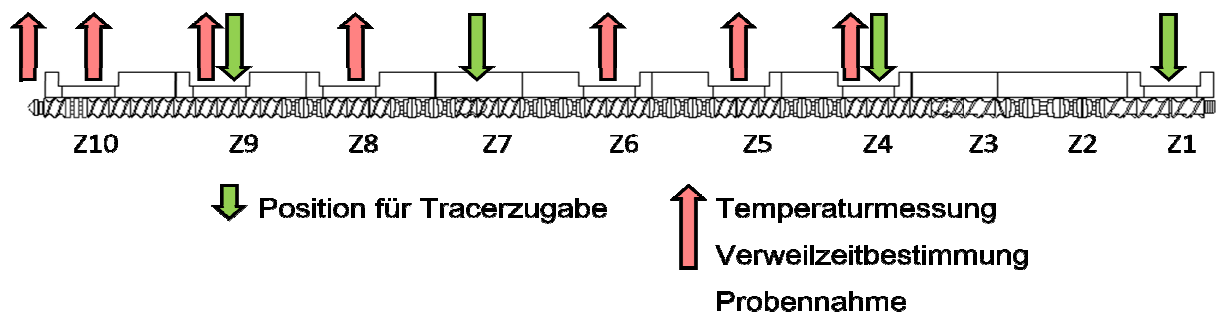


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Möglichkeiten der Prozessanalyse

Die Ergebnisse bezüglich der Verweilzeit, welche der Prozessanalyse gemäß Abbildung 32 entspringen, erlauben mit guter Genauigkeit Aussagen über die minimale Verweilzeit. Die mittlere Verweilzeit, welche für die schrittweise Berechnung des Vernetzerumsatzes benötigt wird, sowie die maximale Verweilzeit können auf diese Weise hingegen nicht befriedigend gemessen werden. Die mittlere Verweilzeit wurde mit Hilfe der Prozesssimulation ermittelt. Für die Berechnungen des Peroxidumsatzes wurden die Daten der Prozesssimulation verwendet. Diese konnten gut mit denen aus tatsächlich gemessenen Verweilzeiten abgesichert werden.

Eine weitere Überprüfung wurde anhand des Zusammenhangs von Durchsatz und Füllgrad durchgeführt. Eine Umrechnung erfolgte auf Basis des Volumens im Extruder, welches mit den Formeln (3-1) bis (3-4) bestimmt wurde.

6.3.2 Prozesssimulation mit MOREX

Der simulative Teil der Prozessanalyse wurde mit dem Computerprogramm „MOREX“ realisiert. Aus den Simulationsergebnissen resultieren stetige Kurven, wohingegen bei Messung an ausgewählten Prozesspositionen lediglich diskrete Größen resultieren. MOREX steht für **M**odellierung der **r**eaktiven **E**xtrusion. Das Programm wurde am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV Aachen) entwickelt /124/. Derzeit wird das Programm von Fa. aiXtrusion GmbH, ansässig in Aachen, vertrieben.

Das Computerprogramm errechnet den Prozessverlauf schrittweise und eindimensional entlang der Extruderschnecken auf Grundlage von Eingangsgrößen. Es resultieren messbare sowie nicht messbare Prozessgrößen entlang der Schnecke.

Anwendung findet das Programm ursprünglich für die Prozessauslegung als Tool zur Vor-Optimierung /120/. Im Falle dieser Arbeit hingegen soll ein realisierter Betriebspunkt möglichst umfassend bestimmt werden. Die messbaren Prozessgrößen „Temperatur“ und „mittlere Verweilzeit“ sollen tatsächlich im stationären Betrieb an verschiedenen Prozesspositionen gemessen werden. Zusätzlich soll der Betriebspunkt mittels MOREX simuliert werden. Ein Vergleich der gemessenen Prozessgrößen mit den errechneten, messbaren Prozessgrößen soll die Richtigkeit der Simulationsergebnisse belegen. Eingangs- und Ausgangsdaten sind Abbildung 33 zu entnehmen:

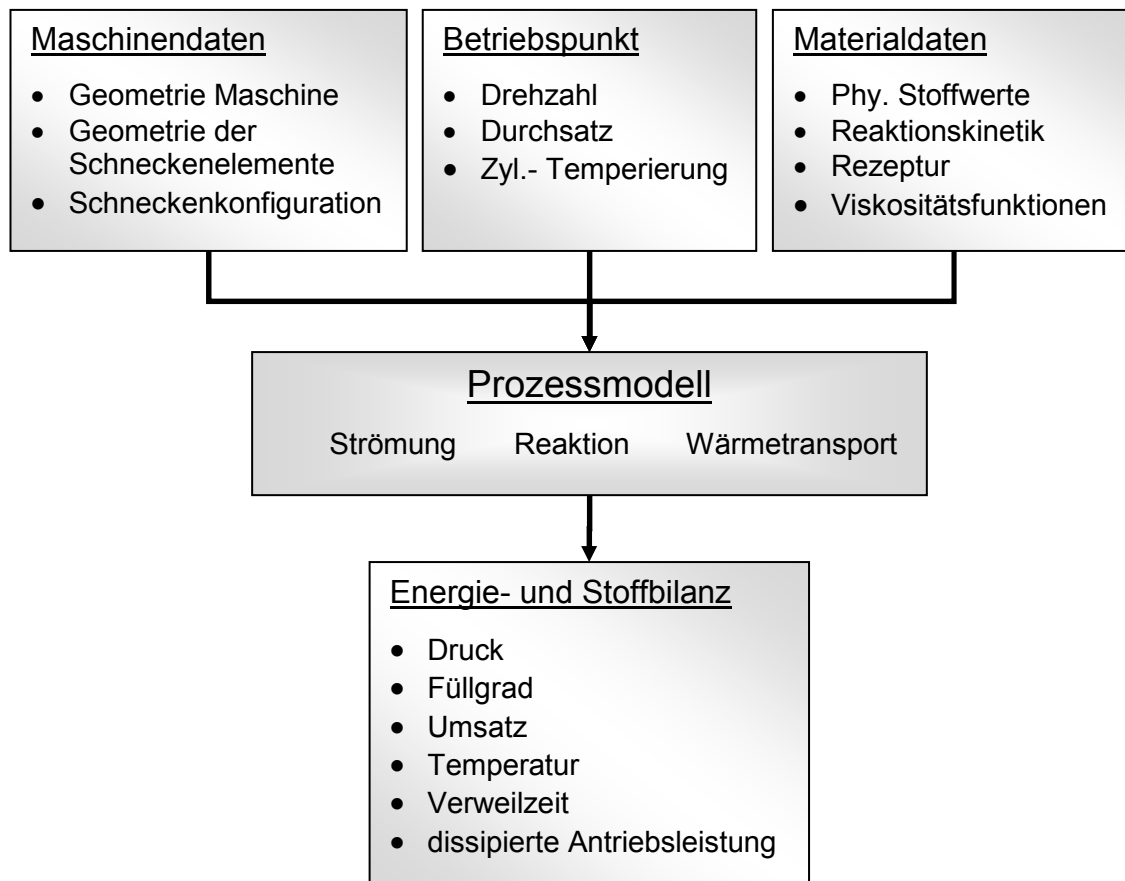


Abbildung 33: Funktionsschema von MOREX /117/

Im Zentrum des Interesses steht die mittlere Verweilzeit. Bei den Versuchen wurde die minimale Verweilzeit an diversen Positionen gemessen. Diese Daten werden zur Bestätigung der Simulationsergebnisse genutzt, um die errechnete mittlere Verweilzeit gemäß „MOREX“ zu bestätigen. Die gemessenen Temperaturen sowie die von „MOREX“ simulierten mittleren Verweilzeiten werden zur Kalkulation des Vernetzerumsatzes herangezogen.

7 GEMESSENE UND SIMULIERTE PROZESSGRÖßEN

7.1 Gesamtprozess beschreibende Größen

Der spezifische mechanische Energieeintrag wurde in Teilen der Versuchsreihen zum Gegenstand der Prozessvariation gemacht. Dieser wurde während der Versuchsdurchführung ermittelt aus dem Quotient der Stromaufnahme des Schneckenantriebs und dem von der Dosierung vorgegebenen Durchsatz. Zur indirekten Einstellung des spezifischen mechanischen Energieeintrags wurde die Schneckendrehzahl entsprechend angepasst. Abbildung 34 zeigt das Resultat dieser Vorgehensweise zusammen mit der Versuchsreihe mit konstantem Durchsatz.

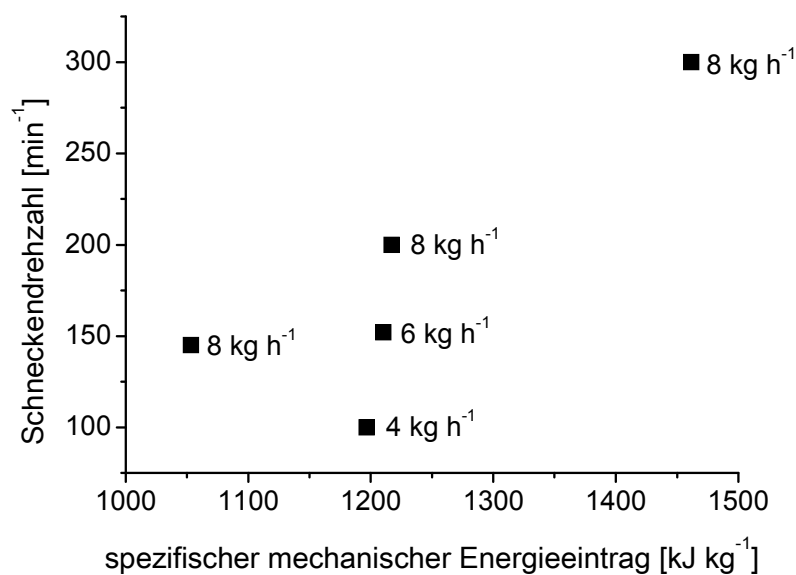


Abbildung 34: Spezifischer mechanischer Energieeintrag der Extrusionsversuche

Mit einem eingestellten Durchsatz von 8,0 kg h⁻¹ wurden drei Versuche durchgeführt. Hier wurden die Schneckendrehzahlen 145 min⁻¹, 200 min⁻¹ und 300 min⁻¹ eingestellt. Dies mündete in unterschiedlichen spezifischen, mechanischen Energieeinträgen.

Die Versuche mit den Durchsätzen von 4,0 kg h⁻¹, 6,0 kg h⁻¹ und 8,0 kg h⁻¹ wurden ebenfalls mit unterschiedlichen Drehzahlen gefahren. Diese wurde so gewählt, dass annähernd gleiche Einträge spezifischer mechanischer Energie in Höhe von 1200 kJ kg⁻¹ resultierten.

Zur Identifizierung der Ursache von Materialeigenschaftsänderungen durch den Prozess liefert das Versuchsprogramm folgende Vergleichsmöglichkeiten:

- Versuche mit gleichem Energieeintrag und unterschiedlicher Drehzahl und Durchsatz
- Versuche mit gleichem Durchsatz und unterschiedlicher Drehzahl und Energieeintrag
- Versuche mit annähernd gleicher Drehzahl und unterschiedlichem Energieeintrag und Durchsatz

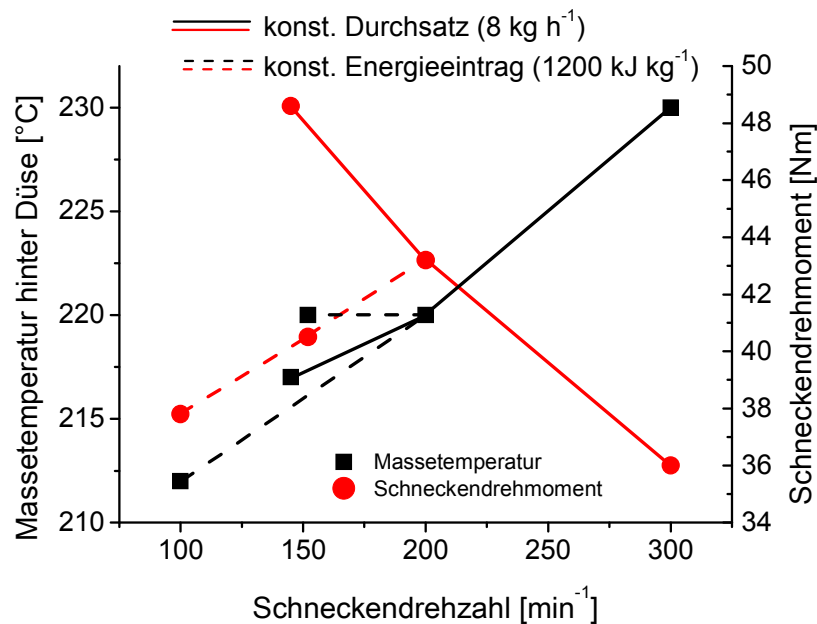


Abbildung 35: Massetemperatur hinter der Düse und Schneckendrehmoment

Das Schneckendrehmoment ergibt sich in erster Linie aus Füllgrad und Viskosität des Extrudats, wobei Letztere wiederum temperaturabhängig ist. Bei konstantem Durchsatz von 8 kg h^{-1} ergibt sich erwartungsgemäß ein Abfall des Momentes bei Steigerung der Schneckendrehzahl, da durch den höheren Energieeintrag mit höherer Massetemperatur und damit kleinerer Viskosität zu rechnen ist. Die Viskosität sinkt zusätzlich durch die höhere Scherrate. Außerdem sinkt der Füllgrad in teilgefüllten Bereichen durch höhere Schneckendrehzahl. Eine Durchsatzsenkung verbunden mit einer Drehzahlreduzierung zur Erzielung gleicher Energieeinträge führt zu einem gegenläufigen Trend. Das Drehmoment sinkt bei ebenfalls sinkender Massetemperatur.

Die Temperatur hinter der Düse hängt scheinbar vordergründig von der Schneckendrehzahl ab. Der Düsendruck betrug bei den durchgeführten Extrusionsversuchen 15-20 bar ohne erkennbare Abhängigkeiten von der Stellgrößenvariation.

Die Kenntnis über die dargestellten Prozessgrößen, welche nur einen Prozesspunkt (z.B. Düsendruck und Massetemperatur hinter der Düse) oder den Gesamtprozess beschreiben (z.B. Schneckendrehmoment), lässt keine Aussagen über Stoffgrößen entlang des Prozesses zu. Obige Größen gehören zur Prozessbeschreibung, werden jedoch – mit Ausnahme der Massetemperatur hinter der Düse – im weiteren Verlauf nicht für tieferegehende Betrachtungen oder Rechnungen genutzt.

7.2 Prozesspositionsabhängige Prozessgrößen

Alle Prozessgrößen in Abhängigkeit der Prozessposition bzw. der Schneckenposition entspringen gemäß Kapitel 6.3 der durchgeführten Prozessanalyse sowie der Prozesssimulation mit dem Programm „MOREX“. Es wird sich im Folgenden auf die wesentlichen Größen „Massetemperatur“ und „mittlere Verweilzeit“ beschränkt.

7.2.1 Massetemperaturen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Massetemperaturbestimmung an unterschiedlichen Prozesspositionen dargestellt. Wie beschrieben kann ein Einfluss der Zylindertemperatur ausgeschlossen werden. Die Temperaturen wurden während des stationären Extrusionsbetrieb aufgenommen.

Schneckenposition „0 mm“ bezeichnet den Start des betrachteten Prozessbereichs. Dieser ist gleichzusetzen mit der Probeentnahmestelle des 4. Zylinderelements und damit direkt nach dem Zusammentreffen von Thermoplast und Kautschukmischung.

Die Massetemperaturen hinter der Düse sind in Abbildung 36 und Abbildung 37 gesondert gekennzeichnet.

Abbildung 36 zeigt die Massetemperaturen des Extrudats an mehreren Prozesspositionen der Versuche mit identischem Durchsatz und unterschiedlichen Schneckendrehzahlen. Der Eintrag mechanischer, spezifischer Energie beträgt in Abhängigkeit der Stellgrößen 1050 kJ kg^{-1} bis 1450 kJ kg^{-1} . Die geraden Verbindungslinien zwischen den eingezeichneten Messpunkten sollen nicht zum Ausdruck bringen, dass der tatsächliche Temperaturverlauf linear sei.

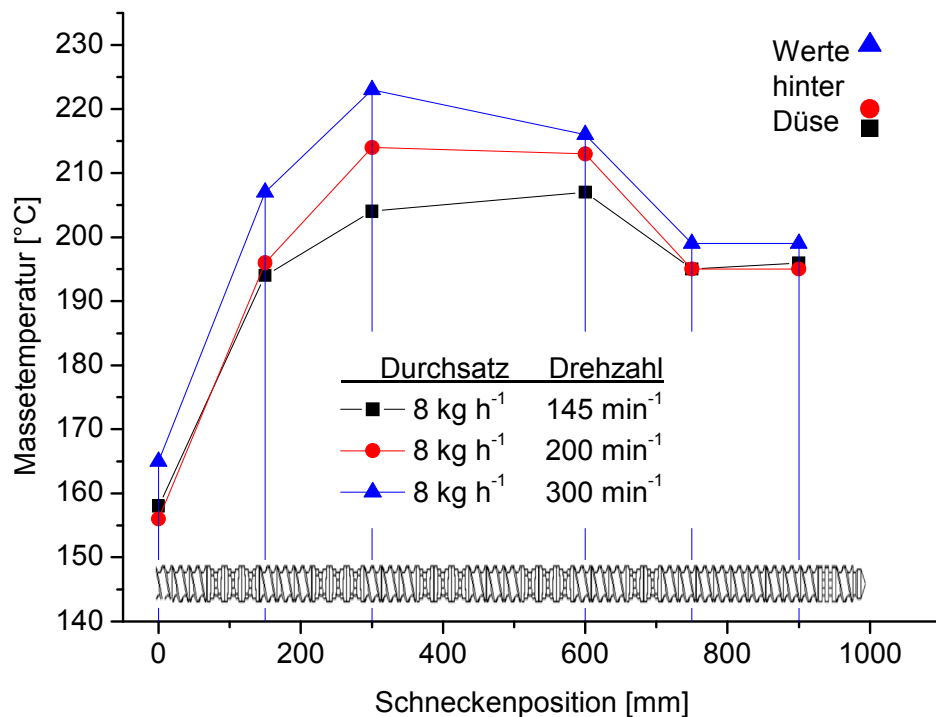


Abbildung 36: Massetemperatur in Abhängigkeit der Prozessposition bei Extrusionsversuchen mit konstantem Durchsatz und unterschiedlichem Energieeintrag

Bei Schneckenposition 0 mm liegt die Massetemperatur in einem Bereich von 157°C bis 165°C. Bei diesem Temperaturniveau ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzung gemäß Tabelle 9 vernachlässigbar gering. An dieser Stelle wird folglich ein Startvernetzungsgrad von 0% angenommen. Gleichzeitig ist an dieser Stelle die Temperatur ausreichend hoch, um aufgeschmolzenes Polypropylen vorliegen zu haben. Dies konnte auch rein visuell bei Probenentnahme festgestellt werden. Bei zu tiefer Temperatur käme es zum Erstarren des Polypropylens, welches dann über Dissipation des kontinuierlich vorliegenden EPDMs wieder aufgeschmolzen werden müsste.

Durch die eingebrachte Scherung kommt es bei allen Versuchen zu einem signifikanten Temperaturanstieg. Bereits nach der ersten Knetblockzone übersteigt die Massetemperatur die eingestellte Zylindertemperatur von 180°C. Es ist folglich davon auszugehen, dass ab dieser Prozessposition über die Zylinderwand Wärme abgeführt wird. Der Temperaturanstieg ist erwartungsgemäß abhängig von der Schneckendrehzahl, da bei gleichen Durchsätzen mit gleicher Verweilzeit in vollgefüllten Bereichen zu rechnen ist. Mit steigender Drehzahl erfährt das Extrudat höhere Scherraten als auch mehr Stromteilungen bei schmalen Knetblöcken.

Bis zur Prozessposition „600 mm“ gleichen sich die Massetemperaturen mit einer Differenz von 10°C wieder an. Dies ist mit der Temperierwirkung des Zweischneckenextruders

erklärbar. Im Falle von einer Drehzahl von 200 min^{-1} ergibt sich keine Temperaturänderung. Hier scheint sich ein Gleichgewicht zwischen Energieeintrag durch Dissipation und Wärmeabfuhr über die Zylinderwand einzustellen. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass unterschiedliche Temperaturen unterschiedliche Vernetzungsraten hervorrufen, welche wiederum durch Reaktionswärme die Temperaturentwicklung beeinflussen.

Zwischen Prozessposition „600 mm“ und „750 mm“ kommt es in allen 3 Fällen zu einem Absinken der Massetemperatur. In diesem Bereich der Schnecke ist erstmalig ein Knetblockbereich ohne abstauende Elemente verbaut. Eine Teilfüllung sowie ein deutlich geringerer Eintrag mechanischer Energie sind die Folge, so dass die Kühlwirkung über die Zylinderwand dominieren könnte. Das System ist in axialer Richtung zwischen Zone 10 und Zone 8 offen. Es steht folglich eine große Oberfläche zur Verfügung, über die in Zone 9 entgast werden kann. Es konnte nicht geklärt werden, ob mit dem Übergang des Extrudats von einem druckbehaftetem Bereich beim letzten der 4 wiederkehrenden Knetblockzonen in einen drucklosen Bereich eine physikalisch begründete Temperaturreduktion einher geht. Hierbei ist nicht ausschließlich die Drucksenkung zu berücksichtigen. Auch das Ausgasen der niedermolekularen Spaltprodukte, welche bei der Vernetzungsreaktion entstehen, könnte eine Erklärung für dieses Phänomen sein. Hierbei handelt es sich um die flüchtigen Substanzen Butanol, Propanon, Dihydroxyisopropylbenzen, Diacetylbenzen sowie Methan, welche aus der Schmelze desorbieren und dementsprechend Ihre stoffspezifische Absorptionenthalpie wieder freisetzen /136-138/.

Zwischen Zylinderzone 9 und 10 (Prozesspositionen „750 mm“ und „900 mm“) ist keine Temperaturänderung erkennbar. Dies korreliert mit der äußerst geringen Scherwirkung der Schnecke in diesem Bereich. Hier sind ausschließlich Fördererlemente verbaut.

An allen Messstellen wurde die Schnecke derart gestaltet, dass an der Messstelle kein Rückstau bzw. nur eine Teilfüllung zu erwarten ist. Nur auf diese Weise kann davon ausgegangen werden, dass ein Öffnen der Probeentnahmeplatte den vorangeschalteten Prozess an sich nicht beeinflusst. Im Fall von Zone 10 wurde die Schnecke ebenso gestaltet, d.h. es wurden Fördererlemente verbaut, welche eine Teilfüllung bewirken. Durch die Verjüngung in der darauffolgenden Düse durch die Zweilochplatte kam es jedoch zu einem üblichen Druckaufbau, welcher je nach Stellgrößenwahl bei 15-20 bar lag. Dies führte zur Vollfüllung im düsennahen Bereich von Zone 10 und einem Temperaturanstieg. Da dieser Druckaufbau durch Entnahme der Probeentnahmeplatte entfiel, muss die Massetemperatur im Prozess an dieser Stelle höher gewesen sein als der angegebene Messwert. Dieser Umstand trifft ausschließlich bei Zylinderzone 10 zu.

Dieselbe Untersuchung bei Extrusionsversuchen mit identischem Eintrag mechanischer Energie ist Abbildung 37 entnehmbar.

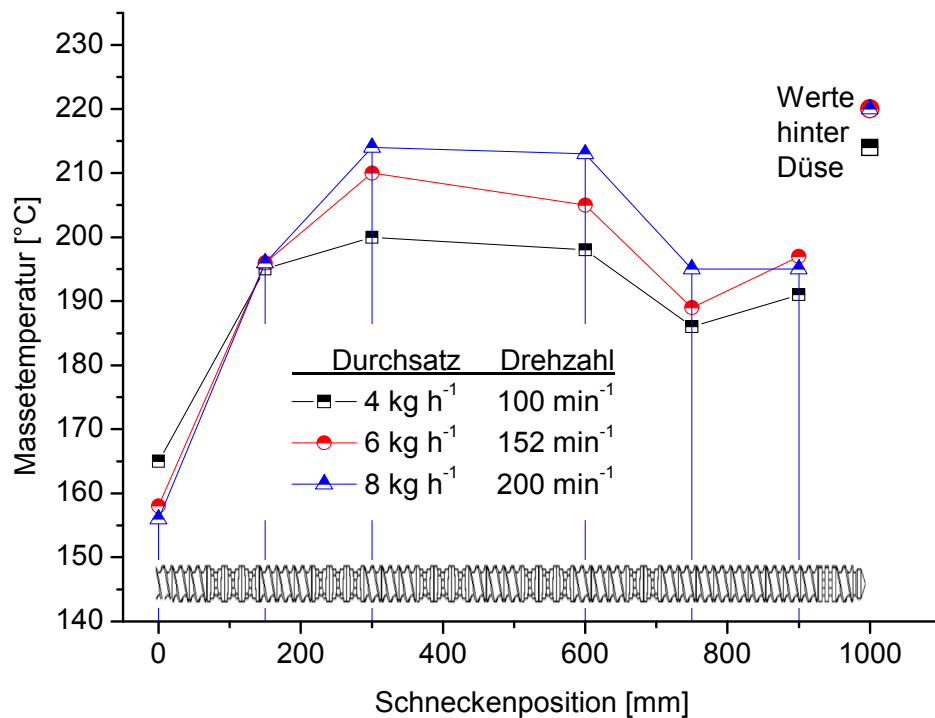


Abbildung 37: Massetemperatur in Abhängigkeit der Prozessposition bei Extrusionsversuchen mit konstantem mechanischem Energieeintrag

Abbildung 36 und Abbildung 37 zeigen prinzipiell dieselben Temperaturverläufe. Ein starker Massetemperaturanstieg bis Zone 6 wird gefolgt von einem Temperaturrückgang ab Prozessposition „600 mm“. Ebenfalls der erneute Temperaturanstieg, hervorgerufen durch den Rückstau, taucht mit vergleichbaren Temperatursteigerungen von 15°C bis 25°C wieder auf. Der prinzipielle Temperaturverlauf ist folglich unabhängig von der Stellgrößenvariation und stattdessen eine Folge des Versuchsaufbaus.

Zu Beginn des betrachteten Bereichs liegt die Temperatur zwischen 155°C bis 165°C. Es ist folglich wieder mit keinem nennenswerten Vernetzerumsatz bis zu dieser Stelle zu rechnen.

Der folgende Temperaturanstieg bis Zone 6 bzw. Position „300 mm“ zeigt sich drehzahl- bzw. durchsatzabhängig. Dies kann mit unterschiedlichen Scherraten erklärt werden. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass es durchaus möglich ist, dass bis zu dieser Prozessposition sich die Einträge der mechanischen Energie unterscheiden. Nur über den gesamten Prozess konnte der spezifische, mechanische Energieeintrag konstant gehalten werden.

Der Temperaturverlauf zwischen Prozessposition „300 mm“ und dem Extrudataustrag ist bereits diskutiert worden. Für die Ergebnisse gemäß Abbildung 37 gelten dieselben Erklärungen und Zusammenhänge.

7.2.2 Verweilzeit

Die Verweilzeit wurde mit „MOREX“ berechnet, wobei die berechneten Daten mit den gemessenen Verweilzeitwerten sehr gut abgesichert werden konnten. Die hieraus errechneten Füllgrade waren ebenfalls plausibel. Im Folgenden wird ausschließlich die mittlere Verweilzeit gemäß Prozesssimulation diskutiert.

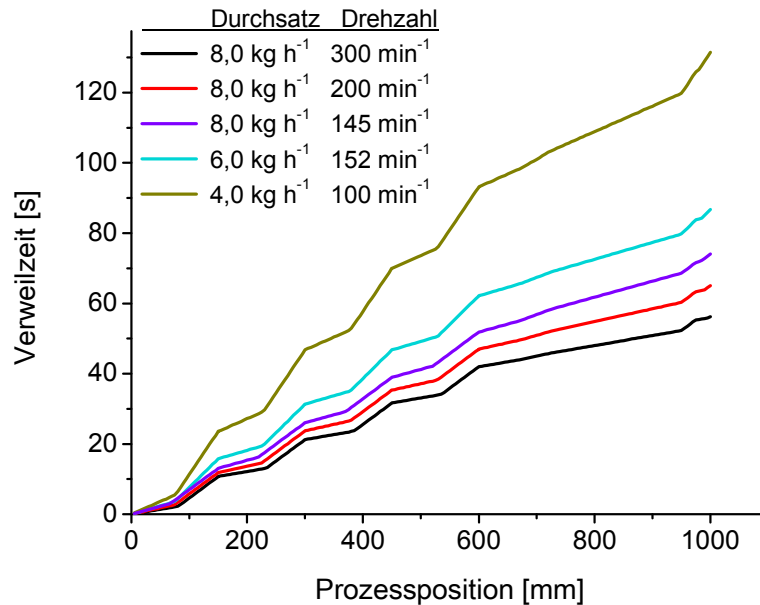


Abbildung 38: Mittlere Verweilzeit laut Prozesssimulation

Deutlich sind für alle Stellgrößen Prozessabschnitte unterschiedlicher Steigung zu erkennen, welche Förderzonen mit Teilfüllung und Knetzonen mit Vollfüllung des Schneckenkanals anzeigen. Die Verweilzeitverläufe zeigen sich erwartungsgemäß unterschiedlich in Abhängigkeit vom Stellgrößensatz. Kürzeste Verweilzeiten werden mit schnellster Schneckendrehzahl (300 min^{-1}) und höchstem Durchsatz ($8,0 \text{ kg h}^{-1}$) erreicht. Die längste mittlere Verweilzeit tritt bei gegenteiliger Einstellung (100 min^{-1} , $4,0 \text{ kg h}^{-1}$) auf.

Die Verweilzeiten beziehen sich auf den Prozessbereich entlang der Schnecke nach Zugabe der Kautschukmischung. Position „0 mm“ entspricht der Probeentnahme in Zone 4. Der Bereich hinter der Schneckenspitze – im Extruderkopf – ist wie ein vollgefüllter Schneckenabschnitt zu betrachten, d.h. es herrscht ausschließlich eine Abhängigkeit vom Durchsatz. Für weitere Berechnungen wurde in diesem Bereich die hinter der Düse gemessene Temperatur und die Verweildauer gemäß Tabelle 12 angenommen. Diese Verweilzeit entspringt dem Volumen im Extruderkopf.

Tabelle 12: Verweildauer im Extruderkopf

Durchsatz [kg h ⁻¹]	4,0	6,0	8,0
Verweildauer [s]	33	22	17

8 STOFFGRÖßEN

8.1 Vernetzungsgrad

Hauptanliegen dieser Arbeit ist es, eine Aussage über den Peroxidumsatz in Abhängigkeit der Prozessposition zu treffen. Dieser ist direkt verknüpft mit dem Viskositätsverhältnis der beiden Polymerphasen und so maßgeblich verantwortlich für die Ausbildung der Phasenmorphologie. Überdies wird ein Vernetzungsgrad bzw. ein Viskositätsverhältnis bzw. ein Speichermodulverhältnis vermutet, ab welchem keine signifikanten Morphologieänderungen mehr auftreten. Diese Fragestellung steht im Fokus der Untersuchung der dem stationären Extrusionsbetrieb entnommenen Blendproben.

Stellvertretend für den Vernetzungsgrad wurde der Peroxidumsatz auf Basis der gemessenen Temperaturen (vgl. Kapitel 7.2.1), der simulierten, mittleren Verweilzeiten (vgl. Kapitel 7.2.2) sowie der vorab bestimmten Vernetzungskinetik (Kapitel 5.5) schrittweise anisotherm errechnet. Die Schrittweite wurde auf 5 mm festgelegt. Für die fünf realisierten Prozessparametersätze sind die prozesspositionsabhängigen Peroxidumsätze Abbildung 39 zu entnehmen.

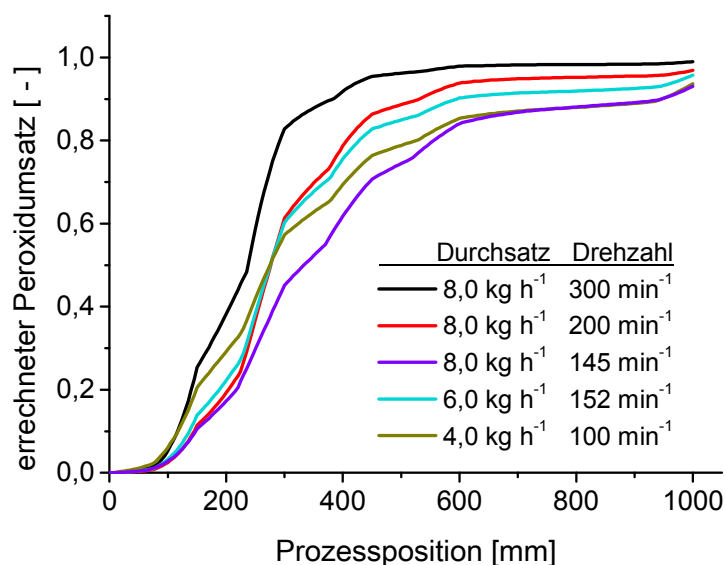


Abbildung 39: Errechneter Peroxidumsatz in Abhängigkeit der Prozessposition

Ausgehend von einem Start-Peroxidumsatz von 0% im betrachteten Bereich ist bei allen Kurven ein ungleichmäßiger Anstieg zu erkennen. Dieser ist auf unterschiedliche Verweilzeiten bedingt durch unterschiedliche Füllgrade zurückzuführen. Ab Position 600 mm verlaufen alle Umsatzkurven oberhalb von 85%, wobei das Niveau der eingestellten Drehzahl weitestgehend entspricht. Vor Erreichen dieses Umsatzplateaus, welches auf einen Temperaturrückgang zurückzuführen ist, ist keine klare Zuordnung zu den Prozessstellgrößen möglich. Bei den Versuchen mit der größten Drehzahl (300 min⁻¹) und

der kleinsten Drehzahl (100 min^{-1}) wird ein Umsatz von 25% bei den frühesten Prozesspositionen erreicht. Dieser Umsatz entspricht dem Drehmomentmaximum bei den Innenmischerversuchen gemäß Kapitel 5.4.3.2.

Der Peroxidumsatz im Bereich zwischen Schneckenspitze und Materialaustritt wurde isotherm berechnet, da hier deutlich geringere Scherraten und damit Dissipation auftreten als entlang der Schnecke. Das Verweilzeitverhalten in diesem Bereich wurde in Kapitel 7.2.2 dargelegt. Für alle Extrusionsversuche ergibt sich, dass durch die Verweilzeit gemäß Tabelle 12 und der hohen Massetemperaturen Peroxidumsätze von $>98,0\%$ erreicht werden. Der Materialrückstau durch den Gegendruck der Düse zusammen mit den hohen Massetemperaturen bewirkt folglich eine Restvulkanisation im Düsenkopf.

Neben der Betrachtung des Vernetzungsgrades in Abhängigkeit der Prozessposition ist dieselbe Größe ebenfalls als Funktion der Zeit von Interesse. Diese Überlegungen münden in einer Vernetzungsgeschwindigkeit, welche vor dem Hintergrund, dass die Kautschuktröpfchendispergierung auch eine Funktion der Beanspruchungszeit ist, ihre Berechtigung hat.

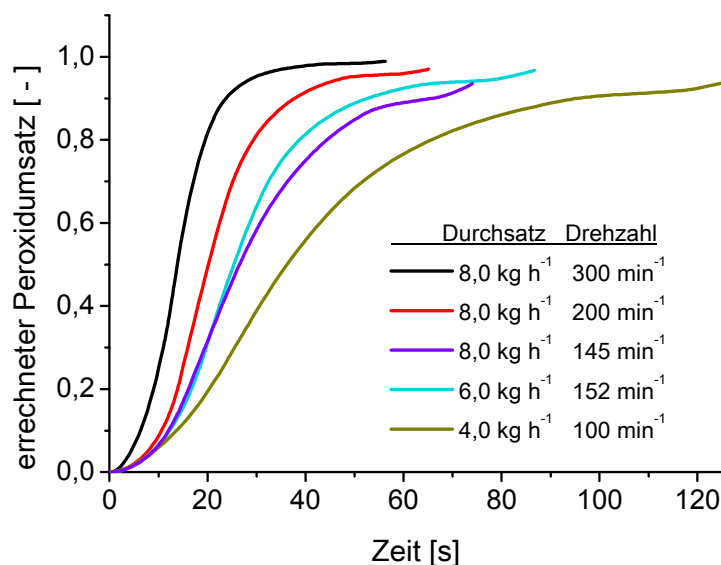


Abbildung 40: Errechneter Peroxidumsatz in Abhängigkeit der Zeit

Als Funktion der Zeit treten den Peroxidumsatz betreffend größere Unterschiede auf als in Abhängigkeit der Prozessposition. Mit sinkender Drehzahl und sinkendem Durchsatz verläuft auch der Peroxidumsatz langsamer. Die Zeitspanne zur Erreichung unterschiedlicher Umsätze ist in Tabelle 13 wiedergegeben. Die übrigen Werte von Versuchen anderer Prozessstellgrößen liegen zwischen den in Tabelle 13 dargestellten Werten.

Tabelle 13: Zeitspanne bis zum Erreichen bestimmter Peroxidumsätze

Drehzahl	10%	25%	50%	75%
300 min ⁻¹	6 s	10 s	14 s	18 s
100 min ⁻¹	14 s	23 s	36 s	58 s

Es wird davon ausgegangen, dass sich die Phaseninversion - den Ergebnissen der Innenmischerversuche entsprechend - hauptsächlich im Bereich von 25%igem Peroxidumsatz einstellt. Die Umsätze 25% und 50% sind als Funktion der Schneckenposition bzw. Schneckenelemente in Abbildung 41 dargestellt.

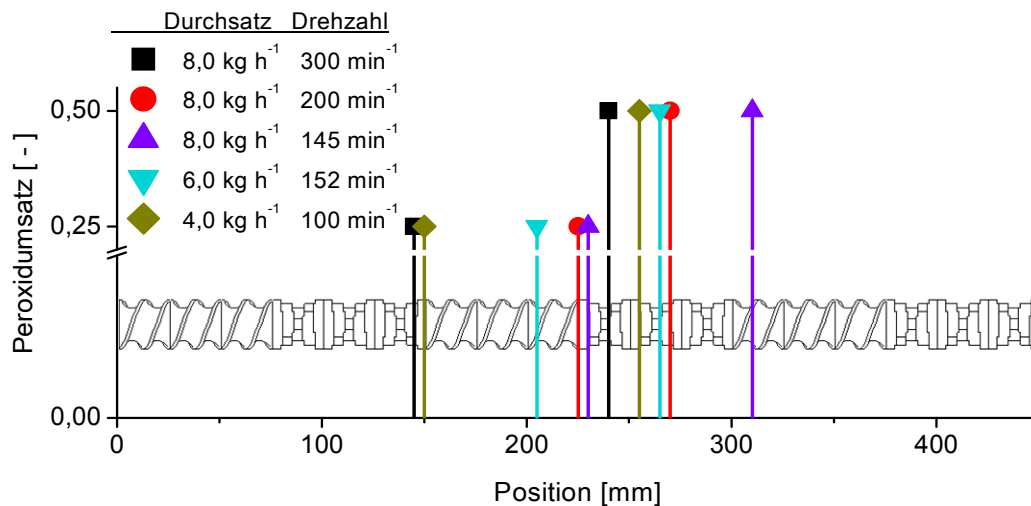


Abbildung 41: 25% und 50% Vernetzerumsatz als Funktion der Prozessposition

Für alle Stellgrößenätze ergibt sich ein Peroxidumsatz von 25% zwischen der ersten und zweiten Knetzone. 50% Peroxidumsatz werden, mit Ausnahme des Versuchs mit dem geringstem Energieeintrag, im zweiten Knetbereich realisiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die indirekte Variation der nicht-einstellbaren Prozessgrößen zu geringen Änderungen des Verlaufs der Stoffgröße „Vernetzungsgrad“ in Abhängigkeit der Prozessposition führt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich eine Drehzahlerhöhung gleichzeitig temperatursteigernd und verweilzeitmindernd, eine Drehzahlreduzierung entsprechend umgekehrt auswirkt. Beides zusammengenommen gleicht sich hinsichtlich des prozesspositionsabhängigen Peroxidumsatz teilweise aus. Ein signifikanter Einfluss der realisierten Prozessgrößenvariation ist jedoch auf den Peroxidumsatz in Abhängigkeit der Zeit erkennbar.

8.2 Vernetzungsgeschwindigkeit

Die errechnete Umsatzgeschwindigkeit des Vernetzers ist Abbildung 42 entnehmbar.

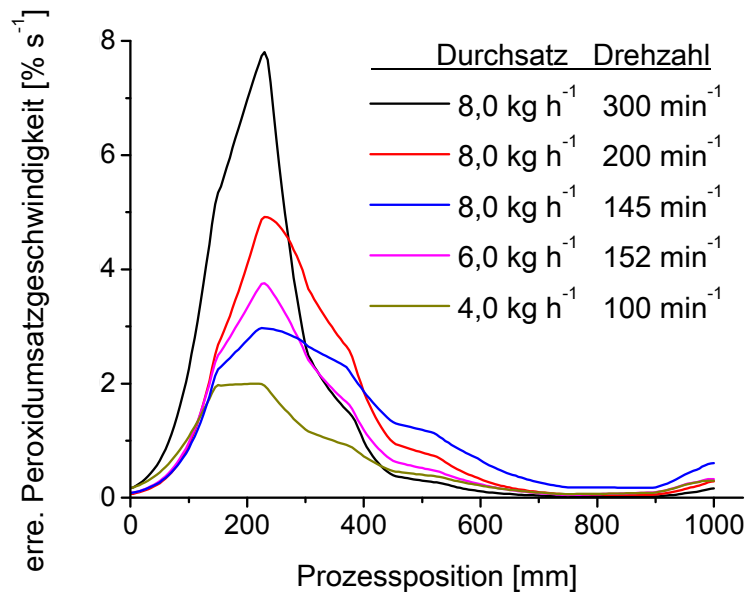


Abbildung 42: Errechnete Peroxidumsatzgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Prozessposition

Alle Prozessstellgrößenvarianten führen zu unterschiedlichen maximalen Umsatzgeschwindigkeiten. Diese liegen zwischen 2 % s⁻¹ bis 7,5 % s⁻¹. Das Maximum der Umsatzgeschwindigkeit liegt für den Versuch mit der kleinsten Schneckendrehzahl von 100 min⁻¹ bei 150 mm bis 220 mm. Diese Position liegt unmittelbar vor der 2. Knetblockzone. Bei den übrigen Versuchen wurde das Maximum im Bereich von 230 mm bis 260 mm (2. Knetblockzone) erreicht.

Eine maximale Peroxidumsatzgeschwindigkeit ist auch bei der Analyse der dynamischen Vulkanisation im Innenmischer im Bereich der Phaseninversion bei ca. 25% und darüber erkannt worden.

8.3 Viskositätsverhältnis

In Kapitel 5.3.3 wurde der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Speichermodul und Betrag der komplexen Viskosität beider Polymere eine Abhängigkeit vom Peroxidumsatz bestimmt. Diese Abhängigkeit wurde unter Voraussetzung der Öl- sowie Vernetzerverteilung aufgeklärt. Die folgenden Diagramme berücksichtigen folglich die Ölverteilung sowie den Abbau des Polypropylens durch radikalischen Angriff.

Das Verhältnis der Speichermoduli G' in Abhängigkeit des Peroxidumsatzes ist als Funktion der Prozessposition in Abbildung 43 dargestellt.

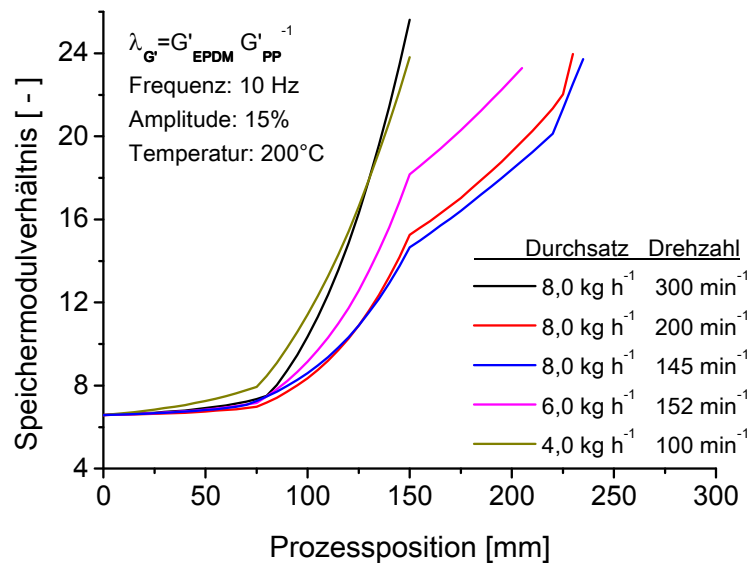


Abbildung 43: Verhältnis der Speichermoduli in Abhängigkeit der Prozessposition

Unabhängig von den Stellgrößen des Prozesses ergibt sich für einen Peroxidumsatz von 0% ein Speichermodulverhältnis von ca. 6. Durch einsetzende Vernetzung und Kettenabbau des Polypropylens wird das Verhältnis immer größer, obgleich zwischen 0 mm und 100 mm nur ein minimaler Anstieg erkennbar ist. In diesem Bereich ist die Massetemperatur mit 155°C - 165°C noch zu tief für einen einflussreichen Peroxidzerfall. Ein Knick der Kurven bei Position 150 mm zeigt den Übergang des abstauenden Knetblocks des ersten der vier sich wiederholenden Knetbereiche zu einem Fördererelement an. In Abhängigkeit der Prozessstellgrößen wird ein Speichermodulverhältnis von 24 zwischen Position 150 mm und 235 mm erreicht. Dieses Speichermodulverhältnis ist gleichbedeutend mit 25%igen Peroxidzerfall.

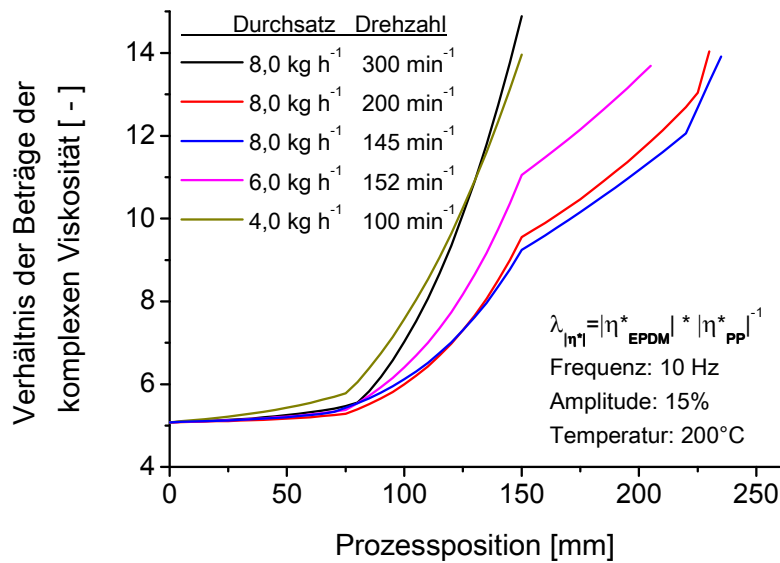


Abbildung 44: Verhältnis der Beträge der komplexen Viskositäten in Abhängigkeit der Prozessposition

Der Verlauf der komplexen Viskositäten bzw. deren Betrag in Abhängigkeit der Prozessposition verläuft analog zu dem der Speichermoduli. 0% Peroxidumsatz und 25% Peroxidumsatz werden repräsentiert durch Verhältnisse der Beträge der komplexen Viskosität von 5 und 14.

Ein anderes Bild zeigt sich bei Auftragung des Betrags der Verhältnisse der komplexen Viskosität über der Zeit.

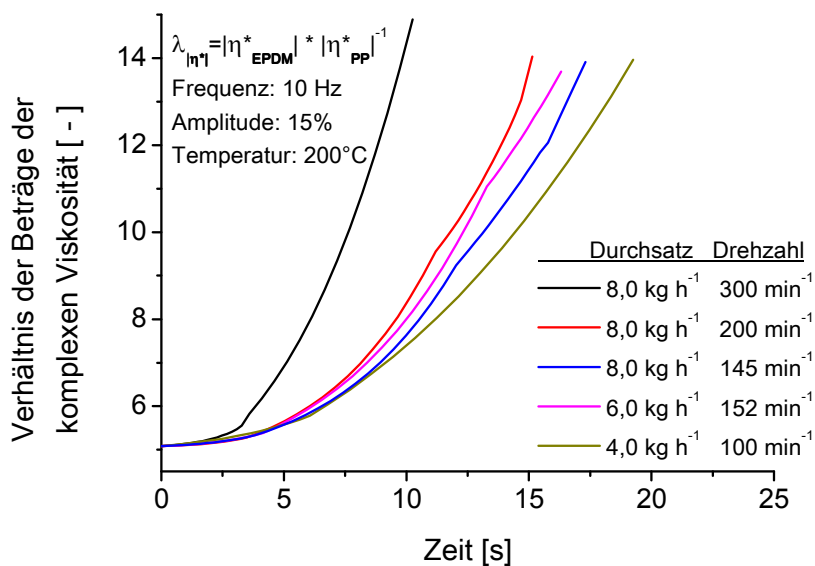


Abbildung 45: Verhältnis der Beträge der komplexen Viskositäten in Abhängigkeit der Zeit

Im untersuchten Bereich zwischen 0% und 25% Umsatz macht sich der Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Änderung des Verhältnisses der Beträge der komplexen Viskositäten bemerkbar. Die hohe Drehzahl von 300 min^{-1} führt zu hohen Temperaturen und hohen Peroxidzerfallsraten. Niedrige Drehzahlen bewirken einen langsameren Temperaturanstieg und somit einen langsameren Umsatz des Vernetzers. Ungeachtet dieses einfachen Zusammenhanges offenbart Abbildung 45 jedoch eine wesentliche Information: Im Bereich, wo die Phaseninversion erwartet wird – d.h. bei einem Umsatz von 25% bzw. einem Verhältnis der Beträge der komplexen Viskositäten von ca. 14 – ist deren zeitliche Änderung unterschiedlich. Dies kann an der Steigung der Kurven aus obiger Abbildung bei einem Wert des Verhältnisses von 14 abgelesen werden. Diese betragen $0,73 \text{ s}^{-1}$ für eine Schneckendrehzahl von 100 min^{-1} und $2,1 \text{ s}^{-1}$ bei einer Drehzahl von 300 min^{-1} . Dieser Unterschied relativiert sich wieder, sollte die Änderung des Verhältnisses der Beträge der komplexen Viskositäten in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl – und damit der Scherrate - relevant sein. Dieser Quotient wäre für beide Fälle, ebenso wie die Materialeigenschaften, nahezu identisch.

9 MATERIALEIGENSCHAFTEN

9.1 Prüfkörperherstellung

Die granulierten TPV-Proben der einzelnen Extrusionsversuche wurden per Spritzgießen zu Prüfkörpern verarbeitet. Bereits hierin ist ein Nachweis für die thermoplastische Verarbeitbarkeit zu sehen.

Verwendet wurde der Micro-Compounder DSM Explore 15cm³ zum Aufschmelzen der TPV-Proben und der Micro-Moulder DSM Explore 10cm³ zum Spritzgießen von jeweils zwei S2-Schulterstäben pro Zyklus.

Die Form des Micro-Moulders wurde auf 60°C temperiert, alle übrigen Maschinenteile wurden auf 190°C temperiert. Die S2-Prüfkörper wurden für den Zug- sowie Hystereseversuch verwendet.

Platten einer Stärke von 5,9 mm für die Härtemessung sowie zur Bestimmung des Druckverformungsrests wurden an der Arburg Allrounder 221-250-55 bei gleicher Temperatureinstellung verspritzt.

Für mikroskopische Untersuchungen wurde eine Probe direkt aus einem Granulat Korn präpariert.

Bei der Prüfkörperpräparation der Proben, welche dem Prozess entnommen wurden, musste im Falle der Untersuchung am RPA lediglich sichergestellt werden, dass keine Feuchte anhaftete. Gleiches gilt für die Analyse am TGA sowie NMR.

Für die Durchführung von Zugversuchen wurden die dem Prozess entnommenen Proben bei 190°C für 8 min verpresst. Die Dauer in der Presse entspricht der doppelten t90-Zeit. Bei einer Probendicke von 2,0 mm kann davon ausgegangen werden, dass der Restperoxidgehalt weitestgehend und wie gewünscht zur Reaktion gebracht wurde.

9.2 Materialeigenschaften der Extrusionsproben

9.2.1 Härte

Die Härte der spritzgegossenen TPV-Proben ist in Abbildung 46 dargestellt. Bestimmt wurde diese Größe gemäß DIN 53 505 bei einer Messdauer von 3s und einer Temperatur von 23°C.

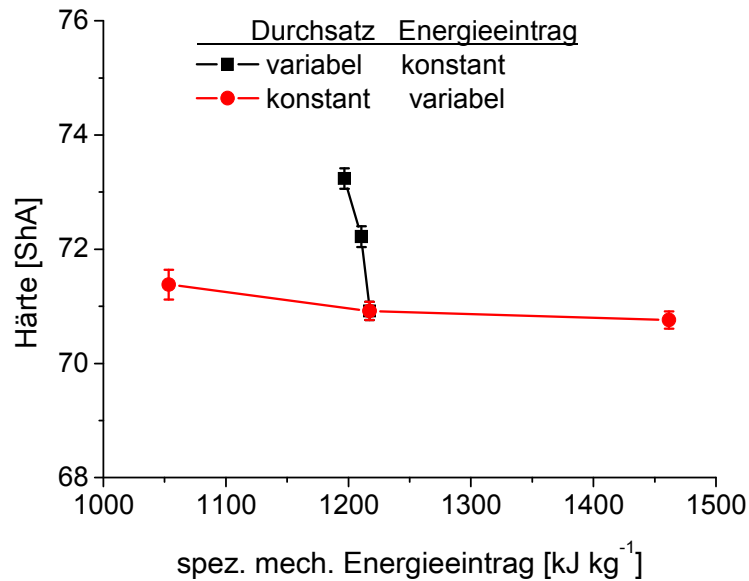


Abbildung 46: Härte der TPV-Materialproben

Mit Schwankungen von ± 1 ShA bewegen sich alle Werte zwischen 71 ShA und 73 ShA. Diese Unterschiede sind als gering zu beurteilen. Die Härte ist demnach keine Größe, die von der durchgeführten Prozessstellgrößenvariation abhängig ist. Vielmehr ist ein Indiz abzuleiten, dass bei den Versuchen keine nennenswerten Dosierschwankungen bzw. Abweichungen von der Rezeptur auftraten.

In der Tat zeigte sich bei Versuchsreihen, welche in dieser Arbeit nicht dargestellt sind, lediglich eine Abhängigkeit zum Füllstoff-, Weichmacher- und Thermoplastanteil, nicht hingegen zu den Prozessstellgrößen. Demgegenüber fand Machado /54/ eine starke Abhängigkeit der Härte vom Durchsatz.

9.2.2 Druckverformungsrest

Neben der Härte ist der Druckverformungsrest eine weitere wichtige Materialkenngröße von TPV, da hieraus Informationen über das viskoelastische Verhalten bei Druckbelastung resultieren.

Der Druckverformungsrest wurde gemäß ISO 815 mit Prüfkörpern des Typs B bestimmt. Die Prüfkörper wurden aus einer spritzgegossenen zylindrischen Scheibe einer Ausgangshöhe von 5,9 mm ausgebohrt. Weitere Prüfparameter sind Abbildung 47 zu entnehmen.

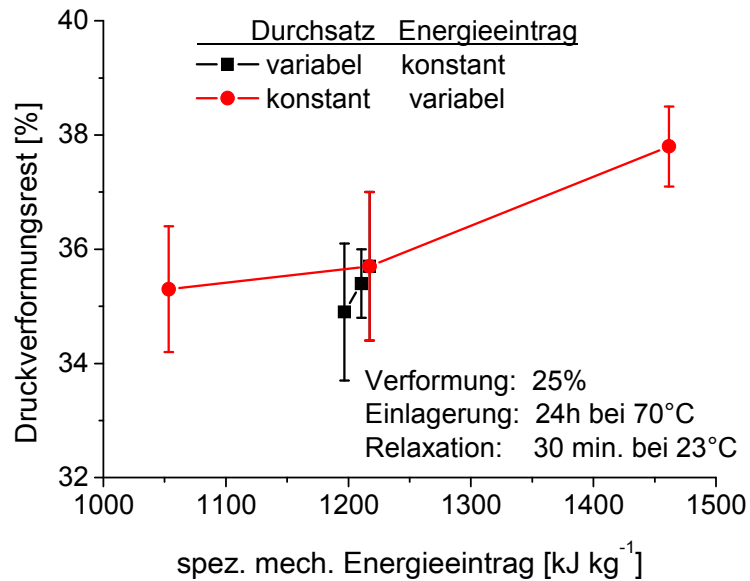


Abbildung 47: Druckverformungsrest der TPV-Materialproben

Der Druckverformungsrest aller Proben mit einem Eintrag spezifischer mechanischer Energie von weniger als 1250 kJ kg⁻¹ liegt zwischen 35% und 36%. Die Unterschiede sind nicht signifikant. Die Materialprobe mit dem höchsten Eintrag mechanischer Energie bzw. welche mit der höchsten Schneckendrehzahl von 300 min⁻¹ hergestellt wurde, zeigt mit 38% einen geringfügig höheren Druckverformungsrest. Dies könnte mit einem stärkeren Abbau der Thermoplastphase erklärt werden, welche während der Einlagerung bei 70°C zu einem stärkeren Fließen führt.

9.2.3 Zugversuch

Der Zugversuch wurde mit einer für Elastomere üblichen Prüfgeschwindigkeit von 200 mm min⁻¹ bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Extrusionsproben sind deckungsgleich und typisch für TPE. Beispielhaft ist der Spannungs-Dehnungs-Verlauf Abbildung 48 zu entnehmen.

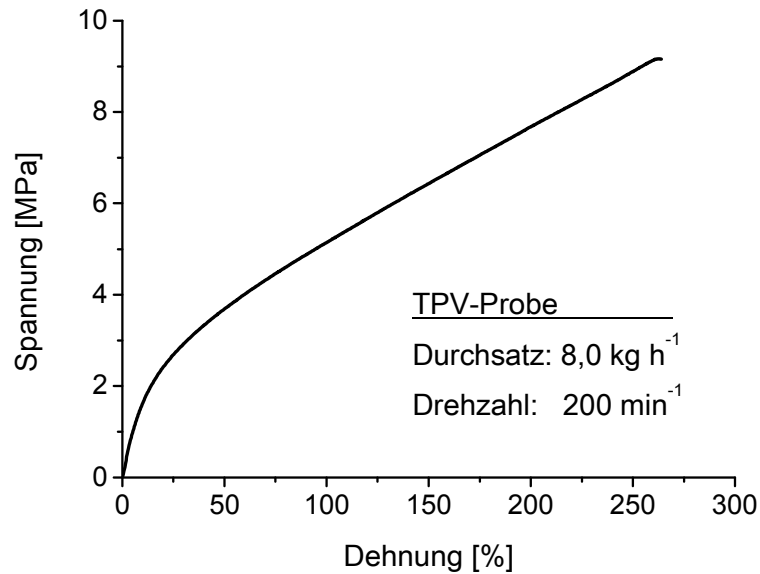


Abbildung 48: Spannungs-Dehnungs-Verhalten einer TPV-Probe

Der Verlauf ist typisch für TPV und offenbart Informationen über die Morphologie. Im Bereich kleiner Dehnungen wird vorwiegend der kontinuierlich vorliegende Thermoplast belastet, während die weniger feste Elastomerphase auf die Dehnung mit keinen nennenswerten Spannungen antwortet. Die Prüfung wurde bei Raumtemperatur und damit oberhalb der Glasübergangstemperatur der beiden Polymere durchgeführt. Bei geringen Dehnungen zeigt sich folglich das entropieelastische Deformationsverhalten des PP. Eine für Thermoplaste typische Prüfkörpereinschnürung findet nicht statt. Eine Steigerung des Kristallinitätsgrads führt zu einer Spannungssteigerung im Bereich kleiner Dehnungen. Bei Erhöhung der Dehnung auf ca. 40% kommt es zur plastischen Verformung des Polypropylens. Die Polymerketten werden in Belastungsrichtung orientiert. In diesem linearen Bereich zeigt sich der Einfluss der Vernetzungsdichte, mit deren Zunahme Reißfestigkeit, Reißdehnung und Druckverformungsrest in Grenzen verbessert werden können. Bevor es zum Bruch der Probe kommt, ist ein erneuter nicht-linearer Verlauf möglich /139-141/.

Da alle TPV-Proben ähnliche Spannungs-Dehnungs-Kurven aufweisen, kann kein Hinweis auf einen unterschiedlich stark ausgeprägten Molmassenabbau des PP in Abhängigkeit der Prozess-Stellgrößen gefunden werden.

Abbildung 49 zeigt die Spannungen der Proben bei Dehnungen von 50%, 100% und 200%.

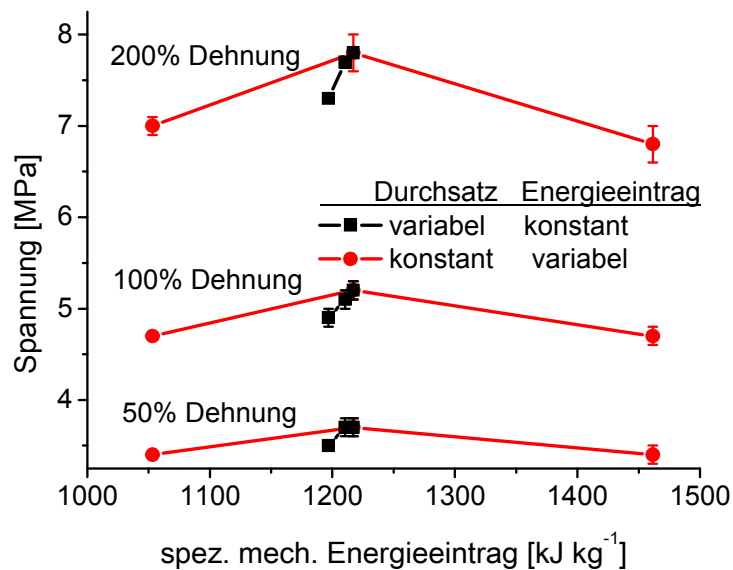


Abbildung 49: Spannungen der spritzgegossenen TPV-Proben bei den Dehnungen 50%, 100% und 200%

Bei einer Dehnung von 50% treten Spannungen von 3,4 MPa bis 3,7 MPa auf. In diesem Bereich wird die Spannung maßgeblich vom Thermoplasten bestimmt, welcher kontinuierlich vorliegt. Die Unterschiede der einzelnen Proben werden mit zunehmender Dehnung größer. Bei 200% wird mit der Probe mit der höchsten Drehzahl von 300 min⁻¹ und höchstem Energieeintrag von 1460 kJ kg⁻¹ mit 6,8 MPa die geringste Spannung erreicht. Die größten Spannungen von 7,7 MPa bis 7,8 MPa wird mit Proben gleichen spezifischen, mechanischen Energieeintrag und Drehzahlen von 152 min⁻¹ und 200 min⁻¹ erzielt.

Ein Trend fallender Spannungen wird ausgehend von diesen Werten bei Drehzahlsenkung erkannt. Im Falle gleichen spezifischen Energieeintrags ($n=100 \text{ min}^{-1}$) sinkt die Spannung auf 7,3 MPa, im Falle geringeren Energieeintrags ($n=145 \text{ min}^{-1}$) auf 7,0 MPa.

Die ermittelten Kennwerte beim Bruch der Probe sind Abbildung 50 entnehmbar.

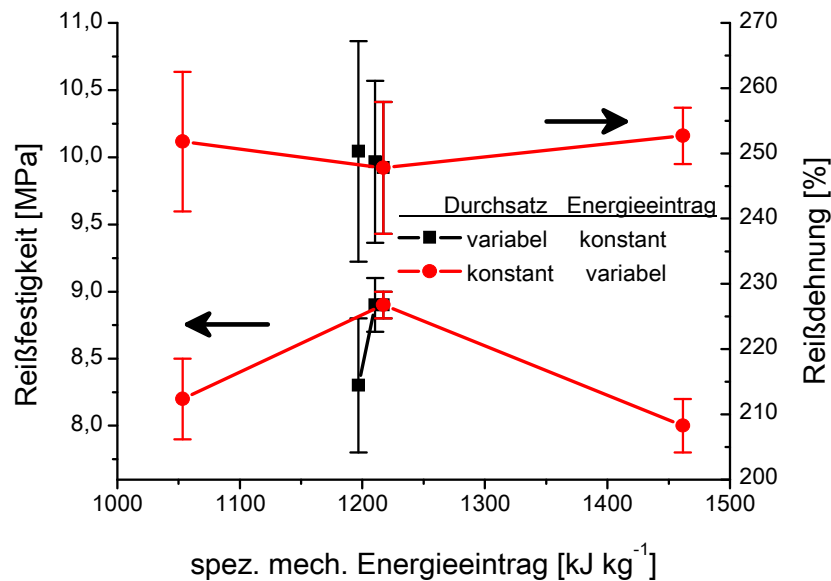


Abbildung 50: Reißfestigkeit und Reißdehnung der TPV-Proben

Die Reißdehnung zeigt keine Abhängigkeit vom spezifischen mechanischen Energieeintrag. Die Werte liegen stabil bei 250% Dehnung. Es ist jedoch auffällig, dass die geringste Standardabweichung des Kennwertes bei den Proben mit der größten Schneckendrehzahl von 300 min⁻¹ erzielt wird, die größte Standardabweichung zeigt sich bei der Probe mit geringster Drehzahlzahl von 100 min⁻¹.

Die Reißfestigkeit zeigt dieselben Trends wie die Spannungswerte bei 200%. Die absoluten Differenzen sind ebenfalls vergleichbar.

Zusammenfassend kann festgehalten werden:

- Bei einem spezifischen Energieeintrag von ca. 1200 kJ kg⁻¹ ergeben sich die höchsten Festigkeiten
- Bei steigendem Energieeintrag – und gleichzeitig steigender Schneckendrehzahl – resultieren geringere Reißfestigkeiten
- Bei sinkendem Energieeintrag (1050 kJ kg⁻¹) oder geringerer Schneckendrehzahl (100 min⁻¹) werden die Kennwerte ebenfalls schlechter
- Die Unterschiede der Kennwerte sind gering

9.2.4 Hystereseversuch

Ein wichtiges Kriterium für TPVs sind die elastischen Eigenschaften. Um Aussagen hierüber treffen zu können, wurde auf Zugbelastung mit S2-Prüfkörpern ein Hystereseversuch durchgeführt. Beispielhaft kann der Prüfablauf Abbildung 51 entnommen werden.

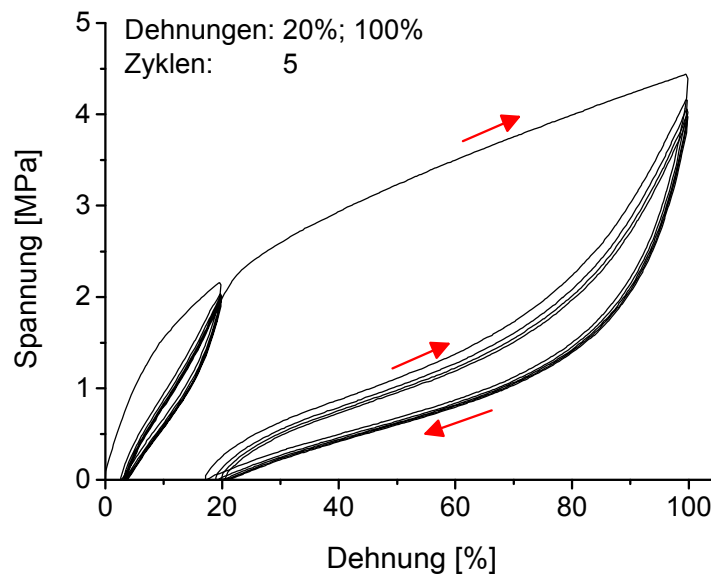


Abbildung 51: Hystereseversuch der Probe mit $n=300 \text{ min}^{-1}$

Zwei Dehnungen wurden mit einer Geschwindigkeit von 40 mm min^{-1} bei einer Prüftemperatur von 23°C angefahren. Die Dehnung von 20% hatte zum Ziel, vorwiegend eine Materialantwort des steiferen Polypropylens zu erhalten. 100% Dehnung wurde zwecks Belastung der EPDM-Phase gewählt. Die unterschiedlichen Steigungen verdeutlichen dies. Der jeweils letzte der 5 Zyklen wurde hinsichtlich der elastisch gespeicherten Verformungsarbeit ausgewertet. Dies geschah durch Verhältnisbildung der Integrale aus Belastungs- und Entlastungsweg, wie schematisch in Abbildung 52 dargestellt. Deutlich werden die - hauptsächlich auf das Polypropylen zurückzuführende - bleibende Dehnung von ca. 20% sowie der ebenso erwartete inelastische Anteil.

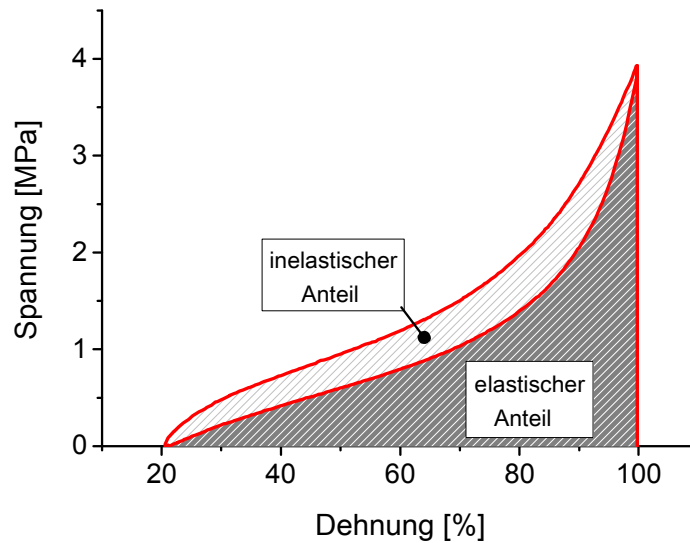


Abbildung 52: Be- und Entlastung bei 100% Dehnung (schematisch)

Die berechneten elastischen Anteile bei 20% Dehnung und 100% Dehnung sind Abbildung 53 und Abbildung 54 zu entnehmen.

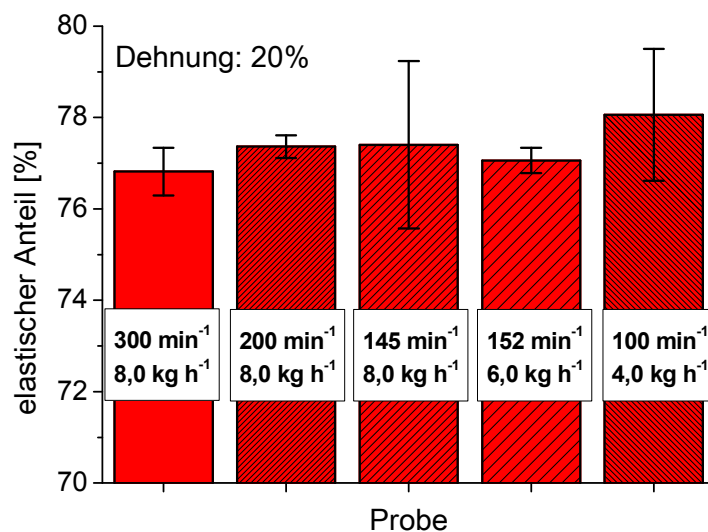


Abbildung 53: Elastischer Anteil bei Hystereseversuch, Dehnung: 20%

Bei einer Dehnung von 20% wurde für alle Proben ein elastischer Anteil von ca. 77% bestimmt. Die geringfügigen Unterschiede verlieren bei Berücksichtigung der Standardabweichung ihre Aussagekraft. Unterschiede in der Morphologie sowie bezüglich des Zustandes der Thermoplastphase sind nicht erkennbar.

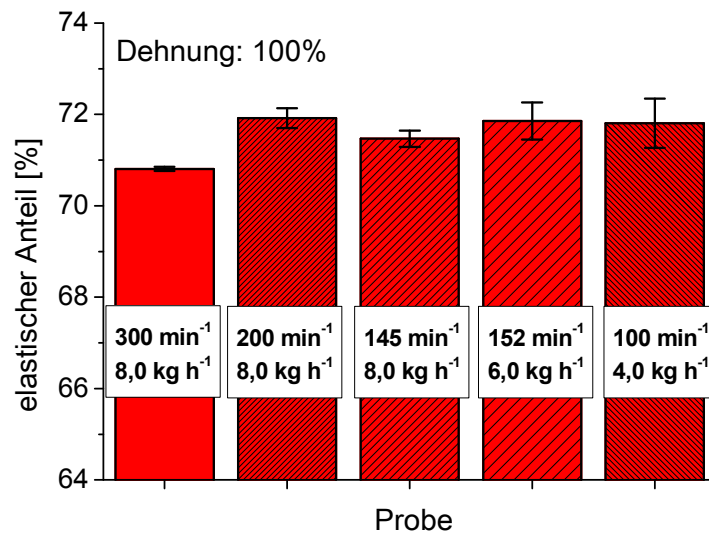


Abbildung 54: Elastischer Anteil bei Hystereseversuch, Dehnung: 100%

Bei einer Dehnung von 100% ergibt sich ein vergleichbares Niveau der ermittelten elastischen Anteile. Es werden bei allen Proben Werte zwischen 71% und 72% erreicht.

Die Standardabweichung ist bei dieser Dehnung geringer.

Eine Abhängigkeit dieses Materialkennwertes vom realisierten Prozessstellgrößensatz besteht nicht.

9.2.5 Morphologische Untersuchung mit dem TEM

Vor dem Hintergrund annähernd identischer Materialkennwerte aus Härtemessung, Druckverformungsrestbestimmung, Zugversuch sowie Hystereseversuch wurde sich bei der Durchführung der mikroskopischen Untersuchung mit dem **Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)** auf eine Probe beschränkt. Es wurde die TPV-Probe ausgewählt, welche mit einem Durchsatz von $8,0 \text{ kg h}^{-1}$ und einer Schneckendrehzahl von 200 min^{-1} hergestellt wurde. Die präparierten Schnitte mit einer Schichtdicke von ca. 100 nm wurden nicht kontrastiert. Ein repräsentatives Bild der Probe ist Abbildung 55 zu entnehmen.

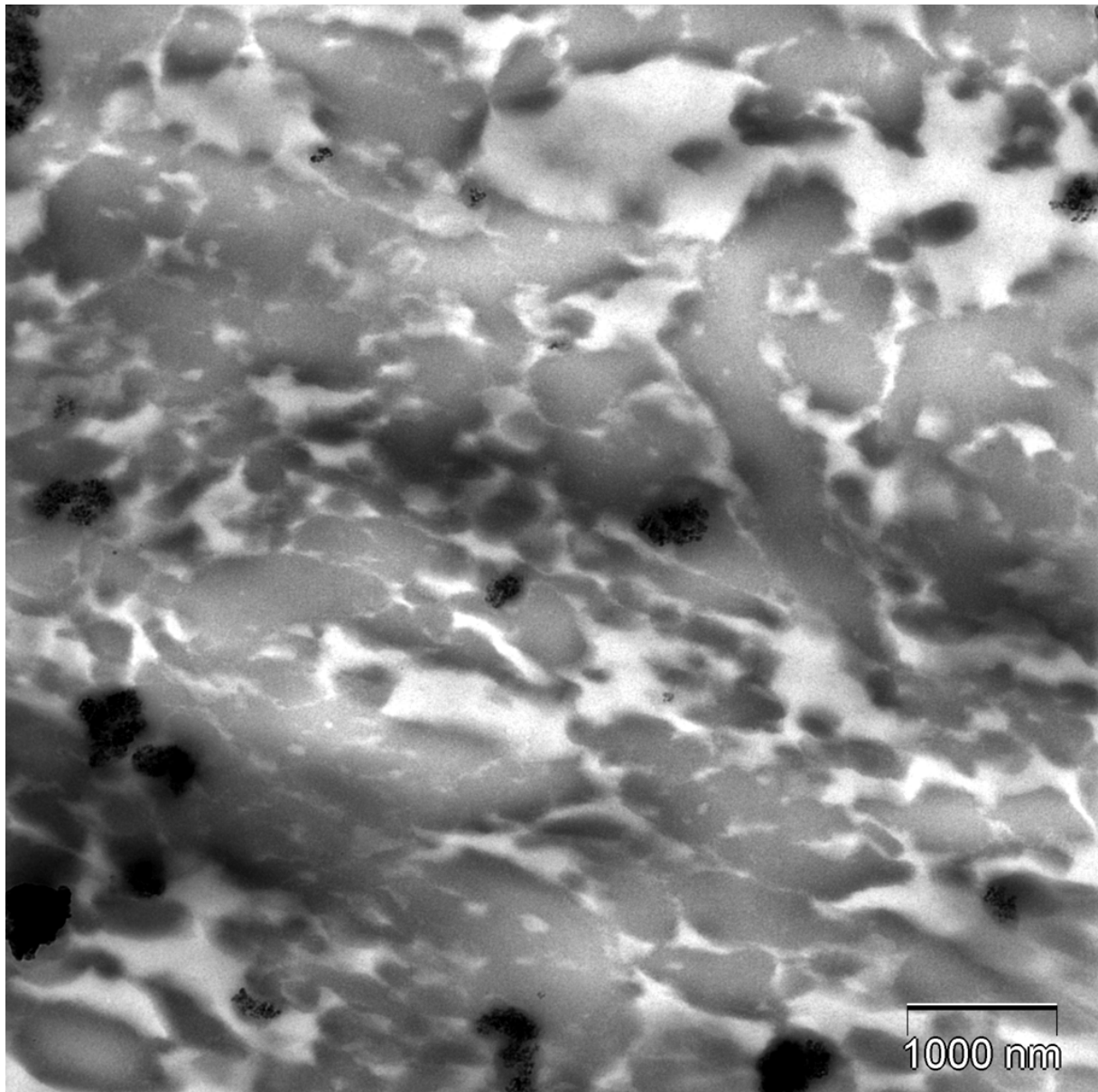


Abbildung 55: TEM-Bild einer TPV-Probe, hergestellt mit einem Durchsatz von $8,0 \text{ kg h}^{-1}$ und einer Schneckendrehzahl von 200 min^{-1}

Die dunklen Bereiche der Probe sind der Elastomerphase zuzuordnen, Polypropylen wird durch helle Bereich repräsentiert. Ein größerer Anteil des Elastomers, gemäß Rezeptur aus Tabelle 3, kann dem Bild eindeutig entnommen werden. Die zu geringeren Teilen vertretene Thermoplastphase liegt kontinuierlich vor. In wenigen Bereichen bilden sie größere Ansammlungen, zu überwiegenden Anteilen trennt sie in dünnen Filmen die dispers vorliegenden Elastomerdomänen voneinander. Diese Elastomerdomänen liegen in unterschiedlichen Größen und Formen vor. Einige Domänen sind im Durchmesser deutlich kleiner als $1 \mu\text{m}$. Es sind jedoch auch wesentlich größere Domänen erkennbar. Eine eindeutige Aussage über die mittlere Domänengröße kann in dieser Arbeit nicht getroffen werden. Die typischen Merkmale einer TPV-Morphologie sind jedoch erkennbar.

Aussagen über die Phasenmorphologie gestalten sich generell schwierig, sofern lediglich zweidimensionale Beurteilungen möglich sind. Indirekt erlauben jedoch die elastomerähnlichen Eigenschaften des Materials gepaart mit der thermoplastischen Prüfkörperherstellung und die mikroskopische Aufnahme aus Abbildung 55 eine belastbare Aussage über die Materialklasse.

9.2.6 Vergleich mit Marktprodukten

Es ist das Ziel dieser Arbeit, den Einfluss des Compoundierprozesses auf die Eigenschaften von TPVs zu beschreiben. Es soll eine möglichst praxisnahe Materialzusammensetzung gewählt werden, um die Übertragbarkeit der gefundenen Ergebnisse auf den industriell betriebenen Compoundierprozess zu verbessern. Auch das Eigenschaftsbild der compoundierten TPVs soll auf Marktniveau liegen. Um die Erfüllung dieser Anforderung zu bewerten, ist ein Vergleich mit Marktprodukten durchgeführt worden und in Abbildung 56 dargestellt.

Alle Informationen stammen aus Produktdatenblättern. Die Versuche wurden nicht nachgestellt. Informationen über die Prüfkörperherstellung existieren nicht. Es konnte auch nicht für jedes Marktprodukt jeder der aufgeführten Materialkennwerte gefunden werden. Alle dargestellten Werte entsprechen gleichen oder vergleichbaren Prüfvorschriften, wie sie auch in dieser Arbeit angewandt wurden.

Die Härte der Marktprodukte wurde zwischen 70 ShA und 75 ShA bei einer Prüfdauer von 15s angegeben.

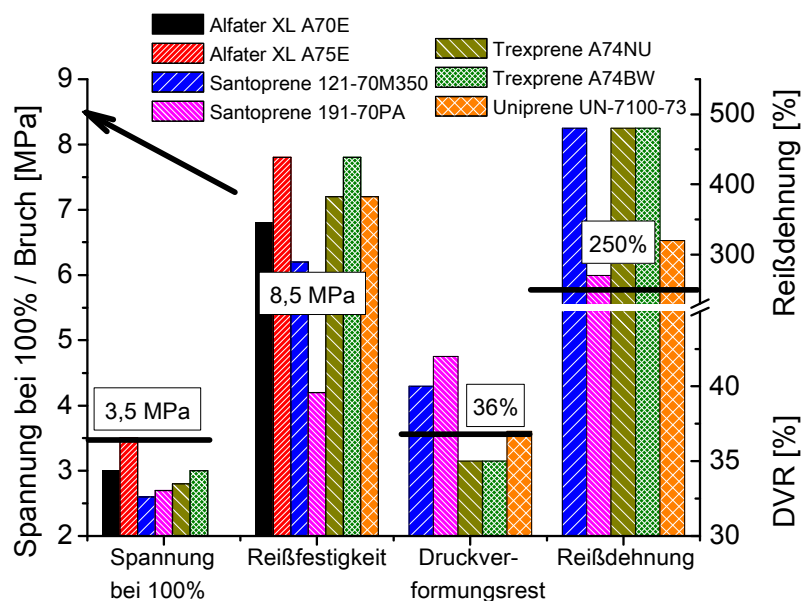


Abbildung 56: Eigenschaftsvergleich des TPVs dieser Arbeit mit Marktprodukten vergleichbarer Härte

Die Spannungswerte bei 100% Dehnung sowie die Werte des Druckverformungsrests liegen im Kennwertbereich der Marktprodukte. Die Reißfestigkeit der TPV-Proben der vorliegenden Arbeit übertreffen hingegen alle aufgeführten Marktprodukte. Im Gegensatz hierzu liegt die erzielte Reißdehnung mit 250% im unteren Bereich der Marktprodukte.

Zusammengenommen liegen die Eigenschaften des TPVs dieser Arbeit auf gleichem Niveau wie diejenigen der Marktprodukte. Die in dieser Arbeit hergestellten TPVs weisen folglich ein praxisnahes Eigenschaftsprofil auf.

Es sei noch angemerkt, dass in dieser Arbeit peroxidisch vernetzt wurde. Hieraus resultiert ein verstärkter Abbau des verwendeten Polypropylens. Die Vernetzung der Marktprodukte ist nicht bekannt.

9.3 Materialeigenschaften der Proben aus dem Prozess

Für ausgewählte Versuche wurden gemäß Abbildung 32 im laufenden Compoundierprozess Proben entnommen. Diese wurden nach unterschiedlicher Präparation, im Folgenden beschrieben, untersucht. Für die Probennahme galt es, folgende Fragestellungen zu beleuchten:

1. Ist es möglich, den Vernetzungsgrad der EPDM-Phase zu bestimmen?
2. Können Aussagen über den morphologischen Zustand getroffen werden?

Frage 1 dient erneut dem Ziel, die Anwendbarkeit der Rechenmethode zur schrittweisen Bestimmung des Peroxidumsatzes zu verifizieren. Die Methode an sich ist bereits in Kapitel 5.5.2 und 5.5.3 für isotherme und anisotherme Vernetzung überprüft worden. Nicht jedoch ist die Anwendung auf Basis von gemessenen Massetemperaturen aus dem Extrusionsprozess und mittleren Verweilzeiten aus Simulationsergebnissen bestätigt worden, wobei Letztere wie beschrieben anhand tatsächlich bestimmter Verweilzeiten ebenfalls überprüft wurden.

Zur Beantwortung dieser Frage wurden Proben aus dem Prozess entnommen und mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um den chemischen Prozess der Vernetzung zu stoppen. Anschließend wurde die Kettenbeweglichkeit mittels NMR untersucht. Einen Hinweis auf den Restperoxidgehalt wurde anhand der TGA gewonnen.

Frage 2 berührt den komplexen Vorgang der Morphologiebildung. Es soll sich dieser Fragestellung aufgrund der Problematik der Weichmacherverteilung sowie des Radikalangriffs auf beide Phasen auch experimentell genähert werden. Hierfür wurden ebenfalls Proben dem Extrusionsprozess entnommen. Diese wurden dann auf unterschiedliche Weise weiterbehandelt.

1. Reaktive Untersuchung im RPA
2. Statische Ausvulkanisation in der Presse, anschließend Untersuchung der Zug-Dehnungseigenschaften

Beide Vorgehensweisen wurden vor dem Hintergrund folgender Vorstellung realisiert:

Die Proben werden bis zum Zeitpunkt der Entnahme aus dem Prozess unterschiedlich weit dynamisch vulkanisiert. Anschließend wird statisch ausvulkanisiert. Entsprechen sich die Materialkennwerte des komplett dynamisch vulkanisierten TPVs nicht mehr oder nicht mehr signifikant von der statisch ausvulkanisierten Probe, so wurde durch die dynamische Vulkanisation die Phasenmorphologie festgelegt. Die Ausvulkanisation ist folglich nicht mehr mit einer Morphologieänderung verbunden - lediglich die Elastomerdomänen werden weiter vernetzt - so dass es einflusslos ist, ob ab diesem Punkt dynamisch oder statisch ausvulkanisiert wird.

Mittels Vorgehen gemäß Punkt 1 unter Nutzung des RPA wird angestrebt, die Restvulkanisation unter dynamisch-oszillierender Deformation zu verfolgen. Es wird vermutet, aus elastischen und plastischen Anteilen Aussagen über die Morphologie bzw. Morphologiebildung machen zu können.

Vergleichbares gilt für das Vorgehen gemäß Punkt 2. Hier stehen jedoch die Vulkanisateigenschaften im Vordergrund.

Ein dritter Aspekt ist das Erscheinungsbild der Materialproben. Dieses erlaubt keine sicheren Rückschlüsse auf Phasenmorphologie o.ä. Solche Proben sind in der Fachliteratur jedoch weitestgehend unbekannt und werden aus diesem Grunde mit dargestellt.

9.3.1 Erscheinungsbild

Die Proben unterschieden sich optisch in Abhängigkeit der Entnahmestelle. Diese Unterschiede können verschiedene Ursachen haben. Nicht nur der Vernetzungsgrad, auch die Massetemperatur war an unterschiedlichen Prozesspositionen unterschiedlich. Das Erscheinungsbild der Proben ist folgenden Abbildungen entnehmbar.



Abbildung 57: Materialprobe aus Zone 4, Extrusionsversuch mit $n=300 \text{ min}^{-1}$



Abbildung 58: Materialprobe aus Zone 5, Extrusionsversuch mit $n=300 \text{ min}^{-1}$



Abbildung 59: Materialprobe aus Zone 6, Extrusionsversuch mit $n=300 \text{ min}^{-1}$



Abbildung 60: Materialprobe aus Zone 8, Extrusionsversuch mit $n=300 \text{ min}^{-1}$

Das Erscheinungsbild der Proben trat in sehr ähnlicher Form bei allen Extrusionsversuchen trotz unterschiedlicher Prozessstellgrößen auf. Die Austrittsstelle zusammen mit den beiden Extruderschnecken ist in Abbildung 31 dargestellt.

Den Proben aus Abbildung 57 bis Abbildung 60 können den aus Tabelle 14 dargestellten Prozess- und Stoffgrößen zugeordnet werden.

Tabelle 14: Temperatur und Peroxidumsatz von Prozessproben mit $n=300 \text{ min}^{-1}$

Zone	[-]	4	5	6	8
Temperatur	[°C]	165	207	223	216
Peroxidumsatz	[%]	0,0	29	85	98

Bei allen Fällen ergab sich in Zone 4 eine zusammenhängende Masse, von der bekannt war, dass die Thermoplastkomponente aufgeschmolzen in ihr vorlag. In Zone 5 zeigte sich das Extrudat beim Austrag in kugelförmigen, voneinander separierten Formen. Diese Ausformung geht vermutlich auf die geometrischen Verhältnisse des geöffneten Zylinderelementes zurück. In Zone 6 ergab sich eine zerklüftete Form der Proben. Rein optisch sowie von der Handhabung unterschied sich das Material am stärksten von den

Proben aus Zone 4. In Zone 8 traten erneut einzelne Extrudatstücke aus, welche jedoch eher eine linsenförmig statt kugelförmig waren.

Die Proben in Zone 9 sowie Zone 10 entsprachen im Erscheinungsbild den Proben aus Zone 8.

9.3.2 NMR-Spektroskopie

Wie in Kapitel 6.3 erläutert, wurden dem stationär laufendem Extrusionsprozess Proben entnommen und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Ziel war es, durch entsprechende Untersuchungen eine Aussage über den Vernetzungsgrad treffen zu können und so die angewandte Methode zur Bestimmung der anisotherm verlaufenden, schrittweisen errechneten Vernetzungsreaktion zu verifizieren. Als Untersuchungsmethode wurde neben der thermogravimetrischen Analyse auch die statische ^1H -NMR-Relaxationszeit-Spektroskopie gewählt. Diese erlaubt es, anhand der Protonendynamik Aussagen über die Kettenbeweglichkeit der Polymere zu treffen. Es wird davon ausgegangen, dass unterschiedliche Phasenmorphologien die Ergebnisse dieser Untersuchungsmethode nicht beeinflussen, was bei diversen anderen Verfahren zur Bestimmung der Vernetzungsdichte, z.B. Quellung, nicht gegeben ist.

Bei einer Protonenresonanzfrequenz von 15 MHz wurde die longitudinale Relaxationszeit t_1 sowie die transversale Relaxationszeit t_2 betrachtet. Letztere zeigt bei Abnahme der Magnetisierung einen abfallenden Verlauf, welcher als Überlagerung zweier Exponentialfunktionen dargestellt werden kann. Die resultierenden Konstanten des Kurvenfits können niedermolekularen, beweglichen Segmenten oder Molekülen, z.B. Weichmacher, zugeordnet werden (t_{22}) bzw. repräsentieren die unbeweglicheren Abschnitte (t_{21}) der Polymere. Bei unveränderter Zusammensetzung lässt t_{21} Rückschlüsse über die Vernetzungsdichte zu.

Die o.g. Relaxationszeiten t_1 und t_{21} sind in Abbildung 61 dargestellt. Hier ist die unterschiedliche Skalierung der Achsen zu beachten.

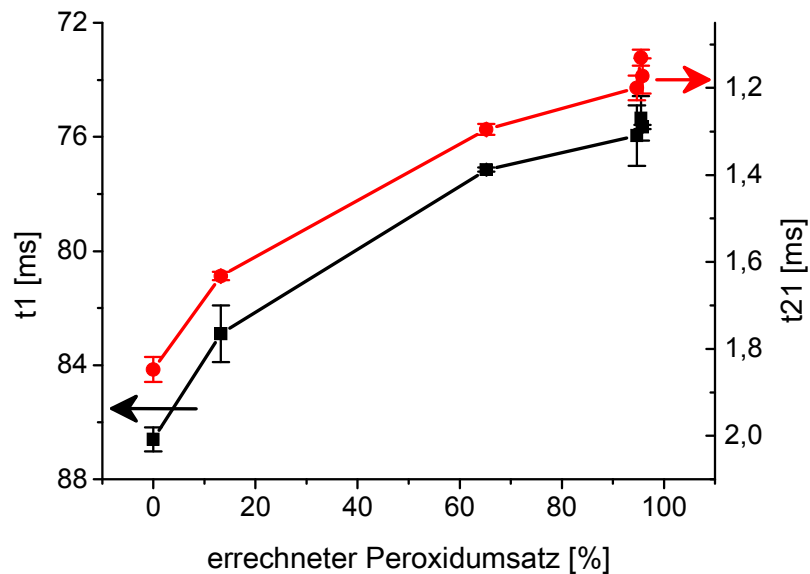


Abbildung 61: Relaxationszeiten t_1 und t_{21} der dem stationärem Betrieb entnommenen Proben, Drehzahl: 200 min^{-1} , Durchsatz: $8,0 \text{ kg h}^{-1}$

Im Schneckenabschnitt 0 mm bis 300 mm bzw. zwischen einem Peroxidumsatz von 0% bis 60% ist eine signifikante Abnahme der Relaxationszeiten erkennbar. Dies spiegelt die sinkende Beweglichkeit der Protonen und damit die steigende Vernetzungsdichte der Kautschukphase wider. Zwischen Prozessposition 600 mm und 900 mm bzw. im Bereich der Peroxidumsätze von ca. 95% sind nur geringe Unterschiede beider Relaxationszeiten erkennbar.

Errechneter Peroxidumsatz und Relaxationszeit entsprechen einander. Abbildung 61 trägt somit zur Verifizierung der Methode der schrittweisen Errechnung des Peroxidumsatzes auf Basis der gemessenen Massetemperatur sowie der simulierten Verweilzeit bei.

9.3.3 TGA

Die thermogravimetrische Analyse wurde wie die NMR-Spektroskopie ebenfalls zu dem Zweck durchgeführt, die Anwendbarkeit der Rechenmethode zur Bestimmung des Peroxidzerfalls zu bestätigen. Hintergrund ist die Entstehung niedermolekularer Spaltprodukte bei der Vernetzungsreaktion. Ein Ausgasen dieser Substanzen führt dann zu einer Massenreduktion, welche in der TGA bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter Stickstoffatmosphäre ermittelt wurde. Vorab wurden die Proben 30 min bei Raumtemperatur im Vakuum gelagert, um mögliche Spaltprodukte vor Beginn der TGA-Messung zu entfernen.

Die Ergebnisse der TGA von Proben aus dem Prozess ist in Abbildung 62 dargestellt. Es handelt sich hierbei um dieselben Proben, wie sie auch für die NMR-Untersuchung verwendet wurden.

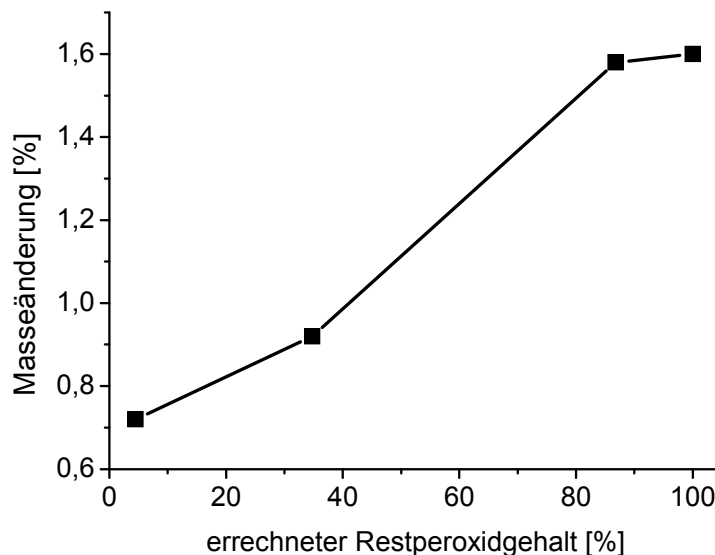


Abbildung 62: Ergebnisse der TGA von Proben aus dem Prozess

In Abhängigkeit des errechneten Restperoxidgehalts ergibt sich ein annähernd linearer Verlauf der Massereduktion. Diese wurde den Kenntnissen der Vernetzungsreaktion entsprechend im relevanten Bereich zwischen 150°C und 225°C bestimmt. Der lineare Verlauf ist ein gutes Indiz dafür, dass die Masseänderung tatsächlich auf den Abgang der Spaltprodukte zurück geht und bekräftigt gleichzeitig die Anwendbarkeit der realisierten Rechenmethode. Die Masseänderung von ca. 0,7% bei einem errechneten Peroxidgehalt von ca. 0% müsste demnach auf andere Ursachen als das Ausgasen der Spaltprodukte zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse der TGA-Untersuchung bekräftigen die angewandte schrittweise Rechenmethode ebenfalls.

9.3.4 Ausvulkanisation im RPA

Mittels RPA wurde der Versuch unternommen, die Eigenschaftsveränderung durch die Vernetzung zu bestimmen und so Rückschlüsse auf den Ursprungszustand zu Beginn der Prüfung ziehen zu können. Ein vergleichbares Vorgehen wurde für phenolisch vernetzte PP/EPDM-TPVs bereits publiziert /67/. In Abbildung 63 ist der Verlauf des Speichermoduls der aus dem Prozess entnommenen Proben für einen Prozessstellgrößensatz dargestellt.

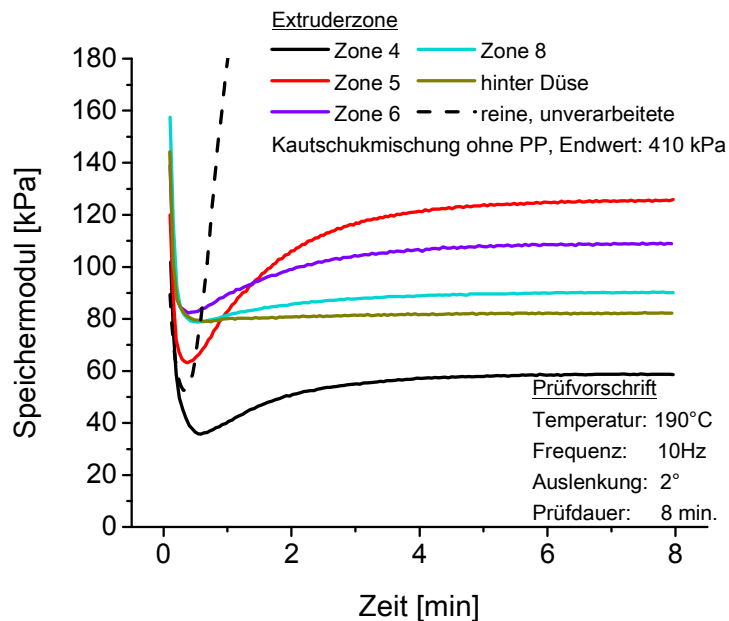


Abbildung 63: Verlauf des Speichermoduls G' während der Ausvulkanisation der Prozessproben

Ein Speichermodulabfall zu Beginn der Prüfung ist auf das Aufheizen der Probe zurückzuführen. Nach Durchlaufen dieses Speichermodulminimums verlaufen die Kurven in Abhängigkeit der Entnahmestelle unterschiedlich, wobei zwei Aspekte deutlich werden:

- 1.) Mit steigendem Umsatz des Vernetzers während der dynamischen Vulkanisation im Zweischnellenextruder laufen die Kurven nicht gegen einen gemeinsamen Endwert. Der jeweils asymptotisch erreichte „probenindividuelle“ Endwert zeigt überdies keinen Zusammenhang mit der Position der Entnahmestelle bzw. dem Peroxidgehalt zu Beginn der RPA-Untersuchung.
- 2.) Ein Verlauf ähnlich dem des Drehmomentes des Innenmischerversuchs, welcher eine morphologische Entwicklung der Probe anzeigt, ist bei dieser Untersuchung nicht erkennbar. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass weder statisch, d.h. ohne Scherung, noch dynamisch im Sinne der TPV-Herstellung mit Phasenumkehr vulkanisiert wurde.

Ab dem Speichermodulminimum zeigen die Kurven einen Verlauf, wie er vom Vulkameterversuch bekannt ist. Beachtung geschenkt werden sollte der Lage des Drehmomentminimums bei ca. $t=0,5$ min sowie dem erreichten Endwert bei $t=8$ min.

Im Vergleich zur reinen, unvulkanisierten Kautschukmischung ohne thermoplastische Anteile, wird nur in einem Fall ein niedrigeres Speichermodulminimum erreicht, und zwar bei der Probe mit einem Vernetzerumsatz unter dynamischen Bedingungen von 0%, entnommen in Zone 4. Durch den steigenden Umsatz entlang der Prozessrichtung steigt auch dieses Minimum des Speichermoduls.

Der Endwert aller Proben liegt unter dem der reinen Kautschukmischung, welche gegen 410 kPa läuft. Dieses Phänomen kann dem Polypropylen zugesprochen werden, welches bei der Prüftemperatur von 190°C aufschmilzt und der erzwungenen Deformation ausweicht. Eine effektive Senkung des Speichermoduls durch das aufgeschmolzene Polypropylen wäre genau dann gegeben, wenn es kontinuierlich vorliegt, die EPDM-Phase hingegen dispers.

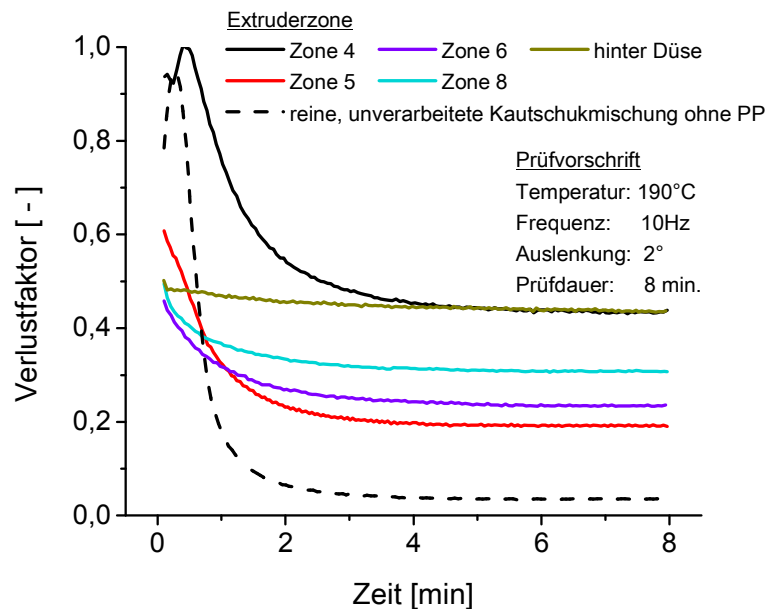


Abbildung 64: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ während der Ausvulkanisation von Proben, welche dem Compoundierprozess entnommen wurden

Der Verlauf des Verlustfaktors zeigt eine ähnliche Entwicklung wie der Endwert des Speichermoduls. Mit Ausnahme der Probe hinter Düse schließen die Endwerte der Proben aus Zone 4 und 5 alle weiteren Proben – mit Ausnahme der Vergleichsprobe der unverarbeiteten Kautschukmischung – ein. Letztere zeigt erwartungsgemäß einen deutlich niedrigeren Verlustfaktor als das aufgeschmolzene TPV. Interessanterweise zeigt der Verlustfaktor Unterschiede der Probe aus Zone 8 und derjenigen hinter der Düse an, obgleich beim Speichermodul keine Unterschiede erkennbar waren. Dies kann ausschließlich auf einen steigenden Verlustmodul G'' zurückzuführen sein.

Dieselben Untersuchungen wurden auch für Proben des Extrusionsversuches mit einer Schneckendrehzahl von 145 min^{-1} und einem Durchsatz von $8,0 \text{ kg h}^{-1}$ sowie 200 min^{-1} und $8,0 \text{ kg h}^{-1}$ durchgeführt. In Abhängigkeit der Zylinderzonen ergeben sich vergleichbare Verläufe. Abbildung 65 zeigt die wesentlichen Punkte der entsprechenden Kurvenverläufe. Hierzu zählt der Speichermodul bei Prüfungsende bzw. bei $t=8 \text{ min}$ G'_{ende} , die Differenz aus G'_{ende} und Speichermodulminimum bei ca. $t=0,5 \text{ min}$ $\Delta G'$ (vgl. Abbildung 63) sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$ bei $t=8 \text{ min}$.

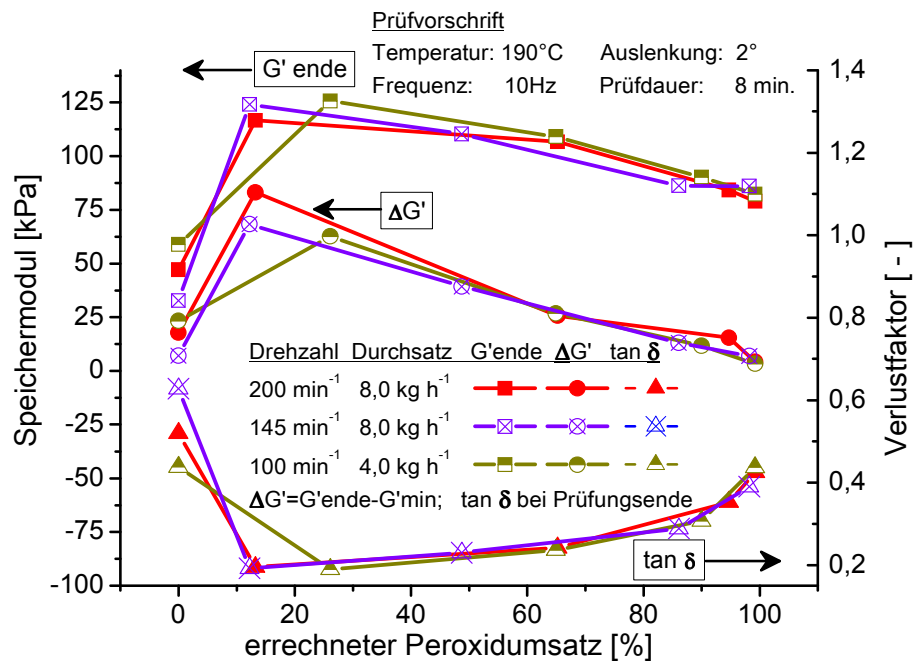


Abbildung 65: Speichermodul bei $t=8$ min, Speichermoduldifferenz und Verlustfaktor in Abhängigkeit des errechneten Peroxidumsatzes

Die ausgewählten Größen der drei Prozessstellgrößenätze bilden jeweils eine gemeinsame charakteristische Kurve ab. In Abhängigkeit des errechneten Peroxidumsatzes ist folglich kein signifikanter Einfluss der Prozessstellgrößen erkennbar.

Wie oben beschrieben durchlaufen Speichermoduldifferenz sowie Speichermodul bei $t=8$ min ein Maximum, der Verlustfaktor hingegen zeigt ein Minimum. Die Lage dieser Extremwerte ist im Bereich von 15% bis 25% angesiedelt und schließt so den durch Innenmischerversuche bestimmten Peroxidumsatz, an dem die Phaseninversion vermutet wird, ein.

Für die gefundenen Abhängigkeiten kann folgende Erklärung gegeben werden:

- Bei einem Peroxidumsatz von 0% sind beide Phasen fließfähig. Durch die Oberflächenspannung gepaart mit der oszillierenden Deformation schließen sich die Kautschuktröpfchen bei Erwärmung im RPA zu großen EPDM-Domänen zusammen, welche anschließend fortwährend vernetzen. Die grobe Phasenmorphologie und die kontinuierliche Thermoplastphase führen zu niedrigen Speichermoduli und großen Verlustfaktoren.
- Bei einem Peroxidumsatz im Bereich der Phaseninversion sind die EPDM-Domänen in Fließrichtung verstreckt und liegen ganz oder teilweise kontinuierlich vor. Das EPDM ist überdies anvernetzt. Diese Anvernetzung verhindert, dass die Oberflächenspannung die Form während der RPA-Untersuchung maßgeblich ändert.

Das komplett oder großteils kontinuierlich vorliegende, anvernetzte EPDM ist elastisch und führt zu hohen Speichermoduli und geringen Verlustfaktoren.

- Bei höheren Peroxidumsätzen wurde die Phaseninversion bereits vollzogen. EPDM liegt dispers, PP kontinuierlich vor. Je niedriger der Peroxidumsatz im Zweischnellenextruder bzw. die Vernetzungsdichte, umso stärker wirken Koaleszenzerscheinungen während des Aufheizens der Probe im RPA. Je später die Probeentnahme, desto höher der thermo-mechanische Abbau und desto höher der Peroxidumsatz. Beides könnte zu den hier beobachteten sinkenden Speichermoduli und steigenden Verlustfaktoren beitragen.

9.3.5 Zugversuch

Der Spannungs-Dehnungs-Verlauf der statisch ausvulkanisierten Proben ist in Abbildung 66 dargestellt. Zum Vergleich ist zusätzlich der Verlauf der spritzgegossenen TPV-Probe dargestellt, welche die Materialeigenschaften am Prozessende bzw. hinter der Düse repräsentiert.

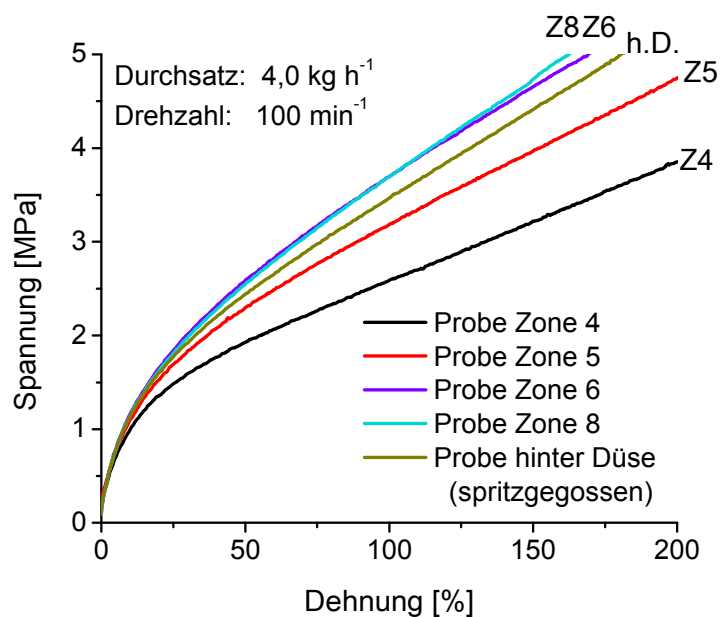


Abbildung 66: Spannungs-Dehnungsverlauf von aus dem Prozess entnommenen, statisch ausvulkanisierten Proben

Gemein ist allen Proben ein starker Anstieg bei geringer Dehnung. Dies deutet auf eine bei allen Proben vorhandene, kontinuierliche Thermoplastphase hin, was die Erklärung für die Kurvenverläufe der RPA-Untersuchung stützt. Die Phasenmorphologie müsste sich in diesem Fall analog zur RPA-Untersuchung, d.h. beim Aufheizen der Probe und vor Vernetzung, eingestellt haben, was bei der Vulkanisation in der Presse denkbar wäre.

Zwei Unterschiede der Spannungs-Dehnungsverläufe können deutlich festgestellt werden:

- Je später die Probennahme, desto steiler der Spannungsanstieg im Bereich linearer Abhängigkeit ab ca. 50% Dehnung
- Der Punkt, ab welchem der Verlauf in eine lineare Abhängigkeit eintritt, liegt bei höheren Dehnungen, je später die Probeentnahmestelle liegt

Eine Begründung für diesen gefundenen Zusammenhang liefert die Größe der Elastomerdomänen. Bei späterer Entnahme liegt die durchschnittliche Domänengröße niedriger, da im Scherfeld vulkanisiert wurde. Je früher die Entnahme, desto größer die Domänen. Zusätzlich ist bei statischer Vulkanisation eine stärkere Neigung zur Koaleszenz anzunehmen, welche stärker bei geringer vernetzten Proben wirkt und somit die Unterschiede der resultierenden Domänengröße weiter verstärkt.

Die Spannungswerte bei den Dehnungen 50%, 100% und 200% sind in Abbildung 67 zusammenfassend dargestellt.

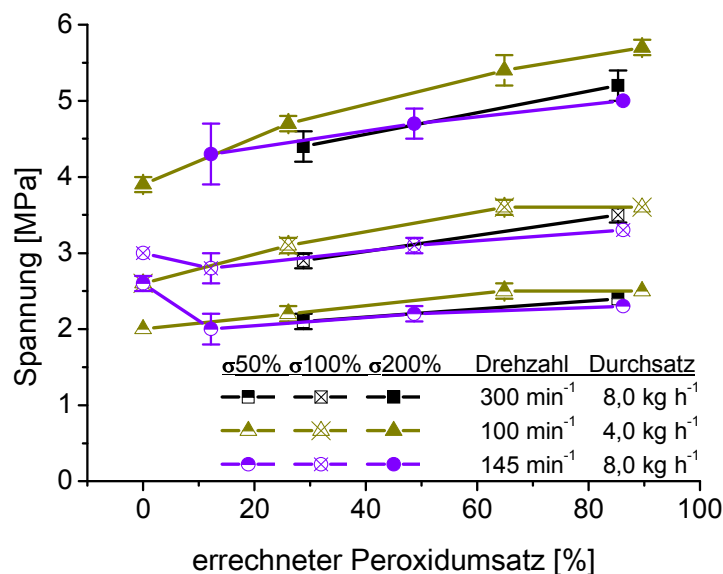


Abbildung 67: Spannungen bei 50%, 100% und 200% der statisch ausvulkanisierten Proben, welche dem Prozess entnommen wurden

Vergleichbar zur Untersuchung der Proben mittels RPA zeigt sich kein Trend, welcher auf die Prozessstellgrößen zurückführbar ist. Je weiter dynamisch im Zweischnellenextruder vulkanisiert wurde und dementsprechend weniger statisch in der Presse vernetzt wurde, desto höhere Spannungswerte werden erreicht. Es kann jedoch kein Punkt ausgemacht werden, ab welchem sich die Eigenschaften nicht mehr ändern.

Ein Vergleich mit den TPV-Proben, welche komplett dynamisch vulkanisiert wurden und den gesamten Prozess durchlaufen haben, ist nicht sinnvoll, da das gewonnene Granulat per Spritzgießen zu Prüfkörpern verarbeitet wurde. Im Vergleich zur angewandten Methode des Verpressens führt der Spritzgießprozess zu einer Ausrichtung der Moleküle in Prüfrichtung, weshalb die Spannungswerte bei gleichen Dehnungen nicht mehr vergleichbar sind.

10 HANDLUNGSEMPFEHLUNGEN FÜR DEN TPV-COMPOUNDEUR

Änderungen der Stellgrößen des TPV-Herstellprozesses sind nicht zwangsläufig mit Eigenschaftsänderungen des Produktes verbunden. Dies erlaubt eine Prozessoptimierung nach wirtschaftlichen oder anderen Gesichtspunkten. Hier sind vorrangig zwei Maßnahmen zur Kostensenkung bzw. Erhöhung der Wirtschaftlichkeit zu nennen:

- Erhöhung des Durchsatzes
- Senkung des Energieeinsatzes durch Reduktion des Eintrags mechanischer Energie

Eine Durchsatzerhöhung - mit der Konsequenz einer Senkung des spezifischen, mechanischen Energieeintrags - ist in Grenzen möglich. Als Qualitätskriterium eignet sich der Zugversuch. Bei einem Einbruch der Kennwerte sollte die Durchsatzerhöhung, wie auch in dieser Arbeit realisiert, mit einer Drehzahlerhöhung verbunden werden, um den Energieeintrag ausgleichend zu beeinflussen. Die Konsequenz kürzerer Verweilzeiten sowie höherer Mischungstemperaturen und folglich höherer Vernetzungsgeschwindigkeiten ist in Grenzen nicht mit Eigenschaftseinbußen verbunden.

Eine Senkung des spezifischen, mechanischen Energieeinsatzes ohne Durchsatzänderung ist ebenfalls in Grenzen möglich. Eine Schneckendrehzahlreduktion führt gleichzeitig zu niedrigeren Massetemperaturen sowie höheren Verweilzeiten. Eigenschaftsänderungen können ebenfalls gut durch den Zugversuch erkannt werden.

Weitere Möglichkeiten der Einflussnahme auf den Prozess bieten dem Compoundeur die Schneckenkonfiguration, mit welcher der mechanische spezifische Energieeintrag sowie die Verweilzeit beeinflusst werden können, als auch die Temperierung der Extruderzylinderzonen, mit welcher die Temperaturentwicklung der Masse geringfügig, jedoch gezielt beeinflusst werden kann.

Die Übertragbarkeit der hier gefundenen Zusammenhänge zwischen Prozessgrößen und Materialeigenschaften muss für jede TPV-Rezeptur überprüft werden. Den maschinellen Aufbau betreffend steigert die in dieser Arbeit dargestellten prozesspositionsabhängigen Größen Massetemperatur und Verweilzeit die Übertragbarkeit auf andere Verarbeitungsmaschinen.

11 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Prozessstellgrößen auf den TPV-Herstellungsprozess und die Materialeigenschaften von TPVs auf Basis von Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) und Polypropylen (PP) untersucht. Praxisnah wurde hierfür ein gleichsinnig-drehender Zweischneckenextruder verwendet. Die Verteilung von Weichmacher und peroxidischem Vernetzer auf beide Polymerphasen und die entsprechend veränderten Eigenschaften beider Phasen wurden betrachtet. Die Materialeigenschaften wurden nicht nur am Endprodukt untersucht sondern auch an Proben, die aus dem Prozess entlang der Extruderschnecken entnommenen wurden. Eine Prozessanalyse wurde sowohl experimentell als auch simulativ durchgeführt, mit welcher die Entwicklung der Massetemperatur als Funktion der Prozessposition sowie die mittlere Verweilzeit vom Zusammentreffen beider Phasen bis zu beliebiger Prozessposition aufgeklärt wurde. Auf Basis dieser Daten wurde die Vernetzungsreaktion in der Elastomerphase schrittweise errechnet sowie das Viskositätsverhältnisses der Polymerphasen in Abhängigkeit der Zeit sowie der Prozessposition bestimmt.

Für die Versuche wurde ein gleichsinnig-drehender, ineinandergreifender Zweischneckenextruder mit einem Zylinderinnendurchmesser von 25 mm und einer Schneckenlänge von 1350 mm (54D) verwendet. Dieser wurde mit einem gravimetrischen Dosierer für das PP-Granulat beschickt. Die Kautschukkomponente wurde über einen Einschneckenextruder mit nachgeschalteter Zahnradpumpe seitlich in den Zweischneckenextruder eingespeist. Das Vernetzersystem und das Weichmacheröl wurden vorab im Innenmischer in den Kautschuk eingearbeitet. Bei den Extrusionsversuchen wurden Durchsatz und Schneckendrehzahl variiert. Die TPV-Rezeptur, die Schneckenkonfiguration sowie die Zylindertemperatureinstellung hingegen blieben für alle Versuche unverändert. Anhand der Variation der Prozessstellgrößen wurden zwei Versuchsreihen realisiert:

- Konstanter Durchsatz bei unterschiedlicher Schneckendrehzahl, folglich unterschiedlicher mechanischer Energieeintrag
- Konstanter mechanischer Energieeintrag, bewirkt durch gezielte Anpassung der Schneckendrehzahl an variierte Durchsätze

Verweilzeit und Massetemperatur, welche aus den Prozessstellgrößen resultieren, wurden entlang der Extruderschnecken sowohl gemessen als auch simulativ ermittelt. Alle Messwerte wurden bei stationär laufendem Prozess gewonnen. Selbiges gilt für die Probennahme an sechs Extruderzonen sowie hinter der Düse. Die Simulationsergebnisse konnten gut mit gemessenen Werten abgesichert werden.

Um Aussagen über die Vorgänge im Extruder auf Basis von Verweilzeit und Temperatur treffen zu können, wurden die Eigenschaften der Eingangsstoffe vorab in separaten Versuchen untersucht. Hierfür wurden gesondert Kautschuk- und Thermoplastproben präpariert und separat untersucht, welche in ihrem Weichmacheröl- und Vernetzergehalt

folgende Randpunkte widerspiegeln. Der erste dieser Randpunkte ergibt sich hierbei aus dem Vorgehen der Versuchsdurchführung.

- Vernetzersystem (Peroxid und Coagenz) und Weichmacheröl befinden sich ausschließlich in der Kautschuk-Vormischung. Das PP enthält weder Vernetzer noch Öl. Dieser Zustand liegt im Prozess bei Zusammentreffen beider Polymerphasen im Extruder vor.
- Vernetzer und Weichmacheröl verteilen sich im Prozessverlauf zu gleichen Konzentrationen auf beide Polymerphasen, bevor es zu einer Reaktion des Vernetzers kommt.
- Der Vernetzer reagiert, nachdem dieser sich ebenso wie der Weichmacher zu gleichen Konzentrationen in beiden Polymerphasen verteilt hat.

Folge der Weichmacherverteilung ist, dass der Weichmachergehalt in der Kautschukphase abnimmt und damit die Viskosität der Kautschukphase steigt, die Viskosität der PP-Phase hingegen gesenkt wird. Das für die Phasenmorphologie bedeutende Viskositätsverhältnis wird beeinflusst. Die Reaktion des Vernetzers in der Thermoplastphase führt zur Reduktion der maximal möglichen Vernetzungsdichte in der EPDM-Phase und zu einer weiteren Senkung der Viskosität des PP durch Kettenspaltung. Thermoplast- und Kautschukphase wurden mit einem oszillierenden Rheometer untersucht, so dass Aussagen über das viskose wie auch über das elastische Verhalten des Materials vor und nach Weichmacherverteilung sowie über die einsetzende Vernetzungsreaktion gemacht werden konnten.

Vulkametrieuntersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen lieferten die Abhängigkeit des Peroxidumsatzes von Temperatur und Reaktionszeit. Aus diesen Daten wurden die Parameter für ein Reaktionsmodell gewonnen, welches es ermöglicht, den Vernetzungsverlauf bei beliebigen Temperaturverläufen zu errechnen. Die Richtigkeit des Modells wurde mittels DSC, NMR, TGA sowie den tatsächlichen Vernetzungsverläufen bekräftigt.

Im Innenmischer wurde die dynamische Vulkanisation der vollständigen TPV-Rezeptur untersucht. Am Drehmomentmaximum der Rotoren, welches die Phaseninversion anzeigt, konnte unter Anwendung des Reaktionsmodells ein Peroxidumsatz von 25% errechnet werden. Unter Berücksichtigung der Vernetzer- und Weichmacherölverteilung auf beide Phasen ergibt sich zu diesem Zeitpunkt auf Basis von Quellungsuntersuchungen eine Vernetzungsdichte von $22,8 \mu\text{mol cm}^{-3}$ und ein Verhältnis der Beträge der komplexen Viskosität von 14.

Mit dem Rechenmodell der Vernetzungsreaktion wurde unter Zugrundelegung der Massetemperaturverläufe entlang der Extruderschnecken sowie der mittleren Verweilzeit die Vernetzungsreaktion der durchgeführten Versuche am Zweischnckenextruder schrittweise errechnet. Der Vernetzungsgrad bei unterschiedlichen Prozessstellgrößen wurde als

Funktion der Schnecken- bzw. Prozessposition sowie der Zeit bestimmt. Hieraus konnten auch die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion sowie der Verlauf des Viskositätsverhältnisses entlang der Schnecken bestimmt werden.

Die Variation der Prozessstellgrößen führte zu unterschiedlich hohen Massetemperaturen im Extrusionsprozess. Dies bewirkte unterschiedlich hohe Umsatzraten des Vernetzers. Während sich der Vernetzungsgrad als Funktion der Zeit bei den Versuchen stark unterschied, wurde dieser als Funktion der Prozessposition deutlich geringer beeinflusst. An gleichen Prozesspositionen wurden vergleichbare Vernetzungsgrade gefunden. Ursächlich hierfür ist die bei Drehzahlerhöhung steigende Massetemperatur - und damit Beschleunigung des Peroxidumsatzes - bei gleichzeitiger Beschleunigung des Materialtransportes in axialer Richtung. Im Bereich der ermittelten Phaseninversion ändert sich das Viskositätsverhältnis als Funktion der Zeit auf Grund der unterschiedlich hohen Vernetzerumsätze unterschiedlich schnell. Die Änderung des Viskositätsverhältnisses bezogen auf die Schneckendrehzahl als Maß für die Scherrate ergibt jedoch für alle Versuche annähernd gleiche Quotienten.

Die Materialkennwerte der TPV-Proben, welche am Prozessende entnommen wurden und die sich auf demselben Niveau befinden wie bei vergleichbaren Marktprodukten, zeigten sich nur in geringem Ausmaß abhängig von der realisierten Variation der Stellgrößen des Prozesses. Die Härte aller Proben lag bei ca. 72 ShA. Im Zugversuch offenbarten sich die Unterschiede deutlicher. Sowohl geringe (100 min^{-1}) als auch hohe Schneckendrehzahlen (300 min^{-1}) führten zu marginal schlechteren Eigenschaften. Die höchsten Festigkeiten mit 8,5 MPa wurden bei einem spezifischen mechanischen Energieeintrag von 1200 kJ kg^{-1} erzielt. Im Hystereseversuch wurden keine Unterschiede bei den einzelnen Versuchsreihen gefunden. Ebenso zeigte sich der Druckverformungsrest (24h bei 70°C) mit 36% unbeeinflusst von der Stellgrößenvariation. Mikroskopische Aufnahmen der in dieser Arbeit hergestellten TPVs zeigen eine typische Phasenmorphologie. Die disperse Phase des in dieser Arbeit hergestellten TPVs enthält sowohl EPDM-Domänen im Größenbereich von $1 \mu\text{m}$ als auch deutlich größere Domänen, welche durch dünne Schichten der PP-Matrix voneinander getrennt sind.

Die Proben, welche an unterschiedlichen Prozesspositionen entnommen wurden, wurden sowohl statisch in der Presse mit anschließender Zugprüfung als auch bei oszillierender Scherung ausvulkanisiert. Hierbei wurde die Entwicklung der viskosen und elastischen Eigenschaften während der Ausvulkanisation aufgezeichnet. Die Ergebnisse bekräftigen den gefundenen Punkt der Phaseninversion und belegen ebenfalls die Unabhängigkeit der Materialeigenschaften von der durchgeführten Prozessstellgrößenvariation.

12 SUMMARY

In this study the influence of regulating process variables on the resulting process parameters and on the TPV product properties was investigated. For this purpose a TPV based on ethylene-propylene-diene-rubber (EPDM) and polypropylene (PP) was produced on a twin screw extruder. The distribution of plasticizer and peroxidic cure agent in both polymer phases and the affected properties were considered. In addition the final product properties samples taken from the running production process along the extruder screw were examined. Process analysis was realized experimentally and numerically to determine material temperature development as a function of process position and residence time from first contact of both phases to any requested screw position. Based on these data the curing reaction in the elastomer phase as well as the viscosity ratio of both phases as a function of time and process position were calculated.

For the experiments a co-rotating intermeshing twin screw extruder with a cylinder diameter of 25 mm and screw length of 1350 mm (54D) was used. The PP granulate was fed by a gravimetric dosing aggregate, the rubber component was side-fed by a single screw extruder with a flanged gear pump. Curing agent and plasticizer previously were incorporated into the rubber with an internal mixer. The extrusion experiments were realized while throughput and screw speed were varied. Recipe, screw configuration and cylinder temperature profile were kept constant for all experiments. Two experimental blocks were arranged:

- constant throughput and varied screw speed, consequently different mechanical energy input
- constant mechanical energy input, realized by adjusted screw speed to varied throughputs

Residence time and material temperature, both resulting from regulating process variables, were measured as well as calculated by process simulation. All measurements were done during stationary process run. Samples were taken behind the die and at six different screw positions through openings in the barrel while the machine was running stationary. The results of process simulation correlated well with the measured data.

The aim of a separate experimental block was to clarify the blend property development along the screw based on the mentioned process measurements and process simulation. Therefore, product properties of the raw material, the rubber prebatch (consisting of EPDM, plasticizer and curing system) and the TPV blend (consisting of rubber prebatch and PP) were examined individually. The sample composition corresponds to the following subsequent edge conditions of the process:

- The curing agent (peroxide and co-agent) and the plasticizer are located completely in the rubber phase while the PP does not consist of any plasticizer or curing agent. This is the initial state when both polymer phases converge in the extruder.
- The curing agent and the plasticizer are distributed in both phases in equal concentrations before the curing reaction has set in.
- The curing reaction starts when plasticizer and curing agent are equally distributed.

Consequence of the partial plasticizer migration into the PP phase is an increase of the rubber viscosity as well as a decrease of the PP phase viscosity. So the viscosity ratio which is eminent for phase morphology is affected. The reaction of the peroxide in the thermoplastic phase leads to an inferior cross-linking density of the end product. The resulting chain degradation of the PP decreases the polymer viscosity even more. Rubber and thermoplastic samples with different plasticizer content - to represent plasticizer distribution - and different content of curing agent - to represent the starting cross-linking reaction - were investigated with an oscillating rheometer to determine viscous and elastic properties of the single polymer phases.

The dependence of reaction time and temperature on peroxide conversion was investigated by vulcanometric measurements at different temperatures. Based on these measurements a reaction model was developed which allows to calculate the reaction process at any given temperature progress. The correctness of this reaction model was validated by DSC, relaxation-NMR, TGA and vulcanometric measurements.

An internal mixer was used to study the dynamic vulcanization process of the TPV. The phase inversion takes place at the maximum torque of the mixing rotors. At this moment a peroxide conversion of 25% could be calculated with the developed reaction model. Concerning the distribution of the plasticizer and the curing system in both polymer phases a cross-linking density of $22,8 \mu\text{mol cm}^{-3}$ and a ratio of complex viscosity of 14 was detected.

Based on the material temperature development along the extruder screws and residence time the curing reaction process could be calculated stepwise. The peroxide conversion was determined as a function of time and screw position for all extrusion experiments. Based on these results the development of viscosity ratio and curing rate through the whole extrusion process was figured out.

The variation of regulating process variables caused different material temperatures in the vulcanization process and therefore different reaction rates of the peroxide. When the peroxide conversion is illustrated as a function of time significant differences become visible. But when the peroxide conversion is plotted as a function of screw position the resulting curves are similar. Thus the variation of regulating process variables has a small effect on peroxide conversion stage at any requested position. The reason for this is that an increased screw speed leads to a higher material temperature and consequently to a higher cure rate.

Contemporary the axial material transport is accelerated. In the region where phase inversion was determined the viscosity ratio changes with a different speed. The quotient of viscosity ratio change and screw speed - which represents the flow rate - is equal for all extrusion experiments.

The material properties of the TPV samples taken behind die showed a comparable property level like commercial TPV products. The properties were marginal affected by the variation of regulating process variables. The hardness of all samples was approx. 72 ShA. The tensile test showed small differences in product properties. A low (100 rpm) and a high (300 rpm) screw speed caused lower tensile strength. The highest strength (8.5 MPa) was achieved when the mechanical energy input was 1200 kJ kg^{-1} . Via hysteresis measurements all product samples showed equal properties. The compression set (24h, 70°C) with a value of 36% was also independent from regulating process variables. Microscopic analysis (TEM) displayed a typical TPV phase morphology. The dispersed phase of the TPV has domains of about $1 \mu\text{m}$ diameter as well as much larger domains. They are separated by thin films of thermoplastic matrix.

The vulcanization process of samples taken from different process positions along the screws - which had different temperature history and cure state - was completed statically by compression molding as well as dynamically in an oscillating rheometer. The elastic and viscous property evolution during the remaining vulcanization process was recorded. The results confirm the identified moment of phase inversion and the independence of the realized variation of regulating process variables on TPV product properties.

13 SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Symbol		Bedeutung
A	[m]	Achsabstand
A_{Bohrung}	[m ²]	Fläche der Bohrung
A_{frei}	[m ²]	freie Querschnittsfläche
d	[m]	Domänendurchmesser
D	[m]	Schneckendurchmesser
ΔG_{M}	[J]	Freie Mischungsenthalpie
ΔH_{M}	[J]	Enthalpieänderung durch Mischungsprozess
ΔS_{M}	[J K ⁻¹]	Entropieänderung durch Mischungsprozess
G'	[kPa]	Speichermodul
G''	[kPa]	Verlustmodul
k	[s ⁻¹]	Umsatzgeschwindigkeitskonstante
k_{Gang}	[-]	Gangzahl
l_{Schnecke}	[m]	Länge der Schnecke
m	[kg]	Masse
M	[Nm]	Drehmoment
n	[-]	Reaktionsordnung
Q	[%]	Quellgrad
R_0	[m]	Radius eines Polymerfilamentes
t	[s]	Zeit
t_{50}, t_{90}, \dots	[s]	Zeit bis zum Reaktionsumsatz laut Index
T	[°C], [K]	Temperatur
$\tan \delta$	[-]	Verlustfaktor
V_{frei}	[m ³]	freies Volumen
$V_{\text{mol LSM}}$	[m ³]	Molvolumen des Lösungsmittels
x	[-]	Reaktionsumsatz
X	[-]	Kennwert zur Abschätzung der Phasenmorphologie auf Basis von Volumenfraktion und Viskositätsverhältnis
α	[°]	Kopfwinkel
β_{ZW}	[°]	Eingriffswinkel im Zwickel
δ_{R}	[m]	Radialspiel
$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Scherrate
Φ	[-]	Volumenfraktion
Φ_{P}	[-]	Volumenanteil des Polymers einer gequollenen Probe
η	[Pa s]	stationäre Scherviskosität
η'	[Pa s]	Realteil der komplexen Viskosität
η^*	[Pa s]	komplexe Viskosität
κ	[-]	Kapillarzahl
λ	[-]	Verhältnis von Viskosität, Speichermodul oder Verlustfaktor
μ	[-]	Wechselwirkungsparameter zwischen Polymer und Lösungsmittel
v_{e}	[mol cm ⁻³]	Vernetzungsdichte
ρ	[kg m ⁻³]	Dichte
σ	[N m ⁻¹]	Grenzflächenspannung
ω	[s ⁻¹]	Frequenz

Abkürzungen	Bedeutung
CR	Chloropren-Kautschuk
d	dispergierte / zu dispergierende Phase
DCPD	Di-Cyclo-Penta-Dien
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVR	Druckverformungsrest
E	Erdmengerprofil
ENB	Ethylidennorbornen
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer
EPM	Ethylen-Propylen-Kautschuk
Gang	Gangzahl
HKV	Hochdruckkapillarviskosimeter
IIR	Isobuten-Isopren-Kautschuk
KB	Knetblock
L	links-drehend / fördernd bei verwendetem Maschinentyp
m	kontinuierliche Phase / Matrix
MFR	Melt Flow Rate
ML	Verwendung des großen Rotors bei Mooneymessung
MOREX	Modellierung der reaktiven Extrusion (Simulationsprogramm)
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk / Nitril-Kautschuk
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
NR	Naturkautschuk
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
phr	parts per hundred parts rubber
PP	Polypropylen
R	rechts-drehend / rückfördernd bei verwendetem Maschinentyp
RPA	Rubber Process Analyzer
TAC	Triallylcyanurat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPA	Thermoplastisches Polyamidelastomer
TPC	Thermoplastisches Co-Polyester-elastomer
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TPO	Thermoplastisches Polyolefinelastomer
TPS	Thermoplastisches Styrol-Block-Copolymer
TPU	Thermoplastisches Urethanelastomer
TPV	Thermoplastisches Vulkanisat
TPZ	Anderes Thermoplastisches Elastomer als aufgeführte Typen
Z	Zylinderzone

14 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 T. Dolansky, M. Gehringer, H. Neumeier: *TPE Fibel - Grundlagen – Spritzguss*, Dr. Gupta Verlag, Ratingen (2007)
- 2 A.Y. Coran, R. Patel: *Rubber-Thermoplastic Compositions. Part I. EPDM-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates*, Rubber Chem. Technol. **53** (1980) 141-150
- 3 M. Metten: *Veränderung der Verbundfestigkeit von Hart/ Weich- Verbunden und die mechanischen Eigenschaften von Thermoplastischen Elastomeren durch die Elektronenbestrahlung*, Dissertation, Universität Darmstadt (2002)
- 4 A.Y. Coran: *Vulcanization: Conventional and Dynamic*, Rubber Chem. Technol. **68** (1995) 351-375
- 5 W. Wunderlich: *Thermoplastische Elastomere - Eine Gefahr für technische Elastomere?*, Kunststoff Trends **2** (2008) 6-7
- 6 R. Eller: *Overview of global TPE market developments and the key role of Asia*, TPE Magazine **October** (2009) 68-73
- 7 C. Smith, A. Dozeman: *TPV seals for plastic pipes - Innovative fitting solutions*, TPE Magazine **October** (2009) 82-86
- 8 J.J. Gordon, M.A. Lemieux: *Thermoplastische Elastomere für den Einsatz im Automobilbau - Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft*, Gummi Fasern Kunstst. **52** (1999) 190-193
- 9 G.F.R. Radig: *Null-Fehler-Produktion - Qualitätsfertigung von TPE- Dichtungsteilen für die Solarindustrie*, Dicht! **1** (2011) 14-15
- 10 G. Vroomen, J.T. Fernhout: *A sustainable future for TPV in automotive sealing systems*, TPE Magazine **1** (2010) 23-28
- 11 R. Eller: *Automotive TPOs and TPEs*, TPE Magazine **1** (2011) 19-22
- 12 H.J. Radusch, T. Luepke, S. Poltersdorf, E. Laemmer: *Dynamic Vulcanizates on the Basis of Polypropylene/ Rubber Mixtures*, Kautsch, Gummi, Kunstst. **43** (1990) 767-769
- 13 J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke: *Polymer Handbook 4th Edition*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto (1999)
- 14 A.Y. Coran, R. Patel, D. Williams: *Rubber-Thermoplastic Compositions. Part V. Selecting Polymers for Thermoplastic Vulcanizates*, Rubber Chem. Technol. **55** (1982) 116-137
- 15 P. Ezzati, I. Ghasemi, M. Karrabi, H. Azizi: *Investigations on the rheological behaviour of PP/ EPDM blends - the effect of compatibilisation*, TPE Magazine **1** (2010) 46-49
- 16 M. Blume, R.H. Schuster: *Ölbeständige thermoplastische Vulkanisate. I - Einfluss der Rohstoffpaarung auf die Ölquellung und die mechanischen Eigenschaften von PP-TPE-V*, Kautsch. Gummi Kunstst. **56** (2003) 114-122

- 17 D.J. Lohse, S. Datta, E.N. Kresge: *Graft Copolymer Compatibilizers for Blends of Polypropylene and Ethylene-Propylene Copolymers*, *Macromolecules* **24** (1991) 561-566
- 18 K. Sritragool, H. Michael, M. Gehde: *PP/ Rubber Particle Blends by High Energy Electron Treatment under Stationary Condition*, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **63** (2010) 377-382
- 19 L.A. Utracki: *Polymer Alloys and Blends - Thermodynamics and Rheology*, Carl Hanser Verlag, München, Vienna, New York (1989)
- 20 S. Ilisch: *Morphologie- Eigenschafts- Beziehungen von Polypropylen basierten Thermoplastischen Elastomeren mit vernetzter Kautschukphase*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2005)
- 21 S. Ilisch: *Morphology- property- relationship in polypropylene based thermoplastic elastomers*, Polymer Processing Society, Leipzig (2005) 214-225
- 22 H.G. Fritz, R. Anderlik: *Elastische Eigenschaften von Thermoplastischen Elastomeren auf der Basis dynamisch vernetzter PP/EPDM-Blends*, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **46** (1993) 374-379
- 23 E.V. Prut, T.I. Medintseva: *Dynamische Vulkanisation thermoplastischer Elastomere auf Basis von iPP/EPDM*, *Gummi Fasern Kunstst.* **64** (2011) 434-439
- 24 H.E.H. Meijer (Ed), R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer: *Material Science and Technology, Vol. 18, Processing of Polymers*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1997)
- 25 R.R. Babu, N.K. Singha, K. Naskar: *Interrelationships of morphology, thermal and mechanical properties in uncrosslinked and dynamically crosslinked PP/EOC and PP/EPDM blends*, *eXPRESS Polymer Letters* **4** (2010) 197-209
- 26 K. Naskar: *Dynamically vulcanized PP/ EPDM thermoplastic elastomers - Exploring novel routes for crosslinking with peroxides*, Dissertation, University of Enschede (2004)
- 27 M. van Duin: *Chemistry of EPDM cross-linking*, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **55** (2002) 150-156
- 28 H.G. Fritz, Q. Cai, U. Bölz: *Zweiphasige thermoplastische Elastomere – Rezeptierung, Aufbereitung und Eigenschaftsprofile*, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **52** (1999) 272-281
- 29 K. Naskar, J.W.M. Noordermeer: *Multifunctional Peroxides as a Means to Improve Properties of Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends*, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **57** (2004) 235-239
- 30 D. Achten, C. Wrana, K. Varnhorn, S. Pask, C. Fischer: *Vernetzbare Zusammensetzungen, daraus erhältliche thermoplastische Elastomere und deren Verwendung*, EU Patent 1 762 593 A1 (2007)
- 31 N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder: *Thermoplastic Elastomers - A Comprehensive Review*, Carl Hanser Verlag, München, Vienna, New York (1987)

- 32 H. Keuter, M. Rinker, T. Böttcher: *Technical and economical aspects of the preparation of thermoplastic elastomers in an internal mixer*, TPE Magazine **1** (2010) 37-42
- 33 W. Michaeli, H. Köppen: *Compounding of TPV in Internal Mixers*, Kautsch. Gummi Kunstst. **63** (2010) 89-91
34. N.N.: *Optimal abgestimmt für TPE-V*, Gummi Fasern Kunstst. **61** (2008) 414
- 35 M. van Duin, H.G. Dikland: *Drittmonomere und ihre Wirkung auf die Vernetzung von EPDM mit Peroxiden*, Gummi Fasern Kunstst. **57** (2004) 663-671
- 36 R.C. Keller: *Peroxide Curing of Ethylene- Propylene Elastomers*, Rubber Chem. Technol. **61** (1988) 238-254
- 37 H.G. Dikland, R.J.M. Hulskotte, L. van der Does, A.G. Bantjes: *The Mechanism of EPDM Peroxide Vulcanisations in the Presence of Triallylcyanurate as a Coagent*, Kautsch. Gummi Kunstst. **46** (1993) 608-613
- 38 W. Hofmann, H. Gupta: *Handbuch der Kautschuktechnologie*, Dr. Gupta Verlag, Ratingen (2001)
- 39 A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin: *Monitoring Polyolefin Modification Along the Axis of a Twin Screw Extruder. 1. Effect of Peroxide Concentration*, J. Appl. Polym. Sci. **81** (2001) 58-68
- 40 W. Hofmann: *Vulkanisation und Vulkanisationshilfsmittel*, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (1965)
- 41 F. Röthemeyer, F. Sommer: *Kautschuktechnologie - Werkstoffe - Verarbeitung – Produkte*, Hanser Verlag, München, Wien Hanser Verlag (2006)
- 42 DIN 53 529: *Vulkametrie, Teil 2: Bestimmung des Vulkanisationsverlaufs und reaktionskinetische Auswertung von Vernetzungsisothermen* (1983)
- 43 G. Schramm: *Einführung in Rheologie und Rheometrie*, Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe (1995)
- 44 G.V. Vinogradov, A.Y. Malkin: *Rheology of Polymers*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- 45 H. Batzer (Hrsg.): *Polymere Werkstoffe, Bd. 1: Chemie und Physik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1985)
- 46 M. van Duin, A.V. Machado, J.A. Covas: *A Look Inside the Extruder: Evolution of Chemistry, Morphology and Rheology Along the Extruder Axis During reactive Processing and Blending*, Macromol. Symp. **170** (2001) 29-39
- 47 J.A. Covas, A.V. Machado, M. van Duin: *Rheology of PA-6/EPM/EPM-g-MA Blends Along a Twin-Screw Extruder*, Adv. in Polym. Technol. **19** (2000) 260-276
- 48 A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin: *Chemical and Morphological Evolution of PA-6/EPM/EPM-g-MA Blends in a Twin Screw Extruder*, J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. **37** (1999) 1311-1320

-
- 49 A.V. Machado, M. van Duin, J.A. Covas: *Monitoring the Evolution of the Properties of PA-6/EPM-g-MA Blends in a Twin-Screw Extruder*, Polym. Eng. Sci. **42** (2002) 2032-2041
- 50 A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin: *A Study of Grafting Reactions During Processing of Polyolefins*, Adv. Polym. Technol. **23** (2004) 196-210
- 51 D. Bourry, B.D. Favis: *Morphology development in a polyethylene/ polystyrene binary blend during twin-screw extrusion*, Polym. **39** (1998) 1851-1856
- 52 A.V. Machado, M. van Duin: *Dynamic vulcanisation of EPDM/PE-based thermoplastic vulcanisates studied along the extruder axis*, Polymer **46** (2005) 6575-6586
- 53 M. van Duin, M, A.V. Machado: *EPDM-based thermoplastic vulcanisates: Crosslinking chemistry and dynamic vulcanisation along the extruder axis*, Polym. Degrad. Stab. **90** (2005) 340-345
- 54 A.V. Machado, M. van Duin, J.A. Covas: *Dynamic Vulcanisation of EPDM-Based Thermoplastic Vulcanisates during Extrusion: Effect of Process Conditions*, Mater. Sci. Forum **514-516** (2006) 838-842
- 55 W. Gronski: *Rheologische und rheooptische Untersuchung der Phaseninversion in reaktiven Kautschuk/ Thermoplast Blends - Einfluss von Viskosität, Grenzflächenspannung und Viskoelastizität*, AIF Forschungsbericht 12653N/5 (2003)
- 56 F. Berzin, B. Vergnes, S.V. Canevarolo, A.V. Machado, J.A. Covas: *Evolution of the Peroxide-Induced Degradation of Polypropylene Along a Twin-Screw Extruder: Experimental Data and Theoretical Predictions*, J. Appl. Polym. Sci. **99** (2006) 2082-2090
- 57 C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, A.E. Hamielec. *Production of controlled-rheology polypropylene resins by peroxide promoted degradation during extrusion*, Polym. Eng. Sci. **28** (1988) 170-180
- 58 F. Berzin, B. Vergnes, P. Dufossé, L. Delamare: *Modeling of peroxide initiated controlled degradation of polypropylene in a twin screw extruder*, Polym. Eng. Sci. **40** (2000) 344-356
- 59 B. Kuriakose, S.K. De, S.S. Bhagawan, R. Sivaramkrishnan, S.K. Athithan: *Dynamic Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomers from Polypropylene-Natural Rubber Blend*, J. Appl. Polym Sci. **32** (1986) 5509-5521
- 60 M. Heindl: *Einfluss von Dehnströmungen auf die Morphologieausbildung in Polymerblends*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2005)
- 61 D.R. Paul, J.W. Barlow: *Polymer Blends (or Alloys)*, J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. **18** (1980) 109-168
- 62 M. Bogun: *Untersuchungen zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf Rubber- Filler- Composites am Doppelschneckenextruder*, Dissertation, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg (2005)

- 63 G. Matthews: *Polymer Mixing Technology*, Applied Science Publishers, London, New York (1982)
- 64 O. Wunsch, G. Böhme: *Die Strömung hochviskoser Flüssigkeiten im Knetbereich einer Gleichdralldoppelschnecke*, Forschung im Ingenieurwesen **66** (2001) 224-234
- 65 C.F. Antunes, A.V. Machado, M. van Duin: *Morphology development and phase inversion during dynamic vulcanisation of EPDM/PP blends*, Eur. Polym. J. **47** (2011) 1447-1459
- 66 O. Chung, A.Y. Coran: *The Morphology of Rubber/Plastic Blends*, Rubber Chem. Technol. **70** (1997) 781-797
- 67 H.J. Radusch, T. Pham: *Morphologiebildung in dynamisch vulkanisierten PP/EPDM-Blends*, Kautsch. Gummi Kunstst. **49** (1996) 249-257
- 68 T. Pham: *Reaktive Compoundierung von Polypropylen (PP) / Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)-Mischungen*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1995)
- 69 S. Steinmann, W. Gronski, C. Friedrich: *Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion*, Polymer **42** (2001) 6619-6629
- 70 I.S. Miles, A. Zurek: *Preparation, structure and properties of two phase co-continuous polymer blends*, Polym. Eng. Sci. **28** (1988) 796-805
- 71 G.M. Jordhamo, J.A. Manson, L.J. Sperling: *Phase Continuity and Inversion in Polymer Blends and Simultaneous Interpenetrating Networks*, Polym. Eng. Sci. **26** (1986) 517-524
- 72 G.N. Avgeropoulos, F.C. Weissert, P.H. Biddison, C.G.A. Böhm: *Heterogeneous blends of polymers. Rheology and morphology*, Rubber Chem. Technol. **49** (1976) 93-104
- 73 L.A. Utracki: *On the viscosity- concentration dependence of immiscible polymer blends*, J Rheol. **35** (1991) 1615-1637
- 74 R.C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam, A.D. Gotsis: *Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model*, Polymer **39** (1999) 827-834
- 75 D. Bourry, D.B. Favis: *Cocontinuity and phase inversion in HDPE/PS blends: influence of interfacial modification and elasticity*, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **36** (1998) 1889-1899
- 76 C.F. Antunes, M. van Duin, A.V. Machado: *Morphology and phase inversion of EPDM/PP blends - Effect of viscosity and elasticity*, Polym. Test. **30** (2011) 907-915
- 77 J.F. Carley, S.C. Crossan: *Viscosities of Molten Polymer Blends*, Polym. Eng. Sci. **21** (1981) 249-258
- 78 L.A. Utracki, Z.H. Shi: *Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin Screw Extruder. Part 1: Droplet Dispersion and Coalescence - A Review*, Polym. Eng. Sci. **32** (1992) 1824-1833

-
- 79 P. Prabodh Varanasi, M.E. Ryan, P. Stroeve: *Experimental Study on the Breakup of Model Viscoelastic Drops in Uniform Shear Flow*, Ind. Eng. Chem. Res. **33** (1994) 1858-1866
- 80 H.P. Grace: *Dispersion Phenomena of high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems*, Chem. Eng. Commun. **14** (1982) 225-277
- 81 S. Torza, R.G. Cox, S.G. Mason: *Particle motions in sheared suspensions XXVII: Transient and steady deformation and burst of liquid drops*, J. Colloid Interface Sci. **38** (1972) 395-411
- 82 J.M.H. Janssen, H.E.H. Meijer: *Dynamics of Liquid- Liquid Mixing: A 2- Zone Model*, Polym. Eng. Sci. **35** (1995) 1766-1780
- 83 Z.H. Shi, L.A. Utracki: *Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin- Screw Extruder. Part II: Theoretical Derivations*, Polym. Eng. Sci. **32** (1992) 1834-1844
- 84 R.G. Cox: *The deformation of a drop in a general time-dependent fluid-flow*, J. Fluid Mech. **37** (1969) 601-623
- 85 R.W. Flumerfelt: *Drop Breakup in Simple Shear Fields of Viscoelastic Fluids*, Ind. Eng. Chem. Fundam. **11** (1972) 312-318
- 86 H. van Oene: *Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow*, J. Colloid Interface Sci. **40** (1972) 448-467
- 87 L.A. Utracki, A. Luciani: *Mixing in extensional flow field*, J. Appl. Rheol. **10** (2000) 10-21
- 88 J.J. Elmendorp, A.K. van der Vegt: *A study on polymer blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination*, Polym. Eng. Sci. **26** (1986) 1332-1338
- 89 M. von Smoluchowski: *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*, Z. Phys. Chem. **92** (1917) 129-168
- 90 C.M. Roland, G.G.A. Böhm: *Shear-induced coalescence in two-phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements*, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edition **22** (1984) 79-93
- 91 B.D. Favis: *The Effect of Processing Parameters on the Morphology of an immiscible binary Blend*, J. Appl. Polym. Sci. **39** (1990) 285-300
- 92 A.P. Plochocki, S.S. Dagli, R.D. Andrews: *The Interface in binary-mixtures of Polymers containing a corresponding Block Copolymer - effects of industrial Mixing Processes and of Coalescence*, Polym. Eng. Sci. **30** (1990) 741-752
- 93 P. Ghodgaonkar, U. Sundararaj: *Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends: the effect of elasticity*, Polym. Eng. Sci. **36** (1996) 1656-1665

- 94 H.J. Radusch: *Phase Morphology of Dynamically Vulcanized Thermoplastic Vulcanizates*, in: *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces*, Eds.: C. Harrats, S. Thomas, G. Groeninckx, M. Decker, New York (2005), 295-330
- 95 S. Wu: *Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects*, *Polym. Eng. Sci.* **27** (1987) 335-343
- 96 B. Lin, U. Sundararaj, F. Mighri, M.A. Huneault: *Erosion and breakup of polymer drops under simple shear in high viscosity ration systems*, *Polym. Eng. Sci.* **43** (2003) 891-904
- 97 H. Potente, M. Bastian, K. Bergmann, M. Senge, G. Scheel, T. Winkelmann: *Morphology of polymer blends in the melting section of co-rotating twin screw extruders*, *Polym. Eng. Sci.* **41** (2001) 222-231
- 98 A.O. Baranov, T.I. Medintseva, L.A. Zhorina, A.N. Zelenetskii, E.V. Prut: *Dispersivity of Rubbers in Thermoplastic Polymers*, *J. Appl. Polym. Sci.* **73** (1999) 1563-1567
- 99 H.J. Radusch, R. Hendrich, G.H. Michler, I. Naumann: *Morphologiebildungs- und Dispergiermechanismen bei der Herstellung und Verarbeitung von Polymerblends aus Acrylnitril- Butadien- Styrol- (ABS)- bzw. Styrol- Acrylnitril- (SAN)- Copolymerisaten mit thermoplastischem Polyurethan (TPU)*, *Angew. Makromol. Chem.* **194** (1992) 159-178
- 100 M. van Duin: *Recent Developments for EPDM-based Thermoplastic Vulcanizates*, *Macromol. Symp.* **233** (2006) 11-16
- 101 T. Abraham, N.G. Barber, M. Mallamaci: *Öl- Verteilung in Thermoplastischen iPP-EPDM- Vulkanisaten*, *Gummi Fasern Kunststoffe* **61** (2008) 434-443
- 102 H.H. Le, Q. Zia, S. Ilisch, H.J. Radusch: *Effect of extender oils on the stress relaxation behaviour of thermoplastic vulcanizates*, *Express Polym. Lett.* **11** (2008) 791-799
- 103 R. Winters, J. Lugtenburg, V.M. Litvinov, M. van Duin, H.J.M. de Groot: *Solid state C NMR spectroscopy on EPDM/ PP/ oil based thermoplastic vulcanizates in the melt*, *Polymer* **42** (2001) 9745-9752
- 104 A.V. Machado, M. van Duin, J.A. Covas: *Monitoring Polyolefin Modification along the Axis of a Twin-Screw Extruder. 2. Maleic Anhydride Grafting*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 3919-3932
- 105 C.F. Antunes, A.V. Machado, M. van Duin: *Degradation of the Rubber Network during Dynamic Vulcanization of EPDM/PP Blends using Resol*, *Rubber Chem. Technol.* **82** (2009) 492-505
- 106 R. Khosrokhavar, G. Naderi, G.R. Bakhshandeh, M.H.R. Ghoreishy: *Microstructural Evolution of PP/EPDM/Organoclay Nanocomposites in a Twin Screw Extruder*, *Int. Polym. Proc.* **26** (2011) 212-217
- 107 D.W. Yu, M. Essegir, J. Curry: *Scale Effects upon Morphology Development during Mix Melting of Multiphase Polymer Blends in ZSK Extruders*, *J. Vinyl Add Tech.* **4** (1998) 50-53

- 108 A.V. Machado, J.A. Covas, M. Walet, M. van Duin: *Effect of Composition and Processing Conditions on the Chemical and Morphological Evolution of PA-6/EPM/EPM-g-MA Blends in a Corotating Twin-Screw Extruder*, J. Appl. Polym. Sci. **80** (2001) 1535-15456
- 109 L. Wawrzinski: *Untersuchung von Verfahrensvariationen zur Herstellung von thermoplastischen Vulkanisaten auf Basis von EPDM/PP*, Diplomarbeit, Fachhochschule Hannover (2006)
- 110 S. Shafifei Sararoudi, H. Nazockdast, A.A. Katbab: *Study on Parameters Affecting the Morphology Development of Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomers Based on EPDM/PP in a Co-Rotating Twin Screw Extruder*, Rubber Chem. Technol. **77** (2004) 847-855
- 111 V. Bordereau, Z.H. Shi, L.A. Utracki, P. Sammut, M. Carrega: *Development of Polymer Morphology During Compounding in a Twin- Screw Extruder. Part III: Experimental Procedure and Preliminary Results*, Polym. Eng. Sci. **32** (1992) 1846-1856
- 112 H.G. Fritz, U. Bölz, Q. Cai: *Innovative TPV Two-Phase Polymers: Formulation, Morphology Formation, Property Profiles and Processing Characteristics*: Polym. Eng. Sci. **39** (1999) 1087-1099
- 113 M. Trifkovic, M. Sheikhzadeh, K. Choo, S. Rohani: *Experimental and Statistical Study of the Effects of Material Properties, Curing Agents, and Process Variables on the Production of Thermoplastic Vulcanizates*, J. Appl. Polym. Sci. **118** (2010) 764-777
- 114 U. Sundararaj, C.W. Macosko, R.J. Rolando, H.T. Chan: *Morphology development in polymer blends*, Polym Eng. Sci. **32** (1992) 1814-1823
- 115 S. Thomas, G. Groeninckx: *Nylon 6 ethylene propylene rubber (EPM) blends: phase morphology development during processing and comparison with literature data*, J. Appl. Polym. Sci. **71** (1999) 1405-1429
- 116 K. Fukumori, M. Matsushita, M. Mouri, H. Okamoto, N. Sato, K. Takeuchi, Y. Suzuki: *Dynamic Devulcanization and Dynamic Vulcanization for Recycling of Crosslinked Rubber*, Kautsch. Gummi Kunstst. **59** (2006) 405-411
- 117 J.K. Kim, S.H. Lee, S.H. Hwang: *Experimental Investigation of the Morphology Development and Mechanical Properties of Waste Ethylene Propylene Diene Monomer/ Polypropylene Blend in Modular Intermeshing Corotating Twin-Screw Extruder*, J. Appl. Polym. Sci. **85** (2002) 2276-2282
- 118 S. Wießner, H. Michael, U. Wagenknecht, M.S. Khan: *Kontinuierliche reaktive Aufbereitung von Gummimehl- Polypropylen- TPEs in einem Doppelschneckenextruder*, Technomer 2005, Chemnitz 2005
- 119 J.L. White: *Twin Screw Extrusion: Technology and Principles*, Carl Hanser Verlag, München (1991)

- 120 S. Lambertz: *Entwicklung eines kontinuierlichen Extraktionsverfahrens zur Reinigung von Kunststoffschmelzen mittels überkritischem Kohlendioxid*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen (2006)
- 121 A. Bhowmick (Hrsg.), G. Nijman: *Current Topics in Elastomer Research - Recent Developments in Rubber Mixing and Cord Calendering in Tire Production*, CRC Press, Boca Raton (2008)
- 122 D. Becker: *Transport- und Mischeigenschaften im Mehrwellen-Hochleistungsreaktor TFR*, Dissertation, Universität Paderborn (2003)
- 123 N.N.: *Modellgesetze für gleichläufige, dichtkämmende Doppelschneckenextruder*, AIF Forschungsbericht 13020 (2006)
- 124 A. Grefenstein: *Reaktive Extrusion und Aufbereitung: Maschinentchnik und Verfahren*, Carl Hanser Verlag, München (1996)
- 125 R. Erdmenger, W. Meskat: *Vorrichtung zum Verkneten, Gelatinieren und Verpressen von plastischen Massen*, dt. Patent, DBP 862668 (1944)
- 126 M. L. Booy: *Geometry of Fully Wiped Twin Screw Equipment*, Polym. Eng. Sci. **18** (1978) 973-984
- 127 F. Hensen, W. Knappe, H. Potente: *Handbuch der Kunststoffextrusionstechnik - 1 Grundlagen*, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1989)
- 128 O. Franzheim: *Analyse disperser Mischvorgänge in einem Gleichdralldoppelschneckenextruder*, Fortschr. Ber. VDI Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf (1998)
- 129 K. Kohlgrüber: *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder - Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, Carl Hanser Verlag, München (2007)
- 130 J.F. Carley, J.M. McKelvey: *Extruder Scale-Up Theory and Experiments*, Ind. Eng. Chem. **45** (1953) 989-992
- 131 H. Geier: *Entwicklung eines kontinuierlichen Mischverfahrens zur direkten Profilextrusion*, Dissertation, Universität Hannover (2007)
- 132 T. Ishikawa, F. Nagano, T. Kajiwara, K. Funatsu: *Tip-clearance Effect on Mixing Performance of Twin Screw Extruders*, Int. Polym. Proc. **21** (2006) 354-360
- 133 M.A. Lopez-Manchado, M. Arroyo, J.M. Kenny: *New Developments in dynamically cured PP-EPDM Blends*, Rubber Chem. Technol. **74** (2000) 211-220
- 134 P. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T.P. Hirth: *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008)
- 135 A. Arrillaga, Z. Kareaga, E. Retolaza, A.M. Zaldua: *Bestimmung des Vulkanisationsgrades von Gummi durch Quellung*, Gummi Fasern Kunststoffe **64** (2011) 669-676
- 136 J. Rolker: *Verzweigte Polymere: Neue Absorbentien in der Thermischen Verfahrenstechnik*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2009)

-
- 137 M. Felleisen: *Prozeßtechnik für die Verfahrensindustrie*, Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München (2001)
- 138 M. Piesche, S. Nonnenmacher, S. Schütz: *Modelluntersuchungen zur Restentgasung von Kunststoffschmelzen mit gasförmigen Schleppmitteln in einem statischen Entgasungsapparat - 1. Teil: Modellierung des Wachstums eines geschlossenzelligen Polymerschaums*, Chem. Ing. Techn. **80** (2008) 659-675
- 139 T. Lüpke, H.J. Radusch, M. Sandring, N. Nicolai: *Spannungs-Dehnungsverhalten dynamischer Vulkanisate*, Kautsch. Gummi Kunstst. **45** (1992) 91-94
- 140 T.A. Huy: *Rheo-optische Charakterisierung des Deformationsverhaltens Dynamischer Vulkanisate*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1999)
- 141 T.A. Huy, T. Lüpke, H.J. Radusch: *Hysterese- und Relaxationsverhalten dynamischer Vulkanisate auf Basis von EPDM/PP*, Kautsch. Gummi Kunstst. **53** (200) 656-662

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Es wurden keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Wagenhoff, 20. August 2014

Fabian Kurzidim

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Vor- und Nachname: Fabian Kurzidim
Geburtsdatum: 08. Dezember 1980
Geburtsort: Langenhagen
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Berufstätigkeit

Seit 07/2012 technischer Sachbearbeiter, Abt. Prozess- und
Verfahrenstechnologie, Volkswagen AG, Wolfsburg
04/2012-06-2012 technischer Angestellter, Abt. Komponentenplanung/
Betriebsmittelkonstruktion, Bertrandt Ing.-Büro GmbH, Tappenbeck
04/2007-03-2012 wissenschaftlicher Mitarbeiter, Abt. Verarbeitungstechnik, Deutsches
Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK), Hannover

Dissertation

09/2009-08/2014 Externer Doktorand der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Thema: Prozess und Materialeigenschaften bei der Herstellung von
Thermoplastischen Vulkanisaten im Zweisechneckenextruder

Studium

09-2002-02/2007 Verfahrenstechnik - Fachrichtung Kunststofftechnik an der Ostfalia
Hochschule für angewandte Wissenschaften, Wolfsburg

Wagenhoff, 20. August 2014

Fabian Kurzidim