

Skriptum zur Laborübung: Vulkanisation

CHE.170 - LU und Exkursion Chemische Technologie

Sommersemester 2024



basierend auf den Skripten von D. Hengg; überarbeitet und ergänzt von S. Gangl,

U. Meyer, W. Kern, A. Knall und S. Strasser, B. Prem und R. Pommer

Version 2024: Marco Sigl

Betreuung der Übung: Marco Sigl

marco.sigl@tugraz.at

Institut für Chemische Technologie von Materialien

der Technischen Universität Graz

8010 Graz, Stremayrgasse 9

Inhalt

Sommersemester 2024	1
Einleitung:.....	3
Vulkanisation des Kautschuks	3
Schwefelvulkanisation.....	3
Peroxidvernetzung	4
Vulkanisationsbedingungen	4
Kautschukmischungen.....	5
Vulkanisationstechniken	5
Weitere Vulkanisationstechniken	5
Kautschukadditive	6
Vernetzungschemikalien in der Schwefelvernetzung.....	6
Vernetzungschemikalien in der Peroxidvernetzung	7
Alterungsschutzmittel	7
Füllstoffe.....	7
Füllstoffarten	8
Pigmente und Farbstoffe.....	9
Weichmacher	9
Weitere Additive	9
Untersuchung von Kautschuken	10
Untersuchung des Mischprozesses: Laborknetter	10
Viskosimetrie und Rheologie.....	10
Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens.....	11
Härtemessung (Shore-A).....	12
Literatur und weitere Quellen.....	12
Praktische Übung	13
Sicherheitshinweise.....	13
Übersicht	14
Herstellen verschiedener Mischungen mittels Laborknetter.....	14
Zugabe von Vernetzungschemikalien am Walzwerk	15
Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens.....	15
Vulkanisation in der Heizpresse	15
Auswertung der rheologischen Untersuchungen	15

Einleitung:

Unter Kautschuken versteht man unvernetzte, aber vernetzbare Polymere. Das Wort kommt vom Naturkautschuk, einem gummiartigem Stoff im Milchsaft verschiedener Kautschukpflanzen. Kautschuke sind hochpolymere Stoffe, die bei Raumtemperatur amorph sind und eine niedrige Glasübergangstemperatur (unterhalb der Gebrauchstemperatur) aufweisen. Rohkautschuke werden in weiterer Folge durch Vernetzung (Vulkanisation) weiterverarbeitet, was ihnen ein klassisches gummielastisches Verhalten verleiht.

Kautschuke gehören dabei zu den Kunststoffen: synthetisch hergestellte oder chemisch behandelte natürliche Makromoleküle. Generell können Kunststoffe in drei große Kategorien eingestuft werden: Thermoplaste, Elastomere und Duromere (/Duroplaste). Die drei Kategorien unterscheiden sich im Allgemeinen in ihrem Vernetzungsgrad und physikalischen Eigenschaften.

Eine wesentliche Eigenschaft von Elastomeren ist ihre ausgeprägte Kautschuk- oder Gummielastizität. Ihre Verarbeitbarkeit und Mischbarkeit, kann durch Zusatz verschiedenster Additive, wie Weichmacher, Füllstoffe und Alterungsschutzmittel verbessert werden und gleichzeitig kann die Vernetzung gesteuert werden. Diese Zusatzstoffe erlauben dadurch auch eine Kontrolle über die Eigenschaften des Endprodukts.

Wichtige Kautschuktypen:

- Naturkautschuk (NR, rund 98% aus *cis*-1,4-Polyisopren)
- Polyisopren (IR)
- Polychloropren (CR)
- Polybutadien (BR)
- Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)
- Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)
- Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR)
- Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke (EPDM)
- Polyurethan-Kautschuke
- Silikon-Kautschuke, etc.

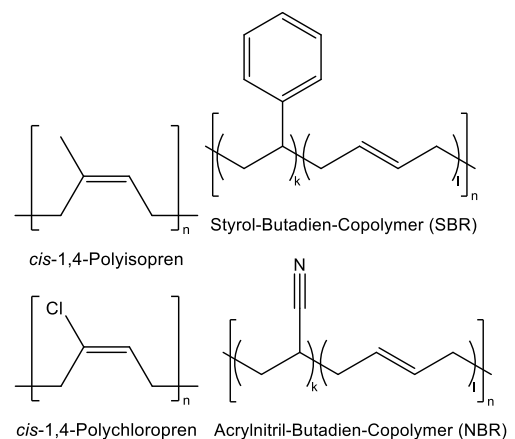


Abb. 1: Strukturen wichtiger Kautschuktypen

Vulkanisation des Kautschuks

Die Vulkanisation ist ein chemischer Prozess, bei welchem die Rohkautschuke (= Primärpolymere) über funktionelle Stellen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden werden. Die am häufigsten verwendeten funktionelle Gruppen sind beispielsweise Doppelbindungen, wie in den Beispielen in Abb. 1. Sind Doppelbindungen vorhanden, wird meistens die klassische Schwefelpolymerisation angewandt. Andere Möglichkeiten zur Vernetzung sind die Methoden mittels Peroxiden, mittels Metalloxiden oder energiereicher Strahlung.

Schwefelvulkanisation

Die nach wie vor häufigste Vernetzungsmethode ist die Schwefelvulkanisation, die bei Dienkautschuken verwendet werden kann (NBR, SBR, NR, etc.). Bei erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck werden durch zugesetzte Schwefelspender die charakteristischen

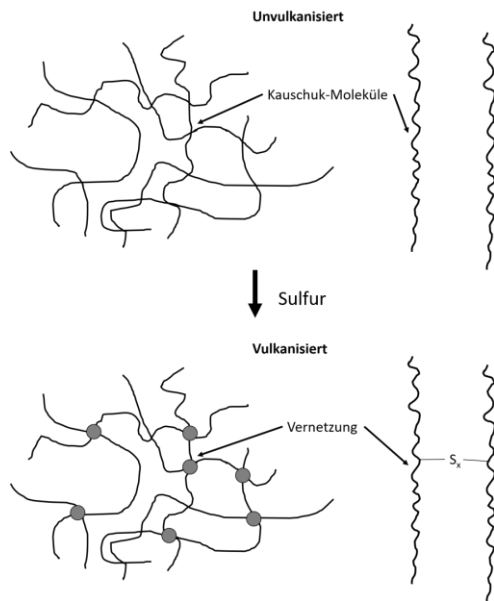


Abb. 2: Schematische Darstellung der Schwefelvernetzung

inter- und intramolekulare Schwefelbrücken gebildet. Der vernetzte Kautschuk wird als Vulkanisat oder Gummi bezeichnet. Für die Verarbeitung von Gummis, bzw. ihren Kautschukmischungen ist es wichtig, dass diese bis zur Formgebung ausreichend fließfähig bleiben, also dass das Material nicht vorher „anvulkanisiert“.

Bei der Vulkanisation mit Peroxiden oder durch Bestrahlung hingegen, erzeugt man im Polymer radikalische Stellen, die unter Vernetzung kombinieren.

Peroxidvernetzung

Eine weitere, häufig eingesetzte Vernetzung ist die Vernetzung mit Peroxiden. Sie wird vor allem für Kautschuke eingesetzt, die keine Doppelbindungen enthalten, wodurch sie nicht mit Schwefel vernetzt werden können, wie zum Beispiel Silikonkautschuke und EPDM. Bis auf wenige Ausnahmen funktioniert die Vernetzung mit Peroxiden prinzipiell auch mit Dienkautschuken. Wegen der vergleichsweise hohen Kosten für die Vernetzungschemikalien ist sie jedoch selten wirtschaftlich.

Vulkanisationsbedingungen

Als chemische Reaktion, kann die Vulkanisation, bzw. deren Temperaturabhängigkeit über die experimentelle Aktivierungsenergie beschrieben werden. Kautschuk besitzt nur eine schlechte Wärmeleitfähigkeit, so dass bei dicken Formteilen oft lange Zeiten zum Ausvulkanisieren benötigt werden. Bei gegebener Zusammensetzung der Mischung ist die Zeit, die bei einer bestimmten Temperatur bis zum gleichmäßigen Ausvulkanisieren notwendig ist, anzugeben. Wird diese Zeit überschritten kann es zu einer so genannten Reversion kommen, also einer Abnahme des Vernetzungsgrades. Jeder Kautschuktyp kann nur bis zu einer maximalen Temperatur eingesetzt werden, da sich andernfalls die Eigenschaften der Formteile verändern. Allgemein werden Kautschuke im Bereich zwischen 100 bis 200 °C vulkanisiert.

Kautschukmischungen

Eine Besonderheit bei der Vulkanisationstechnologie ist, dass die zu vernetzenden Mischungen oft bis zu 20 Bestandteile enthalten können. Es ist üblich, die Zusammensetzung auf 100 Gewichtsteile Polymer zu beziehen (*phr = parts per 100 parts rubber*).

Als Polymer wird entweder Naturkautschuk ("smoked sheet" nach dem Gewinnungsverfahren des natürlichen Polyisoprens) oder synthetischer Kautschuk (Butadien/Styrol-Kautschuke, cis-1,4-Polybutadien, etc.) eingesetzt. Als Kautschuk kann auch eine Stamm-Mischung eines ölgestreckten Produktes verwendet werden (elastomer-extender masterbatch). Als Verarbeitungshilfsstoff (processing aid) dienen z.B. öllösliche Sulfonsäuren.

Stearinsäure und Zinkoxid ("Zinkweiß", zinc oxide) sollen als Beschleuniger (accelerator) und Aktivator wirken. Als Weichmacher (softener) wird beispielsweise eine Ölmischung zugesetzt. Phenyl-β-naphthylamin wird als Antioxidans zugegeben und ein substituiertes p-Phenylendiamin soll die Funktion eines Ozonschutzmittels haben. Ruß dient als verstärkender Füllstoff (carbon black as reinforcing filler) und Schwefel wird als Vernetzungsmittel (Vulkanisationsmittel, vulcanizing agent) eingesetzt. Durch Zusatz eines Vulkanisationsbeschleunigers (accelerator) erfolgt einerseits schnellerer Umsatz mit dem Polymer und andererseits wird dieses chemisch verändert. Als Beschleuniger (Vulkazit) werden Benzothiazolsulfenamid-Derivate eingesetzt. Schließlich gibt es auch noch Verzögerer (retarder), die ein Anspringen der chemischen Reaktion vor dem erwünschten Zeitpunkt verhindern sollen.

Bei der Ausarbeitung von Kautschukmischungen geht es darum, empirisch die bestgeeignete Zusammensetzung zu finden. Eine wissenschaftliche Begründung für die Notwendigkeit des einen oder anderen Zusatzes ist nicht immer gegeben. Die genauen Rezepturen von erfolgreichen Mischungen werden von deren Erfindern geheim gehalten.

Vulkanisationstechniken

Die Vulkanisation wird meist in Stahlformen ausgeführt, wobei man die Kautschukmischung in die Vertiefung einer zweiteiligen Form (=compression molding) einfüllt (etwas mehr als notwendig). Beim Zusammenpressen der beiden Formteile in einer beheizten Presse, fließt der geringe Überschuss der Masse in Überlaufrinnen oder durch spezielle Schlitze ab. Dadurch ist der Innenraum der Form luftfrei.

Etwas komplizierter ist das "transfer molding"-Verfahren. Hier wird die unvulkanisierte Mischung von einem Teil der Form in die eigentliche Formhöhlung gepresst. Diese Form erleichtert die Herstellung von kompliziert gestalteten Formteilen sowie das Einbetten von Einlagen.

Das Spritzformen ("injection molding") wurde aus der Verarbeitung thermoplastischer Massen übernommen. Hier wird das Material mit einer Extruderschnecke in den Hohlraum der Form gebracht.

Weitere Vulkanisationstechniken

Eine weitere Möglichkeit ist die s.g. "offene" Vulkanisation. Der wesentliche Nachteil hier ist, dass das Material dem chemischen Angriff des Luftsauerstoffs bei erhöhter Temperatur

ausgesetzt ist. Die Umsetzung kann in heißer Luft erfolgen, z.B. bei dünnen Artikeln wie Ballons. In geschlossenen Behältern (Autoklaven) kann die Erwärmung mit Dampf erfolgen; dies kommt z.B. für Kabel in Frage. Eine Wärmeübertragung ist auch durch direkten Kontakt mit heißem Wasser möglich (z.B. für Hartgummi mit viel Schwefel). Dies sind beispielsweise geeignete Vulkanisationstechniken für Tauchartikel. Bei diesen wird die Form (aus Aluminium, Porzellan, Stahl) zuerst in ein Flockungsmittel und dann in eine Kautschukdispersion (Latex) getaucht. Diese Methode wird z.B. auch für Gummihandschuhe und Gummistrümpfe angewandt.

Bei kontinuierlichen Vulkanisationsprozessen erfolgt die Vulkanisation durch Erwärmen, wenn der Gummiartikel bereits geformt ist, so beispielsweise bei der Herstellung von Schläuchen und Drahtummantelungen. Das extrudierte Material wird z.B. in einem heißen Flüssigkeitsbad, einer heißen Wirbelschicht (aus kleinen Glaskugeln) oder in Dampfrohren erwärmt. Beim "Rotacure"-Prozess hingegen presst ein endloses Stahlband den Gummiartikel gegen eine große heiße Trommel.

Kautschukadditive

Additive sind Stoffe, die Polymermischungen zugesetzt werden, um deren Eigenschaften wie gewünscht zu verändern. Hierbei kommen eine Vielzahl an verschiedenen Produktklassen bzw. Chemikalien zum Einsatz.

Um Additive einwandfrei in einen Kautschuk einarbeiten zu können, muss dieser in ausreichend geringer Viskosität vorliegen. Ist das nicht der Fall, müssen langkettige Kautschukmoleküle durch mechanische Einwirkung zerkleinert werden. Durch diese sogenannte Mastikation wird der Kautschuk in der Regel vor dem Mischungsvorgang plastifiziert. Ein mechanischer Abbau des Naturkautschuks findet beispielsweise am Walzwerk oder im Laborknetzer (Innenmischer) statt. Aufgrund der hohen Scherkräfte werden die Moleküle „zerrissen“ und eine Rekombination der entstandenen Molekülradikale wird durch Luftsauerstoff unterbunden.

Die Art der Vernetzungchemikalien hängt von der Art der Vulkanisation ab.

Vernetzungchemikalien in der Schwefelvernetzung

Die Vulkanisation mit Schwefel (S_8) bzw. mit Schwefel Spendern, wie z.B. Dithiodimorpholin (DTDM) oder 2-(4-Morpholinodithio)benzothiazol (MBSS) wird immer noch am häufigsten für alle Dienkautschuke angewandt. Der Vorteil dieser Methode ist die größere Verarbeitungssicherheit, da Schwefel erst bei höheren Temperaturen abgegeben wird. Der Zusatz von Vulkanisationsbeschleunigern und Aktivatoren soll der Reaktionsträgheit entgegenwirken.

Vulkanisationsbeschleuniger: 2-Mercaptobenzothiazol (MBT), Tetramethyldiuramdisulfid (TMTD), 2-Mercaptobenzthiazol (MBT), Tetramethyldiuramdisulfid, Xanthogenate, Guanidine, etc. Durch diese Beschleuniger werden die Vulkanisationszeiten stark reduziert und die Eigenschaften der Vulkanisate verbessert.

Aktivatoren: Viele Beschleuniger benötigen zusätzliche Aktivatoren, wobei ZnO am häufigsten zum Einsatz kommt. Das System Kautschuk-Schwefel-Beschleuniger-ZnO wird zusätzlich durch Stearinsäure oder Zinkstearat verbessert.

Vernetzungschemikalien in der Peroxidvernetzung

Polymere mit vollständig gesättigten Ketten, bzw. ohne Doppelbindungen in den Seitengruppen können mit Peroxiden vernetzt werden. Beispiele für Vernetzungsreagenzien sind etwa Dicumylperoxid oder 2,4-Dichlor(benzoyl)peroxid.

Alterungsschutzmittel

Um chemische Alterungsprozesse in Kunststoffen bei der Lagerung, Verarbeitung und Anwendung zu unterbinden, werden Stabilisatoren zugesetzt (ca. 1-2 Gew.%). Diese sollen verhindern, dass sich die Eigenschaften des Produktes verschlechtern. Die Beständigkeit des Gummiartikels gegenüber verschiedensten Einflüssen wie z.B. hohe Verarbeitungs-, Gebrauchs- oder Lagertemperaturen, langandauernde Einwirkung von Sauerstoff oder Ozon, sowie Lichteinstrahlung wird vom Grundpolymer, dem Vernetzungssystem und den zugesetzten Stabilisatoren bestimmt. Ungesättigte Polymere nehmen bei der Lagerung an Luft Sauerstoff auf, der von entstehenden Polymerradikalen angelagert wird und als Peroxidradikal weiterreagiert. Bei höheren Temperaturen zerfallen Polymere ganz allgemein. Bei Elastomeren zeigt sich die Alterung in Form von Verhärtung und Ermüdungsrissen bei periodischer Belastung.

Stabilisatoren können unterschiedlich auf Abbauprozesse einwirken, entweder indem niedermolekulare Zersetzungsprodukte "abgebunden" oder besonders reaktionsfähige Zentren im Polymeren blockiert werden. Weiters finden Antioxidantien, die mit freien Radikalen reagieren bzw. diese deaktivieren und Chelatbildner, die abbaukatalysierende Metallverbindungen komplexieren, Verwendung. Auch Substanzen, die einfallendes Licht innerhalb einer geringen Schichtdicke absorbieren, werden eingesetzt (Ruß, Pigmente und spezielle UV-Absorber).

Als färbende Ermüdungs- und Ozonschutzmittel werden N-substituierte p-Phenylendiamine verwendet. Nicht verfärbende Schutzmittel wären z.B. alkylierte Phenole oder Benzofuranderivate. 2,4,6-substituierte Phenole schützen einerseits vor Sauerstoff- und Wärmeeinwirkung und andererseits vor Bewitterungsrißbildung, sowie teilweise gegen Schwermetallvergiftung. Weitere Alterungsschutzmittel sind Peroxideaktivatoren, wie tertiäre Amine und Phosphine und UV-Absorber, wie o-Hydroxybenzophenone oder 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole.

Füllstoffe

Füllstoffe tragen nicht nur zur Verbilligung von Kautschukmischungen bei, sondern wirken auch, je nach Füllstoff und Zusatzmenge, mehr oder weniger verstärkend auf den Kautschuk. Unter anderem werden Eigenschaften wie Festigkeit, Spannungswert und Einreißwiderstand erhöht, während andere Eigenschaften, wie z.B. die Bruchdehnung verringert werden. Verstärkende Füllstoffe werden auch als aktive Füllstoffe bezeichnet. Die Aktivität des Füllstoffes ist von der Teilchengröße, der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen, sowie deren chemischer Zusammensetzung abhängig. Aufgrund der Oberflächengestalt der Füllstoffteilchen kann auch eine "Verankerung" am Polymer eintreten, so z.B. ist bei Ruß die

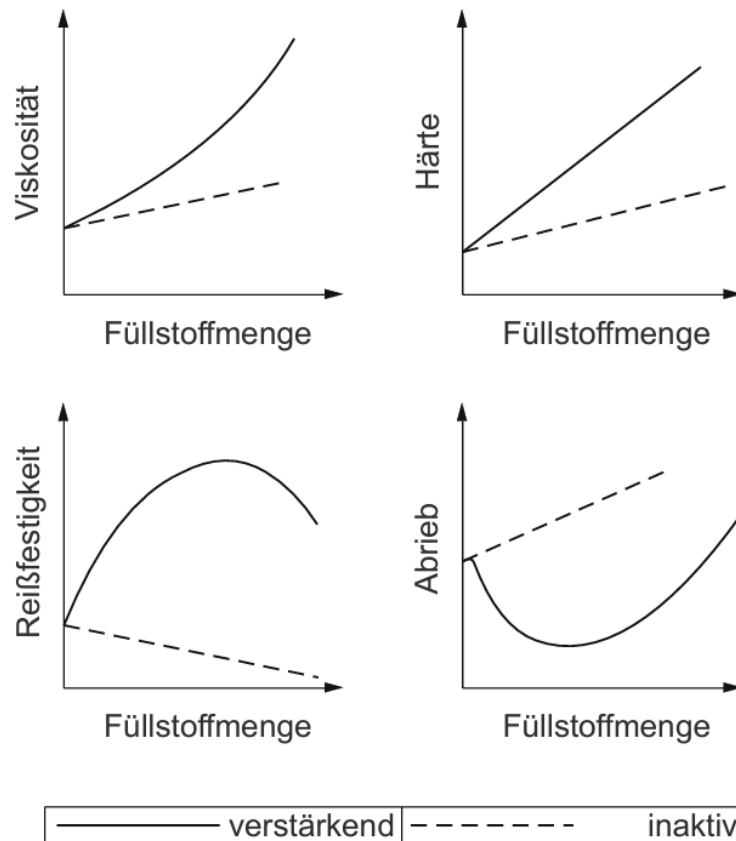


Abb. 3 Einfluss von aktiven und inaktiven Füllstoffen auf die Viskosität, die Härte, die Reißfestigkeit und den Abrieb [1]

Bildung von chemischen Bindungen durch Anlagerung von Polymerradikalen an chinoide Gruppierungen der Rußoberfläche möglich. Die optimale Wirkung der Füllstoffe wird ermittelt, indem die Eigenschaftsveränderungen der Gummiartikel mit verschiedenen Füllgraden untersucht werden. Inaktive Füllstoffe zeigen eine stetige Eigenschaftsänderung mit zunehmendem Füllstoffgrad, wohingegen sich bei aktiven Füllstoffen ein Maximum oder Minimum ausbildet (Abb. 3).

Ein Maß für die Füllstoffaktivität ist auch die Temperatur bei der Mischungsherstellung, sowie die Viskosität der Mischung. Je stärker die Viskosität mit zunehmender Füllung ansteigt, umso aktiver ist der Füllstoff. Wird ein Füllstoff-Kautschukgemisch extrahiert, so kann ein hoher Prozentanteil des Kautschuks nicht mehr vom Füllstoff abgetrennt werden ("bound rubber"), was ebenfalls als Maß für die Aktivität dient.

Füllstoffarten

Eine grobe Einteilung der Füllstoffe erfolgt einerseits in Ruße und andererseits in helle Verstärkerfüllstoffe wie kolloidale Kieselsäuren, Ca- und Al-Silikate, Tonerden, Kaoline, Kreide, Talkum, Metalloxide und Metallcarbonate. Grundsätzlich gehören die Ruße, sowie die kolloidalen Kieselsäuren und die meisten fein verteilten Silikate zu den mittel- bis hochaktiven Füllstoffen, wohingegen Kreide zu den inaktiven Füllstoffen zählt. Außerdem werden auch organische Füllstoffe, wie z.B. Styrolharze zugemischt und des Weiteren zählt man Gewebe und Fasern, wie z.B. Kohle- oder Glasfasern, ebenso zu den Füllstoffen.

Kolloidale Kieselsäuren sind hochaktive Verstärkerfüllstoffe, die durch Fällung aus Alkalisilikatlösungen erhalten werden. Bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche erhält man ähnliche

Werte wie für rußverstärkte Vulkanisate, allerdings ist der Abrieb deutlich größer, Spannungswert und Härte sind jedoch meist geringer. Um die Verarbeitung zu erleichtern, werden Silane als Bindungsvermittler zugemischt.

ZnO hat selbst bei höherer Dosierung den geringsten Einfluss auf den Elastizitätsabfall des Vulkanisates und wird daher als Füllstoff für hochelastische Vulkanisate, wie z.B. Federelemente verwendet. Kaolin und Kreide sind inaktive Füllstoffe, die in großer Menge zur Verbilligung von sowohl hellen als auch russgefüllten Mischungen verwendet werden.

Pigmente und Farbstoffe

Kautschuke werden mit organischen und anorganischen Pigmenten eingefärbt. Diese müssen den thermischen Belastungen während der Verarbeitung standhalten, außerdem darf das Pigment nicht aus dem Fertigteil „ausblühen“. Die organischen Pigmente zeichnen sich durch ihre hohe Leuchtkraft aus, sind aber in ihren Alterungserscheinungen den anorganischen Pigmenten unterlegen. Weiters sind anorganische Pigmente hitzebeständiger und im Allgemeinen gegen chemische Einflüsse resistenter. Verwendet werden vor allem (ca. 80% der Pigmente) Titandioxid (weiß), CdS und Eisenoxide (gelb), Chromoxide (grün), Azo-Pigmente und Phthalocyanine (blau). Im Vergleich zu Pigmenten sind Farbstoffe in ihrem Medium löslich bzw. können chemisch gebunden sein

Weichmacher

Neben den Füllstoffen kommt den Weichmachern in Kautschukmischungen mengenmäßig die größte Bedeutung zu. Für den Zusatz von Weichmachern gibt es verschiedenste Gründe:

- Herabsetzung des Elastomergehaltes durch hohe Weichmacheranteile, d.h. Streckung des Polymers (Extenderöle, Mineralöle)
- Verbesserung der Füllstoffverteilung in der Kautschukmischung
- Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung ohne die Vulkanisationseigenschaften beeinträchtigen
- Beeinflussung physikalischer Eigenschaften, wie Dehnbarkeit und Elastizität, sowie Erniedrigung der Glasübergangstemperatur und Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.

Weitere Additive

Weitere Beispiele für Additive für eine umfassende Kontrolle der Verarbeitung sowie der Eigenschaften des Endprodukts sind Treibmittel, Trennmittel, Gleitmittel, Antiplastika und Flammenschutzmittel.

Untersuchung von Kautschuken

Um Aussagen über die Verarbeitbarkeit eines Kautschuks oder eines „compounds“ (Mischung eines Kautschuks mit den Zuschlagstoffen) treffen zu können, wird üblicherweise eine Reihe an verschiedenen anwendungstechnischen Untersuchungen durchgeführt, welche z.T. auch im Laborkurs behandelt werden.

Untersuchung des Mischprozesses: Laborkneter

Der Brabender Plasticorder besteht aus einer Dynamometereinheit (Drehmomentdynamometer mit elektronischer Drehzahlregelung und Drehmomentermittlung), dem Messkneter (thermostatisierbarer Kneterblock), einer Einfüllvorrichtung, den Kneterschaufeln sowie einem Interface und einem Computer zur Auswertung der Messdaten.

Drehmoment und Temperatur der Mischung in der Mischkammer werden über die Versuchszeit bei konstanter Drehzahl der Schaufeln ermittelt. Dadurch erhält man die direkte Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. Durch Variation von Drehzahl und Temperatur können praxisnahe Bedingungen simuliert werden. Weiters kann der Einfluss von Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachern usw. auf die Verarbeitbarkeit untersucht werden.

Exakte Messungen der Viskosität der Mischungen sind mit dem Laborkneter nicht möglich, da unter praxisnahen Bedingungen gemessen wird. Es kommt zur Überlagerung von mehreren, sich unterschiedlich auswirkenden Prozessen, wie z.B. der Bindungsspaltung durch hohe Scherkräfte und Sauerstoffeinfluss und der Viskositätserniedrigung durch den Temperaturanstieg usw. Für wissenschaftliche Viskositätsmessungen werden Viskosimeter herangezogen, die wiederum für praxisbezogene Aussagen weniger geeignet sind.

Viskosimetrie und Rheologie

Die Rheologie beschreibt die Messung von Fließeigenschaften und die viskoelastischen Eigenschaften von Materialien. Wird ein Werkstoff verformt, so setzt er dieser äußerlichen Formänderung einen Widerstand entgegen, den man allgemein als seine Viskosität bezeichnet.

Die (dynamische) Viskosität oder Zähigkeit η ist als Verhältnis der Schubspannung zur Schergeschwindigkeit definiert (Newtonsches Gesetz).

Der Kehrwert $1/\eta$ wird Fluidität genannt.

$$\eta = \tau_w / \dot{\gamma} \quad (I)$$

τ_w Schubspannung

$\dot{\gamma}$ Schergeschwindigkeit

Bei Newtonschen Flüssigkeiten ist die Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Beim Fließen durch eine Kapillare mit dem Radius R und der Länge L unter dem Druck p wirkt auf eine Flüssigkeit eine Kraft FF, welcher die Reibungskraft FR entgegenwirkt. Im stationären Zustand gilt FF = FR und es folgt für die Schubspannung (gilt für Kapillarrand):

$$\tau_w = (R \cdot p) / (2 \cdot L) \quad (II)$$

Die unkorrigierte (scheinbare) Viskosität errechnet sich zu:

$$\eta_{\text{app}} = \tau_w / \dot{\gamma} \quad (\text{III})$$

Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens

Im Zuge des Praktikums werden die hergestellten Kautschukmischungen hinsichtlich ihrer Vulkanisationseigenschaften durch Messungen mit einem Rotationsrheometer (auch Rotationsviskosimeter oder Moving-Die-Rheometer) untersucht. Hierbei handelt es sich um ein sogenanntes Platte-Platte-Rheometer. Eine kleine Probenmenge wird dabei zwischen zwei temperierten Platten einer periodischen Wechselbeanspruchung (Torsion) mit konstanter Winkelamplitude bei konstanter Temperatur unterzogen. Die Scherung entspricht dabei der Torsion der rotierenden bzw. oszillierenden Platte.

Die Temperatur wird dabei so gewählt, dass eine chemische Vernetzung der Probe abläuft. Das sich im Verlauf der Vulkanisation ändernde Drehmoment wird gemessen und durch einen x/t-Schreiber als Vernetzungsisotherme registriert. Eine präzise Messung des Motorfeedbacks als Reaktion auf die sich ändernde Viskosität des Materials ermöglicht die Ermittlung des Drehmoments zur Ableitung des „in-phase stress“ (S' in dNm) sowie des „out-of-phase stress“ (S''). (Die Bezeichnung der ausgegebenen Parameter ist oft gerätespezifisch!)

Als Messergebnis liefert die Rheometermessung quantitative als auch qualitative Informationen wie etwa:

Viskositätskurve bzw. Fließkurve (Änderung der Viskosität/des Drehmoments durch Temperatur, Frequenz oder Zeit)

Fließ- und Relaxationsverhalten

Dämpfungseigenschaften, Verlust- und Speichermodul, Verlustfaktor

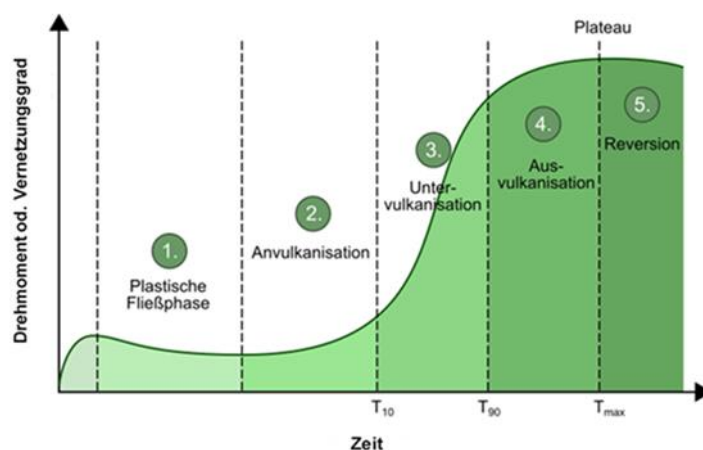


Abb. 4: Typische Vulkanisationskurve (Drehmoment vs. Zeit) mit charakteristischem Verlauf. [2]

Härtemessung (Shore-A)

Unter der Härte eines Werkstoffes wird allgemein der Widerstand verstanden, den ein Körper dem Eindringen eines härteren Körpers entgegensetzt. Die einzelnen Verfahren werden durch Definition der Form des Eindringkörpers, der notwendigen Kraft und der Auswertungsmethode eindeutig festgelegt.

Für Weichgummi wird die Methode Shore-A zur Härteprüfung eingesetzt. Dafür steht ein Handmessgerät (Firma Zwick, Ulm, D) zur Verfügung, das mit stoßfreier Auflagefläche auf den mindestens 6 mm dicken Probekörper gedrückt wird. Ist der Probekörper dünner als 6 mm, können mehrere Prüfkörper übereinandergelegt werden. Der Eindringkörper ist ein Kegelstumpf und wird von einer Feder (Anpresskraft 12,5 N) in den Probekörper gedrückt und die Eindringtiefe wird auf der Messuhr angezeigt.

Literatur und weitere Quellen

- [1] Ingenieur-buch.de, Einleitung, online aufgerufen am 19.03.2024, https://www.ingenieur-buch.de/media/blfa_files/9783446437760-Leseprobe.pdf
- [2] <http://www.maschinenbau-wissen.de/skript3/werkstofftechnik> (Zugriff am 31.08.2020).
- [3] Lexikon der Chemie – Kautschuk, online aufgerufen am 19.03.2024 <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/kautschuk/4818>
- [4] Lexikon der Chemie – Kunststoffe, online aufgerufen am 19.03.2024 <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/kunststoffe/5152>
- [5] Erman, B.; Mark, J. E.; Roland, C. M. (2013): The science and technology of rubber. 4. ed. Amsterdam: Elsevier Acad. Press.
- [6] Röthemeyer, F.; Sommer, F. (2013): Kautschuk-Technologie. Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte. 3., neu bearb. und erw. Aufl. München: Hanser.
- [7] Wagner, U. (1983): H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker (Eds.): Winnacker/Küchler, Chemische Technologie, Band 6, Organische Technologie II, 4. Aufl. Carl Hanser Verlag.
- [8] Hofmann, W. (1989): Rubber technology handbook. Rev. version of "Kautschuk-Technologie". Munich: Hanser
- [9] Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T. (2012): Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen. 8., neu bearb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- [10] Elias, H.-G. (2009): Makromoleküle. Band 1; Hoboken: Wiley-VCH.
- [11] Abts, G. (2019): Einführung in die Kautschuktechnologie. 2., neu bearbeitete Auflage. München: Hanser.
- [12] Schnetger, J. (2004): Lexikon der Kautschuktechnik. 3., völlig neu bearb. und erw. Aufl. Heidelberg: Hüthig.
- [13] Hummel K., Stelzer F.: Vorlesungsskriptum zu "Organische Technologie und Makromolekulare Chemie"
- [14] Dick, J. S. (2014): Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance. 2. Aufl. s.l.: Carl Hanser Fachbuchverlag.
- [15] <https://www.skz.de/de/forschung/technischeausstattung1/pruefverfahren/rheolog-eigenschaften/4277.Rotationsrheometer.html> (Zugriff am 31.08.2020).

Praktische Übung

Der praktische Teil der Übung wird prinzipiell wie in den Kapiteln 6.1 bis 6.5 beschrieben durchgeführt. Anzahl und Art der herzustellenden Proben werden je nach Gruppengröße angepasst und am Beginn der Übung besprochen.

Vor der Durchführung ist ein kurzes schriftliches oder mündliches Eingangskolloquium zu absolvieren.

Sicherheitshinweise

- Die Benutzung der Geräte darf ausschließlich unter Aufsicht der Betreuer dieser Übung erfolgen!
- An Maschinen mit drehenden Teilen (Walzwerk und Innenmischer) darf nie alleine gearbeitet werden – eine zweite Person muss aus Sicherheitsgründen stets anwesend sein. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Hand nicht in den Walzenspalt bzw. die Mischkammer gerät.
- Die Betriebsanweisungen dieser Geräte sind zu beachten!
- Beim Betrieb des Rheometers und der Heizpresse darf während des Schließvorganges nie mit der Hand zwischen die Heizplatten gegriffen werden. Beim Arbeiten an Geräten mit heißen Oberflächen und Materialien sind entsprechende Hitzeschutzhandschuhe zu tragen.
- Bei Unklarheiten und Problemen, sowie vor der Inbetriebnahme der Geräte stets den Betreuer der Übung konsultieren!

Übersicht

Im Rahmen der Laborübung werden Kautschukmischungen basierend auf Naturkautschuk (NR) bzw. Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) hergestellt werden.

Die hierfür durchzuführenden Schritte sind:

- Verkneten der Materialien (Kautschuk, Additive, etc.) mittels Labor-Innenmischer
- Aufmischen/Untermischen der Vernetzungschemikalien am Walzwerk
- Vulkanisation der Materialien mit einer elektrischen Heizpresse
- Parallel: Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens mittels Rheometer

Herstellen verschiedener Mischungen mittels Laborkneteter

Die in den Punkten 3.3 – 3.5 beschriebenen Additive können mittels eines Laborkneteters (*Brabender Plasticorder PL 2000*) in eine Polymermatrix eingemischt werden. Es sollen die Einflüsse auf die so hergestellten Kautschukmischungen überprüft werden. Dabei können die Einarbeitungszeit sowie die daraus resultierenden Ergebnisse der aufgewandten Energie zur Verblendung in den Kautschuk diskutiert werden.

Vorbereitung der Proben

Pro Mischung 45-50 g Kautschuk (**NR oder SBR**); je Kautschuktype 4 Proben und Additive: Mögliche Varianten:

- A** + 15 phr Kreide
- B** + 15 phr Ruß
- C** + vorbereitetes Gemenge aus (10 phr Ruß + 10 phr Mineralöl/Weichmacher)
- D** + vorbereitetes Gemenge aus (40 phr Ruß + 10 phr Mineralöl/Weichmacher)

(phr = parts per 100 parts rubber)

Je Gruppe werden vier (bis sechs) Mischungen hergestellt. Die herzustellenden Varianten und Rezepturen werden zu Beginn der Übung ausgewählt bzw. besprochen.

Einstellungen am Innenmischer:

Thermostattemperatur: 75 °C

Mischzeit: 8 min

Drehzahl: 75 U/min

Auswertung:

Der Verlauf der aufgenommenen Drehmoment- und Temperaturkurven ist zu diskutieren:

- Was bedeutet ein Anstieg bzw. Abfall von Temperatur?
- Welche Rückschlüsse auf die Art der Füllstoffe (aktiv/passiv) können gezogen werden?

Es werden die Einarbeitungsenergien und -zeiten bestimmt. Die Daten können z.B. tabellarisch oder als Balkendiagramme dargestellt werden. Bei den Kombinationen Füllstoff/Weichmacher wird die

Reihenfolge der Einarbeitung hinsichtlich Zeit und Energieaufwand diskutiert; was ist wirtschaftlich am sinnvollsten? (Ruß + Solvent, sowie Solvent + Ruß Kurven werden zur Verfügung gestellt)

Zugabe von Vernetzungchemikalien am Walzwerk

Mithilfe einer Walze (*Servitec Polymix 110 L*) werden die Kautschukmischungen für die Vulkanisation weiterverarbeitet. Nach dem Kneten am Brabender werden den hergestellten Proben der beiden Kautschuktypen verschiedene Vernetzungchemikalien zugesetzt. Mögliche Varianten:

- + 0.5 bis 2 phr **Schwefel**
- + 1 bis 2 phr **DPG** (Diphenylguanidin)
- + 1 bis 2 phr **TMTD** (Tetramethylthiuram disulfid)

Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens

Mit dem Moving Die-Rheometer (*Rheoline Multi-Function Rheometer, Prescott Instruments*) werden Vulkanisationskurven für die jeweiligen Materialien bei bestimmten Temperaturen aufgezeichnet. Sowohl eine NR- als auch eine SBR-Variante werden zur Bestimmung und zum Vergleich der Aktivierungsenergien bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen vernetzt:

- NR:** z.B. **10 min** bei **130, 140, 150** und **160 °C**
- SBR:** z.B. **15 min** bei **160, 170** und **180 °C**

Vulkanisation in der Heizpresse

Die hergestellten vulkanisierbaren Mischungen sollen in verschiedenen Probenformen in einer Heizpresse (*elektrische Plattenpresse Collin P 200 PV*) vernetzt werden, nachdem mit dem Rheometer die optimale Vulkanisationstemperatur und -zeit ermittelt wurde.

Achtung: Die Formen sind nach erfolgter Vulkanisation in der Heizpresse **SEHR HEISS (HANDSCHUHE!)** und kurz in kaltem Wasser abzukühlen (Vorsicht, es kann spritzen!).

Anschließend sollen die hergestellten Materialien miteinander verglichen und einer **Härteprüfung (Shore A)** unterzogen werden. Hierfür wird die Härte mit dem Shore A-Prüfgerät an mindestens drei verschiedenen Stellen gemessen.

Auswertung der rheologischen Untersuchungen

Die aufgezeichneten Vulkanisationskurven (Auftragung von S' gegen Zeit) sind zu diskutieren:

- Verlauf der Kurven; Unterschiede zwischen NR und SBR bzw. Einfluss der Füllstoffe?
- Unterschiedlicher Verlauf bei verschiedenen Temperaturen?
- Bestimmung der Unter-, Über- und optimalen Vulkanisation, Reversion? (Vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**)

Berechnung der Aktivierungsenergie sowie der Geschwindigkeitskonstanten

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wird zuerst die Umsatzkurve aus der Vulkanisationskurve bestimmt. Da die Drehmomentzunahme direkt proportional zur Vernetzungsdichtenzunahme ist, kann der *Umsatz zum Zeitpunkt t* aus dem Quotienten von $S_t - S_{min}$ und

$S_{max}-S_{min}$ ermittelt werden (=Drehmoment zum Zeitpunkt t, minimales Drehmoment, maximales Drehmoment).

Dies entspricht dem Ergebnis aus der Vernetzungsdichte zum Zeitpunkt t dividiert durch die maximale Vernetzungsdichte.

$$x_t = \frac{S_t - S_{min}}{S_{max} - S_{min}} \quad (VII)$$

Mithilfe der Umsatzkurve kann die Vulkanisationsgeschwindigkeit einer Probe bei einer bestimmten Temperatur ermittelt werden. Für eine Vernetzung bei einer bestimmten Temperatur gilt, dass die Rate, mit der die Vernetzungsstellen gebildet werden, von der Vernetzungsdichte sowie von der Geschwindigkeitskonstante k abhängen. Folgender Zusammenhang ist in den Gleichungen (VIII), (IX) und (X) dargestellt. Für Vulkanisationskurven ohne Maximum wird für S_{max} der höchste noch gemessene Drehmomentwert S_{∞} eingesetzt.

$$\frac{dx}{dt} = k * f(x) \quad (VIII)$$

$$f(x) = 1 - x \quad (IX)$$

Die Kinetik der Schwefelvulkanisation entspricht üblicherweise keiner ganzzahligen Ordnung, für die Auswertung kann jedoch zu Vereinfachung eine Reaktion erster Ordnung angenommen werden, wodurch sich ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = k * (1 - x_t) \quad (X)$$

Nach Integration der Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich folgender linearer Zusammenhang:

$$- \ln(1 - x_t) = k * t \quad (XI)$$

Durch Auftragung von $-\ln(1-x_t)$ gegen die **Zeit** in Sekunden erhält man die **Geschwindigkeitskonstante k** als Steigung. Der Zusammenhang von Temperatur und Geschwindigkeitskonstante ist in der Arrheniusgleichung ersichtlich:

$$k = A * e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (XII)$$

Durch Integration ergibt sich die folgende Gleichung der Form $y=kx+d$:

$$\ln(k) = \frac{-E_A}{R} * \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (XIII)$$

Im Versuch werden die Vulkanisationen für die jeweilige Mischung bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Daher kann durch die **Auftragung von $\ln(k)$ gegen $1/T$** die Aktivierungsenergie aus der Steigung durch Einbezug der Gaskonstante ermittelt werden.

Die so erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergien von NR oder SBR sollen miteinander, sowie mit Daten aus der Literatur verglichen werden.