



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der von der Begutachterin beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Grimmenstein, 05.04.2024

Benedikt Holzer

Für Mama & Papa

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit setzt sich mit den Einflüssen der Silanisierung auf die Eigenschaften einer ausgewählten kiesel säure gefüllten Elastomermischung auseinander. Zur Untersuchung werden die rheologischen und physikalischen Eigenschaften herangezogen. Zunächst gibt die vorliegende Diplomarbeit dazu einen Überblick über die theoretischen Grundlagen der Verstärkung von Elastomermischungen durch aktive Füllstoffe und den Prozess der Silanisierung. Im anschließenden praktischen Teil dieser Forschungsarbeit werden die Einflüsse von ausgewählten Prozessparametern auf die Silanisierung mit dem Silan TESPT diskutiert. Eine Beurteilung dieser erfolgt anhand von rheologischen, mechanischen und dynamisch-mechanischen Prüfmethoden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Silanisierung im Zuge der Herstellung der untersuchten kiesel säure gefüllten Kautschukmischung die Eigenschaften deutlich verbessert. Weiters wurde untersucht, inwiefern sich die Eigenschaften der betrachteten Elastomermischung durch den Einsatz von Silanen mit anderer chemischer Struktur variieren lassen. Dazu wurde TESPT durch andere in der Industrie häufig eingesetzte Silane ersetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass lediglich durch Variation des eingesetzten Silans ein massiver Einfluss auf die mechanischen und dynamischen Eigenschaften, vor allem aber auf das Vulkanisationsverhalten genommen werden kann. Ein abschließender Vergleich der Eigenschaften von mit in-situ und ex-situ silanisierter Kiesel säure gefüllten Compounds zeigt die jeweiligen Vor- und Nachteile auf. Für den Fall, dass die in-situ Silanisierung bei optimalen Bedingungen durchgeführt wird, konnte gezeigt werden, dass verbesserte mechanische und dynamische Eigenschaften erzielt werden. Grundlegend konnte durch die vorliegende Arbeit festgestellt werden, dass die entstehende Wärme bei dynamischer Beanspruchung durch Silanisierung deutlich reduziert wird.

Schlagwörter: Elastomermischung, Silanisierung, TESPT, Rheologie, mechanische und dynamische Eigenschaften, heat build-up

Abstract

This study examines the influences of silanization on the properties of a selected silica-filled elastomer compound. To investigate this, rheological and physical properties are utilized. Initially, this thesis provides an overview of the theoretical principles of reinforcing elastomer compounds with active fillers and the process of silanization. In the subsequent practical part of this research, the effects of selected process parameters on silanization with the silane TESPT are discussed. An assessment of this is conducted using rheological, mechanical, and dynamic mechanical testing methods. The results demonstrate that silanization during the mixing of the examined silica-filled rubber compound significantly improves its properties. Furthermore, the study examines how the properties of the considered elastomer compound can be varied by using silanes with different chemical structures. For this purpose, TESPT was replaced with other silanes commonly used in the industry. The results indicate that a substantial influence on the mechanical and dynamic properties, but especially on the vulcanization behavior, can be achieved solely by varying the silane used. A final comparison of the properties of compounds filled with in-situ or ex-situ silanized silica illustrates their respective advantages and disadvantages. In cases where in-situ silanization is performed under optimal conditions, it has been demonstrated that improved mechanical and dynamic properties are achieved. In conclusion, this study fundamentally establishes that the heat generated during dynamic stress is significantly reduced through silanization.

Keywords: elastomer compound, silanization, TESPT, rheology, mechanical and dynamical properties, heat build-up

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung und Zielsetzung	2
2	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Elastomere Werkstoffe	4
2.2	Hauptbestandteile schwefelvernetzender Kautschukmischungen	5
2.2.1	Kautschukarten	6
2.2.2	Füllstoffe	8
2.2.2.1	Ruße	10
2.2.2.2	Kieselsäuren	11
2.2.2.3	Silanisierungsreaktion	14
2.2.2.4	Gummiverstärkung durch aktive Füllstoffe.....	17
2.2.3	Vernetzungssystem	20
2.3	Mischungsherstellung.....	22
2.3.1	Grundarten des Mischens	22
2.3.2	Mischstufen.....	26
2.3.3	Innenmischer	27
3	Experimentelle Durchführung und Prüfmethode n	31
3.1	Probenherstellung	31
3.1.1	Roh- und Fertigmischungsherstellung	32
3.1.2	Vulkanisation.....	34
3.1.3	Rezepturen der durchgeführten Versuchsreihen	34
3.2	Prüfmethode n.....	36
3.2.1	Rheologische Messmethode n.....	36
3.2.1.1	Mooney ML (1+4).....	37
3.2.1.2	Mooney-Scorch.....	37
3.2.1.3	Rheometer	37
3.2.1.4	Rubber-Process-Analyzer (RPA).....	39
3.2.2	Mechanische Messmethode n	40
3.2.2.1	Zugfestigkeit.....	40
3.2.2.2	Härte	41
3.2.2.3	Abriebfestigkeit	41
3.2.2.4	Rückprallelastizität	41
3.2.3	Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA).....	42
3.2.3.1	Theoretische Grundlagen.....	42
3.2.3.2	Praktische Durchführung.....	44

3.2.3.3	Vorversuche zur Untersuchung des Einflusses der Probenpräparation auf die dynamischen Kennwerte	45
3.2.4	Untersuchung der Morphologie mittels REM	47
4	Ergebnisse und Diskussion	50
4.1	Bestimmung des Mischer-Füllgrades	50
4.1.1	Mischkurven	50
4.1.2	Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften	53
4.2	Einfluss des Silangehalts auf die Mischungseigenschaften	56
4.2.1	Mischkurven	57
4.2.2	Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften	58
4.2.3	Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften	61
4.2.4	Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften	63
4.3	Einfluss der Silanisierungszeit auf die Mischungseigenschaften	66
4.3.1	Mischkurven	66
4.3.2	Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften	68
4.3.3	Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften	70
4.3.4	Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften	72
4.4	Einfluss der Silanisierungstemperatur auf die Mischungseigenschaften	73
4.4.1	Mischkurven	74
4.4.2	Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften	77
4.4.3	Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften	80
4.4.4	Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften	81
4.5	Untersuchung weiterer Silane	83
4.5.1	Mischkurven	85
4.5.2	Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften	86
4.5.3	Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften	89
4.5.4	Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften	91
4.6	Vergleich der Eigenschaften von mit in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure gefüllten Compounds	93
4.6.1	Mischkurven	95
4.6.2	Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften	96
4.6.3	Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften	99
4.6.4	Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften	100
4.7	REM-Oberflächenanalyse	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	106
	Literaturverzeichnis	115
	Abbildungsverzeichnis	119
	Tabellenverzeichnis	122

Abkürzungsverzeichnis

BIT	Black Incorporation Time
BR	Butadienkautschuk
DMA	Dynamisch-Mechanische-Analyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
E-Modul	Elastizitäts-Modul
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
G^*	komplexer Schubmodul (kPa)
G'	Speichermodul (kPa)
MDR	Moving Die Rheometer
ML(1+4)	Mooney-Viskosität, angegeben in Mooney-Units (MU) (1 MU entspricht per Definition einem Drehmoment von 8,3 Nm)
NR	Naturkautschuk
phr	Parts per Hundred Rubber
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPA	Rubber Process Analyzer
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SZ	Silanisierungszeit
T_5	Mooney-Scorchzeit
TE	Thermoelement
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TESPT	Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid
VTES	Vinyltriethoxysilan

1 Einleitung

Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften sind Elastomere aus der heutigen Welt kaum noch wegzudenken. Ob in Dichtungen, Transportbändern, Schläuchen oder Reifen, Elastomere werden in den verschiedensten Produkten eingesetzt. Was dieses Material so besonders macht, ist ihr variables mechanisches Verhalten. Je nach Anforderungen an den Werkstoff kann das Eigenschaftsprofil durch das Beimischen von Zuschlagstoffen individuell angepasst werden. Neben Kautschuk stellen Füllstoffe den in Elastomer-Mischungen mengenmäßig wichtigsten Zuschlagstoff dar. Grob unterscheidet man aktive Füllstoffe, welche verstärkend wirken und mechanische Eigenschaften wie etwa die Zugfestigkeit oder Abriebfestigkeit erhöhen, von inaktiven, die Polymermatrix verdünnenden, Füllstoffen. Zu den bedeutendsten aktiven Füllstoffen zählen Ruße und Kieselsäuren. Eine der Herausforderungen bei der Verwendung von verstärkenden Füllstoffen besteht darin, eine gute Verträglichkeit zwischen dem Füllstoff und der Polymermatrix zu gewährleisten, um eine homogene Mischung und optimale Elastomereigenschaften zu erhalten. Vor allem Kieselsäuren weisen aufgrund ihrer hohen Oberflächenpolarität gewisse Schwierigkeiten bei der Verarbeitung, in meist unpolaren Mischungen aus etwa Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) oder Butadienkautschuk (BR), auf. Durch polare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen neigen Silicas zur Agglomeration, was die Füllstoff-Dispersion erschwert. In diesem Kontext spielt die Silanisierung eine entscheidende Rolle [9, 32].

Die Silanisierung ist ein chemischer Prozess, bei dem Silanverbindungen verwendet werden, um die Oberfläche von Füllstoffen zu modifizieren. Durch die Anbindung von Organosilanen an die Oberfläche des Füllstoffs können Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen verringert werden, was die Füllstoff-Dispersion erleichtert. Darüber hinaus binden bifunktionelle Organosilane im Zuge der Vernetzung auch chemisch an die Polymermatrix, wodurch die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen erhöht werden. Vor allem in der Reifenindustrie ist die Silica-Silan-Technologie seit der Einführung von bifunktionellen Organosilanen in den 1990er Jahren nicht mehr wegzudenken. Im Vergleich zu den bis dahin ausschließlich eingesetzten Ruß gefüllten Gummimischungen ermöglichte es die effektivere chemische Verstärkung mittels silanisierter Kieselsäure, das für Reifen gewünschte kombinierte Eigenschaftsbild von

Rollwiderstand, Nassrutschverhalten, Abriebfestigkeit und Wärmeentwicklung zu verbessern. Die Silan-Modifizierung von Kieselsäuren bietet daher vor allem in Bezug auf die mechanischen und dynamischen Produkteigenschaften neue Möglichkeiten [31, 32].

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Auch im Seilbahnbereich nehmen Elastomere eine wichtige Rolle ein. Wie in Abbildung 1-1 (links) dargestellt, bestehen Seilbahnrollen aus einem metallischen Rollenkörper und einem Gummieinlagering, über den das Stahlseil läuft. Der Seilbahnbereich fordert, dass Seilbahnen bei immer höheren Lasten und Geschwindigkeiten betrieben werden, was zu höherem Energieeintrag und somit einer erhöhten Eigenerwärmung des Gummieinlagerings führt. Diese erhöhten Temperaturen können mit zunehmender Lebensdauer zu einer thermisch-oxidativen Alterung führen und resultieren im schlimmsten Fall in einer Verhärtung (Verkohlung) des Materials (siehe Abbildung 1-1 rechts). Um die Lebensdauer solcher Bauteile zu erhöhen, wird daher nach Gummimischungen mit geringer Wärmeentwicklung bei dynamischer Beanspruchung (auch ‚heat build-up‘ genannt) gesucht.



Abbildung 1-1: Links: Seilbahnrolle, bestehend aus Rollenkörper (Metallnabe und Seitenscheiben) und Gummieinlagering [19]; Rechts: Durch thermisch-oxidative Alterung verursachte Rissbildung an der Oberfläche eines Seilbahneinlagerings [41]

Im Bereich isolierender Einlageringe werden kiesel säure gefüllte Compounds eingesetzt, welche derzeit schlechtere dynamische Eigenschaften als ihre mit Ruß gefüllten Pendants aufweisen. Als Ursache wird der hohe Polaritätsunterschied zwischen Kiesel säure-Oberfläche und eingesetztem SBR/BR-Kautschukverschnitt vermutet, durch welchen der Füllstoff eine schlechte Dispergierbarkeit aufweist und reduzierte verstärkende Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen wirken. Für eine bessere Dispersion der Kiesel säure und stärkere Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymermatrix werden daher Silan-Kupplungsagenzien eingesetzt. Solche Organosilane reagieren chemisch mit der Oberfläche der Kiesel säure und ermöglichen so eine Modifizierung des Füllstoffs. Diese als Silanisierung bezeichnete Reaktion erfolgt bereits bei der Mischungsherstellung im Innenmischer und muss daher während dem Mischprozess gesteuert werden. Folglich gibt es eine Vielzahl an Einflussparametern, die bei der Auslegung des Mischprozesses berücksichtigt werden müssen.

Im Rahmen dieses Projekts wird daher am Beispiel einer kiesel säure gefüllten SBR/BR-Seilbahnringmischung der Einfluss der Silanisierung auf die Compound-Eigenschaften untersucht. Durch die gezielte Adaption des Mischprogrammes für die Mischungsherstellung im Innenmischer sollen ideale Silanisierungsbedingungen geschaffen werden. Ziel ist es, durch optimale Silanisierung eine Verbesserung der rheologischen, mechanischen und dynamischen Eigenschaften bei dem untersuchten hell gefüllten Compound zu erreichen. Besonderer Fokus liegt aufgrund der beschriebenen Probleme auf einer möglichen Reduktion des heat build-ups.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Elastomere Werkstoffe

Kautschuke werden als vernetzbare und meist amorphe Polymere beschrieben, welche eine Glasübergangstemperatur unter 0 °C aufweisen. Nach Mischung der Kautschuke mit Füllstoffen, weiteren Additiven (Weichmacher, Alterungsschutzmittel, Verarbeitungswirkstoffen, ...) und dem Vernetzungssystem können durch eine chemische Vernetzung gummielastische Werkstoffe hergestellt werden, welche als Elastomere, Gummi oder Vulkanisate bezeichnet werden. Bei Elastomeren handelt es sich um weitmaschig vernetzte Polymere mit Glasübergangstemperaturen deutlich unter 0 °C. Darüber hinaus weisen sie auch bei hohen Temperaturen bis zur Zersetzung keinen Fließbereich auf. Unterhalb der Glasübergangstemperatur erstarren Elastomere Werkstoffe glasartig. Im Bereich der Einsatztemperatur zeichnen sie sich durch ein entropieelastisches bzw. gummielastisches Verhalten aus [1].

Elastomere sind weich, inkompressibel und weisen E-Modul Werte von etwa 10^{-1} - 10^2 MPa¹ auf, wobei der E-Modul von der Art der Verformung und Belastungszeit abhängt. Allgemein weisen die Eigenschaften eine Zeit- und Temperaturabhängigkeit auf. Elastomere Werkstoffe können Dehnungen bis 1000 % ausgesetzt werden, ohne dass dabei chemische Bindungen zerstört werden. Die weitmaschig vernetzten Polymerketten liegen bei Gebrauchstemperatur in Form von Molekülknäuel vor, was einem Zustand hoher Entropie entspricht. Durch Verformung werden die beweglichen Kettensegmente gestreckt. Dadurch nimmt die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten ab, was zu einer Änderung der Entropie führt. Bei Entlastung kehren die Kettensegmente wieder in ihren Ausgangszustand zurück. Dem Verhalten der Elastomere bei Deformation liegt somit die Änderung der Entropie zugrunde [1, 38].

¹ Im Vergleich dazu weisen Metalle E-Modul Werte von bis zu ca. 10^5 MPa auf, Thermoplaste etwa bis ca. 10^3 MPa.

2.2 Hauptbestandteile schwefelvernetzender Kautschukmischungen

Die Massenanteile der einzelnen Bestandteile einer Kautschukmischung werden in „parts per hundred parts rubber“ (phr) angegeben, welches ein Maß zur Angabe der Massenanteile einzelner Mischungsbestandteile bezogen auf das Grundpolymer mit 100 Massenanteilen ist. In Tabelle 2-1 sind die Hauptbestandteile einer schwefelvernetzenden Kautschukmischung beispielhaft zusammengefasst.

Tabelle 2-1: Hauptbestandteile einer schwefelvernetzenden Kautschukmischung nach [38]

Bestandteil	phr
Kautschuk	100
Füllstoffe	0 – 100
Weichmacher	0 – 100
Verarbeitungswirkstoffe	0 – 5
Alterungsschutzmittel	1 – 5
Aktivatoren	4 – 6
Beschleuniger	0,5 – 8
Schwefel	0,5 – 5

Kautschukmischungen bestehen aus einem oder einer Mischung mehrerer Kautschuke, welche die Grundeigenschaften wie Alterungs- und Witterungsbeständigkeit, Wärme- und Kältebeständigkeit oder die Beständigkeit gegen andere Medien vorgeben. Darüber hinaus beeinflusst er maßgeblich das Verhalten während des Verarbeitungsprozesses [38].

Verstärkende Füllstoffe wechselwirken mit der Kautschukmatrix und haben einen positiven Einfluss auf spezifische mechanische und viskoelastische Eigenschaften, wie Zug-Dehnungs-Verhalten, Reißfestigkeit, Härte oder Abrieb. Im Gegensatz dazu haben inaktive Füllstoffe meist keinen unmittelbaren positiven Effekt auf die Elastomereigenschaften. Sie dienen in der Regel meist dazu, die Kautschukmatrix zu verdünnen und somit das Volumen zu erhöhen. Weichmacher werden eingesetzt, um die Elastomereigenschaften zu optimieren und das Verarbeitungsverhalten der

Kautschukmischungen zu verbessern. Alterungsschutzmittel unterbinden, dass sich die Eigenschaften des Produkts mit zunehmender Einsatzdauer verschlechtern und verlängern somit die Lebensdauer. Weitere Additive, die je nach Anforderungen an den Werkstoff eingesetzt werden, sind UV-Schutz-, Ozonschutz-, Flammschutz-, Haft- oder Farbmittel [21, 38].

Das Vernetzungssystem für schwefelvernetzende Kautschukmischungen besteht aus elementarem Schwefel, Vulkanisationsbeschleunigern und Aktivatoren und setzt sich je nach Anwendungsfall aus verschiedenen Komponenten zusammen. Als Aktivator wird häufig Zinkoxid in Kombination mit Stearinsäure verwendet. Das Vernetzungssystem bestimmt die Vernetzungsdichte und Struktur der Netzstellen und nimmt somit Einfluss auf die mechanischen und dynamischen Eigenschaften des Endprodukts. Die Vernetzung erfolgt durch die Bildung von Schwefelbrücken zwischen den Polymerketten. Erst durch die Vernetzung erhalten Kautschukmischungen ihre gummielastischen Eigenschaften [38].

2.2.1 Kautschukarten

Kautschuk kann in zwei Hauptarten eingeteilt werden. Es wird zwischen Naturkautschuk (NR) und synthetischem Kautschuk (SR) unterschieden. Naturkautschuk wird aus dem Milchsaft von Kautschukbäumen gewonnen und besteht aus cis-1,4-Polyisopren. Synthetikautschuk hingegen wird aus verschiedenen petrochemischen Rohstoffen gewonnen. Synthetikautschuk bietet den Vorteil, dass seine Eigenschaften an spezifische Anforderungen angepasst werden können. Dies hat zu einer breiten Palette von Synthetikautschuktypen geführt, darunter Polybutadien (BR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Polyisopren (IR) und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) [38].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kautschukmischungen mit Verschnitten aus SBR und BR hergestellt, weshalb im Folgenden kurz auf dessen Materialeigenschaften eingegangen werden soll.

Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Styrol-Butadien-Kautschuk stellt den mengenmäßig bedeutendsten Synthetikautschuk dar. Hergestellt wird das Copolymer aus 1,3-Butadien und Styrol großtechnisch entweder mittels radikalischer Emulsionspolymerisation (E-SBR), bei der die Monomer-Einheiten statistisch angeordnet sind, oder in zunehmend bedeutenderen Mengen mittels anionischer Lösungspolymerisation (S-SBR). Vorteilhaft an der anionischen Lösungspolymerisation ist die Möglichkeit, Mikro- und Makrostruktur je nach Polarität des eingesetzten Lösungsmittels, Katalysator oder Reaktionsbedingungen gezielt anzupassen. Die Viskosität kann bei Synthetikautschuken über die Molmassenverteilung gesteuert werden. Je nach Anforderungen weist SBR in der Regel einen Styrolgehalt von 8-48 % auf. Bei einem Styrolgehalt von 23,5 % liegt die Glasübergangstemperatur bei -50 °C . Im Vergleich zu Naturkautschuk (NR) weist SBR ein geringeres Festigkeitsniveau auf. Von Vorteil sind hingegen die gute Abriebfestigkeit und Wärme- und Alterungsbeständigkeit. Vor allem aufgrund des guten Alterungsverhaltens und einem guten Kompromiss aus Abrieb, Rollwiderstand und Nassrutschfestigkeit wird etwa 70 % des hergestellten SBR für die Herstellung von Autoreifen verwendet. Weiters findet SBR Anwendung in der Erzeugung von beispielsweise Dichtungen, Schläuchen, Förderbändern oder Schuhsohlen [1, 38].

Polybutadien-Kautschuk (BR)

Der ebenfalls synthetisch hergestellte Kautschuk Polybutadien wird durch anionische oder koordinative Lösungspolymerisation oder durch radikalische Emulsionspolymerisation aus 1,3-Butadien hergestellt. Je nach Art der Polymerisation unterscheidet sich der Aufbau von Polybutadien hinsichtlich des cis-1,4 Gehalts, Vinylanteils und Verzweigungsgrads. Je nach eingesetztem Katalysator besteht BR aus über 90 % cis-1,4-Polybutadien. Aufgrund einer niedrigen Glasübergangstemperatur von bis ca. -100 °C weisen Elastomere aus BR eine sehr gute Kälteflexibilität auf. Darüber hinaus zeichnen sich BR-Mischungen durch eine hohe Elastizität, geringe Wärmeentwicklung bei dynamischer Belastung und gute Abriebfestigkeit aus. Nachteilig ist hingegen eine im Vergleich zu NR geringe Zugfestigkeit. BR allein weist eine schlechte Verarbeitbarkeit auf und wird daher häufig

in Blends eingesetzt. Aufgrund der hervorragenden dynamischen Eigenschaften werden, vor allem für die Reifenherstellung, Verschnitte mit SBR verwendet. Weitere Anwendungsgebiete sind die Herstellung von Förderbändern, Gleiskettenpolstern oder Walzenbezügen. Nach SBR ist BR der mengenmäßig zweitwichtigste Synthetikgummi [1, 38].

2.2.2 Füllstoffe

Durch das Einmischen von Füllstoffen in die Kautschukmatrix können die Eigenschaften eines Elastomers deutlich beeinflusst werden. Füllstoffe können grob in zwei Gruppen eingeteilt werden [38]:

1. Aktive Füllstoffe, auch verstärkende Füllstoffe genannt, bilden physikalische oder chemische Bindungen mit der Polymermatrix aus und verändern so dessen viskoelastische Eigenschaften.
2. Inaktive Füllstoffe dienen in erster Linie dazu, die Kautschukmatrix zu verdünnen, um dadurch Kautschukmaterial und somit Kosten zu sparen.

Sowohl aktive als auch inaktive Füllstoffe wechselwirken mit der Kautschukmatrix, weshalb gefüllte Kautschukmischungen allgemein einen erhöhten Widerstand gegenüber Verformungen aufweisen. Die Beweglichkeit der einzelnen Molekülketten wird durch den Raumbedarf der Füllstoffpartikel begrenzt, was zu einer geringeren Flexibilität führt. Durch die Möglichkeit aktiver Füllstoffe, physikalisch bzw. chemisch an den Kautschuk anzubinden, wird die Beweglichkeit der Makromolekülketten weiter eingeschränkt [1, 38].

Mit aktiven Füllstoffen gefüllte Mischungen zeichnen sich etwa durch erhöhte Viskosität, Härte, besseres Abriebverhalten oder besseres Bruchverhalten (Reißfestigkeit, Weiterreißwiderstand) aus. Zu beachten ist, dass bestimmte Eigenschaften, wie die Reißfestigkeit oder die Abriebfestigkeit, mit zunehmendem Füllstoffgehalt ein Maximum durchlaufen, nach dem Verdünnungseffekte gegenüber verstärkenden überwiegen. Aufgrund der ansteigenden Viskosität mit zunehmendem Füllstoffgehalt wird auch das Einmischen von zusätzlichem Füllstoff fortlaufend schwieriger. Ein wichtiger Aspekt in Hinblick auf die Verarbeitbarkeit von Füllstoffen ist die Tatsache, dass aktive Füllstoffe, welche höhere spezifische Oberflächen

aufweisen, in der Regel schlechter dispergierbar sind als Füllstoffe mit geringerer Oberfläche [1, 38].

Bei inaktiven Füllstoffen dominieren die verdünnenden Effekte bereits bei geringen Füllstoffkonzentrationen, was sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften inaktiv gefüllter Kautschukmischungen auswirkt. In Abbildung 2-1 ist in einer schematischen Darstellung der Einfluss aktiver und inaktiver Füllstoffe auf ausgewählte Kautschukeigenschaften zusammengefasst [38].

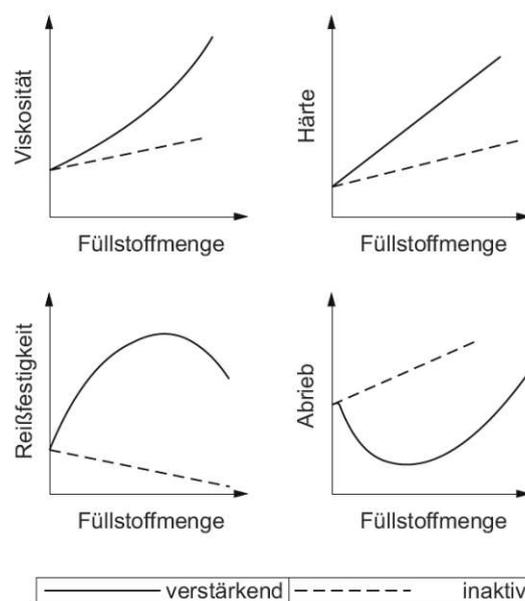


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Einflusses aktiver und inaktiver Füllstoffe auf Kautschukeigenschaften in Abhängigkeit von der zugefügten Füllstoffmenge [38]

Bis heute konnte zwar keine „Master-Beziehung“ zwischen dem Einfluss von Füllgrad und Füllstoffparametern und den daraus resultierenden Elastomereigenschaften aufgestellt werden, die verstärkende Wirkung von Füllstoffen kann jedoch anhand bestimmter Charakteristika beurteilt werden. Die wichtigsten Charakterisierungsmerkmale für Füllstoffe stellen die Partikelgröße, Struktur und Oberflächenaktivität dar. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Partikelgröße ist die Transmissions-Elektronenmikroskopie. Sie wird in Kombination mit einer automatischen Bildanalyse zur Partikelgrößenbestimmung einer Vielzahl von Füllstoffen verwendet. Die Struktur kann durch Messung des Füllstoffaggregat-Leervolumens mittels Öl-Absorption (OAN-Zahl) beurteilt werden. Für die Bestimmung

der spezifischen Oberfläche gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten, wobei ein Großteil der Methoden auf der Adsorption eines Gases oder eines oberflächenaktiven Stoffes an der Füllstoffoberfläche beruht. Zwei der weitverbreitetsten Methoden sind die BET-Methode, bei der die spezifische Oberfläche anhand der Stickstoffadsorption bestimmt wird, und die CTAB-Methode, welche auf der Adsorption von Cetyltrimethylammoniumbromid in wässriger Lösung an der Oberfläche beruht. Da bei der CTAB-Methode das adsorbierte Molekül aufgrund der Größe nicht in kleine Poren eindringen kann, wird hierbei nur die äußere Oberfläche eines porösen Füllstoffs bestimmt. Durch die CTAB-Methode kann somit in guter Näherung die für das Polymer zugängliche Oberfläche abgeschätzt werden [21, 38].

Inaktive Füllstoffe wie Kaolin oder Kreide weisen Partikeldurchmesser von 500-1000 nm und spezifische Oberflächen bis etwa $25 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Aktive hingegen weisen Partikeldurchmesser von 10-100 nm und spezifische Oberflächen von $60\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, hochaktive bis zu $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Die beiden bedeutendsten aktiven Füllstoffe stellen Ruße und Kieselsäuren dar [1, 38].

2.2.2.1 Ruße

Ruße, häufig wird auch der Begriff „Carbon Black“ verwendet, sind in der Welt der Kautschuke die mengenmäßig meisteingesetzten Füllstoffe und die Ursache dafür, dass ein Großteil aller Elastomeren Werkstoffe schwarz gefärbt sind. Hergestellt werden Ruße durch die unvollständige Verbrennung von hocharomatischem, schwefelarmem Erdöl anhand des Furnace-Verfahrens. Ruße bestehen, wie in Abbildung 2-2 dargestellt, aus Einzelteilchen, welche sich durch chemische Bindungen zu Aggregaten (Primärstruktur) zusammenballen. Aggregate stellen die kleinste stabile Einheit dar und durch Anpassung des Herstellungsverfahrens bzw. der Herstellungsbedingungen unterscheidet sich die Struktur dieser. Die Nanometer großen Aggregate bilden aufgrund wirkender Van-der-Waals-Kräfte Agglomerate (Sekundärstruktur). Dieses Füllstoff-Füllstoff-Netzwerk aus Rußteilchen muss durch Einwirkung von Scherkräften während dem Mischen abgebaut werden. Für den Abbau der Primärstruktur reichen die während dem Mischen eingebrachten Scherkräfte nicht aus [1, 38].

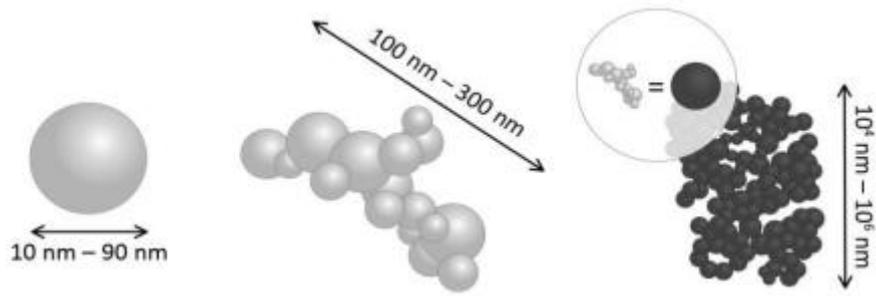


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Rußaufbaus [29]

Neben der verstärkenden Wirkung von Rußen ermöglicht deren Einsatz auch die Bildung eines leitfähigen Rußpartikelnetzwerks innerhalb der Gummimischung, wodurch die elektrische Leitfähigkeit von Elastomerbauteilen gezielt beeinflusst werden kann [1].

2.2.2.2 Kieselsäuren

Obwohl Ruße den mit Abstand größten Marktanteil aller Füllstoffe besitzen, sind Kieselsäuren vor allem in „hell gefüllten“ Kautschukmischungen und in der Reifenindustrie unverzichtbar geworden. Aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften werden Silicas häufig auch als Ergänzung zu Rußen eingesetzt. Für die Kautschukindustrie relevant sind pyrogene und gefällte amorphe Kieselsäuren. Pyrogene Kieselsäuren werden in einer Knallgasflamme durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid hergestellt. Die gebildete Kieselsäure kondensiert zu kugelförmigen Primärpartikeln. Die für die Gummikautschukindustrie bedeutendere Fällungskieselsäure wird aus Natronwasserglas durch Zugabe von Schwefelsäure gewonnen (vgl. Abbildung 2-3). Nach dem Trocknen der filtrierten und gewaschenen Suspension enthält das Produkt noch etwa 3-6 % Restwasser. Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen (Geschwindigkeit der Säurezugabe, pH-Wert, Temperatur, Zeit) können Kieselsäuren mit unterschiedlichen Eigenschaften (spezifische Oberfläche, Porenverteilung, ...) gewonnen werden [32, 38].

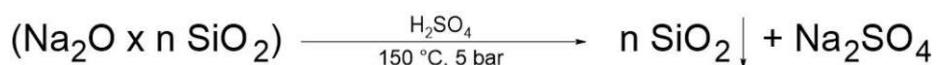


Abbildung 2-3: Herstellung von Fällungskieselsäure aus Wasserglas (n variiert je nach Metalloxid zwischen 2-4 mol) [20]

Kieselsäuren weisen eine zu den Rußen ähnliche Morphologie auf. Kieselsäureaggregate sind aus 5-50 nm großen Primärpartikeln aufgebaut. Bei pyrogenen Kieselsäuren weisen die Aggregate kettenförmige, stark verzweigte Strukturen mit Aggregatgrößen kleiner 1 μm auf. Durch Fällungsreaktion hergestellte Kieselsäuren besitzen hingegen meist eine clusterförmige, poröse Struktur mit Aggregatgrößen bis zu 40 μm . Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen, Siloxanbindungen und Van-der-Waals-Kräften neigen Kieselsäure-Aggregate sehr stark zur Agglomeration bzw. Ausbildung von Füllstoff-Netzwerken. Wie bei Rußen weisen die Primärteilchen-Aggregate zu starke Bindungen auf, so dass sie durch die während des Mischens eingebrachten Scherkräfte nicht brechen. Die Agglomerate hingegen können während dem Einmischen zerstört werden. Längere Lagerungszeiten von mit Kieselsäuren gefüllten Kautschukmischungen können dazu führen, dass die durch das Mischen aufgebrochenen Sekundärstrukturen reagglomerieren, was zu einer Viskositätszunahme führt [1, 38].

Neben der Aggregatstruktur unterscheiden sich pyrogene und gefällte Kieselsäuren auch durch ihre chemische Oberflächenstruktur. Gefällte Kieselsäuren weisen an ihrer Oberfläche eine deutlich höhere Silanolgruppendichte von 5-6 OH-Gruppen / nm^2 auf, pyrogene hingegen 2,5-3,5 OH-Gruppen / nm^2 . Neben Silanolgruppen befinden sich an der Silica-Oberfläche auch Siloxangruppen. Die Silanolgruppen können isoliert, geminal oder vicinal vorliegen (Abbildung 2-4). Aufgrund der Silanolgruppen weisen Kieselsäuren eine hohe Polarität auf. Dies führt einerseits zu einer geringeren Wechselwirkung zwischen Kieselsäure und unpolaren Kautschuken und somit unter anderem zu einer schlechteren Dispergierbarkeit des Füllstoffs, andererseits weisen Kieselsäuren dadurch starke Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen auf. Neben der hohen Polarität sind die Silanolgruppen auch die Ursache für die Acidität von Kieselsäuren. Säuren weisen einen verzögernden Effekt auf die Schwefelvulkanisation auf. Diese Verzögerung nimmt folglich mit steigender spezifischer Oberfläche zu. Werden Kieselsäuren als Füllstoffe verwendet, wird dessen Oberfläche daher in der Regel durch den Einsatz von Organosilanen modifiziert. Die Silanisierung (vgl. Kapitel 2.2.2.3) ermöglicht eine Hydrophobierung der Kieselsäure-Oberfläche. Durch den Einsatz von bifunktionellen Organosilanen kann darüber hinaus auch eine chemische Anbindung der Kieselsäure an das Polymer erfolgen [1, 38].

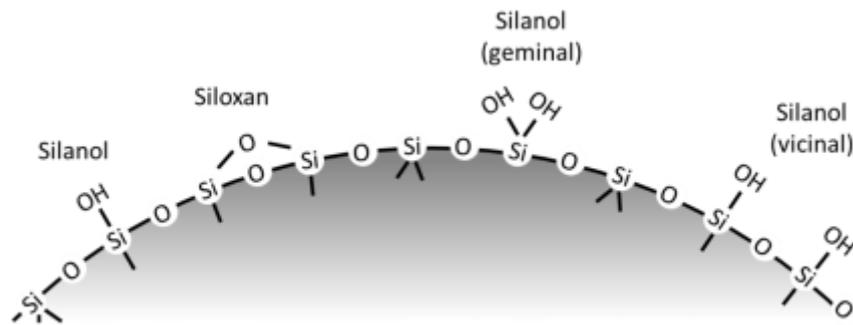


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Kieselsäure-Oberfläche [29]

Der Einsatz von Kieselsäuren mit hoher spezifischer Oberfläche führt aufgrund der stärkeren Tendenz zur Ausbildung von Füllstoff-Füllstoff-Netzwerken in der Regel zu höheren Mischungsviskositäten, weshalb mit Silica gefüllte Mischungen oftmals schwieriger zu verarbeiten sind als mit Ruß gefüllte. Durch die Silanisierung kann das Füllstoff-Füllstoff-Netzwerk abgebaut und somit die Viskosität verringert werden [1].

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften unterscheiden sich silicagefüllte Vulkanisate von rußgefüllten in ihrem Spannungs-Dehnungs-Verhalten deutlich. Nicht silanisierte silicagefüllte Vulkanisate weisen bei niedrigen Dehnungen (< 50 %) höhere Spannungswerte auf, bedingt durch die stärkeren Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen. Mit steigender Deformation wird das Füllstoff-Netzwerk zunehmend zerstört, weshalb diese Vulkanisate im Bereich höherer Dehnungen (> 100 %) niedrigere Spannungswerte zeigen. Die Zerstörung des Füllstoff-Netzwerks führt weiters zu einer höheren bleibenden Verformung des Vulkanisats nach der Belastung. Der Einsatz bifunktioneller Organosilane bewirkt eine Reduzierung des Druckverformungsrestes. Die Silanisierung führt weiters zu einer höheren Zugfestigkeit und besserem Abriebwiderstand [1, 38].

Mit silanisierter Kieselsäure gefüllte Vulkanisate weisen in Bezug auf die dynamischen Eigenschaften die Charakteristik auf, dass sie in der Regel bei niedrigen Temperaturen einen höheren Verlustfaktor, bei höheren Temperaturen jedoch einen niedrigeren Verlustfaktor als mit Ruß gefüllte Mischungen besitzen. Somit ermöglicht es die Kombination von Ruß und modifizierter Kieselsäure als Füllstoff in dynamisch belasteten Elastormischungen, ein neues Eigenschaftsprofil zu erhalten. Der gemeinsame Einsatz dieser beiden Füllstoffe ist heutzutage vor allem in der

Reifenindustrie, in der dadurch Rollwiderstand und Nasshaftung verbessert werden konnten, nicht mehr wegzudenken [1, 38].

2.2.2.3 Silanisierungsreaktion

Aufgrund der vielen polaren Hydroxylgruppen an der Oberfläche sind Kieselsäuren inkompatibel mit unpolaren Polymer-Matrizen. Um einer Silica-Agglomeration aufgrund von polarer Wechselwirkungen entgegenzuwirken und um eine bessere Dispersion des Silica im Kautschuk zu erreichen werden bifunktionelle Organosilane eingesetzt. Diese bifunktionellen Organosilane binden zum einen an der Silica Oberfläche an und bilden stabile Siloxan-Bindungen aus, was zu einer Hydrophobierung der Oberfläche führt. Die Silanisierungsreaktion läuft vorrangig während des Mischprozesses ab, weshalb der für die Mischungsherstellung verwendete Innenmischer auch als eine Art chemischer Reaktor betrachtet werden kann [31]. Die zweite funktionelle Gruppe, welche auch als kautschukaktive Gruppe bezeichnet wird, ermöglicht die Ausbildung einer chemischen Bindung an die Kautschuk-Matrix. Eine effektive Anbindung des Silans an das Polymer erfolgt bei Temperaturen von über 150 °C, in Anwesenheit von Vernetzungsmitteln wird diese weiter begünstigt. Diese beiden Reaktionen führen zur Ausbildung kovalenter Füllstoff-Kautschuk-Bindungen, wodurch der verstärkende Effekt von Kieselsäure-Füllstoffen deutlich erhöht werden kann. Die gängigsten in der Kautschukindustrie verwendeten bifunktionellen Organosilane besitzen eine der in Abbildung 2-5 dargestellten Grundstrukturen, wobei in der Regel die linke Struktur in schwefelvernetzenden und die rechte Struktur in peroxidvernetzenden Systemen eingesetzt wird [40].



R = CH₂, C₂H₅; X = funktionelle kautschukaktive Gruppe

Abbildung 2-5: Grundstruktur der gängigsten bifunktionellen Organosilane [37]

Das industriell meistverwendete Silan, auf welches auch im Rahmen dieser Arbeit das Hauptaugenmerk gelegt wird, ist Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), häufig unter dem Markennamen Si 69 genannt. Die Struktur von TESPT ist in Abbildung 2-6 dargestellt, wobei die tatsächliche Schwefelkettenlänge keinem reinen Tetrasulfid entspricht, sondern einer Mischung von Polysulfiden verschiedener Kettenlängen. Die durchschnittliche Schwefelkettenlänge von Si 69 beträgt laut Hersteller EVONIK etwa 3,7 [15]. Hohe Temperaturen während dem Mischen und der Vulkanisation führen zur Spaltung der polysulfidischen Ketten und somit zur Bildung aktiver Schwefelgruppen, welche an das Polymer binden (vgl. Kapitel 2.2.3) [11].

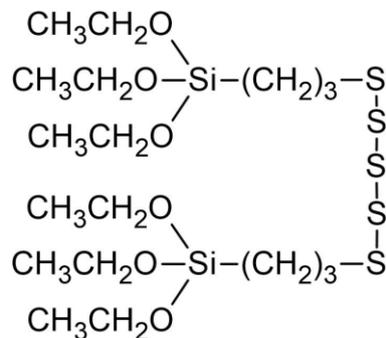


Abbildung 2-6: Struktur von Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid [15]

Mechanismus der Silica-Silan-Reaktion

Der Mechanismus der Silanisierungsreaktion wurde oft untersucht, wobei man sich auf ein allgemein akzeptiertes vorgeschlagenes Modell von Hunsche et al. [23] geeinigt hat. Nach diesem Modell wird die Silanisierung in eine primäre Reaktion, in welcher die Anbindung des Silans an die Silica-Oberfläche erfolgt, und eine sekundäre Reaktion, bei der es zu einer Quervernetzung der an der Oberfläche gebundenen Silane kommt, unterteilt. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2-7 nach Görl und Münzenberg (1997) für die Anbindung von TESPT an die Silica-Oberfläche dargestellt [32].

Im ersten Schritt erfolgt die Anbindung des Silans durch Reaktion der Alkoxygruppen mit der Silica-Oberfläche, wobei bevorzugt isolierte oder geminale Silanolgruppen reagieren [8]. Wie in Abbildung 2-7 gezeigt, wird von zwei möglichen Anbindungsmechanismen ausgegangen. Zum einen einer Hydrolyse der

Alkoxygruppe unter Abspaltung von Ethanol und somit Bildung einer reaktiven Silanolgruppe und anschließender Kondensation. Es konnte festgestellt werden, dass die Menge an gebildetem Ethanol mit steigendem Wassergehalt zunimmt, wobei ein Gehalt von mehr als 7 % zu keiner weiteren Reaktionsbeschleunigung führt. Weiters kann die Hydrolyse durch höhere Temperaturen weiter beschleunigt werden. Die nachfolgende Kondensation weist eine höhere Reaktionsrate auf, was bedeutet, dass die Hydrolyse den geschwindigkeitsbestimmenden Teil des ersten Reaktionsschrittes darstellt [40]. Untersuchungen von Blume et al. [8] konnten zeigen, dass die Silica-Silan Anbindung jedoch auch in Abwesenheit von Wasser durch eine direkte Kondensationsreaktion der Silanolgruppen mit den Alkoxygruppen erfolgen kann.

In der sekundären Reaktion erfolgt eine weiterer Hydrolyse noch unreaktiver Ethoxygruppen von bereits an der Silica-Oberfläche gebundenen Silanen. Somit wird auch im zweiten Reaktionsschritt Ethanol abgespalten. Anschließend kommt es zu einer intermolekularen Kondensation benachbarter hydrolysiertes Silangruppen und Ausbildung von Siloxanbindungen. Die sekundäre Reaktion weist eine deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit als die primäre auf [8].

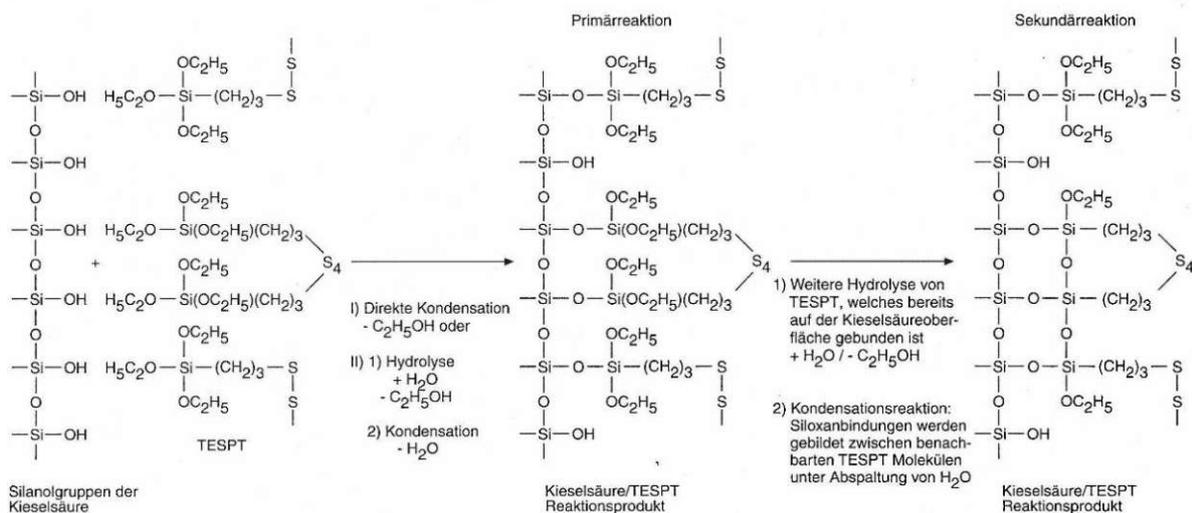


Abbildung 2-7: Reaktionsmechanismus der Anbindung von TESPT an die Silica Oberfläche nach Görli & Münzenberg (1997) [32]

2.2.2.4 Gummiverstärkung durch aktive Füllstoffe

Wie bereits beschrieben nehmen Füllstoffe maßgeblichen Einfluss auf das Eigenschaftsspektrum von Elastomeren und besitzen in der Regel nach dem Kautschuk das zweitmeiste Gewicht innerhalb einer Gummimischung. In diesem Kapitel sollen daher grundlegende Aspekte der Verstärkung durch aktive Füllstoffe vorgestellt werden. Die Effektivität der Verstärkung hängt sehr stark von der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und der Güte der Dispersion des Füllstoffs in der Polymermatrix ab. Die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung wird wiederum von der Art des Füllstoffs, dem Füllgrad und der Belastung bestimmt. Während bei niedrigen Füllgraden Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen hauptsächlich durch hydrodynamische Modelle beschrieben werden können, tritt bei Überschreiten einer kritischen Füllstoffkonzentration, auch Perkolationsschwelle genannt, ein Wechsel der Verstärkungsmechanismen auf und es bildet sich ein Füllstoff-Füllstoff-Netzwerk aus [38, 45].

Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung

Durch den höheren Füllstoffanteil schrumpft die Distanz zwischen den Partikeln, welche dadurch in Wechselwirkung treten können und so ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. Wie in Abbildung 2-8 dargestellt, tendieren silicagefüllte Kautschukmischungen aufgrund der polaren Wechselwirkungen dazu, stärkere Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke aufzubauen als rußgefüllte Mischungen. Werden über die Perkolationsschwelle gefüllte Kautschukmischungen einer zyklischen dynamischen Belastung ausgesetzt, weist das gemessene Speichermodul eine Amplitudenabhängigkeit auf. Im Bereich niedriger Deformationen wirkt das Füllstoff-Füllstoff-Netzwerk verstärkend. Mit größer werdender Deformation bricht das durch physikalische Bindungen gebildete Netzwerk zunehmend zusammen und das Schubmodul nimmt stark ab (vgl. Abbildung 2-8). Die Differenz des Speichermoduls bei geringer und hoher Deformation $G'_0 - G'_\infty$ entspricht der durch das Füllstoff-Füllstoff-Netzwerk beigetragenen Verstärkung [45]. Dieses Phänomen wurde zuerst von A. R. Payne beschrieben und wird daher auch als *Payne-Effekt* bezeichnet [9]. Die Anteile der hydrodynamischen Verstärkung, Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und des Polymernetzwerks entsprechen deformationsunabhängigen Beiträgen [45].

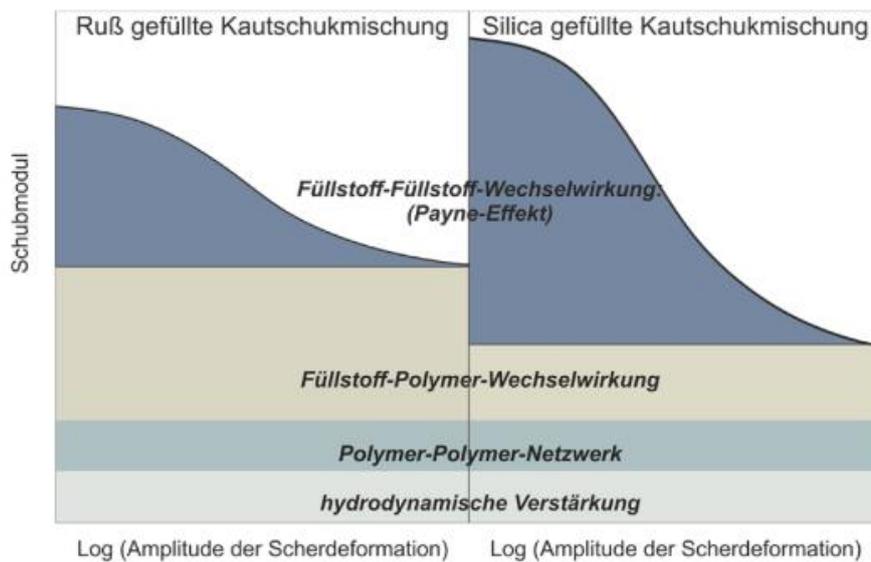


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der verschiedenen Verstärkungseffekte und der Deformationsabhängigkeit des Schubmoduls von mit Ruß und Kieselsäure gefüllten Kautschukmischungen [18]

Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung

Der Einsatz von Füllstoffen in Kautschukmischungen führt dazu, dass ein Teil der gummielastischen Phase durch eine darin dispergierte inelastische Phase verdrängt wird. Entscheidend für eine effektive Verstärkung sind physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und der Oberfläche der darin dispergierten Füllstoffe. Die Bereiche, in denen die Kautschukketten dem Füllstoff nahe genug sind, um Wechselwirkungen auszubilden werden als „Bound Rubber“ bezeichnet. Der „Bound Rubber“-Gehalt einer Kautschukmischung hängt von vielen Faktoren, wie etwa der chemischen Natur von Füllstoff und Kautschuk, der Füllstoffmenge und -oberfläche, aber auch von verarbeitungstechnischen Faktoren wie der Mischzeit oder -temperatur ab [40, 45].

Die schematische Darstellung in Abbildung 2-8 zeigt, dass die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung in ruß- und silicagefüllten Mischungen unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Aufgrund der hohen Polaritätsunterschiede zwischen Silica-Oberfläche und Polymermatrix liegen nur sehr schwache Wechselwirkungen vor. Diese schwachen Wechselwirkungen können durch den Einsatz von Kieselsäure-Silan-Systemen erhöht werden. Durch die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen der Füllstoffoberfläche und den Kautschukketten erfolgt eine effektivere Verstärkung.

In mit Ruß gefüllten Mischungen hingegen wird die Interaktion zwischen Kautschuk und Füllstoff von physikalischen Wechselwirkungen dominiert, weshalb in Silan-Silica-Mischungen eine höhere Verstärkung durch Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen erreicht werden kann [40, 45].

Hydrodynamische Verstärkung

Die hydrodynamische Verstärkung beruht auf einem von Einstein berechneten und in weiterer Folge auch experimentell bestätigten Phänomen, wonach sich die Viskosität einer Flüssigkeit durch die Zugabe von starren, kugelförmigen Füllstoffen verändert. In Bezug auf gefüllte Kautschukmischungen bedeutet dies, dass die Viskosität der Kautschukmatrix durch das Einmischen von feinteiligem, nicht deformierbarem Füllstoff² steigt. Bei Belastung können sich die Polymerketten der Kautschukmatrix nicht frei bewegen, sondern müssen sich um die dispergierten Füllstoffpartikel herum verformen. Während Einsteins Beziehung noch voraussetzte, dass es sich bei den Füllstoffpartikeln um kugelförmige Teilchen handelt, welche weder miteinander noch mit dem umgebenden Medium interagieren, konnten spätere Modelle die gegenseitige Störung der Füllstoffteilchen berücksichtigen [28, 43]. Nach Guth und Gold [38] kann die hydrodynamische Verstärkung gefüllter Kautschukmischung anhand folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$\eta_f = \eta_u * (1 + 2,5\varphi + 14,1\varphi^2) \quad (\text{Gl. 2-1})$$

mit:	η_f	Viskosität der gefüllten Kautschukmischung
	η_u	Viskosität der ungefüllten Kautschukmischung
	φ	Volumenbruch des Füllstoffs

² Da Füllstoffe wie Ruß oder Kieselsäure wesentlich steifer sind als die Polymermatrix wird diese Modellvorstellung allgemein akzeptiert.

2.2.3 Vernetzungssystem

Durch den als Vulkanisation bezeichneten Vernetzungsprozess werden die „frei beweglichen“ Makromoleküle des plastischen Kautschuks durch Vernetzungsbrücken verbunden, wodurch der Stoff seine elastischen Eigenschaften erhält. Die kovalenten Brückenbindungen zwischen einzelnen Kautschukketten können durch verschiedene chemische Reaktionen entstehen. Bei der Wahl des Vernetzungssystems wird grob zwischen Schwefel- und Peroxid-Vernetzung unterschieden, wobei auch andere Verfahren wie die Vernetzung mit Metalloxiden oder energiereicher Strahlung zum Einsatz kommen. Je nach eingesetztem Kautschuk und Herstellungsverfahren wird ein passendes Vernetzungssystem gewählt. Aufgrund der resultierenden unterschiedlichen Vernetzungsdichte und chemischen Struktur der Vernetzungsstellen nimmt das gewählte Vernetzungssystem großen Einfluss auf die resultierenden Elastomereigenschaften wie etwa Härte, Spannungs-Verformungs-Verhalten oder dynamische Eigenschaften. In Abbildung 2-9 ist der Einfluss der Vernetzungsdichte auf die Elastomereigenschaften schematisch dargestellt [38].

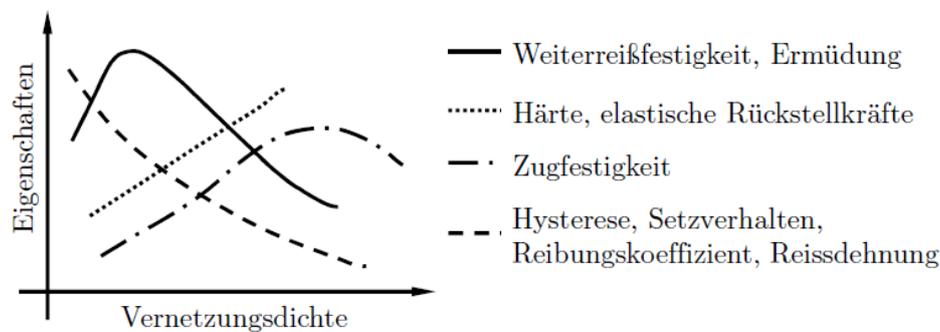


Abbildung 2-9: Graphische Darstellung zur Veranschaulichung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf bestimmte Elastomereigenschaften [28]

Das älteste und immer noch bedeutendste Vernetzungsverfahren ist die so genannte Schwefel-Vulkanisation. Bei Vulkanisationsvorgängen laufen allgemein komplexe radikalische und ionische Reaktionsmechanismen ab, abhängig u.a. von der verwendeten Kautschukmatrix. Bedingung für eine Schwefel-Vulkanisation ist, dass der zu vernetzende Kautschuk in der Haupt- oder einer Seitenkette Doppelbindungen aufweist. Vorteil der Schwefelvernetzung ist die im Vergleich zu peroxidischen

Vernetzung deutlich geringere Empfindlichkeit gegenüber anderen Mischungsbestandteilen wie Wasser oder Sauerstoff [3].

Das Schwefel-Vulkanisationssystem besteht neben Schwefel auch aus einer Reihe von Beschleunigern und Aktivatoren, mithilfe derer die Vernetzungszeit angepasst werden kann. Durch Faktoren wie die Auswahl und Konzentration des Beschleuniger/Schwefelsystems kann Einfluss auf die Vernetzungsdichte und -geschwindigkeit und somit auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats genommen werden kann. Eingesetzt wird meist elementarer Schwefel, welcher in Form von S_8 -Ringen vorliegt. Die S_8 -Ringöffnung entspricht einer endothermen Reaktion mit einer Dissoziationsenergie von 226 kJ/mol, weshalb unbeschleunigte Vulkanisationen auch bei hohen Temperaturen eine hohe Reaktionsträgheit aufweisen. Bei Beschleunigern handelt es sich um polare organische Verbindungen, welche die Ringöffnung aktivieren. Zusammen mit Aktivatoren (meist Zinkoxid und Stearinsäure) bildet der Beschleuniger einen in Kautschuk löslichen Beschleunigerkomplex. Durch weitere Reaktion mit S_8 -Ringen entsteht ein aktiver Schwefel-Übertragungskomplex, aus dem durch Zerfall reaktive Schwefelketten freigesetzt werden. Durch Reaktion mit allylständigem Kohlenstoff des Kautschuks kommt es zur Ausbildung von Schwefelbrücken zwischen den Polymerketten [38]. In Abbildung 2-10 ist eine schematische Darstellung der zur Vernetzung führenden Reaktionen nach Morrison und Porter [35] dargestellt.

Die Vernetzungsreaktion erfolgt über die Bildung von Beschleunigerkomplexen, weshalb die Induktionszeit von dessen Bildungsrate abhängt. Basen als Liganden begünstigen die Komplexbildung und steigern deren Reaktivität. Dementsprechend beschleunigen Basen Anvulkanisationszeit und erhöhen die Vernetzungsrate, Säuren hingegen weisen einen verzögernden Effekt auf [38].

Der Schwefel kann durch die Vulkanisation in Form von intermolekularen mono-, di- oder polysulfidischen Brücken zwischen den Kautschukketten oder als intramolekulare cyclische Schwefelbrücke eingebaut werden. Durch weitere Wärmezufuhr werden die schwachen S-S Bindungen gespalten und können anschließend rekombiniert werden. Bei der Rekombination bilden sich neue, kürzere Brücken aus. Die Struktur, Länge und Anzahl der Schwefelbrücken kann durch Anpassung des Schwefel-Beschleuniger-Systems (Beschleunigerart, Menge, Verhältnis Beschleuniger/Schwefel) sowie der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit, Druck) gesteuert werden [38].

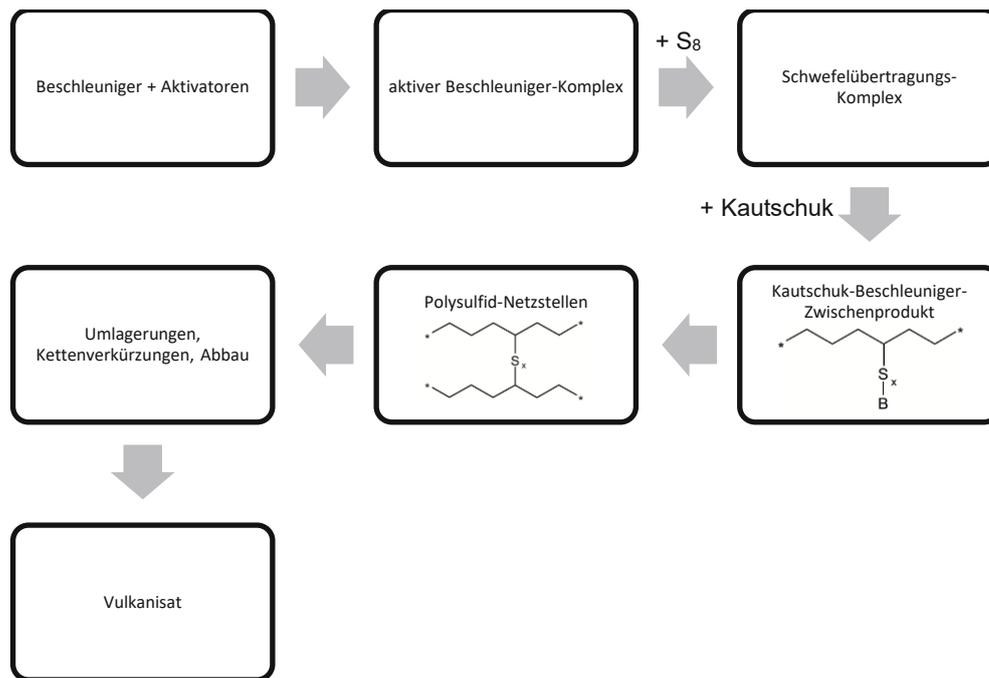


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs einer Schwefelvernetzung in Anwesenheit von Beschleunigern nach Morrison und Porter (in Anlehnung an [38])

2.3 Mischungsherstellung

Wie bereits beschrieben bestehen Kautschukmischung aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten, welche benötigt werden, um spezifische Eigenschaften für die Verarbeitung und das fertige Elastomer zu erhalten. Einen der wichtigsten Prozessschritte auf dem Weg von den einzelnen Rohstoffen zum fertigen Gummiprodukt stellt dabei der Mischprozess dar. Dieser hat die Aufgabe die einzelnen Komponenten gleichmäßig in der Kautschukmatrix zu verteilen und gegebenenfalls zu zerkleinern. Die Eigenschaften der Komponenten unterscheiden sich dabei unter anderem in ihrer chemischen Zusammensetzung, Aggregatzustand oder Partikelgröße [38].

2.3.1 Grundarten des Mischens

Kautschukspezifisches Mischen kann in drei Grundarten unterteilt werden, welche bei der Herstellung von Kautschukmischungen in den einzelnen Mischstufen je nach Mischaufgabe zueinander parallel bzw. überlagernd auftreten [34].

Distributives Mischen

Distributives Mischen (Abbildung 2-11) liegt vor, wenn sich ineinander lösliche Flüssigkeiten oder Feststoff/Feststoff-Systeme unter Einwirkung äußerer Kräfte vermischen. Zu Beginn jedes Mischprozesses tritt somit distributives Mischen auf. Mit zunehmender Mischdauer ändern sich die Positionen der einzelnen Komponenten und es findet eine gleichmäßige Verteilung statt. Als logische Konsequenz ist daher die Voraussetzung für distributives Mischen, dass alle Mischungsbestandteile am Mischprozess teilnehmen müssen. Distributives Mischen kann also als ein statistisch zu bewertender Prozess angesehen werden, der aber keine Änderung der Partikelgröße einzelner Komponenten zur Folge hat. Im Innenmischer wird distributives Mischen durch die Rotation des Materials in der Mischkammer, die Intensität der im Mischer auftretenden Materialtransportphänomene und die Gesamtzahl der Rotationen, welche die Mischung durchläuft, bestimmt [34].

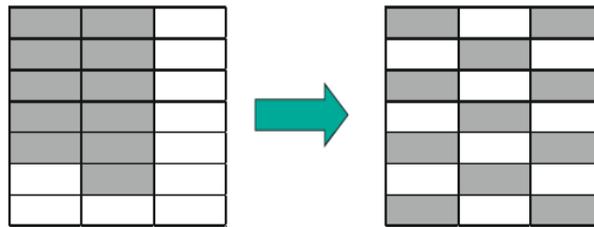


Abbildung 2-11: Distributives Mischen [34]

Dispersives Mischen

Vor allem verstärkende Füllstoffe liegen oft in Form von größeren Agglomeraten vor. Aufgabe des Mischprozesses ist es dann häufig auch, neben einer gleichmäßigen Verteilung aller Komponenten, größere Feststoffpartikel aufzubrechen und zu zerkleinern. Dies wird durch dispersives Mischen (Abbildung 2-12) erreicht. Die Zerkleinerung erfolgt durch die während dem Mischprozess eingebrachten Scher- und Dehnungskräfte. Bestimmende Faktoren für gutes dispersives Mischen sind die aufgewendete Kraft und die Mischdauer [34].

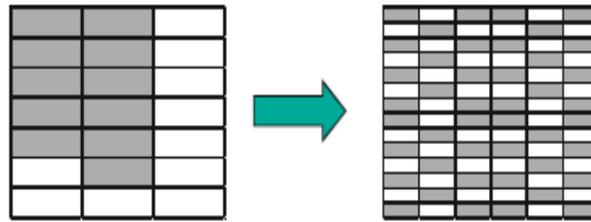


Abbildung 2-12: Partikelgrößenreduktion durch dispersives Mischen [34]

Wie in Abbildung 2-13 zu sehen, muss, um eine Partikelgrößenreduktion zu erreichen, eine bestimmte Kraft überschritten werden. Ist diese Kraft zu gering, führen auch längere Mischzeiten zu keinem weiteren Abbau der Partikelgröße. In Bezug auf die Kautschukverarbeitung bedeutet dies, dass Mischungen mit zu geringer Viskosität oder zu hohe Mischungstemperaturen gutes dispersives Mischen aufgrund des geringeren Energieeintrages erschweren. Durch kürzeres Mischen bei hohem Energieeintrag kann eine gute Dispersion erreicht werden. Dies lässt sich in der Praxis realisieren, indem zu Beginn des Mischprozesses, wenn das Mischgut aufgrund der geringeren Temperatur noch eine höhere Viskosität aufweist, durch den Eintrag hoher Scherkräfte gemischt wird [34].

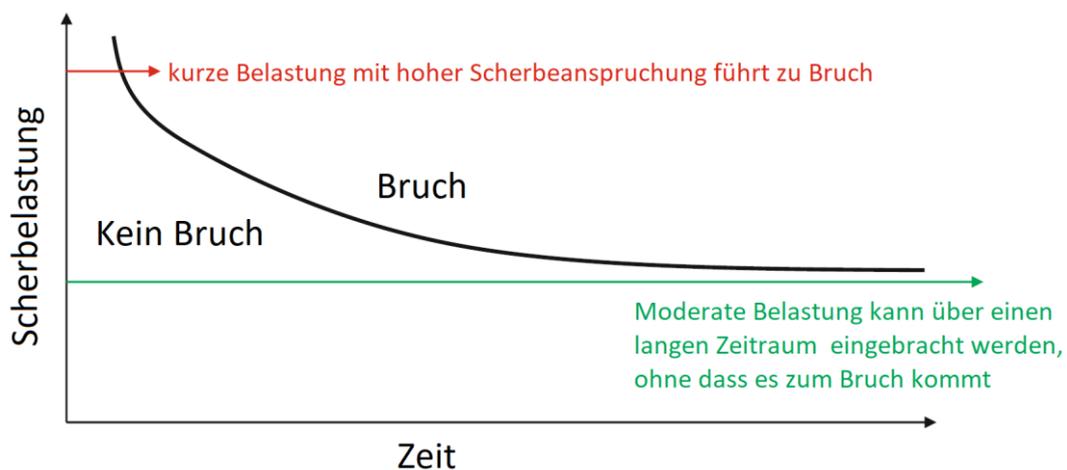


Abbildung 2-13: Effektivität der Partikelgrößenreduktion in Abhängigkeit von der Scherbelastung und Mischdauer [34]

Laminares Mischen

Laminares Mischen liegt vor, wenn die zu vermischenden Komponenten viskoelastischen Flüssigkeiten und/oder deformierbaren Substanzen entsprechen. Daher ist laminares Mischen vor allem für die Herstellung von Kautschukmischungen von großer Bedeutung. Durch Deformation der Komponenten im Strömungsfeld des Mischers wird die Grenzfläche zwischen zwei Schichten vergrößert, Dicke und Abstand der Schichten verringern sich hingegen (Abbildung 2-14). Laminares Mischen führt somit zu keiner direkten Vermischung der einzelnen Komponenten wie es beim distributiven Mischen der Fall ist. Die ersten beiden Zeilen von Abbildung 2-14 zeigen, dass mit zunehmender Deformation (Anzahl der Umdrehungen des Zylinders) der Abstand zwischen den beiden Schichten so sehr verringert und die gemeinsame Oberfläche vergrößert wird, dass die einzelnen Schichten nicht mehr voneinander unterschieden werden können. Die untere Zeile veranschaulicht die Abhängigkeit des laminaren Mischeffekts von der Ausgangskonfiguration der einzelnen Mischungskomponenten [34, 38].

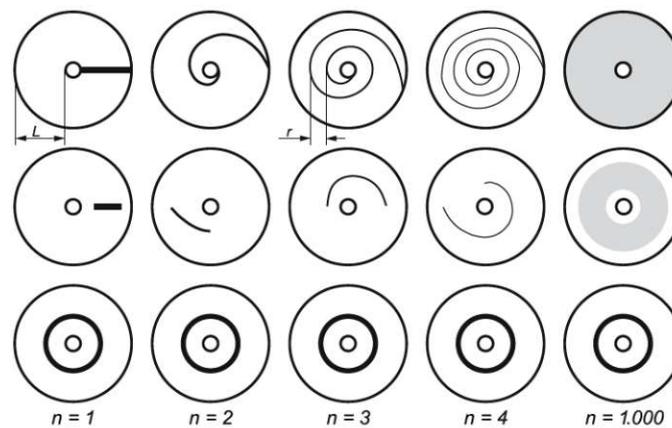


Abbildung 2-14: Laminares Mischen [38]

2.3.2 Mischstufen

In Bezug auf die Herstellung von Kautschukmischungen kann der Mischprozess grob in drei Stufen unterteilt werden. Die Prinzipien dieser Mischstufen werden im Folgenden erläutert.

Mastizieren

Der Schritt des Mastizierens erfolgt zu Beginn des Mischvorgangs. Dabei wird lediglich das Polymer gemischt. Ziel dieses Schritts ist der Abbau langkettiger Kautschukmoleküle, um die Viskosität zu verringern und so die Füllstoffinkorporation zu verbessern. Notwendig ist dieser Schritt somit in der Regel nur dann, wenn hochviskose oder nicht viskositätsstabilisierte Kautschuke verwendet werden. Häufig wird auch mastiziert, um zwei oder mehr verschiedene Polymere miteinander zu verschneiden. Für einen effektiven Kettenabbau wird bei niedriger Temperatur ($< 80\text{ °C}$) mastiziert, um so die Scherkräfte zu erhöhen [38].

Im Fall der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Kautschukmischungen wird auf einen gesonderten Mastikationsschritt verzichtet. Stattdessen erfolgt dies am Beginn des Grundmischens, indem die Polymere vor Zugabe der Füllstoffe und weiterer Additive im Mischer allein geknetet werden. Die Polymere allein füllen den Innenmischer jedoch nur teilweise, weshalb der Energieeintrag und daraus resultierende Abbaugrad schlechter kontrollierbar sind, als es in einem separaten Arbeitsschritt der Fall wäre.

Grundmischen

Ziel des Grundmischens ist es, alle Mischungskomponenten gleichmäßig miteinander zu vermischen und so Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und den lose vorliegenden Füllstoffen zu ermöglichen. Diese Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung wird durch die beiden sich überlagernden Prozessschritte der Inkorporation und Dispersion der Füllstoffe erreicht [38].

Füllstoffinkorporation beschreibt das Fließen des Polymers in die strukturbedingten Hohlräume des Füllstoffs. Das im Füllstoff eingeschlossene Polymer ist nicht mehr

verformbar, weshalb die Ausbildung dieser Polymer-Füllstoff-Agglomerate zu einer erhöhten Mischungsviskosität führt. Diese Agglomerate werden in weiterer Folge in der Dispersionsphase durch hohen Krafteintrag während dem Mischen zu ihren Aggregatformen abgebaut und gleichmäßig in der Kautschukmatrix verteilt. Durch den Abbau der Sekundärstruktur der Füllstoffe wird außerdem eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Matrix erreicht [38].

Fertigmischen

Beim Fertigmischen werden die Vernetzungschemikalien in die Grundmischung (häufig auch als Rohmischung bezeichnet) eingemischt. Wichtig zu beachten ist, dass während des Fertigmischens, abhängig von den Eigenschaften des Vernetzungssystems, Temperaturen über 80 – 120 °C nicht erreicht werden sollten, da sonst bereits eine Vorvernetzung während des Mischprozesses eintreten kann. Das Fertigmischen erfolgt in der Regel auf einem Walzwerk. Dafür wird die Rohmischung dem Walzwerk von oben zugeführt und zu einem homogenen Fell ausgerollt. Das Beschleunigersystem wird dann gleichmäßig über den Spalt verteilt und so eingemischt [38].

2.3.3 Innenmischer

In der Kautschukindustrie werden Mischverfahren in kontinuierliche und diskontinuierliche unterteilt, wobei meist diskontinuierliche, batchweise arbeitende Verfahren eingesetzt werden. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist vor allem das diskontinuierliche Mischen mittels Innenmischer, welcher für die Herstellung von Grundmischungen verwendet wird. Während des Mischvorgangs im Innenmischer treten laminare, dispersive und distributive Mischeffekte auf [4, 38].

Der Aufbau eines solchen Innenmischers ist in Abbildung 2-15 dargestellt. Über die Fütteröffnung werden die Mischungskomponenten in entsprechender Reihenfolge in die Mischkammer eingebracht. Die Mischkammer selbst ist eine geschlossene, gekühlte Kammer, in der sich zwei ebenfalls gekühlte Knetelemente befinden. Bei der Ausführung der Knetelemente wird zwischen tangierenden und ineinandergreifenden Rotoren unterschieden, welche je nach vorliegender Mischaufgabe gewisse Vor- und

Nachteile bieten. Einen Vergleich der unterschiedlichen Geometrien liefern beispielsweise Röthemeyer & Sommer oder Berkemeier [4, 38]. Eine effektive Kühlung der Mischkammer und Rotoren ist notwendig, um die während des Mischprozesses entstehende Wärme abzuführen. Von oben kann das Mischgut während dem Mischvorgang mit einem hydraulisch oder pneumatisch betriebenen Druckzylinder (Stempel) mit konstantem Druck in die Kammer gedrückt werden. Um eine genaue Prozesssteuerung zu ermöglichen, sind in der Mischkammer Temperatursensoren verbaut. Der Mischungsauswurf erfolgt über eine Entleerungsklappe. In ihrem Fassungsvermögen variieren die Mischkammern zwischen 1-6 l für Labor-Innenmischer und bis zu 650 l für Großkneteter [4, 38].

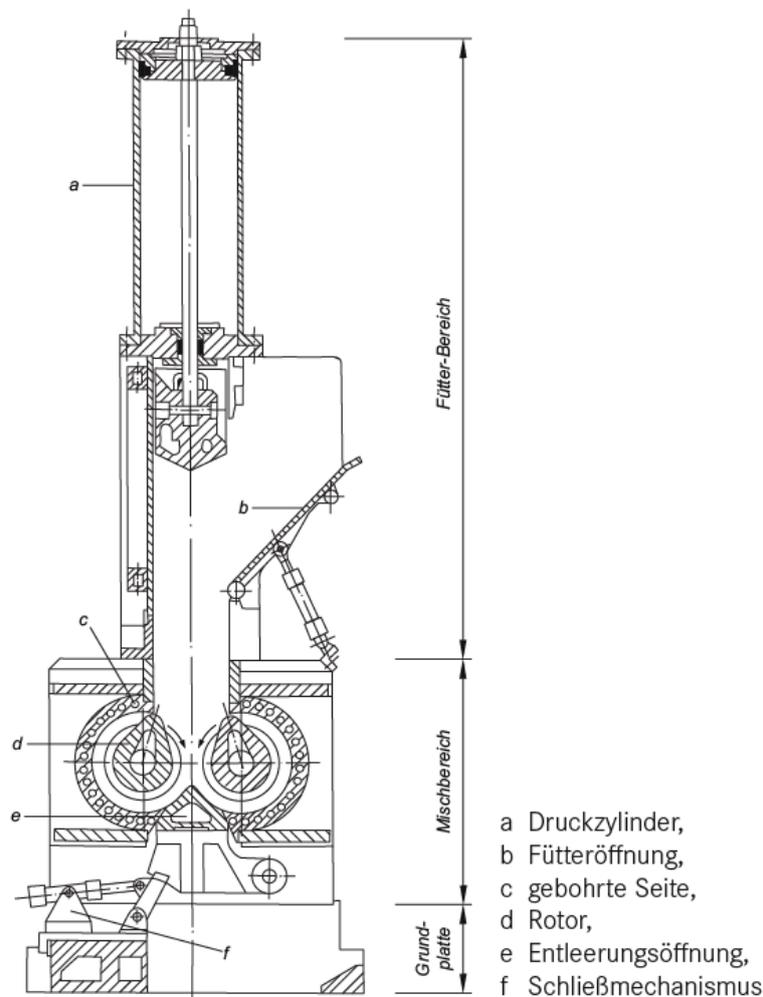


Abbildung 2-15: Aufbau eines Innenmischers mit tangierenden Rotoren [38]

Vorteilhaft an der Mischungsherstellung im Innenmischer ist, dass durch die intensive Bearbeitung des Materials kürzere Mischzykluszeiten gefahren werden können und aufgrund der genauen Prozesssteuerung und -überwachung für die Mischzyklen eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet werden kann. Weiters entsteht durch die geschlossene Kammer für die Umwelt eine geringere Staub- und Dampfbelastung [16].

In Abbildung 2-16 ist ein typisches Mischkurven-Diagramm (auch Fingerprint-Diagramm) eines Innenmischers dargestellt, in dem wichtige Prozessparameter gegen die Mischzeit aufgetragen sind.

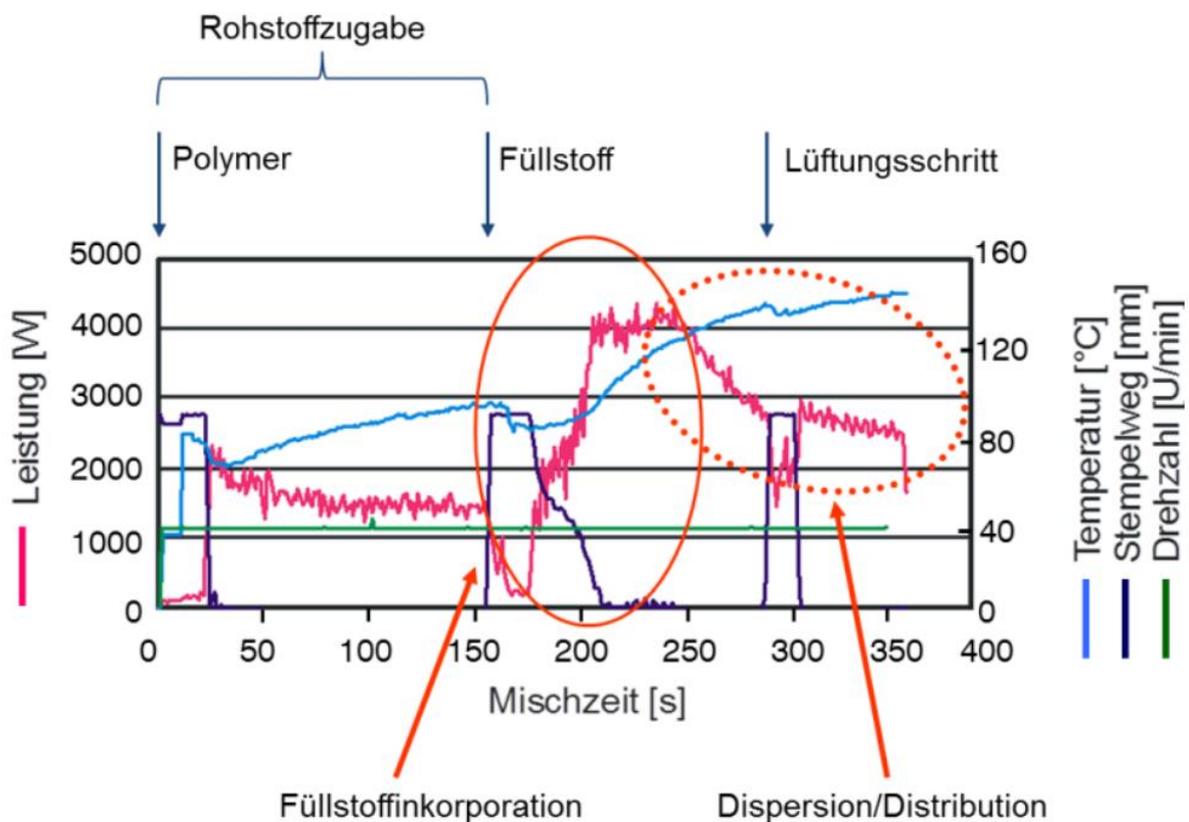


Abbildung 2-16: Typische Mischkurve eines konventionellen Mischprozesses in einem Innenmischer [30]

Die Abbildung zeigt einen Mischprozess bei konstanter Rotor-Drehzahl. Die Aufzeichnung der Prozessparameter beginnt bereits vor Zugabe des Polymers. Nach etwa 25 sec wird dieses zugegeben und der Stempel bewegt sich in die Endposition, was zu einem Leistungsanstieg führt. Dieser Schritt wird, wie bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt, als Mastizieren bezeichnet. Erkennbar ist, dass die eingebrachte Leistung

aufgrund der Erwärmung des Kautschuks und einer damit einhergehenden Viskositätsabnahme mit zunehmender Mastikationsdauer abnimmt. Im nächsten Schritt erfolgt die Füllstoffzugabe. Nach der Zugabe bewegt sich der Stempel jedoch nur noch langsam Richtung Endposition und der Füllstoff wird inkorporiert. Durch den höheren Füllgrad kommt es zu einem deutlichen Leistungsanstieg, da ein höheres Drehmoment erforderlich ist, um das Mischgut zu durchmischen. Die Zeitspanne zwischen der Füllstoffzugabe und dem Leistungsmaximum, welches auf eine vollständige Füllstoffinkorporation hinweist, wird auch als ‚Black Incorporation Time‘ (BIT) bezeichnet. Da die Mischguttemperatur kontinuierlich ansteigt, sinkt die Leistung nach der BIT langsam ab. Nach vollständiger Füllstoffinkorporation spielen dispersive und distributive Mischeffekte eine zentrale Rolle. Während des Lüftungsschritts wird der Stempel angehoben und mit Druckluft abgeblasen. Dieser wird durchgeführt, um am Stempel haftende Mischungskomponenten zu entfernen und wieder dem Mischgut zuzuführen. Der Lüftungsschritt sollte in jedem Fall erst nach der BIT durchgeführt werden, da sonst noch nicht inkorporierter Füllstoff abgesaugt werden kann [30, 34].

3 Experimentelle Durchführung und Prüfmethoden

3.1 Probenherstellung

Konkret wurde im Rahmen dieser Arbeit durch Variation von Prozessparametern versucht, optimale Silanisierungsbedingungen zu schaffen und somit die Elastomereigenschaften zu verbessern. Nach der one-factor-at-a-time Methode wurde der Einfluss von je einem Parameter auf die Silanisierungsreaktion untersucht. Folgende Einflussparameter wurden in der angeführten Reihenfolge variiert:

1. Füllfaktor des Innenmischers
2. Silangehalt
3. Silanisierungszeit
4. Silanisierungstemperatur
5. Einsatz von TESPT-Alternativen
6. Einsatz von vorsilanisierter Kieselsäure

In den Versuchsreihen 1, 3 und 4 wurden die Mischparameter variiert. In den Reihen 2 und 5 wurde der Einfluss der eingesetzten Silanmenge bzw. -art untersucht, in der letzten Versuchsreihe wurde ein möglicher Einsatz von kommerziell erhältlicher vorsilanisierter Kieselsäure getestet.

Die Herstellung von Probekörpern, ausgehend vom Einwiegen der einzelnen Rohstoffe bis zur beendeten Vulkanisation der Prüfplatten erfolgte über einen Zeitraum von drei Arbeitstagen. Der Herstellungsprozess kann in vier Arbeitsschritte unterteilt werden, wobei die noch unvulkanisierten Rohmischungen zwischen den Arbeitsschritten zwei bis vier für jeweils mindestens 16 Stunden zwischengelagert wurden.

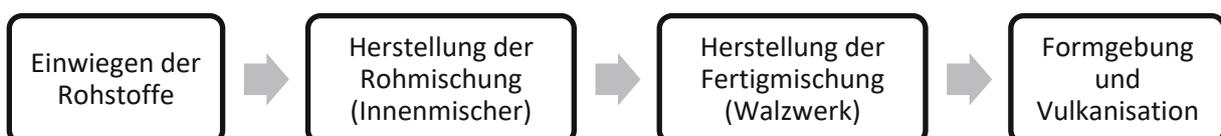


Abbildung 3-1: Stufen der Herstellung von Elastomerprobekörpern im Labormaßstab

3.1.1 Roh- und Fertigmischungsherstellung

Zu Beginn der jeweiligen Rohmischungsherstellung wurden alle Mischungsbestandteile laut Mischungsrezepturen (siehe Kapitel 3.1.3) eingewogen. Die verwendeten Polymerblöcke wurden lose gelagert. Füllstoffe, Weichmacher und Additive (Beschleunigersystem ausgenommen) wurden zur besseren Handhabung in einem niedrig schmelzenden Kunststoffbeutel aus LDPE eingewogen. Um zu vermeiden, dass das Silan bereits vor dem Mischprozess mit der Kieselsäure reagiert, wurde dieses in ein extra Säckchen eingewogen und erst kurz vor dem Einwurf in den Innenmischer zu den Füllstoffen zugegeben. Das Beschleunigersystem wurde separat in einen Becher eingewogen.

Die Mischungsherstellung erfolgte in zwei Stufen. Für die Herstellung der Rohmischung wurde ein Innenmischer GK E 1,5 verwendet. In einer ersten Vorversuchsreihe wurde ein für die untersuchten Mischungen optimaler Füllfaktor des Innenmischers bestimmt (siehe Kapitel 4.1). Dieser wurde für alle weiteren im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mischungen beibehalten. Die Vorlauftemperaturen der beiden Temperierkreise für Kammer und Sattel bzw. Rotoren betragen 50 °C. Immer vor Start der ersten Mischung wurde durch das Fahren eines Reinigungsbatches zum einen sichergestellt, dass sich keine Verunreinigungen in der Mischkammer befinden, zum anderen konnte die Mischkammer dadurch vorgewärmt werden. Alle Mischzyklen wurden bei einer Mischkammertemperatur von 55-60 °C gestartet. Die Herstellung der Rohmischungen erfolgte entsprechend den in Tabelle 3-1 angeführten Mischprogrammen. Bis zum Lüftungsschritt bei 3:00 (min:ss) betrug bei allen Mischprogrammen die Rotordrehzahl 55 min⁻¹. Danach wurde bei ‚Mischprogramm A‘ die Drehzahl auf 75 min⁻¹ erhöht, bei ‚Mischprogramm B‘ wurde die Drehzahl manuell so eingestellt, dass die für den Silanisierungsschritt gewünschte Temperatur erreicht und in weiterer Folge möglichst konstant gehalten werden konnte. Nach dem Auswurf aus dem Innenmischer wurde die Mischgut-Temperatur mit einem Einstichthermometer (30 s Messzeit) gemessen. Um die Mischung abzukühlen und somit eine Nachreaktion zu vermeiden, wurde diese direkt im Anschluss auf einem Laborwalzwerk aufgezogen, nach dem ersten Walzenspaltdurchgang wieder abgezogen und zu einer Puppe geformt. Die Puppe wurde dann gestürzt und mit der Schmalseite voran erneut durch den Spalt gelassen. Dieser Vorgang wurde fünf Mal

wiederholt. Nach dem letzten Walzenspaldurchgang wurde die Rohmischung zu einem Fell ausgerollt und für 16-24 h gelagert.

Tabelle 3-1: Mischprogramme für die erste Mischstufe (Herstellung der Rohmischung)

Mischprogramm A		Mischprogramm B	
<u>Zeit (mm:ss)</u>	<u>Aktion</u>	<u>Zeit (mm:ss)</u>	<u>Aktion</u>
00:00	Zugabe Polymer	00:00	Zugabe Polymer
00:00 - 01:00	Mastizieren	00:00 - 01:00	Mastizieren
01:00 - 01:10	Zugabe von Füllstoffen, Silan, Weichmachern und Additiven	01:00 - 01:10	Zugabe von Füllstoffen, Silan, Weichmachern und Additiven
01:10 - 03:00	Mischen bei konstanter Drehzahl (55 min^{-1})	01:10 - 03:00	Mischen bei konstanter Drehzahl (55 min^{-1})
03:00 - 03:15	Lüftungsschritt	03:00 - 03:15	Lüftungsschritt
03:15 - 05:00	Mischen bei konstanter Drehzahl (75 min^{-1})	03:15 - 04:00	Erhöhung der Drehzahl bis $T_{\text{Mischgut}} = 120-160 \text{ }^{\circ}\text{C}$
-	Mischgut auswerfen	04:00 - 27:00	Mischen bei $T_{\text{Mischgut}} = 120-160 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Zeit variiert je Versuchsreihe zwischen 0 - 23 min
		-	Mischgut auswerfen

Der zweite Mischschritt wurde auf einem Laborwalzwerk durchgeführt. Nachdem die Rohmischung auf die Walze aufgebracht wurde und sich ein homogenes Fell ausbildete, wurde das Beschleunigersystem gleichmäßig über den Spalt verteilt. Das aufgezogene Fell wurde abwechselnd links und rechts eingeschnitten, bis das aufgebrachte Beschleunigersystem nicht mehr sichtbar war. Für eine homogene Verteilung wurde das Fell dann viermal abwechselnd von links und rechts eingeschnitten, gefolgt von dreimaligem Formen einer Puppe, welche wieder mit der Schmalseite voran durch den Spalt gelassen wurde. Nach ausreichender

Homogenisierung wurde ein Fell mit einer Dicke von 7 ± 1 mm abgezogen. Dieser Mischschritt sollte 4-6 min betragen. Das Fell wurde dann erneut für 16-24 h gelagert.

3.1.2 Vulkanisation

Die Herstellung der Elastomerplatten erfolgt mittels Vulkanisationspressen. Dazu werden aus den Fellen der Kautschukmischungen Rohlinge in der Größe der Pressformen ausgeschnitten. Um sicher zu stellen, dass alle Hohlräume in der Form ausgefüllt wurden, betrug die Dicke der Rohlinge je 0,5 mm mehr als die der entsprechenden Pressformen. Für die Durchführung der in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 beschriebenen Werkstoffprüfungen wurden mit Hilfe entsprechender Pressformen je Kautschukmischung drei Gummipplatten mit folgenden Maßen gefertigt:

- Platte 1: 2 mm x 116 mm x 235 mm
- Platte 2: 6 mm x 116 mm x 116 mm
- Platte 3: 15 mm x 116 mm x 116 mm

Die Vulkanisation erfolgte bei einem Pressendruck von 320 bar und einer Temperatur von 151 °C. Verwendet wurden dazu Vulkanisierpressen des Typs KV 141.4 der Firma ‚Rucks Maschinenbau GmbH‘. Für die Platten 1 und 2 wurde die Vulkanisationszeit auf je 20 min festgelegt. Bei Platte 3 wurde die Zeit aufgrund der größeren Probendicke auf 30 min erhöht.

3.1.3 Rezepturen der durchgeführten Versuchsreihen

Tabelle 3-2: Mischungsrezeptur erste Versuchsreihe - Bestimmung des Mischer-Füllgrades

	Bestandteil	Menge (phr)
1. Mischstufe	SBR + BR	100
	Ruß	41,44
	Gefällte Kieselsäure ‚Ultrasil VN 3‘	59,3
	TESPT ‚Si 69‘	4,5
	Haftvermittler, Stabilisatoren, Aktivatoren	23,57
2. Mischstufe	Schwefel	6,2
	Beschleunigersystem	4,3

Tabelle 3-3: Mischungsrezeptur zweite Versuchsreihe - Einfluss des Silangehalts

	Bestandteil	Menge (phr)
1. Mischstufe	SBR + BR	100
	Ruß	41,44
	Gefällte Kieselsäure ,Ultrasil VN 3‘	59,3
	TESPT ,Si 69‘	0-20
	Haftvermittler, Stabilisatoren, Aktivatoren	23,57
2. Mischstufe	Schwefel	6,2
	Beschleunigersystem	4,3

Tabelle 3-4: Mischungsrezeptur dritte Versuchsreihe - Einfluss der Silanisierungszeit

	Bestandteil	Menge (phr)
1. Mischstufe	SBR + BR	100
	Ruß	41,44
	Gefällte Kieselsäure ,Ultrasil VN 3‘	59,3
	TESPT ,Si 69‘	12
	Haftvermittler, Stabilisatoren, Aktivatoren	23,57
2. Mischstufe	Schwefel	6,2
	Beschleunigersystem	4,3

Tabelle 3-5: Mischungsrezeptur vierte Versuchsreihe - Einfluss der Silanisierungstemperatur

	Bestandteil	Menge (phr)
1. Mischstufe	SBR + BR	100
	Ruß	41,44
	Gefällte Kieselsäure ,Ultrasil VN 3‘	59,3
	TESPT ,Si 69‘	12
	Haftvermittler, Stabilisatoren, Aktivatoren	23,57
2. Mischstufe	Schwefel	6,2
	Beschleunigersystem	4,3

Tabelle 3-6: Mischungsrezeptur fünfte Versuchsreihe - Einfluss von TESPT-Alternativen

	Bestandteil	Menge (phr)				
1. Mischstufe	SBR + BR	100	100	100	100	100
	Ruß	41,44	41,44	41,44	41,44	41,44
	Gefällte Kieselsäure ‚Ultrasil VN 3‘	59,3	59,3	59,3	59,3	59,3
	‚Si 69‘	12	-	-	-	-
	‚Si 264‘	-	11,87	-	-	-
	‚Si 363‘	-	-	18	-	-
	‚NXT‘	-	-	-	16,42	-
	‚VTES‘	-	-	-	-	8,57
	Haftvermittler, Stabilisatoren, Aktivatoren	23,57	23,57	23,57	23,57	23,57
2. Mischstufe	Schwefel	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
	Beschleunigersystem	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3

Tabelle 3-7: Mischungsrezeptur sechste Versuchsreihe - Einfluss von vorsilanisierter Kieselsäure

	Bestandteil	Menge (phr)
1. Mischstufe	SBR + BR	100
	Ruß	41,44
	Vorsilanisierte Kieselsäure ‚Coupsil 8113‘	59,3
	Haftvermittler, Stabilisatoren, Aktivatoren	23,57
2. Mischstufe	Schwefel	6,2
	Beschleunigersystem	4,3

3.2 Prüfmethoden

3.2.1 Rheologische Messmethoden

Alle rheologischen Untersuchungen erfolgten an Fertigmischungen. Dazu wurde nach der zweiten Mischstufe von jedem der zu einem Fell ausgewalzten Compounds eine Probe mit ca. 10 cm x 20 cm abgeschnitten. Zwischen der zweiten Mischstufe und den rheologischen Messungen wurde die entsprechende Probe erneut für mindestens 16 Stunden zwischengelagert. Erst danach konnten die benötigten Probekörper aus dem abgeschnittenen Stück des Fells ausgestanzt und geprüft werden.

3.2.1.1 Mooney ML (1+4)

Die Viskositätsbestimmung der unvulkanisierten Kautschukmischungen erfolgte durch die Mooney-Viskositäts-Prüfung ML (1+4) gemäß DIN 53523-3 mit einem ‚Mooney-Viskosimeter Typ 91.03‘ der Firma ‚Göttfert‘, bedient über die Software ‚Rubber View v_5.3.4‘. Die Prüfung erfolgte mit einem Rotor der Größe ‚large‘ bei 100 °C, nach einer einminütigen Vorwärmzeit wurde das Drehmoment bei einer konstanten Rotordrehzahl von 2 U/min für 4 min gemessen. Die gemessenen Drehmomente liefern Informationen über die Viskosität des Prüfkörpers (ML(1+4)-Wert, angegeben in Mooney-Units (MU)). Die beiden aus Kautschukfellen ausgestanzten Probekörper mit einem Durchmesser von 44 mm, 7-8 mm Höhe (wobei die Probendicke von innen nach außen zunimmt) und einem mittigen Loch mit einem Durchmesser von 12 mm wurde oberhalb und unterhalb des Rotors platziert und mit einer Polyesterfolie bedeckt in der Messkammer platziert.

3.2.1.2 Mooney-Scorch

Für die genauere Untersuchung des Anvulkanisationsverhaltens wurden Mooney-Scorch Prüfungen entsprechend DIN 53523-4 an einem ‚Mooney-Viskosimeter Typ 91.03‘ der Firma ‚Göttfert‘, bedient über die Software ‚Rubber View v_5.3.4‘, durchgeführt. Nach einer einminütigen Vorwärmzeit wurde der Drehmomentverlauf bei einer Temperatur von 130 °C gemessen. Verwendet wird ein Rotor der Größe ‚large‘. Die Messung wurde automatisch beendet, sobald das aufzubringende Drehmoment nach durchlaufen eines Minimums um 8 Mooney-Einheiten³ über dieses ansteigt. Der Wert Mooney-T₅ (Zeit bis zum Wiederanstieg um 5 Mooney-Einheiten) wurde für die Analyse des Anvulkanisationsverhaltens herangezogen. Für die Präparation der Prüfkörper wird analog zur ML (1+4) Messung vorgegangen.

3.2.1.3 Rheometer

Das Vulkanisationsverhalten bzw. der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion wurde mit Hilfe eines ‚Moving Die Rheometers‘ (MDR) der Firma ‚Göttfert‘ untersucht. Die

³ 100 Mooney-Einheiten (ME) entsprechen per Definition einem Drehmoment von 8,3 Nm [38].

Gerätesteuerung und Auswertung erfolgt mit der ebenfalls von ‚Göttfert‘ stammenden Software ‚Rubber View v_3.3.0‘. Alle Messungen wurden nach der Norm DIN 53529-3 bei einer Temperatur von 150 °C, einer Testzeit von 40 min, einer Amplitude der sinusförmigen Bewegung von 1,00 ° und einer Frequenz von 1,667 Hz durchgeführt. Dazu wurden mit einer Volumenstanze runde Probenkörper mit einem Durchmesser von 33 mm und einer Höhe von 6-8 mm, wobei die Probendicke von innen nach außen zunimmt, aus den hergestellten Kautschukfellen ausgestanzt und zwischen zwei Polyamid-Folien in der Messkammer platziert.

Die daraus erhaltenen Vernetzungsisothermen entsprechen einer graphischen Darstellung der gemessenen Schubkraft M (Nm) gegen die Vulkanisationszeit t (min) (siehe Abbildung 3-2).

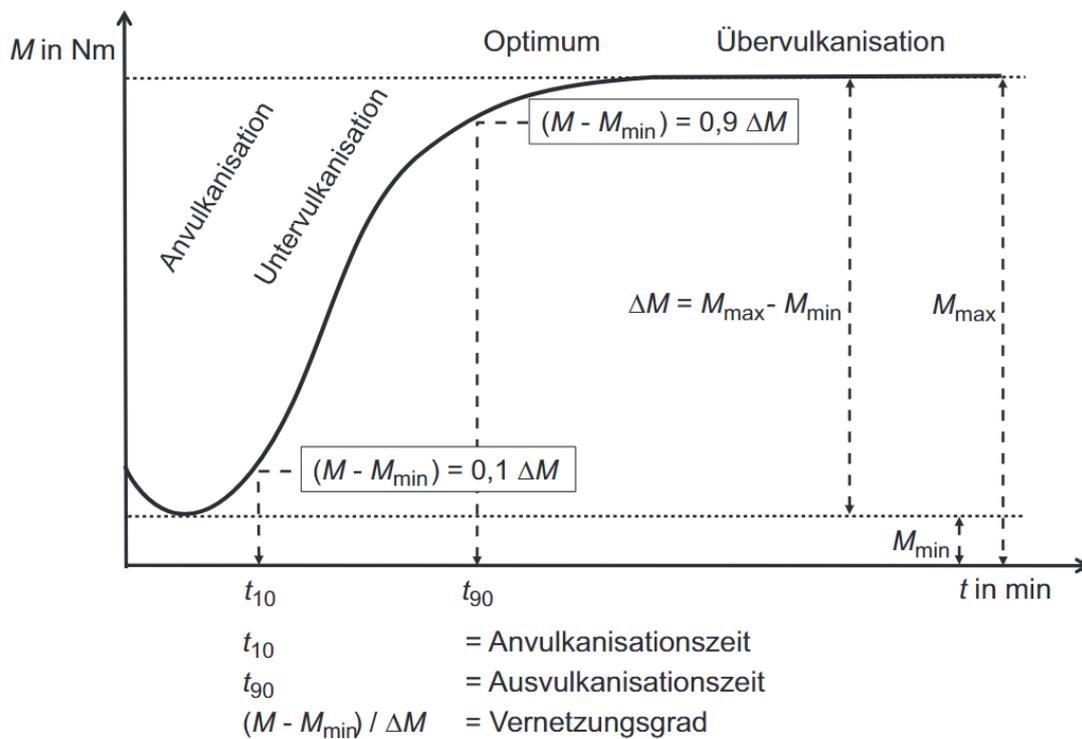


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung einer Vernetzungsisotherme [1]

Vulkanisationsisothermen besitzen einen großen Informationsgehalt. So kann anhand des Kurvenverlaufs etwa beurteilt werden, ob der Vulkanisationsprozess für die untersuchte Kautschukmischung passend gewählt wurde. Vernetzungsisothermen weisen bestimmte markante Punkte auf, die charakteristisch für die untersuchte Probe sind [1, 38]:

- Inkubationszeit bzw. Induktionszeit: Sie entspricht der Zeitspanne vom Beginn der Messung bis zum Start der Vernetzung [1].
- Anvulkanisationszeit (t_{10}): Die Zeitspanne vom Beginn einer Messung bis zum Erreichen eines Vernetzungsgrades von 10 % wird als Anvulkanisationszeit (engl. scorch-time) bezeichnet. Erreicht eine Kurve diesen Punkt, ist der untersuchte Kautschuk bereits so weit vernetzt, dass eine plastische Verformung praktisch nicht mehr möglich ist. Bezogen auf die Herstellung von Werkstoffen muss die Formgebung während der scorch-time erfolgen [1].
- Ausvulkanisationszeit (t_{90}): Sie entspricht der Zeit, bis ein Vernetzungsgrad von 90 % erreicht wird. Das Vulkanisat muss aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Polymers zur vollständigen Ausvulkanisation ab diesem Punkt nicht mehr beheizt werden [1].
- Maximales gemessenes Drehmoment (M_{\max}): Aus M_{\max} können erste Rückschlüsse auf die Vernetzungsdichte gezogen werden [1].

3.2.1.4 Rubber-Process-Analyzer (RPA)

RPA-Messungen wurden an einem ‚RPA Visco-Elastograph‘ der Firma ‚Göttfert‘, gesteuert über die Software ‚Rubber View v_3.3.0‘, durchgeführt. Zu Beginn wurden die Probekörper durch eine vierminütigen Vorheizphase bei 100 °C, 0,56 % Verformung und einer Frequenz von 2,00 Hz vorkonditioniert. Die dynamisch-mechanischen Messungen erfolgten anschließend in 10 Stufen mit steigender Amplitude (Amplitudensweep), wobei die in Tabelle 3-8 angeführten Messparameter angewendet wurden.

Tabelle 3-8: RPA-Messparameter

Stufe	Messzeit (s)	Temperatur (°C)	Verformung (%)	Frequenz (Hz)
1	45,1	100	0,98	0,15
2	48,5	100	1,95	0,15
3	39,7	100	4,88	0,20
4	39,3	100	9,90	0,20
5	41,3	100	19,93	0,20
6	38,9	100	49,89	0,20
7	39,3	100	99,78	0,20
8	41,4	100	199,28	0,20
9	38,8	100	499,03	0,20
10	41,4	100	998,05	0,20

Aus den gemessenen Speichermodulen G' bei niedriger bzw. hoher Deformation kann der Payne-Effekt durch Berechnung der Differenz $G'(0,98\%) - G'(99,78\%)$ ermittelt werden (vgl. Kapitel 2.2.2.4).

3.2.2 Mechanische Messmethoden

Die mechanischen Messungen erfolgten an den zuvor ausvulkanisierten 2 und 6 mm dicken Prüfplatten. Zwischen Vulkanisation und mechanischer Prüfung wurden die Proben mindestens 24 Stunden zwischengelagert.

3.2.2.1 Zugfestigkeit

Die Messung der Zugfestigkeit von Kautschukmischungen erfolgte entsprechend ISO 37 an Prüfkörpern des Typs 2, welche aus vulkanisierten, 2 mm dicken Kautschukplatten ausgestanzt wurden. Die hantelförmigen Probekörper wurden in den Klemmböcken der Prüfmaschine befestigt und mit einer Traversengeschwindigkeit von 500 mm/min bis zum Riss geprüft. Je Kautschukmischung wurde der Mittelwert aus drei Messversuchen gebildet, wobei je die resultierenden Zugspannungen bei einer Prüfkörper-Verformung von 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % und 100 % und die Bruchspannung bzw. -dehnung detektiert wurden.

3.2.2.2 Härte

Shore A Härtemessungen wurden gemäß DIN 53505 an vulkanisierten, 6 mm dicken Kautschukplatten durchgeführt. Die Kraftauftragung von $12,5 \text{ N} \pm 0,5 \text{ N}$ erfolgte für eine Haltezeit von 3 s. Je Kautschukmischung wurde das Ergebnis aus drei Messungen gemittelt.

3.2.2.3 Abriebfestigkeit

Die Bestimmungen der Abriebfestigkeit erfolgten nach DIN ISO 4649 - Methode A (nichtrotierender Prüfkörper). Die Prüfkörper wurden aus vulkanisierten, 6 mm dicken Kautschukplatten gefertigt. Aus dem durch Wiegen bestimmten Materialverlust wurde der Abrieb (Volumenverlust) nach genannter Prüfnorm folgendermaßen bestimmt [13]:

$$\Delta V_{\text{rel}} = \frac{\Delta m_{\text{t}} * \Delta m_{\text{const}}}{\rho_{\text{t}} * \Delta m_{\text{r}}} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

mit:	ΔV_{rel}	Abrieb in mm^3
	Δm_{t}	Masseverlust des geprüften Elastomers in mg
	Δm_{const}	definierter Masseverlust des Referenz-Elastomers in mg
	ρ_{t}	Dichte des geprüften Elastomers in mg/mm^3
	Δm_{r}	Masseverlust des Referenz-Elastomers in mg

3.2.2.4 Rückprallelastizität

Die Rückprallelastizität wurde gemäß DIN 53512 bestimmt. Dabei schlug ein Pendelhammer, aus einer horizontalen Position ausgehend, sechs Mal auf dieselbe Stelle der Probe auf. Die ersten drei Schläge dienten der Probenkonditionierung, anschließend wurden die Rückprallhöhen der drei weiteren Versuche bestimmt. Aus dem Median der letzten drei Versuche wurde die Rückprallelastizität wie folgt berechnet [12]:

$$R = \frac{h_{\text{R}}}{h_0} * 100 \quad (\text{Gl. 3-2})$$

mit:	R	Rückprallelastizität in %
	h_{R}	Rückprallhöhe in mm
	h_0	ursprüngliche Fallhöhe in mm

3.2.3 Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA)

3.2.3.1 Theoretische Grundlagen

Elastomere weisen bei Verformung sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten auf. Im Gegensatz zu einer ideal elastischen Verformung wird somit nach der Entlastung nicht die gesamte im Elastomer gespeicherte Verformungsenergie wieder vollständig abgegeben. Im Zuge der Verformung dissipiert durch Reibung zwischen den Polymerketten ein Teil der eingebrachten Energie in thermische Energie. Dieses Verformungsverhalten kann mittels dynamisch-mechanischer Analyse gemessen werden. Der ermittelte Anteil von viskosem und elastischem Verhalten am Gesamtsystem hängt unter anderem sehr stark von der verwendeten Prüfmethode, der Belastungsfrequenz und -amplitude oder der Prüftemperatur ab. Vor allem hochgefüllte Kautschukmischungen weisen außerdem Spannungserweichung auf (*Mullins-Effekt*). Mit zunehmenden Belastungszyklen ändern sich die dynamischen Kennwerte, was auf Umordnungen zwischen Kautschuk und Füllstoff und zunehmende Entschlafung der verknäuelten Polymerketten zurückzuführen ist [38].

DMA-Messungen geben Auskunft über das Materialverhalten von Elastomeren bei dynamischer Belastung. Die bei einer kraftgeregelten dynamischen Belastung gemessenen Spannungs-Dehnungskurven zeigen das Phänomen der Viskoelastizität in Form einer Hysterese (Abbildung 3-3).

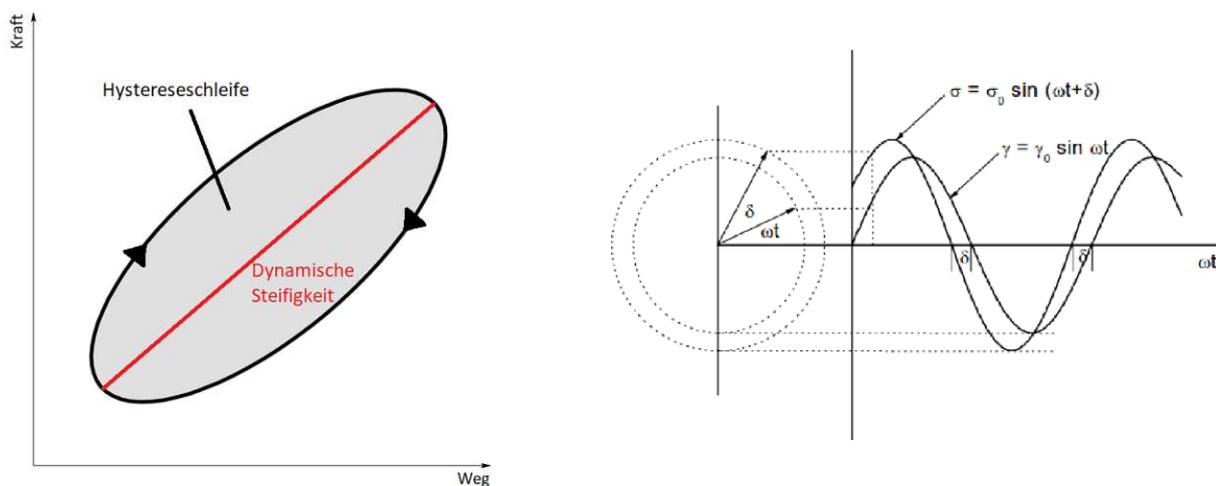


Abbildung 3-3: Links: Schematisch dargestellte Hystereseschleife für viskoelastische Werkstoffe nach [28] ; Rechts: Schematische Darstellung der Phasenverschiebung zwischen sinusförmiger Deformation und Antwortsignal eines viskoelastischen Materials [10]

Die Tatsache, dass der Schleifenpfad der Be- und Entlastungsphase nicht deckungsgleich zueinander sind, kann durch viskose Dämpfung beschrieben werden. Anhand der gemessenen Hysterese können Kennwerte berechnet werden, welche Aufschlüsse über das Materialverhalten bei zyklisch-dynamischer Belastung geben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Kennwerte für die Beurteilung des Materialverhaltens herangezogen [42]:

1. **Dynamische Steifigkeit:** Die Dynamische Steifigkeit, auch dynamischer Elastizitätsmodul, beschreibt die Fähigkeit eines Materials, einer elastischen Verformung unter dynamischer Beanspruchung zu widerstehen. Die dynamische Steifigkeit steigt mit zunehmender Frequenz. Mit zunehmender Belastungsamplitude nimmt sie ab, was auf den bereits in Kapitel 2.2.2.4 beschriebenen *Payne-Effekt* zurückzuführen ist. Die dynamische Steifigkeit entspricht der Steigung einer durch die beiden Umkehrpunkte der Hysterese verlaufenden Geraden [28].
2. **Verlustfaktor:** Setzt man den Probekörper einer periodischen Verformung aus, kommt es aufgrund des viskoelastischen Verhaltens des Materials dazu, dass das gemessene Traversenwegsignal phasenverschoben zum Kraftsignal verläuft. Der Verlustfaktor entspricht dem Tangens des Phasenverschiebungswinkels δ [14].

$$\text{Verlustfaktor} = \tan(\delta)$$

Der Verlustfaktor kann auch als Quotient aus Verlustmodul G'' (entspricht dem durch Dissipation in Wärme umgewandelten Energieanteil) und Speichermodul G' (proportional zur im Material gespeicherten Verformungsenergie, die nach Entlastung wieder rückgewonnen werden kann) beschrieben werden [14].

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$$

3. **Verlustrarbeit:** Die Verlustrarbeit beschreibt, wie viel der durch die Verformung eingebrachten Energie im Werkstoff dissipiert. Die Verlustrarbeit entspricht der Fläche innerhalb der Hystereseschleife [14].

3.2.3.2 Praktische Durchführung

Für die Bestimmung des Materialverhaltens bei dynamischer Belastung und zur Messung der Wärmeentwicklung in der Elastomer-Anwendung wurden dynamisch-mechanische Prüfungen an einer Instron-Prüfmaschine durchgeführt (siehe Abbildung 3-4). Die Auswertung erfolgte mit der Software „testeXpertR“. Die runden Probekörper mit einem Durchmesser von 29 mm wurden aus vulkanisierten, 15 mm dicken Elastomer-Platten ausgestanzt. Um eine kontinuierliche Temperaturmessung im Inneren der Probe während der laufenden Prüfung zu ermöglichen, wurde mit einem 2 mm dicken Metallbohrer seitlich mittig ein 2 cm tiefes Loch gerade in den Probekörper gebohrt, in welchem ein Thermoelement (Typ K) platziert wurde. Der Probekörper wurde einer sinusförmigen Belastung mit einer Frequenz von 10 Hz ausgesetzt. 10 Hz entsprechen auf einen Seilbahnring mit einem Umfang von 120 cm umgerechnet einer Betriebsgeschwindigkeit von 12 m/s. Die Belastung wird über einen Kraftregler geregelt, mit einer Mittelwert-Belastung von -2,43 kN und einer Belastungsamplitude von 1,8 kN. Je Prüfung wurden 20000 Zyklen durchlaufen. Die dynamischen Kennwerte näherten sich nach etwa 5000 Belastungszyklen konstanten Werten an. Die im Ergebnisteil dieser Arbeit angeführten dynamischen Kennwerte wurden aus den über die letzten 5000 Zyklen gebildeten Mittelwerten berechnet. Zusätzlich zu der kontinuierlichen Temperaturmessung im Probeninneren wurde je nach 18000 Zyklen die Oberflächentemperatur mittels Wärmebildkamera gemessen. Je untersuchter Mischung wurden drei Probekörper hergestellt und getestet.

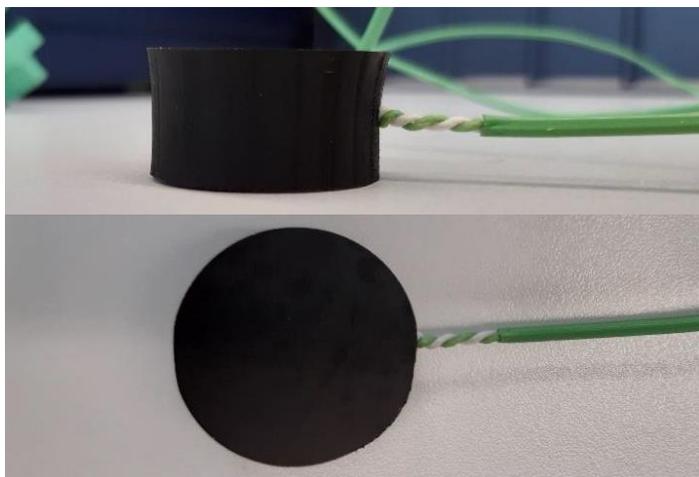


Abbildung 3-4: Links: Probekörper mit eingeführtem Thermoelement; Rechts: Messaufbau

3.2.3.3 Vorversuche zur Untersuchung des Einflusses der Probenpräparation auf die dynamischen Kennwerte

Für die kontinuierliche Aufzeichnung der Probenkerntemperatur mittels Thermoelement musste, wie beschrieben, jeweils seitlich am Probekörper ein Loch gebohrt werden. In Vorversuchen wurde daher zum einen getestet, welchen Einfluss dieses Loch und das Thermoelement im Probekörper auf die dynamischen Kennwerte des untersuchten Materials haben. Zum anderen wurde untersucht, ob eine fehlerhafte Bohrung zu verfälschten Messergebnissen führen könnte. Dazu wurden die in Tabelle 3-9 angeführten acht unterschiedlich präparierten Proben getestet. Es wurden je drei Probekörper hergestellt und geprüft.

Tabelle 3-9: Probenpräparation

Bohrung mit 2 mm Bohrer			Codierung
Gerade Bohrung	2 cm tief	Mit TE	A
	1,5 cm tief	Mit TE	B
	1 cm tief	Mit TE	C
	2 cm tief	Ohne TE	D
Schräge Bohrung	2 cm tief, 20 ° schräg	Mit TE	E
Gerade, falsch positionierte Bohrung	2 cm tief, 3 mm von der Probenmitte abweichend	Mit TE	F
Bohrung mit 4 mm Bohrer			Codierung
Gerade Bohrung	2 cm tief	Mit TE	G
Keine Bohrung			Codierung
Probe im Ausgangszustand, unpräpariert			H

Die Ergebnisse der Vorversuche sind in Abbildung 3-5 dargestellt. In Probe H wurde kein Loch gebohrt und somit auch kein Thermoelement eingeführt. Die Messergebnisse stellen somit die „unverfälschten“ Werte dar.

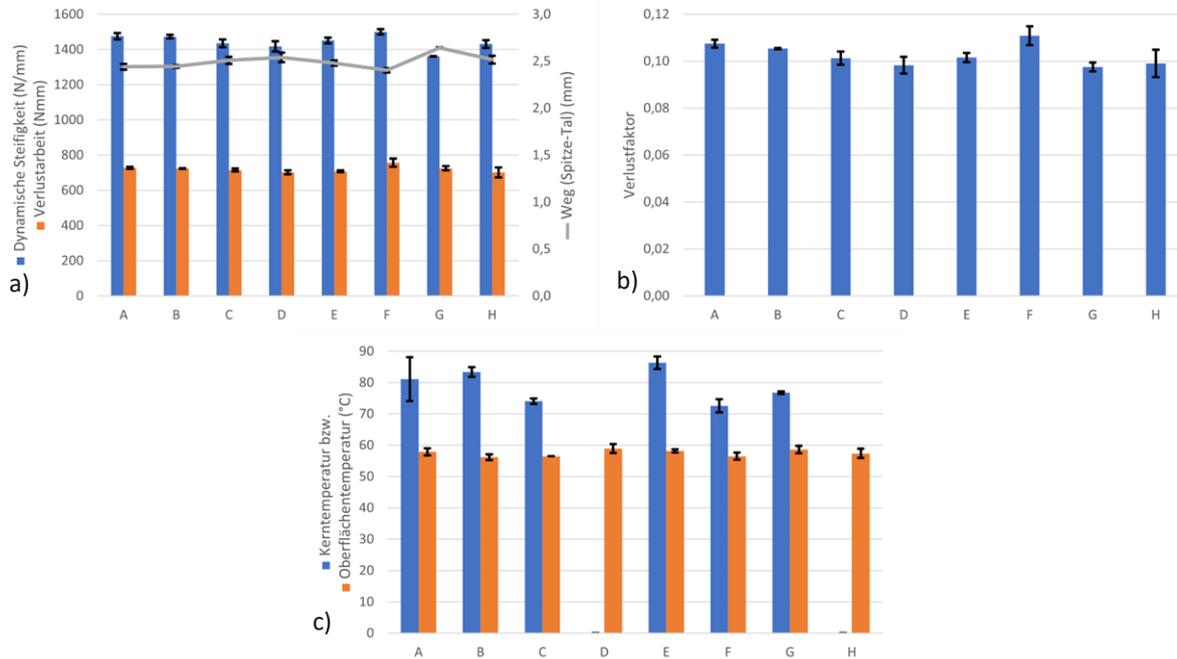


Abbildung 3-5: Einfluss der Probenpräparation auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)

Die Tiefe der Bohrung (Proben A-C) zeigt keine signifikante Auswirkung auf die dynamische Steifigkeit und Verlustarbeit. Beim gemessenen Verlustfaktor ist erst bei einer Halbierung der Bohrtiefe ein geringer Einfluss zu sehen. Stärkeren Einfluss nimmt eine deutlich zu geringe Bohrtiefe auf die Temperaturmessung, da das Thermoelement nicht mehr korrekt platziert werden kann und somit nicht mehr die Kerntemperatur misst. Da der Probekörper die dissipierte thermische Energie über seine Oberfläche an die Umgebung abgibt, nimmt die Temperatur von innen nach außen stetig ab. Sollte somit bei der Probenpräparation nicht die korrekte Lochtiefe gebohrt worden sein, hätte dies Auswirkungen auf die Messergebnisse. Signifikant verfälschte Ergebnisse für den Verlustfaktor und die Thermoelementmessung wären jedoch erst bei einem deutlich zu kurzen Loch (< 1 cm) zu erwarten. Eine derart fehlerhafte Bohrung würde jedoch jedenfalls bei der Positionierung des Thermoelements auffallen und kann daher fast ausgeschlossen werden.

Nicht völlig ausgeschlossen kann hingegen eine schräge Bohrung werden. Die Proben E und F zeigen die Auswirkungen einer schrägen bzw. nicht mittig angesetzten Bohrung. Ein Vergleich der gemessenen dynamischen Steifigkeiten und

Verlustrarbeiten der beiden Proben mit der ideal präparierten Probe A zeigt, dass sich die unterschiedlichen Messergebnisse innerhalb der Messschwankung befinden. Dies bedeutet, dass selbst eine ungenaue Bohrung keine signifikante Ergebnisverfälschung zur Folge hätte. Eine schräge Bohrung (Probe E) zeigt einen kleinen, aber signifikanten Einfluss auf den Verlustfaktor. Die Temperaturmessung wird erneut nur durch eine grobe Fehlpositionierung des Thermoelements verfälscht. Die in Richtung Deckfläche verschobene Bohrung in Probe F führt dazu, dass nicht mehr die Probenkerntemperatur detektiert werden kann. Ein schräges Bohrloch (Probe E) zeigt hingegen keine signifikant abweichenden Ergebnisse.

Weiters wurde der Einfluss eines größeren Lochdurchmessers untersucht. Durch das 4 mm große Bohrloch in Probe G wurden signifikant andere Ergebnisse für die dynamische Steifigkeit, den Verlustfaktor und die Thermoelementmessung erhalten als bei der ideal präparierten Probe A. Aufgrund der Tatsache, dass für die Probenpräparation jedoch immer derselbe 2 mm dicke Bohrer verwendet wurde, kann diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Ein Vergleich der Proben D und H zeigt, dass das Loch selbst die Messergebnisse nicht beeinflusst. Es konnte bei keiner der Kennwerte ein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Somit nimmt nur das eingeführte Thermoelement geringen Einfluss. Vergleicht man Probe A mit der unbehandelten Probe H kann festgestellt werden, dass bei idealer Probenpräparation keine signifikant unterschiedlichen Messwertergebnisse erhalten werden.

3.2.4 Untersuchung der Morphologie mittels REM

Um den Dispersionszustand der Kieselsäure genauer zu charakterisieren, bieten sich verschiedene Methoden an. Im Rahmen dieser Arbeit wurde abschließend versucht, mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie die Füllstoffdispersion an Kryo-Bruchflächen zu analysieren.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein fein gebündelter Elektronenstrahl über die zu untersuchende Probenoberfläche gerastert. Für die Elektronenstrahlerzeugung werden meist Wolframkathoden eingesetzt, welche erhitzt werden und durch das Anlegen eines elektrischen Feldes in Richtung Probe beschleunigt werden. Durch das

„Beschießen“ der Oberfläche mit Elektronen treten verschiedene Arten der Wechselwirkung auf, aus denen Informationen über die untersuchte Probenoberfläche gewonnen werden können. Detektiert werden können unter anderem die durch Wechselwirkung des Primärstrahls mit der Probe erzeugten Sekundärelektronen. Sie weisen eine deutlich niedrigere Energie als die Primärelektronen auf, weshalb sie nur aus oberflächennahen Bereichen austreten können und daher Informationen über die Topographie liefern. Weiters können von der Probenoberfläche zurückgestreute Primärelektronen detektiert werden, wobei die Rückstreuung in erster Linie von der Ordnungszahl des Materials abhängt. Elemente mit höherer Ordnungszahl führen zu einer stärkeren Rückstreuung. Diese Technik ermöglicht daher die Aufnahme von Bildern mit hohem Materialkontrast. Als Resultat der Interaktion von Primärelektronen mit der Probenoberfläche kann weiters auch charakteristische Röntgenstrahlung detektiert werden, wodurch Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung gezogen werden können [22, 32, 45].

Für die REM-Oberflächenanalyse wurden drei Proben mit den in Tabelle 3-10 genannten Rezepten hergestellt.

Tabelle 3-10: Mischungsrezeptur REM-Oberflächenanalyse

Probe	Bestandteil	Menge (phr)		
		#1	#2	#3
1. Mischstufe	SBR + BR	100	100	100
	Ruß	41,44	41,44	41,44
	Gefällte Kieselsäure ,Ultrasil VN 3‘	59,3	59,3	-
	TESPT ,Si 69‘	-	12	-
	Vorsilanisierte Kieselsäure ,Coupsil 8113‘	-	-	59,3
	Haftvermittler, Stabilisatoren, Aktivatoren	23,57	23,57	23,57
	2. Mischstufe	Schwefel	6,2	6,2
Beschleunigersystem		4,3	4,3	4,3

Probe #2 wurde gemäß ‚Mischprogramm B‘ in Tabelle 3-1 hergestellt. Es wurde ein Mischer-Füllgrad von 72 %, eine Silanisierungszeit von 5 min und eine Silanisierungstemperatur von 150 °C gewählt. Die Proben #1 und #3 wurden gemäß ‚Mischprogramm B‘ mit einer Silanisierungszeit von 0 min hergestellt, die Mischungen wurden also nach 4 min Mischzeit ausgeworfen. Der Mischer-Füllgrad von Probe #1 betrug 72 %, jener von Probe #3 65 %.

Für die REM-Untersuchungen wurden vulkanisierte, 6 mm dicke Platten mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit einem Hammer zerschlagen. Die Bruchstücke wurden anschließend mit den Bruchflächen nach oben auf einen Probenhalter geklebt. Da die Proben eine schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweisen, musste verhindert werden, dass sich die Proben während der Untersuchung elektrisch aufladen. Um einen leitenden Kontakt mit dem Probeteller herzustellen, wurden die Proben daher seitlich mit einer silberhaltigen Leitfähigkeitspaste bestrichen. Die Messungen wurden mit einem ‚FEI Quanta 200 Rasterelektronenmikroskop‘ und ‚EDAX Octane Pro EDS System‘ durchgeführt. Als Elektronenquelle diente eine Wolframkathode, die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV, der Elektronenstrahl-Durchmesser 4,5 nm und der Arbeitsabstand ca. 9 – 11 mm.

Da die Rückstreuung von Sekundärelektronen proportional zur Ordnungszahl ist, wurde erwartet, dass sich die Siliziumatome der Kieselsäure von der hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehenden Matrix abheben. Durch das Erstellen von EDX-Mapping-Aufnahmen sollen die detektierten Element-Signale hervorgehoben werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung des Mischer-Füllgrades

Der erste untersuchte Mischparameter war der Mischer-Füllgrad. Der optimale Mischer-Füllgrad variiert je nach Compound-Rezepturaufbau und wird unter anderem vom eingesetzten Polymer, Füllstoffgehalt und -aktivität und verwendeten Additiven beeinflusst. Für distributives Mischen darf das Mischgut die Kammer des Innenmischers nicht vollständig ausfüllen, da sonst kein Umschichten möglich ist. Weiters werden sonst durch die Rotorbewegungen Teile des Mischguts gegen den Stempel in den Schacht gedrückt, wodurch diese nicht mehr am Mischprozess teilnehmen können. Ein zu niedriger Füllgrad hingegen führt dazu, dass ein Großteil des Mischguts dem Fließpfad entlang des Rotors folgt und somit nur geringe Scherungen erfährt. Dies führt zu einem ungenügenden dispersiven Mischeffekt [22,34]. Wie Limper [34] bereits gezeigt hat, durchläuft die Qualität der Füllstoffdispersion mit zunehmendem Füllgrad der Mischkammer einen optimalen Bereich. Der Mischer-Füllgrad stellt somit einen wichtigen Parameter dar, der noch vor Variation der Silanisierungsbedingungen für die untersuchte Kautschukmischung festgelegt werden muss. Die aufgezeichneten Innenmischer-Prozessdaten liefern wichtige Informationen zur Bewertung eines korrekt gewählten Mischer-Füllgrads.

Für die Bestimmung des optimalen Mischer-Füllgrades wurden 8 Kautschukmischungen mit Mischer-Füllgraden zwischen 57 % und 80 % im Labor-Innenmischer gemischt. Basierend auf Empfehlungen von Blume et al. [7] wurde der Silangehalt auf 4,5 phr TESPT festgelegt (siehe Tabelle 3-2). Die im Zuge dieser Versuchsreihe untersuchten Mischungen wurden gemäß „Mischprogramm A“ (Tabelle 3-1) hergestellt.

4.1.1 Mischkurven

Der optimale Mischer-Füllgrad kann anhand des Verlaufs der Stempelposition während des Mischvorganges bestimmt werden. Angestrebt wird, dass der Stempel nach etwa einem Drittel der Mischzeit die Endposition erreicht und in weiterer Folge

noch geringe Bewegungen ausführt. Abbildung 4-1 zeigt die aufgezeichneten Stempelwegverläufe der Mischungen dieser Versuchsreihe.

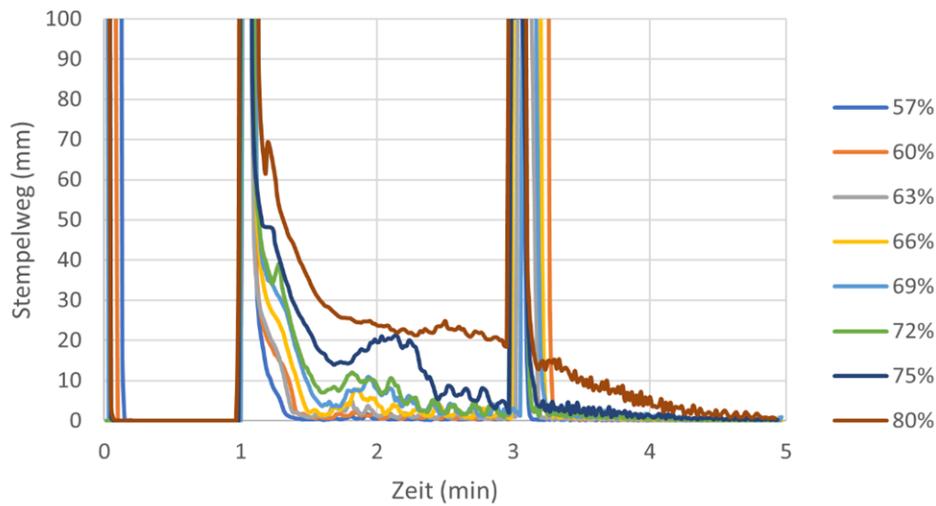


Abbildung 4-1: Stempelweg bei variierendem Mischer-Füllgrad

Deutlich zu erkennen ist der Mastikationsschritt zu Beginn des Mischzyklus. Nach der Zugabe der Polymere erreicht der Stempel sofort seine Endposition. Mit der Zugabe von Füllstoffen und Additiven bei 1 min drückt der Stempel das Material in die Kammer. Die Dauer, bis der Stempel wieder seine Endposition erreicht, kann für die Bewertung des Füllfaktors herangezogen werden. Idealerweise sollte sich der Stempel nach etwa 2-2,5 min im Bereich der Endposition bewegen, sodass nach vollständiger Füllstoffeinarbeitung noch mindestens 30 sec weiter gemischt wird, bevor der Lüftungsschritt erfolgt [34]. Bis zu einem Füllfaktor von einschließlich 66 % ist der Innenmischer deutlich unterfüllt, zu sehen an dem sich zu schnell senkenden Stempel. Bei einem Füllfaktor von 75 % und höher erreicht der Stempel die Endposition nicht vor dem Lüftungsschritt bei 3 min. Dies bedeutet, dass der Füllstoff noch nicht vollständig eingemischt werden konnte und in weiterer Folge Füllstoffpartikel über die Absaugung verloren gehen.

Der optimale Füllfaktor liegt somit bei 69-72 %. Das „Aufbäumen“ der Mischung bei etwa 2 min, nachdem der Stempel bereits fast die Endposition erreicht hat, ist ebenfalls ein Indikator für einen geeignet gewählten Füllfaktor [34].

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung des Mischer-Füllgrades stellt die Analyse der Leistungskurven (oft auch ‚Fingerprint‘ genannt) dar, welche in Abbildung 4-2 dargestellt sind.

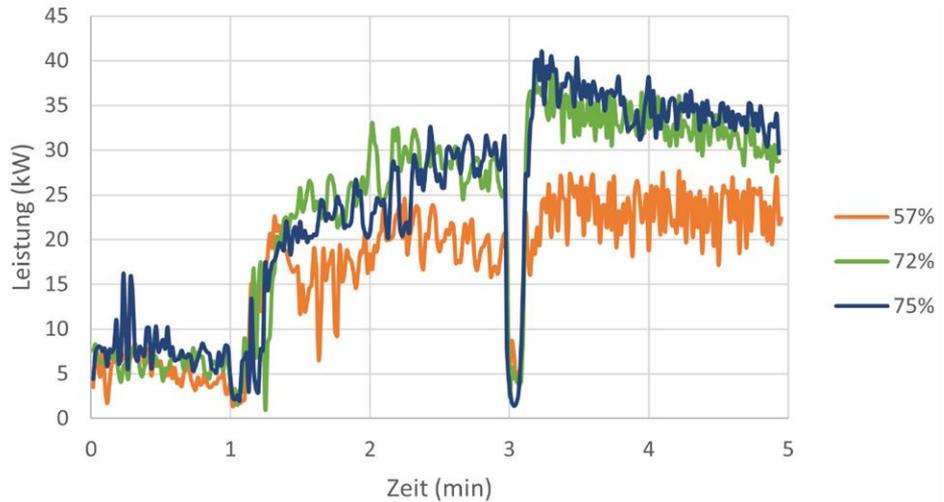


Abbildung 4-2: Mischer-Leistungsverlauf bei variierendem Mischer-Füllgrad

Nach dem Mastikationsschritt wird bei einer Mischzeit von 1 min der Stempel angehoben, was zu einem kurzen Leistungsabfall führt. Durch das erneute Senken des Stempels ist deutlich der darauffolgende, mit der Füllstoffzugabe verbundene, Leistungsanstieg zu erkennen. In weiterer Folge kann ein kontinuierlicher Kurvenanstieg beobachtet werden. Dazu führen mehrere Effekte. Etwa drückt der Stempel den zugegebenen Füllstoff nur langsam in die Kammer, wodurch der Füllfaktor des Mixers kontinuierlich zunimmt. Dadurch steigt auch die Leistung in weiterer Folge kontinuierlich an. Weiters kommt es durch die beginnende Füllstoffinkorporation zu einer Zunahme der Mischungsviskosität, was ebenfalls zu einem höheren Energieaufwand für die Durchmischung führt. Dem entgegenwirkend führt der erhöhte Energieeintrag auch zu einer Zunahme der Mischungstemperatur, was wiederum die Viskosität verringert. Diese gegenläufigen Effekte führen somit insgesamt dazu, dass die Leistungskurve ein Maximum durchläuft. Die Zeitspanne zwischen der Füllstoffzugabe und dem Leistungsmaximum, welches auf eine vollständige Füllstoffinkorporation hinweist, wird auch als ‚Black Incorporation Time‘ (BIT) bezeichnet [34]. Danach sinkt die Leistung langsam ab, da die Viskosität des Mischguts durch den kontinuierlichen Temperaturanstieg abnimmt. Der starke

Leistungsanstieg nach dem Lüftungsschritt bei 3 min ist auf die im Mischprogramm festgelegte Erhöhung der Rotordrehzahl zurückzuführen.

Anhand der BIT kann somit ebenfalls der geeignete Mischer-Füllgrad beurteilt werden. Die Leistungskurven der 57 % und 72 % Mischungen durchlaufen im Zeitraum von 2-2,5 min ein Maximum. Bis zu einem Füllgrad von 72 % erfolgte somit eine vollständige Füllstoffinkorporation noch vor dem Lüftungsschritt. Bei 75 % konnte keine vollständige Inkorporation mehr erreicht werden, was auf eine überfüllte Mischkammer hindeutet. Basierend auf diesen Erkenntnissen konnte somit der optimale Füllgrad auf 72 % festgelegt werden.

Ersichtlich ist weiters auch, dass bei zu geringem Füllgrad (57 %) die in das Mischgut eingebrachte Gesamtenergie deutlich geringer ist. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, resultiert ein höherer Kraftertrag zu einem gewissen Maß in einem effektiveren dispersiven Mischeffekt, weshalb höhere Leistungen sich positiv auf die Mischqualität auswirken [34].

4.1.2 Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften

Aufgrund der bereits beschriebenen Tatsache, dass der Mischer-Füllgrad starken Einfluss auf die Qualität der Füllstoffdispersion nimmt, wurde auch der Effekt auf die rheologischen Eigenschaften der hergestellten Mischung untersucht.

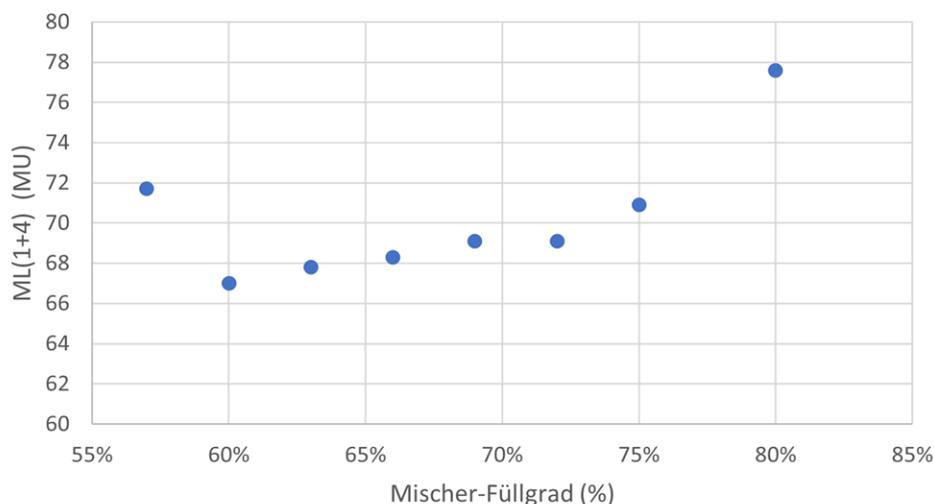


Abbildung 4-3: Effekt des Mischer-Füllgrades auf die Mooney-Viskosität

Abbildung 4-3 zeigt, dass vor allem ein zu hoch gewählter Mischer-Füllgrad zu einer erhöhten Mischungsviskosität führt. Durch die Überfüllung konnte nicht der gesamte Füllstoff ausreichend dispergiert und die Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke weniger effektiv abgebaut werden. Auch eine deutliche Unterfüllung der Mischkammer führt zu einer höheren Mischungsviskosität. Durch den zu geringen Mischer-Füllgrad konnten keine ausreichend hohen Scherkräfte in das Mischgut eingebracht werden, was sich negativ auf die distributive Mischwirkung auswirkt.

Da die Einarbeitung des Vulkanisationssystems in einem gesonderten Mischschritt auf einem Walzwerk erfolgte, wurde erwartet, dass der Mischer-Füllgrad nahezu keinen Einfluss auf das Vulkanisationsverhalten der Kautschukmischungen nimmt. MDR-Untersuchungen konnten diese Vermutung bestätigen. In Abbildung 4-4 sind die entsprechenden Vernetzungsisothermen dargestellt. Die gemessenen Kautschukmischungen weisen kaum Unterschiede in ihrem Vernetzungsverhalten auf.

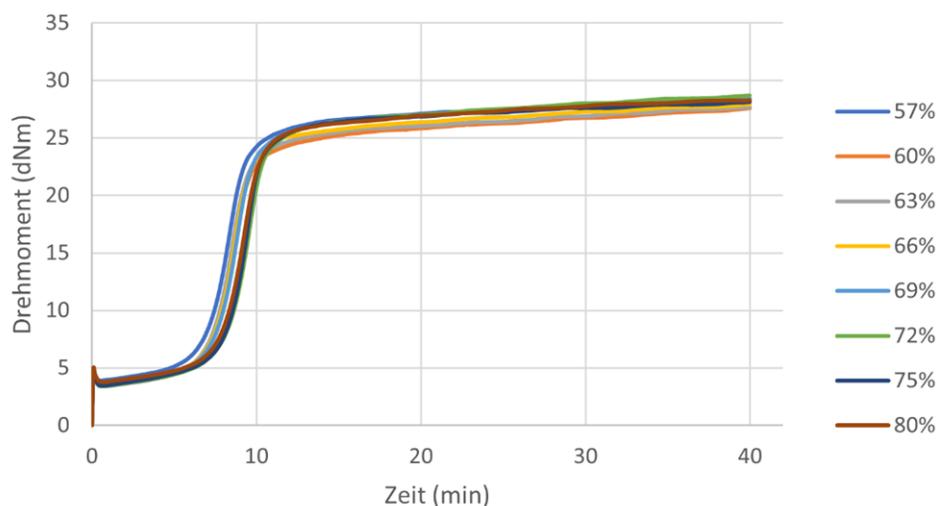


Abbildung 4-4: Vernetzungsisothermen der Kautschukmischungen zur Bestimmung des optimalen Mischer-Füllgrades

Die in Abbildung 4-5 dargestellten Ergebnisse der RPA-Messungen zeigen, dass sowohl ein zu niedriger als auch ein zu hoher Mischer-Füllgrad zu einem schlechteren Abbau von Füllstoff-Füllstoff-Netzwerken führt.

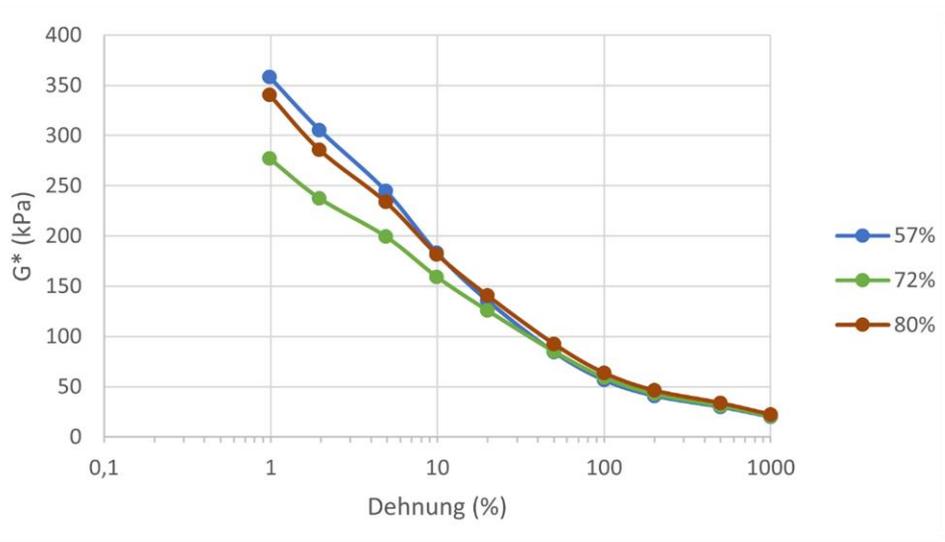


Abbildung 4-5: Einfluss des Mischer-Füllgrades auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude

Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke wirken im Bereich niedriger Deformationen verstärkend, mit zunehmender Dehnungsamplitude brechen diese jedoch zusammen und der gemessene komplexe Schubmodul G^* nimmt stark ab. Die Probe mit einem Füllgrad von 72 % weist im Gegensatz dazu bei geringer Deformation kleinere G^* -Werte auf, was auf einen effektiveren Abbau von Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen während des Mischprozesses schließen lässt. Mit zunehmender Verformung weist die Messkurve einen flacheren Verlauf auf. Im Bereich von Dehnungen über 100 % wurden die noch vorhandenen Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke weitestgehend aufgebrochen und die drei dargestellten Kurven verlaufen schließlich ineinander.

4.2 Einfluss des Silangehalts auf die Mischungseigenschaften

Nachdem der Mischer-Füllgrad auf 72 % fixiert wurde, wurde untersucht, wie viel Silan TESPT der betrachteten Kautschukmischung zugegeben werden muss, um die Kieselsäure-Oberfläche optimal zu modifizieren. Die für eine optimale Silanisierung benötigte Menge an Silan hängt von der Art und Menge der eingesetzten Kieselsäure ab. Je mehr reaktionsaktive Silanolgruppen vorhanden sind, desto mehr Silan wird für eine effektive Oberflächenhydrophobierung benötigt. Ist die Silankonzentration jedoch zu hoch, wirkt die flüssige Chemikalie als Weichmacher, welcher die Mischungsviskosität verringert und somit den Energieeintrag erschwert. Bei zu geringem Energieeintrag steigt die Mischungstemperatur langsamer an, was zu einer kürzeren Mischzeit im für die Silanisierungsreaktion optimalen Temperaturbereich führt. Als Konsequenz sinkt der Reaktionsumsatz und die Oberfläche der Kieselsäure wird trotz hoher Silankonzentration nicht ausreichend modifiziert [30].

Gemäß Vorschlag von Guy et al. [17] kann die für eine erfolgreiche Silanisierung benötigte Menge an Silan in Abhängigkeit von der Art und Menge der eingesetzten Kieselsäure gemäß folgender Gleichung berechnet werden.

$$\text{Menge TESPT (phr)} = 0,00053 * \text{Menge Kieselsäure (phr)} * \text{CTAB (m}^2/\text{g)} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Demnach würde in der untersuchten Mischung eine TESPT-Menge von 5,2 phr benötigt werden.

Um den Einfluss des Silangehalts auf die Silanisierungsreaktion sowie die Eigenschaften der silanisierten Fertigmischung und des vulkanisierten Elastomers zu untersuchen, wurden Versuche mit variierendem Silangehalt durchgeführt. Insgesamt wurden 12 Mischungen mit Silangehalten von 0-20 phr hergestellt (siehe Tabelle 3-3). Der Mischer-Füllgrad betrug 72 %. Die Mischungsherstellung erfolgte nach dem in Tabelle 3-1 beschriebenen ‚Mischprogramm B‘. Nachdem das Mischgut nach 4 min Mischzeit 150 °C erreichte, wurde für weitere 5 min bei 150 °C durch manuelle Anpassung der Rotordrehzahl gemischt.

4.2.1 Mischkurven

Abbildung 4-6 zeigt die aufgezeichneten Stempelwegverläufe bei Variation der eingesetzten Menge an TESPT. Die Dauer bis zur vollständigen Füllstoffeinbringung in die Mischkammer wird deutlich vom eingesetzten Silangehalt beeinflusst. Das Silan wirkt bereits vor der eigentlichen „Silanisierungsphase“ als Verarbeitungshilfsmittel und erleichtert die Füllstoffinkorporation. Bei der Probe ohne TESPT erreicht der Stempel die Endposition bis zum Lüftungsschritt nicht. Durch den Einsatz von Silan kann diese Position deutlich früher erreicht werden. Mit zunehmendem TESPT-Gehalt verkürzt sich die Füllstoff-Inkorporationszeit zunehmend.

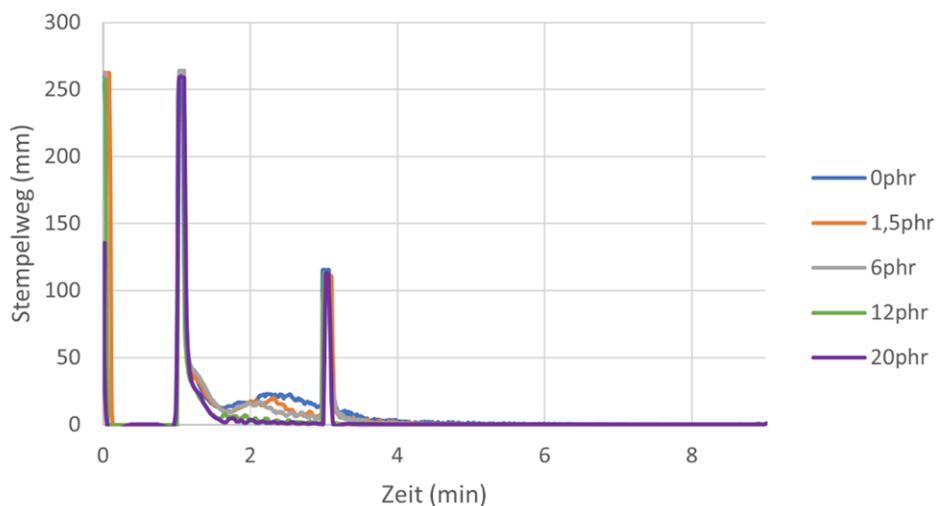


Abbildung 4-6: Stempelweg bei variierendem TESPT-Gehalt

Eine Analyse der aufgezeichneten Leistungskurven (Abbildung 4-7) zeigt ebenfalls deutlich, dass sich die BIT mit zunehmendem Silangehalt kontinuierlich verkürzt. Bei der Leistungskurve der Probe ohne TESPT kann bis zum Lüftungsschritt kein Maximum festgestellt werden. Durch die schlechte Füllstoffinkorporation steigt die Mischungviskosität kaum an und es wird trotz gleicher Rotordrehzahl bei einer deutlich niedrigeren Mischer-Leistung gemischt. Ab dem Einsatz von 1,5 phr bildet sich ein Maximum aus. Der Peak wird mit zunehmendem Silangehalt immer früher erreicht.

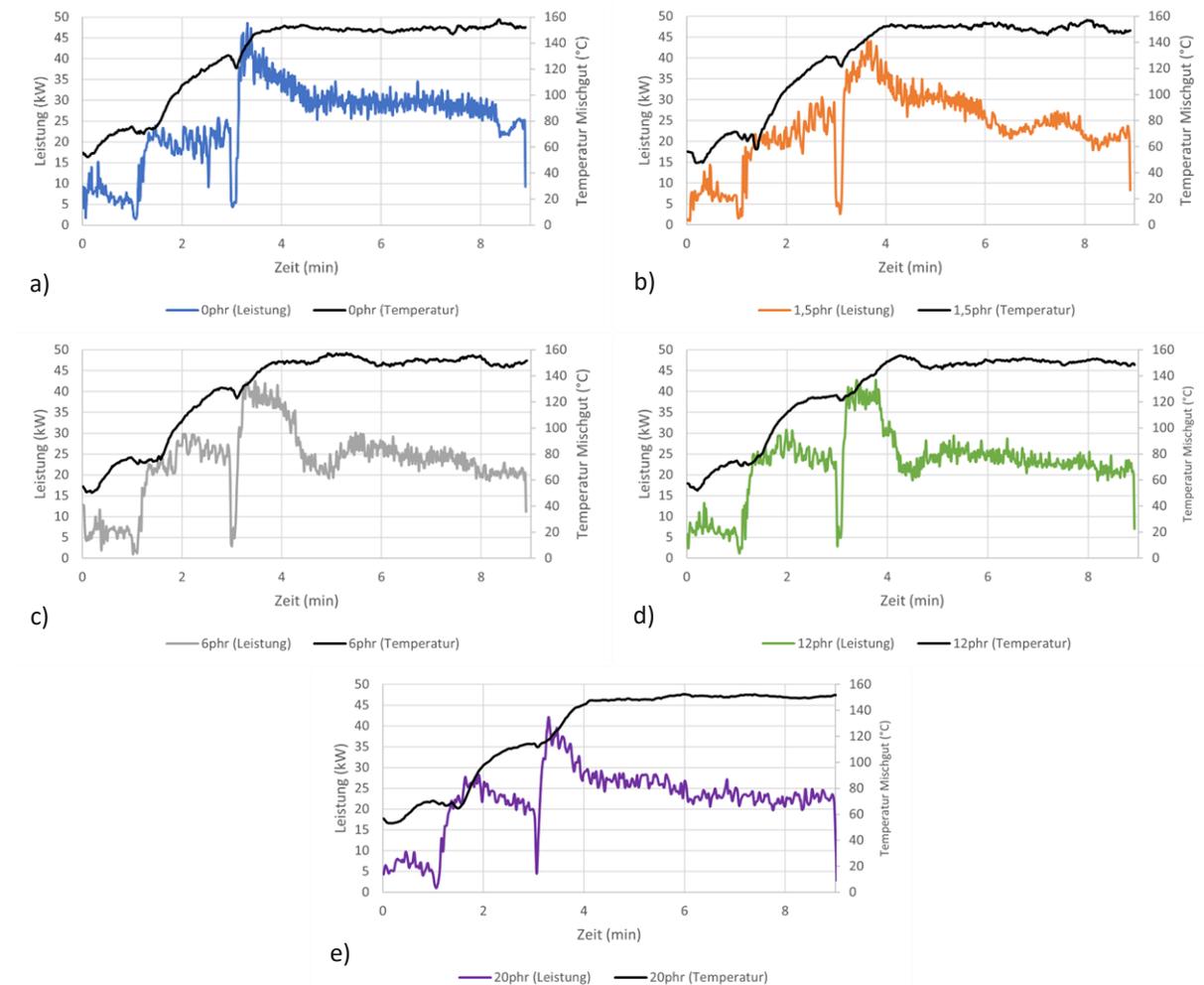


Abbildung 4-7: Verlauf der Mischer-Leistung und der Mischgut-Temperatur bei einer eingesetzten TESPT-Menge von a) 0 phr; b) 1,5 phr; c) 6 phr; d) 12 phr; e) 20 phr

4.2.2 Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften

Abbildung 4-8 stellt den Einfluss der eingesetzten TESPT-Menge auf die Mooney-Viskositäten und Mooney-Scorchzeiten (T_5) dar. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bereits geringe Mengen Silan die Mischungsviskosität deutlich senken. Mit zunehmendem Silangehalt nimmt die Mooney-Viskosität kontinuierlich weiter ab. Zurückzuführen sind diese Beobachtungen auf die Hydrophobierung der polaren Kieselsäure-Oberfläche. Mit zunehmender Menge an eingesetztem TESPT stehen mehr Silanmoleküle für eine Reaktion mit den Silanolgruppen der Kieselsäure zur Verfügung. Mit der Oberflächenhydrophobierung einher geht eine reduzierte Kieselsäure-Agglomeration. Durch die Veränderung der Oberflächenpolarität wird auch das Einmischen in die unpolare Kautschukmatrix erleichtert. Dadurch wirkt das eingesetzte Silan auch als Verarbeitungshilfsmittel. Darüber hinaus weist das Silan

auch eine Schmierwirkung auf, welche ebenfalls zur Viskositätsreduktion beiträgt. Wie Kaewsakul et al. [27] beschreiben, verbessert die flüssige Chemikalie die Fließeigenschaften der Kautschukketten.

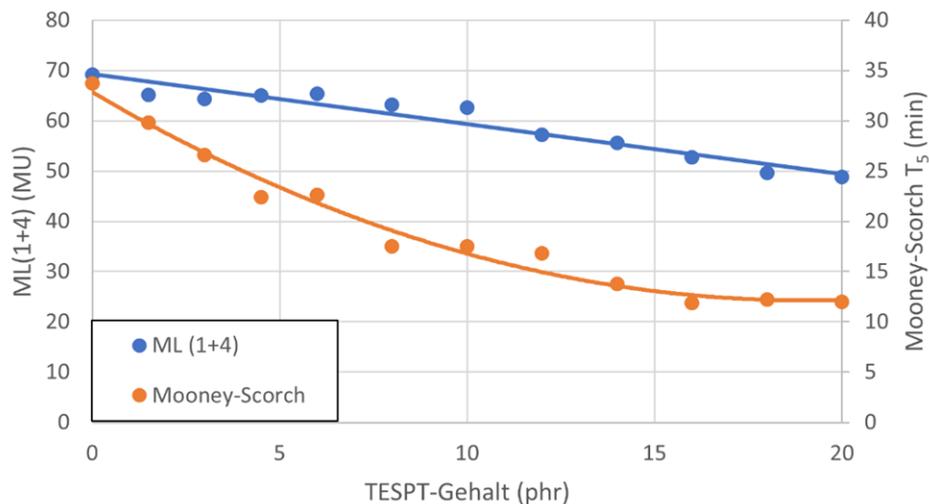


Abbildung 4-8: Einfluss des TESPT-Gehaltes auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T_5)

TESPT nimmt ebenfalls einen massiven Einfluss auf das Vernetzungsverhalten der Kautschukmischung. Zunehmender Silangehalt verkürzt die Mooney-Scorchzeit T_5 deutlich, wobei sich einem Plateau angenähert wird. Dieses beschleunigende Verhalten ist auf zwei Effekte zurückzuführen. Bei TESPT handelt es sich, wie in Abschnitt 2.2.2.3 beschrieben, um ein bifunktionelles Organosilan mit einer Polysulfidkette. Diese Schwefelkette kann durch die hohen Temperaturen während dem Mischvorgang aufbrechen, wodurch für die Vernetzung verfügbarer reaktiver Schwefel frei wird. Der Einsatz von mehr TESPT resultiert somit in einem höheren Schwefelanteil in der Kautschukmischung, welcher wiederum zu kürzeren Scorchzeiten führt. Dieser Effekt ist auch als ‚sulfur contribution effect‘ bekannt [39]. Der zweite Effekt, der zu einer Beschleunigung der Vernetzungsreaktion führt, hängt mit der Anbindung des Silans an die Kieselsäure-Oberfläche zusammen. Während alkalische Bedingungen die Schwefelvernetzung beschleunigen, wirken Säuren hingegen verzögernd (vgl. 2.2.3). Das eingesetzte Silan reagiert mit Teilen der sauren Silanolgruppen der Kieselsäure und wirkt somit dessen Acidität entgegen. Darüber hinaus wird die Oberfläche durch die Anbindung auch chemisch weniger reaktiv,

wodurch Zinkkomplexe oder andere Beschleuniger eine geringere Neigung zur Wechselwirkung mit der Kieselsäure-Oberfläche aufweisen [10]. Somit gilt, dass eine effektive Silanisierung auch die Vulkanisationsbedingungen verbessert. Die Acidität der Kieselsäure sollte auch bei der Erstellung der Mischungsrezeptur bzw. des Beschleunigersystems berücksichtigt werden. In der Regel wird bei kieselsäuregefüllten Kautschukmischungen der basische Beschleuniger 1,3-Diphenylguanidin (DPG) eingesetzt, welcher ebenfalls mit der Kieselsäure-Oberfläche reagiert [25].

Die in Abbildung 4-9 dargestellten Vernetzungsisothermen zeigen ein zu den Mooney-Scorch Messungen analoges Verhalten.

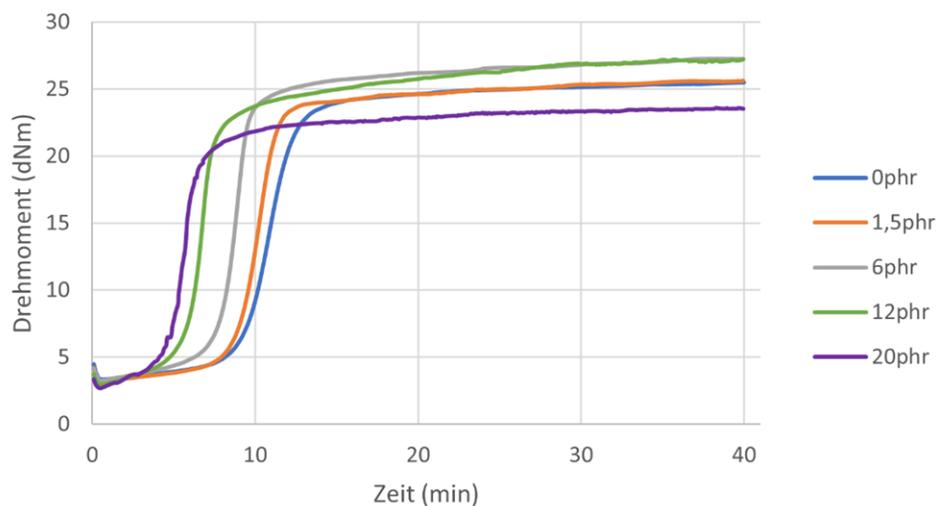


Abbildung 4-9: Einfluss des TESPT-Gehaltes auf die Vernetzungsisothermen

Zunehmender TESPT-Gehalt führt zu einer kürzeren Scorchzeit und einer schnelleren Vernetzung. Auffällig ist weiters, dass der Silaneinsatz auch deutlichen Einfluss auf das gemessene maximale Drehmoment nimmt. Größere Mengen Silan resultieren aufgrund des damit einhergehenden höheren Schwefelgehalts und der Verbesserung der Vulkanisationsbedingungen in einer Zunahme der Vernetzungsdichte. Dies scheint jedoch nicht für beliebig hohe Silangehälter zuzutreffen. Die Probe mit 12 phr Silan weist zwar eine deutlich kürzere Scorchzeit auf als jene mit 6 phr, die gemessenen maximalen Drehmomente scheinen sich jedoch kaum zu unterscheiden. Bei noch

größere Mengen Silan scheinen weichmachende Effekte zu überwiegen, was dazu führt, dass das gemessene maximale Drehmoment abnimmt.

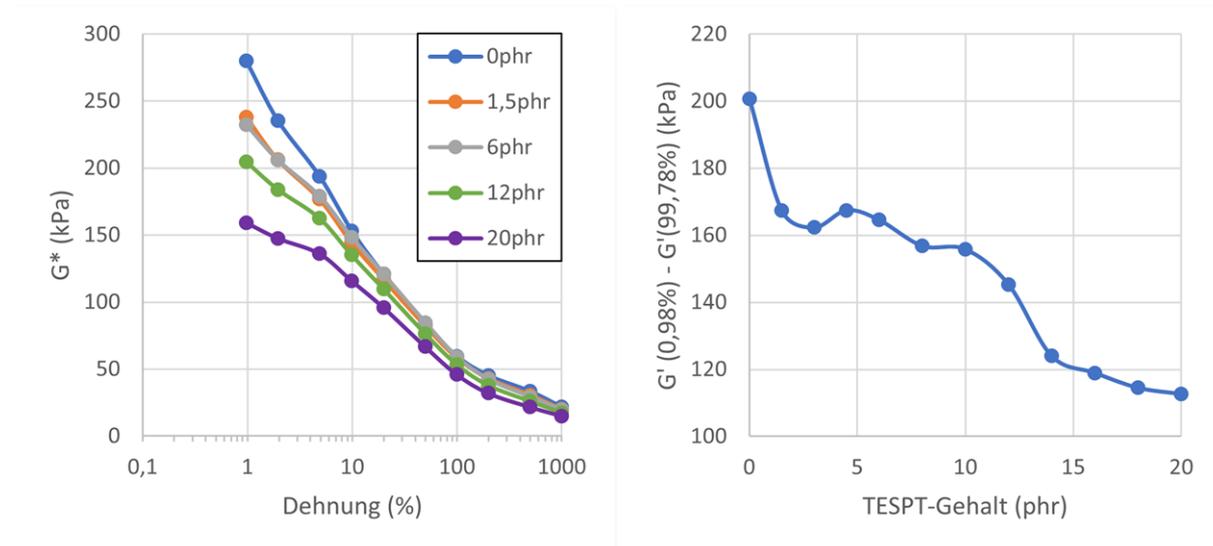


Abbildung 4-10: Links: Einfluss des TESPT-Gehalts auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude; Rechts: Berechneter Payne-Effekt

Die in Abbildung 4-10 links dargestellten Ergebnisse der RPA-Messungen zeigen, dass das im Bereich niedriger Deformation gemessene komplexe Schubmodul mit zunehmendem Silangehalt deutlich niedrigere Werte aufweist. Durch die Hydrophobierung der Kieselsäure-Oberfläche können die ausgeprägten Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke während des Mischprozesses effektiver abgebaut werden und auch die Füllstoffdispersion kann verbessert werden [36]. Das rechte Diagramm zeigt den berechneten Payne-Effekt, welcher als Maß für die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen angenommen werden kann. Es kann gezeigt werden, dass bereits geringe Mengen Silan zu einer deutlichen Reduktion des Payne-Effekts führen. Der Einsatz größerer Mengen reduziert diesen weiter.

4.2.3 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

In Abbildung 4-11 sind die mechanischen Eigenschaften der Proben mit variierendem TESPT-Gehalt zusammengefasst.

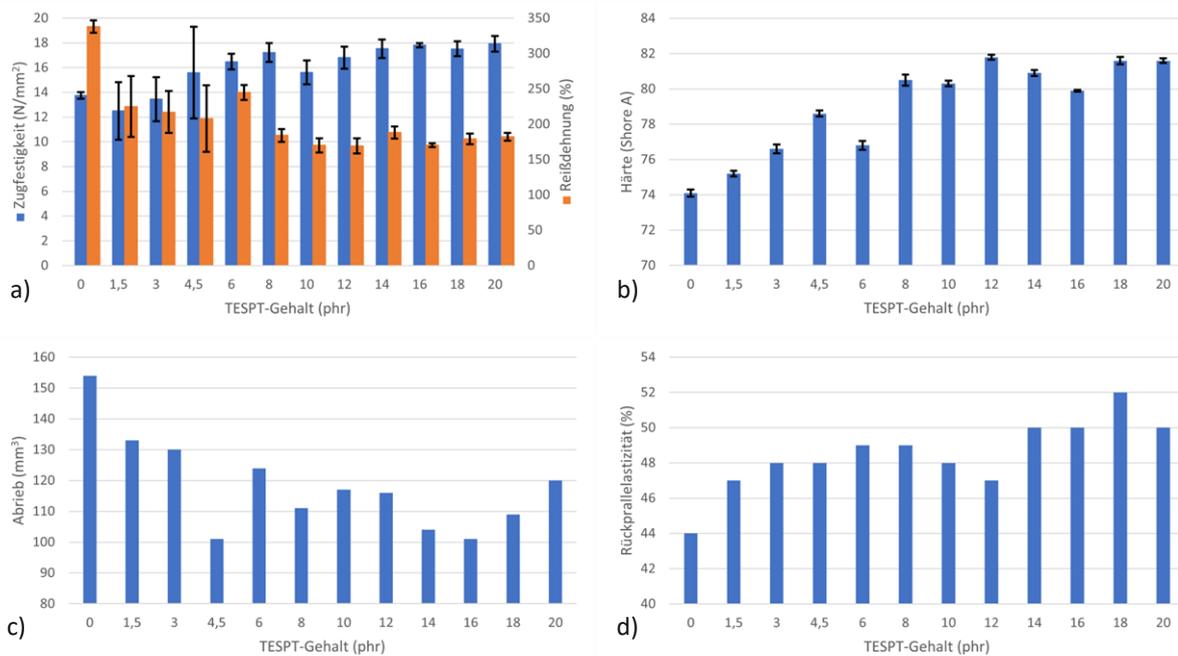


Abbildung 4-11: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingesetzten TESPT-Gehalt; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität

Die Zugfestigkeitsmessungen (a) zeigen mit zunehmendem Silangehalt einen signifikanten Anstieg der Höchstzugkraft. Ohne Oberflächenmodifizierung wirkt der Füllstoff kaum verstärkend, was zu einer niedrigen Zugfestigkeit und hohen Reißdehnung führt. Ursache für die ansteigende Zugfestigkeit ist die bereits in Kapitel 2.2.2.4 beschriebene Erhöhung der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung durch die chemische Anbindung der Kautschukketten an die Füllstoffoberfläche und verbesserte Füllstoffdispersion. Darüber hinaus nimmt auch die Vernetzungsdichte Einfluss auf die Zugfestigkeit (vgl. Kapitel 2.2.3). Die rheologischen Untersuchungen deuteten bereits darauf hin, dass die Vernetzungsdichte mit zunehmender TESPT-Menge, und damit zusätzlich eingebrachtem Schwefel, ebenfalls ansteigt. Die höhere Zugfestigkeit kann somit auf eine verbesserte Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und auf eine höhere Vernetzungsdichte zurückgeführt werden [44]. Ab einer eingesetzten TESPT-Menge von ca. 6 phr unterscheiden sich die Messergebnisse jedoch nicht mehr signifikant voneinander, obwohl erwartet wird, dass höhere Silangehalte die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung weiter verbessern. Ursache hierfür könnte sein, dass bei größeren TESPT-Mengen weichmachende Effekte erheblichen Einfluss nehmen. Die gemessene Reißdehnung nimmt hingegen aufgrund der höheren Vernetzungsdichte mit zunehmendem TESPT-Gehalt ab, Mengen über

ca. 8 phr zeigen jedoch keine signifikante Veränderung mehr. Die Moduln bei 10 %, 20 % und 100 % Dehnung verhalten sich analog zur Höchstzugfestigkeit.

Der Härteanstieg in b) kann ebenfalls auf die höhere Vernetzungsdichte zurückgeführt werden. Bis zu einer TESPT-Menge von ca. 8 phr kann ein signifikanter Anstieg der Shore A Härte von 74 (0 phr) auf über 80 (8 phr) beobachtet werden. Auch hier zeigt sich jedoch, dass der Einsatz größerer Mengen zu keiner weiteren Veränderung führt. Ähnlich verhält sich die Abriebfestigkeit. Obwohl die Messergebnisse deutliche Schwankungen aufweisen, kann durch den Einsatz von Silan ein deutlich niedrigerer Abrieb bzw. eine höhere Abriebfestigkeit festgestellt werden. Ursache für dieses Verhalten ist die verbesserte Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und Füllstoffdispersion, welche durch den Silaneinsatz erreicht werden kann. Höhere Mengen TESPT führen jedoch auch hier zu keiner weiteren Verbesserung. Die Rückprallelastizität konnte durch den Einsatz von TESPT ebenfalls deutlich verbessert werden.

4.2.4 Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften

Da die aus der Gummimischung hergestellten Seilbahneinlageringe im Einsatz dynamisch beansprucht werden, wurde eine DMA durchgeführt. Ziel war es, unter Einsatzbedingungen den Einfluss der Silanisierungsbedingungen auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der hergestellten Gummimischungen besser zu verstehen.

Die Ergebnisse der DMA (Abbildung 4-12) zeigen, dass das Materialverhalten bei dynamischer Belastung durch den Einsatz von Silan deutlich verbessert werden konnte.

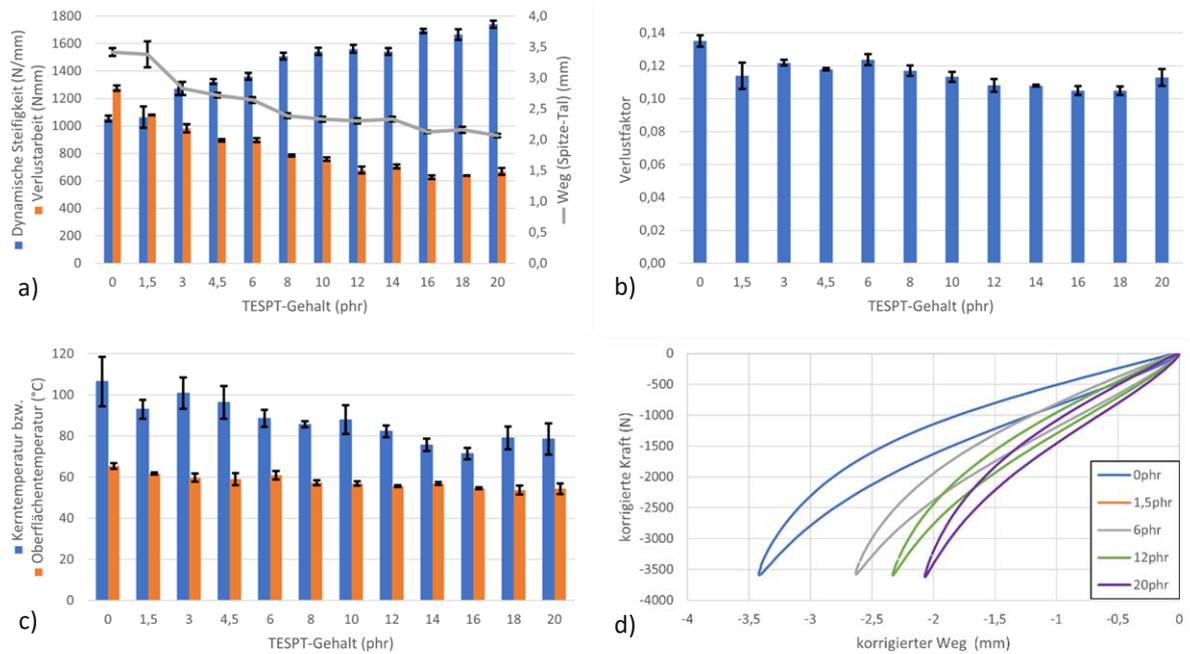


Abbildung 4-12: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingesetzten TESPT-Gehalt; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■); d) ausgewählte Hysteresen

In d) sind ausgewählte Hysteresen dargestellt. Da es sich um eine Druckkraft handelt und der Stempel sich somit in Richtung des Probekörpers „nach unten“ bewegt, sind die Werte für Kraft und Weg negativ. Die Hystereseformen verändern sich mit zunehmendem TESPT-Gehalt sichtbar hin zu steileren Kurven mit schmälere eingeschlossenen Flächen. In Abbildung a) sind die aus den Hysteresen berechneten dynamischen Kennwerte ‚dynamische Steifigkeit‘, ‚Verlustarbeit‘ und ‚Weg (Spitze-Tal)‘ dargestellt. Der ‚Weg (Spitze-Tal)‘ entspricht der Stempelauslenkung vom Wert niedrigster Belastung auf den Probekörper zum Wert höchster Belastung in einer Schwingungsperiode. Durch den Einsatz von TESPT kann eine deutliche Änderung der Werte festgestellt werden. Die dynamische Steifigkeit steigt mit zunehmendem TESPT-Gehalt kontinuierlich an, wobei selbst bei 20 phr Silan noch keine Annäherung an einen konstanten Wert beobachtet wird. Der Weg (Spitze-Tal) nimmt folglich kontinuierlich ab. Weiters nimmt auch die Verlustarbeit ab, nähert sich jedoch ab etwa 12 phr einem gleichbleibenden Wert an. Der Verlustfaktor, welcher in b) dargestellt ist, konnte durch die Oberflächenmodifizierung der Kieselsäure ebenfalls reduziert werden. Aufgrund der Messschwankungen fällt es zwar schwer zu bewerten, ab welchem Silangehalt keine signifikante Verbesserung mehr erreicht wird, ein Trend zu niedrigeren Verlustfaktoren ist jedoch trotzdem zu erkennen. Ebenfalls große

Messschwankungen weisen die Temperaturmessungen in c) auf. Besonders die Messung der Probenkerntemperatur mittels Thermoelement zeigt eine starke Streuung. Trotzdem kann auch hier mit zunehmendem Silangehalt ein deutlicher Trend zu niedrigeren Proben Temperaturen festgestellt werden. Durch die Silanisierung der Kieselsäure-Oberfläche konnte die durch dynamische Belastung verursachte Wärmeentwicklung verringert werden und dadurch die gemessene Kerntemperatur von über 100 °C (ohne TESPT) auf etwa 80 °C reduziert werden. Durch den Einsatz von mehr als etwa 12 phr TESPT kann die Wärmeentwicklung jedoch kaum noch weiter reduziert werden. Aufgrund des viskoelastischen Verhaltens des Probekörpers ähnelt die Entwicklung der gemessenen Temperaturen sehr stark den berechneten Verlustarbeiten, welcher grundsätzlich beschreibt, wie viel der durch die Verformung eingebrachten Energie im Probekörper dissipiert und somit in thermische Energie umgewandelt wird. Derselbe Trend ist bei den Ergebnissen der Oberflächentemperaturmessungen zu beobachten.

Zusammenfassend konnte somit festgestellt werden, dass die durch dynamische Belastung bedingte Wärmeentwicklung mit mehreren dynamischen Kennwerten korreliert. Eine geringere Wärmeentwicklung kann erreicht werden durch eine hohe dynamische Steifigkeit (und damit einher gehend einem geringen Weg (Spitze-Tal)), einen geringen Verlustfaktor und eine geringe Verlustarbeit des Bauteils.

Basierend auf den in diesem Kapitel diskutierten Ergebnissen zeigt der Einsatz von 12 phr TESPT in der untersuchten Kautschukmischung einen guten Kompromiss aus verbesserten mechanischen und dynamischen Eigenschaften bei ökonomisch und sicherheitstechnisch⁴ noch vertretbarer Silanmenge. In Bezug auf die untersuchten mechanischen und dynamischen Eigenschaften stellt die von Guy et al. [17] vorgeschlagene Menge von 5,2 phr einen guten ersten Anhaltspunkt dar. Aus angeführten Gründen bietet eine höhere Silanmenge in Bezug auf bestimmte, vor allem rheologische Eigenschaften, jedoch noch weitere Vorteile.

⁴ Weil das bei der Anbindung des Silans an die Oberfläche der Kieselsäure im Innenmischer freiwerdende Ethanol aufgrund der Anlagen- und Arbeitssicherheit bestimmte Grenzwerte nicht überschreiten darf.

4.3 Einfluss der Silanisierungszeit auf die Mischungseigenschaften

In dieser Versuchsreihe wurde untersucht, welchen Einfluss die Mischzeit auf die Silanisierungsgüte und somit die Mischungseigenschaften nimmt. Die Mischzeit stellt einen wichtigen Parameter dar, über den die Dauer der Silanisierungsreaktion und somit auch der Reaktionsumsatz bestimmt wird. Konkret variiert wurde die Dauer der ‚Silanisierungszeit‘.

Die Silanisierungsreaktion läuft, wie bereits beschrieben, fast ausschließlich während dem Mischprozess im Innenmischer ab. Daher ist grundsätzlich zu erwarten, dass durch eine längere Mischzeit im für die Silanisierungsreaktion optimalen Temperaturbereich eine „vollständigere“ Silanisierung und in weiterer Folge einer Verbesserung der Elastomereigenschaften erreicht werden kann. Dem gegenüber steht jedoch die Tatsache, dass mit längerer Mischzeit auch der verwendete Kautschuk immer stärker abgebaut wird, weshalb nicht beliebig lange gemischt werden kann.

Die Silanisierungszeit wird als Mischzeit im für die Silanisierungsreaktion optimalen Temperaturbereich definiert [30]. Diese startet gemäß ‚Mischprogramm B‘ aus Tabelle 3-1, nach Erreichen der festgelegten Mischguttemperatur von 150 °C, bei 4 min Mischzeit und endet mit dem Auswurf der Mischung. Für den Einsatz von Si 69 wird laut Hersteller Evonik eine Verarbeitungstemperatur von 150 °C empfohlen. Es wurden 13 Mischungen mit Silanisierungszeiten von 0-23 min hergestellt. Der mit der längeren Mischdauer einhergehende erhöhte Energieeintrag in das Mischgut wird nicht berücksichtigt. Der Mischer-Füllgrad betrug 72 %, die Mischungsrezeptur ist in Tabelle 3-4 zusammengefasst.

4.3.1 Mischkurven

Abbildung 4-13 zeigt die aufgezeichneten Mischer-Leistungskurven der Proben mit zunehmender Silanisierungszeit.

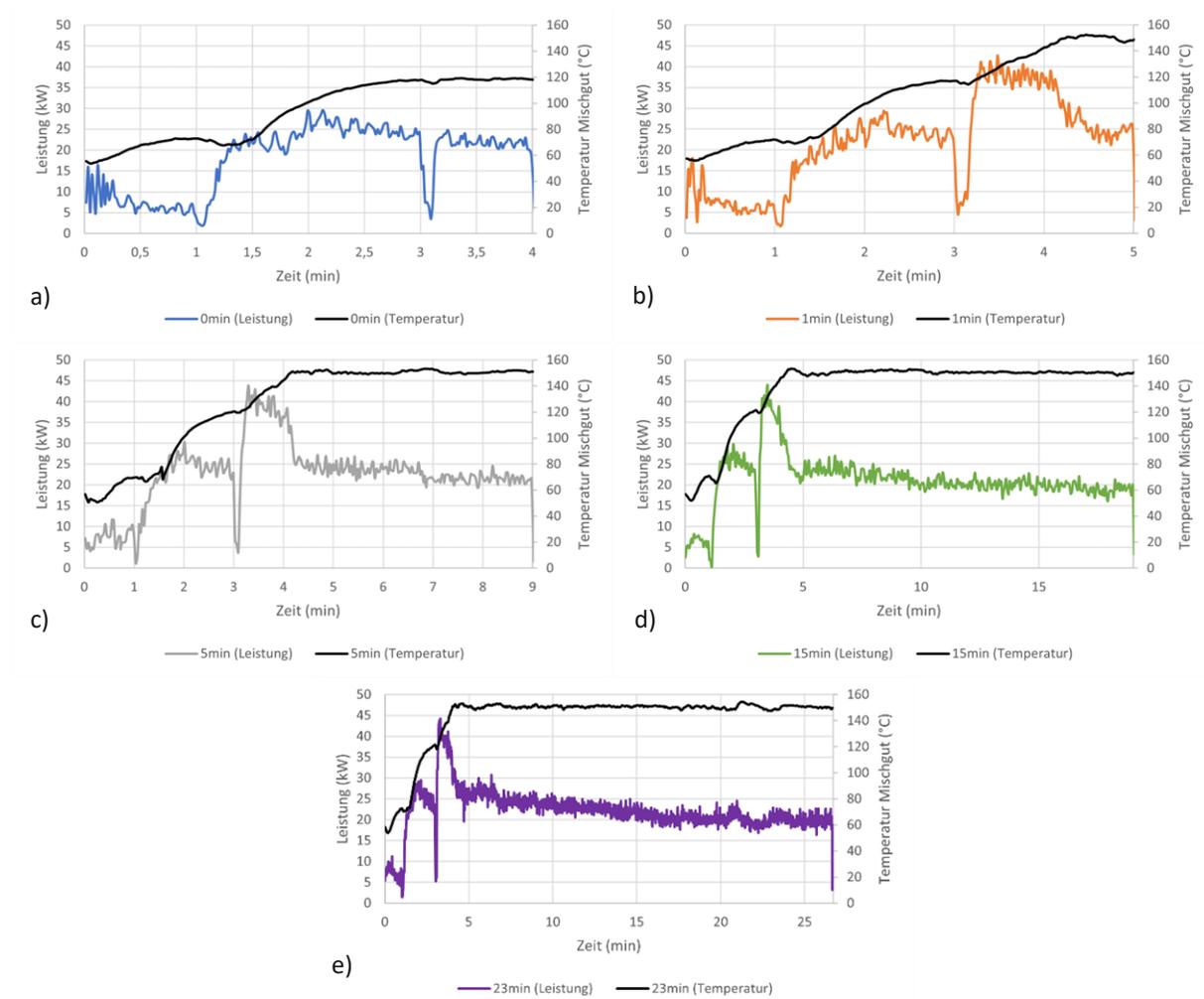


Abbildung 4-13: Verlauf der Mischer-Leistung und der Mischgut-Temperatur bei einer Silanisierungszeit von a) 0 min; b) 1 min; c) 5 min; d) 15 min; e) 23 min

Bei der Probe mit 0 min Silanisierungszeit wurde die Rotordrehzahl nach dem Lüftungsschritt nicht erhöht und somit das Mischgut nicht auf 150 °C aufgeheizt, weshalb auch kein Leistungsanstieg zu sehen ist. Bei allen anderen Proben wurde ab 4 min Mischzeit durch manuelle Variation der Rotordrehzahl bei einer konstanten Mischguttemperatur von 150 °C gemischt. Zu erkennen ist, dass die Mischer-Leistungskurve mit zunehmender Silanisierungszeit kontinuierlich abnimmt. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass sich die Mischkammer mit zunehmender Mischzeit trotz Kühlung kontinuierlich erwärmt. Dadurch muss weniger Energie in das Mischgut eingetragen werden, um 150 °C konstant zu halten.

4.3.2 Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften

Wie in Abbildung 4-14 sichtbar, nimmt die Silanisierungszeit keinen signifikanten Einfluss auf die Mooney-Viskosität.

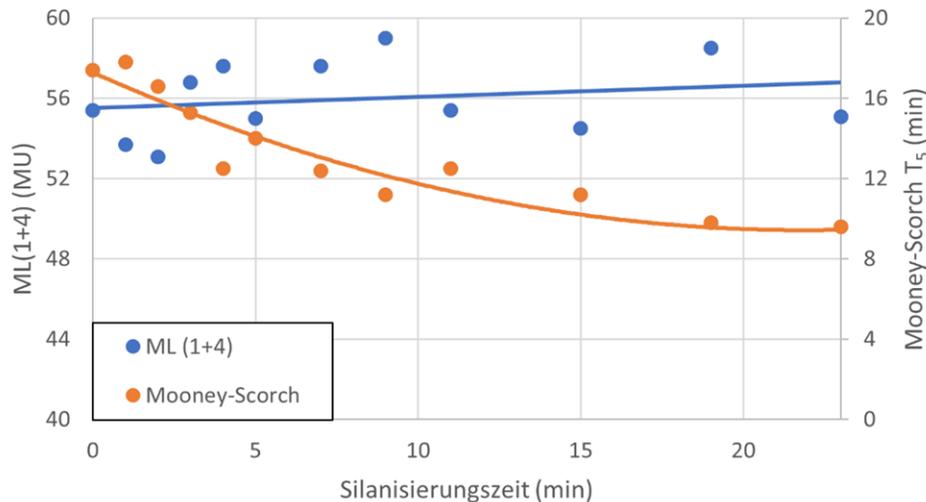


Abbildung 4-14: Einfluss der Silanisierungszeit auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T_5)

Dieses Verhalten wird vermutlich durch gegenläufige Effekte verursacht. Einerseits wird durch längeres Mischen eine „vollständigere“ Silanisierung und somit Oberflächenhydrophobierung erwartet, wodurch Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen effektiver abgebaut werden. Andererseits steigt durch die Oberflächenmodifizierung auch die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung, wodurch mehr Kautschuk an der Kieselsäure-Oberfläche gebunden ist. Dieser immobilisierte Kautschuk führt zu einer Vergrößerung des effektiven Durchmessers der Füllstoffpartikel, was wiederum eine Viskositätserhöhung bewirkt [10].

Deutlichen Einfluss nimmt die Silanisierungszeit hingegen auf die gemessenen Mooney-Scorchzeiten. Mit zunehmender Mischdauer sinkt die Scorchzeit, wobei ab einer Silanisierungszeit von 19 min die Annäherung an einen konstanten Wert zu beobachten ist. Durch die längere Reaktionszeit werden effektiv mehr, verzögernd auf die Vulkanisation wirkende, saure Silanol-Gruppen abgeschirmt. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass längeres Mischen bei 150 °C zu einem vermehrten Aufbruch der S_x-

Schwefelketten von TESPT führt, wodurch mehr reaktiver Schwefel für die Vernetzung verfügbar ist.

Die Vernetzungsisothermen in Abbildung 4-15 zeigen ebenfalls, dass die Vernetzungsdauer mit zunehmender Silanisierungszeit bis zu einem gewissen Grad abnimmt.

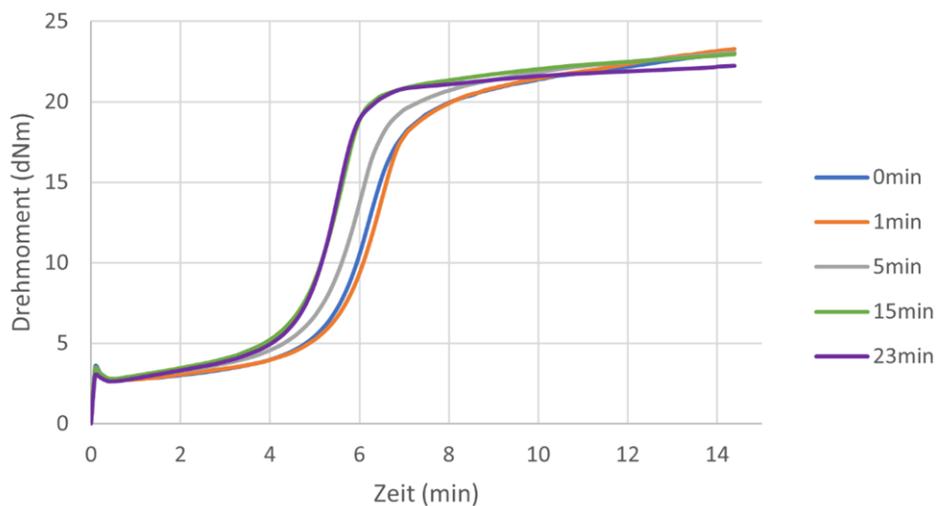


Abbildung 4-15: Einfluss der Silanisierungszeit auf die Vernetzungsisothermen

Die beiden Proben „15 min“ und „23 min“ zeigen ein nahezu identes Vernetzungsverhalten. Auffällig ist jedoch, dass die Probe „23 min“ ein niedrigeres maximales Drehmoment aufweist. Dieses Verhalten ist vermutlich nicht auf eine niedrigere Vernetzungsdichte zurückzuführen, sondern auf den Abbau von Polymerketten mit zunehmender Mischdauer.

In Abbildung 4-16 sind die entsprechenden RPA-Messergebnisse dargestellt.

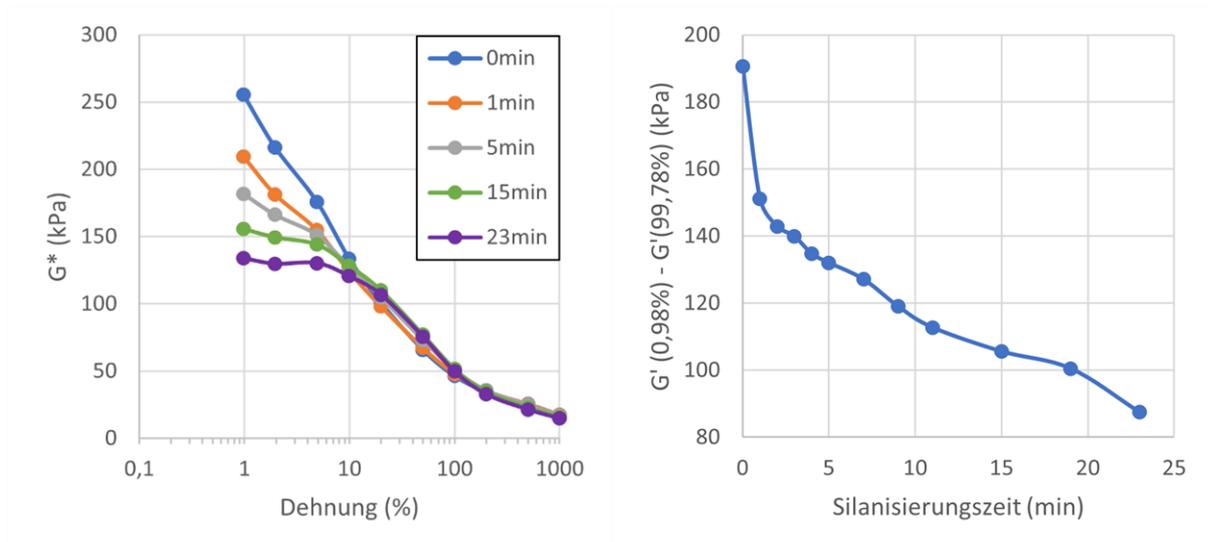


Abbildung 4-16: Links: Einfluss der Silanisierungszeit auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude; Rechts: Berechneter Payne-Effekt

Diese zeigen deutlich, dass mit zunehmender Silanisierungszeit Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke durch Oberflächenmodifizierung effektiv abgebaut werden. Bereits durch kurzes Mischen bei 150 °C (Probe „1 min“) kann das komplexe Schubmodul G^* reduziert werden. Mit zunehmender Reaktionszeit sinkt der gemessene G^* -Wert weiter. Das rechte Diagramm zeigt, dass der Payne-Effekt bereits durch kurze Silanisierungszeiten deutlich reduziert werden kann. Durch längeres Mischen kann dieser weiter verringert werden. Der berechnete Payne-Effekt scheint sich, im Gegensatz zu Erkenntnissen von Klockmann [31], selbst nach 23 min Silanisierungszeit noch keinem konstanten Wert anzunähern. Die Ursachen hierfür wurden nicht näher untersucht.

4.3.3 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der Zugfestigkeitsmessungen in Abbildung 4-17 a) zeigen keinen eindeutigen Trend.

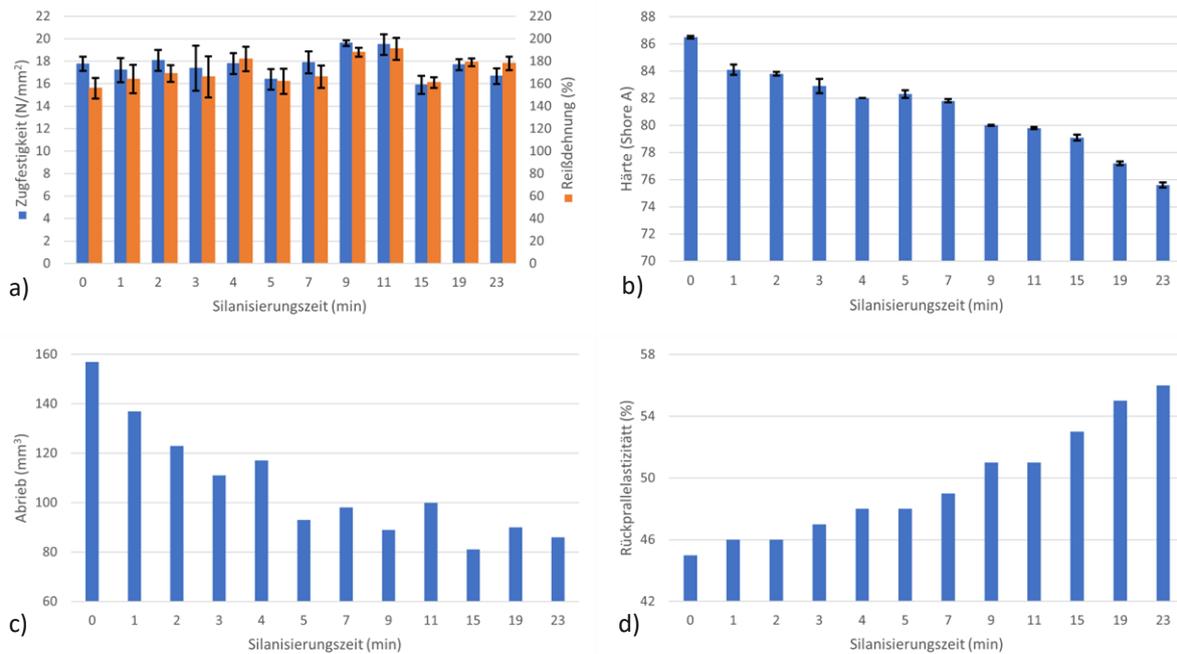


Abbildung 4-17: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Silanisierungszeit; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität

Sowohl zu kurze als auch zu lange Silanisierungszeiten führen zu geringeren gemessenen Zugfestigkeiten. Die bei etwa 9-11 min Silanisierungszeit erreichten Höchstwerte unterscheiden sich jedoch kaum signifikant von den anderen Messwerten. Basierend darauf kann für die untersuchte Gummimischung kein Einfluss der Silanisierungszeit auf die Zugfestigkeit und Reißdehnung festgestellt werden. Abbildung b) zeigt hingegen den eindeutigen Trend, dass mit zunehmender Silanisierungszeit die Härte des Vulkanisats kontinuierlich abnimmt. Neben der Vernetzungsdichte wird die Härte maßgeblich von den Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen mitbestimmt. Je stärker diese Wechselwirkungen sind, desto höher ist die gemessene Härte [10]. Wie Abbildung 4-16 bereits zeigen konnte, nimmt der Payne-Effekt, welcher als Maß für die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen angenommen werden kann, mit zunehmender Silanisierungszeit kontinuierlich ab. Dies erklärt den zunehmenden Härteabfall. Weiters nimmt auch der Abbau von Polymerketten mit zunehmender Mischdauer Einfluss auf die Härte des Vulkanisats. Der Abrieb kann mit zunehmender Silanisierungszeit ebenfalls deutlich reduziert werden. Abbildung c) zeigt, dass sich kein bzw. nur kurzes Mischen (unter 5 min) bei 150 °C negativ auf die Abriebfestigkeit auswirkt. Durch längere Silanisierungszeiten von über 5 min konnte keine signifikante Verbesserung mehr festgestellt werden. Die Rückprallelastizität hingegen nimmt mit zunehmender Mischdauer kontinuierlich zu.

4.3.4 Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse (Abbildung 4-18) zeigen, dass zunehmende Silanisierungszeit zu einer Reduktion der dynamischen Steifigkeit und somit in weiterer Folge einem größeren Weg (Spitze-Tal) führen. Mit zunehmender Mischdauer steigt die Verlustarbeit geringfügig an. Der Verlustfaktor nimmt mit zunehmender Silanisierungszeit deutlich ab. Die in c) dargestellten Ergebnisse der Temperaturmessungen weisen erneut starke Messschwankungen auf. Vor allem die Ergebnisse der Kerntemperaturmessungen zeigen eine große Streuung. Dadurch bedingt zeigt eine Verlängerung der Silanisierungszeit keinen signifikanten Effekt auf die Temperaturentwicklung sowohl in der Probe als auch an der Oberfläche.

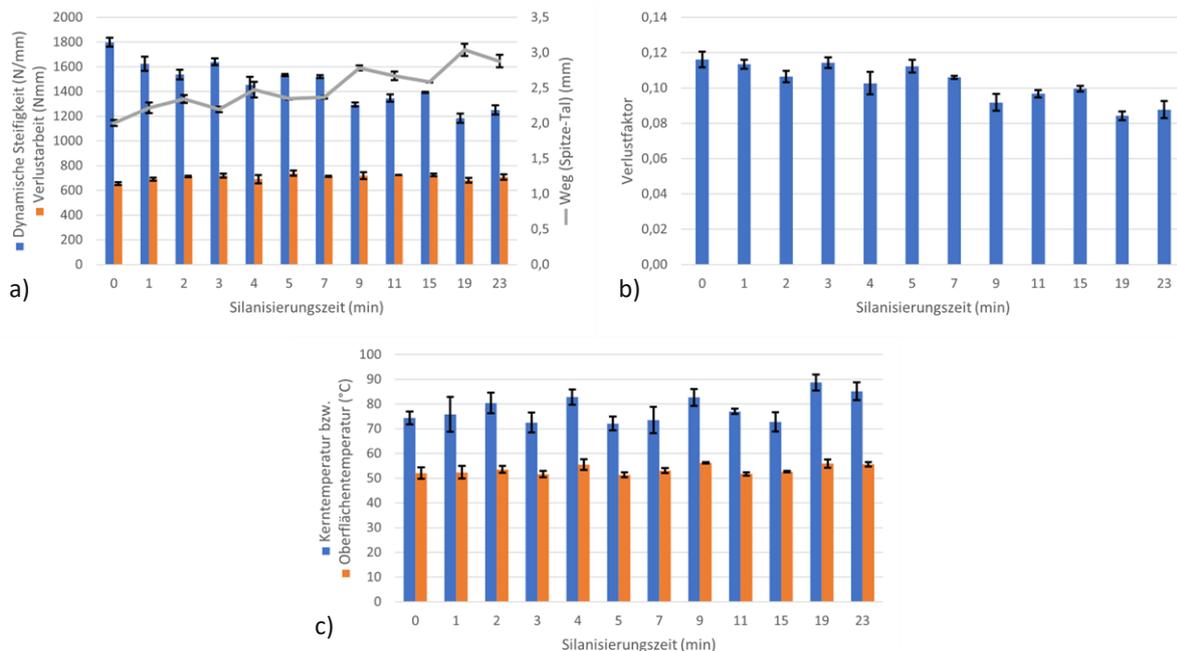


Abbildung 4-18: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Silanisierungszeit; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 4-18 mit jenen aus Abbildung 4-12 zeigt erneut, dass die durch dynamische Belastung bedingte Wärmeentwicklung mit den gemessenen Kennwerten korreliert. Für eine geringe Wärmeentwicklung sind eine hohe dynamische Steifigkeit (und daraus resultierend auch ein kleiner Weg (Spitze-Tal)), ein geringer Verlustfaktor und eine geringe Verlustarbeit gefordert. Da mit

zunehmender Silanisierungszeit sowohl die dynamische Steifigkeit als auch der Verlustfaktor sinken, verändert sich die gemessene Temperatur nicht signifikant.

Basierend auf den in diesem Kapitel diskutierten Ergebnissen führt eine Silanisierungszeit von 5 min bei der Herstellung der untersuchten Kautschukmischung zu einem guten Kompromiss aus mechanischen und dynamischen Eigenschaften und noch akzeptabler Mischdauer.

4.4 Einfluss der Silanisierungstemperatur auf die Mischungseigenschaften

Als nächster Mischparameter wurde die ‚Silanisierungstemperatur‘ variiert und untersucht, welchen Einfluss die Temperatur auf die Silanisierungsreaktion hat. Die Silanisierungstemperatur stellt neben der Zeit einen weiteren wichtigen Reaktionsparameter dar und nimmt starken Einfluss auf den Erfolg der Silanisierung. Grundsätzlich steigt die Geschwindigkeit der Silanisierungsreaktion mit zunehmender Temperatur, Silane können jedoch nur innerhalb eines gewissen Temperaturbereichs verarbeitet werden. Eine zu hohe Silanisierungstemperatur kann zur Freisetzung von reaktivem Schwefel führen, wodurch die Kautschukmischung bereits im Innenmischer vorvernetzt. Ein pre-scorch wirkt sich wiederum negativ auf die Verarbeitbarkeit und späteren Vulkanisat-Eigenschaften aus [24, 31].

Die Silanisierungstemperatur entspricht in Bezug auf ‚Mischprogramm B‘ aus Tabelle 3-1 jener Mischguttemperatur, auf welche nach dem Lüftungsschritt durch Drehzahlvariation aufgeheizt und anschließend für die festgelegte Silanisierungszeit gehalten wird. Es wurden 5 Mischungen mit Silanisierungstemperaturen von 120-160 °C hergestellt. Der mit der erhöhten Rotordrehzahl einhergehende erhöhte Energieeintrag in das Mischgut wird nicht berücksichtigt. Der Mischer-Füllgrad betrug 72 % und die Silanisierungszeit 5 min. Die Mischungsrezeptur ist in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Silanisierungsreaktion wurde weiters untersucht, ob eine niedrigere Silanisierungstemperatur durch längere Reaktionszeit kompensiert bzw. ob durch die schnellere Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur die Mischzykluszeit verkürzt werden könnte. Dazu wurden zwei weitere

Mischungen hergestellt, bei denen 10 min bei 120 °C bzw. 2,5 min bei 160 °C silanisiert wurde.

4.4.1 Mischkurven

In Abbildung 4-19 ist der aufgezeichnete Temperaturverlauf in der Mischkammer des Innenmischers dargestellt.

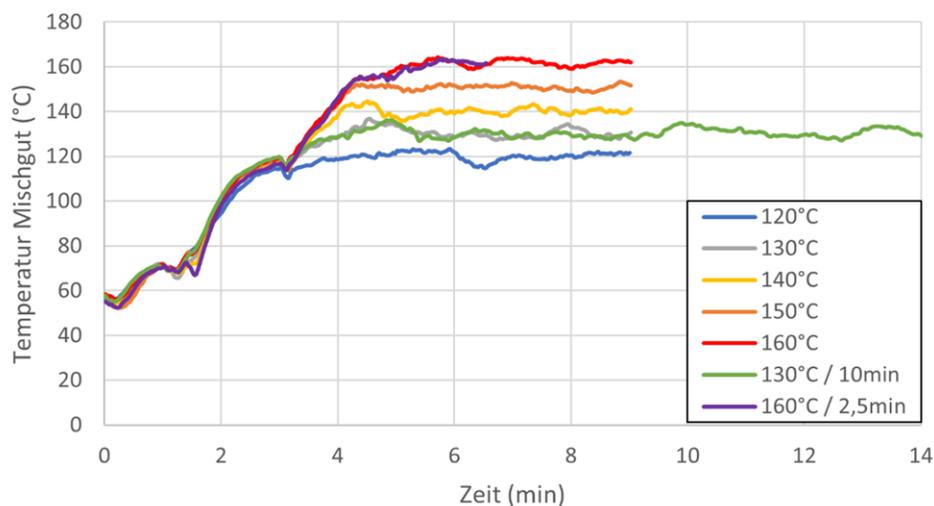


Abbildung 4-19: Temperaturverlauf in der Mischkammer während der ersten Mischstufe

Die Temperaturmessungen des ausgeworfenen Mischguts (Tabelle 4-1) zeigten, dass die gemessene Temperatur in der Mischkammer auch tatsächlich in guter Näherung der Mischguttemperatur entspricht.

Tabelle 4-1: Mittels Einstichthermometer gemessene Temperatur des ausgeworfenen Mischguts

Silanisierungstemperatur (°C)	120	130	140	150	160	130 (10 min)	160 (2,5 min)
Auswurftemperatur (°C)	123,5	132,0	140,5	148,5	158,0	130,5	158,5

Abbildung 4-20 zeigt die aufgezeichneten Mischer-Leistungskurven der Proben mit zunehmender Silanisierungstemperatur. Aufgrund der Tatsache, dass die Mischguttemperatur indirekt durch manuelle Anpassung der Rotordrehzahl gesteuert wurde, konnte diese nicht exakt konstant gehalten werden. Wie an den Mischkurven zu erkennen ist, wurde nach dem Lüftungsschritt bei 3 min durch Erhöhung der Rotordrehzahl innerhalb einer Minute auf die geforderte Silanisierungstemperatur erwärmt. 160 °C konnten jedoch selbst bei maximaler Rotordrehzahl erst nach etwa 2 min erreicht werden, weshalb die effektive Mischzeit bei 160 °C verkürzt ist.

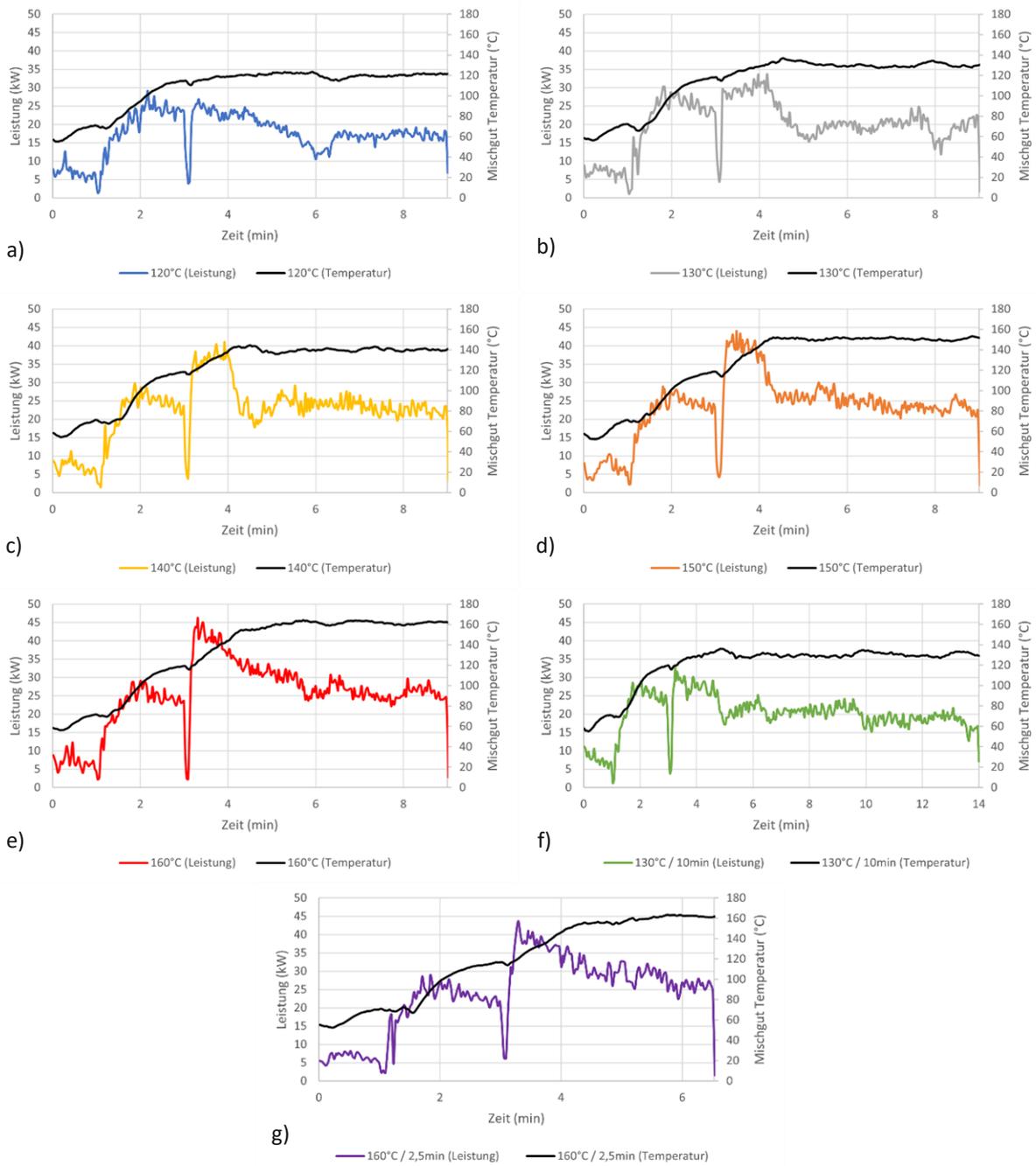


Abbildung 4-20: Verlauf der Mischer-Leistung und der Mischgut-Temperatur bei einer Silanisierungstemperatur von a) 120 °C; b) 130 °C; c) 140 °C; d) 150 °C; e) 160 °C; f) 130 °C / 10 min; g) 160 °C / 2,5 min

4.4.2 Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen in Abbildung 4-21 zeigen, dass bei der geringsten Silanisierungstemperatur die niedrigste Viskosität gemessen wird.

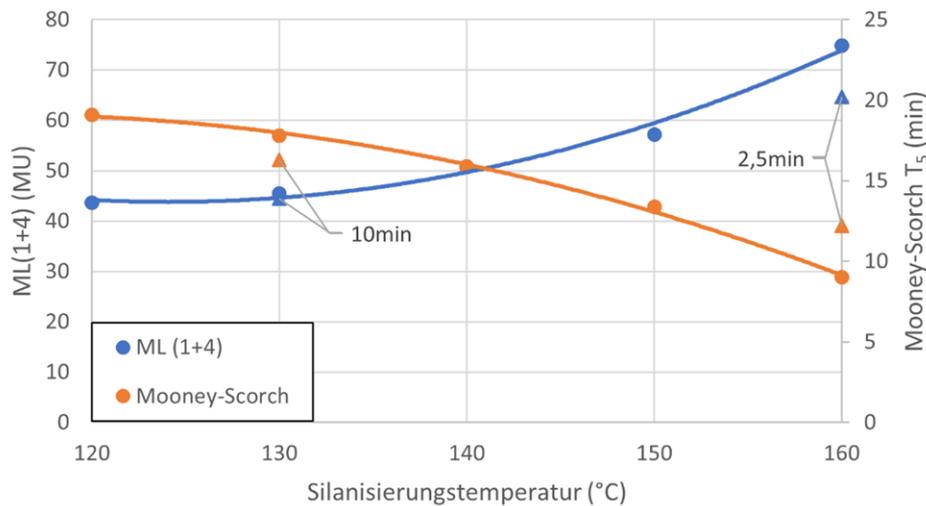


Abbildung 4-21: Einfluss der Silanisierungstemperatur auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T_5)

Mit zunehmender Silanisierungstemperatur steigt die Mooney-Viskosität deutlich an. Höhere Temperaturen führen dazu, dass die Schwefelketten des eingesetzten Silans thermisch mit dem Kautschuk zu reagieren. Bereits vor der Zugabe des Vernetzungssystems bilden sich dadurch langsam erste Vernetzungsstellen aus. Diese Vorvernetzung wird auch pre-scorch genannt und tritt ein, wenn in Anwesenheit von schwefelhaltigen Chemikalien wie Silanen in der ersten Mischstufe bei zu hoher Temperatur gemischt wird [24]. Pre-scorch ist somit die Ursache dafür, dass die Viskosität bei höheren Temperaturen, trotz zu erwartender höherer Silanisierungsrate, stetig ansteigt. Dieses Verhalten ist unerwartet und widerspricht Beobachtungen von Klockmann [31], der beschreibt, dass die Viskosität mit zunehmender Temperatur aufgrund der effektiveren Oberflächenhydrophobierung zunächst sinkt und im Bereich von 145-155 °C ein Minimum erreicht. Erst bei Silanisierungstemperaturen über 160 °C sei ein pre-scorch und damit verbundener Viskositätsanstieg zu erwarten. Wichtig zu beachten ist weiters, dass unterschiedliche Mischungszusammensetzungen ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der idealen

Verarbeitungstemperatur aufweisen. Wie Kaewsakul et al. [26] berichten, zeigt die optimale Silanisierungstemperatur eine starke Abhängigkeit von der eingesetzten Kautschukart und dem zugegebenen Füllstoffgehalt.

Tritt bereits während der Dispersionsphase eine Vorvernetzung auf, wirkt sich diese somit negativ auf die weitere Verarbeitbarkeit der Mischung und die späteren Elastomereigenschaften aus. Bei der Herstellung von Kautschukmischungen ist daher stets darauf zu achten, ein pre-scorch zu vermeiden. In der untersuchten hell gefüllten Mischung sollten beim Einsatz von TESPT somit Temperaturen über 150 °C vermieden werden.

Die abnehmende Mooney-Scorchzeit mit zunehmender Silanisierungstemperatur ist auf die Steigerung des Reaktionsumsatzes zurückzuführen. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, werden durch eine vollständigere Oberflächenhydrophobierung saure Silanol-Gruppen effektiver abgeschirmt.

Längeres Mischen bei 130 °C zeigt keinen Einfluss auf die Viskosität. Die Mooney-Scorchzeit wurde dadurch leicht verkürzt, was auf die in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Effekte zurückzuführen ist. Durch kürzeres Mischen bei 160 °C konnte die Viskosität hingegen deutlich reduziert werden. Die Untersuchungen in Kapitel 4.3.2 konnten jedoch zeigen, dass die Silanisierungszeit bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C keinen Einfluss auf die gemessene Mooney-Viskosität hat. Dies lässt darauf schließen, dass der Effekt des pre-scorch erst bei Temperaturen über 150 °C deutlichen Einfluss auf die Mischungsviskosität nimmt. Die Scorchzeit wurde durch kürzeres Mischen verlängert.

Durch Änderung der Silanisierungstemperatur wird auch Einfluss auf das Vernetzungsverhalten der untersuchten Kautschukmischung genommen (Abbildung 4-22). Wie von den Ergebnissen der Mooney-Scorch Messungen zu erwarten, verkürzt sich die Scorchzeit bei höherer Reaktionsgeschwindigkeit und die Vernetzungszeit nimmt ab. Besonders auffällig ist jedoch der massive Anstieg des Drehmoments mit zunehmender Temperatur.

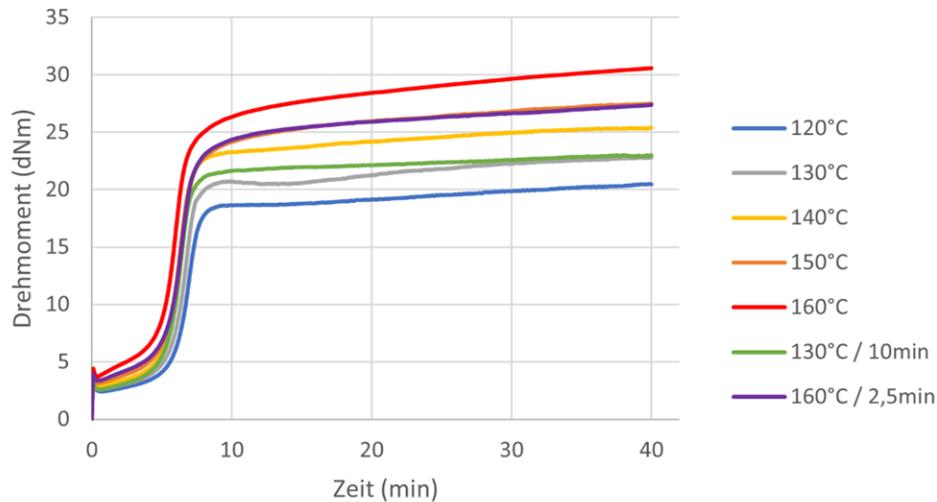


Abbildung 4-22: Einfluss der Silanisierungstemperatur auf das Vernetzungsverhalten

Die in Abbildung 4-23 dargestellten RPA-Messergebnisse deuten darauf hin, dass Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke bei hohen Silanisierungstemperaturen immer schlechter abgebaut werden.

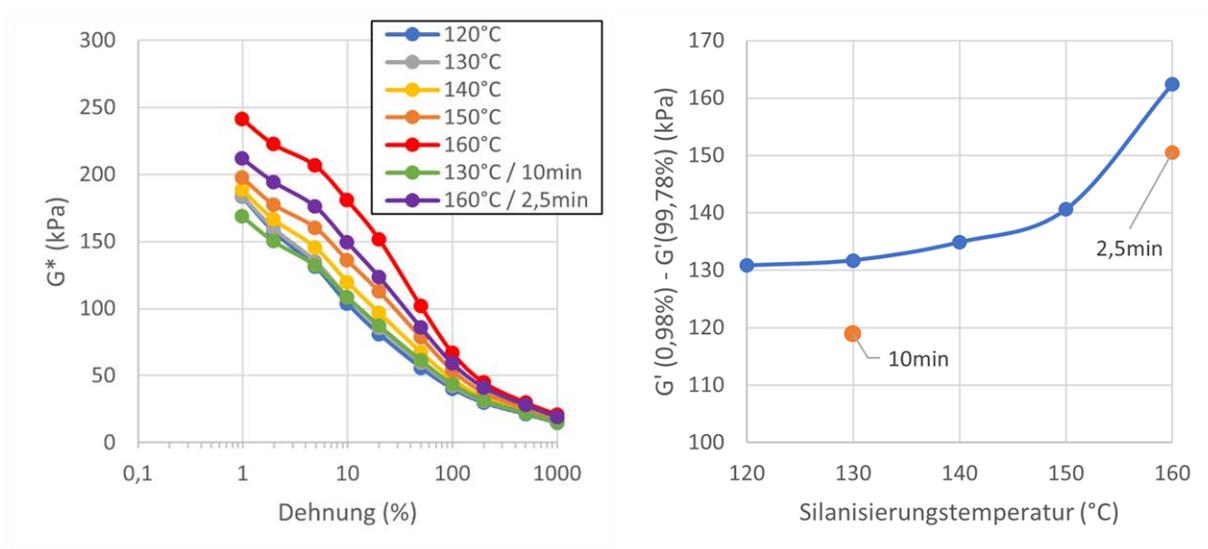


Abbildung 4-23: Links: Einfluss der Silanisierungstemperatur auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude; Rechts: Berechneter Payne-Effekt

Während der berechnete Payne-Effekt im Bereich von 120-150 °C nur unwesentlich ansteigt, ist bei 160 °C ein deutlicher Sprung zu erkennen. Zu erwarten wäre eigentlich, wie bereits beschrieben, dass die Silanisierungsrate bei höherer Reaktionstemperatur steigt und aufgrund der vollständigeren Oberflächenhydrophobierung Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffpartikeln reduziert werden. Jin et al. [24] berichten auch von einem sinkenden Payne-Effekt bei

höherer Silanisierungstemperatur. Ursache für das vorliegende Verhalten ist vermutlich, dass sich die bei höherer Temperatur beobachtete Vorvernetzung während der Dispersionsphase negativ auf den effektiven Abbau von Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen auswirkt. Dies würde auch erklären, warum bei 160 °C Silanisierungstemperatur durch Verkürzen der Mischzeit ein niedrigerer Payne-Effekt erreicht wird. Dass bei niedrigerer Temperatur trotz zu erwartender geringerer Silanisierungsrate ein kleinerer Payne-Effekt gemessen wurde, ist darauf zurückzuführen, dass die Mischungsviskosität mit zunehmender Temperatur sinkt. Durch die höhere Mischungsviskosität werden höhere Scherkräfte erreicht und der Füllstoff effektiver dispergiert. Dass der Payne-Effekt durch längeres Mischen bei niedrigeren Temperaturen weiter verringert wird, stimmt mit den Erkenntnissen aus Kapitel 4.3.2 überein. Die RPA-Ergebnisse deuten somit ebenfalls darauf hin, dass Silanisierungstemperaturen über 150 °C während des Mischens vermieden werden sollten.

4.4.3 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen sind in Abbildung 4-24 dargestellt.

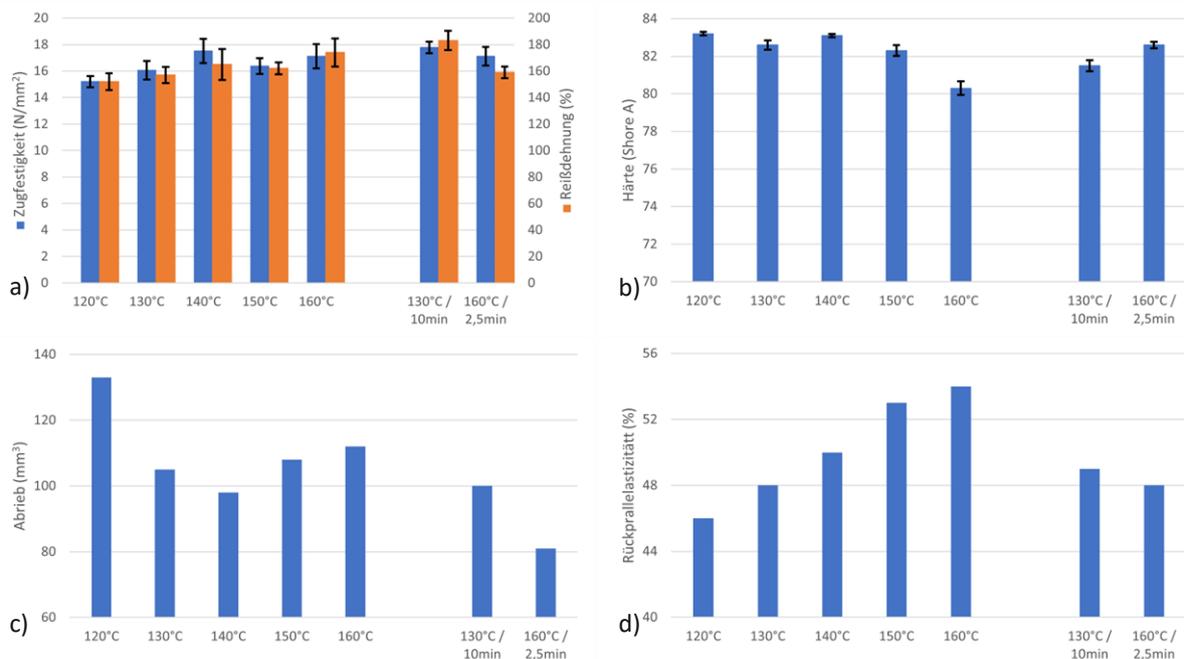


Abbildung 4-24: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Silanisierungstemperatur; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität

Diese zeigen, dass die Silanisierungsrate bei einer Temperatur von 120 °C vermutlich zu niedrig ist. Die schlechtere Zugfestigkeit und der deutlich höhere Abrieb deuten auf geringere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung hin. Die Zugfestigkeiten der anderen Proben unterscheiden sich kaum signifikant voneinander, weshalb eine Beurteilung schwerfällt. Die Ergebnisse der Härtemessungen zeigen einen deutlichen Härteabfall bei 160 °C Silanisierungstemperatur. Auch eine Wiederholung der Messung mit einer neu hergestellten Probe zeigte dasselbe Ergebnis. Die Werte für alle anderen Temperaturen unterscheiden sich nur unwesentlich. Diese Beobachtungen sind unerwartet. Abbildung 4-22 zeigt, dass das gemessene Drehmoment mit zunehmender Silanisierungstemperatur deutlich steigt, was auf eine höhere Vernetzungsdichte hindeutet. Wie in Abbildung 2-9 schematisch dargestellt, würde eine höhere Vernetzungsdichte jedoch zu einem Härteanstieg führen. Weiters wäre bei höherer Vernetzungsdichte auch ein Anstieg der Zugfestigkeit sowie ein Abfall der Reißdehnung zu erwarten, die Messergebnisse zeigen dieses Verhalten jedoch nicht. Dies lässt darauf schließen, dass das höhere gemessene Drehmoment in Abbildung 4-22 nicht durch eine höhere Vernetzungsdichte zu erklären ist. Der Abrieb zeigt nur bei 120 °C Silanisierungstemperatur deutlich schlechtere Werte, alle anderen Proben unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Die Rückprallelastizität kann mit zunehmender Reaktionstemperatur kontinuierlich erhöht werden.

Längeres Mischen bei niedrigerer Temperatur führt dazu, dass sowohl Zugfestigkeit als auch Reißdehnung leicht steigen. Abriebfestigkeit und Rückprallelastizität ändern sich nicht signifikant. Die Härte nimmt durch das längere Mischen aufgrund der in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Effekte ab. Durch kürzeres Mischen bei 160 °C kann der beobachtete Härteabfall verhindert und der Abrieb weiter verbessert werden. Aufgrund der kürzeren Silanisierungszeit sinkt jedoch erneut die Rückprallelastizität.

4.4.4 Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der DMA in Abbildung 4-25 zeigen keine eindeutigen Trends bei Silanisierungstemperaturen im Bereich von 120-150 °C.

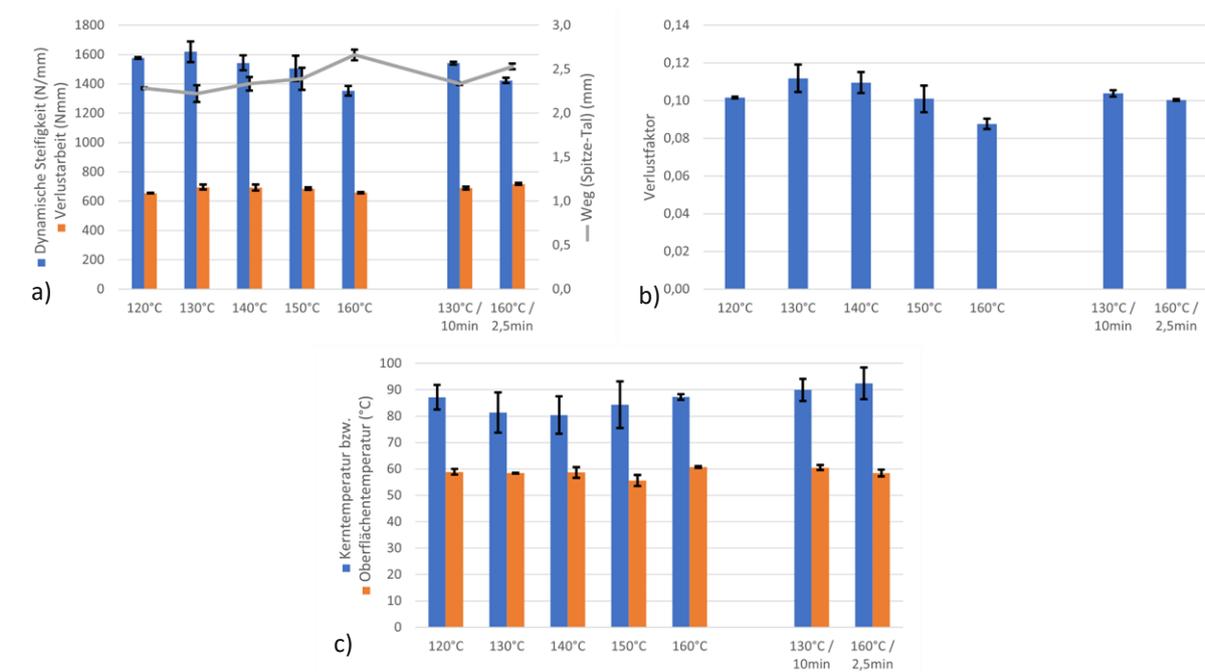


Abbildung 4-25: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Silanisierungstemperatur; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)

Dynamische Steifigkeit, Verlustarbeit, Verlustfaktor und die aus der dynamischen Belastung resultierende Wärmeentwicklung unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Mischen bei 160 °C führt jedoch zu einem Abfall von sowohl dynamischer Steifigkeit als auch Verlustfaktor. Auf die gemessene Wärmeentwicklung ist kein Einfluss zu erkennen.

Bei einer Silanisierungstemperatur von 130 °C bewirkt längeres Mischen keine signifikante Veränderung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften. Kürzeres Mischen bei 160 °C führt zwar zu einer geringfügig höheren dynamischen Steifigkeit, der Verlustfaktor steigt jedoch ebenfalls an. Daraus resultierend kann die Wärmeentwicklung auch so nicht verringert werden.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zeigen, dass sowohl zu hohe als auch zu niedrige Silanisierungstemperaturen die Materialeigenschaften negativ beeinflussen. Durch 5-minütiges Mischen bei einer Silanisierungstemperatur im Bereich von 130-150 °C konnten die besten mechanischen und dynamisch-mechanischen Elastomereigenschaften erreicht werden.

4.5 Untersuchung weiterer Silane

Aufgrund des großen Interesses an bifunktionellen Organosilanen zur Oberflächenmodifizierung von Kieselsäure-Füllstoffen forschen Hersteller laufend an neuen Produkten. Während lange Zeit standardmäßig TESPT verwendet wurde, ist heute eine Vielzahl an Silanen mit unterschiedlichster chemischer Struktur auf dem Markt. Mit Hilfe dieser neuen Silane sollen bestimmte mechanische oder dynamische Elastomereigenschaften gezielt verbessert werden können [6]. Daher wurden in einer Versuchsreihe vor allem in der Reifenindustrie häufig eingesetzte TESPT-Alternativen untersucht (Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: Chemische Struktur der weiteren untersuchten Silane

Chemische Bezeichnung	Abkürzung	Struktur
3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan	Si 264	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SCN} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \end{array}$
3-Mercaptopropyl-di(tridecan-1-oxy-13-pentaethylenoxid)ethoxysilan	Si 363	$\begin{array}{c} \text{H}_{27}\text{C}_{13}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH} \\ \\ \text{H}_{27}\text{C}_{13}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{O} \end{array}$
3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilan	NXT	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \end{array}$
Vinyltriethoxysilan	VTES	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \end{array}$

Blume [6] untersuchte die Reaktionskinetik für eine Vielzahl an Silanen und konnte zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der chemischen Struktur der funktionellen Gruppen sehr stark variiert. Die Thiocyanat-Gruppe von Si 264 weist eine hohe Tendenz zur Absorption an der Kieselsäure-Oberfläche auf, weshalb eine sehr schnelle Silanisierungsreaktionsrate erwartbar ist. Durch eine verkürzte Reaktion

könnte die Mischzeit verringert werden. Darüber hinaus soll laut Hersteller Evonik in Gummimischungen eine höhere Abriebfestigkeit erreicht werden können. Derselbe Hersteller gibt an, dass Si363 in Gummimischungen zu einer geringeren Hysterese und somit verbesserten dynamischen Eigenschaften führt. Aufgrund der langen Alkoxy-Gruppen wird weiters eine effektivere Oberflächenhydrophobierung erwartet. Si 363 bietet außerdem den Vorteil einer verringerten Ethanol-Emission, da pro mol eingesetztem Silan nur ein mol Ethanol abgespalten werden kann [2]. NXT wird von Andrzejewska et al. [2] ebenfalls als Silan mit im Vergleich zu TESPT verbesserten dynamischen Eigenschaften beschrieben. Aufgrund der chemischen Struktur sollte das Silan auch keinen Schwefel freisetzen, wodurch eine Vorvernetzung im Innenmischer verhindert werden kann und somit im Vergleich zu TESPT eine niedrigere Mischungviskosität zu erwarten ist. NXT könnte daher auch weniger empfindlich auf zu hohe Silanisierungstemperaturen reagieren. VTES wird eigentlich als Silan in peroxidvernetzenden Systemen eingesetzt. Die Vinylgruppe kann in der untersuchten schwefelvernetzten Kautschukmischung nicht chemisch an den Kautschuk binden und reagiert somit nur mit der Oberfläche des Füllstoffs. Daher wird zwar eine bessere Füllstoffdispersion erwartet, die mechanischen und dynamischen Eigenschaften sollten sich hingegen kaum verbessern.

Die Kautschukmischungen zur Untersuchung des Einflusses von TESPT-Alternativen wurden gemäß ‚Mischprogramm B‘ aus Tabelle 3-1 hergestellt, wobei TESPT durch das jeweilige Silan ersetzt wurde. Es wurde ein Mischer-Füllgrad von 72 %, eine Silanisierungszeit von 5 min und eine Silanisierungstemperatur von 150 °C gewählt. Um den Einfluss des eingesetzten Silans einordnen zu können, wurde weiters eine Probe ohne Silan analog zu den Silanmischungen hergestellt. Um die unterschiedlichen Mischungen miteinander vergleichen zu können, wurden von den eingesetzten Silanen Si 264, NXT und VTES Si-äquimolare Mengen zu der verwendeten TESPT-Menge verwendet. Somit enthält jede Mischung die gleiche Anzahl an funktionellen Gruppen, welche mit der Kieselsäure-Oberfläche reagieren können. Da Si 363 aufgrund der langen Alkoxy-Gruppen ein relativ hohes Molekulargewicht aufweist, wurde keine Si-äquimolare Menge verwendet. Stattdessen wurde eine von Andrzejewska et al. [2] empfohlene Menge eingesetzt. Die Mischungsrezepturen sind in Tabelle 3-6 zusammengefasst.

4.5.1 Mischkurven

Die in Abbildung 4-26 dargestellten Mischer-Leistungskurven zeigen, dass die BIT bei allen untersuchten Proben mit Silan überschritten wurde und der Füllstoff somit vollständig inkorporiert werden konnte. Die Mischungen, in welchen Si 363 bzw. NXT eingesetzt wurde, weisen im Vergleich zur Probe mit TESPT eine noch kürzere Inkorporationszeit auf. Die in g) dargestellten aufgezeichneten Stempelwege zeigen, dass der Stempel bei den Mischungen mit den neu untersuchten Silanen deutlich vor dem Lüftungsschritt bei 3 min Mischzeit seine Endposition erreicht.

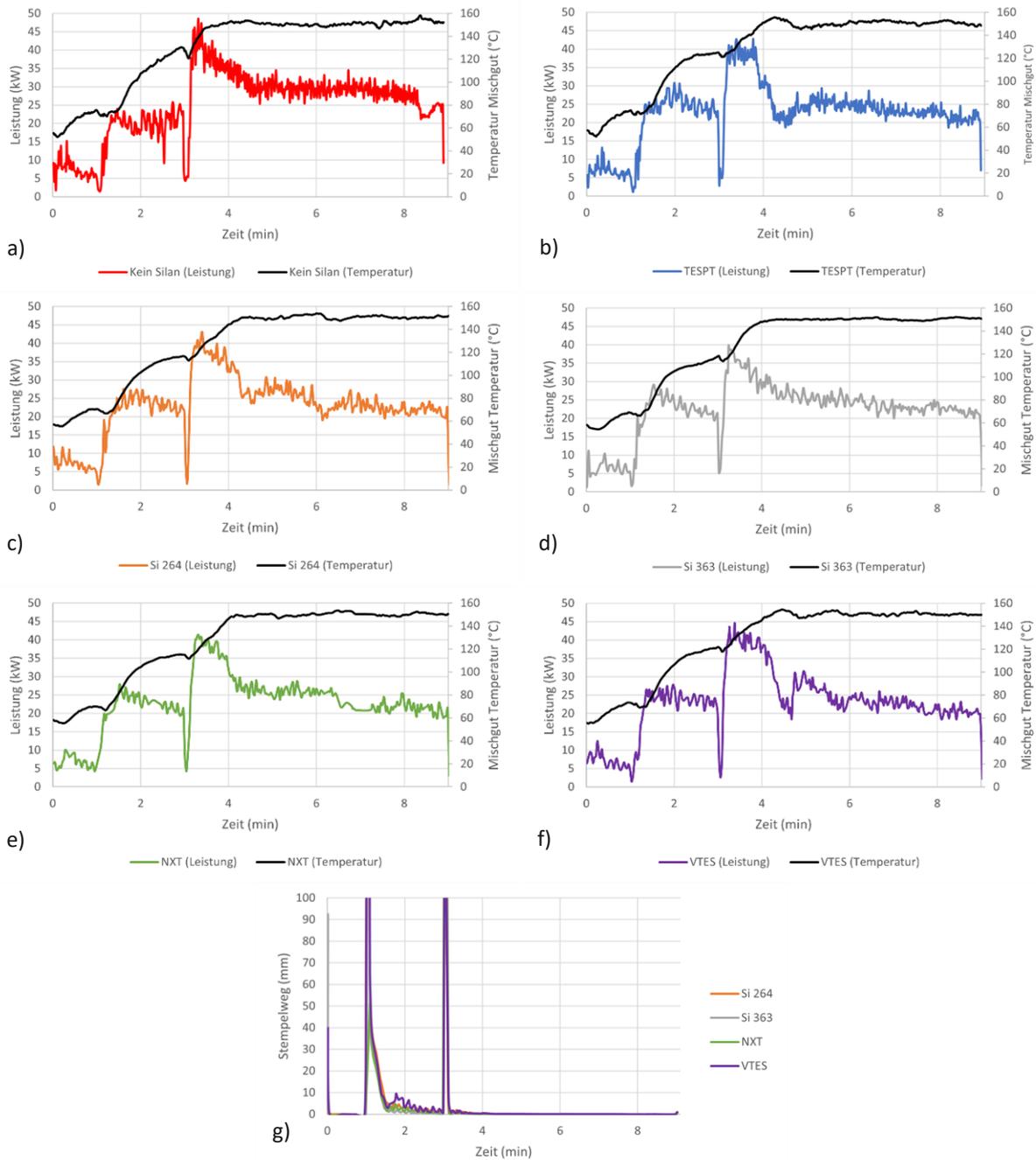


Abbildung 4-26: Verlauf der Mischer-Leistung und der Mischgut-Temperatur beim Einsatz des Silans: a) Kein Silan; b) TESPT; c) Si 264; d) Si 363; e) NXT; f) VTES; und die Stempelwege (g)

4.5.2 Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften

Erwartungsgemäß reduzieren alle untersuchten Silane die Mischungsviskosität (siehe Abbildung 4-27). Wie von Blume [6] beschrieben, verringert der Einsatz der Silane Si 264, Si 363 und NXT die Viskosität sogar noch weiter als TESPT. Die langen Alkoxy-Gruppen von an dem Füllstoff gebundenem Si 363 scheinen die Oberfläche der Kieselsäure noch effektiver abschirmen zu können. Da NXT aufgrund der

chemischen Struktur nicht als Schwefeldonor fungiert, können keine pre-scorch Effekte auftreten und die Viskosität wird ebenfalls im Vergleich zu TESPT noch deutlich reduziert. Blume [6] berichtete weiters, dass VTES schneller mit der Kieselsäure-Oberfläche reagiert als TESPT. In der untersuchten Probe konnte diese Beobachtung jedoch nicht nachgewiesen werden, die Mischungsviskositäten unterscheiden sich nur unwesentlich.

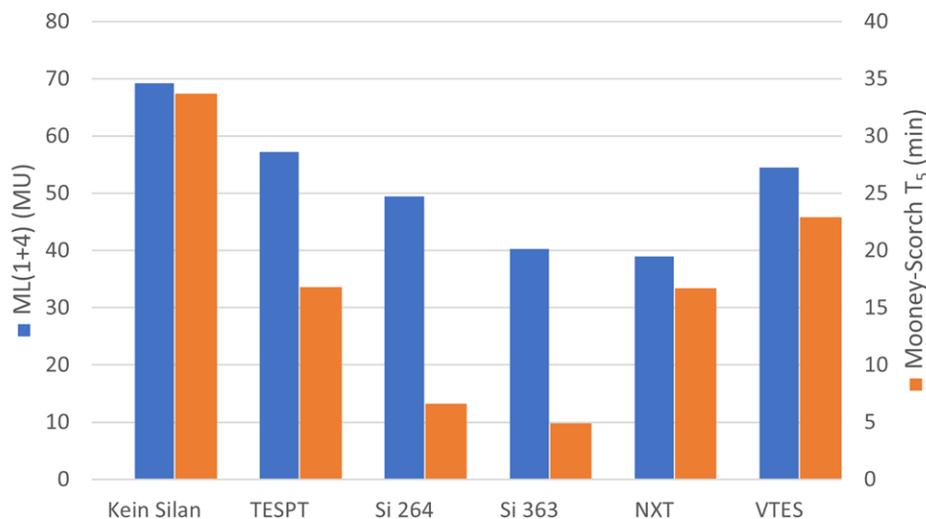


Abbildung 4-27: Einfluss des eingesetzten Silantyps auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T₅)

Auch die Scorchzeiten werden durch den Silaneinsatz deutlich verkürzt. Selbst VTES, welches keinen Schwefel enthält, verringert die Scorchzeit. Dieser Effekt ist auf die Abschirmung der sauren Silanol-Gruppen an der Kieselsäure-Oberfläche, welche verzögernd auf das Vulkanisationssystem wirken, zurückzuführen. Überraschend ist der massive Einfluss von Si 264 und Si 363. Aufgrund der höheren Reaktivität der Thiocyanat- bzw. Mercaptogruppe war eine schnellere Schwefelvernetzung zu erwarten, solch ein enormer Effekt ist jedoch trotzdem überraschend.

Die entsprechenden Vernetzungsisothermen aus Abbildung 4-28 zeigen, dass die unterschiedlichen Silane zu einem deutlich veränderten Vulkanisationsverhalten führen.

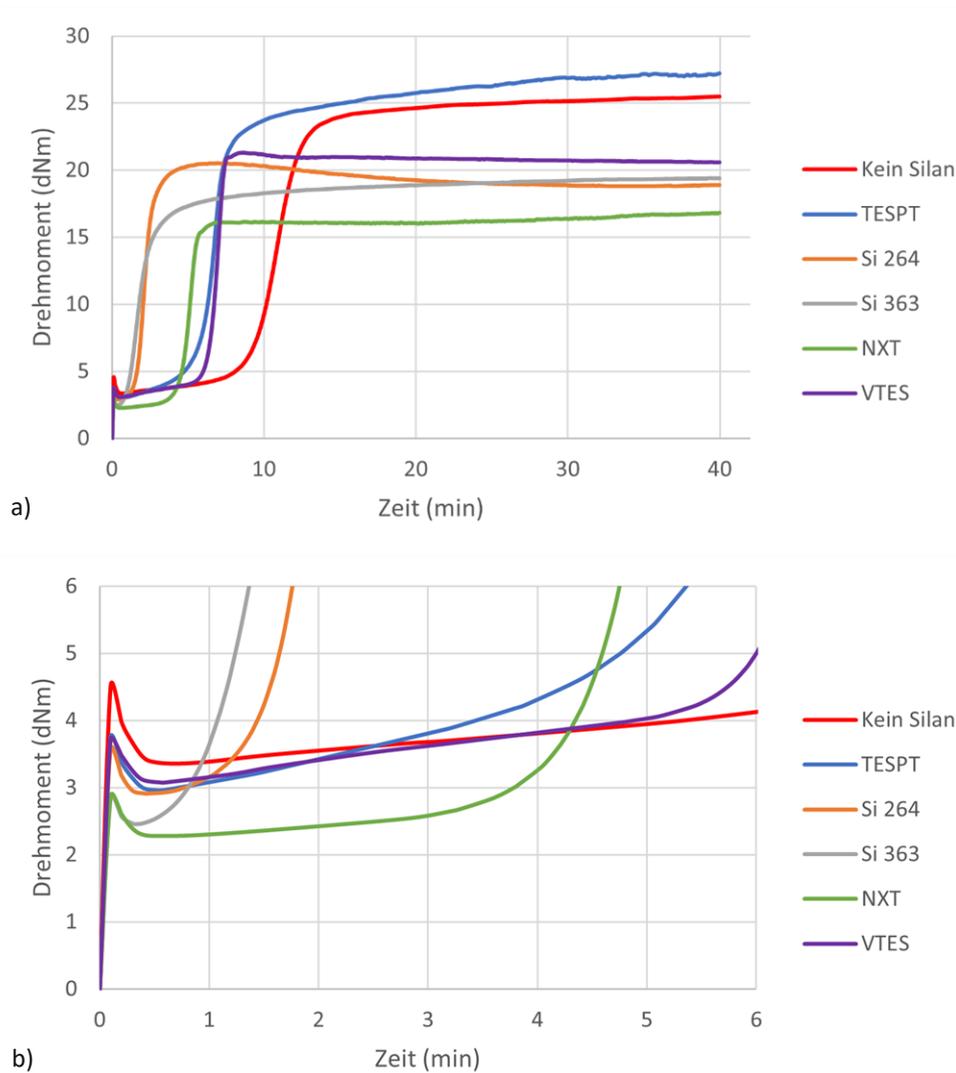


Abbildung 4-28: a) Einfluss des eingesetzten Silanstyps auf das Vernetzungsverhalten; b) Vergrößerte Ansicht der Induktionsperiode

Es ist ein zu den Mooney-Scorch Messungen identes Verhalten zu beobachten. Die Proben mit Si 264 und Si 363 vulkanisieren deutlich schneller an, mit NXT etwas schneller und mit VTES etwa gleich schnell wie mit TESPT. Das niedrigere Drehmomentminimum bei den Mischungen mit Si 363 und NXT zu Beginn der Vernetzungsisothermen kann auf eine stärkere Deagglomeration zurückzuführen sein. Ist das der Fall, sollte dies auch durch einen geringeren Payne-Effekt nachgewiesen werden können. Auffällig ist auch, dass von den neu untersuchten Silanen VTES das höchste maximale Drehmoment aufweist. Alle anderen schwefelhaltigen TESPT-Alternativen führen zu einem deutlich niedrigeren maximalen Drehmoment. Die Beobachtung, dass lediglich durch Variation des eingesetzten Silans ein derart großer Einfluss auf das Vulkanisationsverhalten genommen werden kann, ist unerwartet und

könnte neue Möglichkeiten in Hinblick auf die Compoundierung von kieselensäuregefüllten Kautschukmischungen bieten.

Die Ergebnisse der RPA-Messungen in Abbildung 4-29 zeigen, dass nicht alle Silane Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen gleichermaßen wirksam reduzieren. Si 363 und NXT verringern bei äquimolaren Silan-Kieselensäure-Kopplungsstellen den berechneten Payne-Effekt effektiver als TESPT. Obwohl durch den Einsatz von Si 264 und VTES die Viskosität weiter verringert werden konnte, weisen beide Silane einen höheren Payne-Effekt auf. VTES führt sogar zu einem schlechteren Wert als der Einsatz von gar keinem Silan.

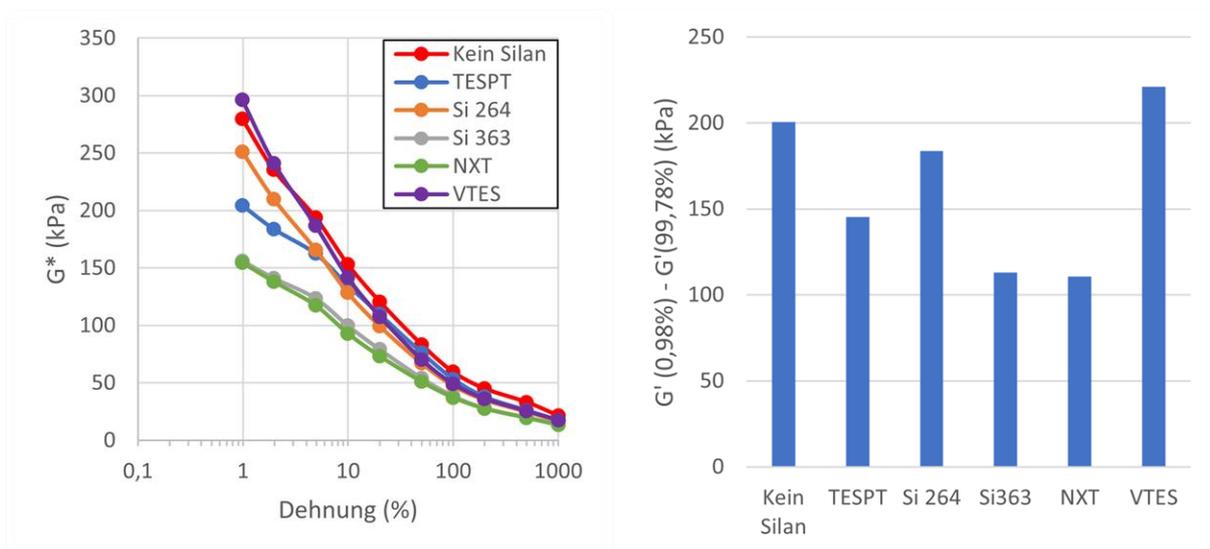


Abbildung 4-29: Links: Einfluss des eingesetzten Silantyps auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude; Rechts: Berechneter Payne-Effekt

4.5.3 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften sind in Abbildung 4-30 dargestellt.

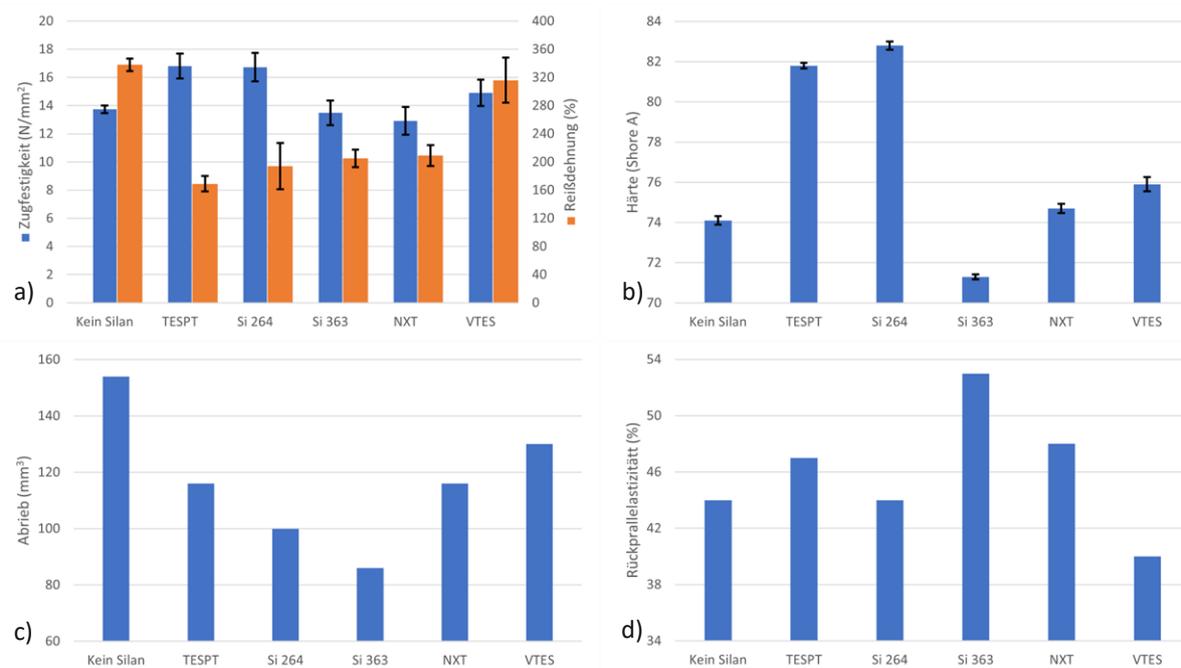


Abbildung 4-30: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingesetzten Silantyp; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität

Die Probe von Si 264 weist mit TESPT vergleichbare Ergebnisse der Zugfestigkeits- und Härtemessung auf. Der Abrieb konnte, wie vom Hersteller angegeben, verbessert werden, die Rückprallelastizität ist jedoch ebenfalls geringfügig kleiner. Si 363 und NXT führen zu signifikant geringeren Zugfestigkeiten und Härtewerten. Die Probe mit Si 363 zeichnet sich jedoch durch eine deutlich verbesserte Abriebfestigkeit und Rückprallelastizität aus. Vor allem aufgrund des sehr günstigen Abriebverhaltens wurde daher in einer weiteren Versuchsreihe untersucht, ob durch Variation des Silangehalts Zugfestigkeit und Härte auf das Niveau von TESPT gehoben werden könnten.

Die Ergebnisse in Abbildung 4-31 zeigen, dass Zugfestigkeit und Härte mit sinkendem Si 363-Gehalt etwas verbessert werden konnten. Die hohe Abriebfestigkeit konnte jedoch nicht beibehalten werden. Da VTES die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen nicht verbessert, weist die Probe mit VTES eine mit der Probe ohne Silan vergleichbare Zugfestigkeit und Reißdehnung auf. Der geringere Abrieb ist auf die verbesserte Füllstoffdispersion durch Oberflächenhydrophobierung zurückzuführen.

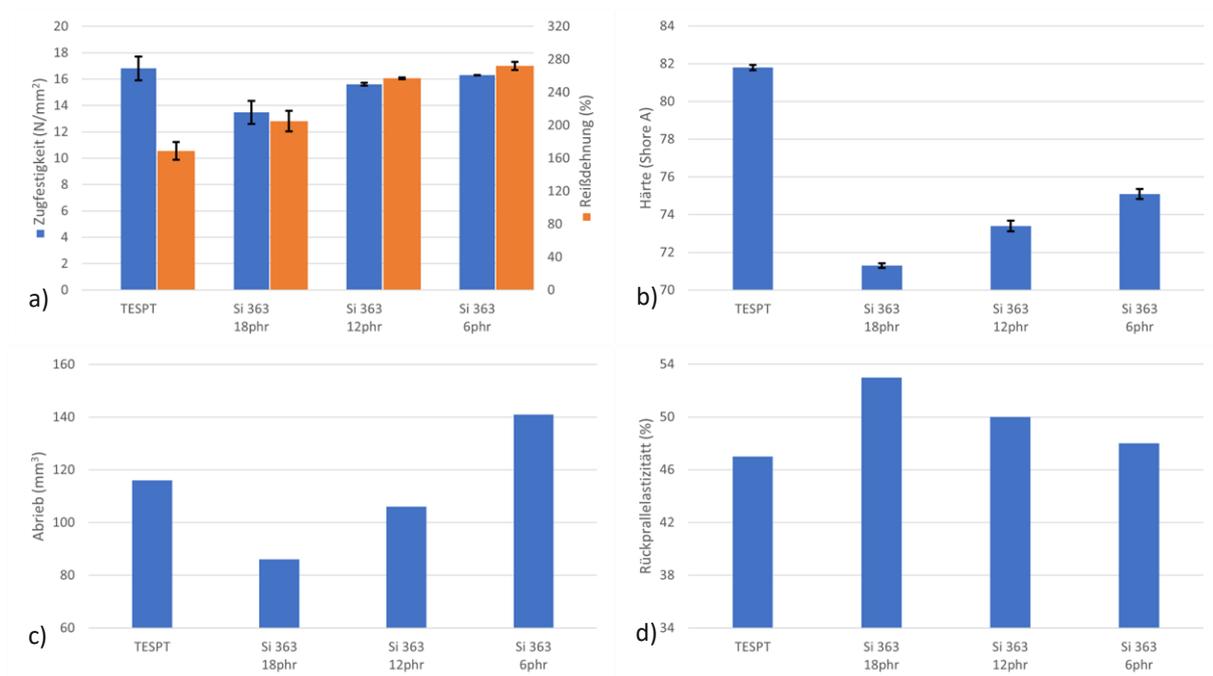


Abbildung 4-31: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Si 363; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität

Basierend auf den Ergebnissen der mechanischen Untersuchungen zeigt Si 363 im Vergleich zu TESPT deutliche Vorteile hinsichtlich der Abriebfestigkeit und Rückprallelastizität, jedoch auf Kosten der Zugfestigkeit und Härte. Si 264 führt auch zu einem etwas besseren Abrieb, die anderen mechanischen Eigenschaften sind mit jenen von TESPT vergleichbar. Somit stellen in Bezug auf die betrachteten mechanischen Eigenschaften nur diese beiden Silane relevante Alternativen für die untersuchte Kautschukmischung dar. Si 363 bietet außerdem den sicherheitstechnischen Vorteil einer verringerten Freisetzung von Ethanol.

4.5.4 Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften

Wie Abbildung 4-32 zeigt, konnte, im Vergleich zur Probe ohne Silan, die dynamische Steifigkeit durch den Einsatz von Si 264 und Si 363 deutlich verbessert werden. Mit NXT wurden geringfügig höhere Werte gemessen. Die durch den Einsatz von TESPT erhalten dynamische Steifigkeit konnte jedoch mit keinem der anderen untersuchten Silane erreicht werden. Dasselbe gilt für die gemessene Verlustarbeit. Durch Si 264, Si 363 und NXT konnte die Verlustarbeit zwar reduziert werden, TESPT verringert den Wert jedoch deutlich effektiver. Für den Verlustfaktor in b) wurden ähnliche Ergebnisse

erhalten. Bis auf VTES konnte mit alle anderen Silanen eine Verbesserung im Vergleich zur Probe ohne Silan erreicht werden. Obwohl von den Herstellern mit verbesserten dynamischen Eigenschaften geworben wurde, zeigen die Proben mit Si 363 und NXT lediglich mit TESPT vergleichbare Ergebnisse. Aufgrund der Messchwankungen kann kein signifikanter Unterschied zwischen den drei Silanen festgestellt werden. Si 264 führt hingegen zu einem geringfügig höheren Verlustfaktor. Daraus resultierend wurde bei der Probe mit Si 264 eine höhere Wärmeentwicklung festgestellt. Für die Proben mit TESPT, Si 363 und NXT wurden vergleichbare Temperaturmessergebnisse aufgezeichnet.

Wie erwartet zeigt VTES die nahezu gleichen dynamischen Eigenschaften wie die Probe ohne Silan. Da die Vinylgruppe von VTES nicht an die Polymermatrix bindet, kann keine höhere Verstärkung durch Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen erreicht werden.

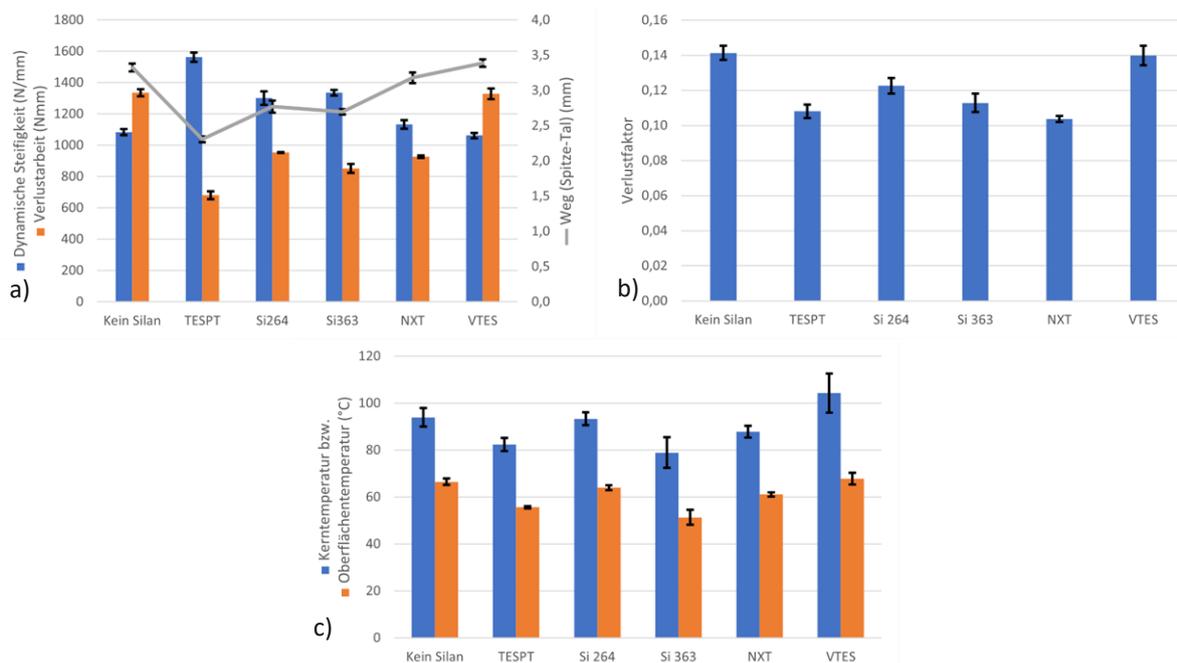


Abbildung 4-32: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingesetzten Silantyp; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)

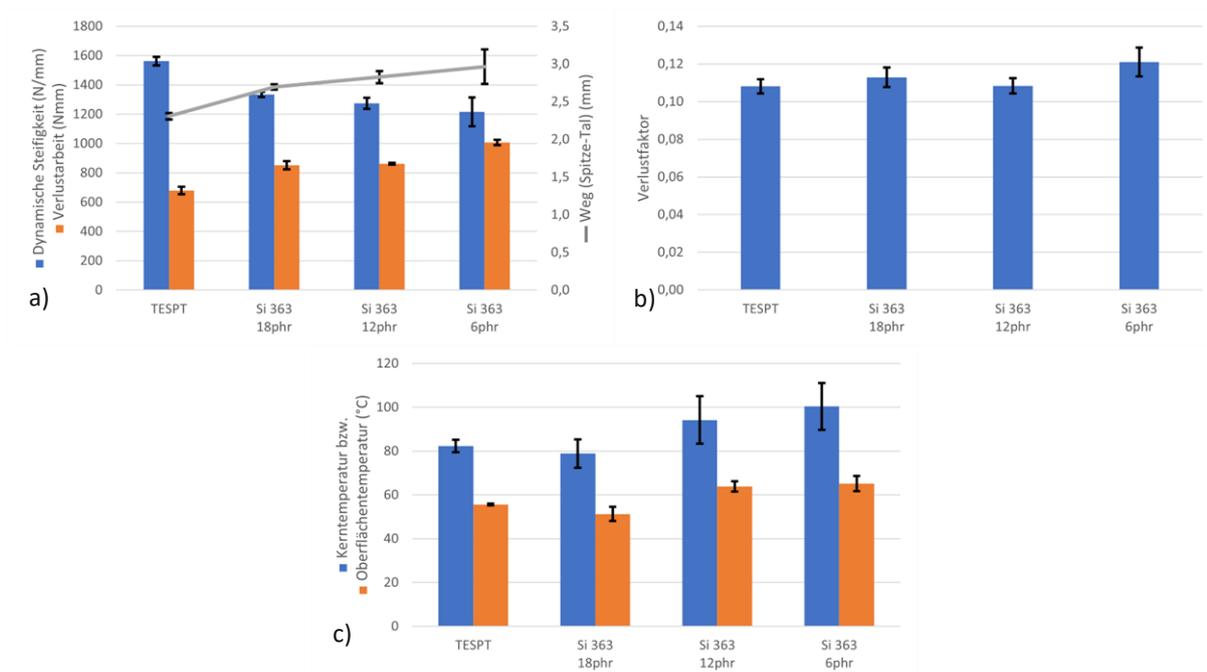


Abbildung 4-33: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Si 363; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)

Abbildung 4-33 zeigt weiters die Ergebnisse der Versuche mit variierendem Si 363-Gehalt. Es zeigt sich ein ähnlicher Trend, wie er in Kapitel 4.2.4 bei Variation des TESPT-Gehalts beobachtet wurde. Abnehmender Si 363-Gehalt führt zu einer geringeren dynamischen Steifigkeit und einer höheren Verlustarbeit. Der Verlustfaktor nimmt mit sinkendem Gehalt leicht zu. Daraus resultierend wurde mit 18 phr Si 363 die geringste Wärmeentwicklung festgestellt.

4.6 Vergleich der Eigenschaften von mit in-situ und ex-situ silanisierter Kieselensäure gefüllten Compounds

Wie gezeigt werden konnte, ist beim Einsatz von Kieselensäuren in SBR/BR Gummimischungen für eine optimale Verstärkung eine Modifizierung der Kieselensäure-Oberfläche essenziell. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte diese Oberflächenmodifizierung unter Zugabe von Silanen während der ersten Mischstufe im Innenmischer (in-situ). Diese in-situ Silanisierung weist jedoch einige Nachteile auf.

Für die Silanisierung müssen, um optimale Reaktionsbedingungen zu gewährleisten, bestimmte Mischzeiten bei genau definierten Temperaturen eingehalten werden.

Eine Möglichkeit, diese in-situ Silanisierung zu umgehen, bietet der Einsatz von kommerziell erhältlicher vorsilanisierter Kieselsäure. Bei dieser vorsilanisierten Kieselsäure erfolgte die Oberflächenmodifikation vor der ersten Mischstufe in einem eigenen chemischen Reaktor (ex-situ). Das Produkt ‚Coupsil‘ der Firma Evonik wird hergestellt, indem Kieselsäure und Silan in einem Reaktionsmedium (meist Toluol) vorgelegt und für mehrere Stunden erhitzt werden. Durch die Abwesenheit von Kautschukmatrix oder anderen Additiven, welche möglicherweise zu Nebenreaktionen führen können, wird eine vollständigere Oberflächenmodifizierung erwartet. Ist dies der Fall, könnten die Elastomereigenschaften weiter verbessert werden. Vorsilanisierte Kieselsäuren bieten im Vergleich zur in-situ Silanisierung weiters die Vorteile einer kürzeren Mischzeit und geringeren Abspaltung von Ethanol, da die Kieselsäure bereits modifiziert wurde. Nachteilig ist hingegen, dass während dem Mischprozess durch Aufbrechen von Kieselsäure-Clustern unmodifizierte Oberfläche frei werden kann [5].

Im letzten Schritt dieser Arbeit wurde daher untersucht, welche Vor- und Nachteile die im Rahmen dieser Arbeit optimierte in-situ Silanisierung im Vergleich zum Einsatz der vorsilanisierten Kieselsäure Coupsil 8113 mit sich bringt. Bei Coupsil 8113 handelt es sich um ein Reaktionsprodukt von Si 69 (TESPT) und der gefällten Kieselsäure Ultrasil VN 3 und somit dasselbe Silan und dieselbe Kieselsäure mit gleicher spezifischer Oberfläche, welche für die in-situ Silanisierung verwendet wurden. Umgerechnet auf die gemäß Mischungsrezeptur eingesetzte Menge an vorsilanisierter Kieselsäure entspricht die Silanmenge in Coupsil 8113 7,5 phr Si 69 und somit deutlich weniger als die für die in-situ Silanisierung optimal erachteten 12 phr.

In der Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses von vorsilanisierter Kieselsäure wurde eine Probe mit Rezeptur gemäß Tabelle 3-4 unter den als optimal betrachteten Silanisierungsbedingungen (5 min Silanisierungszeit, 150 °C Silanisierungstemperatur) hergestellt und eine weitere Probe mit selber Rezeptur, aber mit verkürzter Mischzeit (0 min Silanisierungszeit). Die Probe mit ex-situ silanisierter Kieselsäure wurde nach der Mischungsrezeptur in Tabelle 3-7 gemäß ‚Mischprogramm B‘ aus Tabelle 3-1 hergestellt. Die Mischung wurde jedoch bereits nach 4 min Mischzeit ausgeworfen, da zum einen auf die Silanisierungszeit verzichtet werden kann und zum anderen bei zu langer Mischzeit unmodifizierte Kieselsäure-

Oberfläche frei werden könnte. Erste Vorversuche haben gezeigt, dass ein Mischer-Füllgrad von 72 % für die Probe mit vorsilanisierter Kieselsäure zu hoch ist. Daher wurde diese Probe bei einem Füllgrad von 65 % gemischt. Als dritte Vergleichsprobe mit einer ähnlichen Silanmenge wie in der Mischung mit ex-situ silanisierter Kieselsäure wurde eine Mischung gemäß Tabelle 3-3 (8 phr TESPT) hergestellt.

4.6.1 Mischkurven

Die in Abbildung 4-34 a) dargestellten Kurven zeigen, dass der Stempel bei allen Proben die Endposition deutlich vor dem Lüftungsschritt erreicht. Die Mischer-Leistungskurven zeigen für die Probe mit vorsilanisierter Kieselsäure jedoch, dass die BIT nicht überschritten wurde, was auf eine nicht vollständige Füllstoffinkorporation hindeutet. Vorsilanisierte Kieselsäure lässt sich demnach ähnlich schlecht in die Kautschukmatrix einmischen wie unmodifizierte Kieselsäure. Aufgrund der schlechteren Füllstoffinkorporation steigt die in das Mischgut eingebrachte Gesamtenergie deutlich langsamer. Wie in c) zu sehen ist, wirkt sich dies auch auf die Mischungstemperatur aus. Durch die Inkorporation entsteht aus dem Zwei-Phasen-System Kautschuk und Füllstoff eine einzige Kautschuk-Phase, wodurch die Mischungsviskosität ansteigt. Für das Mischen der ‚in-situ‘ Mischungen bei konstanter Drehzahl muss folglich mehr Energie aufgewendet werden und durch den erhöhten Energieeintrag steigt die Temperatur des Mischguts deutlich schneller an [34].

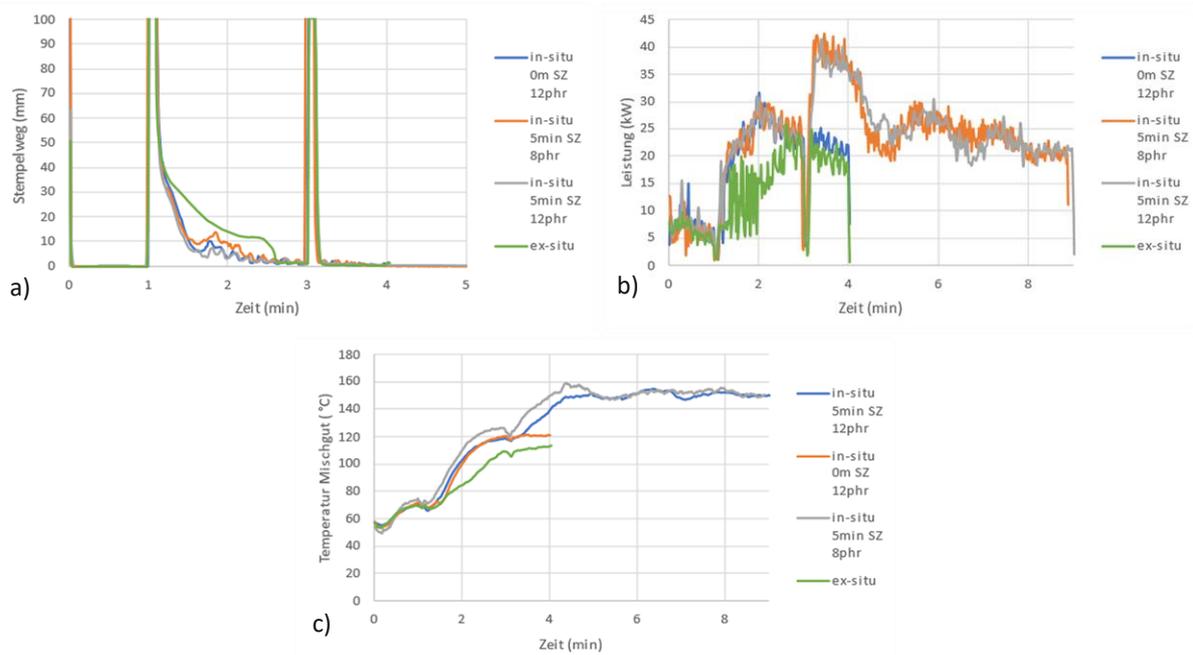


Abbildung 4-34: a) Stempelweg, b) Mischer-Leistungskurve und c) Mischgut-Temperatur bei in-situ Silanisierung bzw. Einsatz von vorsilanisierter Kieselsäure

4.6.2 Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften

Wie in Abbildung 4-35 zu sehen ist, weist bei gleicher Gesamtmischzeit von 4 min die Probe mit in-situ silanisierter Kieselsäure eine deutlich niedrigere Mischungsviskositäten auf als die Probe mit vorsilanisierter. 5 min Silanisierungszeit bei 150 °C bewirken, wie bereits in Kapitel 4.3.2 beschrieben, keine signifikante Veränderung. In Kapitel 4.2.2 wurde bereits diskutiert, warum der Einsatz von mehr Silan zu niedrigeren Mischungsviskositäten führt. Ein Vergleich der 8 phr-Mischung mit der ex-situ zeigt, dass bei annähernd gleicher Menge an eingesetztem Silan die in-situ Silanisierung deutlich größeren Effekt auf die Mooney-Viskosität nimmt. Die niedrigere Viskosität deutet auf eine bessere Hydrophobierung und geringere Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen hin, könnte jedoch auch durch die Schmierwirkung des flüssigen Silans hervorgerufen werden. Die Mooney-Scorchzeiten der vier untersuchten Proben unterscheiden sich nur minimal voneinander, durch den Einsatz von vorsilanisierter Kieselsäure wurde eine geringfügig kürzere Scorchzeit gemessen.

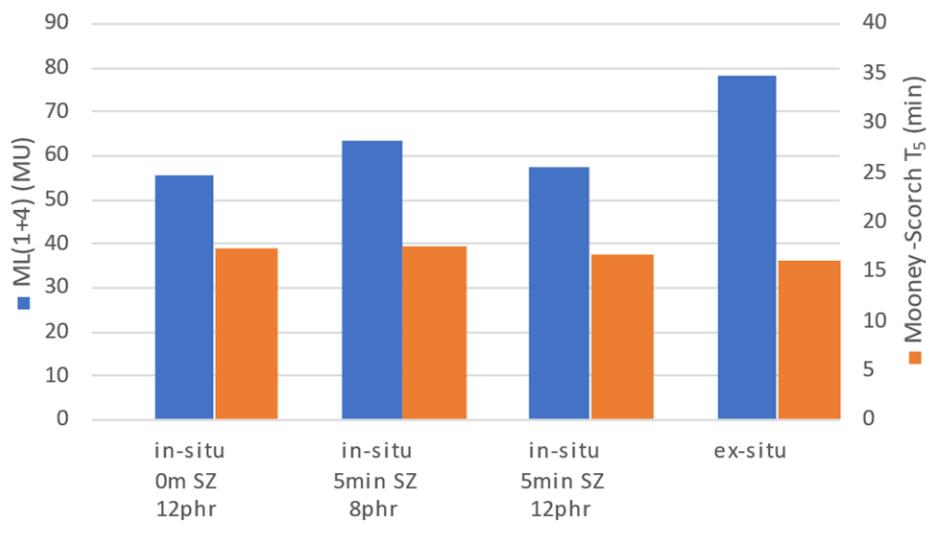


Abbildung 4-35: Einfluss von in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T_5)

Die Vernetzungsisothermen in Abbildung 4-36 zeigen, dass in-situ Silanisierung zu einem niedrigeren Drehmomentminimum zu Beginn der Kurve führt. Dies deutet darauf hin, dass die Kieselsäureaggregate in der Aufwärmphase zu Beginn der Vernetzung eine geringere Tendenz zur Reagglomeration aufweisen [27]. Eine mögliche Ursache für die geringere Dispersionsstabilität der vorsilanisierten Kieselsäure ist, dass durch dispersives Mischen während der ersten Mischstufe unmodifizierte Kieselsäure-Oberfläche freigelegt wird. Die Probe ‚ex-situ‘ weist weiters ein höheres Drehmomentmaximum auf. Das maximale Drehmoment hängt neben den Polymer-Polymer- und Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen auch von den Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen ab [5]. Wie die Viskositätsmessungen bereits andeuteten, liegt in der Probe mit vorsilanisierter Kieselsäure vermutlich ein ausgeprägteres Füllstoff-Netzwerk vor, welches zu diesem höheren Drehmomentmaximum führt. Diese Vermutung kann aufgrund des höheren Payne-Effekts (Abbildung 4-37) bestätigt werden. Die geringfügig schnellere Vernetzung der Probe mit ex-situ silanisierter Kieselsäure stimmt mit den Messergebnissen der Mooney-Scorchzeiten überein.

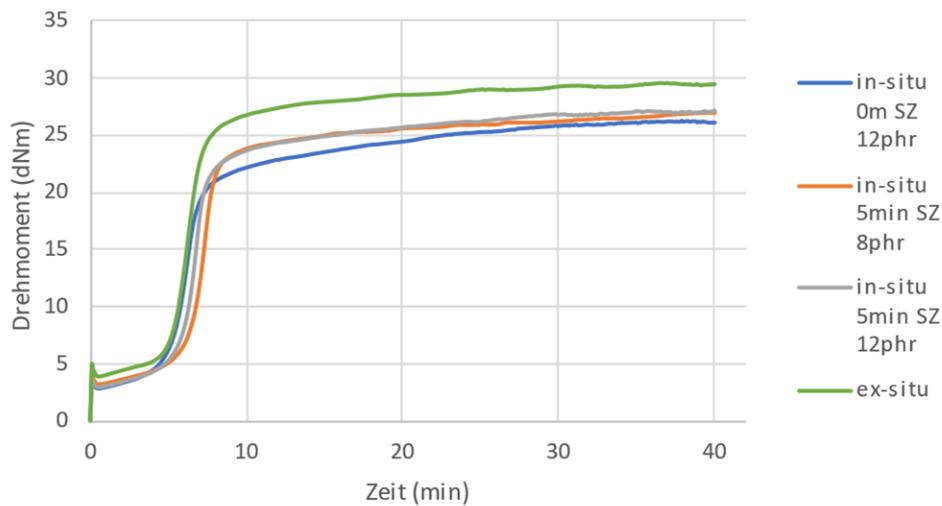


Abbildung 4-36: Einfluss von in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure auf das Vernetzungsverhalten

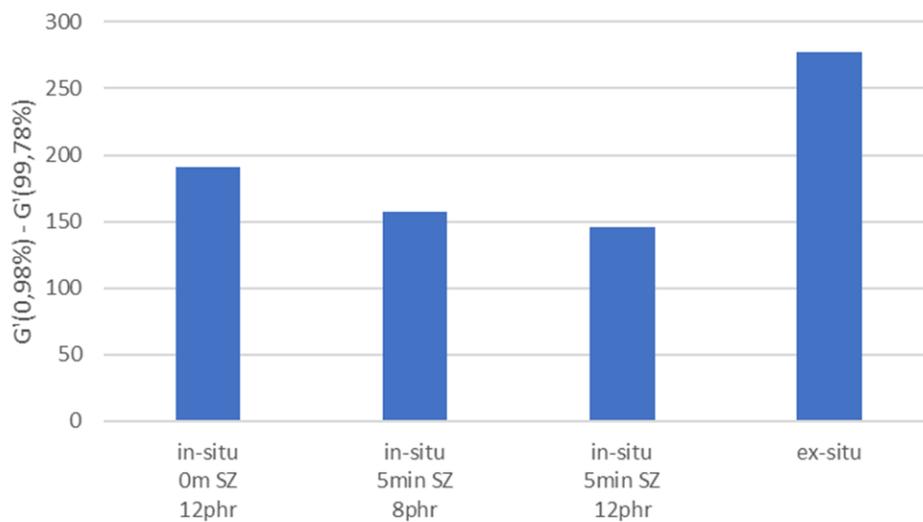


Abbildung 4-37: Einfluss von in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure auf den berechneten Payne-Effekt

Die Ergebnisse der RPA-Messungen in Abbildung 4-37 zeigen, dass durch in-situ Silanisierung ein deutlich geringerer Payne-Effekt erreicht wird. Selbst bei 0 min Silanisierungszeit (und somit gleich langer Gesamtmischzeit wie bei der Probe mit vorsilanisierter Kieselsäure) wurde ein effektiverer Abbau von Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen nachgewiesen. Durch Verlängerung der Reaktionszeit kann der Payne-Effekt noch weiter reduziert werden. Ein Vergleich der 8 phr-Mischung mit der ex-situ zeigt erneut, dass bei annähernd gleicher Menge an eingesetztem Silan die in-situ Silanisierung Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke effektiver abzubauen zu scheitert. Diese

Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch in-situ Silanisierung eine vollständigere Oberflächenmodifizierung erreicht werden kann als durch ex-situ, was jedoch sehr unerwartet wäre. Eine weitere mögliche Ursache ist, dass durch die Zerkleinerung der Füllstoffpartikel unmodifizierte Kieselsäure-Oberfläche freigelegt wird, was zur Reagglomeration führen kann [5].

4.6.3 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen sind in Abbildung 4-38 dargestellt.

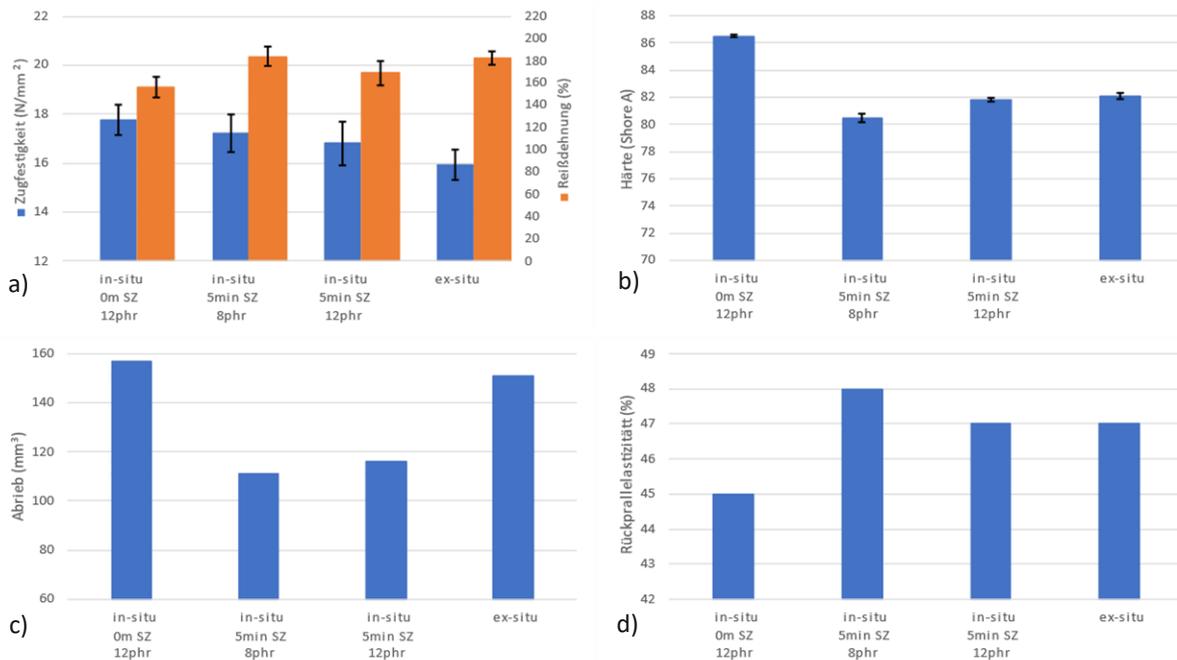


Abbildung 4-38: Mechanische Eigenschaften von Compounds mit in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität

Diese zeigen für die Proben mit in-situ Silanisierung eine signifikant höhere Zugfestigkeit und geringere Reißdehnung. Dies deutet darauf hin, dass im Vergleich zur Probe mit vorsilanisierter Kieselsäure eine Verbesserung der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen erreicht werden kann. Eine Verlängerung der Silanisierungszeit führt, wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, zu keiner signifikanten Veränderung der Zugfestigkeit. Die Härtemessung zeigt nur für die Proben ,in-situ 0 min

Silanisierungszeit' einen deutlich höheren Wert, die anderen Proben unterscheiden sich diesbezüglich kaum. Der geringfügig niedrigere Wert für die Probe mit 8 phr Silan erscheint kaum signifikant. Die Ergebnisse in c) zeigen, dass durch optimale Reaktionsbedingungen (5 min Silanisierungszeit) für die in-situ Silanisierung eine bessere Abriebfestigkeit erreicht werden kann. Bei gleich langer Mischdauer unterscheiden sich die Proben mit in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure nur geringfügig. Für die Rückprallelastizität wurden bei gleich langer Mischdauer minimal unterschiedliche Werte gemessen, die im Bereich der durch die Prüfmethode bedingten Messschwankung von 2-6 % liegen [38].

4.6.4 Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der DMA in Abbildung 4-39 a) zeigen, dass die Probe mit vorsilanisierter Kieselsäure die niedrigste dynamische Steifigkeit (und somit in weiterer Folge den größten Weg (Spitze-Tal)) und die höchste gemessene Verlustarbeit aufweist. Der Verlustfaktor der Probe ‚ex-situ‘ ist dagegen vergleichbar klein wie jener der Probe mit in-situ Silanisierung bei optimaler Silanisierungszeit. In Bezug auf die durch die dynamische Belastung bedingte Temperaturentwicklung kann durch in-situ Silanisierung eine signifikante Reduktion gemessen werden. Der Einfluss der Silanmenge und Silanisierungszeit auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften wurde bereits in Kapitel 4.2.4 bzw. 4.3.4 beschrieben.

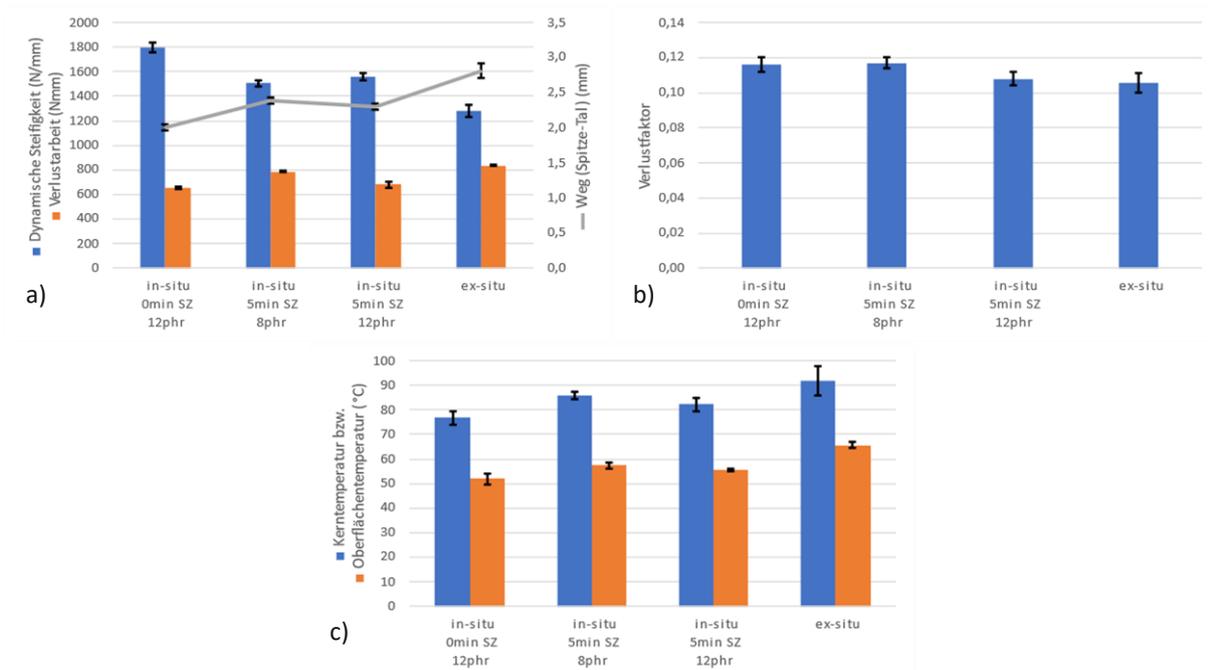


Abbildung 4-39: Dynamisch-mechanische Eigenschaften von Compounds mit in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)

4.7 REM-Oberflächenanalyse

Abschließend wurde anhand ausgewählter Proben untersucht, ob Rasterelektronenmikroskopie geeignet ist, Informationen über die Morphologie von Elastomerwerkstoffen zu gewinnen. Dazu wurden die Bruchflächen von drei Proben mittels eines Rasterelektronenmikroskops analysiert. Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben. Um möglichst deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben beobachten zu können, wurden dafür die drei in Tabelle 3-10 angeführten Mischungen ausgewählt.

In Abbildung 4-40 a) ist eine REM-Aufnahme von Probe #1 dargestellt. Probe #1 wurde ohne Silan hergestellt und bereits nach 4 min Mischzeit ausgeworfen, weshalb im Vergleich zu den beiden anderen Proben eine deutlich schlechtere Füllstoffverteilung zu erwarten wäre. Zu sehen sind fein verteilte helle Punkte im Größenbereich von einigen nm, die auf Silica-Aggregate hindeuten könnten. Um Informationen über die Zusammensetzung dieser hellen Punkte zu erhalten, wurde ein EDX-Element-Mapping eines Bildausschnitts b) durchgeführt. Dieses Mapping zeigt, dass entgegen der Erwartungen Silizium homogen verteilt zu sein scheint (siehe c).

An den Stellen der hellen Punkte in b) können in c) keine Auffälligkeiten beobachtet werden. Stattdessen sind an den Stellen der hellen Punkte in b) Anhäufungen von Zink detektiert worden (vergleiche b) und d)). Zink wird in der untersuchten Kautschukmischung in Form von Zinkoxid als Aktivator für das Beschleunigersystem zugegeben. Da es nur in geringen Mengen eingesetzt wird, wirkt es überraschend, solche Anhäufungen zu beobachten. Kieselsäure-Aggregate scheinen somit mit der verwendeten Untersuchungsmethode selbst in der Probe ohne Silan nicht beobachtbar zu sein.

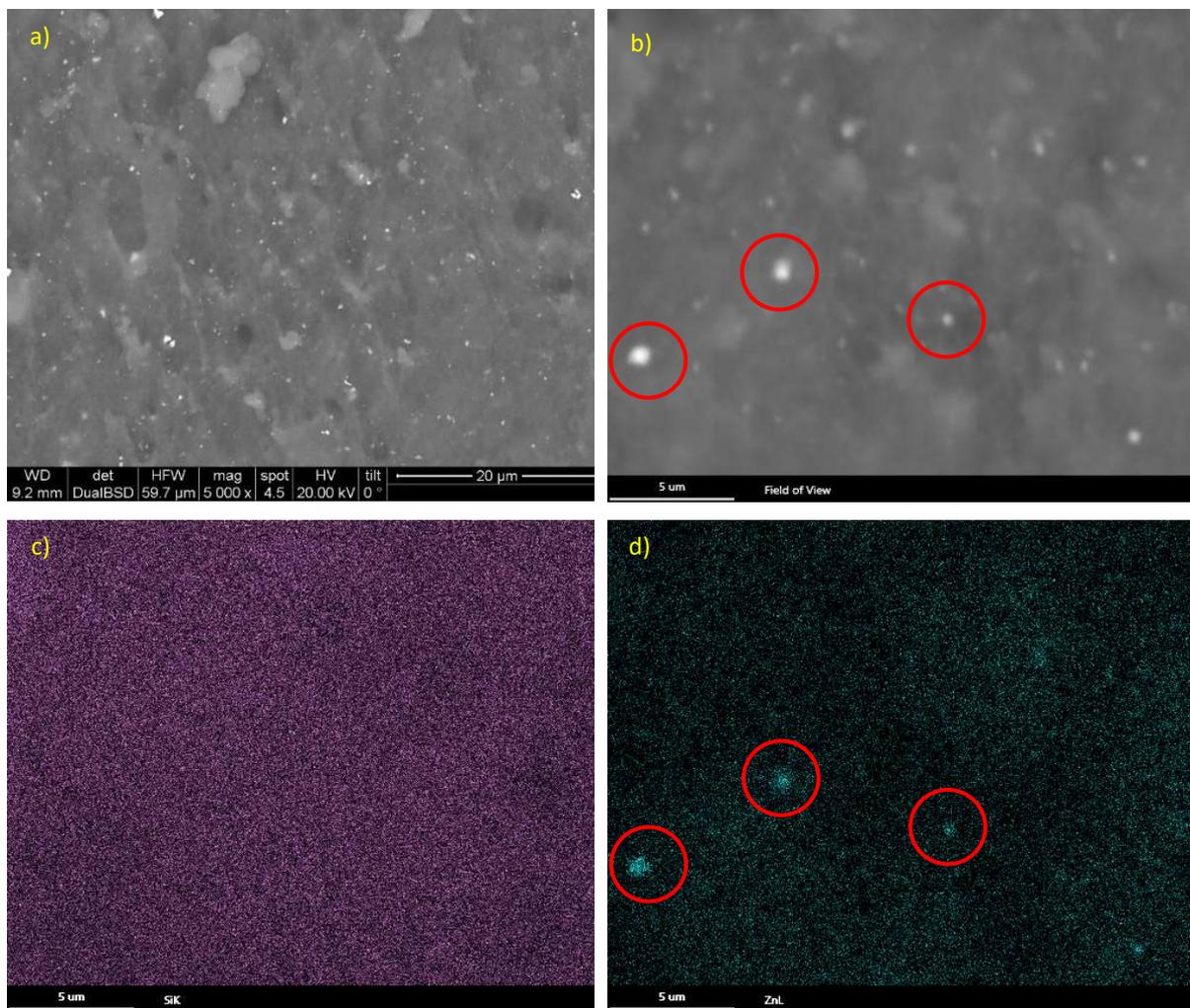


Abbildung 4-40: REM-Aufnahme der Bruchfläche von Probe #1; a) Vergrößerung x5000; b) Bildausschnitt für EDX-Element-Mapping bei Vergrößerung x20000; c) Element-Mapping von Si; d) Element-Mapping von Zn

Die REM-Aufnahmen von Probe #2 sind in Abbildung 4-41 dargestellt. Probe #2 enthält 12 phr TESPT und wurde 5 min bei 150 °C silanisiert. Aufgrund der Untersuchungen in den letzten Kapiteln wäre eine deutlich bessere Füllstoffverteilung als bei Probe #1 zu erwarten. In a) zu sehen sind jedoch auch hier, ähnlich zu Probe #1, fein verteilte nm große helle Punkte, welche erneut auf Aggregation hindeuten. Die aufgenommenen Bilder der beiden Proben unterscheiden sich optisch kaum. Ein EDX-Element-Mapping des Bildausschnitts in b) deutet jedoch erneut auf Zink-Anhäufungen hin (vergleiche b) und d)). Auch hier lässt das Element-Mapping von Silizium darauf schließen, dass mit der angewendeten Methode keine Kieselsäure-Aggregate feststellbar sind.

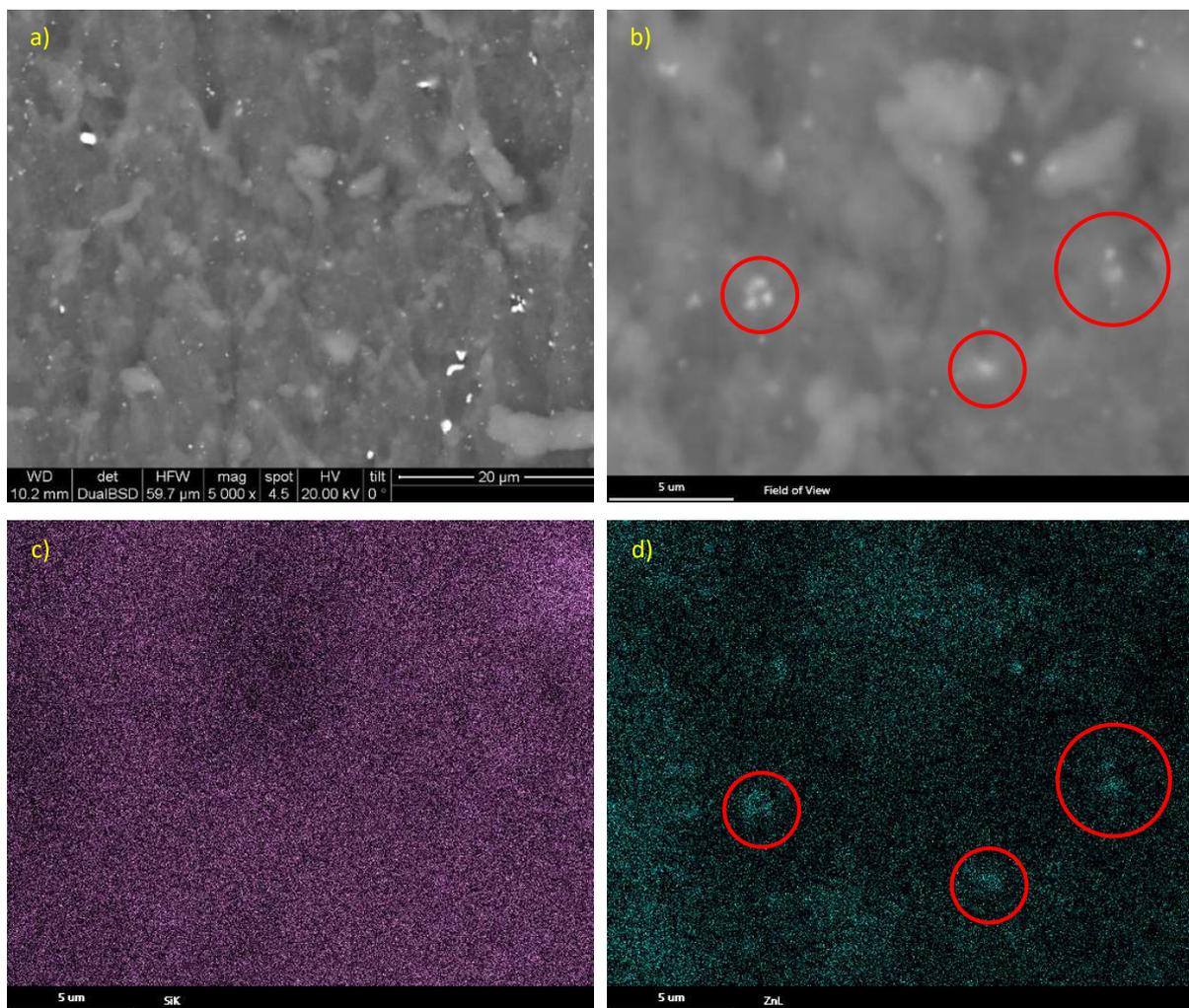


Abbildung 4-41: REM-Aufnahme der Bruchfläche von Probe #2; a) Vergrößerung x5000; b) Bildausschnitt für EDX-Element-Mapping bei Vergrößerung x20000; c) Element-Mapping von Si; d) Element-Mapping von Zn

Zuletzt wurden auch noch REM-Aufnahmen von Probe #3 durchgeführt, welche in Abbildung 4-42 dargestellt sind. In Probe #3 wurde als Füllstoff vorsilanisierte Kieselsäure eingesetzt. Auch die Aufnahme a) dieser Probe scheint sich kaum von den beiden anderen Proben zu unterscheiden. Erneut sind fein verteilte nm große helle Punkte beobachtbar, welche wieder auf Aggregate hindeuten. Das durchgeführte EDX-Element-Mapping des Bildausschnitts in b) zeigt erneut dasselbe Ergebnis. Während das Element-Mapping von Silizium in c) wieder auf eine homogene Verteilung der Kieselsäure hindeutet, lassen die hellen Punkte wieder auf Zinkoxid-Anhäufungen schließen (vergleiche b) und d)).

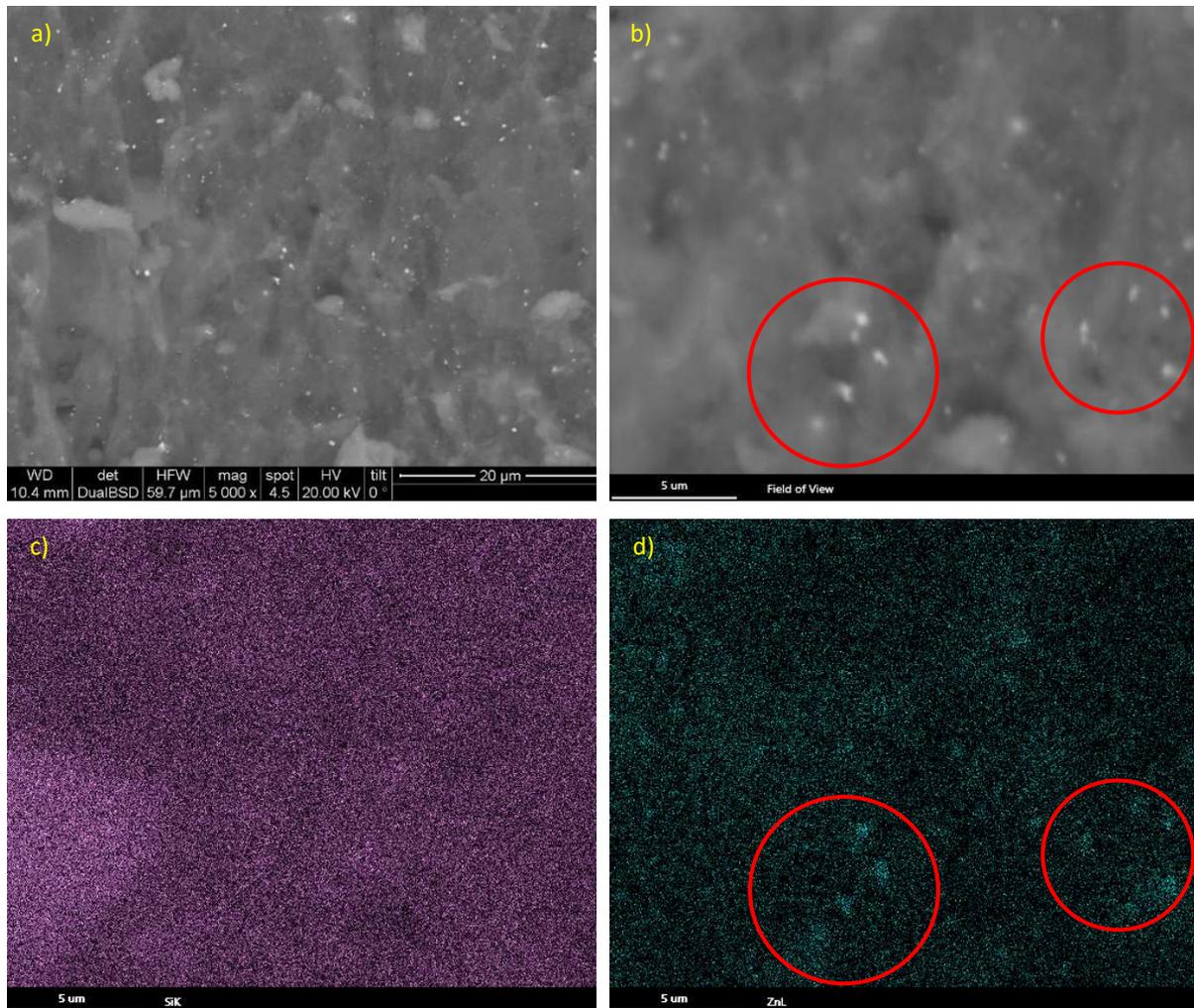


Abbildung 4-42: REM-Aufnahme der Bruchfläche von Probe #3; a) Vergrößerung x5000; b) Bildausschnitt für EDX-Element-Mapping bei Vergrößerung x20000; c) Element-Mapping von Si; d) Element-Mapping von Zn

Die Ergebnisse der in diesem Kapitel diskutierten Untersuchungen deuten darauf hin, dass Rasterelektronenmikroskopie für die betrachteten Elastomer-Proben ungeeignet ist, um den Dispersionszustand von Kieselsäure zu beurteilen. Obwohl es zu erwarten wäre, konnten anhand der Ergebnisse der EDX-Mappings keine unterschiedlichen Füllstoffdispersionen nachgewiesen werden. Dies könnte jedoch auch daran liegen, dass durch den intensiven Mischprozess selbst bei der nicht silanisierten Probe bereits eine sehr effektive Füllstoffverteilung erfolgte.

Als mögliche Alternative Analyseverfahren zur Beurteilung der Füllstoffdispersion in Polymermischungen wird in der Literatur [32, 45] der Einsatz von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) diskutiert. Für Untersuchungen mittels TEM müssten jedoch Kryo-Mikrotrom- bzw. Kryo-Ultramikrotromschnitte angefertigt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Seilbahnbereich nehmen Elastomere eine wichtige Rolle ein, denn die Seilbahnrollen bestehen neben einem metallischen Rollenkörper aus einem Gummieinlagering, über welchen das Stahlseil läuft. Die Kautschukmischungen zur Herstellung dieser Gummieinlageringe müssen ein überaus komplexes Eigenschaftsprofil erfüllen. Für den Herstellungsprozess sind bestimmte rheologische Eigenschaften, vor allem im Hinblick auf das Fließ- und Vernetzungsverhalten, notwendig. Das fertige Vulkanisat muss spezifische mechanische Eigenschaften wie eine hohe Zugfestigkeit und geringen Abrieb aufweisen. Um einen schnelleren Transport zu ermöglichen, wird weiters gefordert, dass Seilbahnen bei immer höheren Lasten und Geschwindigkeiten betrieben werden, was zu höherem Energieeintrag und somit einer erhöhten Eigenerwärmung des Gummieinlagerings führt. Diese erhöhten Temperaturen können mit zunehmender Lebensdauer zu einer thermisch-oxidativen Alterung führen und resultieren im schlimmsten Fall in einer Verhärtung des Materials. Um die Lebensdauer solcher Bauteile zu erhöhen, werden daher Gummimischungen mit geringer Wärmeentwicklung bei dynamischer Beanspruchung gesucht.

Im Bereich isolierender Einlageringe werden kieselensäuregefüllte Compounds eingesetzt. Für eine bessere Dispersion der Kieselsäure und stärkere Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymermatrix werden Silan-Kupplungsagenzien eingesetzt. Solche Organosilane reagieren chemisch mit der Oberfläche der Kieselsäure und ermöglichen so eine Modifizierung des Füllstoffs. Diese als Silanisierung bezeichnete Reaktion erfolgt bereits bei der Mischungsherstellung im Innenmischer und muss daher während dem Mischprozess gesteuert werden.

Im Rahmen dieses Projekts wurde am Beispiel einer kieselensäuregefüllten SBR/BR-Seilbahnringmischung der Einfluss der Silanisierung auf die Compound-Eigenschaften untersucht. Durch die gezielte Adaption von Prozessparametern während der Mischungsherstellung wurden kritische Parameter identifiziert, um so „ideale“ Silanisierungsbedingungen zu schaffen. Ziel war es, durch optimale Silanisierung eine Verbesserung der rheologischen, mechanischen und dynamischen Eigenschaften bei dem untersuchten hell gefüllten Compound zu erreichen.

Da die Silanisierungsreaktion vorrangig im Innenmischer abläuft und somit während des Mischprozesses gesteuert werden muss, gibt es eine Vielzahl an

Einflussparametern, die bei der Prozesssteuerung berücksichtigt werden müssen. Grundsätzlich weist der diskontinuierliche Mischprozess eine große Anzahl an Mischparametern auf. Einige davon sind durch den eingesetzten Innenmischer vorgegeben und können somit nicht variiert werden. Andere Mischparameter, wie etwa Füllgrad der Mischkammer, Rotordrehzahl, Mischzykluslänge, Mischtemperatur, Anzahl der Mischstufen, Reihenfolge der Zugabe von Mischungsbestandteilen, der Stempeldruck oder Vorlauftemperaturen der Temperierkreise für Kammer und Rotoren, können jedoch je nach Mischaufgabe für jeden Compound individuell angepasst werden. Einige dieser Mischparameter können direkt gesteuert werden, wie beispielsweise die Rotordrehzahl oder Mischdauer. Andere Parameter können nur indirekt gesteuert werden und sind Größen, die aus direkt gesteuerten Mischparametern resultieren. Die Mischguttemperatur etwa kann nur über die Rotordrehzahl und den damit verbundenen Energieeintrag beeinflusst werden [4].

Konkret wurde im Rahmen dieser Arbeit nach der one-factor-at-a-time Methode der Einfluss von je einem Parameter auf die Silanisierungsreaktion untersucht. Zunächst wurde der Füllfaktor des Innenmischers variiert. Der optimale Mischer-Füllgrad ändert sich je nach Compound-Rezepturaufbau und wird unter anderem vom eingesetzten Polymer, Füllstoffgehalt und der Füllstoffaktivität und verwendeten Additiven beeinflusst. Danach wurde der Einfluss der eingesetzten Silanmenge untersucht. Im Zuge dessen wurde ermittelt, wie viel Silan TESPT der betrachteten Kautschukmischung zugegeben werden muss, um die Kieselsäure-Oberfläche optimal zu modifizieren. Die für eine optimale Silanisierung benötigte Menge an Silan hängt von der Art und Menge der eingesetzten Kieselsäure ab. Darauf folgend wurde der Einfluss der Silanisierungszeit bzw. Silanisierungstemperatur betrachtet. Die Silanisierungszeit wird als Mischzeit im für die Silanisierungsreaktion optimalen Temperaturbereich definiert [30]. Die Silanisierungstemperatur entspricht in Bezug auf ‚Mischprogramm B‘ aus Tabelle 3-1 jener Mischguttemperatur, auf welche nach dem Lüftungsschritt durch Drehzahlvariation aufgeheizt und anschließend für die festgelegte Silanisierungszeit gehalten wird. In einer weiteren Versuchsreihe wurde schließlich der Einsatz von TESPT-Alternativen getestet. Mit Hilfe von TESPT-Alternativen sollen bestimmte mechanische oder dynamische Elastomereigenschaften gezielt verbessert werden können. Zuletzt wurde der Einsatz von kommerziell erhältlicher vorsilanisierter Kieselsäure untersucht, durch deren Einsatz auf einen Silanisierungsschritt verzichtet werden kann.

In einer ersten Versuchsreihe wurde der **Füllfaktor des Innenmischers** festgelegt, welcher einen wichtigen Parameter darstellt, der noch vor Variation der Silanisierungsbedingungen für die untersuchte Kautschukmischung festgelegt werden musste. Für einen optimalen distributiven Mischeffekt darf das Mischgut die Kammer des Innenmischers nicht vollständig ausfüllen. Ein zu niedriger Füllgrad hingegen führt zu einem ungenügenden dispersiven Mischeffekt. Zur Bestimmung wurden 8 Kautschukmischungen mit Mischer-Füllgraden zwischen 57 % und 80 % im Labor-Innenmischer gemischt. Zur Bestimmung des geeigneten Füllfaktors wurden der Stempelweg und Mischer-Leistungsverlauf herangezogen. Es zeigte sich, dass der Stempel bis zu der Mischung mit 72 % Füllgrad noch vor dem Lüftungsschritt seine Endposition erreichte. Weiters wurde bis zu einem Füllgrad von 72 % der BIT überschritten. Basierend darauf wurde für die Herstellung des untersuchten Compounds ein Mischer-Füllgrad von 72 % festgelegt.

Um den Einfluss des **Silangehalts** auf die Silanisierungsreaktion sowie die Eigenschaften der silanisierten Fertigmischung und des vulkanisierten Elastomers zu untersuchen, wurden Versuche mit variierendem Silangehalt durchgeführt. Insgesamt wurden 12 Mischungen mit Silangehalten von 0-20 phr wie in Kapitel 4.2 beschrieben hergestellt. Die Versuchsergebnisse (zusammengefasst in Tabelle 5-1) zeigen, dass zunehmender TESPT-Gehalt zu einer kontinuierlich sinkenden Mooney-Viskosität führt. Die Mooney-Scorchzeit wird bis zu Mengen von etwa 15 phr kontinuierlich verkürzt und nähert sich dann einem Plateau an. Die Vernetzungsdichte nimmt mit zunehmendem Silangehalt zu. Bei größeren Mengen scheinen jedoch auch weichmachende Effekte aufzutreten, weshalb das gemessene maximale Drehmoment bei Mengen über 12 phr TESPT wieder abnimmt. Weiters kann eine Reduzierung des Payne-Effekts festgestellt werden. Bereits geringe Mengen TESPT führen zu einer starken Reduktion der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen. Größere Silanmengen verringern den Payne-Effekt weiter. Die Silanzugabe bewirkt außerdem eine Verbesserung der untersuchten mechanischen Eigenschaften. Durch die Silanisierung können höherer Werte für Zugfestigkeit, Härte, Abriebfestigkeit und Rückprallelastizität erreicht werden. Je nach betrachteter Eigenschaft führen TESPT-Mengen über 8-12 phr jedoch zu keiner weiteren Verbesserung. Auch die untersuchten dynamischen Eigenschaften werden positiv beeinflusst. Durch die Silanisierung können eine höhere dynamische Steifigkeit, geringere Verlustarbeit und geringerer

Verlustfaktor erreicht werden. Daraus resultierend wird die Wärmeentwicklung bei dynamischer Belastung reduziert.

Tabelle 5-1: Einfluss von zunehmendem TESPT-Gehalt auf die Probeneigenschaften (↑ = Wert steigt, ↓ = Wert sinkt, — = kein signifikanter Einfluss)

Rheologische Eigenschaften	ML(1+4)	T ₅	Vernetzungsdichte	Payne-Effekt
	↓	↓	↑	↓
Mechanische Eigenschaften	Zugfestigkeit	Härte	Abriebfestigkeit	Rückprall- elastizität
	↑	↑	↑	↑
DMA	Dynamische Steifigkeit	Verlustrarbeit	Verlustfaktor	Heat build-up
	↑	↓	↓	↓

Zur Untersuchung des Einflusses der **Silanisierungszeit** wurden 13 Mischungen mit Silanisierungszeiten von 0-23 min wie in Kapitel 4.3 beschrieben hergestellt. Die Silanisierungszeit startete gemäß ‚Mischprogramm B‘ aus Tabelle 3-1, nach Erreichen der festgelegten Mischguttemperatur von 150 °C, bei 4 min Mischzeit und endete mit dem Auswurf der Mischung. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Silanisierungszeit und damit einhergehend auch die Länge der Mischzeit im für die Silanisierungsreaktion optimalen Temperaturbereich Einfluss auf die Mischungseigenschaften nimmt (zusammengefasst in Tabelle 5-2). Zunehmende Silanisierungszeit führt zu einer kürzeren Mooney-Scorchzeit, wobei sich die Ergebnisse mit länger werdender Mischdauer einem konstanten Wert annähern. Keinen Einfluss zeigt die Reaktionszeit hingegen auf die Mooney-Viskosität. Weiters kann durch längeres Mischen eine Verringerung des Payne-Effekts festgestellt werden, bereits kurze Silanisierungszeiten bewirken eine deutliche Reduktion. Außerdem kann mit zunehmender Reaktionszeit eine Verbesserung der Abriebfestigkeit und der Rückprallelastizität erreicht werden. Silanisierungszeiten über 5 min führen jedoch zu keiner weiteren Reduktion des Abriebs. Kein Einfluss konnte in Bezug auf die Zugfestigkeit festgestellt werden. Die Härte nimmt mit zunehmender Mischdauer ab. Ebenfalls verringert werden sowohl die dynamische Steifigkeit als

auch der Verlustfaktor. Daraus resultierend ändert sich die bei dynamischer Belastung gemessene Kerntemperatur nicht signifikant.

Tabelle 5-2: Einfluss von zunehmender Silanisierungszeit auf die Probeneigenschaften (↑ = Wert steigt, ↓ = Wert sinkt, — = kein signifikanter Einfluss)

Rheologische Eigenschaften	ML(1+4)	T ₅	Vernetzungsdichte	Payne-Effekt
	—	↓	—	↓
Mechanische Eigenschaften	Zugfestigkeit	Härte	Abriebfestigkeit	Rückprall- elastizität
	—	↓	↑	↑
DMA	Dynamische Steifigkeit	Verlustrarbeit	Verlustfaktor	Heat build-up
	↓	↑	↓	—

Um den Einfluss der während der Silanisierungszeit vorliegenden **Temperatur** auf die Mischungseigenschaften zu untersuchen, wurden 5 Mischungen mit Silanisierungstemperaturen von 120-160 °C wie in Kapitel 4.4 beschrieben hergestellt. Die Ergebnisse (zusammengefasst in Tabelle 5-3) zeigen, dass eine Variation der Silanisierungstemperatur vor allem die rheologischen Eigenschaften der Rohmischung beeinflusst. Die Mooney-Scorchzeit sinkt mit zunehmender Reaktionstemperatur kontinuierlich ab. Mischen bei Silanisierungstemperaturen über 150 °C führt bereits im Innenmischer zu einer Vorvernetzung, wodurch die Compound-Viskosität deutlich ansteigt. Eine Vorvernetzung während der Dispersionsphase wirkt sich auch negativ auf den Abbau von Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen aus, weshalb der gemessene Payne-Effekt bei Reaktionstemperaturen über 150 °C deutlich ansteigt. Durch höhere Silanisierungstemperaturen können Abriebfestigkeit und Rückprallelastizität verbessert werden, wobei sich der Abrieb jedoch ab einer Reaktionstemperatur von 130 °C nicht mehr signifikant ändert. Auf die Zugfestigkeit und Reißdehnung konnte kein Einfluss nachgewiesen werden. Die Härte nimmt bei Temperaturen über 150 °C etwas ab. Variation der Temperatur im Bereich von 120-150 °C führt zu keinen signifikanten Unterschieden der dynamisch-mechanischen Eigenschaften. Über 150 °C wirken sich etwas negativ auf die dynamische Steifigkeit aus. In Bezug auf die

bei dynamischer Belastung gemessene Kerntemperatur nimmt eine Änderung der Silanisierungstemperatur keinen Einfluss.

Tabelle 5-3: Einfluss von zunehmender Silanisierungstemperatur auf die Probeneigenschaften
(↑ = Wert steigt, ↓ = Wert sinkt, — = kein signifikanter Einfluss)

Rheologische Eigenschaften	ML(1+4)	T ₅	Vernetzungsdichte	Payne-Effekt
	↑	↓	↑	↑
Mechanische Eigenschaften	Zugfestigkeit	Härte	Abriebfestigkeit	Rückprall- elastizität
	—	— / ↓	↑	↑
DMA	Dynamische Steifigkeit	Verlustarbeit	Verlustfaktor	Heat build-up
	—	—	—	—

In einer weiteren Versuchsreihe wurden vor allem in der Reifenindustrie häufig eingesetzte **TESPT-Alternativen** untersucht (Tabelle 4-2), indem TESPT durch das jeweilige Silan ersetzt wurde. Um die unterschiedlichen Mischungen miteinander vergleichen zu können, wurden von den eingesetzten Silanen Si 264, NXT und VTES Si-äquimolare Mengen zu der verwendeten TESPT-Menge von 12 phr eingesetzt. Somit enthält jede Mischung die gleiche Anzahl an funktionellen Gruppen, welche mit der Kieselsäure-Oberfläche reagieren können. Da Si 363 aufgrund der langen Alkoxy-Gruppen ein relativ hohes Molekulargewicht aufweist, wurde keine Si-äquimolare Menge verwendet. Stattdessen wurde eine von Andrzejewska et al. [2] empfohlene Menge eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen (zusammengefasst in Tabelle 5-4) konnten zeigen, dass die chemische Struktur des eingesetzten Silans erheblichen Einfluss auf die rheologischen, mechanischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften nimmt. Durch Variation des eingesetzten Silans kann ein massiver Einfluss auf das Vulkanisationsverhalten genommen werden. In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften konnten bei Mischungen mit den Silanen Si 264 und Si 363 gewisse Vorteile nachgewiesen werden. Vor allem die Probe mit Si 363 zeichnete sich durch eine, im Vergleich zu TESPT, deutlich bessere Abriebfestigkeit aus. Eine DMA ergab jedoch, dass nur mit Si 363 auch eine ähnlich geringe

Wärmeentwicklung wie mit TESPT erreicht werden kann. In Bezug auf die optimale Silanmenge gilt für Si 363, ähnlich wie für TESPT, dass mit zunehmender Menge bessere mechanische und dynamische Eigenschaften erhalten werden können.

Tabelle 5-4: Einfluss von Silanen mit anderer chemischer Struktur auf die Probeneigenschaften (↑ = Wert steigt im Vergleich zu Probe mit TESPT, ↓ = Wert sinkt im Vergleich zu Probe mit TESPT, — = kein signifikanter Unterschied)

Rheologische Eigenschaften	ML(1+4)	T ₅	Vernetzungsdichte	Payne-Effekt
Si 264	↓	↓	↓	↑
Si 363	↓	↓	↓	↓
NXT	↓	—	↑	↓
VTES	—	↑	↓	↑
Mechanische Eigenschaften	Zugfestigkeit	Härte	Abriebfestigkeit	Rückprall- elastizität
Si 264	—	—	↑	↓
Si 363	↓	↓	↑	↑
NXT	↓	↓	—	↑
VTES	↓	↓	↓	↓
DMA	Dynamische Steifigkeit	Verlustrarbeit	Verlustfaktor	Heat build-up
Si 264	↓	↑	↑	↑
Si 363	↓	↑	—	—
NXT	↓	↑	—	↑
VTES	↓	↑	↑	↑

Im letzten Schritt dieser Arbeit wurde untersucht, welche Vor- und Nachteile die im Rahmen dieser Arbeit optimierte in-situ Silanisierung im Vergleich zum Einsatz der **vorsilanisierten Kieselsäure** Coupsil 8113 mit sich bringt. Dazu wurde die nicht modifizierte Kieselsäure Ultrasil VN 3, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, ersetzt. Bei der Mischungsherstellung wurde folglich auf einen Silanisierungsschritt verzichtet, die Mischung wurde somit bereits nach 4 min ausgeworfen. Vorsilanisierte Kieselsäuren bieten im Vergleich zur in-situ Silanisierung die Vorteile einer kürzeren Mischzeit und geringeren Abspaltung von Ethanol, da die Kieselsäure bereits modifiziert wurde.

Nachteilig ist hingegen, dass während dem Mischprozess durch Aufbrechen von Kieselsäure-Clustern unmodifizierte Oberfläche frei werden kann [5]. Ein großer Nachteil der in-situ Silanisierung ist die Notwendigkeit, bestimmte Mischzeiten bei genau definierten Temperaturen einzuhalten, um optimale Reaktionsbedingungen zu gewährleisten. Für den Fall, dass die Silanisierung bei optimalen Bedingungen durchgeführt wird, konnte (wie in Tabelle 5-5 zusammengefasst) gezeigt werden, dass die Mischungsviskosität durch in-situ Silanisierung weiter verringert werden kann als durch den Einsatz von vorsilanisierter Kieselsäure. Die in-situ Silanisierung führt auch zu einem effektiveren Abbau des Payne-Effekts. In Bezug auf die Mooney-Scorchzeiten unterscheiden sich Mischungen mit in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure nur unwesentlich. Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften konnten zeigen, dass der Einsatz von vorsilanisierter Kieselsäure die Zugfestigkeit und Abriebfestigkeit verringert. Gummimischungen mit in-situ silanisierter Kieselsäure weisen weiters auch bessere dynamische Eigenschaften auf. So konnte die dynamische Steifigkeit deutlich erhöht werden. Auch in Bezug auf die durch die dynamische Belastung bedingte Temperaturentwicklung konnte durch in-situ Silanisierung eine signifikante Reduktion nachgewiesen werden.

Tabelle 5-5: Einfluss von vorsilanisierter Kieselsäure auf die Probeneigenschaften (↑ = Wert steigt im Vergleich zu Probe mit in-situ Silanisierung, ↓ = Wert sinkt im Vergleich zu Probe mit in-situ Silanisierung, — = kein signifikanter Unterschied)

Rheologische Eigenschaften	ML(1+4)	T ₅	Vernetzungsdichte	Payne-Effekt
	↑	—	—	↑
Mechanische Eigenschaften	Zugfestigkeit	Härte	Abriebfestigkeit	Rückprall- elastizität
	↓	—	↓	—
DMA	Dynamische Steifigkeit	Verlustarbeit	Verlustfaktor	Heat build-up
	↓	—	—	↑

Abschließend wurde anhand ausgewählter Proben untersucht, ob Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie geeignet ist, Informationen über die Morphologie von

Elastomerwerkstoffen zu gewinnen. Dazu wurden 3 Proben untersucht, von denen möglichst signifikante Unterschiede in Bezug auf die Füllstoffverteilung zu erwarten waren. Anhand der Ergebnisse der EDX-Mappings konnten jedoch keine unterschiedlichen Füllstoffdispersionen nachgewiesen werden. Dies kann jedoch auch daran liegen, dass durch den intensiven Mischprozess selbst bei einer kieselsäuregefüllten Probe ohne den Einsatz von TESPT bereits eine effektive Füllstoffverteilung erfolgt. Die Rasterelektronenmikroskopie scheint somit als ungeeignet für die betrachteten Elastomer-Proben, um den Dispersionszustand von Kieselsäure zu beurteilen. Eine mögliche alternative Analysemethode wäre die Transmissionselektronenmikroskopie.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch den Prozess der Silanisierung in der untersuchten hell gefüllten Kautschukmischung eine deutliche Verbesserung der dynamischen und mechanischen Eigenschaften erreicht werden kann. Weiters konnte durch die vorliegende Arbeit festgestellt werden, dass die entstehende Wärme bei dynamischer Beanspruchung durch Silanisierung deutlich reduziert wird.

Der Hauptfokus dieser Arbeit lag auf dem Einsatz des Silans TESPT. Da es den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte, wurden in Bezug auf den Einsatz von Alternativen zu TESPT lediglich erste Vergleichsversuche durchgeführt. Diese ersten Tests deuteten jedoch bereits an, dass es auch andere interessante kommerziell erhältliche Silane gibt, die bisher hauptsächlich in der Reifenindustrie eingesetzt werden. Einige der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Silane werden daher in weiterführenden Arbeiten intensiver untersucht, da die bisherigen Ergebnisse darauf hinweisen, dass mit ihnen das Verarbeitungsverhalten und Eigenschaftsspektrum von mit Kieselsäure gefüllten Gummimischungen für den Einsatz im Seilbahnbereich noch weiter verbessert werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] Abts, G. (2019). *Einführung in die Kautschuktechnologie* (2., neu bearbeitete Auflage). Carl Hanser.
- [2] Andrzejewska, Z. J., Kaewsakul, W., Zeeman, R., Reuvekamp, L. A. E. M., & Blume, A. (2022). *Altered performance of silica-filled compounds by different silane microstructures*. Tire Technology EXPO, Hannover.
- [3] Baumann, W., & Ismeier, M. (2013). *Kautschuk und Gummi. Daten und Fakten zum Umweltschutz* (Bd. 1). Springer.
- [4] Berkemeier, D. (2012). Internal Mixer—Configuration and Design. In A. Limper, *Mixing of Rupper Compunds*. Carl Hanser.
- [5] Bernal-Ortega, P., Anyszka, R., Morishita, Y., di Ronza, R., & Blume, A. (2021). Comparison between SBR Compounds Filled with In-Situ and Ex-Situ Silanized Silica. *Polymers*, 281(13(2)), 1–14.
- [6] Blume, A. (2011). Kinetics of the Silica-Silane Reaction. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 38–43.
- [7] Blume, A., Butuc, G., van Elburg, F., Risthaus, A., Grunert, F., & Talma, A. (2022). *The manifold interactions of ZnO and stearic acid in a modern silica-filled tire tread compound*. Tire Technology Expo 2022, Hannover.
- [8] Blume, A., Jin, J., Mahtabani, A., He, X., Kim, S., & Andrzejewska, Z. J. (2019). *New Structure Proposal for Silane Modified Silica*. International Rubber Conference, London.
- [9] Böhm, J. (2001). *Der Payneeffekt: Interpretation und Anwendung in einem neuen Materialgesetz für Elastomere* [Dissertation]. Universität Regensburg.
- [10] Cichomski, E. (2015). *Silica-silane reinforced passenger car tire treads. Effect of silica morphology, silica-polymer interface structure and rubber matrix network on tire-performance indicators* [Dissertation]. Universität Twente.
- [11] Dierkes, W. (2005). *Economic mixing of silica-rubber compounds: Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing* [Dissertation]. Universität Twente.
- [12] DIN. (2000). *Prüfung von Kautschuk und Elastomeren—Bestimmung der Rückprall-Elastizität (Schob-Pendel) (DIN 53512:2000-04)*. Beuth.
- [13] DIN. (2021). *Elastomere oder thermoplastische Elastomere—Bestimmung des Abriebwiderstandes mit einem Gerät mit rotierender Zylindertrommel. (ISO 4649:2017)*. Beuth.
- [14] Ehrenstein, G., Riedel, G., & Trawiel, P. (2003). *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen* (2. Auflage). Carl Hanser.

- [15] Evonik Operations GmbH. (2023). *Product information Si 69® Approval*. https://products.evonik.com/assets/23/59/Si_69_EN_EN_132359.pdf
- [16] Eyerer, P., Elsner, P., & Hirth, T. (2008). *Polymer Engineering. Technologien und Praxis*. Springer.
- [17] Guy, L., Daudey, S., Cochet, P., & Bomal, Y. (2009). New Insights in the Dynamic Properties of Precipitated Silica Filled Rubber Using a New High Surface Silica. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 383–391.
- [18] Hao, D. (2014). *Kontinuierliche Aufbereitung von Silica gefüllten Kautschukmischungen im Doppelschneckenextruder* [Dissertation]. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- [19] Hofstetter, K., Eberhardsteiner, J., Koch, S., & Ernst, G. (2006). Numerische Analyse der Beanspruchung von Seilbahneinlagerungen. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 459–465.
- [20] Holleman, A. F., Wiberg, E., & Wiberg, N. (1985). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91.-100. Auflage). Walter de Gruyter.
- [21] Homeier, I. (2019). *Charakterisierung der thermisch-oxidativen Alterungsprozesse von SBR-Vulkanisaten* [Dissertation]. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- [22] Hornig, R. (2009). *Beschreibung mikro-rheologischer Vorgänge und resultierender Verbundstrukturen beim Elastormermischprozeß im Innenmischer durch rheologische Untersuchungen* [Dissertation]. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [23] Hunsche, A., Görl, A., Müller, M., Knaack, T., & Göbel. (1997). Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer. Part 1: Reaction Mechanism and Reaction Model for Silica/Organosilane. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 881–889.
- [24] Jin, J., Noordermeer, J. W. M., Dierkes, W., & Blume, A. (2020). The Effect of Silanization Temperature and Time on the Marching Modulus of Silica-Filled Tire Tread Compounds. *Polymers*, 209(12(1)), 1–14.
- [25] Jin, J., van Swaaij, A. P. J., Noordermeer, J. W. M., Blume, A., & Dierkes, W. (2021). On the various roles of 1,3-DIPHENYL Guanidine in silica/silane reinforced sbr/br blends. *Polymer Testing*, 93, 1–19.
- [26] Kaewsakul, W., Noordermeer, J. W. M., Sahakaro, K., Sengloyluan, K., Saramolee, P., Dierkes, W. K., & Blume, A. (2021). Natural rubber and epoxidized natural rubber in combination with silica fillers for low rolling resistance tires. *Chemistry Manufacture, and Application of Natural Rubber*, 247–316.

- [27] Kaewsakul, W., Sahakaro, K., Dierkes, W. K., & Noordermeer, J. W. M. (2015). Rezepturoptimierung für kieselensäureverstärkte Naturkautschukmischungen. *GAK*, 5, 300–310.
- [28] Kaindl, S. (2014). *Simulation der Schwingfestigkeit von Elastomerbauteilen* [Dissertation]. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [29] Keller, M. (2015). *Einfluss funktionalisierter Borsilikatglaspartikel auf das Vulkanisationsverhalten und die Eigenschaften von SSBR/BR-Kompositen* [Dissertation]. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [30] Klie, B. (2016). *Bewertung der stofflichen Homogenität von Kautschukmischungen durch Einsatz der Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)* [Dissertation]. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- [31] Klockmann, O. (2012). Internal Mixer—A Reaction Vessel. In A. Limper, *Mixing of Rubber Compounds*. Carl Hanser.
- [32] Krause, M. (2002). *Untersuchung der Wechselwirkung von Polymer/Silica-Mischungen mit Festkörper-NMR* [Dissertation]. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau.
- [33] Limper, A. (2012a). *Mixing of Rubber Compounds*. Carl Hanser.
- [34] Limper, A. (2012b). Processing Aspects of Rubber Mixing. In A. Limper, *Mixing of Rubber Compounds*. Carl Hanser.
- [35] Morrison, N. J., & Porter, M. (1984). Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, 57, 63–85.
- [36] Müller, M. (2002). *Einflußgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe* [Dissertation]. Universität Hannover.
- [37] Rodgers, B. (2016). *Rubber Compounding: Chemistry and applications* (2. Auflage). Taylor & Francis.
- [38] Röthemeyer, F., & Sommer, F. (2013). *Kautschuk Technologie. Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte* (3., neu bearbeitete und erweiterte Auflage). Carl Hanser.
- [39] Sae-oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U., & Hatthapanit, K. (2006). Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene. *European Polymer Journal*, 42, 479–486.
- [40] Sato, M. (2018). *Reinforcing mechanisms of silica/sulfide-silane vs. mercapto-silane filled tire tread compounds* [Dissertation]. Universität Twente.

- [41] Semperit Technische Produkt Gesellschaft.m.b.H. (2009). *Benutzerhinweise Seilbahneinlageringe*.
https://form.semperitgroup.com/fileadmin/user_upload/MediaLibrary/SmartPolymerSolutions/DF2_Benutzerhinweise_Ringe_4-2010.pdf
- [42] Vezér, S. T. (2011). *Experimental and numerical characterization of the fretting fatigue behavior of elastomers* [Dissertation]. Montanuniversität Leoben.
- [43] Wrana, C. (2014). *Polymerphysik. Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften*. Springer Spektrum.
- [44] Zhang, H., Gao, Y., Li, F., Zhang, Z., Liu, Y., & Zhao, G. (2016). Influence of silane coupling agents on vulcanised natural rubber: Dynamic properties and heat buildup. *Plastics, Rubber and Composites*, 45:1, 9–15.
- [45] Ziegler, J. (2004). *Beeinflussung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung durch Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen* [Dissertation]. Universität Hannover.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Links: Seilbahnrolle, bestehend aus Rollenkörper (Metallnabe und Seitenscheiben) und Gummieinlagerung [19]; Rechts: Durch thermisch-oxidative Alterung verursachte Rissbildung an der Oberfläche eines Seilbahneinlagerings [41]	2
Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Einflusses aktiver und inaktiver Füllstoffe auf Kautschukeigenschaften in Abhängigkeit von der zugefügten Füllstoffmenge [38]	9
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Rußaufbaus [29]	11
Abbildung 2-3: Herstellung von Fällungskieselsäure aus Wasserglas (n variiert je nach Metalloxid zwischen 2-4 mol) [20]	11
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Kieselsäure-Oberfläche [29]	13
Abbildung 2-5: Grundstruktur der gängigsten bifunktionellen Organosilane [37]	14
Abbildung 2-6: Struktur von Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid [15]	15
Abbildung 2-7: Reaktionsmechanismus der Anbindung von TESPT an die Silica Oberfläche nach Görl & Münzenberg (1997) [32]	16
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der verschiedenen Verstärkungseffekte und der Deformationsabhängigkeit des Schubmoduls von mit Ruß und Kieselsäure gefüllten Kautschukmischungen [18]	18
Abbildung 2-9: Graphische Darstellung zur Veranschaulichung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf bestimmte Elastomereigenschaften [28]	20
Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs einer Schwefelvernetzung in Anwesenheit von Beschleunigern nach Morrison und Porter (in Anlehnung an [38])	22
Abbildung 2-11: Distributives Mischen [34]	23
Abbildung 2-12: Partikelgrößenreduktion durch dispersives Mischen [34]	24
Abbildung 2-13: Effektivität der Partikelgrößenreduktion in Abhängigkeit von der Scherbelastung und Mischdauer [34]	24
Abbildung 2-14: Laminares Mischen [38]	25
Abbildung 2-15: Aufbau eines Innenmischers mit tangierenden Rotoren [38]	28
Abbildung 2-16: Typische Mischkurve eines konventionellen Mischprozesses in einem Innenmischer [30]	29
Abbildung 3-1: Stufen der Herstellung von Elastomerprobekörpern im Labormaßstab	31
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung einer Vernetzungsisotherme [1]	38
Abbildung 3-3: Links: Schematisch dargestellte Hystereseschleife für viskoelastische Werkstoffe nach [28] ; Rechts: Schematische Darstellung der Phasenverschiebung zwischen sinusförmiger Deformation und Antwortsignal eines viskoelastischen Materials [10]	42
Abbildung 3-4: Links: Probekörper mit eingeführtem Thermoelement; Rechts: Messaufbau	44
Abbildung 3-5: Einfluss der Probenpräparation auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)	46
Abbildung 4-1: Stempelweg bei variierendem Mischer-Füllgrad	51
Abbildung 4-2: Mischer-Leistungsverlauf bei variierendem Mischer-Füllgrad	52
Abbildung 4-3: Effekt des Mischer-Füllgrades auf die Mooney-Viskosität	53
Abbildung 4-4: Vernetzungsisothermen der Kautschukmischungen zur Bestimmung des optimalen Mischer-Füllgrades	54

Abbildung 4-5: Einfluss des Mischer-Füllgrades auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude	55
Abbildung 4-6: Stempelweg bei variierendem TESPT-Gehalt	57
Abbildung 4-7: Verlauf der Mischer-Leistung und der Mischgut-Temperatur bei einer eingesetzten TESPT-Menge von a) 0 phr; b) 1,5 phr; c) 6 phr; d) 12 phr; e) 20 phr	58
Abbildung 4-8: Einfluss des TESPT-Gehaltes auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T_5)	59
Abbildung 4-9: Einfluss des TESPT-Gehaltes auf die Vernetzungsisothermen	60
Abbildung 4-10: Links: Einfluss des TESPT-Gehalts auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude; Rechts: Berechneter Payne-Effekt.....	61
Abbildung 4-11: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingesetzten TESPT-Gehalt; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität.....	62
Abbildung 4-12: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingesetzten TESPT-Gehalt; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■); d) ausgewählte Hysteresen	64
Abbildung 4-13: Verlauf der Mischer-Leistung und der Mischgut-Temperatur bei einer Silanisierungszeit von a) 0 min; b) 1 min; c) 5 min; d) 15 min; e) 23 min.....	67
Abbildung 4-14: Einfluss der Silanisierungszeit auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T_5)	68
Abbildung 4-15: Einfluss der Silanisierungszeit auf die Vernetzungsisothermen	69
Abbildung 4-16: Links: Einfluss der Silanisierungszeit auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude; Rechts: Berechneter Payne-Effekt.....	70
Abbildung 4-17: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Silanisierungszeit; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität.....	71
Abbildung 4-18: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Silanisierungszeit; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)	72
Abbildung 4-19: Temperaturverlauf in der Mischkammer während der ersten Mischstufe	74
Abbildung 4-20: Verlauf der Mischer-Leistung und der Mischgut-Temperatur bei einer Silanisierungstemperatur von a) 120 °C; b) 130 °C; c) 140 °C; d) 150 °C; e) 160 °C; f) 130 °C / 10 min; g) 160 °C / 2,5 min.....	76
Abbildung 4-21: Einfluss der Silanisierungstemperatur auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T_5)	77
Abbildung 4-22: Einfluss der Silanisierungstemperatur auf das Vernetzungsverhalten	79
Abbildung 4-23: Links: Einfluss der Silanisierungstemperatur auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude; Rechts: Berechneter Payne-Effekt.....	79
Abbildung 4-24: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Silanisierungstemperatur; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität.....	80
Abbildung 4-25: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Silanisierungstemperatur; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)	82
Abbildung 4-26: Verlauf der Mischer-Leistung und der Mischgut-Temperatur beim Einsatz des Silans: a) Kein Silan; b) TESPT; c) Si 264; d) Si 363; e) NXT; f) VTES; und die Stempelwege (g).....	86

Abbildung 4-27: Einfluss des eingesetzten Silantyps auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T_5)	87
Abbildung 4-28: a) Einfluss des eingesetzten Silanstyps auf das Vernetzungsverhalten; b) Vergrößerte Ansicht der Induktionsperiode	88
Abbildung 4-29: Links: Einfluss des eingesetzten Silantyps auf das komplexe Schubmodul bei zunehmender Dehnungsamplitude; Rechts: Berechneter Payne-Effekt	89
Abbildung 4-30: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingesetzten Silantyp; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität	90
Abbildung 4-31: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Si 363; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität	91
Abbildung 4-32: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingesetzten Silantyp; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)	92
Abbildung 4-33: Dynamisch-mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Si 363; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)	93
Abbildung 4-34: a) Stempelweg, b) Mischer-Leistungskurve und c) Mischgut-Temperatur bei in-situ Silanisierung bzw. Einsatz von vorsilanisierter Kieselsäure	96
Abbildung 4-35: Einfluss von in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure auf die Mooney-Viskosität und die Mooney-Scorchzeit (T_5)	97
Abbildung 4-36: Einfluss von in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure auf das Vernetzungsverhalten	98
Abbildung 4-37: Einfluss von in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure auf den berechneten Payne-Effekt	98
Abbildung 4-38: Mechanische Eigenschaften von Compounds mit in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure; a): Zugfestigkeit (■) und Reißdehnung (■); b) Shore A Härte; c) Abrieb; d) Rückprallelastizität	99
Abbildung 4-39: Dynamisch-mechanische Eigenschaften von Compounds mit in-situ und ex-situ silanisierter Kieselsäure; a) Dynamische Steifigkeit (■), Verlustarbeit (■) und maximale Stempelauslenkung (■); b) Verlustfaktor bzw. $\tan(\delta)$; c) durch dynamische Belastung bedingter Temperaturanstieg im Probenkern (■) bzw. an der Oberfläche (■)	101
Abbildung 4-40: REM-Aufnahme der Bruchfläche von Probe #1; a) Vergrößerung x5000; b) Bildausschnitt für EDX-Element-Mapping bei Vergrößerung x20000; c) Element-Mapping von Si; d) Element-Mapping von Zn	102
Abbildung 4-41: REM-Aufnahme der Bruchfläche von Probe #2; a) Vergrößerung x5000; b) Bildausschnitt für EDX-Element-Mapping bei Vergrößerung x20000; c) Element-Mapping von Si; d) Element-Mapping von Zn	103
Abbildung 4-42: REM-Aufnahme der Bruchfläche von Probe #3; a) Vergrößerung x5000; b) Bildausschnitt für EDX-Element-Mapping bei Vergrößerung x20000; c) Element-Mapping von Si; d) Element-Mapping von Zn	104

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Hauptbestandteile einer schwefelvernetzenden Kautschukmischung nach [38]	5
Tabelle 3-1: Mischprogramme für die erste Mischstufe (Herstellung der Rohmischung)	33
Tabelle 3-2: Mischungsrezeptur erste Versuchsreihe - Bestimmung des Mischer-Füllgrades	34
Tabelle 3-3: Mischungsrezeptur zweite Versuchsreihe - Einfluss des Silangehalts	35
Tabelle 3-4: Mischungsrezeptur dritte Versuchsreihe - Einfluss der Silanisierungszeit	35
Tabelle 3-5: Mischungsrezeptur vierte Versuchsreihe - Einfluss der Silanisierungstemperatur	35
Tabelle 3-6: Mischungsrezeptur fünfte Versuchsreihe - Einfluss von TESPT-Alternativen	36
Tabelle 3-7: Mischungsrezeptur sechste Versuchsreihe - Einfluss von vorsilanisierter Kieselsäure ...	36
Tabelle 3-8: RPA-Messparameter	40
Tabelle 3-9: Probenpräparation	45
Tabelle 3-10: Mischungsrezeptur REM-Oberflächenanalyse	48
Tabelle 4-1: Mittels Einstichthermometer gemessene Temperatur des ausgeworfenen Mischguts	74
Tabelle 4-2: Chemische Struktur der weiteren untersuchten Silane	83
Tabelle 5-1: Einfluss von zunehmendem TESPT-Gehalt auf die Probeneigenschaften (↑ = Wert steigt, ↓ = Wert sinkt, — = kein signifikanter Einfluss)	109
Tabelle 5-2: Einfluss von zunehmender Silanisierungszeit auf die Probeneigenschaften (↑ = Wert steigt, ↓ = Wert sinkt, — = kein signifikanter Einfluss)	110
Tabelle 5-3: Einfluss von zunehmender Silanisierungstemperatur auf die Probeneigenschaften (↑ = Wert steigt, ↓ = Wert sinkt, — = kein signifikanter Einfluss)	111
Tabelle 5-4: Einfluss von Silanen mit anderer chemischer Struktur auf die Probeneigenschaften (↑ = Wert steigt im Vergleich zu Probe mit TESPT, ↓ = Wert sinkt im Vergleich zu Probe mit TEPST, — = kein signifikanter Unterschied)	112
Tabelle 5-5: Einfluss von vorsilanisierter Kieselsäure auf die Probeneigenschaften (↑ = Wert steigt im Vergleich zu Probe mit in-situ Silanisierung, ↓ = Wert sinkt im Vergleich zu Probe mit in-situ Silanisierung, — = kein signifikanter Unterschied)	113