



Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen

Masterarbeit

State of the Art Modelle der
Reaktionskinetik auf dem Prüfstand:
Experimentelle Validierung der
Approximation der Vernetzungskurve auf
Basis dynamisch mechanischer
Analysemethoden an Kautschukbauteilen

Michaela Hornbachner, BSc

Februar 2022

Ich widme diese Arbeit Lukas.



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 05.04.2022



Unterschrift Verfasser/in

Michaela Hornbacher

Danksagung

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde in den COMET-Projekten „Innovative material characterization methods for reactive systems“ und „Virtual Rubber Injection Molding Machine II“ an der Polymer Competence Center Leoben (PCCL) GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie und des Bundesministeriums für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben (Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen) und MAPLAN GmbH, Semperit Technische Produkte Gesellschaft m.b.H., SIGMA Engineering GmbH und MAGMA Gießereitechnologie GmbH durchgeführt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Für die großartige Zusammenarbeit möchte ich mich herzlichst bei Dipl.-Ing. Georg Weinhold der Firma MAGMA Gießereitechnologie GmbH bedanken. Größten Dank gebührt auch meinen Betreuern und Arbeitskollegen seitens des PCCLs insbesondere Dipl.-Ing. Dr. mont. Roman Christopher Kerschbaumer, Dipl.-Ing. Martin Traintinger und Bernhard Lechner für die aufschlussreichen Diskussionen, Hilfestellungen und den Spaß in dieser Zeit. Darüber hinaus spreche ich großen Dank an Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Walter Friesenbichler aus, der mich stets gerne empfangen hat und mir bei einigen Fragestellungen zur Seite stand.

Unendlich dankbar bin ich meinen Eltern, Marianne und Josef, die mir dieses Studium ermöglichten und mich stets ermutigten. Sie und meine Geschwister, Robert, Eva und Barbara, haben mich in jeder Entscheidung unterstützt und mir immer unter die Arme griffen, wenn sich bei mir schwierige Situationen auftaten.

Schließlich komme ich zu dem Menschen, der mich in den letzten Jahren am stärksten geprägt hat. Der mich durch ständige Bestärkungen über mich hinauswachsen lies, mit dem ich meine Lebensziele verfolge und die Welt bereise. Danke für einfach alles, Lukas!

Kurzfassung

Seit geraumer Zeit gewinnen Elastomere zunehmend an Bedeutung in technischen Anwendungen. Umso wichtiger ist es durch Simulationen die Vernetzung vom Kautschuk zum Elastomer genau abzubilden zu können. Die Vernetzungsgeschwindigkeit ändert sich signifikant in Abhängigkeit der Temperatur, bei welcher sie stattfindet. Diese Reaktion kann mithilfe eines Rubber Process Analyzers (RPA) gemessen werden. Dabei wird der Prüfkörper bei einer vorgegebenen Temperatur geschert und das dazu notwendige Drehmoment über die Zeit dargestellt. Durch Normieren dieser Kurven kann der Vernetzungsgrad zu jedem beliebigen Zeitpunkt berechnet werden. Die Normierung des übertragenen Drehmomentes hat allerdings den Nachteil eines Informationsverlustes hinsichtlich der Höhe des Drehmomentes bei unterschiedlichen Isothermen. Dennoch ist diese Methode Stand der Technik und kommt in Simulationsprogrammen zum Einsatz. Der Grad der Vernetzung übt einen direkten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Produkts aus. Bisher ging man davon aus, dass die Vernetzungstemperatur dabei keine wesentliche Rolle spielt. Diese weit verbreitete Annahme wurde im Zuge dieser Masterarbeit wissenschaftlich geprüft.

Für die Untersuchungen der Abhängigkeit der Prozesstemperatur und des Einflusses der Normierung wurden zunächst zwei unterschiedliche Materialien ausgewählt. Diese wurden anschließend bei praxisrelevanten Prozesstemperaturen von 140 °C bis 170 °C mit dem RPA hinsichtlich ihres Vernetzungsverhaltens vermessen. Zusätzlich wurden Stützstellen der Vernetzungskurve definiert, sowie anschließend in der Bauteilfertigung mit diesem Vernetzungsgrad Bauteile hergestellt. Durch Druckverformungsrestmessungen (DVR) und Dynamisch-Mechanische Analysen (DMA) wurden an ebendiesen Bauteilen die mechanischen Eigenschaften analysiert. Bei theoretisch gleichem Vernetzungsfortschritt waren hierbei deutliche Unterschiede in den mechanischen Kennwerten in Abhängigkeit der Vernetzungstemperatur messbar. Diese Erkenntnisse liefern den wissenschaftlichen Nachweis über den signifikanten Verlust an Information der Normierung und tragen zu einem verbesserten Verständnis des Kautschukverhaltens bei. Die ermittelten Daten liefern die Basis für ein neues mathematisches Modell, welches in Kooperation mit SIGMA Engineering GmbH und MAGMA Gießereitechnologie GmbH nachfolgend erarbeitet wird.

Abstract

Elastomers have been gaining in importance in technical applications for some time. It is therefore increasingly necessary to accurately describe the crosslinking from the rubber material to the finished elastomer in simulations. Additionally, the mechanical properties of the elastomer need to be predicted properly. The speed of the crosslinking reaction of rubber materials changes significantly as a function of the temperature at which it is performed. With the help of a Rubber Process Analyzer (RPA) these crosslinking reactions can be plotted as a change in transmitted torque over time by applying shear at a given temperature. Subsequently, by normalizing these curves, the degree of cure at the set temperature at any given time can be calculated. However, normalizing the transmitted torque has the disadvantage of accepting a loss of information regarding the mechanical characteristics of the analyzed rubber compound. Nevertheless, this method is state of the art and is applied in simulation programs. The degree of crosslinking exerts a direct influence on the mechanical properties of a produced component. Until now, it was assumed that the mechanical properties depend on the degree of cure, but not on temperature the curing is done to reach a defined state of cure. In the course of this master thesis, this widespread assumption was investigated scientifically, with the aim of examining the loss of information.

In order to find the dependence of the process temperature and the influence of the information loss on the mechanical properties, two different rubber compounds were selected. These were then measured with the RPA at selected temperatures of 140 °C - 170 °C with regard to their crosslinking behavior. In addition, positions of the cure curve were defined. Afterwards components were manufactured with this specific degree of crosslinking. Subsequently, the mechanical properties of these components were analyzed via compression set (CS) measurements and dynamic-mechanical analysis (DMA). With theoretically identical crosslinking progress, significant differences in the mechanical properties as a function of the crosslinking temperature were measurable. These findings provide scientific evidence of the significant loss of information from normalization and contribute to an improved understanding of rubber behavior. The data obtained provide the basis for a new mathematical model, which will be further developed in cooperation with SIGMA Engineering GmbH and MAGMA Gießereitechnologie GmbH.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
<i>ACM</i>	Acrylat-Kautschuk
<i>B</i>	Beschleuniger
<i>BR</i>	Butadien-Kautschuk
<i>DMA</i>	Dynamisch-Mechanische Analyse
<i>DPTT</i>	Dipentamethylthiuram Tetrasulfid
<i>DVR</i>	Druckverformungsrest
<i>EPDM</i>	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
<i>EPM</i>	Ethylen-Propylen-Kautschuk
<i>IRDH</i>	International Rubber Hardness Degree bzw. Kugeldruckhärte
<i>NBR</i>	Nitril-Butadien-Kautschuk
<i>NR</i>	Naturkautschuk
<i>O</i>	Sauerstoff
<i>RGT-Regel</i>	Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel
<i>RPA</i>	Rubber Process Analyzer
<i>S</i>	Schwefel
<i>SBR</i>	Styrol-Butadien-Kautschuk
<i>Sx</i>	Mono-, di- bzw. polysulfidische Vernetzungsstellen
<i>VMQ</i>	Polysiloxan-Kautschuk
<i>ZnO</i>	Zinkoxid

Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Vernetzungsgrad	1, %
δ	Verlustwinkel, Phasenverschiebung	°
η	Viskosität	Pa · s
η^*	Komplexe Viskosität	Pa · s
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m · K)
v	Spezifisches Volumen	m ³ /kg
ω	Kreisfrequenz	rad/s
a, b, c	Parameter für das Modell von Milani et al.	1
C_{dyn}	Dynamische Federkonstante	N/mm
c_p	Spezifische Wärmekapazität	J/(g · K)
C_{stat}	Statische Federkonstante	N/mm
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
f	Frequenz	1/s
F	Kraft, Schubkraft	N
F'	Realer Anteil der Kraft	N
F''	Imaginärer Anteil der Kraft	N
F^*	Komplexe Kraft	N
F_∞	Maximale Schubkraft	N
F_0	Kraft bei Weg gleich null	N
F_a	Minimale Schubkraft	N
F_m	Maximale Kraft	N
F_r	Relaxationskraft	N
F_{sm}	Kraft bei maximalen Weg	N
F_t	Schubkraft zum Zeitpunkt t	N
h_0	Dicke des DVR Prüflings vor der Kompression	mm
h_1	Dicke des DVR Prüflings nach der Kompression	mm
h_s	Dicke der Distanzringe beim DVR	mm

K	Reaktionsgeschwindigkeit nach Isayev und Deng	s^{-n}
K_0	Geschwindigkeitsparameter nach Isayev und Deng	s^{-n}
K_1, K_2	Parameter für das Modell von Kamal und Sourour	1
M_{max}	Maximales übertragenes Drehmoment	dNm
n	Reaktionsordnung nach Deng Isayev	1
p	Druck	Pa, bar
R	ideale Gaskonstante	J/(mol · K)
s	Weg	μm
s_m	Maximaler Weg	μm
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C, K
T_g	Glasübergangstemperatur	°C, K
t_i	Inkubationszeit	s
t_x	Umsatzzeit	s
$\tan(\delta)$	Verlustfaktor	1
$X(t)$	Vernetzungsgrad	1, %

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Grundlagen der Elastomere	3
2.2	Styrol-Butadien-Kautschuk - SBR	5
2.3	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk - EPDM	6
2.4	Vernetzungsreaktionen	7
2.4.1	Schwefelvernetzung	8
2.4.2	Peroxidvernetzung	11
2.4.3	Vernetzungsverhalten	12
2.5	Materialcharakterisierung	16
2.6	Verarbeitungsmethoden	19
2.6.1	Pressen	19
2.6.2	Transferpressen	20
2.6.3	Spritzgießen	21
2.7	Mechanische Prüfmethode	24
2.7.1	Dynamisch-Mechanische Analyse	24
2.7.2	Druckverformungsrest	30
3	Experimentelle Vorgehensweise	32
3.1	Materialcharakterisierung	33
3.2	Bauteilherstellung	38
3.3	Bauteilprüfung	43
3.3.1	Dynamisch-Mechanische Analyse	43
3.3.2	Druckverformungsrest	44
4	Ergebnisse	46
4.1	Materialcharakterisierung	46

4.1.1	SBR	46
4.1.2	EPDM	50
4.2	Dynamisch-Mechanische Analyse	54
4.2.1	DMA - SBR	54
4.2.2	DMA - EPDM	59
4.3	Druckverformungsrest	62
4.3.1	DVR - SBR	62
4.3.2	DVR - EPDM	66
5	Zusammenfassung und Ausblick	69
	Literaturverzeichnis	72
	Abbildungsverzeichnis	75
	Tabellenverzeichnis	77
	Anhang A Materialcharakterisierung	78
A.1	Viskosität	78
A.2	Spezifische Wärmekapazität	79
A.3	Spezifisches Volumen	81
A.4	Wärmeleitfähigkeit	82

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Kunststoffe im Allgemeinen teilen sich in drei Untergruppen:

- Thermoplaste
- Duromere
- Elastomere

Im Zuge dieser Masterarbeit liegt der Fokus auf der letzten Untergruppe - der **Elastomere**.

Jene fanden ihren Anfang bereits 1839 mit der Erfindung bzw. Entdeckung der Vulkanisation von Charles Goodyear, als ihm Zuhause beim Experimentieren eine Kautschuk-Schwefel-Mischung auf seine heiße Herdplatte tropfte. Vulkanisation war zu diesem Zeitpunkt die Vernetzung der Milch des Kautschukbaums mithilfe von Schwefel unter erhöhter Temperatur [34]. Die praktische Anwendung der Vulkanisation begann kurze Zeit später 1843 durch Thomas Hancock. Doch erst mit der Erfindung der thermoplastischen Kunststoffen Polystyrol und Polyvinylchlorid in den 30er-Jahren des 20. Jahrhunderts fand ebenfalls die Weiterentwicklung der Elastomere zur industriellen Verwendung statt [31].

Ein Elastomer entsteht demnach durch Vernetzung des Rohmaterials, dem Kautschuk. Die Vernetzung selbst kann durch unterschiedliche Methoden initiiert werden - die wichtigsten sind die Schwefelvernetzung und die Peroxidvernetzung. Die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion eines Kautschuks ändert sich signifikant in Abhängigkeit der Temperatur, bei welcher sie stattfindet. Gemäß der Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT-Regel) bzw. der van-'t-Hoff'schen Regel [16] führt eine Temperaturerhöhung um 10 K zu einer Reduktion der Vulkanisationszeit um den Faktor 2 bis 3. Mithilfe eines Rubber

Process Analyzers (RPA) können durch Aufbringung einer Scherung bei einer vorgegebenen Temperatur diese Vernetzungsreaktionen als Änderung des übertragenen Drehmoments über die Zeit dargestellt werden. Durch Normieren dieser Kurven kann anschließend der Vernetzungsgrad bei der eingestellten Temperatur zu jedem beliebigen Zeitpunkt berechnet werden. Die Normierung des übertragenen Drehmomentes hat allerdings den Nachteil, dass ein Informationsverlust hinsichtlich der mechanischen Charakteristik der analysierten Kautschukmischung in Kauf genommen wird. Trotzdem ist diese Methode Stand der Technik und kommt in Simulationsprogrammen zum Einsatz.

Der Grad der Vernetzung übt einen direkten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften eines produzierten Bauteils aus. Bisher wurde davon ausgegangen, dass die mechanischen Eigenschaften vom über die Zeit betrachteten Reaktionsumsatz, nicht aber von der Vernetzungstemperatur abhängig sind. Bei vorhergegangenen Untersuchungen von Traininger et al. [33] wurden jedoch Einflüsse auf die Bauteilqualität festgestellt, die in dieser Masterarbeit untersucht werden.

Um die Abhängigkeit der Prozesstemperatur und den Einfluss des Informationsverlustes, welcher durch die Normierung entsteht, auf die mechanischen Eigenschaften zu identifizieren, werden zwei unterschiedliche Kautschukmischungen bei ausgewählten Temperaturen von 140 °C - 170 °C in 10 K Schritten mit dem RPA hinsichtlich ihres Vernetzungsverhaltens vermessen. Zusätzlich werden Stützstellen der Vernetzungskurve definiert, bei deren Vernetzungsgrad Bauteile zur weiteren Untersuchung hergestellt werden. Durch Druckverformungsrestmessungen (DVR) und Dynamisch-Mechanische Analysen (DMA) werden an ebendiesen Bauteilen die mechanischen Eigenschaften analysiert.

Ziel dieser Arbeit ist es, dem durch die Normierung generierten Informationsverlust wissenschaftlich nachzugehen. Diese Untersuchungen liefern die Basis für neue Materialmodelle, welche nachfolgend in Kooperation mit SIGMA Engineering GmbH und MAGMA Gießereitechnologie GmbH erarbeitet werden.

Kapitel 2

Theroretischer Hintergrund

2.1 Grundlagen der Elastomere

Kunststoffe gehören zu den organischen Werkstoffen und teilen sich in die bereits angeführten drei Untergruppen: Thermoplaste, Duromere und Elastomere. Diese drei Untergruppen unterscheiden sich wesentlich in ihren physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die Schmelzbarkeit. Während ein Thermoplast problemlos nach seiner Verarbeitung wieder aufgeschmolzen werden kann, besteht diese Möglichkeit bei vernetzten Elastomeren und Duromeren nicht.

Vernetzte Elastomere zeichnen sich durch ein weitmaschiges chemisches Netzwerk aus und bilden dadurch ein statistisch angeordnetes, flexibles Molekülknäuel. Eine Veranschaulichung des kovalent gebundenen Netzwerkes zeigt die Abbildung 2.1, wobei die roten Punkte für Vernetzungsstellen stehen.

Die Polymerketten sind chemisch untereinander vernetzt, im Gegensatz zu Thermoplasten, bei welchen es zu physikalischen Bindungen zwischen Molekülketten kommt. Durch die chemische Vernetzung werden die Eigenschaften des Materials erheblich geprägt. Diese Bindungen sind ebenfalls der Grund, warum ein Wiederaufschmelzen eines Elastomers nicht möglich ist. Ein Elastomer, im Sprachgebrauch auch oft Gummi genannt, verhält sich überhalb der Glasübergangstemperatur ($T_g < 0 \text{ °C}$) bis zu ihrer Zersetzungstemperatur entropieelastisch bzw. gummielastisch. Dadurch folgt eine sehr große Reißdehnung von 100 % bis 1000 % mit hohen Rückstellkräften. Typische E-Modulwerte liegen im Bereich von 10^{-1} MPa bis 10^2 MPa [31].

Die Gliederung erfolgt in gesättigte und ungesättigte Elastomere, wobei sich letztere durch das Vorhandensein von Doppelbindungen unterscheiden. Eine Übersicht inklusive einiger Beispiele ist in Abbildung 2.2 zu finden [10].

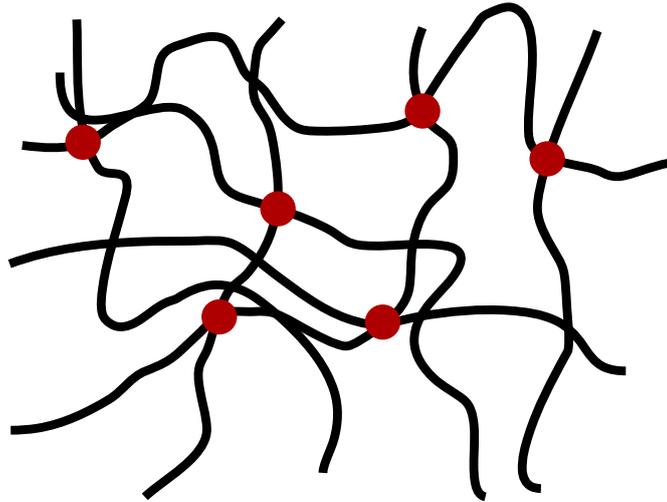
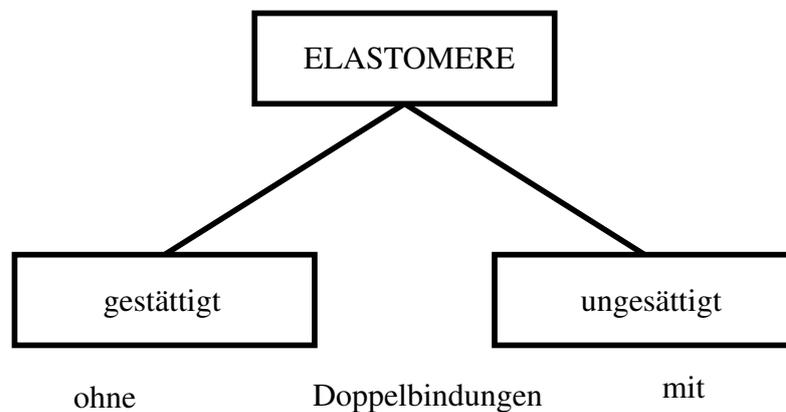


Abbildung 2.1: Skizze eines weitmaschigen chemischen Netzwerks von einem Elastomer - die roten Punkte stellen chemische Bindungen zwischen den einzelnen Polymerketten dar [10].

Im Zuge des praktischen Teils dieser Masterarbeit wurde ein gesättigtes, sowie ein ungesättigtes Elastomer zur Untersuchung ausgewählt. Eine Beschreibung jener Materialien folgt in Kapitel 2.2.



- Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)
- Acrylat-Kautschuk (ACM)
- Polysiloxan-Kautschuk (VMQ)

- Naturkautschuk (NR)
- Butadien-Kautschuk (BR)
- Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Abbildung 2.2: Gegenüberstellung von gesättigten und ungesättigten Elastomeren [10].

2.2 Styrol-Butadien-Kautschuk - SBR

SBR ist ein ungesättigter Kautschuk, welcher durch Polymerisation von Styrol und Butadien hergestellt wird (siehe Abbildung 2.3). Nähere Details zu der Polymerisation bzw. zu der Herstellung der Materialien können in [10] nachgelesen werden.

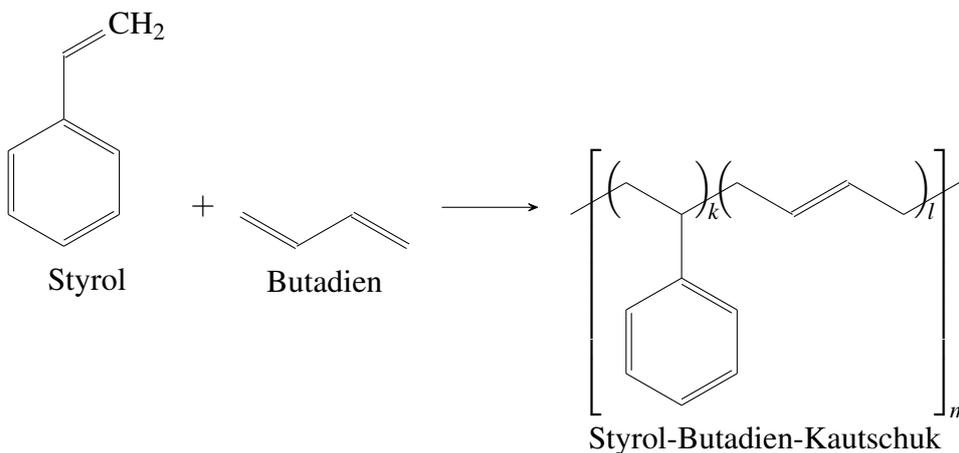


Abbildung 2.3: Reaktionsgleichung der Herstellung von Styrol-Butadien-Kautschuk aus Styrol und Butadien.

Grundsätzlich variieren die Anteile der Monomere je nach Anwendung, der Styrolgehalt liegt jedoch meist bei circa 23 %. Kritisch für die Verwendung des Elastomeres im Hinblick auf den Temperatureinsatzbereich ist die Glasübergangstemperatur T_g , da nur oberhalb dieser die zumeist gewünschten gummi-elastischen Eigenschaften dominieren. Diese liegt beispielsweise für ein SBR mit 23,5 % Styrolanteil bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Die Vernetzung von SBR kann entweder durch schwefelhaltige Systeme oder durch Peroxide erfolgen. Aufgrund des niedrigen Preises und der ausgewogenen Eigenschaften des Kunststoffes sind die Anwendungsbereiche von SBR äußerst breit gefächert. So bietet die Kombination von den guten Nassrutschfestigkeiten, Rollwiderständen und Abriebseigenschaften die Möglichkeit, das Material für Reifen, Förderbänder, Schuhsohlen, Dichtungen, Schläuche, Beschichtungen etc. zu verwenden. Deutlich vorherrschend mit einem Anteil von zwei Drittel ist jedoch der Einsatz von Styrol-Butadien-Kautschuk in der Reifenindustrie für Laufflächen [10].

2.3 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk - EPDM

Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) gehört zu den gesättigten Elastomeren und weist somit keine bzw. nur sehr wenige Doppelbindungen in der Hauptkette auf. Die Herstellung ist in Abbildung 2.4 gezeigt und erfolgt durch die Polymerisation von Ethylen, Propylen und einer Dien-Komponente. Der Vernetzungsvorgang kann durch Schwefel, Peroxide, Chinondioxime oder Harze erfolgen. Für genauere Informationen wird wiederum auf das eben genannte Buch [10] hingewiesen.

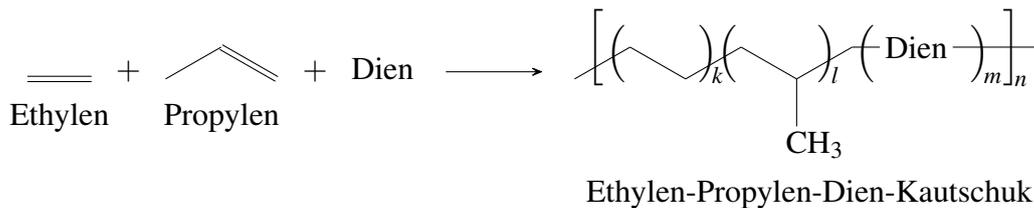


Abbildung 2.4: Reaktionsgleichung der Herstellung von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk aus Ethylen, Propylen und einem Dien.

Das Dien kommt in der Kautschukmischung nur in geringen Mengen von 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% zur Anwendung. Je höher der Dien-Anteil ist, umso stärker steigt die Vernetzungsgeschwindigkeit und in weiterer Folge die Vernetzungsdichte. Letztere führt zu verbesserten Festigkeiten und zu geringen Druckverformungsresten. Der Druckverformungsrest wird im Zuge der Theorie in Kapitel 2.7.2 genauer erklärt. Als Dien-Lieferanten kommen heutzutage hauptsächlich Dicyclopentadiene, Ethylidennorbornen und Hexadiene zur Anwendung. Während Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM) aufgrund der inexistenten Doppelbindungen durch das fehlende Dien nicht mit Schwefel vernetzbar ist, besteht diese Möglichkeit bei EPDM sehr wohl. Aufgrund der fehlenden bzw. geringen Anzahl an Doppelbindungen in der Hauptkette, durch den äußerst kleinen Anteil an Dienen, weist EPDM eine ausgeprägte Witterungs-, Alterungs- und Ozonbeständigkeit auf. Allerdings verschlechtern sich die genannten Eigenschaften deutlich mit der Zunahme des Dien-Gehaltes. Grund dafür ist die steigende Zahl an Doppelbindungen, die von anderen Substanzen, wie zum Beispiel Ozon, angegriffen werden können. Generell sind die Charakteristika von EPDM deutlich durch die Anteile der Monomerbausteine geprägt. Steigt der Ethylenanteil, kommt es zu einer verstärkten Neigung zur Kristallisation, was in höheren Glasübergangstemperaturen resultiert und eine verringerte Gummielastizität hervorruft. Typische Anwendungen liegen aufgrund der genannten Eigenschaften vor allem bei Dichtleisten und Profilstreifen in Fenster, Türen, Autos, sowie Kabelisolationen [10].

2.4 Vernetzungsreaktionen

Für die Diskussionen in dieser Arbeit spielt der Schritt der Vernetzung eine entscheidende Rolle. Daher folgt nun eine Erklärung der Begriffe sowie der allgemeinen Grundlagen.

Mit der Vulkanisation bzw. Vernetzung findet der formgebende Schritt in der Verarbeitung von Kautschuken statt. Ziel dieses Schrittes ist es, durch chemische Verbindungsstellen aus dem Kautschuk ein weitmaschig vernetztes Elastomer herzustellen. Üblicherweise erfolgt die Vernetzungsreaktion bei erhöhten Temperaturen über 140 °C und unter Druck. Die Ausprägung der Bindungsdichte hängt von verschiedenen Faktoren ab: dem Kautschuk, der Art des Vernetzungssystems und die eingesetzte Menge von jenem. Ein weiterer wichtiger Begriff in der Kautschuktechnologie ist der Vernetzungsgrad, welcher zur Charakterisierung von elastomeren Netzwerken verwendet wird. Er beschreibt den Anteil an vernetzten Grundbausteinen zu den gesamt vorhandenen und übt direkten Einfluss auf die Härte, die Reißdehnung, die Reibung, die Weiterreißfestigkeit, die Ermüdungsbeständigkeit, die Zugfestigkeit etc. aus [2]. Aufgrund dieser zahlreichen Korrelationen gilt es in der Praxis stets einen Kompromiss zwischen den unterschiedlichen Eigenschaften zu finden. Abbildung 2.5 zeigt einige Verläufe mechanischer Kennwerte aufgetragen über die Vernetzungsdichte.

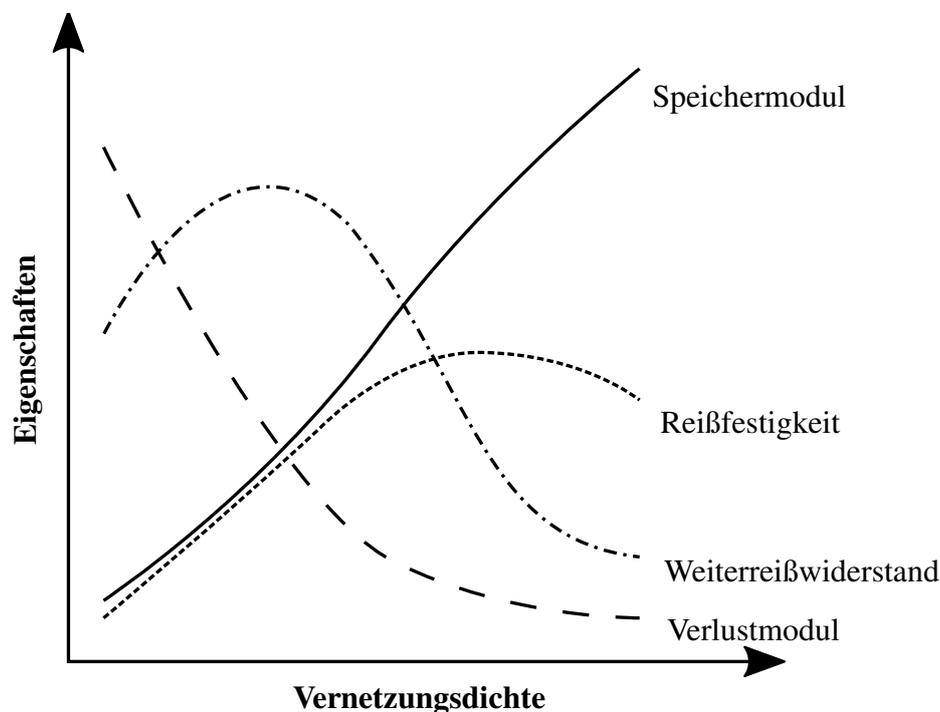


Abbildung 2.5: Eigenschaften von Elastomeren in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte [31].

Der Ablauf der Vernetzungsreaktion wird von der Art des Vernetzungssystems bestimmt. Die Vernetzungen werden zum Großteil durch zwei unterschiedliche Verfahren realisiert [10]:

- Schwefelvernetzung
- Peroxidvernetzung

Es existieren ebenfalls weitere Möglichkeiten zur Vernetzung von Kautschuken, beispielsweise mit polyvalenten Metalloxiden, Diisocyanaten, Phenol-Formaldehyd-Harzen oder mit multifunktionellen Silanen.

2.4.1 Schwefelvernetzung

Die Vernetzung mithilfe eines Schwefelsystems wird in erster Linie für Dien-haltige Kautschuke eingesetzt. Durch das Vorhandensein von Doppelbindungen in der Hauptkette können schwefelhaltige Substanzen anbinden und im Fall von Naturkautschuk Vernetzungsstellen in Allyl-Stellung ausbilden. Typische Beispiele für schwefelvernetzende Kautschuke sind: Naturkautschuk (NR), Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR).

Für die wirtschaftliche Vernetzung eines Kautschukes mithilfe von Schwefel reicht es nicht, der Mischung lediglich den freien Schwefel zuzusetzen. Vielmehr ist die Schwefelvernetzung eine Kombination aus unterschiedlichen Substanzen, wobei deren Mengen je nach Anwendungsfall stark variieren können. Im Allgemeinen werden dabei Reaktionsbeschleuniger, Schwefelspender und Reaktionsverzögerer in Einklang gebracht. Zentral für den Vorgang ist das Schwefelsystem. In den meisten Fällen wird elementarer Schwefel in Form von S₈-Ringen eingesetzt. Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von organischen Verbindungen, welche den Schwefel bei einer gewissen Vulkanisationstemperatur freisetzen. Als Beispiel kann Dipentamethylthiuram Tetrasulfid (DPTT) genannt werden. Bei der Verwendung von DPTT werden meist nur zwei Schwefelatome aktiviert, welche mono- bzw. disulfidisch eingebaut werden. Generell bilden sich dadurch im Vergleich zu den S₈ Ringen schwefelärmere Vernetzungsstrukturen aus. Jedoch ist Schwefel ein ziemlich träges Reagenz, weshalb sehr hohe Schwefelmengen, Temperaturen und lange Heizzeiten benötigt werden. Dabei ist die Ausbeute dennoch meist ungenügend. Dementsprechend werden sogenannte Vulkanisationsbeschleuniger in Kombination mit Aktivatoren eingesetzt. Bei den hierfür verwendeten Metalloxiden hat sich Zinkoxid (ZnO) als sehr geeignet erwiesen. Durch Einsatz der Beschleuniger können deutlich wirtschaftlichere Prozesse mit verbesserten Elastomerqualitäten erreicht werden. Selbstverständlich soll die Reaktion erst bei der Verarbeitung

des Materials gestartet und eine vorzeitige Vulkanisation während der Lagerung des Materials vermieden werden. Darum werden dem System zusätzlich Vulkanisationsverzögerer beigemischt [10].

Der Ablauf der Vulkanisation mithilfe von Schwefel ist in Abbildung 2.7 dargestellt und durchläuft folgende Schritte:

Aus dem Beschleuniger und den Aktivatoren bildet sich ein aktiver Beschleunigungskomplex aus. Dieser reagiert in weiterer Folge mit dem Schwefel (S₈-Ring) und bildet den sogenannten Schwefelübertragungs-Komplex. An dieser Stelle wird der S₈ Ring aufgebrochen, welcher nun mit dem Kautschuk reagieren kann. Es wird angenommen, dass der Schwefel an der Allylposition des Polymeres angreift, wobei bis heute unklar ist, ob es zu radikalischen oder ionischen Zwischenstufen in der Reaktion kommt. Es bildet sich ein Kautschuk-Beschleuniger-Zwischenprodukt, aus dem im Folgeschritt die polysulfidischen Vernetzungsstellen entstehen. Da diese Brücken instabil sind, passieren im Material weitere Umlagerungen, Kettenverkürzungen und auch Kettenabbau. Am Ende der Reaktion entsteht das fertige Vulkanisat [29].

Die Eigenschaften des vernetzten Elastomeres sind geprägt durch die bei der Vulkanisation gebildeten Sulfidbrücken. Abbildung 2.6 zeigt drei verschiedene Möglichkeiten der Sulfidbrückenbildung: Mono-, Di-, wie auch Polysulfidische Vernetzungsstellen.



Abbildung 2.6: Gegenüberstellung der unterschiedlich möglichen sulfidischen Vernetzungsstellen.

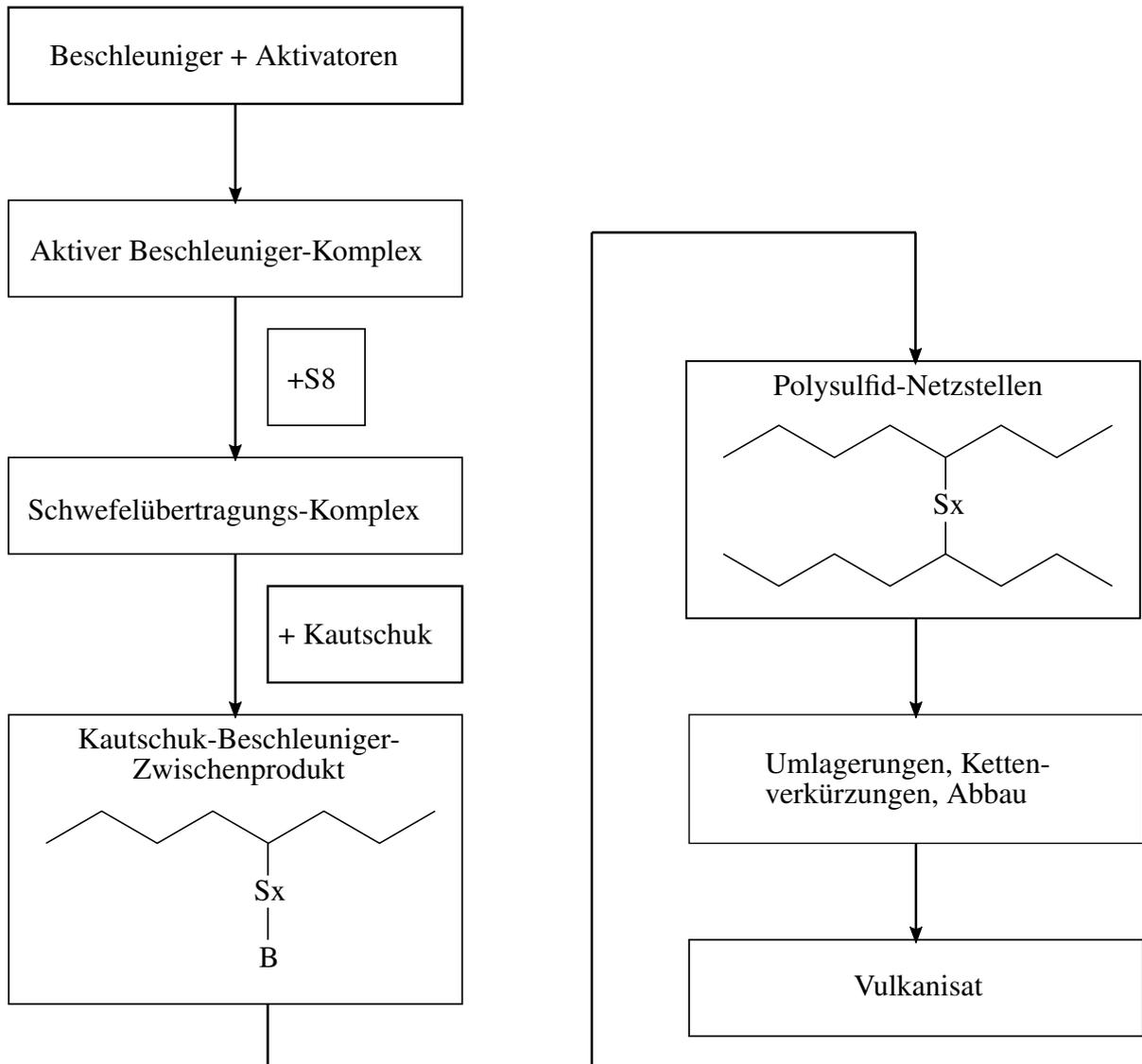


Abbildung 2.7: Ablauf der Schwefelvernetzung, wobei S_x für mono-, di- bzw. polysulfidische Schwefelbrücken steht und B für den Beschleuniger. In Anlehnung an [29].

2.4.2 Peroxidvernetzung

Durch die peroxidische Vernetzung ist es im Gegensatz zur Schwefelvernetzung möglich, Kautschuke ohne Doppelbindungen zu vernetzen. Zusätzlich ist die verbesserte Wärmebeständigkeit zu nennen. Peroxide zeichnen sich durch die chemische Gruppe -O-O- aus, die in Verbindung mit organischen Resten auftritt. Additiv werden Coagenzien als Brückenglieder eingesetzt, die ähnlich wie der Schwefel in der Schwefelvernetzung wirken. Zentral für die Vernetzung sind die exponierten Doppelbindungen der Coagenzien, welche die Bindung zwischen Kautschuk und Coagenz ermöglichen. Durch die erhöhte Anzahl an Doppelbindungen in einem Coagenz kann eine Wechselwirkung zwischen mehreren Kautschukketten und somit ein Netzknoten entstehen. Grundlegend wird die peroxidische Vernetzung in drei Schritte eingeteilt [10]:

1. Thermischer Zerfall

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des gesamten Vernetzungsvorganges ist der thermische Zerfall des Peroxids. Dabei entstehen zwei Radikale durch die Aufspaltung der Sauerstoff-Sauerstoff Brücke.

2. Bildung makromolekularer Radikale

Durch eine Übertragungsreaktion können polymere Radikale gebildet werden. Dabei werden die Radikale des Peroxides auf die Polymerkette übertragen.

3. Vernetzung

Jene Radikale der Kautschukketten können nun Verbindungen eingehen und sich chemisch miteinander verknüpfen. Dieser Schritt entspricht der endgültigen Vernetzung.

2.4.3 Vernetzungsverhalten

Bedeutend für die Untersuchungen durch diese Arbeit ist neben der eigentlichen Vernetzung auch deren kinetische Betrachtung. Die am häufigsten verwendete Methode, um das zeitliche Vernetzungsverhalten eines Kautschukes zu bestimmen, ist die Vulkametrie. Dabei wird von einem korrelierenden Zusammenhang zwischen der Vernetzungsdichte und dem Schubmodul bei kleinen Verformungen ausgegangen. Das bedeutet, dass der Schubmodul direkt proportional mit der voranschreitenden Vernetzung zunimmt. Mit einem sogenannten Vulkameter wird bei einer zuvor festgelegten Temperatur eine periodische Verformung auf eine Kautschukprobe aufgebracht. Währenddessen misst man die zeitliche Veränderung der Schubkraft bzw. das übertragene Drehmoment, welches für die Deformation des Kautschukes notwendig ist. Ergänzend folgt eine Funktionsbeschreibung des Gerätes in Kapitel 2.5.

Der charakteristische Verlauf der Schubkraft F über die Zeit t einer Vernetzungsreaktion ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Dabei können folgende Werte herausgelesen werden: die minimale Schubkraft F_a (Anfangswert), die Schubkraft F_t zum Zeitpunkt t , die Umsatzzeit t_x , die maximale Schubkraft F_∞ (Endwert), sowie die Inkubationszeit t_i . Die vollständige Vernetzung wird durch das Erreichen der maximalen Schubkraft F_∞ gekennzeichnet und entspricht der Vernetzungsdichte. Ebenfalls in Abbildung 2.8 erkenntlich ist der verzögerte Beginn der Vernetzungsreaktion. Bedingt durch die erhöhte Temperatur verringert sich die Viskosität und die Schubkraft nimmt zunächst ab. Erst nach einer gewissen Zeit, der sogenannten Inkubationszeit t_i , startet die Reaktion. Dieser verzögerte Start wird je nach Vernetzungssystem durch unterschiedliche Vorgänge im Material hervorgerufen. Bei der Schwefelvernetzung beruht dies auf der zeitlich verzögerten Entstehung des aktiven Beschleuniger Komplexes. Bei der Peroxidvernetzung hingegen ist es auf die Desaktivierung der Radikale zurück zu führen, welche durch Verunreinigungen im Kautschuk entstehen.

Die Vernetzungsreaktion in Abbildung 2.8 zeigt nach Erreichen von F_∞ keine weitere Veränderung. Je nach Material kann es nach vollständiger Vernetzung jedoch zu unterschiedlichen Effekten kommen. Einerseits ist ein stetiger Anstieg der Schubkraft möglich. Dieses Phänomen wird als „marching modulus“ bezeichnet. Andererseits kann bei zu langen Reaktionszeiten ein Kettenabbau stattfinden, welcher sich durch eine Abnahme der Schubkraft äußert. Der Kettenabbau nach Erreichen der maximalen Schubkraft wird „Reversion“ genannt [31, 24].

Der Reaktionsfortschritt des zu vernetzenden Kautschuks wird in der Praxis über den Vernetzungsgrad $X(t)$ definiert. Dieser kann während der Vulkanisation mithilfe eines Vulkameters durch die Messung der Schubkraft bzw. des übertragenen Drehmomentes über die Zeit bestimmt werden. Die Berechnung von $X(t)$ folgt anschließend über die Formel 2.1. Zu beachten ist dabei, dass durch die Berechnung des Vernetzungsgrades die Information über

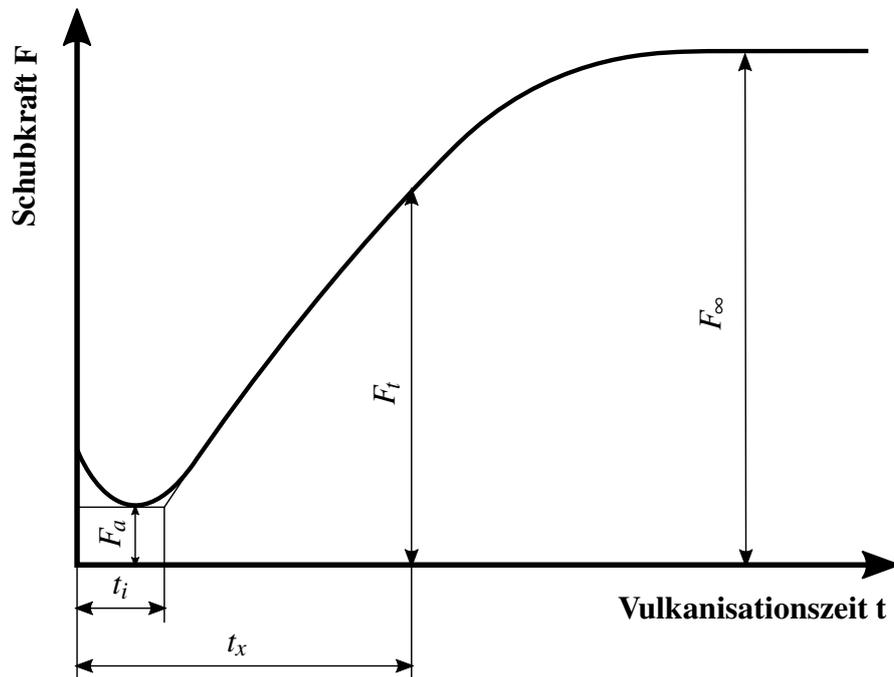


Abbildung 2.8: Charakteristischer zeitlicher Verlauf der Schubkraft mit Ausbildung eines Plateaus während der Vernetzung eines Kautschuks. In Anlehnung an [31].

die absoluten Werte der Schubkraft bzw. des übertragenen Drehmomentes verloren gehen. Dennoch wird dieser Normalisierungsschritt in den zurzeit verwendeten mathematischen Modellen zur Beschreibung der Reaktionskinetik von Kautschuken verwendet, auf welche nun im Detail eingegangen wird.

$$X(t) = \frac{F_t - F_a}{F_\infty - F_a} \quad (2.1)$$

Die akkurate Abbildung des Vulkanisierungsvorganges spielt vor allem in der Simulation von vernetzenden Systemen eine ausschlaggebende Rolle, um genaue Aussagen über die resultierenden mechanischen Eigenschaften eines Bauteiles treffen zu können. Aus diesem Grund haben sich bereits einige Wissenschaftler mit dieser Thematik beschäftigt und Modelle für die Beschreibung der Reaktionskinetik entwickelt. Als Beispiel dient einerseits das Modell von Kamal und Sourour, welches durch die Formeln 2.2, 2.3 und 2.4 gegeben ist. α steht hierbei für den Vernetzungsgrad, T für die Temperatur, t entspricht der Zeit, R der Gaskonstante und A , E , m und n sind Modellparameter, welche experimentell bestimmt werden müssen [20].

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \cdot \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.2)$$

$$K_1 = A_1 \cdot e^{\frac{-E_1}{R \cdot T}} \quad (2.3)$$

$$K_2 = A_2 \cdot e^{\frac{-E_2}{R \cdot T}} \quad (2.4)$$

Andererseits existiert das Modell von Isayev und Deng, siehe Formel 2.5. Der Vernetzungsgrad wird abermals mit α bezeichnet, K steht für die Reaktionsgeschwindigkeit, t für die Zeit und n ist die Reaktionsordnung. Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt durch den Arrhenius-Ansatz, der in Formel 2.6 gezeigt ist, mit der Aktivierungsenergie E_a , der Gaskonstante R , der Temperatur T und dem Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit K_0 [18].

$$\alpha = \frac{K(T) \cdot t^n}{1 + K(T) \cdot t^n} \quad (2.5)$$

$$K(T) = K_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (2.6)$$

In vergangenen Forschungsarbeiten von Traintinger et al. [33] wurde ein Vergleich des verbreiteten Modelles von Isayev und Deng mit der tatsächlichen Vernetzungskinetik eines SBRs verglichen. Hierdurch konnte abgebildet werden, dass das Modell bis zu einem Umsatz von 80 % realitätsnahe Werte berechnet, jedoch mit voranschreitender Vernetzung zunehmend von der Realität abweicht. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass Simulationen basierend auf jenem Modell keine vollständig verlässlichen Ergebnisse liefern können und eine genauere Beschreibung der Vernetzungskinetik notwendig ist.

Für exaktere Abbildungen der Vernetzungskurve existieren Ansätze, welche die Kurven in unterschiedliche Bereiche teilen. Dadurch kann der Vorgang mathematisch besser beschrieben werden. Milani G. et al. [26] teilten die Vernetzungsisotherme entsprechend Abbildung 2.9 in drei Bereiche, die jeweils einzeln betrachtet wurden. Der erste Abschnitt (1) beschreibt den Start des Vulkanisationsprozesses und reicht bis zum Scorch Punkt. Dieser wird mit einer parabolischen Funktion entsprechend Gleichung 2.7 beschrieben. Der zweite Bereich (2) bildet den größten Teil der Vernetzung ab und liegt zwischen dem Scorch Punkt und 90 % der Vernetzung. Auch dieser wird mithilfe einer Parabel gefittet, siehe Gleichung 2.8. Der letzte Abschnitt (3) beschreibt die restliche Vernetzung nach Formel 2.9.

$$y = a_1 \cdot x^2 + b_1 \cdot x + c_1 \quad (2.7)$$

$$x = a_2 \cdot y^2 + b_2 \cdot y + c_2 \quad (2.8)$$

$$(x - a_3) \cdot (y - b_3) = c_3 \quad (2.9)$$

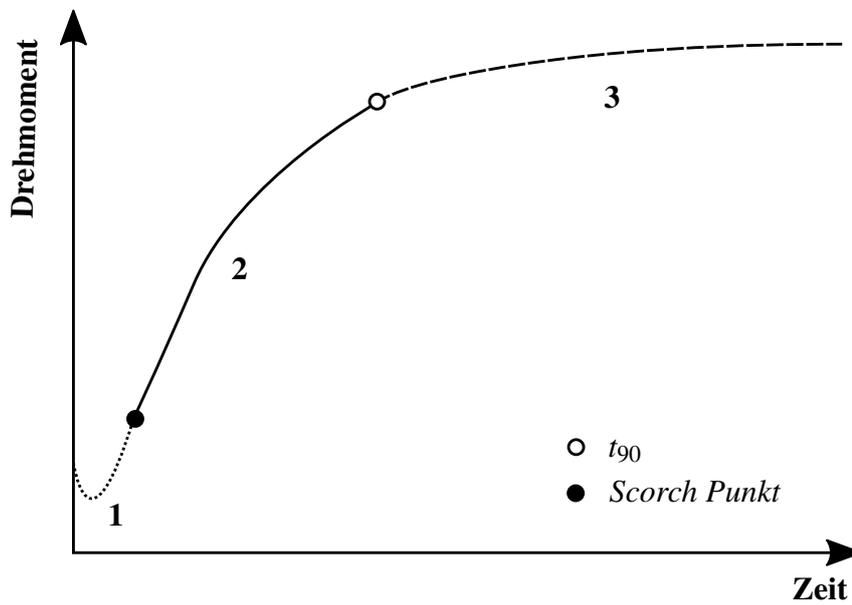


Abbildung 2.9: Einteilung der Kurve in drei Bereiche (1 - Vernetzungsbeginn, 2 - Vernetzung zwischen dem Scorch Punkt und 90 % der Vernetzung, 3 - Vernetzung bis zum Maximum) entsprechend dem Materialmodell von Milani G. et al. [26].

2.5 Materialcharakterisierung

Im Laufe des experimentellen Teiles dieser Arbeit wurden im ersten Schritt die erhaltenen Materialien hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert. Von großer Bedeutung ist dabei die Vermessung des Vernetzungsverhaltens durch die Vulkametrie. Dieses Thema wurde bereits im vorherigen Unterkapitel 2.4.3 angeschnitten und wird hier weiter ausgeführt. Zur Bestimmung des Vernetzungsverhaltens von unvernetzten Kautschuken kann ein sogenannter Rubber Process Analyzer, kurz RPA, herangezogen werden. Ein Rubber Process Analyzer ist ein dynamisches Rheometer, mit welchem es möglich ist, die Vulkametrie sowie auch Viskositäten zu messen. Die abgedichtete Prüfkammer setzt sich aus zwei Kegelstumpfen zusammen. Beide Kegel sind mit Rippen versehen, um dem Wandgleiten, welches häufig bei Kautschuken auftritt, entgegenzuwirken. Diese Rippen formen sich auf den Prüfkörper ab, welcher in Abbildung 2.10 zu sehen ist. Die Prüfkammer kann auf gewünschte Temperaturen aufgeheizt werden, und die eingelegte Probe wird anschließend oszillatorisch beansprucht. Währenddessen wird das übertragene Drehmoment aufgezeichnet, welches notwendig ist um die Probe zu verformen. Eine Skizze der Prüfkammer des Rubber Process Analyzers ist in Abbildung 2.11 gezeigt.

Je weniger Vernetzungsstellen vorhanden sind, umso leichter lässt sich das Material verformen - das übertragene Drehmoment ist also gering. Mit voranschreitender Vulkanisation nimmt die Vernetzungsdichte zu und resultiert in einem steigenden Drehmoment. Somit steht das übertragene Drehmoment in direkter Korrelation mit dem Vernetzungsgrad [5, 31].

Die Abbildung des Vernetzungsprozesses wird über die Auftragung des Drehmomentes über die Zeit dargestellt. Anschließend werden diese Drehmomentkurven auf den Wert 1



Abbildung 2.10: Darstellung einer charakteristischen Probe für RPA Messungen mit radial angeordneten Rippen zur Vermeidung von Wandgleiten [23].

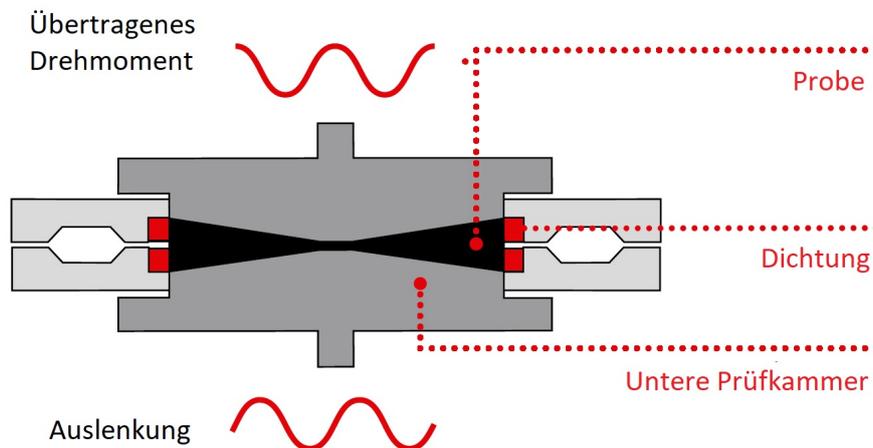


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau der Prüfkammer eines Rubber Process Analyzers für die Kautschuk-Charakterisierung. In Anlehnung an [28].

normiert, um den Vernetzungsgrad abzubilden. Allerdings werden durch diese Normierung die unterschiedlichen Höhen des maximalen Drehmomentes vernachlässigt, was trotz gleichem Material bei verschiedenen Temperaturen zu erheblichen Unterschieden führt. Dadurch entsteht ein bedeutender Informationsverlust. Zur Verdeutlichung des Sachverhaltes ist in der Abbildung 2.12 der Vergleich zwischen einer Drehmomentkurve und der normierten Vernetzungskurve zu sehen. Traintinger et al. [33] wies in einer Publikation auf diesen Verlust an Information hin. Zu Problemen führt die Normierung vor allem bei Simulationen, da dadurch die berechneten Ergebnisse verfälscht werden und eine verlässliche Vorhersage der mechanischen Eigenschaften von Gummi-Bauteilen nicht möglich ist. Fälschlicherweise wird davon ausgegangen, dass die mechanischen Eigenschaften von Elastomerbauteilen lediglich vom Vernetzungsgrad abhängen, nicht aber von der Vernetzungstemperatur. Durch eine ausführliche Literaturrecherche wurden einige Veröffentlichungen gefunden, die auf dieser Normierung der Drehmomentkurven basieren. Als Beispiele können folgende Quellen genannt werden: [25, 19, 27]. Zaimova et al. [35] führte im Zuge seiner Arbeit ebenfalls die Normierung zur Berechnung des Vernetzungsgrades durch. Weiters wurden im Zuge dieser Publikation Bauteile bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt und geprüft. Hier konnten deutliche Unterschiede bei Variation der Temperaturen festgestellt werden. Auf die Problematik der Normierung wird jedoch nicht näher eingegangen. Gough [14] wies in ihrer Publikation auf die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften bei der Vernetzung hin und referenzierte sich dabei auf Gregory et al. [13]. Traintinger et al. [33] haben bei der Untersuchung des Vernetzungsverhaltens von unterschiedlichen Styrol-Butadien-Kautschuk-Mischungen ebenfalls deutliche Unterschiede in den Eigenschaften der Bauteile in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur beleuchtet, aber nicht näher untersucht. Eine nähere

Betrachtung wird im Laufe dieser Arbeit stattfinden, weshalb von einer Normierung der Kurven völlig abgesehen wird. So soll die Basis für ein neues Materialmodell geliefert werden, welches von der Firma SIGMA Engineering GmbH und Magma Gießereitechnologie GmbH erstellt wird und weiters in die Simulationssoftware SIGMASOFT[®] eingebettet werden soll.

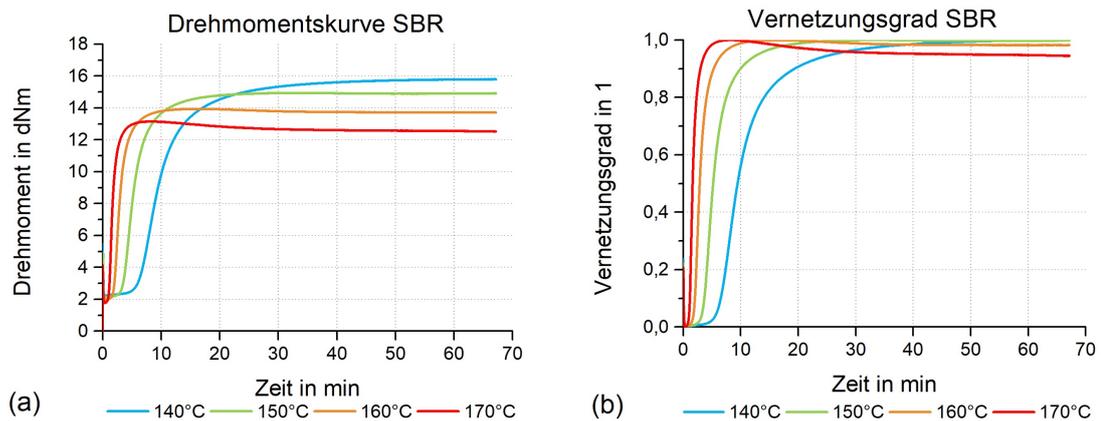


Abbildung 2.12: Mit dem RPA charakterisiertes Vernetzungsverhalten eines SBR-Kautschuks. (a) Temperaturabhängigkeit des übertragenen Drehmomentes. (b) Informationsverlust durch die Normierung des übertragenen Drehmomentes.

2.6 Verarbeitungsmethoden

Nach der Materialcharakterisierung steht die Verarbeitung des Kautschuks im Vordergrund. Für die Herstellung eines formbeständigen, gummi-elastischen Bauteils gibt es unterschiedliche Varianten. Im Allgemeinen werden drei diskontinuierliche Grundverarbeitungsmechanismen unterschieden [31]:

- Pressen (Compression Molding)
- Transferpressen (Transfer Molding)
- Spritzgießen (Injection Molding)

2.6.1 Pressen

Das Pressverfahren ist unter den drei Grundverarbeitungstypen das simpelste. Das Rohmaterial wird in ein geöffnetes, beheiztes Werkzeug, welches aus zwei Hälften besteht, nicht formfüllend eingebracht. Anschließend werden die Werkzeughälften geschlossen, wodurch durch den aufgebrachten Schließdruck eine Formfüllung der Kavität erwirkt wird. Das Bauteil bleibt solange im Werkzeug bis die Vernetzung ausreichend erfolgt ist. Um etwaige Fehlstellen bzw. Lufteinschlüsse zu vermeiden wird mehr Material in die Form gebracht als nötig. Das überschüssige Material kann durch Austriebskanäle aus der Form fließen. Das überschüssige Material wird im Anschluss entfernt. Ein schemenhafter Ablauf eines solchen Pressvorganges wird in Abbildung 2.13 gezeigt. Das Press-Verfahren ist geometrisch einfachen Bauteilen vorbehalten. Unterschiede gibt es in der Bauform der Pressen - so können Etagenpressen, Kniehebelpressen oder Maulpressen zum Einsatz kommen [1, 31].

Das Pressverfahren wurde für die durchgeführten Versuche dieser Arbeit eingesetzt, da sehr wenig Scherbelastungen in das Material eingebracht werden. So kann im Vergleich zu anderen Methoden frühzeitiges Vernetzen aufgrund der Scherung verhindert werden. Des Weiteren sind Prozessschwankungen von Mehrkavitätenwerkzeugen ausgeschlossen und unterschiedliche Formteilqualitäten können direkt mit dem Vernetzungsgrad in Korrelation gebracht werden.

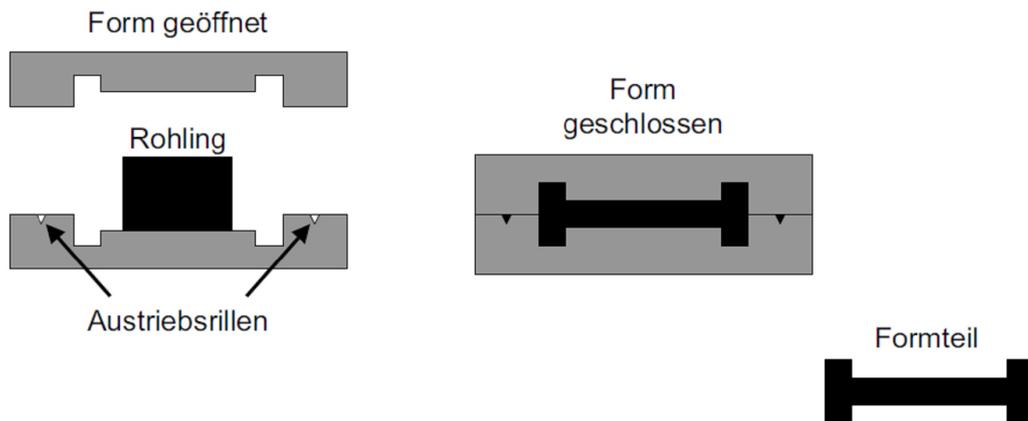


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte eines Pressvorganges [1].

2.6.2 Transferpressen

Im Gegensatz zum herkömmlichen Pressen besteht beim Transferpressen das Werkzeug aus drei Teilen. Während die Ober- und Unterteile fest an der Aufspannplatte fixiert sind, ist der Mittelteil herausnehmbar. Im mittleren Teil des Werkzeuges befinden sich die Angusskanäle. Die eigentliche Form des Bauteils wird durch den unteren Teil bestimmt. Der Oberteil wirkt als Kolben und drückt die Rohmasse durch die Einspritzkanäle im Mittelteil bis in die eigentliche Kavität. Gleich wie beim Pressvorgang bleibt die Presse solange geschlossen, bis das Bauteil ausreichend vernetzt ist. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Ein entscheidender Vorteil gegenüber dem Pressverfahren ist, dass durch den Anguss im Mittelteil des Werkzeuges das Material geschert und demnach vorgewärmt wird. Der Kautschuk ist somit leichter fließfähig und kann komplexere Strukturen abbilden. Zusätzlich ergeben sich daraus kürzere Vulkanisationszeiten [1, 31].

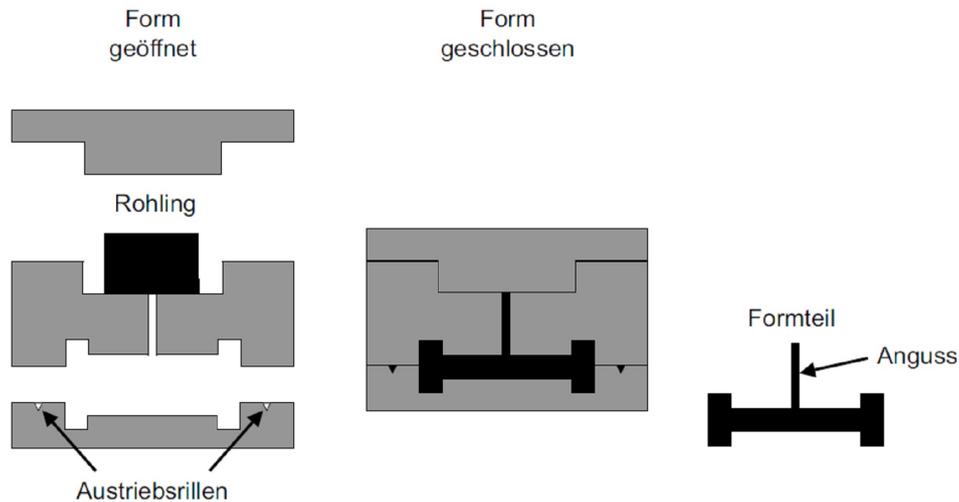


Abbildung 2.14: Skizze vom Ablauf eines Transferpressvorganges mit dreiteiligem Werkzeug [1].

2.6.3 Spritzgießen

Das jüngste Grundverfahren ist das Spritzgießen. Beim weit verbreiteten thermoplastischen Spritzgießen muss das Material vor der Verarbeitung plastifiziert werden. Mithilfe dieses Vorganges soll es in den viskoelastischen Zustand überführt und dadurch verarbeitbar gemacht werden. Beim Kautschuk-Spritzgießen hingegen liegt das Rohmaterial bei Raumtemperatur bereits im viskoelastischen Zustand vor, weshalb ein Plastifizieren nicht notwendig ist. Somit besteht der Prozess aus folgenden Schritten: Fördern + Erwärmen, Einspritzen, Vulkanisieren sowie Entformen.

Das Rohmaterial wird üblicherweise in Streifen in das Dosieraggregat eingebracht. Eine Förderschnecke zieht das Material in den Zylinder, wobei es durch die rotatorische Bewegung der Schnecke an die Speicherzone am Schneckenende transportiert wird. Währenddessen wird der Kautschuk vorgewärmt. Das Material in der Speicherzone wird durch die translatorische Bewegung der Schnecke, welche nun auch als Kolben fungieren kann, bei Drücken bis zu 3000 bar in die Kavität eingespritzt. Nach vollständiger Füllung kann der nächste Dosiervorgang gestartet werden. Durch die Scher- und Dehndissipation während des Einspritzens kommt es zu einer zusätzlichen Erwärmung des Materials, was in weiterer Folge die Vulkanisationszeiten, gemäß der zuvor erwähnten RGT-Regel [16] herunter setzt. Nach einigen Minuten Vernetzungszeit wird die Form geöffnet, das Bauteil ausgeworfen und das nächste Teil kann gefertigt werden. Dieser Prozess ist in Abbildung 2.15 gezeigt.

Charakteristisch für den Kautschuk-Spritzguss im Vergleich zum Thermoplast-Spritzguss sind die geringen Temperaturen von ca. 80 °C im Plastifizierzylinder und die hohen Temperaturen in der Kavität, welche in der Praxis meist über 150 °C liegen. Unterschiede ergeben sich auch in den Zykluszeiten und den Wanddicken.

Verglichen mit den anderen Verarbeitungsmethoden bieten das Spritzgießen von Kautschuk den Vorteil, dass die einzelnen Schritte des Verarbeitungszyklus genau optimiert werden können. Dadurch ist es möglich, geometrisch anspruchsvolle Bauteile herzustellen. Nachteilig wirken sich die hohen Werkzeugkosten aus, weswegen eine wirtschaftliche Verwendung nur bei hohen Stückzahlen möglich ist [1, 31].

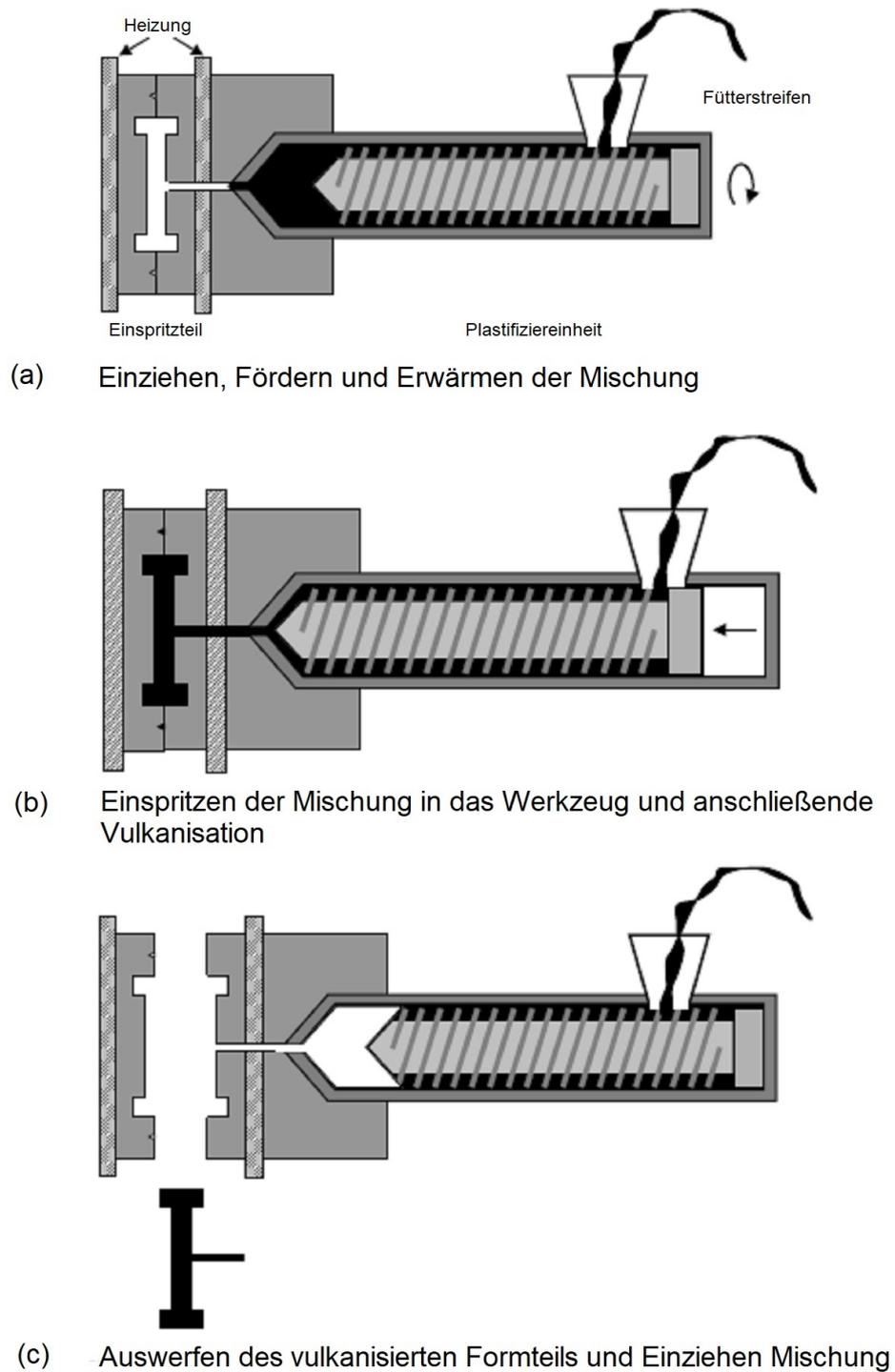


Abbildung 2.15: Gegenüberstellung der einzelnen Prozessschritte beim Spritzguss von Kautschuk [1].

2.7 Mechanische Prüfmethoden

Im Nachgang an die Produktion von formstabilen Bauteilen werden mechanische Prüfungen durchgeführt, um die Qualität zu beurteilen.

Elastomere zählen zu den viskoelastischen Materialien. Das bedeutet, dass Verformungen zum Teil elastisch und zum Teil viskos ablaufen. Die elastische Verformung zeichnet sich durch das Speichern der Verformungsarbeit aus, welche bei Entlastung wieder abgegeben wird. Somit läuft der Prozess reversibel ab. Irreversible Verformungen treten bei viskosen Prozessen auf. Hierbei erfolgt eine Umwandlung der geleisteten Arbeit in Wärme. Dieser Vorgang ist stark von der Temperatur, der Verformungsgeschwindigkeit, der Vorgeschichte des Materials sowie von der Prüfmethode abhängig.

Elastomere zeigen ein besonders starkes thermo-mechanisches Verhalten. Liegen Temperaturen unterhalb des Glasüberganges vor, sind die Polymermoleküle eingefroren - sie befinden sich im Glaszustand. In diesen Bereichen spricht man von einem energie-elastischen Zustand. Übersteigen die Temperaturen den Glasübergangsbereich können sich polymere Kettensegmente deutlich leichter bewegen. Der Effekt nimmt mit steigenden Temperaturen zu, weswegen in diesem Zustand die Temperaturabhängigkeit besonders ausgeprägt ist. Das Elastomer befindet sich bei weiterer Temperaturerhöhung im entropieelastischen Zustand. Bei welchen Temperaturen der Übergang des energie-elastischen in den entropieelastischen Zustand auftritt ist weitgehend abhängig von der Abkühl- bzw. Aufheizrate sowie von der Frequenz bei dynamischen Messungen [31].

Die Glasübergangstemperatur eines SBRs mit 23,5 % Styrolanteil liegt in etwa bei -50 °C [10]. Demnach finden Anwendungen des Elastomers typischerweise im entropieelastischen Bereich statt. Zur Ermittlung der mechanischen, physikalischen, chemischen, sowie dynamischen Eigenschaften gibt es verschiedene Prüfmethoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei zwei für Elastomere wesentliche Prüfungen verwendet, welche im Zuge dieses Kapitels näher beschrieben werden. Es handelt sich hierbei um die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) und die Messung des Druckverformungsrestes (DVR).

2.7.1 Dynamisch-Mechanische Analyse

Die Dynamisch-Mechanische Analyse, kurz DMA, gehört zu der Gruppe der dynamischen Prüfungen. Dabei werden Proben einer zyklischen Be- und Entlastung ausgesetzt [1]. Bei der Dynamisch-Mechanischen Analyse im Speziellen wird die Zeitabhängigkeit eines Werkstoffes durch eine oszillatorische Belastung charakterisiert. Zur Realisierung einer DMA gibt es verschiedene Verfahren, die sich hinsichtlich des Frequenzbereiches, der mechanischen Be-

anspruchungsart und der Größenordnung der Werkstoffeigenschaften unterscheiden können. Die Einteilung der Dynamisch-Mechanischen Analysen erfolgen nach der Art der Schwingungsanregung. So gibt es Methoden mit erzwungenen Schwingungen, freien gedämpften Schwingungen und zuletzt mit Resonanzschwingungen. Jene sind standardisiert und können in der Norm DIN EN ISO 6721 nachgelesen werden [15, 8]. Im Zuge dieser Arbeit wurde am produzierten Bauteil eine zerstörungsfreie DMA auf Druck durchgeführt. Die Schwingung wurde über eine Wegsteuerung erzwungen. Der entsprechende Prüfungsaufbau kann Abbildung 2.16 entnommen werden. Der Aufbau, sowie auch die verwendete Prüfmethode, basieren auf den Erkenntnissen von Kerschbaumer et al. [22] und Hutterer [17].

Während einer solchen Messung wird die Kraft F und der Weg s aufgezeichnet, um sie im Anschluss in ein Kraft-Weg-Diagramm einzuzeichnen und für die Berechnung der mechanischen Kennwerte zu verwenden. Ein für viskoelastische Materialien charakteristisches Kraft-Weg-Diagramm bei dynamischer Verformung ist in Abbildung 2.17 gezeigt. Hier entspricht F_m der maximalen Kraft, F_{sm} der Kraft bei maximalem Weg, F_0 der Kraft bei einem Weg gleich null und s_m dem maximalen Weg.

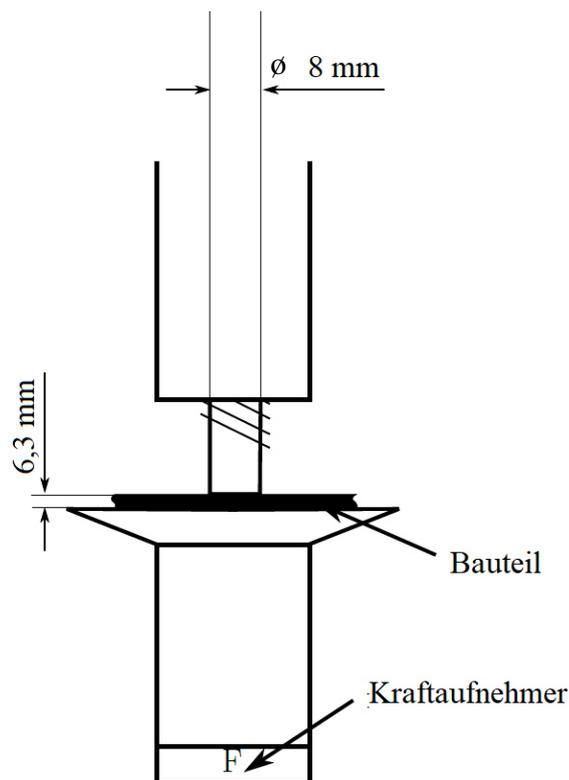


Abbildung 2.16: Prüfungsaufbau der Dynamisch-Mechanischen Analyse an der DMA-Prüfmaschine Instron E3000LT [17].

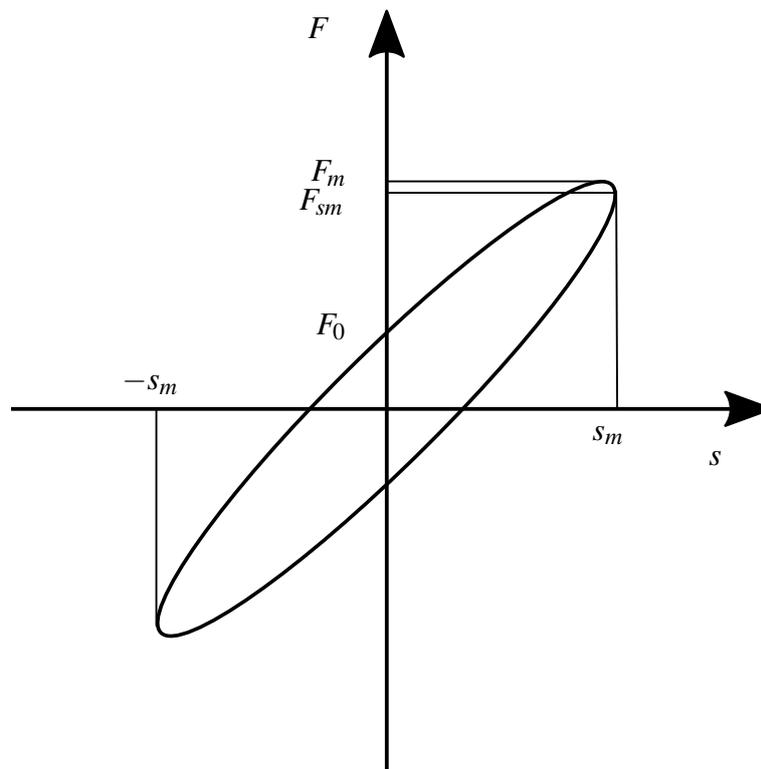


Abbildung 2.17: Charakteristisches Kraft-Weg-Diagramm der Dynamisch-Mechanischen Analyse eines viskoelastischen Materials [17].

Die verwendete Prüfmethode ist in fünf Phasen unterteilt:

1. Phase: Der Prüfstempel bewegt sich in Richtung Bauteiloberfläche und drückt für 5 s mit einer Kraft F von 3 N gegen diese, um die 0-Position für die Wegmessung zu finden.
2. Phase: Die Probe wird um 20 % mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s komprimiert.
3. Phase: Diese Komprimierung wird für 120 s gehalten. Dadurch wird die Relaxationsphase abgewartet.
4. Phase: Nun folgt die eigentliche dynamische Belastung mit einer Amplitude von $60 \mu\text{m}$ bei einer Frequenz f von 1 Hz für 100 Zyklen.
5. Phase: Die Probe wird entlastet und die Prüfung ist beendet.

In Abbildung 2.18 ist der Verlauf der Kraft bzw. des Weges über die Zeit während einer Messung für die Phasen 1 bis 4 dargestellt [30].

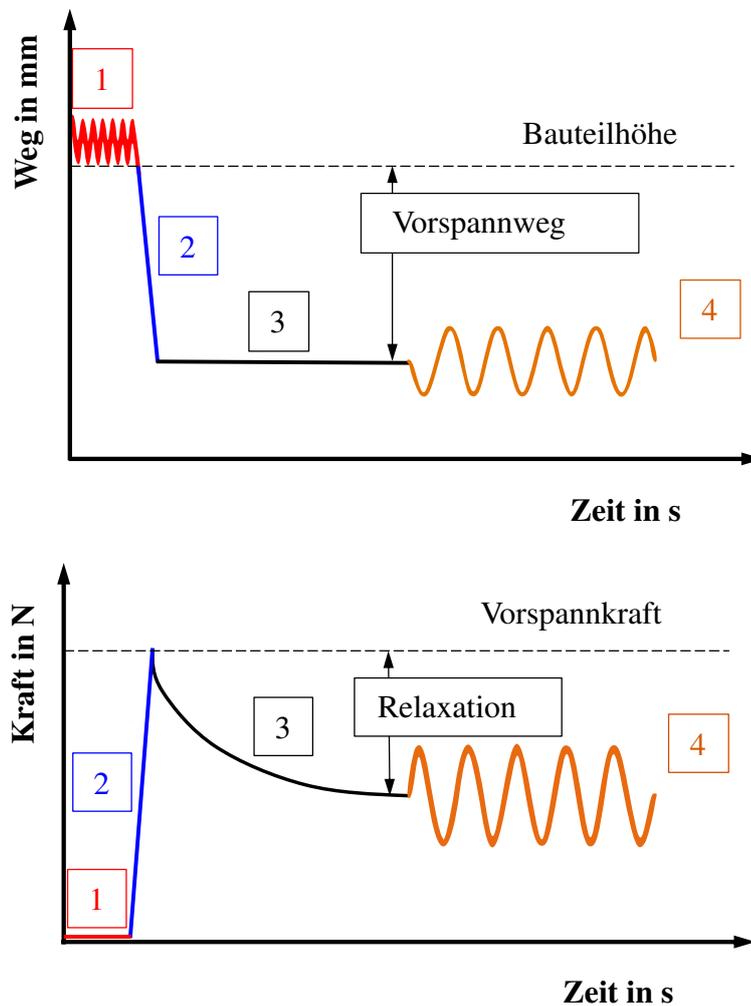


Abbildung 2.18: Darstellung des Weges und der Kraft über die Zeit für die einzelnen Phasen 1 bis 4 der Dynamisch-Mechanischen Analyse auf Druck: 1 - Finden der 0-Position, 2 - Kompression um 20 %, 3 - 120 s halten, 4 - dynamische Belastung [22].

Mithilfe der Dynamisch-Mechanischen Analyse mit diesem speziellen Prüfverfahren können Aussagen über die dynamischen wie auch statischen Eigenschaften des gefertigten Formteils getroffen werden. Die Charakterisierung des statischen Verhaltens des Formteils erfolgt aufgrund der hier herrschenden Belastung in Phase 2 und wird über die statische Federkonstante C_{stat} definiert. Jene ist durch das Verhältnis der Änderungen von Kraft und Weg (Formel 2.10) gegeben.

$$C_{stat} = \frac{dF}{ds} \quad (2.10)$$

Wegen der viskoelastischen Eigenschaften von Kunststoffen kommt es bei einer konstanten Verformung in Phase 3 zu einem Abbau der Spannungen. Dieses Verhalten ist ausgeprägt für Polymere und wird Relaxation genannt [10]. Charakterisiert wird der Relaxationsvorgang über die Relaxationskraft F_r , welche ebenfalls durch die DMA Messung bestimmt werden kann. Der mathematische Zusammenhang lautet entsprechend Formel 2.11 - F_3 steht hierbei für die aufgezeichnete Kraft in der dritten Phase [17, 23].

$$F_r = \max(F_3) - \min(F_3) \quad (2.11)$$

In der vierten Phase erfolgt die dynamische Belastung des Teils und dementsprechend auch die Bestimmung der dynamischen Parameter. Aufgrund des Materialverhaltens von Kunststoffen ergibt sich durch die Auftragung von Kraft über Weg bei einer oszillatorischen Verformung eine Hysteresekurve elliptischer Form. Dies ist der Phasenverschiebung zwischen Verformung und Kraft geschuldet. Die langen Molekülketten brauchen Zeit um sich auszurichten und sich einer entsprechend vorgegebenen Verformung anzupassen. Die Messung erfolgt weggesteuert laut Formel 2.12. Dabei steht t für die Zeit und $\omega = 2\pi f$ für die Kreisfrequenz [17, 23].

$$s = s_m \cdot \sin(\omega t) \quad (2.12)$$

Dahingehend berechnet sich die Kraft durch Formel 2.13 mit der Phasenverschiebung δ .

$$F = F_m \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (2.13)$$

Da durch die dynamische Belastung von Kunststoffen ein gewisser Teil der Energie dissipiert wird, können auch komplexe Größen berechnet werden. Die komplexe Kraft setzt sich aus der gespeicherten Kraft F' , also dem realen Anteil im komplexen Zahlenraum, und der verlorenen Kraft F'' , dem imaginären Kraftanteil, zusammen (siehe Formel 2.14). In Abbildung 2.19 wird der Zusammenhang zwischen den einzelnen Anteilen der Kräfte verdeutlicht.

$$F^* = F' + iF'' \quad (2.14)$$

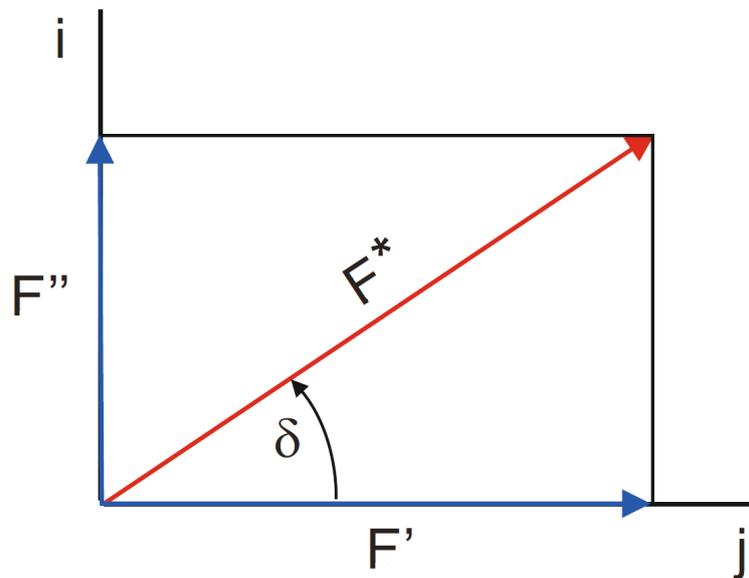


Abbildung 2.19: Darstellung der gemessenen Kraft im komplexen Raum. F^* steht für die komplexe Kraft, die sich aus der gespeicherten Kraft F' und der verlorenen Kraft F'' über den Verlustwinkel δ zusammensetzt [15].

In einem weiteren Schritt kann der Verlustfaktor (siehe Formel 2.15) bestimmt werden. Im Allgemeinen bildet dieser das Verhältnis von verllorener zu gespeicherter Kraft und ist ein Maß für den Anteil der verlorenen Energie durch dissipative Prozesse wie die Umwandlung in Wärme. Die notwendigen Kräfte können der Hysteresekurve in Abbildung 2.17 entnommen werden.

$$\tan(\delta) = \frac{F''}{F'} = \frac{F_0}{F_{sm}} \quad (2.15)$$

Zusätzlich kann aus der vierten Phase die dynamische Federkonstante mit der Formel 2.16 bestimmt werden [17, 23].

$$C_{dyn} = \frac{F_m}{s_m} \quad (2.16)$$

Diese Messungen bieten den entscheidenden Vorteil, dass all jene Kennwerte ohne einer gesonderten Probenvorbereitung bestimmbar sind. Dadurch ist die DMA eine zeitsparende Methode, um die quasistatischen und dynamischen Eigenschaften eines vernetzten Bauteils zu prüfen.

2.7.2 Druckverformungsrest

Die Anforderungen an Elastomere bestehen häufig darin, nach einer Belastung wieder weitestmöglich in den Ursprungszustand überzugehen. Eine dafür geeignete messbare Kenngröße ist der Druckverformungsrest oder auch DVR genannt. Dieser Kennwert wird vor allem für die Prüfung von Dichtungen, Dämpfungsglieder, etc. eingesetzt. Er beschreibt den verbleibenden Anteil einer Verformung nach Entlastung auf Druck. Je geringer demnach der DVR, umso ausgeprägter ist das gummielastische Verhalten. Jenes steht in direkter Korrelation mit dem Vernetzungsgrad, weswegen die Messung des DVRs ebenfalls eine indirekte Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades ist. Unabhängig davon hängt die bleibende Deformation ebenfalls von der Temperatur, der Verformungsdauer und dem Ausmaß der Verformung ab [31, 1].

Die Bestimmung des Druckverformungsrestes ist in der Norm DIN ISO 815 [9] festgelegt. Im Zuge dieser Masterarbeit erfolgt die Vermessung des DVR unter erhöhten Temperaturen, weshalb der erste Teil der Norm schlagend ist. Die dort beschriebenen Verfahren richten sich an Elastomere mit Kugeldruckhärten im Bereich von 10 IRHD bis zu 90 IRHD. Innerhalb dieses Härtebereiches wird eine aufzubringende Verformung von 25 % vorgeschrieben.

Für diese mechanische Prüfung sind zwei unterschiedliche Probekörper genormt. Zum einen der Probekörper Typ A, bestehend aus einer zylindrischen Scheibe mit einem Durchmesser von $29 \pm 0,5$ mm und einer Dicke von $12,5 \pm 0,5$ mm. Zum anderen der Typ B, welcher in dieser Masterarbeit aufgrund der Geometrie der produzierten Formteile zur Anwendung kommt. Er muss einen Durchmesser von $13 \pm 0,5$ mm und eine Dicke von $6,3 \pm 0,3$ mm aufweisen. Um die Reproduzierbarkeit sicherzustellen, wird eine Mindestanzahl von drei Probekörpern festgelegt. Die Probekörper werden in eine Verformungseinheit eingebracht, welche aus Druckplatten, Stahl-Distanzstücken und einer Spannvorrichtung bestehen muss. Eine beispielhafte Messvorrichtung ist in Abbildung 2.20 gezeigt.

Vor dem Einbringen wird ein dünner Film Trennmittel aufgetragen, um ein Ankleben des Elastomers zu verhindern. Die Dicke der Distanzringe muss eine Komprimierung um 25 ± 2 % sicherstellen. Davor werden die Dicken der Prüflinge mithilfe eines Dickenmessgerätes gemessen und notiert. Nach dem Einbringen in die Verformungsvorrichtung erfolgt die Komprimierung bei Labortemperatur durch die Spannvorrichtung, welche aus einfachen Schraubverbindungen besteht. Für die Messung bei erhöhten Temperaturen zwischen 40 °C und 250 °C wird die Verformungsvorrichtung mit den Prüflingen mittig im Ofen platziert. Nach Ablauf der Prüfzeit von 24 h, 72 h, 168 h bzw. ein Vielfaches von 168 h wird nach Verfahren A die Vorrichtung entnommen, geöffnet, die Prüfkörper auf Holz gelegt und 30 ± 3 min abgekühlt. Es ist ebenfalls möglich, die Prüflinge bis zu zwei Stunden vor Ablauf

der Prüfzeit zu entnehmen. Abschließend erfolgt eine Dickenmessung der Prüflinge und die Berechnung der DVR-Werte mithilfe der Formel 2.17. Dabei steht h_0 für die Dicke vor der Kompression, h_1 für die Dicke nach der Kompression sowie der Abkühlzeit und h_s für die Dicke der Distanzringe [9].

$$DVR = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \cdot 100 \quad (2.17)$$



Abbildung 2.20: Beispiel einer Verformungsvorrichtung der Firma Grip-Engineering Thümmler GmbH für die Messung des Druckverformungsrestes [12].

Kapitel 3

Experimentelle Vorgehensweise

Um die mechanischen Eigenschaften eines Elastomers in Abhängigkeit der Vulkanisationstemperatur zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Materialien ausgewählt. Als erstes durchlief ein SBR des Unternehmens Semperit Technische Produkte Gesellschaft m.b.H. (Wimpassing, Österreich) die gesamte Versuchsabfolge mit dem Ziel einer genauen Material-Charakterisierung. Für die Überprüfung der erhaltenen Trends wurden ausgewählte Versuche mit einem zweiten Material, einem EPDM der Firma Erwin Mach Gummitechnik GmbH (Hirm, Österreich) durchgeführt. Beide Kautschuke werden in einem industriellen Maßstab produziert, weswegen aufgrund der Geheimhaltung keine detaillierten Rezepturen freigegeben wurden. Es ist jedoch bekannt, dass es sich bei beiden Materialien um schwefelvernetzende Systeme handelt. Weiters enthält das verwendete SBR 58 phr Ruß sowie 42 phr helle Füllstoffe und weist eine Shore A Härte von 71 auf. Das EPDM hat eine Shore A Härte von 60 und enthält 60 phr Silica und 90 phr calciniertes Kaolin als Füllstoffe.

Eingangs wurden für den Prozess geeignete Temperaturen auf Basis des SBRs bestimmt, welche sich gut für den folgenden Verarbeitungsprozess eignen. Die Wahl fiel auf 140 °C, 150 °C, 160 °C und 170 °C. Angefangen mit dem Styrol-Butadien-Kautschuk wurde eine Materialcharakterisierung durchgeführt. Anschließend erfolgte die Produktion von Bauteilen mithilfe des Pressverfahrens. Abschließend wurden die produzierten Platten einer mechanischen Prüfung unterzogen. Die genauen Schritte der Versuchsabfolge sind in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert. Eine leicht abgeänderte Versuchsabfolge wurde mit dem Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk umgesetzt.

3.1 Materialcharakterisierung

Zu Beginn wurde jedes Material einer umfangreichen Materialcharakterisierung unterzogen. Dabei wurden die Viskosität η , die Vernetzungskinetik α , die spezifische Wärmekapazität c_p , das spezifische Volumen v als Funktion von Temperatur T und Druck p (kurz pVT), sowie die Wärmeleitfähigkeit λ bestimmt. Zentral für die weitere Vorgangsweise des experimentellen Teils ist die Vernetzungskinetik des SBRs sowie des EPDMs. Weitere Materialdaten wurden für darauffolgende Simulation der SIGMA Engineering GmbH und der MAGMA Gießertechnologie GmbH bestimmt, die durch die erhaltenen Daten neue mathematische Modelle zur Vorhersage der Vernetzung bzw. der mechanischen Eigenschaften erstellen werden und sind dem Anhang zu entnehmen.

Für die Charakterisierung der Vernetzungskinetik wurde ein Rubber Process Analyzer vom Typ D-MDR 3000 der Firma MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH (Buchen, Deutschland) verwendet. Die Funktionsweise wurde bereits in Kapitel 2.5 erläutert. Für die eben erwähnten Temperaturen von 140 °C, 150 °C, 160 °C und 170 °C wurden zunächst mit dem SBR jeweils drei Messungen mit einer fixierten Zeit von 67 Minuten, entsprechend der Prüfnorm DIN 53529 [7], durchgeführt. Die Prüfzeit wurde durch eine Messung bei 140 °C bis zur vollständigen Vernetzung bestimmt. Da mit einer Temperaturerhöhung eine Beschleunigung der Reaktion einhergeht, konnte sichergestellt werden, dass diese Zeit ausreichend ist, um alle Drehmomentkurven bis zum Maximum darzustellen. Bei 160 °C und 170 °C konnte durch diese Zeit der Reversions-Verlauf ebenfalls mitberücksichtigt werden.

Anhand der ermittelten übertragenen Drehmomentkurven wurden in weiterer Folge fünf Stützstellen je Vernetzungsisotherme bestimmt, mit welchen Reaktionszeiten anschließend die Bauteilproduktion stattfand. Somit erfolgte fortan der Bezug auf einen prozentualen Wert des maximalen übertragenen Drehmoments. Dieser Maximalwert liegt vor, sobald der Vulkanisationsvorgang vollständig beendet ist. Nach dem Erreichen des Maximums kann es nun auch zu einer Reversion kommen, welche durch den erneuten Abfall des Drehmomentes gekennzeichnet ist. Durch die Festlegung auf relative Anteile des maximalen übertragenen Drehmomentes (M_{max}), können vergleichbare Punkte bei der Vernetzung eines Materials bei verschiedenen Temperaturen, welche sich bekanntlich in den Reaktionsgeschwindigkeiten unterscheiden, geschaffen werden. Darüber hinaus wirkt man dem Informationsverlust der Normierung entgegen.

Für die Bestimmung einer geeigneten ersten Stützstelle, jener mit minimalem Vernetzungszustand, wurde eine Heizzeitreihe durchgeführt. Für diese wurde ein Presswerkzeug von SKF Sealing Solutions Austria (Judenburg, Österreich) verwendet, welches bereits in vorhergegangenen Arbeiten [11] des PCCLs zum Einsatz kam. Dieses wurde in der Kautschuk-Spritzgießmaschine MTF750/160editionS der Firma Maplan GmbH (Kottingbrunn, Österreich) auf 140 °C temperiert. Anschließend erfolgte die Herstellung von Probebauteilen unter Variation der Vulkanisationszeiten.

Dabei wurden zunächst kurze Heizzeiten, beispielsweise 370 Sekunden, gewählt. Diese wurden anschließend immer weiter erhöht, bis ein entformbares Bauteil entstand. Hierbei galt die Prämisse, dass die Vernetzungsreaktion so weit fortgeschritten sein musste, sodass es zu keiner Blasenbildung im Inneren und an der Oberfläche kam. Diesbezüglich wurden die Bauteile sofort nach der Produktion aufgeschnitten und die Schnittfläche visuell begutachtet. Aus der notwendigen Reaktionszeit für das Bauteil konnte nun auf den prozentualen Anteil des maximalen übertragenen Drehmomentes bei 140 °C zurückgerechnet werden. Durch diesen Vorgang wurde die erste Stützstelle auf 35 % von M_{max} angesetzt. Die fünfte Stützstelle wurde in einem nächsten Schritt auf 99 % von M_{max} gelegt. Die weiteren drei Punkte wurden äquidistant zwischen 35 % und 99 % angeordnet. Somit ergab sich ein gesamtes Parameter Set-up von: 35 %, 51 %, 67 % und 99 % von M_{max} . Wie erwähnt variieren die tatsächlichen Vulkanisationszeiten abhängig von den Temperaturen, weswegen im weiteren Kontext lediglich der Wert des prozentualen Anteils am maximalen Drehmoment verwendet wird.

Weiters wurde das Reversionsverhalten bei 160 °C und 170 °C untersucht und hierfür zusätzliche Stützstellen bei 20 min und 30 min angesetzt. Zur Verdeutlichung ist das Vernetzungsverhalten bei 160 °C mit den skizzierten Stützstellen 1 bis 7 in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Stützstellen 1 bis 5 beschreiben die Vernetzungscharakteristik. R1 und R2 stehen für die Stützstellen zur Abbildung der Reversion.

Die Bestimmung der Stützstellen erfolgte mithilfe des SBRs. Für das EPDM wurde anschließend überprüft, ob eine Entformung ohne Blasenbildung nach 35% von M_{max} möglich ist. Daraufhin wurden im Sinne der Vergleichbarkeit die selben Stützstellen verwendet wie beim SBR.

Die RPA Messungen wurden für die vier Temperaturen auch für das EPDM durchgeführt. Aufgrund der langen Vernetzungszeiten von mehreren Stunden bis zum Maximum wurde entschieden, keine Stützstellen von 99 % des maximalen übertragenen Drehmomentes bei 140 °C und 150 °C für die Produktion heranzuziehen. Bei 160 °C wurde nur ein Bauteil bis zu 99 % vernetzt. Die ermittelten Stützstellen des Styrol-Butadien-Kautschuks sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Jene des Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuks finden sich in Tabelle 3.2

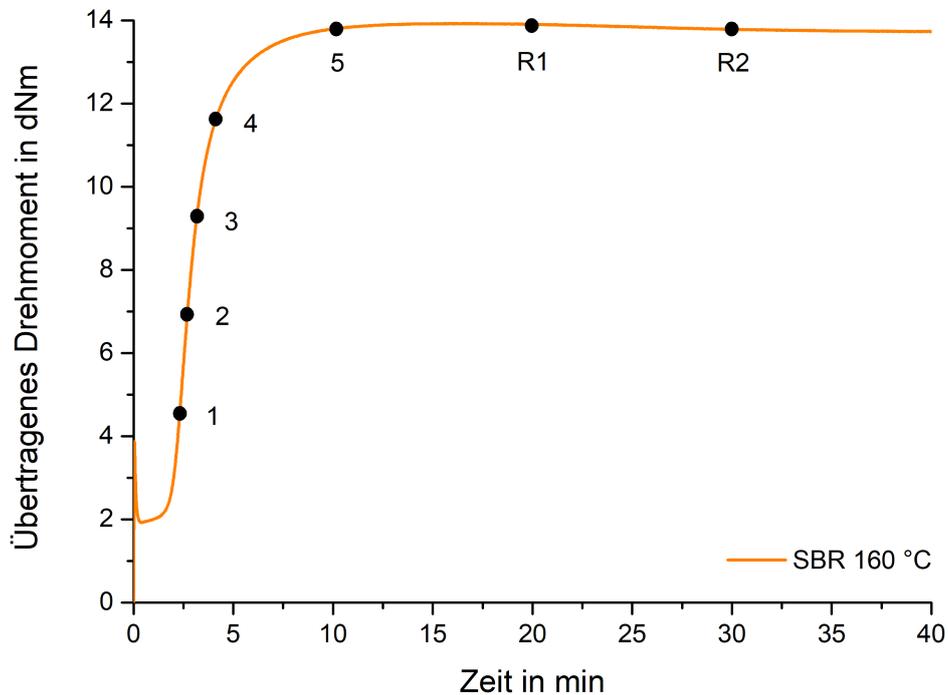


Abbildung 3.1: Exemplarische Übersicht der Stützstellen anhand des Vernetzungsverhaltens von SBR bei 160 °C. 1 bis 5 beschreiben das Vernetzungsverhalten und R1 bzw. R2 bilden den Reversionsprozess ab.

wieder. Ergänzend ist anzumerken, dass diese Stützstellen auf den berechneten Mittelwerten basieren, die folgend in der Verarbeitung Anwendung fanden. Die größte Standardabweichung von 13,6 % wurde bei der ersten Stützstelle bei 140 °C des SBRs gefunden. Alle anderen Stützstellen wiesen keine signifikanten Abweichungen vom Mittelwert auf, weshalb auf eine Darstellung in den Diagrammen zur besseren Lesbarkeit verzichtet wurde. Eine Messgenauigkeit von 5 % wurde in der Auswertung berücksichtigt.

Laut Theorie sollten die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften lediglich vom Grad der Vernetzung und nicht von den Reaktionstemperaturen abhängig sein. Das heißt bei der ersten Stützstelle müssten die gleichen mechanischen Kennwerte bestimmbar sein, unabhängig von der Temperatur. Jedoch ist zu beachten, dass die Vulkanisationszeiten bei geringeren Temperaturen länger werden.

Tabelle 3.1: Drehmoment als Funktion der Zeit bei den ermittelten Stützstellen des Styrol-Butadien-Kautschuks.

Stützstelle	Vernetzungsfortschritt	Drehmoment in dNm	Zeit in s
140 °C			
1	35 %	5,5	460
2	51 %	8,1	535
3	67 %	10,6	635
4	83 %	13,1	846
5	99 %	15,6	2551
150 °C			
1	35 %	5,2	256
2	51 %	7,6	296
3	67 %	10,0	348
4	83 %	12,4	451
5	99 %	14,8	1207
160 °C			
1	35 %	4,9	142
2	51 %	7,1	163
3	67 %	9,3	191
4	83 %	11,6	245
5	99 %	13,8	598
R1	20 min	13,9	1200
R2	30 min	13,8	1800
170 °C			
1	35 %	4,6	81
2	51 %	6,7	94
3	67 %	8,8	110
4	83 %	10,9	141
5	99 %	13,0	317
R1	20 min	12,8	1200
R2	30 min	12,7	1800

Tabelle 3.2: Drehmoment als Funktion der Zeit bei den ermittelten Stützstellen des Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuks.

Stützstelle	Vernetzungsfortschritt	Drehmoment in dNm	Zeit in s
140 °C			
1	35 %	8,89	533
2	51 %	12,96	860
3	67 %	17,02	1529
4	83 %	21,09	4028
150 °C			
1	35 %	8,76	283
2	51 %	12,77	448
3	67 %	16,78	794
4	83 %	20,78	3540
160 °C			
1	35 %	8,18	155
2	51 %	11,92	234
3	67 %	15,66	361
4	83 %	19,4	1426
5	99 %	23,14	15396
170 °C			
1	35 %	7,64	88
2	51 %	11,13	130
3	67 %	14,63	195
4	83 %	18,12	457
5	99 %	21,61	4882

3.2 Bauteilherstellung

Im Nachgang an die Materialcharakterisierung und die Festlegung der Stützstellen wurden nun Bauteile im Pressverfahren gefertigt. Verwendet wurde hierfür eine Kautschuk-Spritzgießmaschine MTF750/160editionS der Firma Maplan GmbH (Kottingbrunn, Österreich). Hergestellt wurde in diesem Schritt ein sogenanntes „Satellitenbauteil“. Das entsprechende Werkzeug ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die in Abbildung 3.3 gezeigte Geometrie des fertigen Bauteils besteht aus einer 6,3 mm dicken Scheibe welche von einer Scheibe mit einer Dicke von 2 mm umschlossen wird. Diese Form ermöglicht es, das Bauteil unterschiedlichen Prüfungen zu unterziehen. Der mittlere Bereich eignet sich beispielsweise für die Druck-DMA sowie für die Druckverformungsrest-Messungen. Die dünnere Scheibe außen kann zudem für Wärmeleitfähigkeitsmessungen bzw. Zug-DMA herangezogen werden.

Das Werkzeug wird über die maschinenseitigen Aufspannplatten indirekt temperiert. Das ist besonders bei geometrisch einfachen Formteilen im Kautschukspritzgießen bzw. im Pressverfahren üblich. Zudem gibt es in der Kavität keine Temperatursensoren, um die tatsächlich erreichte Werkzeugoberflächentemperatur zu messen. Somit können lediglich die aktuellen Temperaturen der beheizten Aufspannplatten selbst ausgelesen werden. Aus diesem

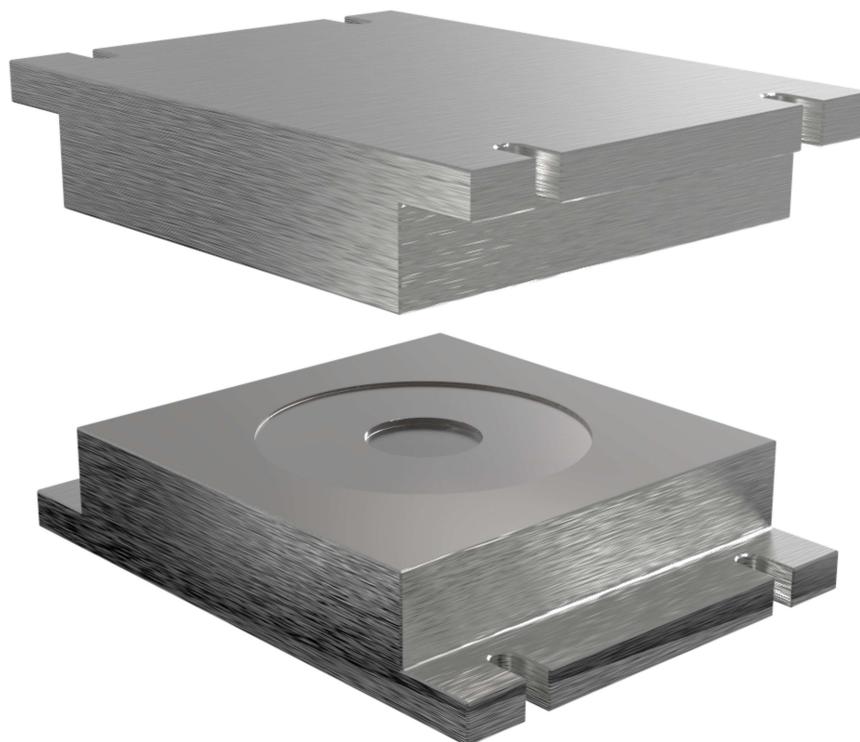


Abbildung 3.2: Zeichnung des verwendeten Werkzeugs für den Pressvorgang. In Anlehnung an [11].

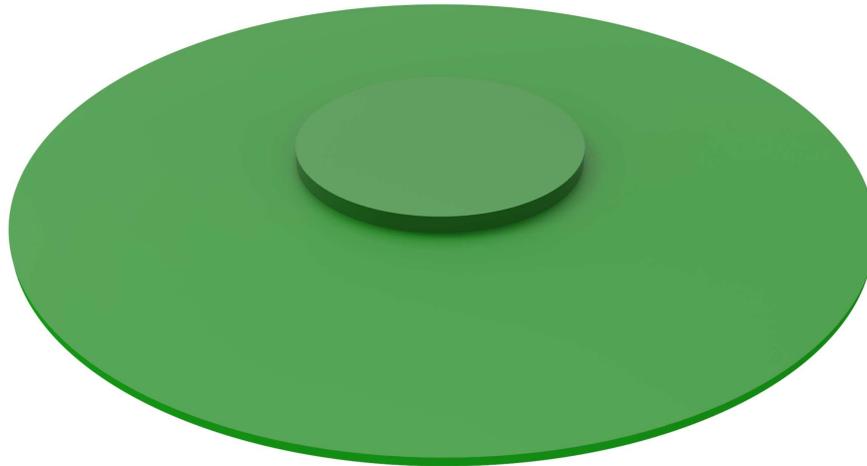


Abbildung 3.3: Geometrie des Pressformteils am Beispiel einer produzierten EPDM Prüfplatte.

Grund wurden vor Beginn der Produktion Heizversuche zur Ermittlung der tatsächlich an der Werkzeugoberfläche auftretenden Temperaturen durchgeführt. Daraus konnten anschließend die einzustellenden Temperaturen der temperierten Aufspannplatten festgelegt werden, um an der Werkzeugoberfläche selbst die definierten Temperaturen von 140 °C, 150 °C, 160 °C bzw. 170 °C sicherzustellen. Dafür wurde zunächst eine Solltemperatur der Aufspannplatten an der Maschine eingestellt. Mit der Hilfe von Thermoelement-Drähten vom Typ K, die an der Spitze verdrillt waren, wurden während des Heizvorgangs die tatsächlichen Temperaturen an der düsen- bzw. schließseitigen Hälfte der Kavität gemessen. Der Aufheizvorgang fand statt, bis keine Änderung in der Temperatur mehr feststellbar war. Danach folgte eine Anpassung der an der Maschine eingestellten Solltemperaturen, bis in der Kavität des Presswerkzeugs die definierte Solltemperatur vorlag. Die ermittelten Temperatur-Einstellungen sind folgender Tabelle 3.3 zu entnehmen. In Abbildung 3.4 sind zudem die Aufheizvorgänge zur Erreichung der Solltemperatur der Kavität dargestellt.

Tabelle 3.3: Kalibrierte Temperaturen der Aufspannplatten zur Erreichung der definierten Sollwerte.

Solltemperatur der Kavität in °C	140	150	160	170
Einzustellende Temperatur der düsenseitigen Aufspannplatte in °C	145	155	167	178
Einzustellende Temperatur der schließseitigen Aufspannplatte in °C	146	156	166	178

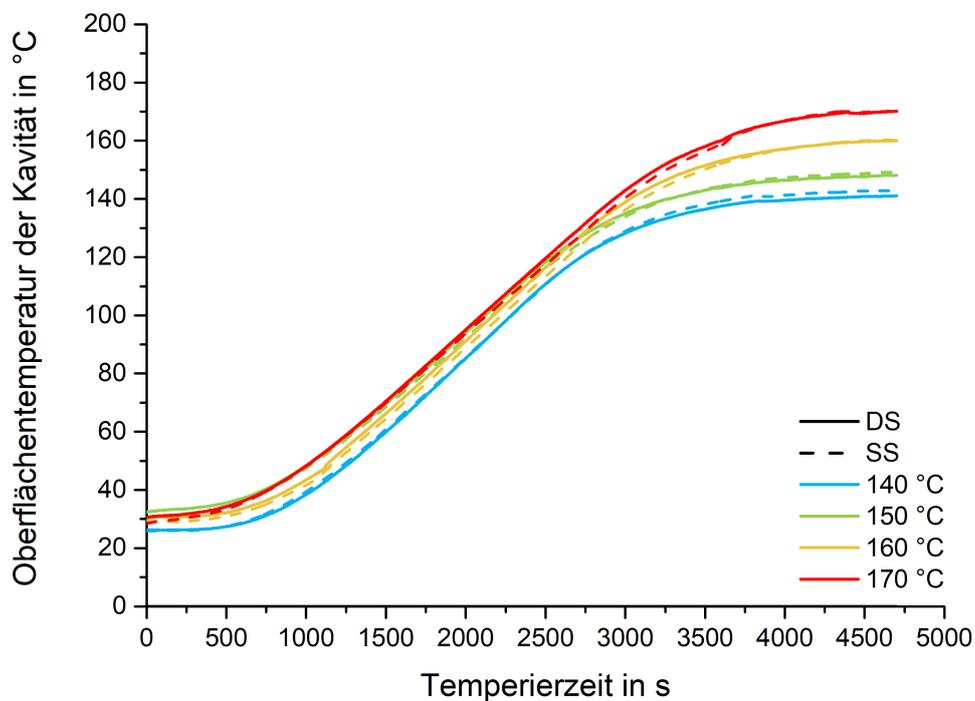


Abbildung 3.4: Düsenseitige (DS) und schließseitige (SS) Kavitätsoberflächentemperatur während des Aufheizvorganges des eingesetzten Presswerkzeuges.

Für die Bauteilproduktion an sich wurden die tatsächlichen Temperaturen nicht mehr mitgemessen, sondern auf die kalibrierten Werte der temperierten Aufspannplatten zurück gegriffen. Es wurde darauf geachtet, die nötigen Heizzeiten einzuhalten. Zudem erfolgte eine ständige visuelle Kontrolle der am Maschineninterface angegebenen Isttemperatur der Aufspannplatten während der Produktion.

Nach erfolgreicher Kalibrierung der Aufspannplatten erfolgte die Herstellung der Bauteile. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden pro Stützstelle der jeweiligen Temperatur drei Bauteile produziert. Ausnahmen bilden die erwähnten Stützstellen des EPDMs, bei welchen Bauteile mit 99 % Vernetzung nur bei den Temperaturen 160 °C (ein Bauteil) und bei 170 °C (drei Bauteile) produziert wurden. Die Bauteile wurden geblockt nach Temperatur hergestellt. Es erfolgte jedoch eine Randomisierung der Heizzeiten, um den Energieentzug durch das „kalte“ Material möglichst gleichmäßig zu gestalten, gemäß der Empfehlung von Fasching [11]. So entzieht die Produktion von drei Bauteilen mit sehr kurzen Vernetzungszeiten dem System mehr Wärme als es eine mit langen Heizzeiten würde. Dadurch könnte die definierte Solltemperatur nicht mehr gewährleistet werden.

Pro Zyklus wurden 108 g des entsprechenden Materials verwendet. Das Material wurde in kleine Stücke geteilt, gestapelt und mittig in die Kavität gelegt, gemäß Abbildung 3.5. Nach der abgelaufenen Vulkanisationszeit wurden die Bauteile entnommen und unverzüglich in Eiswasser abgeschreckt. Der Abschreckvorgang ist besonders entscheidend, da so eine ungewollte Weitervernetzung durch die Restwärme vermieden wird. Nach mindestens 10 min im Eiswasser wurde das Bauteil entnommen und bis zu den mechanischen Prüfungen im Kühlschrank bei 6 °C gelagert. Dies sollte eine eventuell voranschreitende Vernetzungsreaktion inhibieren.

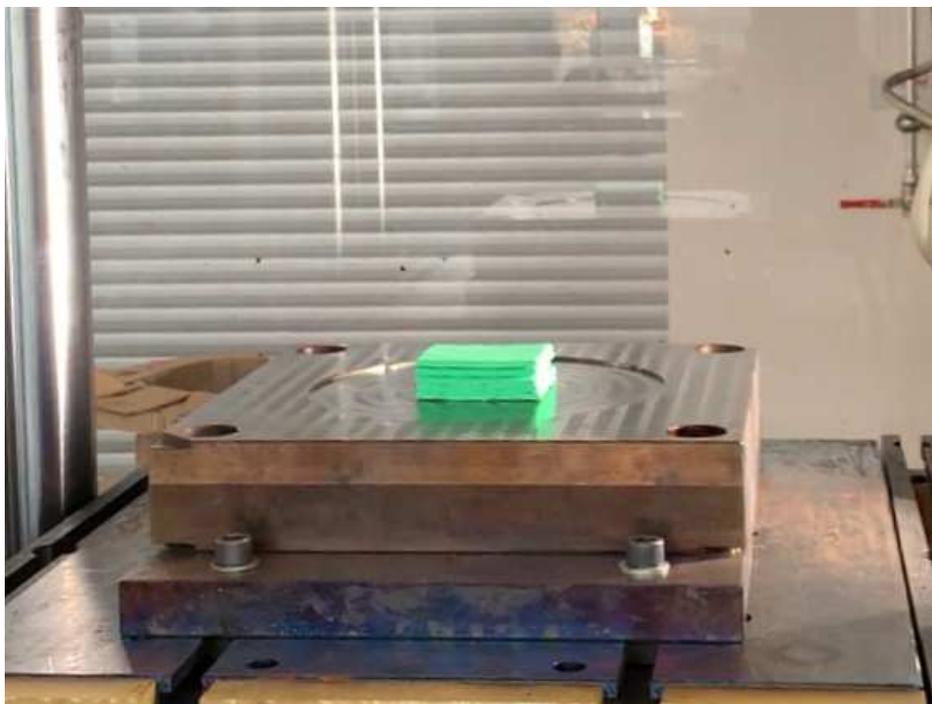


Abbildung 3.5: Darstellung der Kautschuk-Positionierung vor dem Pressen im Presswerkzeug.

Wichtig ist, dass das Material zusätzlich zu der eingestellten Vulkanisationszeit länger im Werkzeug verbleibt. Das ist dem Handling sowie der Trockenlaufzeit der Presse geschuldet. Deshalb wurden die Zeiten der einzelnen Schritte im Prozess gestoppt und notiert. Die Gesamtzeit dieser Abläufe wird im Weiteren Nebenzeit genannt. In Tabelle 3.4 sind diese für die einzelnen Prozessschritte niedergeschrieben. Die Schließkraft während des Pressverfahrens wurde auf 1555 kN bzw. 220 bar hydraulischen Schließdruck eingestellt.

Tabelle 3.4: Während der Produktion gemessene Nebenzeiten der einzelnen Prozessschritte des Pressvorganges.

Prozessphase	Gemessene Nebenzeit in s
Einlegen	2
Schließen	16
Öffnen	5,7
Entformen	3
Gesamt	26,7

3.3 Bauteilprüfung

Nach der Herstellung der Bauteile erfolgte die mechanische Prüfung dieser. Jedes Bauteil wurde einer DMA und zwei DVR Messungen unterzogen. Eine Ausnahme bilden die Bauteile aus EPDM bei 170 °C und 35 % des maximalen übertragenen Drehmomentes. Hierbei wurden im Vorhinein Luftblasen im Material erkannt, was eine mechanische Prüfung ausschließt, da keine aussagekräftigen Ergebnisse erwartet werden können. Die Vorgehensweise bei den zwei unterschiedlichen mechanischen Prüfungen sind in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

3.3.1 Dynamisch-Mechanische Analyse

Die Dynamisch-Mechanische Analyse auf Druck wurde auf der ElektroPuls™ Linear-Torsion-Prüfmaschine E3000LT (Instron, MA, US) durchgeführt. Dabei wurde auf jedem Pressformteil der Mittelpunkt vermessen und an dieser Stelle geprüft, um etwaige Randeinflüsse auszuschließen (vergleiche Abbildung 3.6). Der Prüfvorgang erfolgte entsprechend den in Kapitel 2.7.1 beschriebenen fünf Schritten. Für die dynamische Messung wurde eine Amplitude von 60 μm vorgegeben, die Messung erfolgte demnach weggesteuert. Diese Amplitude wurde für 100 Zyklen mit einer Frequenz von 1 Hz aufgebracht. Die Auswertung der Rohdaten wurde anschließend mithilfe eines Python Programmes durchgeführt, welches von Hutterer [17] erstellt wurde.

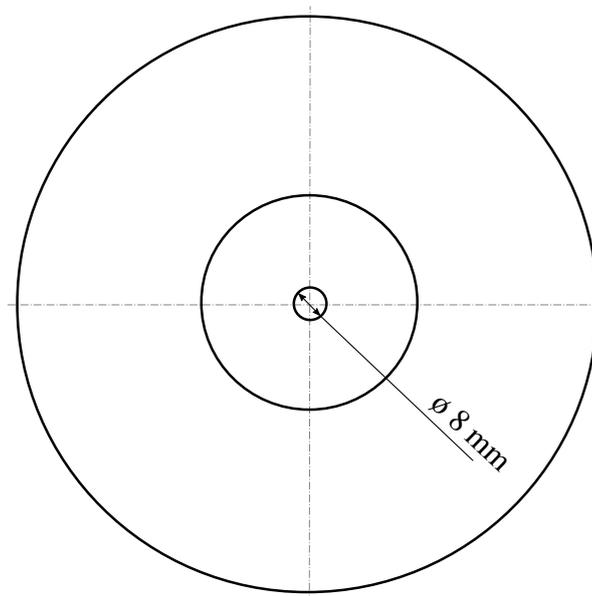


Abbildung 3.6: Skizze der Prüfposition auf dem gepressten Bauteil für die Dynamisch-Mechanische Analyse.

3.3.2 Druckverformungsrest

Für die Druckverformungsrest-Messungen wurden aus jedem produzierten Bauteil zwei Zylinder mit einem Durchmesser von 13 mm aus dem inneren Bereich des Pressformteils entnommen. Dabei wurde einer zentral, also exakt an der Position der zuvor durchgeführten DMA-Messung, entnommen. Der zweite Zylinder wurde in Randnähe des dickeren Bereiches entnommen, mit dem Ziel zu überprüfen, ob es aufgrund von Randeinflüssen zu unterschiedlichen Ergebnissen kommt. Eine Darstellung der Entnahmepositionen ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Die Probenentnahme erfolgte mit einer Fräsmaschine F-10 (Klippfeld, Österreich), in welche ein Locheisen eingespannt wurde. Jenes wurde vor jeder Bohrung mit dem Trennmittel VRT 130 (Meusburger, Österreich) eingesprüht. Dadurch konnte die entstehende Reibungswärme auf ein Minimum reduziert werden, was entscheidend für das Verhindern einer Weitervernetzung ist. Als Unterlage kam ein Holzbrett zur Verwendung. Die Prüfung erfolgte entsprechend der Beschreibung in Kapitel 2.7.2. Zu Beginn wurden bei allen Zylindern die Dicken mithilfe eines Dickenmessgerätes JD 50 (Käfer, Deutschland) vermessen. Im Anschluss wurden die DVR Messvorrichtung, die in Abbildung 3.8 gezeigt ist, sowie die entsprechenden Distanzringe vorbereitet und mit Trennmittel eingesprüht, um ein Ankleben zu verhindern. Da die Vermessung der Dicke der SBR Prüflinge einen durchschnittlichen Wert von 6,2 mm ergab, wurden für jene Prüfungen Distanzringe mit einer Dicke von 4,65 mm verwendet. Beim EPDM hingegen ergaben die Dickenmessungen durchschnittlich 6,3 mm. Daher wurden hier Distanzringe mit einer Dicke von 4,725 mm eingesetzt. In beiden Fällen konnte eine Komprimierung von 25 % realisiert werden. Die Zylinder wurden in die Messvorrichtung eingelegt, verschraubt und anschließend für 24 h in den Wärmeschrank (Memmert, Deutschland) bei 70 °C gelegt. Eine halbe Stunde vor Ablauf der 24 h erfolgte die Entnahme der Proben aus dem Wärmeschrank. Sofort nach der Entnahme wurde die Prüfvorrichtung aufgeschraubt und die Prüflinge für eine halbe Stunde, entsprechend der Norm, auf Holz abgekühlt. Abschließend wurden erneute Messungen der Dicken durchgeführt und die Berechnung der DVR-Werte nach Gleichung 2.17 realisiert.

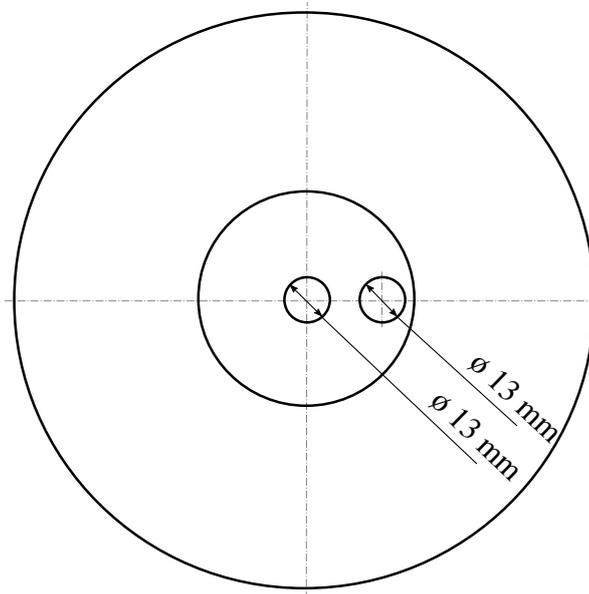


Abbildung 3.7: Skizze der Probenentnahmepositionen auf dem gepressten Bauteil für die DVR-Messungen.



Abbildung 3.8: Abbildung der Positionierung der Prüflinge in der DVR-Messvorrichtung.

Kapitel 4

Ergebnisse

Die Ergebnisbetrachtung erfolgt für beide Materialien getrennt. Zunächst werden die Ergebnisse der Vulkametriemessungen mithilfe des RPAs diskutiert. Im Anschluss wird auf die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen, beginnend mit der Dynamisch-Mechanischen Analyse eingegangen. Danach folgt die Interpretation der DVR-Messungen.

4.1 Materialcharakterisierung

Wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, wurden beide Kautschukmischungen bei 140 °C, 150 °C, 160 °C und 170 °C jeweils drei mal hinsichtlich der Vernetzungskinetik vermessen. Zusätzlich finden sich die simulationsrelevanten Ergebnisse der Viskosität η , der Wärmeleitfähigkeit λ , der spezifischen Wärmekapazität c_p und des spezifischen Volumens v in Abhängigkeit der Temperatur T und des Druckes p im Anhang.

4.1.1 SBR

In Abbildung 4.1 sind die gemessenen übertragenen Drehmomentsverläufe bei den verschiedenen Temperaturen des Styrol-Butadien-Kautschuks gezeigt. Die durchgezogenen Linien stehen für die arithmetisch gemittelten Kurven je Temperatur. Zusätzlich sind die einzelnen Messungen als gepunktete Linien dargestellt. Erkennbar ist, dass die drei Messungen je Temperatur eng beisammen liegen und keine großen Schwankungen bei den jeweiligen Einstellungen aufgetreten sind.

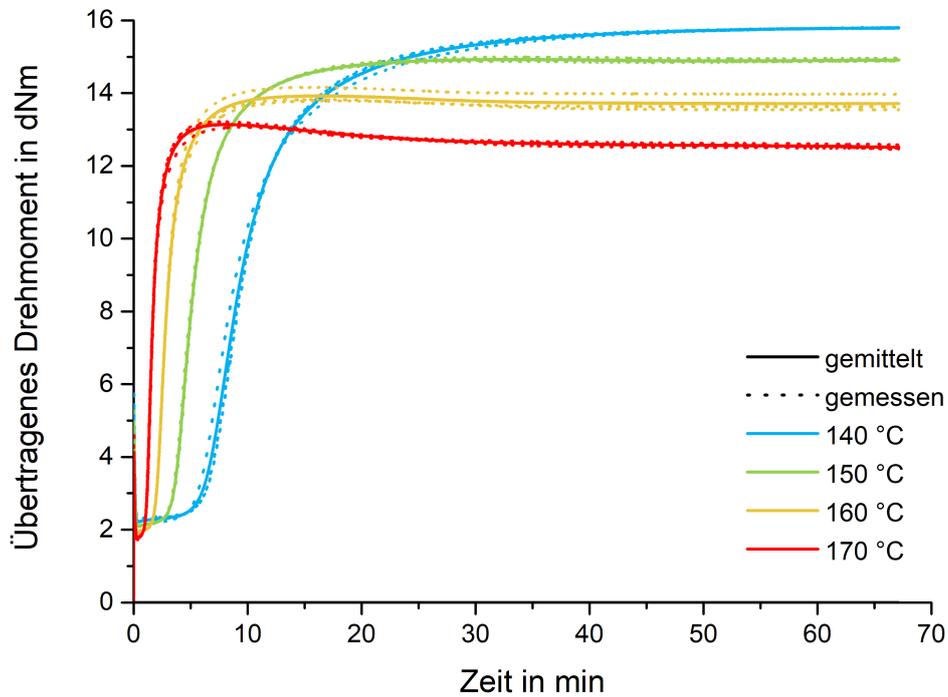


Abbildung 4.1: Übertragene Drehmomente der Vernetzungskinetikmessungen des SBRs.

Passend zu den Erwartungen ist die Vernetzungsreaktion bei höheren Temperaturen schneller abgeschlossen als bei niedrigeren. Das Erreichen von 99 % von M_{max} dauert bei 140 °C 42,5 min. Für das Erreichen von 99 % bei 150 °C läuft die Reaktion in 20,1 min ab, also um den Faktor 2,1 schneller als zuvor. Gleiches ist bei 160 °C und 170 °C erkennbar. Dieser Sachverhalt deckt sich mit der Theorie der RGT-Regel bzw. der van-'t-Hoff'schen Regel, welche in [16] nachgelesen werden kann.

Zudem werden bei niedrigeren Temperaturen höhere maximale übertragene Drehmomente erreicht. Der Unterschied zwischen dem maximalen und minimalen Drehmoment (im Weiteren auch Delta genannt) steigt somit mit sinkenden Temperaturen an. Zur weiteren Verdeutlichung des steigenden Trends dient die Abbildung 4.2. Hier wurde das Delta bei 170 °C als Referenz genommen und die Abweichung zu den anderen Temperaturen gezeigt. Daraus kann der generierte Informationsverlust durch die Berechnung des Vernetzungsgrades veranschaulicht werden. Bei der Berechnung wird das übertragene Drehmoment bei einer bestimmten Zeit abzüglich des Minimums auf das eben erwähnte Delta bezogen (Formel 2.1). Jenes Delta ist aber am Beispiel des SBRs bei 140 °C um 2,2 dNm höher als bei 170 °C. Das Maximum steigt demnach stärker an als das Minimum. Diese Abweichungen werden in

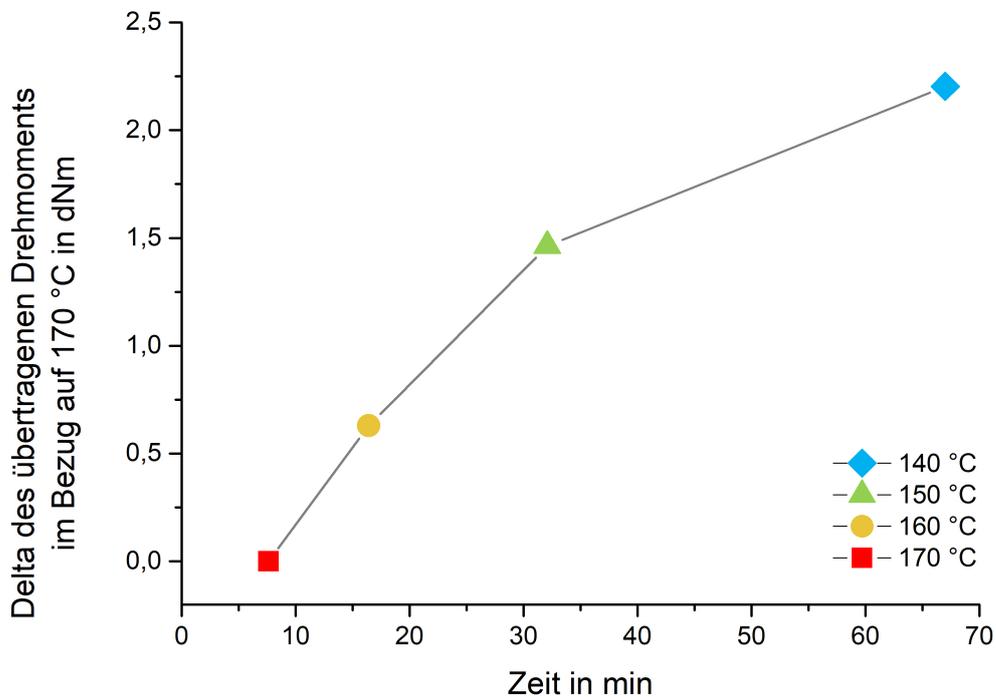


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung der Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Drehmoment von 140 °C bis 170 °C, bezogen auf 170 °C für SBR.

der Theorie nicht berücksichtigt. Es wird demnach davon ausgegangen, dass bei gleichem Vernetzungsgrad dieselben mechanischen Eigenschaften erreicht werden, unabhängig der Temperatur.

In Kapitel 2.4.3 wurde bereits auf die zurzeit verwendeten mathematischen Modelle zur Beschreibung der Vernetzung eines Kautschuks eingegangen. All jene basieren auf der Berechnung des Vernetzungsgrades. Abbildung 4.3 zeigt die Approximation der Vernetzung des SBRs mithilfe des Modelles von Deng-Isayev verglichen mit den arithmetisch gemittelten gemessenen Vernetzungskurven. Tabelle 4.1 stellt die verwendeten Modellparameter dar.

Bei 170 °C kann das Modell die tatsächliche Vernetzung weitgehend abbilden. Mit Verringerung der Reaktionstemperatur weicht das Modell zunehmend von den Messungen ab. Dieser Effekt wird bei voranschreitender Vernetzung deutlich. Vor allem bei 140 °C kommt es zu einer signifikanten Fehleinschätzung des Vernetzungsfortschrittes. Soll beispielsweise ein Bauteil bei 140 °C mit einem Vernetzungsgrad von 95 % hergestellt werden, würde die Simulation eine Vulkanisationszeit von 17 min vorschlagen. In der Realität werden die 95 % des Vernetzungsgrades erst nach ca. 27 min erreicht. Somit kommt es zu einer

wesentlichen Überschätzung der Vernetzung. Dadurch wird deutlich, dass die Notwendigkeit genauerer Modelle vorhanden ist. Zudem beschreibt das Modell von Deng-Isayev lediglich die Vernetzung bis zum Maximum, nicht aber das Materialverhalten nach Erreichen dieses Punktes.

Tabelle 4.1: Modellparameter für die Approximation der Vernetzung des SBRs mithilfe des Modelles Deng-Isayev.

Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit K_0 in s^{-n}	$2,18 \cdot 10^{54}$
Aktivierungsenergie E_a in J/mol	$4,72 \cdot 10^5$
Ideale Gaskonstante R in J/(mol K)	8,3145
Reaktionsordnung n in 1	5,3726

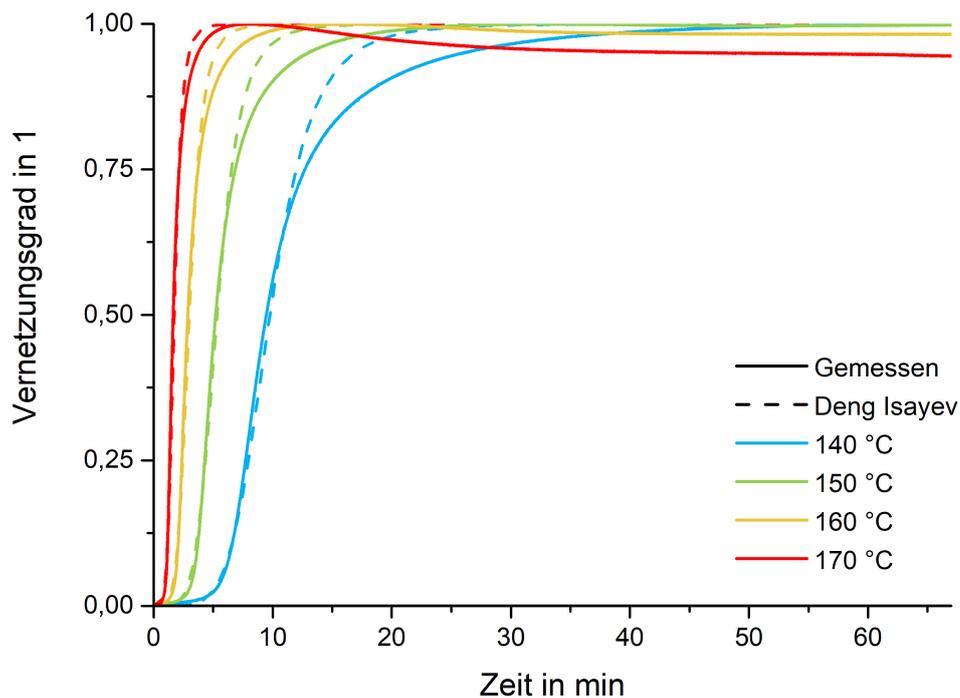


Abbildung 4.3: Vergleich der gemessenen Vernetzungskurve von SBR mit der Approximation durch das Modell von Deng-Isayev.

4.1.2 EPDM

EPDM zeigt eine signifikant unterschiedliche Vernetzungscharakteristik im Vergleich zum SBR. In Abbildung 4.4 sind die gemessenen Drehmomentkurven in gepunkteten Linien sowie die auf 120 min arithmetisch gemittelten Messergebnisse je Temperatur ersichtlich.

Bei allen Verläufen sind im Bereich des ausgeprägten Anstiegs des übertragenen Drehmomentes unterschiedliche Steigungen und dementsprechend eine sich wesentlich ändernde Vernetzungsgeschwindigkeit detektierbar. Bei 140 °C sind diese nach ca. 10 min und 18 min ablesbar. Bei einer Prüftemperatur von 170 °C kann jenes Phänomen in den Messdaten ebenfalls erkannt werden, aber aufgrund der rascher stattfindenden Vernetzungsreaktion ist dieses weniger dominant. Da diese EPDM-Kautschukmischung im Einsatz höchste Anforderungen erfüllen muss, besteht die Hypothese, dass der Mischung mindestens zwei verschiedene Beschleunigersysteme für die schwefelbasierte Vernetzungsreaktion beigemischt wurden. Diese reagieren zu unterschiedlichen Zeiten und können somit zu diesem Verhalten führen. Da die genaue Rezeptur nicht bekannt ist, ist es jedoch nicht möglich, nähere Aussagen darüber zu treffen. Erkennlich in dieser Abbildung ist ebenfalls, dass nach 120 min noch keine Maxima der übertragenen Drehmomente erreicht wurden.

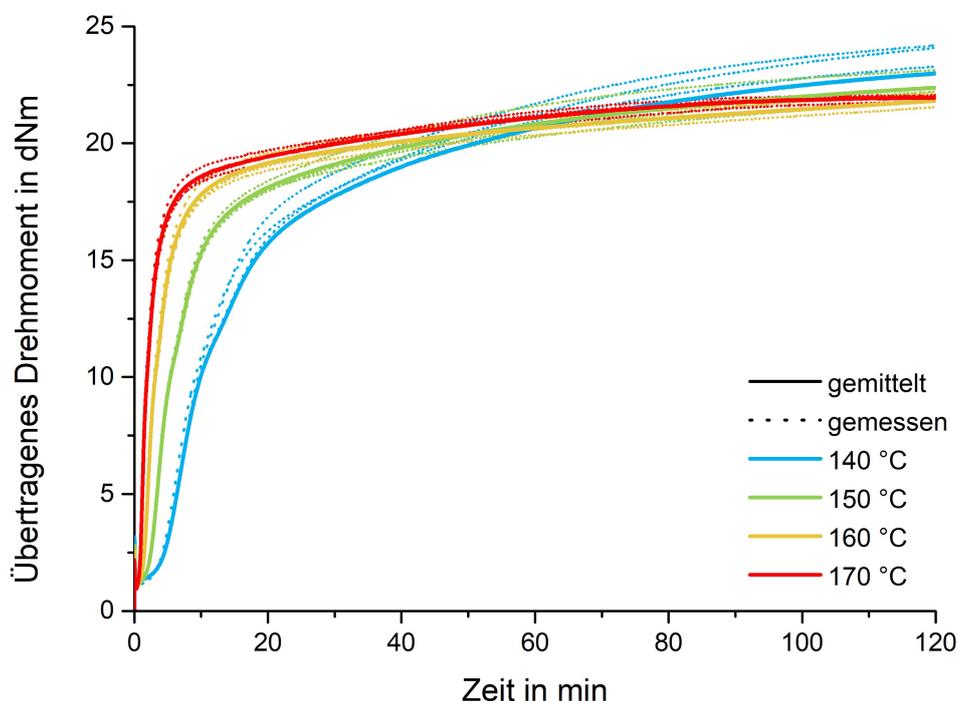


Abbildung 4.4: Übertragene Drehmomente der Vernetzungskinetikmessungen des EPDMs. Ein Plateau konnte nach einer Messzeit von 120 min nicht erreicht werden.

Aus diesem Grund wurden im Anschluss längere Messzeiten gewählt, um zumindest das maximal übertragene Drehmoment darzustellen. Diese langen Messzeiten sind zwar nicht praxisrelevant, jedoch für die weiteren Untersuchungen von entscheidender Bedeutung. Die längste Messung erfolgte bei 140 °C mit 23 Stunden. Das charakteristische Verhalten ist in Abbildung 4.5 veranschaulicht. In der Darstellung der verlängerten Messzeiten können bei den Kurven zwei lokale Maxima bei 160 °C und 170 °C festgestellt werden. Am besten erkennbar sind diese bei 170 °C nach circa 2 h und 5 h. Zur Festlegung der Stützstellen für die nachfolgende Produktion wurde jeweils das erste Maximum herangezogen, da noch höhere Vernetzungszeiten notwendig wären, um das zweite Maximum auch bei den geringeren Temperaturen abzubilden. Damit einhergehend wird klar untermauert, warum eine Herstellung von Bauteilen bei der fünften Stützstelle bei 140 °C und 150 °C nicht essentiell war.

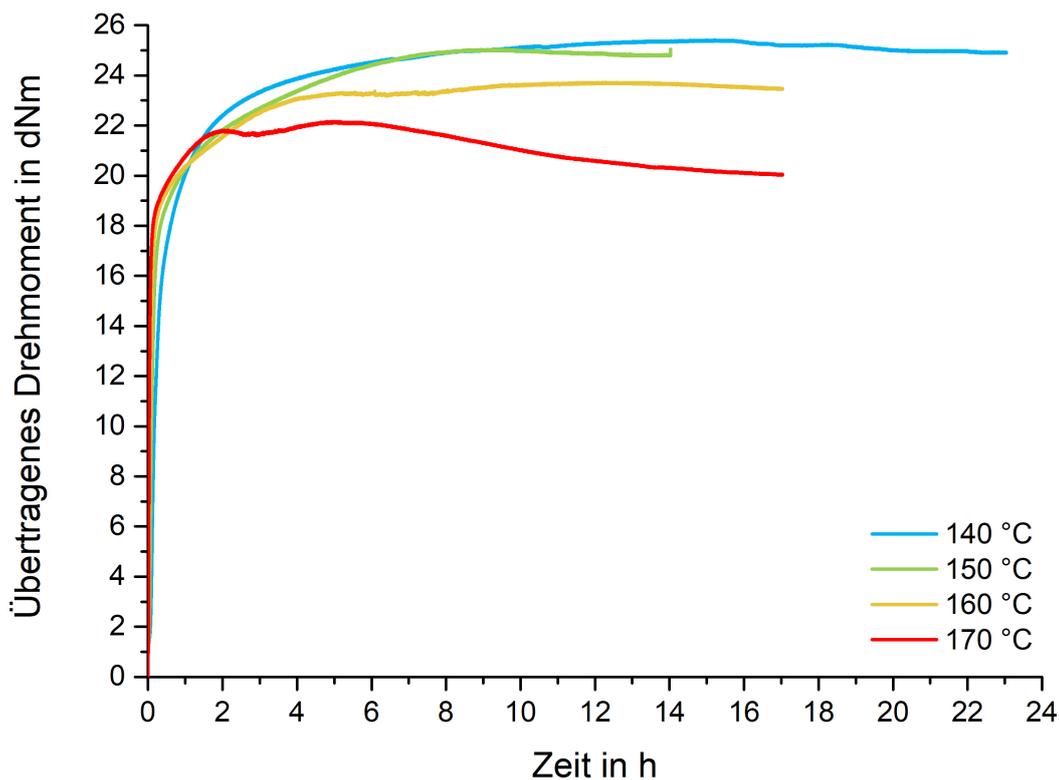


Abbildung 4.5: Verlängerte Vulkametriemessung des EPDMs. In Abhängigkeit der Vernetzungstemperatur kommt es im Messbereich zur Ausbildung von mehreren lokalen Maxima bei 160 °C und 170 °C.

Grundsätzlich konnte auch bei diesem Material eine schnellere Vernetzung bei erhöhten Temperaturen festgestellt werden. Dem gegenüber ist die Lage der maximalen übertragenen Drehmomente in Abhängigkeit von der Temperatur nicht so eindeutig, wie es bei dem SBR war. So liegen in Abbildung 4.4 die übertragenen Drehmomentkurven von 160 °C und 170 °C vor allem bei fortgeschrittener Zeit sehr eng beisammen. In Abbildung 4.5 hingegen schneiden sich die 140 °C und die 150 °C Kurve bei dem ersten Maximum der 150 °C Kurve. Gleich wie in den Vernetzungskurven des SBRs kommt es hier bei sinkenden Temperaturen wiederholt zu einem stärkeren Anstieg des maximalen übertragenen Drehmomentes im Vergleich zu dem Minimum. Das führt zu einer Erhöhung des Deltas zwischen beiden Punkten. In Abbildung 4.6 ist der Anstieg bei sinkenden Temperaturen im Bezug auf 170 °C dargestellt.

Abbildung 4.7 zeigt die mathematische Approximation der Vernetzung des EPDMs mithilfe des Modells von Isayev und Deng. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Abweichung des Modelles von der tatsächlichen Vernetzungsreaktion ist beim Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk deutlich ausgeprägter als beim SBR. So können

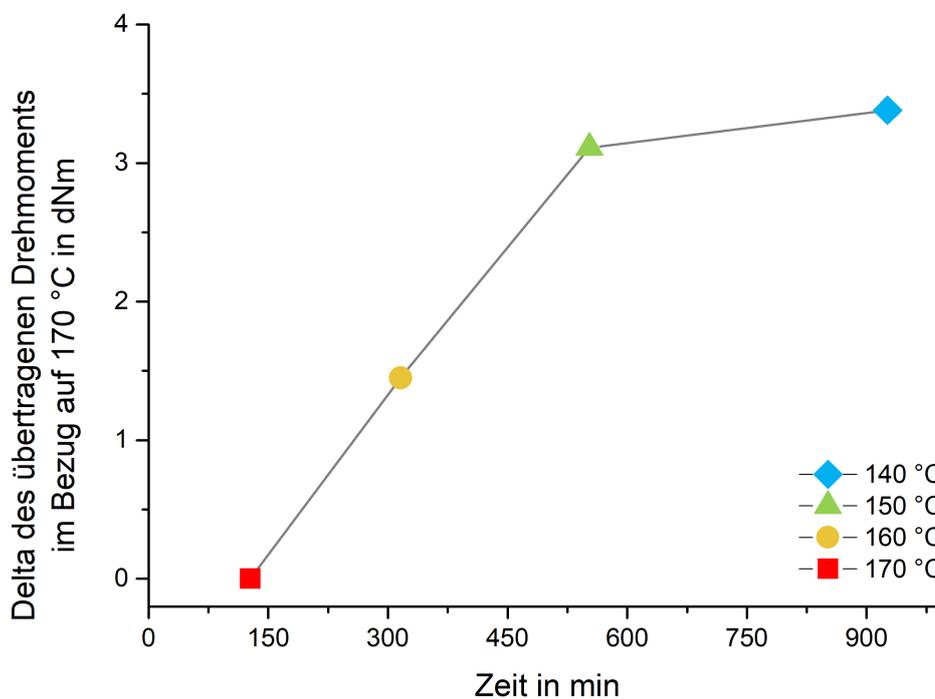


Abbildung 4.6: Gegenüberstellung der Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Drehmoment von 140 °C bis 170 °C, bezogen auf 170 °C für EPDM.

hier auch höhere Temperaturen nicht ausreichend abgebildet werden. Das EPDM ist in seiner Formulierung deutlich komplexer aufgebaut als das SBR, wodurch eine genaue mathematische Beschreibung des Vernetzungsverhaltens eine Herausforderung darstellt. Eine Verbesserung des Modelles ist aber für den Erhalt von zuverlässigen Simulationsergebnissen unumgänglich.

Tabelle 4.2: Modellparameter für die Approximation der Vernetzung des EPDMs mithilfe des Modelles von Deng-Isayev.

Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit K_0 in s^{-n}	$5,43 \cdot 10^{22}$
Aktivierungsenergie E_a in J/mol	$2,01 \cdot 10^5$
Ideale Gaskonstante R in J/(mol K)	8,3145
Reaktionsordnung n in 1	2,2808

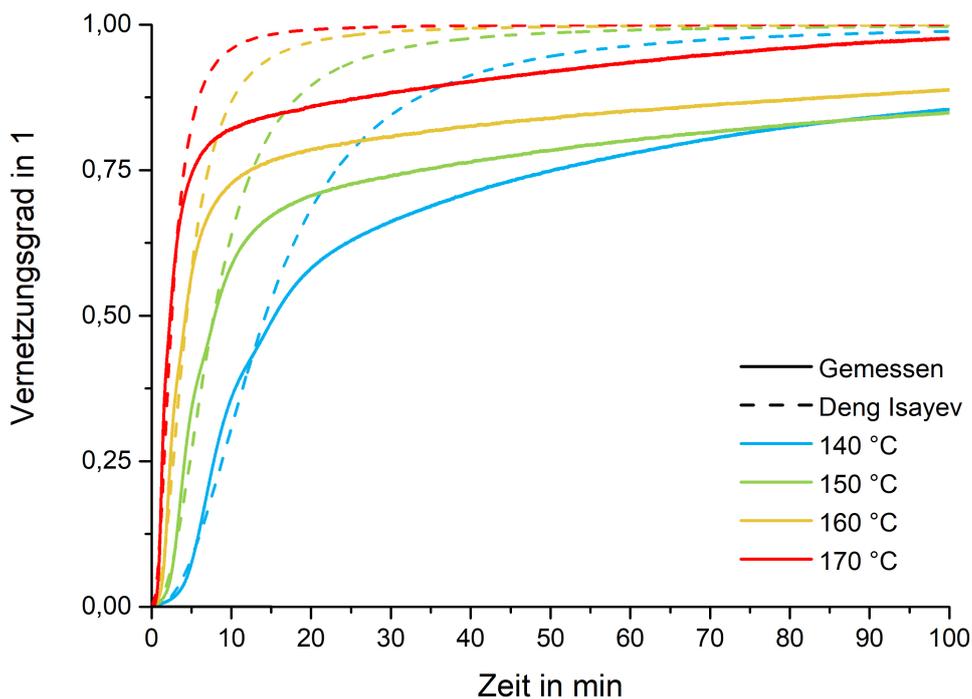


Abbildung 4.7: Vergleich der gemessenen Vernetzungskurve von SBR mit der Approximation durch das Modell von Deng-Isayev.

4.2 Dynamisch-Mechanische Analyse

Nach der Bauteilherstellung erfolgten die ersten mechanischen Prüfungen, beginnend mit der Dynamisch-Mechanischen Analyse.

4.2.1 DMA - SBR

Mithilfe der Dynamisch-Mechanischen Analyse können sowohl quasistatische wie auch dynamische Kennwerte erschlossen werden. Als repräsentative Beispiele für das allgemeine Verhalten der mechanischen Kennwerte werden nun in weiterer Folge die dynamische Federkonstante C_{dyn} , die statische Federkonstante C_{stat} und der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ für den Styrol-Butadien-Kautschuk bei 140 °C herangezogen. Der Verlauf jener Kennwerte ist in Abbildung 4.8 gezeigt.

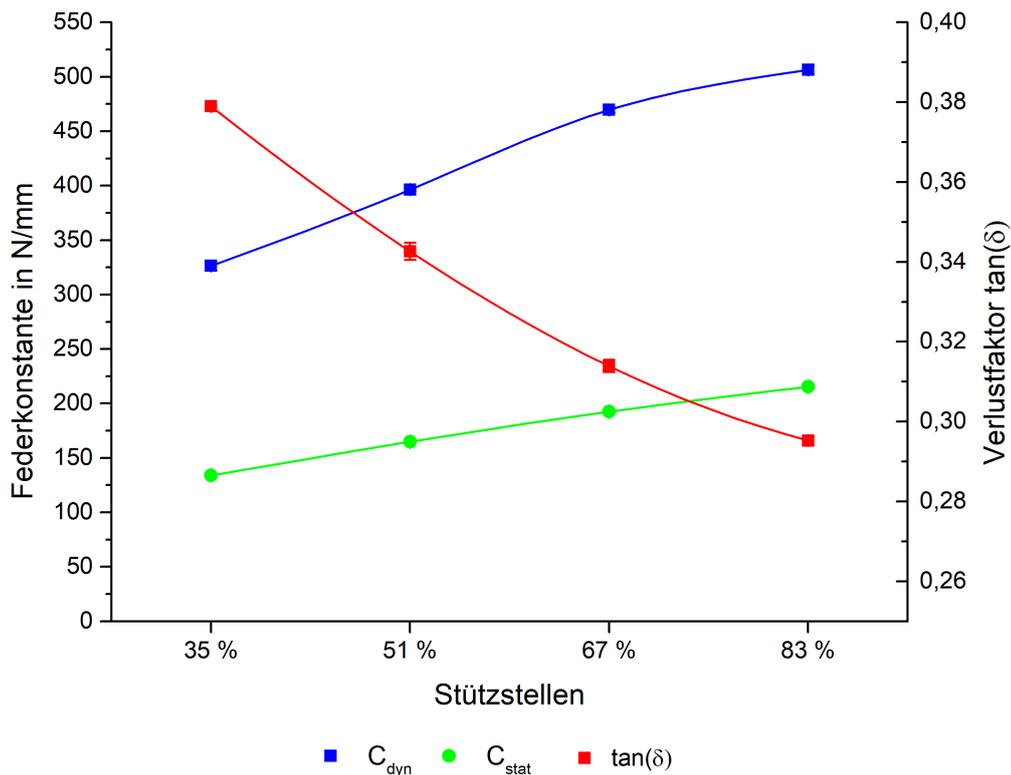


Abbildung 4.8: Verlauf der dynamischen Federkonstante C_{dyn} , der statischen Federkonstante C_{stat} und des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ für SBR bei einer Vernetzungstemperatur von 140 °C.

Alle Datenpunkte stellen das arithmetische Mittel der jeweiligen Messungen dar. Zusätzlich existieren in dieser sowie in allen weiteren Abbildungen Fehlerbalken. Anzumerken ist, dass diese häufig durch die sehr kleinen Abweichungen nicht sichtbar sind. Darüber hinaus wurde zwischen den Datenpunkten eine kubische Interpolation durchgeführt.

Die blaue Kurve beschreibt die dynamische Federkonstante in N/mm. Ersichtlich ist der steigende Trend bei voranschreitender Vulkanisation. Während des Vernetzungsprozesses kommt es zur Ausbildung der sulfidischen Vernetzungsstellen. Welche Arten davon auftreten können, wurde bereits in Kapitel 2.3.1 näher erläutert. Mit zunehmender Vernetzungszeit steigt die Vernetzungsdichte, was zu höheren dynamischen Federkonstanten führt. Darüber hinaus können im Material durch längere Vulkanisationszeiten Umlagerungen vonstatten gehen. So werden instabile polysulfidische Netzstellen zerfallen und mono- oder disulfidische gebildet. Diese Vorgänge tragen zur Erhöhung der Steifigkeit des Materials bei. Verglichen mit der statischen Federkonstante, welche durch die grüne Kurve in Abbildung 4.8 gekennzeichnet ist, treten bei der dynamischen Federkonstante deutlich höhere gemessene Kennwerte auf, was auf das visko-elastische Materialverhalten von Kunststoffen zurückzuführen ist. Die statische Federkonstante zeigt denselben steigenden Trend in Abhängigkeit des prozentualen Anteils des maximalen Drehmomentes.

Der Verlustfaktor hingegen sinkt mit steigendem Fortschritt der Vulkanisation. Das ist dem Anstieg des elastischen Anteils der Verformung geschuldet. Aufgrund der erhöhten Anzahl an Vernetzungsstellen kann sich der Prüfling leichter in seine Ausgangsform zurückziehen, wodurch der Speichermodul steigt. Betrachtet man nun den mathematischen Zusammenhang des Verlustfaktors (siehe Formel 2.15) ist ersichtlich, dass mit steigendem Speichermodul der Verlustfaktor abnehmen muss. Die gemessenen Trends der mechanischen Kennwerte stimmen somit mit den Erwartungen, basierend auf den theoretischen Grundlagen, überein.

In einem weiteren Schritt sollte der Einfluss der Reversion auf die dynamisch-mechanischen Kennwerte untersucht werden. Zur Visualisierung ist in Abbildung 4.9 der Verlauf jener Kennwerte bei 170 °C über die sieben Stützstellen dargestellt. Bis zur fünften Stützstelle der Vernetzungsreaktion, also 99 % des maximalen übertragenen Drehmomentes, kommt es bei der dynamischen und statischen Federkonstante zu einem Anstieg. Es wurde somit das gleiche Verhalten wie bei 140 °C identifiziert. Der Kurvenverlauf des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ bei 170 °C unterscheidet sich von jenem bei 140 °C. Vor allem bei 35 %, 51 % und 67 % scheinen die Werte nur leicht zu fallen, bevor es zu einem deutlicherem Abfall, wie bei 140 °C, kommt. Dies ist auf die fehlende Ausbildung von Vernetzungsstellen zurückzuführen. Das bedeutet, dass die Zeit bei jenen Stützstellen unzureichend für eine ausreichende

Vernetzung war. Das deutet in einem ersten Schritt auf eine deutliche Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Vernetzungstemperatur hin.

Bei den Bauteilen der ersten und zweiten Stützstelle konnte bereits während der Produktion festgestellt werden, dass keine ausreichende Vernetzung mehr vorhanden war. Dies wurde deutlich durch eine erheblich verschlechterte Entformbarkeit des Bauteiles. Mit voranschreitender Heizzeit setzt der Vorgang der Reversion ein - es kommt zu einem Abbau der Vernetzungsstellen bzw. einem Zerfall dieser. Dadurch nehmen zudem die Steifigkeiten ab. In dieser Abbildung 4.9 kann dieser Prozess durch den leicht fallenden Verlauf der Federkonstanten sowie der geringfügigen Steigung im Verlustfaktor erkannt werden.

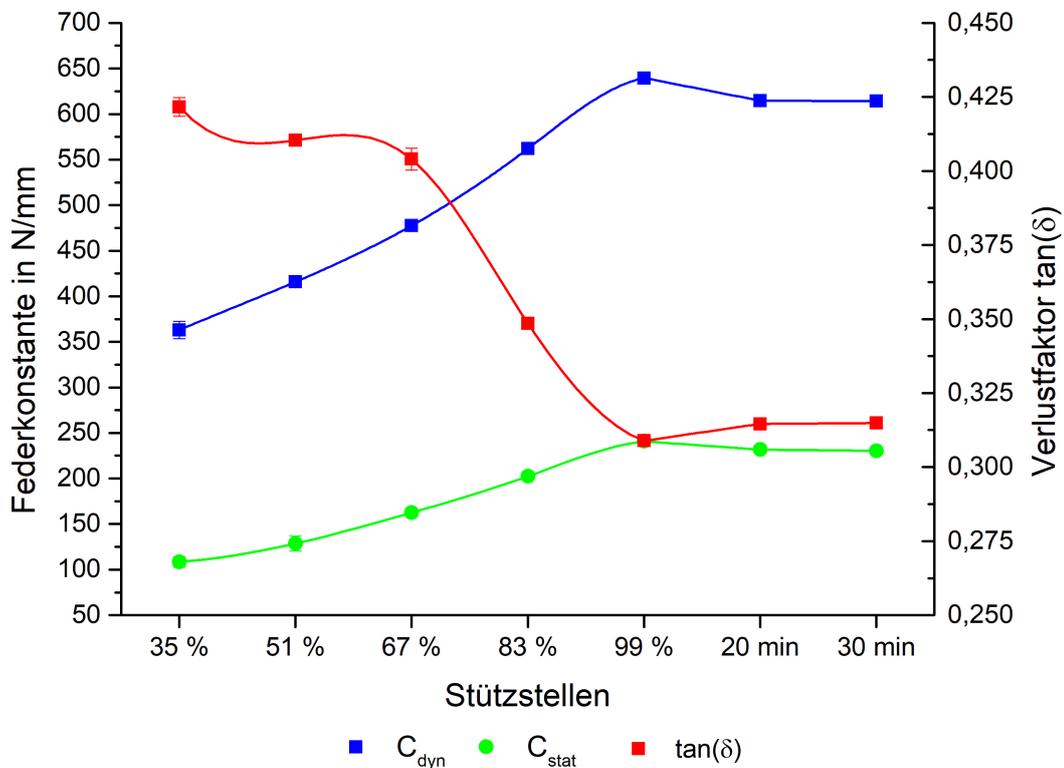


Abbildung 4.9: Einfluss der Reversion auf die dynamische Federkonstante C_{dyn} , die statische Federkonstante C_{stat} und den Verlustfaktor $\tan(\delta)$ für SBR bei 170 °C.

Um dem Ziel dieser Masterarbeit näher zu kommen, wird folgend detailliert auf die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Kennwerte eingegangen. Die verbreiteten mathematischen Modelle zur Beschreibung der Vernetzungscharakteristik basieren auf der Annahme, dass die mechanischen Eigenschaften eines Kautschukbauteiles lediglich von dem Grad der Vernetzung abhängen. Ein möglicher Zusammenhang mit der Temperatur wird ausgeschlossen. Das bedeutet im vorliegenden Fall, dass zum Beispiel bei einer Vernetzung von 83 % des maximalen übertragenen Drehmomentes unabhängig von der Vernetzungstemperatur immer die gleichen mechanischen Kennwerte messbar sein müssen. Für diese Untersuchung wird die dynamische Federkonstante C_{dyn} bei den vier verschiedenen Temperaturen betrachtet.

Die Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf der dynamischen Federkonstanten über die Stützstellen hinweg. In dieser Darstellung wird ersichtlich, dass es trotz gleichem Vernetzungsfortschritt zu ausgeprägten Unterschieden in den gemessenen Kennwerten kommt. Der Grund liegt in den unterschiedlichen Vernetzungstemperaturen. Die gemessenen dynamischen Federkonstanten klaffen bei der 1. Stützstelle mit einem Delta von 153 N/mm bzw. 42 % am

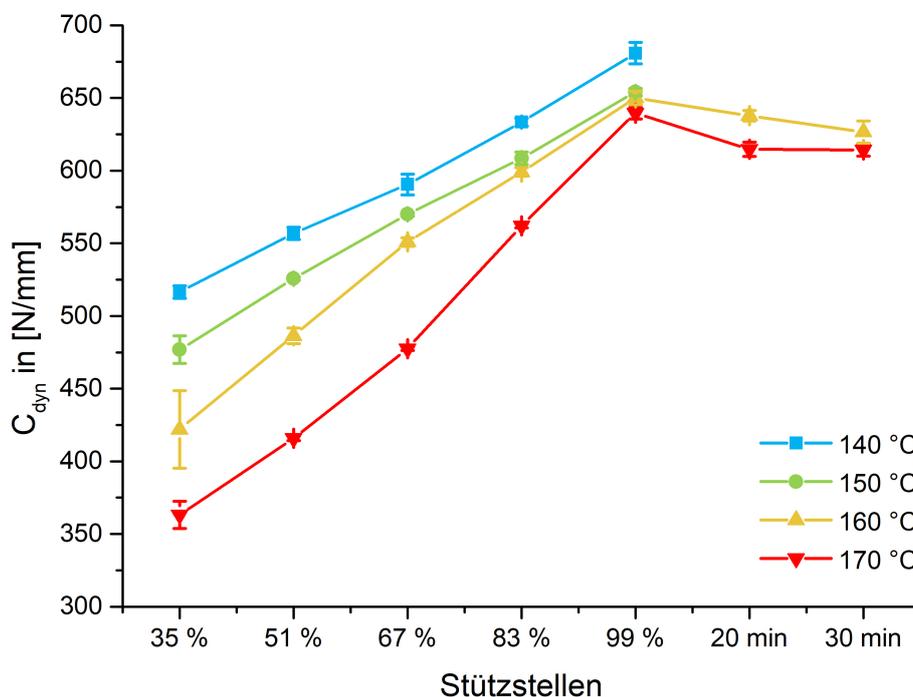


Abbildung 4.10: Verlauf der dynamischen Federkonstante C_{dyn} über die fünf Stützstellen mit den Reversionsbetrachtungen.

stärksten auseinander. Bei der 5. Stützstelle liegen die dynamischen Kennwerte nicht mehr in diesem Ausmaß auseinander, bilden aber immer noch ein Delta von 42 N/mm bzw. 6 %. Eine Unabhängigkeit von C_{dyn} von der Temperatur kann darum ausgeschlossen werden.

Im Allgemeinen steigt die dynamische Federkonstante, je höher der Vernetzungsgrad bzw. der prozentuale Anteil von M_{max} ist. Die höchsten Werte treten bei 140 °C bei 99 % des maximalen übertragenen Drehmomentes der Vulkametrie-Messung auf. Anzumerken ist, dass der Kautschuk bei 140 °C durch die geringere Reaktionsgeschwindigkeit deutlich mehr Zeit hat eine homogene Temperaturverteilung aufzubauen als bei höheren Prozesstemperaturen. In der Regel weisen Kautschuke und Kunststoffe generell eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit auf [31, 21]. Die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten SBR Mischung wurde im Zuge der Materialcharakterisierung ebenfalls vermessen und liegt bei 0,284 W/(mK). Um den geringen Wert zu verdeutlichen, folgt das Beispiel des Kunststoffformenstahls 1.2312, welches für Spritzguss- bzw. Presswerkzeuge zum Einsatz kommt. Dieses Metall verfügt über eine Wärmeleitfähigkeit von 34,5 W/(mK) [32] und ist demnach um einen Faktor 121,5 leitfähiger für Wärme. Man kann somit davon ausgehen, dass die Zeit, die ein Kautschuk für die Vernetzung zur Verfügung hat, alleine aufgrund des Wärmeeintrags in das Material eine entscheidende Rolle für die Ausbildung von sulfidischen Vernetzungsstellen spielt.

Je länger die Reaktionszeiten sind, umso mehr Bindungen können aufgebaut werden und umso mehr polysulfidische Verbindungen können zerfallen, um stabilere mono- oder disulfidische Brücken zu bilden. Dadurch lassen sich die verbesserten mechanischen Eigenschaften bei längeren Vernetzungszeiten durch geringere Temperaturen erklären [6]. Dementsprechend ist die Trägheit des Materials, Wärme zu transportieren, ein Grund für die geringeren mechanischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen. Die niedrigsten dynamischen Federkonstanten treten bei 170 °C auf und nehmen mit sinkenden Temperaturen zu. Darüber hinaus kommt es im Bereich der Reversion für 160 °C und 170 °C durch den Abbau der Sulfidbrücken zu einer Abnahme von C_{dyn} .

Außerdem muss in dieser Betrachtung auf die Herausforderung einer eventuell nicht ausreichenden Vernetzung der Bauteile hingewiesen werden. Mechanische Prüfungen solcher Teile können keine verlässlichen Aussagen liefern, da im Inneren des Materials Luftblasen auftreten können. Diese verfälschen Messwerte erheblich und führen zu höheren Standardabweichungen. Nach der Produktion lag die Vermutung nahe, dass eine unzureichende Vernetzung bei 160 °C bei 35 % und bei 170 °C bei 35 % und 51 % aufgetreten ist. Im Anschluss an die mechanischen Prüfungen wurden vereinzelte Bauteile mittig auseinander geschnitten und auf Luftbläschen überprüft. Es konnten jedoch keine festgestellt werden.

4.2.2 DMA - EPDM

Die Dynamisch-Mechanische Analyse wurde ebenfalls an den produzierten EPDM Bauteilen durchgeführt. Die Abbildung 4.11 zeigt die dynamische Federkonstante C_{dyn} , die statische Federkonstante C_{stat} und den Verlustfaktor $\tan(\delta)$ des EPDMs bei 140 °C. Wie auch bei den vorherigen Diagrammen wurden die Mittelwerte mit der Standardabweichung dargestellt. Zwischen den Punkten wurde ein kubischer Fit durchgeführt.

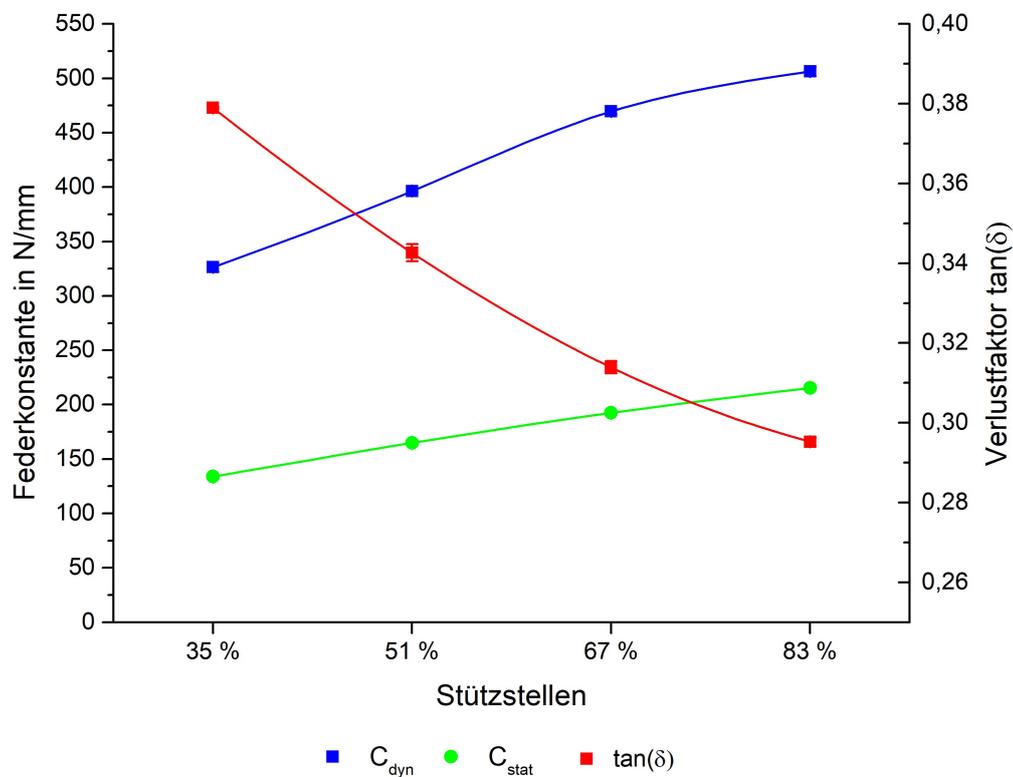


Abbildung 4.11: Verlauf der dynamischen Federkonstante C_{dyn} , der statischen Federkonstante C_{stat} und des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ für EPDM bei 140 °C.

Die in blau gezeichnete dynamische Federkonstante C_{dyn} weist, ident zu den Trends beim SBR, eine Korrelation mit zunehmenden Vernetzungsgraden auf. Die statische Federkonstante C_{stat} besitzt den gleichen Zusammenhang. Ebenfalls liegen die Werte der dynamischen Federkonstante über jenen der statischen. Im Vergleich zu dem Wertenniveau des SBRs sind die Federkonstanten beim EPDM um ca. 100 N/mm niedriger. Der Verlustfaktor weist analog einen fallenden Trend auf. Hiermit wird gezeigt, dass der direkte Zusammenhang der ausgewählten mechanischen Kennwerte mit dem Vernetzungsfortschritt ausgeprägt ist.

Als nächstes erfolgt die Betrachtung der dynamischen Federkonstante C_{dyn} in Abhängigkeit der Verarbeitungs-temperatur. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 4.12 gegenübergestellt. Zur Erinnerung: Es wurden keine Bauteile mit 99 % des maximalen übertragenen Drehmomentes bei 140 °C und 150 °C angefertigt. Bei 160 °C erfolgte lediglich die Herstellung eines Bauteiles, dementsprechend kann hier keine Standardabweichung dargestellt werden. Im Nachgang an die Produktion wurden die Bauteile bei der ersten Stützstelle bei 170 °C aussortiert. Es konnten keine formstabilen Bauteile mit diesen Parametern produziert werden, weshalb es zu starken Verwerfungen der Geometrie kam. Zudem konnten Luftbläschen identifiziert werden.

Die ausgeprägte Abhängigkeit der dynamischen Federkonstante von der Temperatur kann auch beim EPDM festgestellt werden. Bei der 3. Stützstelle (67 % vom maximalen übertragenen Drehmoment) besteht zwischen 140 °C und 170 °C ein Unterschied von 105 N/mm (29 %). Bei der 4. Stützstelle (83 % vom maximalen übertragenen Drehmoment) kommt es zu einem Unterschied von 56 N/mm bzw. 12 %.

Im Allgemeinen kann der gleiche Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem mechanischen Kennwert wie beim SBR festgestellt werden. Lediglich die vierte Stützstelle bei 140 °C bildet eine Ausnahme und liegt unter den Werten von 150 °C und auf gleicher Höhe wie bei der 160 °C Kurve. Diese Abweichung könnte auf mögliche Batchvariationen zurückgeführt werden. Da die Bauteile randomisiert produziert wurden, ist diese Begründung dennoch sehr unwahrscheinlich. Zudem handelt es sich um keinen Ausreißer, da die Standardabweichung in diesem Punkt äußerst gering ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass bei allen drei Messungen Ausreißer auftreten ist ebenfalls minimal. Die erste Stützstelle bei 160 °C deutet aufgrund der Fehlerbalken daraufhin, dass keine ausreichende Vernetzung stattgefunden hat. Das würde ebenfalls mit den Ergebnissen vom SBR übereinstimmen. Lässt man diese Stützstelle außer Betracht, liegen die Standardabweichungen im Allgemeinen bei niedrigen Werten von unter 9,3 N/mm.

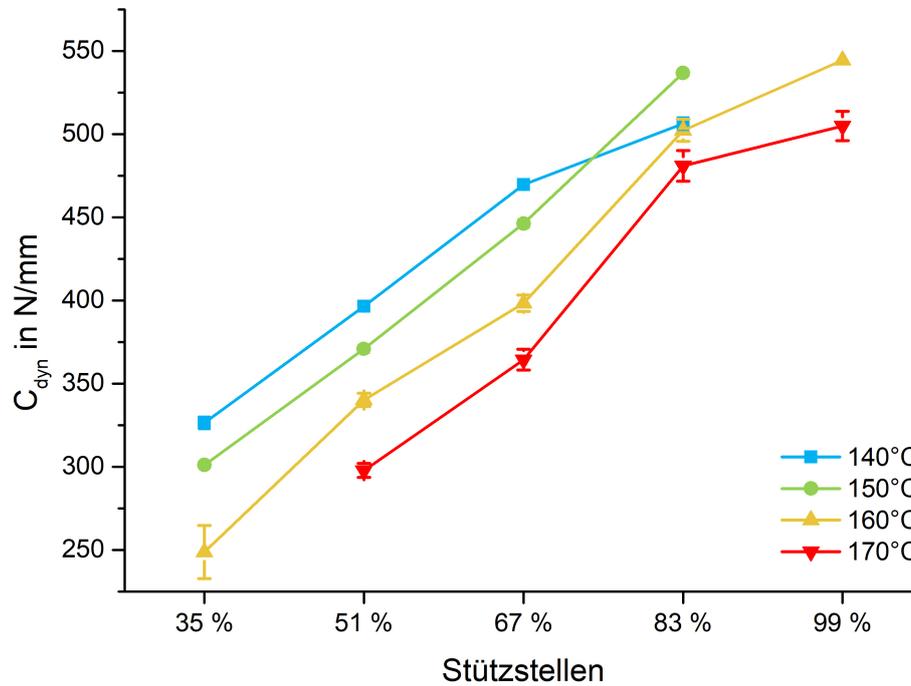


Abbildung 4.12: Verlauf der dynamischen Federkonstante C_{dyn} über die fünf Stützstellen für das Material EPDM.

Die Dynamisch-Mechanische Analyse wurde somit erfolgreich zur Untersuchung zweier unterschiedlicher Elastomere herangezogen. Die Bauteile zeigten bei theoretisch identem Vernetzungsgrad eine dominierende Temperatur-Abhängigkeit des mechanischen Verhaltens. Darüber hinaus konnten bei beiden Materialien analoge Zusammenhänge der mechanischen Eigenschaften vom Vernetzungsgrad festgestellt werden. Weiters erfolgt nun die Diskussion der Ergebnisse der Druckverformungsrest-Messungen.

4.3 Druckverformungsrest

Die SBR und EPDM Bauteile wurden abschließend auf den Druckverformungsrest (DVR) untersucht. Die Vorgangsweise und die Probenentnahme kann in Kapitel 2.7.2 nachgelesen werden.

4.3.1 DVR - SBR

Begonnen wird mit der Betrachtung des Druckverformungsrest-Verlaufes über die Stützstellen bei 140 °C. Der zugehörige Verlauf ist in Abbildung 4.13 gezeigt. In diesem Graph sind die jeweils gemessenen Werte als Mittelwerte mit den zugehörigen Standardabweichungen dargestellt. Zwischen den Punkten erfolgte eine kubische Interpolation.

Wie erwartet nimmt der bleibende Verformungsrest nach einer Belastung auf Druck mit steigender Vernetzung ab. Das entropie-elastische Materialverhalten ist somit bei einer

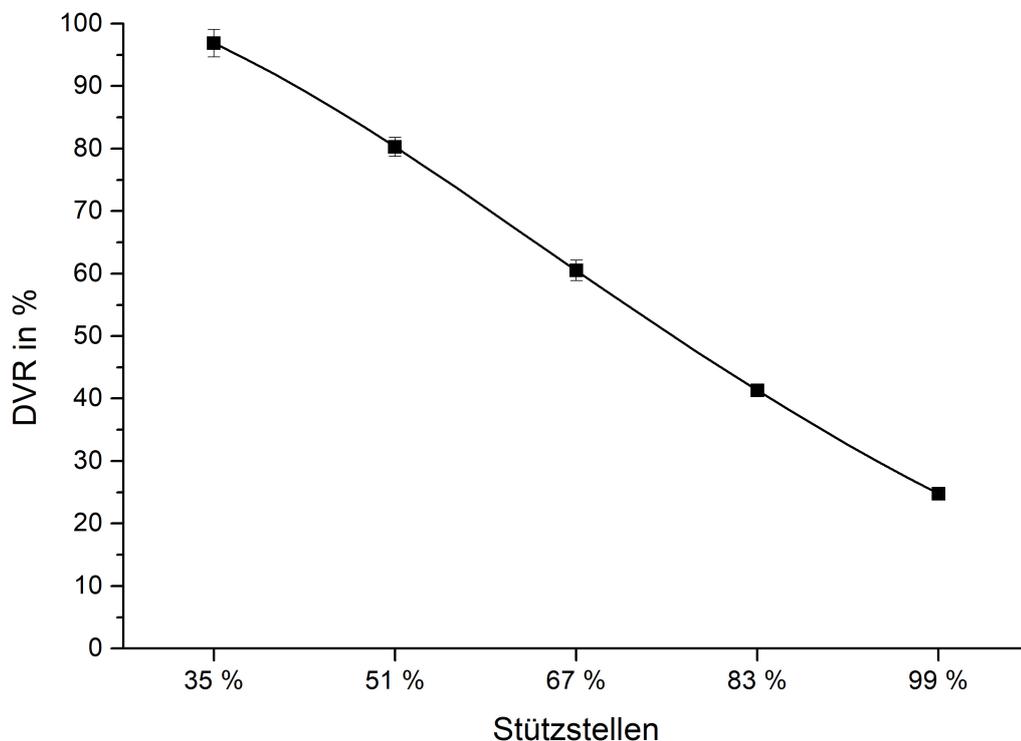


Abbildung 4.13: Ergebnisse des Druckverformungsrestes des SBRs bei 140 °C.

höheren Vernetzungsdichte stärker ausgeprägt. Der Speichermodul steht für die bei einer Verformung bzw. Belastung gespeicherte Energie. Dieser geht direkt einher mit dem reversiblen Anteil einer Verformung [15]. Nimmt der Speichermodul mit steigender Vernetzung zu, verhält sich der Verlustfaktor indirekt proportional dazu. Wie schon in der Betrachtung der Ergebnisse der Dynamisch-Mechanischen Analyse diskutiert, nimmt der Verlustfaktor mit höherer Vernetzungsdichte ab. Bei 150 °C, 160 °C und 170 °C können die gleichen Trends identifiziert werden.

Anschließend erfolgte die Betrachtung der Reversion der SBR-Bauteile bei 170 °C. Abbildung 4.14 zeigt den Verlauf über die Stützstellen. Hierbei wurden abermals die Mittelwerte mit Standardabweichung in das Diagramm genommen. Der Vernetzungsvorgang wurde durch einen kubischen Fit und jener der Reversion durch einen linearen dargestellt. Das hat den Hintergrund, dass die Abbildung des Verlaufes so am besten getroffen werden konnte.

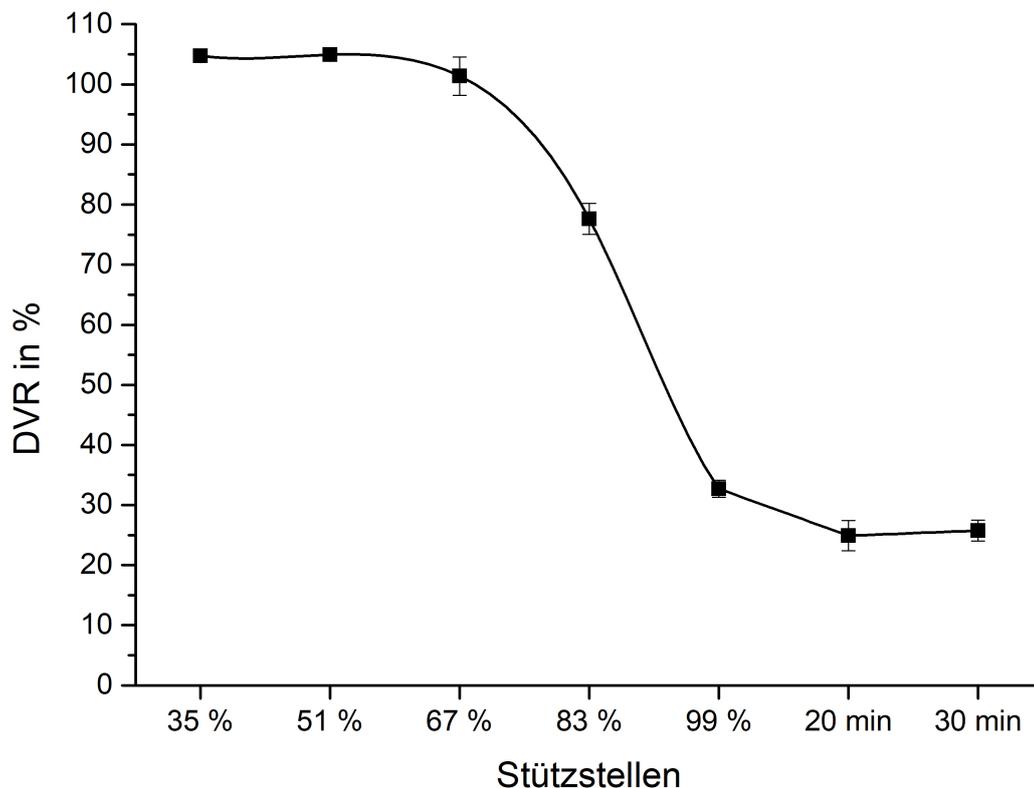


Abbildung 4.14: Einfluss der Reversion auf den Druckverformungsrest des SBRs bei 170 °C.

Vorweg muss festgehalten werden, dass Werten des DVRs über 100 keine Aussagekraft zugeschrieben werden kann. Das würde bedeuten, dass die im Nachgang gemessene Dicke kleiner sein müsste, als durch die Kompression vorgegeben wird (siehe Formel 2.17). Bei 170 °C treten bei den ersten drei Stützstellen solch hohe Werte auf. Dies ist ein Zeichen für eine nicht vorhandene Vernetzung im Bauteil und könnte durch Lufteinschlüsse entstanden sein. In dieser Betrachtung können daher nur die Stützstellen ab 83 % des maximalen Drehmomentes verlässliche Ergebnisse liefern.

Generell nimmt der DVR ebenfalls mit steigender Vernetzung ab. Der niedrigste Wert wird in diesem Fall erst nach 20 min erreicht. Das deutet darauf hin, dass das Bauteil für eine vollständige Vernetzung deutlich länger benötigt, als bei den vorangegangenen Messungen mit dem Rubber Process Analyzers bestimmt wurde. Dies lässt wiederum auf die geringe Wärmeleitfähigkeit des Materials schließen. Nachdem die Vernetzung vollständig abgelaufen ist, kommt es zu einem äußerst geringfügig ansteigenden Wert des DVRs.

Auch bei den DVR-Messungen wurden die Ergebnisse im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit analysiert. Im Sinne einer übersichtlichen Darstellung der mechanischen Kennwerte wird eine Auftragung der einzelnen Stützstellen über die Temperatur gewählt. Dadurch kann die Veränderung des DVRs, bezogen auf die Stützstellen, in Abhängigkeit der Vernetzungstemperatur gezeigt werden.

Wird nun davon ausgegangen, dass die mechanischen Eigenschaften eines elastomeren Bauteils lediglich von dem Vernetzungsgrad, nicht aber von der Temperatur abhängig sind, müssten die einzelnen Stützstellen Geraden parallel zur horizontalen Achse bilden. Abbildung 4.15 zeigt jedoch einen deutlichen Anstieg der Kennwerte über die Temperatur. Eine Parallelität ist demnach nicht gegeben. Betrachtet man die 4. Stützstelle mit 83 % des maximalen übertragenen Drehmomentes, kann eine beträchtliche Steigung in den DVR-Werten mit steigender Temperatur detektiert werden. Zwischen 140 °C und 170 °C beträgt der Unterschied des gemessenen DVRs 36, der Messwert bei 140 °C wird also nahezu verdoppelt. Wie auch schon bei der Dynamisch-Mechanischen-Analyse festgestellt wurde, ist die Temperaturabhängigkeit bei der 5. Stützstelle weniger stark ausgeprägt. Hier beträgt der Anstieg des DVRs zwischen niedrigster und höchster Temperatur 8.

Deutlich wird ebenfalls, dass die Heizzeitreihe, welche zur Bestimmung der untersten Stützstelle bei 140 °C realisiert wurde, genau zur minimal notwendigen Vernetzung bei 140 °C geführt hat. Bei allen höheren Temperaturen konnten bei dieser Stützstelle keine ausreichenden Vernetzungen der Bauteile hergestellt werden.

Erhebliche Messabweichungen sind an der letzten Stützstelle bei 150 °C zu erkennen. Möglich ist ein Ausreißer aufgrund eines Messfehlers bei der Dickenmessung. Generell ist

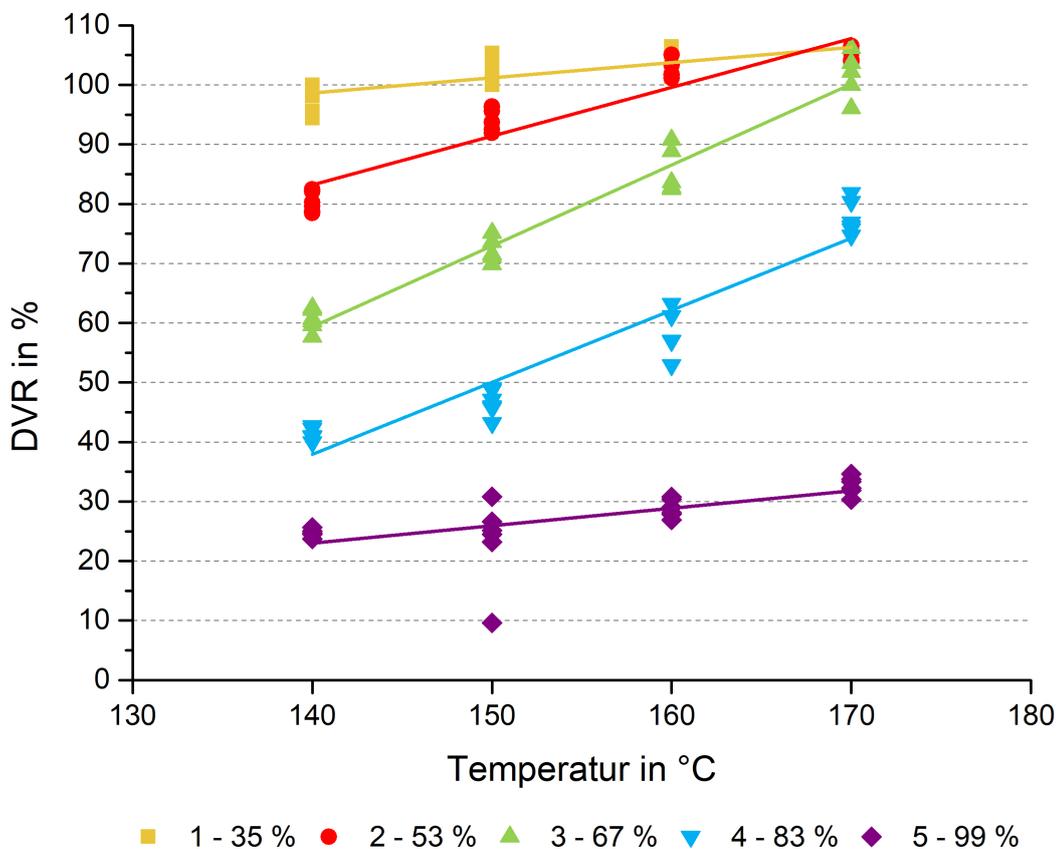


Abbildung 4.15: Auftragung des Druckverformungsrestes der einzelnen Stützstellen über die Temperatur des SBRs.

diese Prüfmethode stark von der durchführenden Person und deren Genauigkeit abhängig. Wird der Prüfling nur leicht schief vermessen, kommt es zu signifikanten Abweichungen in den Ergebnissen.

Weiters wird auch auf die variierende Prüfling-Dicke nach der Produktion hingewiesen, welche vor allem beim SBR auftrat. So liegt die geringste gemessene Dicke bei 6,15 mm und die höchste bei 6,82 mm. Diese sehr hohen Ausgangsdicken treten vor allem bei 170 °C Herstellungstemperatur und 35 % des maximalen Drehmomentes auf. Die unterschiedlichen Ausgangsdicken führen dazu, dass nicht bei allen Prüflingen die Komprimierung von 25 % laut Norm eingehalten werden konnte.

Abschließend konnten keine Unterschiede zwischen den DVR-Werten, von den Prüflingen die mittig und jenen die seitlich des inneren Zylinders entnommen wurden, festgestellt werden.

Durch die Betrachtung der Steigungen dieser Geraden wird der signifikante Einfluss der Temperatur auf den DVR deutlich. Die Trägheit der Wärmeleitung des Kautschuks zeigt somit auch hier ihre Auswirkungen. Es kann nicht gesagt werden, ob diese Temperaturabhängigkeit lediglich auf der schlechten Wärmeleitfähigkeit beruht, oder ob auch andere Effekte auftreten. Generell ist die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der mechanischen Kennwerte essentiell. Eine Vernachlässigung dieser Abhängigkeit in der Modellierung führt in Simulationen zu keinen akkuraten Ergebnissen.

4.3.2 DVR - EPDM

Die Ergebnisdiskussion des Druckverformungsrestes des EPDMs beginnt analog zum SBR mit dem Verlauf der gemessenen Werte über die Stützstellen bei 140 °C. Die Mittelwerte inklusive der Standardabweichung sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Zwischen den Punkten wurde ebenfalls ein kubischer Fit angewandt.

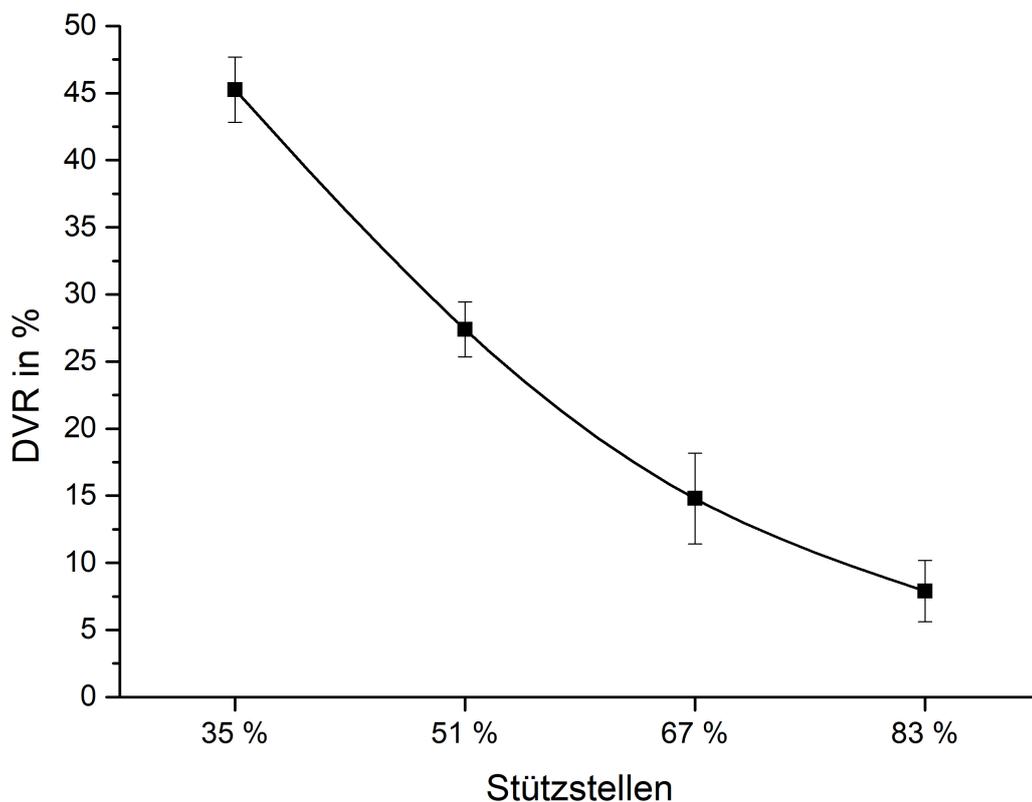


Abbildung 4.16: Ergebnisse des Druckverformungsrestes des EPDMs bei 140 °C.

Der Verlauf des DVRs nimmt ebenso mit voranschreitender Vernetzung ab und deckt sich somit mit den Werten des SBRs. Das Niveau der Messwerte liegt hingegen deutlich unter jenen des SBRs. Bei einer Vernetzung von 35 % des maximalen übertragenen Drehmomentes ist die Vernetzung demnach schon weiter vorangeschritten.

In Abbildung 4.17 ist die Temperaturabhängigkeit des DVRs für das EPDM gezeigt. Auch hier können keine parallelen Trends zur horizontalen Achse festgestellt werden. Es kommt zu einem Anstieg der DVR-Werte, wenn die Temperaturen erhöht werden, bei theoretisch gleichem Vernetzungsfortschritt. Der Verlauf der Messwerte kann hier jedoch nicht durch Polynome 2. Grades beschrieben werden. Es muss also auf einen kubischen Fit zurückgegriffen werden. Das deutet auf eine andere Beziehung zwischen den DVR-Messwerten und der Temperatur hin, als beim SBR festgestellt werden konnte. Da das EPDM eine komplexe, hochtechnische Kautschukmischung ist, können verschiedene Zusätze, wie beispielsweise die Beschleunigersysteme, zu komplizierten Zusammenhängen führen. Jedenfalls kommt es wiederholt zu ausgeprägten Anstiegen in den Messwerten. Bei der 3. Stützstelle (67 % von M_{max}) kann ein Delta von 40 zwischen 140 °C und 170 °C berechnet werden, der DVR wird demnach mindestens verdreifacht. Bei der 4. Stützstelle (83 % von M_{max}) beträgt der Unterschied immer noch 12, was einem Faktor von 2,5 entspricht.

Je niedriger die Prozesstemperatur ist, umso besser kann sich das Material in seinen Ausgangszustand zurückbegeben. Eine Ausnahme bildet die 5. Stützstelle bei 160 °C. Es ist zu beachten, dass bei diesem Parameter-Setup nur ein einziges Bauteil produziert wurde. Deshalb könnte ein Ausreißer, eventuell aufgrund von Batchvariationen oder falscher Vermessung der Dicken, aufgetreten sein.

Bei diesem Material liegen lediglich die DVR-Werte bei der ersten Stützstelle von 160 °C um den Wert 100. Die Formteile der ersten Stützstelle bei 170 °C wurden wie schon erwähnt bereits im Vorhinein aussortiert. Grundsätzlich treten hier aussagekräftigere Werte als bei dem SBR auf, bei welchem sehr viele Messpunkte über 100 liegen.

Im Zuge der Ergebnisbetrachtung konnte ebenfalls kein signifikanter Einfluss der unterschiedlichen Entnahmestellen festgestellt werden. Randeinflüsse im inneren Zylinder der Geometrie konnten bei den Druckverformungsrest-Messungen nicht nachgewiesen werden.

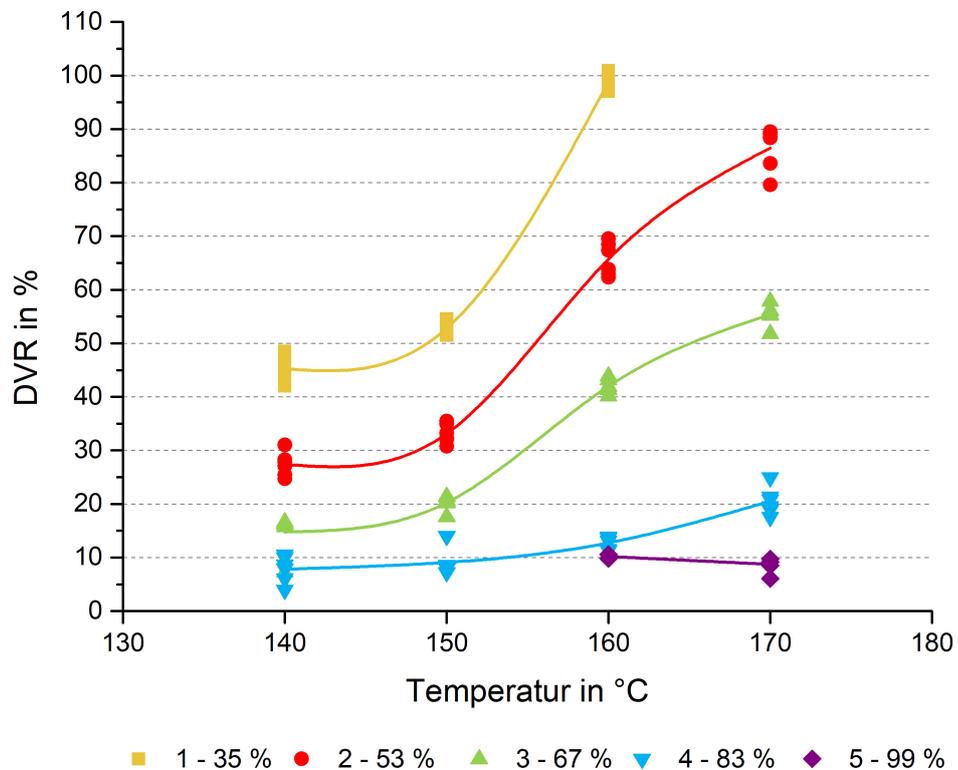


Abbildung 4.17: Auftragung des Druckverformungsrestes der einzelnen Stützstellen über die Temperatur des EPDMs

Die Messergebnisse des Druckverformungsrests und der Dynamisch-Mechanischen Analyse bei beiden Materialien liefern den Beweis für die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Kennwerte von elastomeren Bauteilen. Dadurch kann ein Nachweis über einen signifikanten Informationsverlust durch die Normierung der übertragenen Drehmomentkurven erbracht werden. Demnach basieren die zurzeit verwendeten mathematischen Beschreibungen der Vernetzungscharakteristik auf falschen Annahmen, was zukünftig mithilfe dieser Messergebnisse zu einem Umdenken führen soll.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde der Einfluss der Vernetzungstemperatur auf die mechanischen Eigenschaften von elastomeren Bauteilen untersucht. Zudem wurde auf den Einfluss der Normierung von Drehmomentkurven eingegangen. Die ermittelten Daten liefern in weiterer Folge die Basis für ein neues mathematisches Model zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von mechanischen Eigenschaften von Elastomeren, welches in die Simulationssoftware SIGMASOFT® von der Firma SIGMA Engineering GmbH implementiert wird.

Dafür wurden zunächst die zwei Materialien Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM) ausgewählt, welche im Anschluss einer genauen Materialcharakterisierung unterzogen wurden. Von großer Bedeutung für die Untersuchungen waren die Messungen der Vernetzungskinetik mithilfe eines Rubber Process Analyzers. Es wurden vier Temperaturen, nämlich 140 °C, 150 °C, 160 °C und 170 °C, herausgegriffen und pro Temperatur und Material drei Vulkametrimessungen bis zum Maximum und darüber hinaus realisiert. Entscheidend in diesem Schritt war, dass keine Normierung der gemessenen Drehmomente, wie sonst üblich, durchgeführt wurde. Das hatte zum Ziel, den generierten Informationsverlust, welcher durch die Normierung unterschiedlicher maximaler Drehmomente auf 1 generiert wird, auszuschließen.

Anhand der Drehmomentkurven wurden weiters fünf Stützstellen als prozentualer Anteil des übertragenen maximalen Drehmomentes formuliert. Mit genau diesen Parametern wurden anschließend pro Temperatur und Stützstelle drei Bauteile im Pressverfahren hergestellt. Nach dem Pressvorgang wurden diese sofort in Eiswasser abgekühlt, um eine Weitervernetzung zu verhindern. Nach einwöchiger Lagerung der produzierten Bauteile im Kühlschrank bei 6 °C fanden ausgewählte mechanische Prüfungen an diesen Bauteilen statt. In einem ersten Schritt erfolgten Dynamisch-Mechanische Analysen auf Druck. Die Prüfposition wurde in der Mitte des inneren Ringes der Bauteilgeometrie festgesetzt. Durch diese Prüfung

konnten anschließend Aussagen über quasi-statische sowie dynamische Kennwerte getätigt werden. Anschließend fanden Druckverformungsrest-Messungen nach Auslagerung bei einer Temperatur von 70 °C für 24 Stunden statt. Dabei wurden mithilfe einer Standbohrmaschine in der Mitte des inneren Zylinders und an der Seite zylindrische Prüfkörper mit dem Durchmesser von 13 mm entnommen. Diese Prüflinge wurden im Laufe der Messung um 25 % komprimiert.

Die Ergebnisse der Prüfungen zeigten einen deutlichen Zusammenhang der mechanischen Kennwerte mit dem Vernetzungsfortschritt und der Temperatur. Für die Analyse der DMA-Messungen wurden die dynamische Federkonstante C_{dyn} , die statische Federkonstante C_{stat} sowie der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ herausgegriffen und näher beleuchtet. Die dynamische und die statische Federkonstante wiesen bei beiden Materialien eine Erhöhung der Werte bei voranschreitender Vernetzung auf. Der Verlustfaktor wie auch der Druckverformungsrest nahm mit höheren Vernetzungsgraden ab. Die besten mechanischen Eigenschaften wurden stets bei geringeren Temperaturen erreicht. Je höher die Temperatur ist, umso weniger kann sich in der kurzen Zeit eine homogene Temperatur sowie Vernetzungsdichte aufbauen. Ein deutlicher Einflussfaktor ist dabei die geringe thermische Leitfähigkeit von Elastomeren und Kunststoffen im Allgemeinen.

Durch die vorliegenden Untersuchungen konnte eine klare Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Temperatur festgestellt werden. Die weit verbreitete Annahme, dass jene nur vom Vernetzungsgrad abhängig sind, kann somit nicht für gültig erklärt werden. Die Daten bilden eine ideale Grundlage für die Erstellung eines neuen mathematischen Modelles zur Berechnung der mechanischen Kennwerte von Elastomeren in Simulationsprogrammen. Die Firmen SIGMA Engineering GmbH und MAGMA Gießereitechnologie GmbH planen dies in einem nächsten Schritt zu erstellen und in die Software SIGMASOFT® zu implementieren. Eine Erstversion des neuen Modelles wurde von Herrn DI Georg Weinhold bei dem SIGMA-Anwendertreffen 2021 mit dem Titel: „Modelling the influence of injection molding process on mechanical properties“ vorgestellt. So werden in naher Zukunft erste Simulationen mit diesem Modell durchgeführt und anschließend mit den realen Messdaten verglichen.

Zudem sollen diese Prüfungen in Zukunft ebenfalls mit einem dritten Material, vorzugsweise Naturkautschuk, durchgeführt werden. Dies hat zum Ziel, die Trends noch einmal zu verifizieren und genauere Abhängigkeiten der Kennwerte von der Temperatur bei variierenden Kautschukmischungen zu eruieren.

Darüber hinaus werden an den produzierten SBR Bauteilen zusätzlich zu den DMA Messungen auf Druck auch welche auf Zug durchgeführt. Ziel hierbei ist es, die unterschiedlichen Vernetzungszustände, also mono- oder polysulfidische Netzwerke, auf Basis der Glasübergangstemperatur bzw. der Fläche unter der $\tan(\delta)$ Kurve im Bereich um den T_g näher zu beleuchten. Aufgrund des Prüfeinflusses bei den Druckverformungsrest-Messungen sollen auch andere mechanische Prüfmethode herangezogen werden. Diese Messungen werden von der Anton Paar Group AG in Graz, Österreich, durchgeführt. Basierend auf den Untersuchungen wird zudem ein Beitrag für die 37. internationale Konferenz der „Polymer Processing Society“ in Japan unter dem Titel: „Correlation of Crosslinking Degree and Dynamic Mechanical Properties of Rubber Parts“ eingereicht.

Überdies wird in Zukunft eine Veröffentlichung zu dieser Thematik angestrebt. Mithilfe dieser Betrachtungen soll folglich der Grundstein für die Weiterentwicklung bestehender Simulationsmethoden gesetzt werden. Da die thermische Abhängigkeit der Vernetzungsvorgänge in Kautschuken in dieser Arbeit nachgewiesen wurde, ist dieser Schritt eine grundlegende Voraussetzung für die gezielte Nutzung der Simulation bei der Entwicklung von technischen elastomeren Formteilen.

Literaturverzeichnis

- [1] ABTS, G. : *Einführung in die Kautschuktechnologie*. München : Hanser, 2007. – ISBN 978-3-446-40940-8
- [2] AKIBA, M. ; HASHIM, A. S.: Vulcanization and crosslinking in elastomers. In: *Progress in Polymer Science* 22 (1997), Nr. 3, S. 475–521. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00015-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00015-9). – DOI 10.1016/S0079-6700(96)00015-9. – ISSN 00796700
- [3] ASTM D 6204A: *ASTM D 6204a:2019 Standard Test Method for Rubber-Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers*. 2019
- [4] ASTM E1530-06: *Standard Test Method for Evaluating the Resistance to Thermal Transmission of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique*. 2006
- [5] DICK, J. S.: *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. 3. Auflage. Hanser, 2020. – ISBN 978-1-56990-615-6
- [6] DIJKHUIS, K. A. ; NOORDERMEER, J. W. ; DIERKES, W. K.: The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. In: *European Polymer Journal* 45 (2009), Nr. 11, S. 3302–3312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.06.029>. – DOI 10.1016/j.eurpolymj.2009.06.029. – ISSN 00143057
- [7] DIN 53529: *Prüfung von Kautschuk und Elastomeren; Vulkametrie*. 1983
- [8] DIN EN ISO 6721-1: *Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften: Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. 2019
- [9] DIN ISO 815-1: *Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Druckverformungsrestes: Teil 1: Bei Umgebungstemperaturen oder erhöhten Temperaturen*. 2010
- [10] DOMININGHAUS, H. ; ELSNER, P. ; EYERER, P. ; HIRTH, T. : *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. 7. Auflage. Berlin : Springer, 2008 (VDI-Buch). – ISBN 978-3-540-72400-1
- [11] FASCHING, M. : *Robust Processing in Rubber Injection Molding Using Advanced Simulation Methods and Material Data*. Dissertation an der Montanuniversität Leoben, 2015
- [12] FIRMA GRIP-ENGINEERING THÜMLER GMBH: *Verkaufsbroschüre THS578*. Nürnberg, Deutschland, 2021

- [13] GOUGH, J. ; GREGORY, H. ; MUHR A. H.: Determination of constitutive equations for vulcanized rubber. In: *Finite Element Analysis of Elastomer* (1999), S. 5–26
- [14] GOUGH, J. : Calculation of times and temperatures for press vulcanization of thick rubber pads. In: *Rubber Chemistry and Technology* 90 (2017), Nr. 1, S. 89–107. <http://dx.doi.org/10.5254/rct.16.83774>. – DOI 10.5254/rct.16.83774. – ISSN 0035–9475
- [15] GRELLMANN, W. ; SEIDLER, S. ; ALTSTÄDT, V. ; RADUSCH, H.-J. : *Kunststoffprüfung*. 2. Auflage. München : Hanser, 2011. – ISBN 978–3–446–42722–8
- [16] HOLLEMANN, A. F. ; WIBERG, E. ; WIBERG N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage. Berlin : Walter de Gruyter, 1995. – ISBN 3–11–012641–9
- [17] HUTTERER, T. : *Development of a Self-Optimizing Rubber Injection Molding Machine Control*. Dissertation an der Montanuniversität Leoben, 2020
- [18] ISAYEV, A. I. ; SOBHANIE, M. ; DENG, J. S.: Two-Dimensional Simulation of Injection Molding of Rubber Compounds. In: *Rubber Chemistry and Technology* 61 (1988), Nr. 5, S. 906–937. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3536226>. – DOI 10.5254/1.3536226. – ISSN 0035–9475
- [19] JAUNICH, M. ; STARK, W. : Monitoring the vulcanization of rubber with ultrasound: Influence of material thickness and temperature. In: *Polymer Testing* 28 (2009), Nr. 8, 901–906. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2009.08.006>. – DOI 10.1016/j.polymeresting.2009.08.006. – ISSN 01429418
- [20] KAMAL, M. R. ; SOUROUR, S. : Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. In: *Polymer Engineering & Science* 13 (1973), Nr. 1, S. 59–64. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760130110>. – DOI 10.1002/pen.760130110
- [21] KERSCHBAUMER, R. C. ; STIEGER, S. ; GSCHWANDL, M. ; HUTTERER, T. ; FASCHING, M. ; LECHNER, B. ; MEINHART, L. ; HILDENBRANDT, J. ; SCHRITTESSER, B. ; FUCHS, P. F. ; BERGER, G. R. ; FRIESENBICHLER, W. : Comparison of steady-state and transient thermal conductivity testing methods using different industrial rubber compounds. In: *Polymer Testing* 80 (2019), S. 106121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2019.106121>. – DOI 10.1016/j.polymeresting.2019.106121. – ISSN 01429418
- [22] KERSCHBAUMER, R. ; LECHNER, B. ; FRIESENBICHLER, W. : Advanced Part Quality Testing - Compression Set vs. Non Destructive and Fast Measurement Device. In: *Conference Proceedings of the German Rubber Conference DKT 2018* (2018). <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.18410.67522>. – DOI 10.13140/RG.2.2.18410.67522
- [23] KERSCHBAUMER, R. C.: *Prozessmodell zur Beschreibung des Dosiervorgangs von Kautschukspritzgießmaschinen*. Dissertation an der Montanuniversität Leoben, 2019
- [24] LEROY, E. ; SOUID, A. ; SARDA, A. ; DETERRE, R. : A knowledge based approach for elastomer cure kinetic parameters estimation. In: *Polymer Testing* 32 (2013), Nr. 1, S. 9–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2012.08.012>. – DOI 10.1016/j.polymeresting.2012.08.012. – ISSN 01429418

- [25] MARZOCCA, A. J. ; MANSILLA, M. A.: Vulcanization kinetic of styrene–butadiene rubber by sulfur/TBBS. In: *Journal of Applied Polymer Science* 101 (2006), Nr. 1, S. 35–41. <http://dx.doi.org/10.1002/app.23173>. – DOI 10.1002/app.23173. – ISSN 0021–8995
- [26] MILANI, G. ; MILANI, F. : A three-function numerical model for the prediction of vulcanization-reversion of rubber during sulfur curing. In: *Journal of Applied Polymer Science* 119 (2011), Nr. 1, S. 419–437. <http://dx.doi.org/10.1002/app.32670>. – DOI 10.1002/app.32670. – ISSN 00218995
- [27] MILANI, G. ; MILANI, F. : Quasi-analytical kinetic model for natural rubber and polybutadiene rubber blends. In: *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 123 (2018), Nr. 2, S. 351–365. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-017-1311-y>. – DOI 10.1007/s11144-017-1311-y. – ISSN 1878–5204
- [28] MONTECH WERKSTOFFPRÜFMASCHINEN GMBH: *Moving Die Rheometer: Innovations in rubber testing*. https://www.rubber-testing.com/wp-content/uploads/MonTech_EN_Moving_Die_Rheometer_2021.pdf. Version: 28.02.2022
- [29] MORRISON, N. J. ; PORTER, M. : Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization. In: *Rubber Chemistry and Technology* 57 (1984), Nr. 1, S. 63–85. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3536002>. – DOI 10.5254/1.3536002. – ISSN 0035–9475
- [30] POTTHOFF, A. : *JIDOKA S101III: The testing device for rubber parts. Fast and reproducible tests at molded parts*. <http://www.cas-jidoka.de/>. Version: 08.11.2021
- [31] RÖTHEMEYER, F. ; SOMMER, F. ; BARTHOLMEI, P. : *Kautschuk-Technologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. 3. Auflage. München : Hanser, 2013. – ISBN 978–3–446–43776–0
- [32] STAUBER GMBH METALLTECHNOLOGIE: *1.2312 40CrMnMoS8-6 - Werkstoff 1.2312 Datenblatt: Kunststoffformenstahl*. <https://www.stauberstahl.com/fileadmin/Werkstoff-PDF/Werkstoff-12312-Datenblatt.pdf>. Version: 26.01.2022
- [33] TRANTINGER, M. ; LECHNER, B. ; KERSCHBAUMER, R. ; FRIESENBICHLER, W. : Considerations on Curing Kinetics and Part Quality of Industrially Manufactured Styrene-Butadien Rubber with Respect to Batch Variations. In: *Conference Proceedings of the IRC 2019* (2019)
- [34] WESTDEUTSCHER RUNDFUNK KÖLN: 15. Juni 1844 - Charles Goodyear erhält Patent für Gummi-Vulkanisation. 2019 (15.06.2019), Nr. Stichtag. <https://www1.wdr.de/stichtag/stichtag-goodyear-patent-vulkanisation-100.html>
- [35] ZAIMOVA, D. ; BAYRAKTAR, E. ; DISHOVSKY, N. : State of cure evaluation by different experimental methods in thick rubber parts. In: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 44 (2011), S. 161–167

Abbildungsverzeichnis

2.1	Weitmaschiges chemisches Netzwerk eines Elastomers	4
2.2	Gegenüberstellung der unterschiedlichen Arten von Elastomeren	4
2.3	Reaktionsgleichung der Herstellung von Styrol-Butadien-Kautschuk aus Styrol und Butadien	5
2.4	Reaktionsgleichung der Herstellung von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk aus Ethylen, Propylen und einem Dien-Lieferanten	6
2.5	Eigenschaften von Elastomeren in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte	7
2.6	Gegenüberstellung der unterschiedlichen sulfidischen Vernetzungsstellen .	9
2.7	Ablauf der Schwefelvernetzung	10
2.8	Charakteristischer zeitlicher Verlauf der Schubkraft mit Ausbildung eines Plateaus während der Vernetzung	13
2.9	Einteilung der Vernetzungsisotherme entsprechend dem Materialmodell von Milani G. et al.	15
2.10	Darstellung einer charakteristischen Probe für RPA Messungen mit radial angeordneten Rippen, zur Vermeidung von Wandgleiten.	16
2.11	Schematischer Aufbau eines Rubber Process Analyzers	17
2.12	Vergleich der nicht normierten Drehmomentkurve mit der normierten Vernetzungskurve	18
2.13	Schematische Darstellung der einzelnen Schritte eines Pressvorganges . . .	20
2.14	Ablauf eines Transferpressvorganges mit der Skizze des dreiteiligen Werkzeuges	21
2.15	Gegenüberstellung der einzelnen Prozessschritte beim Spritzguss von Kautschuk	23
2.16	Prüfungsaufbau der DMA Messung an der Instron E3000LT	25
2.17	Charakteristisches Kraft-Weg-Diagramm der Dynamisch-Mechanischen Analyse einer Viskoelastischen Materials	26
2.18	Darstellung des Weges und der Kraft über die Zeit für die einzelnen Phasen der Dynamisch-Mechanischen Analyse auf Druck	27
2.19	Darstellung der gemessenen Kraft im komplexen Raum bei der Dynamisch-Mechanischen Analyse	29
2.20	Mögliche Verformungsvorrichtung für die Druckverformungsrestmessung .	31
3.1	Exemplarische Übersicht der Stützstellen anhand des Vernetzungsverhaltens von SBR bei 160 °C	35
3.2	Verwendetes Werkzeug für den Pressvorgang	38
3.3	Geometrie des Pressformteils am Beispiel einer produzierten EPDM Prüfplatte	39
3.4	Düsenseitige und schließseitige Kavitätsoberflächentemperatur während des Aufheizvorganges	40

3.5	Darstellung der Kautschuk-Positionierung vor dem Pressen im Presswerkzeug	41
3.6	Prüfposition am Bauteil der Dynamisch-Mechanische Analyse	43
3.7	Probenentnahmepositionen auf dem Bauteil für die DVR-Messungen	45
3.8	Positionierung der Prüflinge in der DVR-Messvorrichtung	45
4.1	Übertragene Drehmomente der Vernetzungskinetikmessungen des SBRs	47
4.2	Gegenüberstellung der Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Drehmoment von 140 °C bis 170 °C, bezogen auf 170 °C für SBR	48
4.3	Vergleich der gemessenen Vernetzungskurve von SBR mit der Approximation durch das Modell von Deng-Isayev	49
4.4	Übertragene Drehmomente der Vernetzungskinetikmessungen des EPDMs	50
4.5	Verlängerte Vulkametriemessung des EPDMs	51
4.6	Gegenüberstellung der Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Drehmoment von 140 °C bis 170 °C, bezogen auf 170 °C für EPDM	52
4.7	Vergleich der gemessenen Vernetzungskurve von SBR mit der Approximation durch das Modell von Deng-Isayev	53
4.8	C_{dyn} , C_{stat} und $\tan(\delta)$ für das Material SBR bei 140 °C	54
4.9	C_{dyn} , C_{stat} und $\tan(\delta)$ für das Material SBR bei 170 °C	56
4.10	Ergebnisse der dynamischen Federkonstante C_{dyn} für das Material SBR	57
4.11	C_{dyn} , C_{stat} und $\tan(\delta)$ für das Material EPDM bei 140 °C	59
4.12	Ergebnisse der dynamischen Federkonstante C_{dyn} für das Material EPDM	61
4.13	Ergebnisse des Druckverformungsrestes des SBRs bei 140 °C	62
4.14	Einfluss der Reversion auf den Druckverformungsrest des SBRs bei 170 °C	63
4.15	Auftragung des Druckverformungsrestes über die Temperatur des SBRs	65
4.16	Ergebnisse des Druckverformungsrestes des EPDMs bei 140 °C	66
4.17	Auftragung des Druckverformungsrestes über die Temperatur des EPDMs	68
A.1	Auftragung der komplexen Viskosität η^* über die Kreisfrequenz ω bei unterschiedlichen Temperaturen für SBR.	78
A.2	Auftragung der komplexen Viskosität η^* über die Kreisfrequenz ω bei unterschiedlichen Temperaturen für EPDM.	79
A.3	Darstellung der ersten Aufheizkurve dreier SBR Proben mit einer Heizrate von 10 K/min.	80
A.4	Darstellung der ersten Aufheizkurve dreier EPDM Proben mit einer Heizrate von 10 K/min.	80
A.5	Auftragung des spezifischen Volumens des SBRs in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks.	81
A.6	Auftragung des spezifischen Volumens des EPDMs in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks.	81

Tabellenverzeichnis

3.1	Drehmoment als Funktion der Zeit bei den ermittelten Stützstellen des Styrol-Butadien-Kautschuks.	36
3.2	Drehmoment als Funktion der Zeit bei den ermittelten Stützstellen des Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuks.	37
3.3	Kalibrierte Temperaturen der Aufspannplatten zur Erreichung der definierten Sollwerte.	40
3.4	Während der Produktion gemessene Nebenzeiten der einzelnen Prozessschritte des Pressvorganges.	42
4.1	Modellparameter für die Approximation der Vernetzung des SBRs mithilfe des Modelles Deng-Isayev.	49
4.2	Modellparameter für die Approximation der Vernetzung des EPDMs mithilfe des Modelles von Deng-Isayev.	53
A.1	Gemessene Wärmeleitfähigkeit λ des SBRs und des EPDMs mit dem Guarded Heat Flow Meter.	82

Anhang A

Materialcharakterisierung

A.1 Viskosität

Die komplexen Viskositäten η^* beider Materialien wurden mithilfe des Rubber Process Analyzers D-MDR 3000 der Firma MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH (Buchen, Deutschland) festgestellt. Die Messungen erfolgten mit Vorscherung und den Parametern von Fasching [11] bei 60 °C, 80 °C und 100 °C entsprechend der Norm ASTM D 6204A [3].

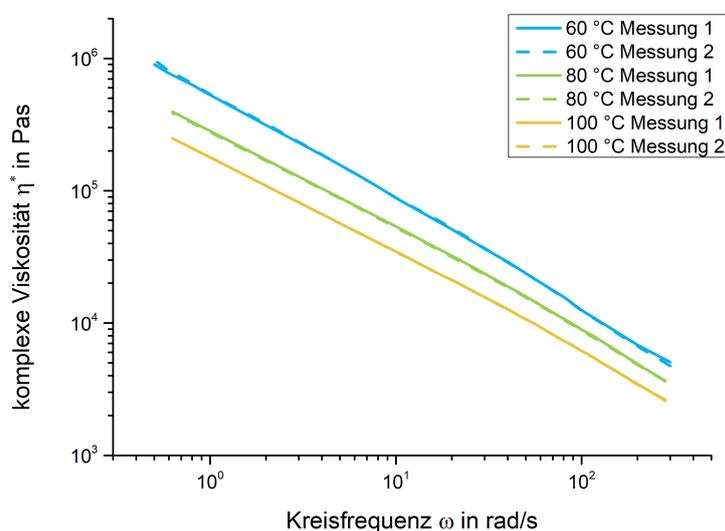


Abbildung A.1: Auftragung der komplexen Viskosität η^* über die Kreisfrequenz ω bei unterschiedlichen Temperaturen für SBR.

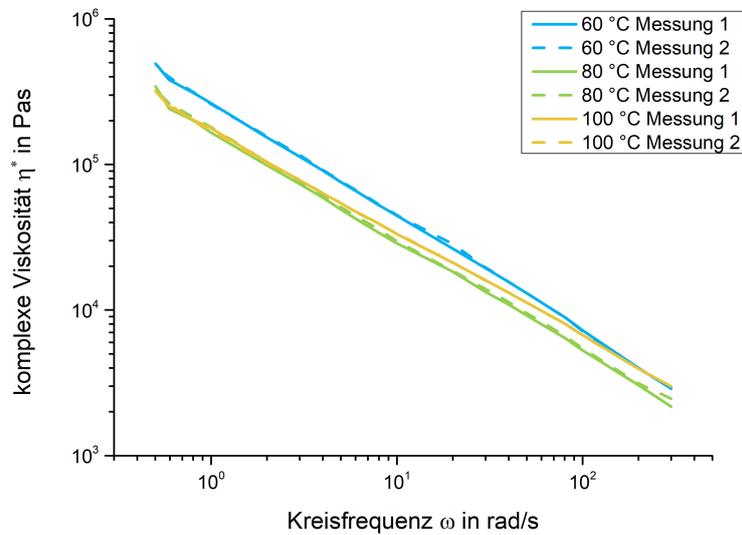


Abbildung A.2: Auftragung der komplexen Viskosität η^* über die Kreisfrequenz ω bei unterschiedlichen Temperaturen für EPDM.

A.2 Spezifische Wärmekapazität

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_p erfolgte mittels der Differential Scanning Calorimetry (DSC). Verwendet wurde hierfür das Prüfgerät DSC-1 von Mettler-Toledo International Inc. (Greifensee, Schweiz).

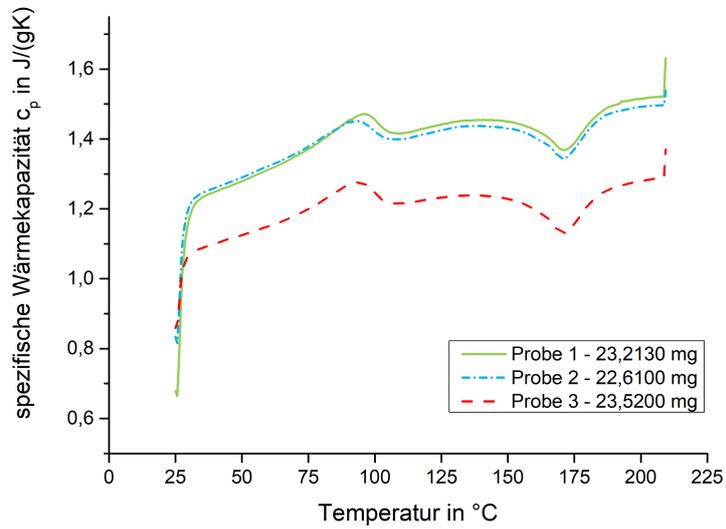


Abbildung A.3: Darstellung der ersten Aufheizkurve dreier SBR Proben mit einer Heizrate von 10 K/min.

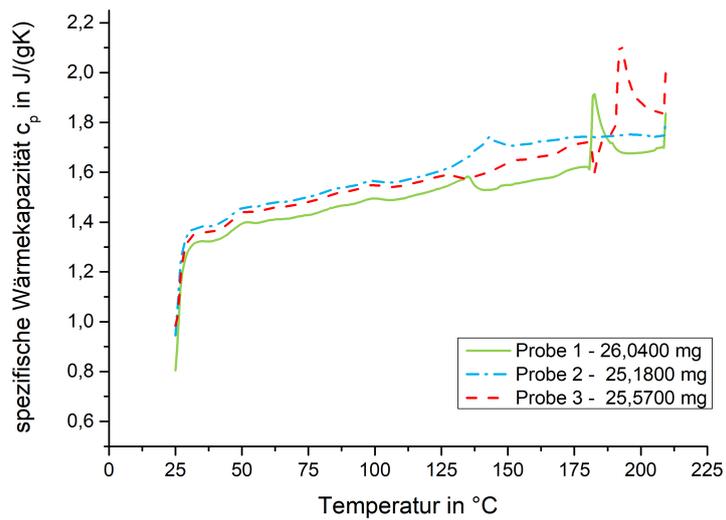


Abbildung A.4: Darstellung der ersten Aufheizkurve dreier EPDM Proben mit einer Heizrate von 10 K/min.

A.3 Spezifisches Volumen

Das spezifische Volumen v in Abhängigkeit von Temperatur T und Druck p wurde mit dem pvT Prüfgerät PVT-100 von SWO Polymertechnik GmbH (Krefeld, Deutschland) gemessen.

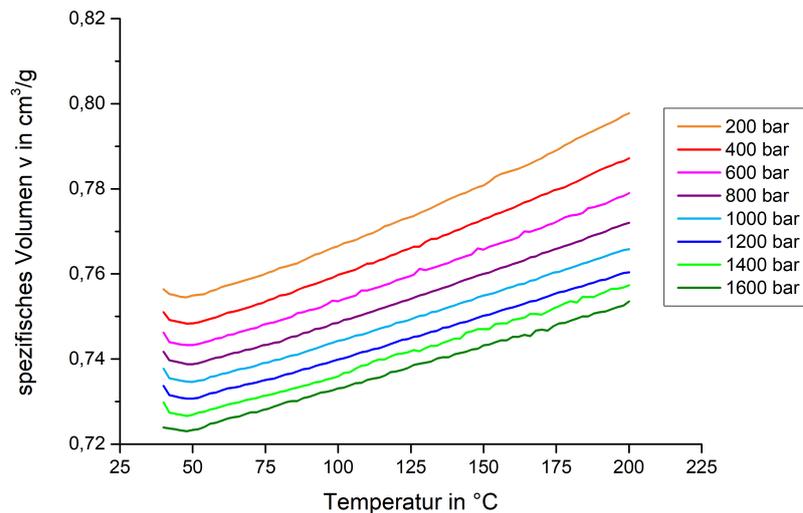


Abbildung A.5: Auftragung des spezifischen Volumens des SBRs in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks.

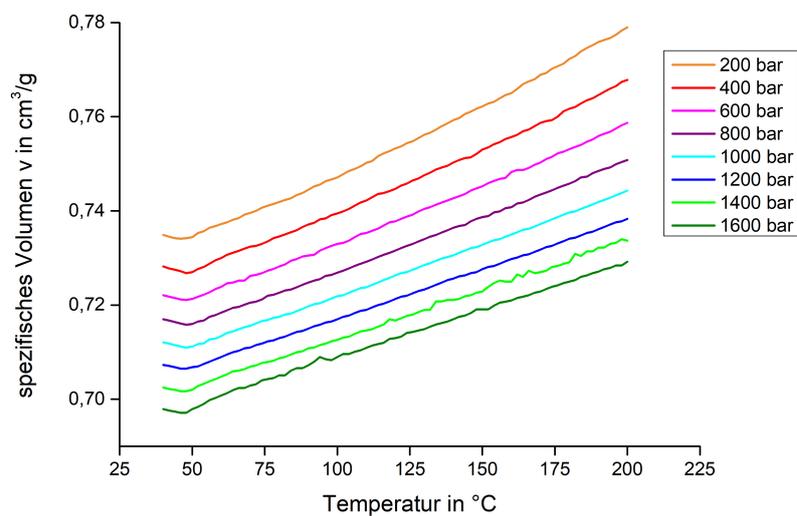


Abbildung A.6: Auftragung des spezifischen Volumens des EPDMs in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks.

A.4 Wärmeleitfähigkeit

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ kam ein Guarded Heat Flow Meter vom Typ DTC300 der Firma TA Instruments Inc. (New Castle, USA) zum Einsatz. Die Prüfgenaugigkeit liegt bei $\pm 5 \%$. Die Messung erfolgte entsprechend der Norm ASTM E1530-06 [4] bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle A.1: Gemessene Wärmeleitfähigkeit λ des SBRs und des EPDMs mit dem Guarded Heat Flow Meter.

	SBR	EPDM
λ in W/(mK)	0,284	0,263