

Auf die Bindung kommt es an

Prof. Dr.-Ing. Andreas Limper

Ohne Autoreifen, ein High-Tech-Produkt der Kautschukindustrie, wäre unser Leben nicht mehr vorstellbar. Dieser Beitrag zeigt, wie die Bindung der Moleküle die Eigenschaften von Gummi und damit auch von Reifen verändern kann.

Einleitung

Als Kautschuk bezeichnet man elastische Polymere, die aus petrochemischen Rohstoffen hergestellt werden. Sie werden zu Gummi weiterverarbeitet. Neben Synthesekautschuk wird Naturkautschuk, vor allem auf der Basis des Milchsafte (Latex) des Kautschukbaumes verwendet.

Eine der wichtigsten Aufgaben von Kautschukingenieuren oder -chemikern ist die Entwicklung der Rezeptur. Hierbei müssen die Anforderungen an das Produkt (mechanische Eigenschaften, Medienbeständigkeit etc.) aber auch Preis und Verarbeitbarkeit beachtet werden.

Viele der späteren Bauteileigenschaften können durch den Mischprozess stark beeinflusst werden, der daher eine wichtige Rolle spielt. Kautschukspezialisten greifen insgesamt auf eine große Anzahl von Möglichkeiten zurück, um Anforderungen und Eigenschaften in einen guten Einklang zu bringen. Dabei werden z.T.

- starke physikalische Wechselwirkungen zur Eigenschaftssteigerung genutzt,
- physikalische Bindungskräfte durch chemische ersetzt und,
- chemische Bindungskräfte durch physikalische substituiert.

In diesem Artikel sollen diese Aspekte anhand von Beispielen erläutert werden.

A. Physikalische Wechselwirkungen steigern die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren

Kautschuke waren die ersten natürlichen Polymere, welche in größerem Maßstab industriell genutzt wurden. Zunächst war deren Einsatz aber durch ihre Eigenschaften sehr begrenzt. Die Produkte waren weich, leicht verformbar und wurden bei höherer Temperatur klebrig. Erst die Zufalls-Erfindung der Vulkanisation durch Charles Goodyear im Jahre 1839 machte die großtechnische Verwendung der Elastomere möglich. Während die unvernetzten Kautschuk-Moleküle ein grobes, physikalisches Haufwerk bilden („Spaghetti-Struktur“), in welchem sie bei äußerer Last aufeinander abgleiten können (s.Bild 1 links), sind sie nach einer kovalenten Vernetzung mit Schwefel, welche man auch „Vulkanisation“ nennt, zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (s.Bild 1 rechts). Da das Netzwerk nur sehr grobmaschig ausgebildet ist, kann es um mehrere 100 Prozent reversibel (elastisch) gedehnt werden. Diese Eigenschaft des vernetzten Elastomers wird von keinem anderen Werkstoff erreicht. Besonders mit dem Aufkommen der Automobilindustrie, welche das Dämpfen von Schwingungen mit z.T. größerer Amplitude erforderte, wuchs der Weltkautschukverbrauch sehr rasch.

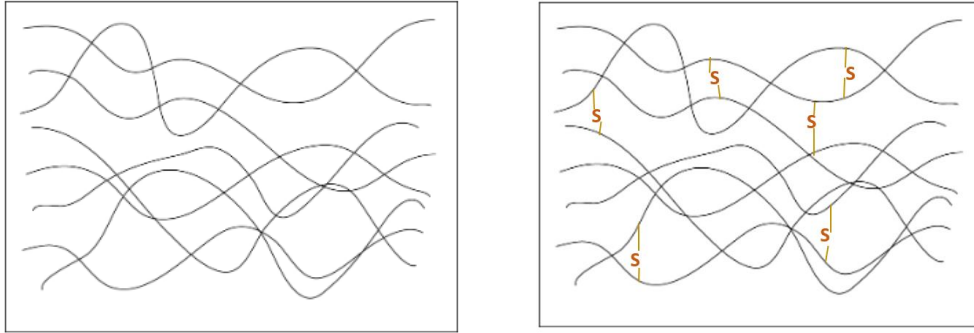


Abbildung 1 : Schematische molekulare Struktur eines unvernetzten Kautschuks (links) und eines mit Schwefel vernetzten Elastomeren (A. Limper)

Der Einsatz zeigte aber auch, dass die mechanischen Eigenschaften der Gummiprodukte oft noch unzureichend waren und dass die Lebensdauer zu kurz war. Verschiedene Füllstoffe sorgten für erhebliche Verbesserungen der Materialeigenschaften. Zum Beispiel kann Ruß, der seit etwa 100 Jahren verwendet wird, Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Weiterreißfestigkeit, Widerstand gegen mechanischen Abrieb etc. um mehrere hundert Prozent steigern.

Der Effekt der Eigenschaftsverbesserung ist hierbei auf die starken physikalischen Bindungen zwischen Rußoberflächen und dem Polymer selbst zurück zu führen. Ruße sind dabei aus Aggregaten aufgebaut, welche ihrerseits aus Primärpartikeln bestehen (s. Abbildung 2).

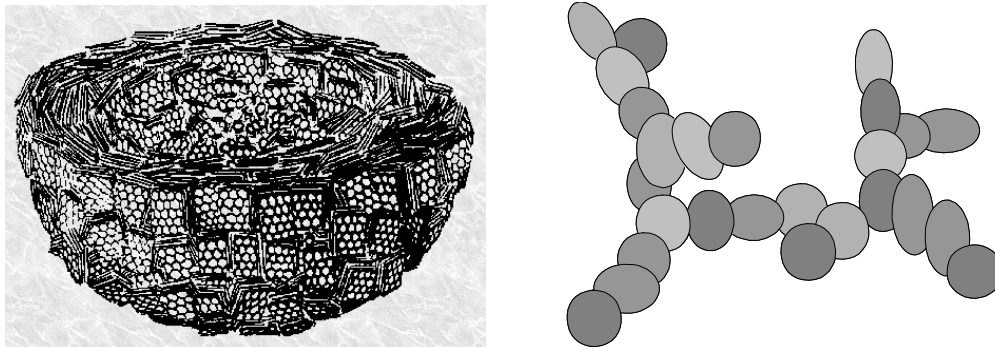


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Schnitts durch ein Ruß – Primärpartikel (links) [Hess , Ban, Heidenreich ; Journ. Appl. Cryst. 1,1 (1968)] sowie eines Rußaggregats (rechts, A. Limper)

Neben der Größe der Primärpartikel und der Struktur der Aggregate (eher einfach und kompakt oder hochverzweigt) spielt auch die spezifische Oberfläche des Rußes eine wichtige Rolle. Durch mögliche Oberflächen-„Unebenheiten“ wie Kavernen und/oder Erhebungen und Täler kann diese sehr groß sein. Industrieruße erreichen hier Werte von mehr als 200 m² pro Gramm.

Ruße haben eine besonders gute Verstärkungswirkung, wenn sie eine große spezifische Oberfläche besitzen. Daneben spielt aber auch deren „Oberflächenaktivität“ eine große Rolle. Darunter versteht man alle Möglichkeiten des Rußes Polymermoleküle an seiner Oberfläche zu binden. Verantwortlich für die Anbindung sind dabei in erster Linie physikalische Kräfte (wie z.B. van der Waals-Bindungen, welche auf elektrostatischen Kräften beruhen). Wie stark solch physikalische Bindungen sein können zeigt Abb. 3, welche ein Gecko an einer senkrechten Glasplatte zeigt. Geckos haben an Ihren Beinen sehr viele feinste Härchen, welche über van der Waals Bindungen Kräfte an Oberflächen übertragen können.



Abbildung 3 Gecko an Glasplatte

https://www.weltderphysik.de/uploads/tx_wdpmedia/20141126_Gecko_Public_Domain_01.jpg abgerufen am 7.Oktober 2019]

In Kautschukmischungen macht der Anteil des Rußes oft mehr als 50% des Volumens aus. Da die spezifische Oberfläche sehr groß ist, ergeben sich auch hier sehr große Bindungskräfte zwischen Polymer und dem Füllstoff.

Kautschukchemiker/innen haben nun eine Vielzahl an Möglichkeiten, Compounds zu optimieren. Sie können Ruße unterschiedlicher Teilchengröße, Struktur und Oberflächenaktivität aus einem großen Angebot der Rußhersteller wählen. Der Ruß wird dann in einer „geperlten“ Darreichungsform angeliefert, d.h. die Rußhersteller bringen die Rußaggregate in eine Form, welche sich leichter fördern und dosieren lässt. Diese Rußperlen gilt es im Mischprozess effektiv zu zerkleinern. Schlecht zerkleinerte („dispergierte“) Rußpartikel sind im fertigen Elastomerartikel Ausgangspunkte für Risse und daher Schwachstellen. Das bedeutet, dass auch durch den Mischprozess selbst Einfluss auf die Endprodukteigenschaften genommen wird.

Als Mischaggregat setzt man heute fast ausschließlich diskontinuierlich arbeitende Knetzer ein. Abbildung 4 zeigt das Prinzip der Maschine.

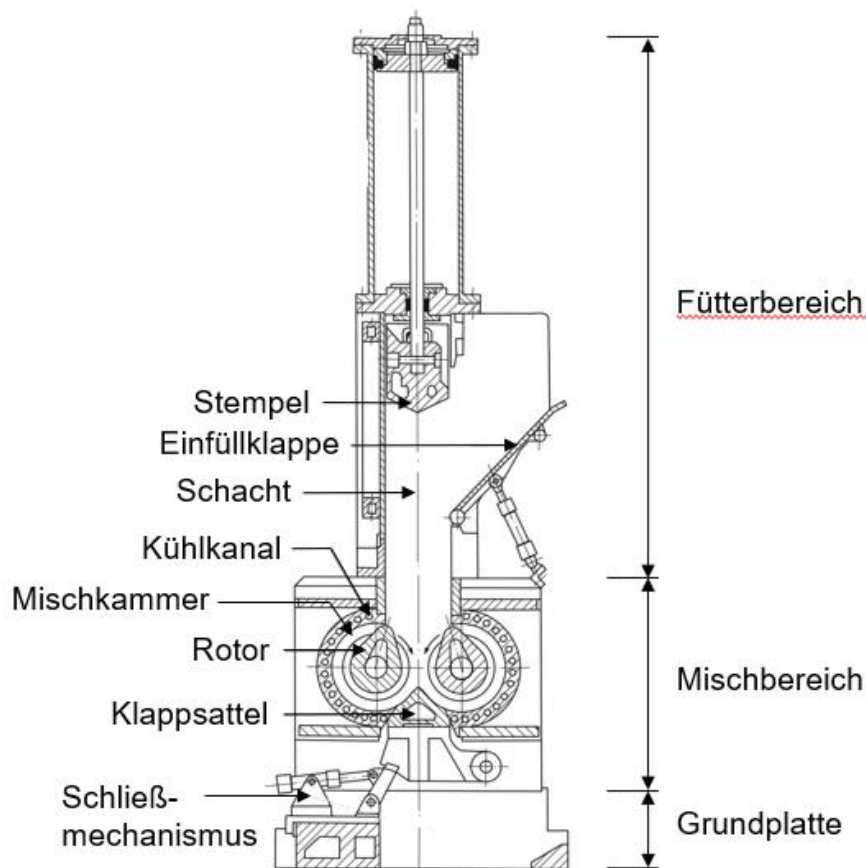


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Innenmischers (HF Mixing Group)

Der Kautschuk wird der Maschine dabei am Beginn des Mischprozesses über ein Förderband über die Einfüllklappe zugeführt. Er wird von den gegenläufig drehenden Rotoren in die sogenannte Mischkammer eingezogen und plastifiziert. Füllstoffe können in den Mischer durch spezielle Öffnungen im (Beschickungs-)Schacht zugegeben werden. Hierzu wird der Stempel bei verschlossener Einfüllklappe in die obere Endlage gefahren. Anschließend wird der Stempel wieder abgesenkt. Er verschließt die Mischkammer mit einer konstanten Kraft. Am Ende des Mischzyklus wird der Klappsattel geöffnet und die Mischung ausgeworfen.

Mischer für die Kautschukindustrie haben Nutzvolumina von etwa 50 bis zu 700 Litern. Das bedeutet, es werden Mischungschargen von ca. 35 bis zu 550 Kg in einem Mischprozess hergestellt. Die Antriebsleistung der Maschinen ist recht hoch, da Drehmomente von bis zu 350.000 Nm zum Mischen nötig sind. Daher haben große Knetter eine Leistung von bis zu 3.000 KW.

Mischer wurden zunächst nur in tangierender Bauart hergestellt (Abbildung 5) Hierbei tangieren sich die Spitzen der Rotorflügel fast. Es war dadurch möglich jeden Rotor mit einer anderen Drehzahl zu betreiben. Mitte des letzten Jahrhunderts kamen aber mehr und mehr ineinandergreifende Rotorsysteme zum Einsatz (Abbildung 5). Dabei greifen die Bahnlinien der Rotoren ineinander. Vorteile dieses Maschinenkonzeptes sind die bessere Temperaturkontrolle (besseres Volumen / Oberflächenverhältnis) und die effektivere Dispersionsleistung (da die Mischung im Zwickelbereich zwischen den Rotoren im Gegensatz zum tangierenden Knetter noch intensiv gedehnt wird). Nachteilig waren das schlechtere Einzugsverhalten und die höheren Drehmomente dieser Mischer.

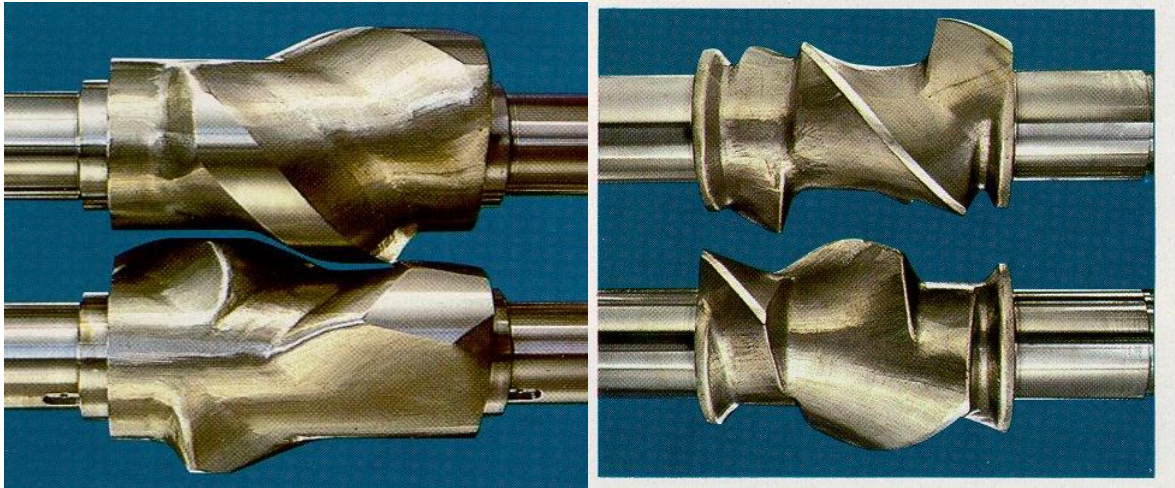


Abbildung 5 Ineinandergreifende (links) im Vergleich zu tangierender Rotorgeometrie (rechts) (HF Mixing Group)

B. Physikalische Wechselwirkungen werden durch chemische Bindungen ersetzt

Durch die Rußverstärkung konnten erhebliche Verbesserungen der elastomeren Produkte erreicht werden. Trotz der hervorragenden Möglichkeiten des Compoundings gab es aber auch Grenzen: So war es z.B. bei Reifen nicht möglich, die wichtigen Eigenschaften Abriebwiderstand, Nässegriff und geringerer Rollwiderstand gleichzeitig zu optimieren. Die Reifenhersteller nennen dies das „magische Dreieck“ (s. Abbildung 6). Es bezieht sich auf ausgewählte Eigenschaften der Lauffläche des Reifens.

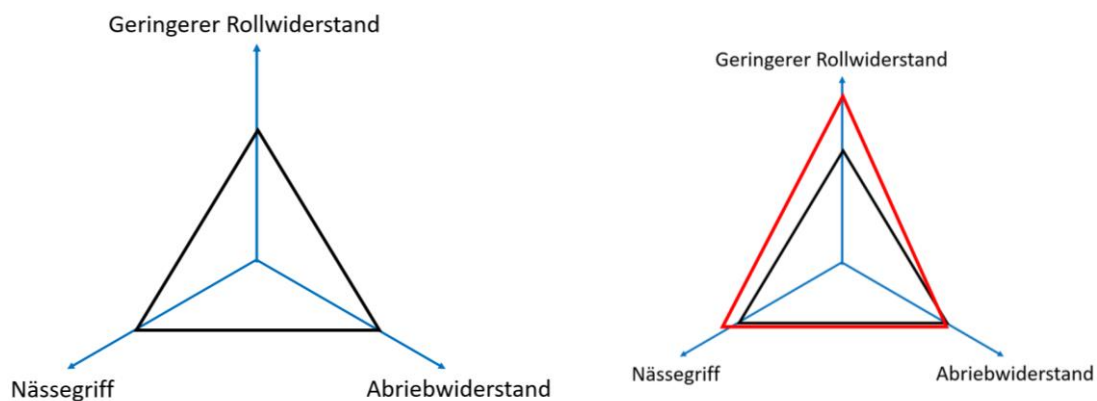


Abbildung 6: Das „Magische Dreieck“ der Reifeneigenschaften (links für Rußmischungen ; rechts für Silika-Compounds) (A.Limper)

Möchte man das Dreieck in Abbildung 6 links zugunsten einer Eigenschaft verschieben, verschlechtern sich die anderen zwei Eigenschaften. Die Lösung dieses Dilemmas stellen neue Konzepte für Reifencompounds dar. Die entscheidende Veränderung liegt in den Bindungskräften des Polymers an den Füllstoff. Als Füllstoff kommt in den neuen Laufstreifen-Rezepturen Kieselsäure (Silika) zum Einsatz. Durch Einsatz der Silika Technologie war es erstmals möglich alle drei genannten Reifeneigenschaften gleichzeitig zu verbessern (Bild 6 rechts).

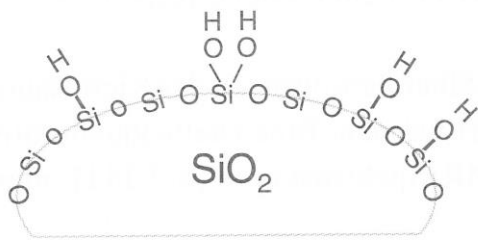


Abbildung 7: Prinzipielle Oberflächenstruktur der Kieselsäure (SiO_2) (A.Limper)

Wie die obige Skizze (Abb. 7.) zeigt, besitzt die Kieselsäure an der Oberfläche funktionelle O-H-Gruppen. Diese eignen sich, um Silane (Silicium-Wasserstoff-Verbindungen) mittels Valenzbindungen anzukoppeln.

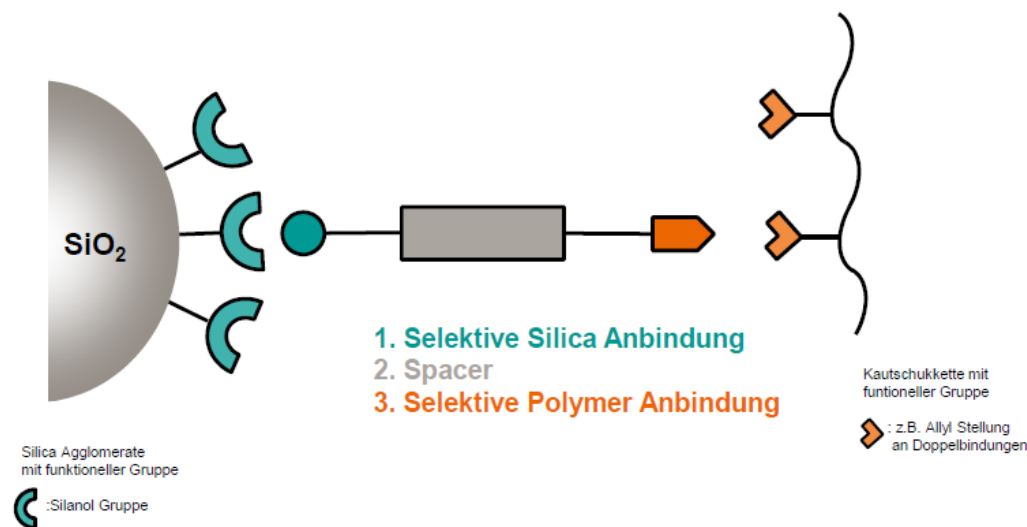


Abbildung 8: Ankopplung des Silans an Kieselsäure und Polymer (A. Wehmeyer, Orion Engineered Carbons)

Wie Abbildung 8 verdeutlicht, besitzt das Silan zwei funktionelle Einheiten. Einerseits kann es sich durch eine Valenzbindung an die Oberfläche der Kieselsäure ankopplern. Andererseits kann es auch mit dem Polymer selbst chemische Bindungen eingehen. Letztlich entsteht hierdurch eine chemische Ankopplung Polymer – Füllstoff. Die Bindungskräfte sind hierbei wesentlich höher als bei der Kopplung von Ruß und Polymer. Das oben erwähnte „magische Dreieck“ konnte hierdurch wesentlich vergrößert werden. Da die neuartigen Reifenmischungen auf Silan/Kieselsäure Basis einen deutlich (10%) geringeren Rollwiderstand besitzen und trotzdem die gleiche Abriebfestigkeit wie konventionelle Compounds, erfüllen sie die Forderung nach einem geringeren Kraftstoffverbrauch. Letzteres ist vor allem im unteren Geschwindigkeitsbereich bis ca. 50 Km/h relevant (mit höheren Geschwindigkeiten wird dann der Luftwiderstandsbeiwert (C_w -Wert) des Wagens immer wichtiger) und damit von besonderer Bedeutung für elektrisch angetriebene Fahrzeuge, welche so im Stadtverkehr höhere Reichweiten erzielen.

Die chemische Anbindung des Silans an die Kieselsäure ist dabei alles andere als selbstverständlich. Kieselsäurepartikel besitzen hohe, gegenseitige physikalische Anziehungskräfte, weshalb sie sehr stabile Überstrukturen (Agglomerate etc.) bilden können, welche mit geringen Scherkräften kaum aufzubrechen sind. Daher ist es aufwändig, pulverförmige Kieselsäuren mit Silanen zu koppeln.

Besser gelingt dies direkt im Kautschukmischer. Hier werden die Kieselsäurepartikel zunächst unter Aufbringung hoher Scherkräfte in der Kautschukmatrix vereinzelt und verteilt. Unmittelbar danach wird das Silan in den Mischer gegeben. Bei einer Temperatur von ca. 145 ° C erfolgt dann die „Silanisierung“ der Kieselsäure-Oberflächen. Bei der entsprechenden Reaktion werden größere Mengen Ethanol frei, welche abgeführt werden müssen. Wichtig ist auch, dass die Temperatur unterhalb gewisser Grenzen (z.B. 160°C) bleibt, da sonst andere unerwünschte Reaktionen ablaufen.

Für die Reifenherstellung waren diese Anforderungen an den Mischprozess eine erhebliche Herausforderung, da die Rußmischungen keine so exakte Temperaturkontrolle während des Mischens benötigten und auch die Emissionen aus dem Mischer wesentlich geringer sind. Die konventionellen Mischprozesse mussten also überarbeitet werden.

So wurden etwa alte Mischaggregate durch neue mit besserer Temperaturkontrolle ersetzt. Große Fortschritte wurden außerdem durch die Einführung einer neuen Mischtechnologie – dem Tandemmischen erzielt. Wie Abb. 9 zeigt, besteht eine Tandemmischanlage aus zwei Knetern, einer „Obermaschine“, welche für das Einbringen hoher Dispersionskräfte optimiert ist und einer "Untermaschine", welche man Tandemknetter nennt.

Die Mischung wird am Ende des Mischprozesses aus der Obermaschine direkt in den darunter angeordneten Tandemknetter ausgeworfen. Da dieser ein sehr großes Volumen besitzt, ist die untere Maschine nur zu einem geringeren Anteil gefüllt als die Obermaschine. Hierdurch ist es möglich, die Massetemperatur gut zu kontrollieren. Durch die Verteilung des Mischprozesses auf zwei Maschinen konnten bei Einführung des Tandemmischens die relativen langen Mischzeiten für Silika-Compounds fast halbiert werden. Die Tandemtechnologie ist daher eine der wichtigen Innovation für die Reifenindustrie.

Die solchermaßen aktivierte Kieselsäure-Mischung wird nachfolgend konventionell verarbeitet. Im letzten Verfahrensschritt – der Reifenheizpresse – erfolgt dann die chemische Bindung von Polymer und Kieselsäure. Wie das Beispiel zeigt, war es in diesem Fall von großem Vorteil, die vorwiegend physikalischen Bindungskräfte Ruß/Polymer durch eine chemische Bindung zu ersetzen.



Abbildung 9: Tandem Mischanlage

oben: Obermaschine (hohe Scherkräfte; gute Dispersion ; Volumen z.B. 320 Liter)
grün: Übergabeschacht mit guten Entgasungsmöglichkeiten

unten: Tandemknetter (geringere Scherkräfte; wesentlich größeres Volumen als Obermaschine; höhere Drehzahlen, damit ständige Schaffung neuer Oberflächen des Compounds und gute Freisetzung des Ethanols (HF Mixing Group)

C. Chemische Bindungen werden durch physikalische Wechselwirkungen ersetzt

Die Vernetzung der Kautschuke hat letztlich deren weitgehenden Einsatz erst ermöglicht. Die in der Regel vorliegenden Schwefelbrücken (s. Abb. 1) sind aber auch nur mit großem Aufwand wieder zu lösen (z.B. durch hohe Scherkräfte etc.). Daher ist ein „Aufschmelzen“ und Wiederverwerten von Kautschukartikeln nicht üblich und wirtschaftlich bisher nicht realisierbar.

Neben dem Nachteil, dass Gummiartikel damit nicht einfach recycelbar sind, bedeutet das auch, dass vernetzte Produktionsabfälle (z.B. Angüsse beim Spritzgießen; Produktionsabfälle; Produkte außerhalb der Spezifikation, etc.) nicht einfach wieder verarbeitet werden können. Die Kautschukindustrie war daher sehr daran interessiert, wiederverwertbare Compounds zu entwickeln.

Eine Lösung dieses Problems liefert die Materialklasse der „Thermoplastischen Elastomere (TPE)“ (Abb. 10.). Wie der Name schon sagt, liegen die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften zwischen denen der klassischen Thermoplasten und der klassischen Elastomere. Hierbei werden –im einfachsten Fall – die in Abbildung 1 dargestellten Schwefelbrücken durch einen feindispersierten Thermoplasten ersetzt (s. Abbildung 10).

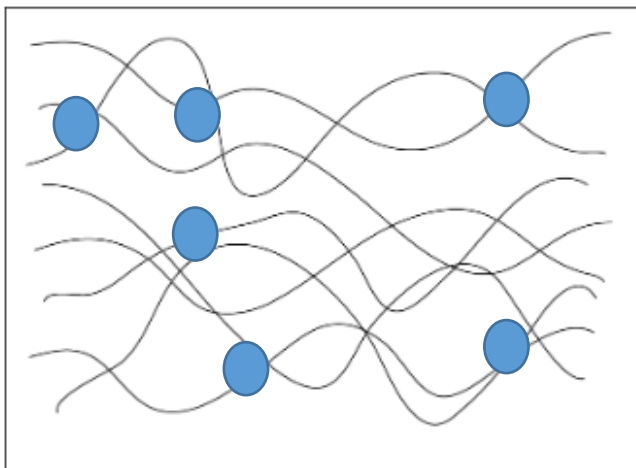


Abbildung 10: Prinzipieller Aufbau eines Thermoplastischen Elastomeren (Blau = Thermoplast ; disperse Phase) (A.Limper)

Der Kautschukanteil dieses Makromoleküls ist unvernetzt. Das Makromolekül ist aber trotzdem in seiner Beweglichkeit erheblich eingeschränkt, da in die Kautschukmatrix ein thermoplastisches Polymer dispergiert ist, welches bei Gebrauchstemperatur hart (fest) ist (s. Abb. 10). Zur Wiederaufbereitung wird das Material auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Thermoplasten erwärmt, wodurch es wieder fließfähig wird.

Ferner verwendet man Blends aus Thermoplasten und Kautschuken, bei denen der Kautschukanteil während des Verarbeitungsprozesses vernetzt wird. Hierbei entstehen sehr fein dispergierte Elastomere in einer Thermoplastmatrix.

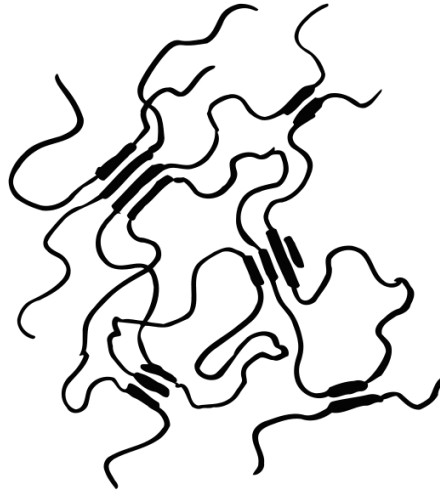


Abbildung 11: Block Copolymere in TPE-Materialien (Wikimedia Commons, gemeinfrei)

In Abbildung 11 ist ferner der Typus der Block-Copolymere dargestellt. Hier sind Sequenzen der eigentlichen Polymermoleküle so gestaltet, dass sie kristallisieren können. Die Kristallstrukturen bilden damit die Hartsegmente des TPE's. Thermoplastische Elastomere haben damit erhebliche Vorteile in Bezug auf Recyclierbarkeit. Die physikalischen Bindungskräfte durch die erstarrte Schmelze sind allerdings nicht gleichzusetzen mit denen einer chemischen Bindung. Daher zeigen TPE's im Vergleich mit schwefelvernetzten Elastomerartikeln auch eine schlechtere Wärmebeständigkeit und ein stärkeres Kriechverhalten (z.B. bei Kompression).

Die gezeigten Beispiele verdeutlichen die vielfältigen Möglichkeiten, welche Mischungsentwickler/innen in der Kautschukindustrie zur Verfügung haben. Durch ein gutes Compounding, darunter versteht man die Summe der Einflüsse aus einer Rezeptur-, Mischprozess- und Verarbeitungsprozessentwicklung, können Produkte genau auf die gewünschten Eigenschaften zugeschnitten werden. Die Kenntnisse der Mischungsrezepturen und auch die Mischungsherstellung gehören zu den Kern Know-How Bereichen jedes Kautschuk verarbeitenden Betriebes. Mischungsspezialisten arbeiten also in einem sehr interessanten und vielfältigem Tätigkeitsfeld. Neue Rohstoffe und auch immer tiefergehende Erkenntnisse bezüglich der Wechselwirkungen der eingesetzten Rohstoffe eröffnen dabei heute neue interessante Entwicklungen.