

Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften von SBR-Kieselsäuremischungen durch Neuburger Kieselerde

Verfasser: Hubert Oggermüller

Zusammenfassung

Eine Erhöhung des Diethylenglykol-Anteils verbessert zwar die Verarbeitungseigenschaften der Mischung, jedoch werden die mechanischen Werte negativ beeinflusst.

Die Verwendung einer Verarbeitungshilfe verbessert ebenfalls die Verarbeitungseigenschaften, aber Zugfestigkeit und Weiterreißwiderstand verringern sich.

Zwei Alternativen bieten sich an, um die Verarbeitungseigenschaften unter Beibehaltung des mechanischen Wertenniveaus zu optimieren:

Stehen sehr niedrige Mooney-Viskosität, sehr gute Vulkanisationscharakteristik mit langer Fließzeit und der Druckverformungsrest im Vordergrund, empfiehlt sich der teilweise Ersatz von Kieselsäure durch **Sillitin Z 86**.

Liegen die Schwerpunkte der Anforderungen auf hoher Zug- und Weiterreißfestigkeit, hohen Spannungswerten und hoher Rückparallelastizität, so sind der teilweise Ersatz von Kieselsäure durch **Sillitin Z 86** und zusätzlich eine Reduzierung des DEG-Anteils unter Verwendung geringer Weichmacheranteile zu empfehlen.

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung

- 2 Versuchsplanung
 - 2.1 Zielgrößen
 - 2.2 Basisrezeptur
 - 2.3 Vorgehensweise

- 3 Mischungsherstellung

- 4 Ergebnisse
 - 4.1 Erhöhung des DEG-Anteils
 - 4.2 Verwendung von Verarbeitungshilfsmittel
 - 4.3 Teilweiser Ersatz der Kieselsäure durch Sillitin Z 86
 - 4.4 Teilweiser Ersatz der Kieselsäure durch Sillitin Z 86 und Reduzierung des DEG-Anteils sowie Verwendung von Weichmacher

- 5 Anhang
 - Tabellarische Übersicht der Prüfergebnisse

1 Einleitung

Die Verwendung von gefällten Kieselsäuren als verstärkender Füllstoff in Gummimischungen liefert ein hohes Niveau an mechanischen Werten.

So gut die mechanischen Werte sind, so groß sind die mitunter erheblichen Probleme bei der Verarbeitbarkeit der Mischungen mit diesen Füllstoffen. Dieser negative und äußerst störende Einfluss tritt verstärkt bei mittleren und höheren Härten auf, da diese Mischungen hohe Dosierungen bedingen.

Bei inaktiven Füllstoffen verhält es sich oft umgekehrt. Sie weisen meistens gute Verarbeitungseigenschaften bei nur mäßigen mechanischen Werten auf.

Beim Einsatz von aktiven hellen Füllstoffen bieten sich drei Möglichkeiten an, um eine gute Verarbeitbarkeit zu erzielen:

- Verwendung von Füllstoff-(des)aktivatoren
- Zusatz von Verarbeitungshilfsmitteln
- Kombination aktiver und inaktiver Füllstoffe

Die guten mechanischen Eigenschaften sollen sich hierbei möglichst nicht verschlechtern.

Einen Lösungsansatz für dieses Problem am Beispiel einer hellen SBR-Mischung zu erarbeiten war die Zielsetzung der vorliegenden Untersuchung.

2 Versuchsplanung

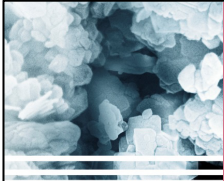

2.1 Zielgrößen

Die Verarbeitbarkeit kann indirekt aus der Mooney-Viskosität der Mischung abgelesen werden. Deshalb war das Ziel der Untersuchung, unter Beibehaltung der mechanischen Eigenschaften, die Mooney-Viskosität deutlich herabzusetzen.

2.2 Basisrezeptur

Als Basisrezeptur diente eine schwefelvernetzte, mit Kieselsäure gefüllte SBR-Mischung, die eine Härte von 70 Shore A aufweist. Die Mischung mit 60 phr Kieselsäure (ohne DEG) wies eine extrem hohe Mooney-Viskosität und ein unbefriedigendes Vulkanisationsverhalten auf, so dass die Herstellung reproduzierbarer Vulkanisate nicht möglich war. Eine verarbeitungsfähige Mischung war nur durch den Einsatz eines Füllstoff-desaktivators erreichbar (5% Diethylenglykol bezogen auf den Anteil an Kieselsäure¹).

Folgende Rezeptur diente zur Optimierung der Basiseinstellung:

|  | | Basis Rezeptur | | HOFFMANN MINERAL | |
|---|--------------|---|--|-----------------------------|--------------|
| | | SBR - 70 Shore A | | | |
|  INHALT EINLEITUNG <u>BESCHREIBUNG DER VERSUCHE</u> ERGEBNISSE ZUSAMMEN- FASSUNG ANHANG | | | | | phr |
| | SBR | E-SBR 1502, 23 % Styrol-Anteil, Mooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C) 48 ME | | | 100 |
| | Stearinsäure | Stearinsäure | | | 1 |
| | Zinkoxid | Zinkoxyd aktiv | | | 5 |
| | Kieselsäure | Gefällt, BET-Oberfläche: 170 m ² /g | | | 60 |
| | DEG | Diethylenglykol | | | 3 |
| | TMTD | Tetramethylthiuramdisulfid | | | 2 |
| | CBS | N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulphenamid | | | 1 |
| | Schwefel | Schwefel | | | 0,5 |
| | | | | | 172,5 |
| VM-1/0807/03.2009 | | | | | |

¹ im Folgenden gilt stets dieser Bezug

2.3 Vorgehensweise

Ausgangspunkt ist die Basisrezeptur.

Es wurden folgende Veränderungen an der Rezeptur vorgenommen:

- Erhöhung des Anteils an Diethylenglykol (Nr. 2)
- Verwendung eines Verarbeitungshilfsmittels bei konstantem Diethylenglykolgehalt (Nr. 3)
- Teilweiser Ersatz der Kieselsäure durch Sillitin Z 86 bei konstantem Verhältnis Kieselsäure zu DEG (Nr. 4)
- Reduzierung von DEG und Zusatz von Weichmacher unter Beibehaltung des Anteils an Sillitin Z 86 (Nr. 5)

Daraus ergeben sich folgende Rezepturen im Überblick:

| | | HOFFMANN MINERAL | | | | |
|---|---|-----------------------------|----|----|-----|------|
| | | Rezepturvariationen | | | | |
| | | SBR - 70 Shore A | | | | |
| INHALT EINLEITUNG <u>BESCHREIBUNG DER VERSUCHE</u> ERGEBNISSE ZUSAMMEN- FASSUNG ANHANG | | Basis | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | Kieselsäure | 60 | 60 | 60 | 50 | 50 |
| | Sillitin Z 86 | | | | 10 | 10 |
| | DEG | 3 | 6 | 3 | 2,5 | 1,25 |
| | Verarbeitungshilfe Kombination von Metallseifen, höhersiedendem Alkohol und Fettsäuren | | | 5 | | |
| | Weichmacher Paraffinisches Mineralöl | | | | | 5 |
| | | VM-1/0807/03.2009 | | | | |

Verwendete Rohstoffe:

| | |
|-----------------------|---|
| SBR: | E-SBR 1502, 23% Styrol-Anteil, Mooney-Viskosität (ML 1+4 bei 100 °C) 48 |
| Zinkoxid: | Zinkoxid aktiv |
| Kieselsäure: | gefällt, BET-Oberfläche: 170 m ² /g |
| Neuburger Kieselerde: | Sillitin Z 86 |
| Weichmacher: | paraffinisches Mineralöl |
| DEG: | Diethylenglykol |
| Verarbeitungshilfe: | Kombination von Metallseifen, höhersiedenden Alkoholen und Fettsäuren |
| TMTD: | Tetramethylthiuramdisulfid |
| CBS: | N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulphenamid |

3 Mischungsherstellung

Die Compoundierung erfolgte auf einem Laborwalzwerk (Schwabenthon Polymix 150 L). Der Kautschuk wurde bei 50 °C auf die Walze gegeben, anschließend wurden alle weiteren Zutaten in der Reihenfolge der Rezepturnennung bei konstanter Walzentemperatur aufgemischt. Die typische Mischzeit betrug 15 min.

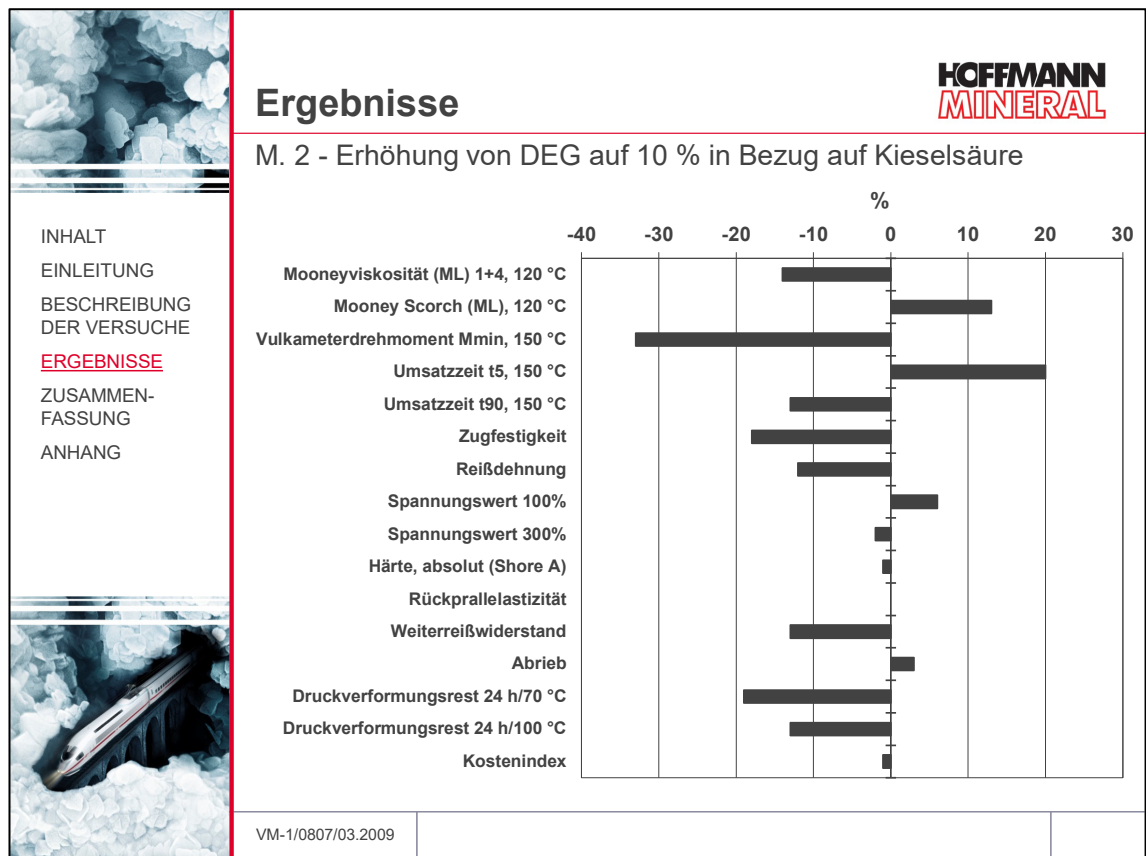
4 Ergebnisse

Die Zahlenwerte sind im Anhang dargestellt.

Der Kostenindex bezieht sich auf den Preis in Deutschland von 1996. Die Basisrezeptur hat Index 100.

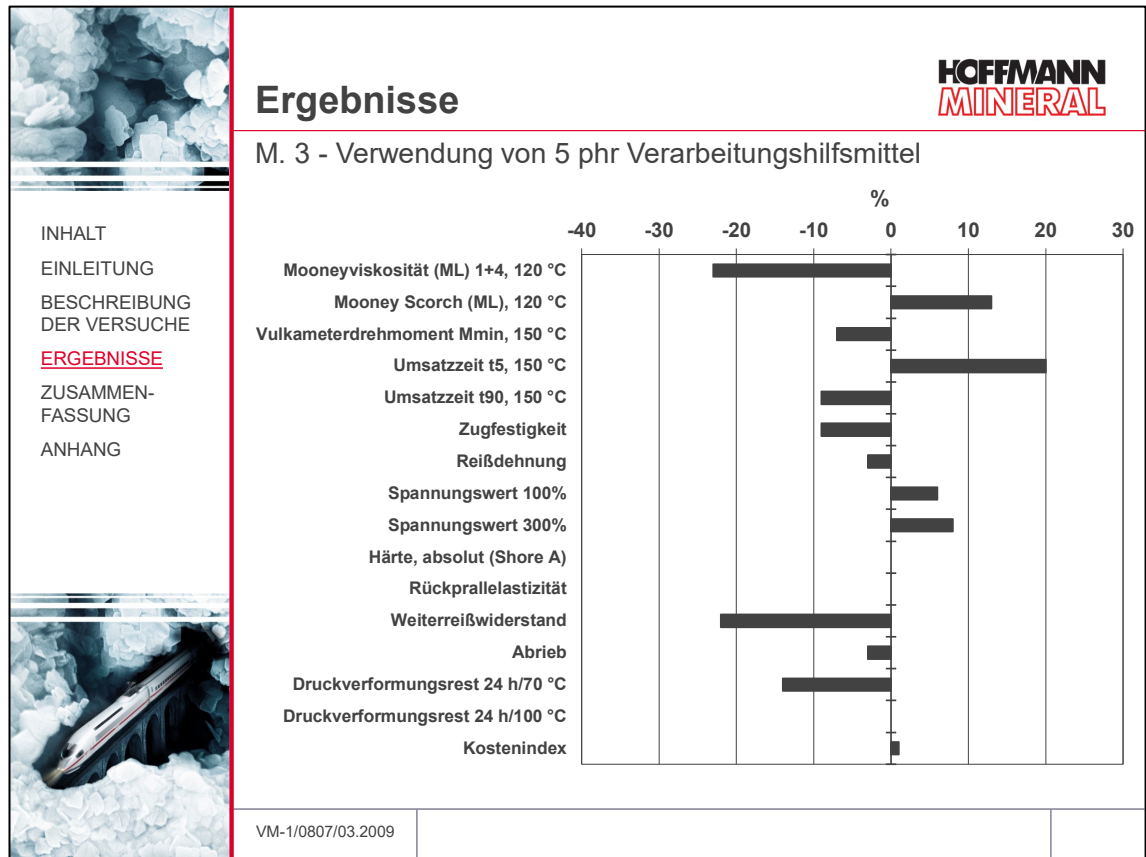
4.1 Erhöhung des DEG-Anteils

Der Anteil an DEG wurde auf 10 % verdoppelt, bezogen auf den Anteil an Kieselsäure (Mischung Nr. 2).



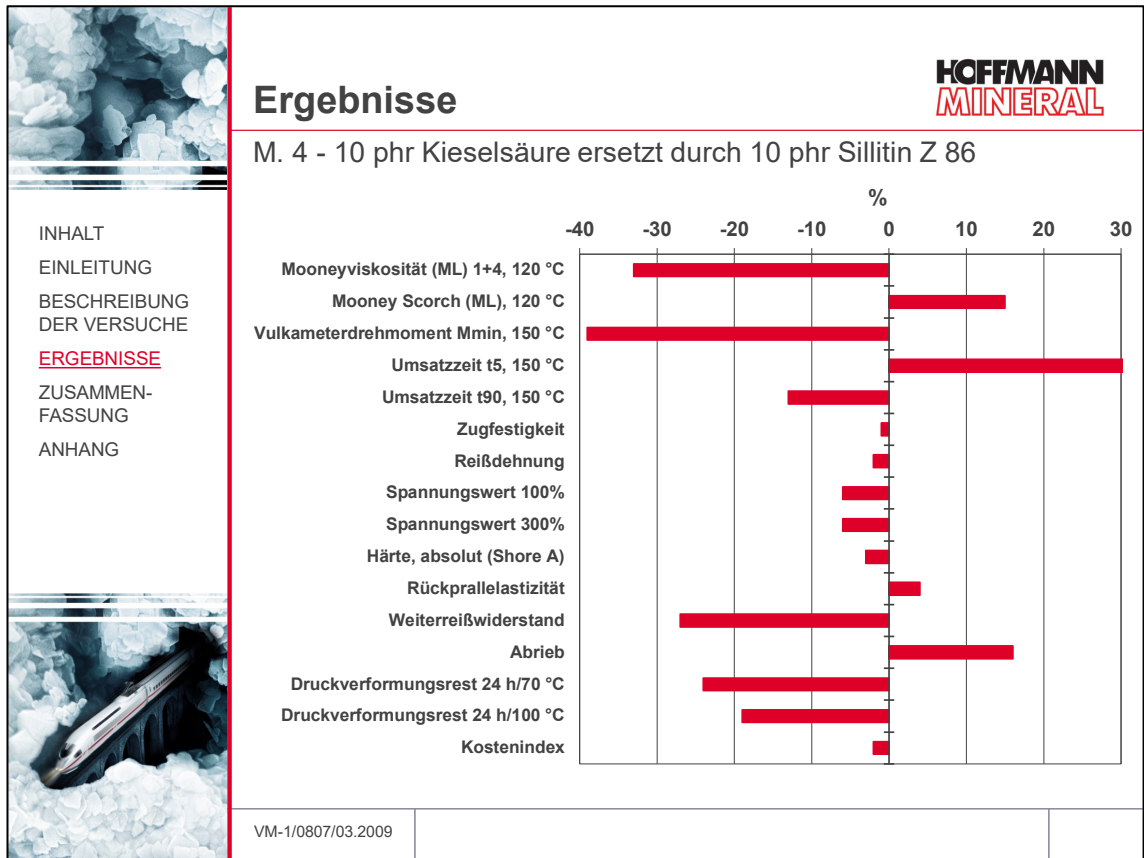
4.2 Verwendung von Verarbeitungshilfsmittel

Es wurden 5 phr Verarbeitungshilfe eingesetzt (Mischung Nr. 3).



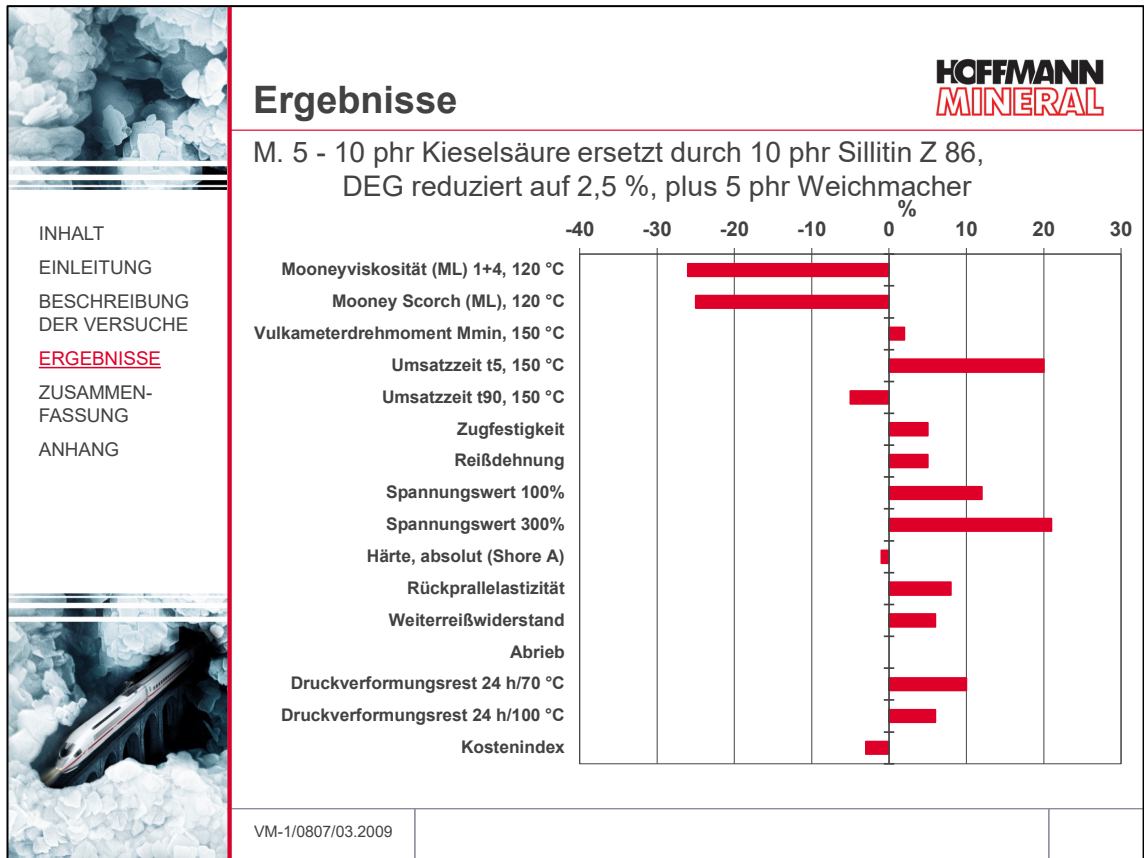
4.3 Teilweiser Ersatz der Kieselsäure durch Sillitin Z 86

Es wurden 10 phr Kieselsäure durch 10 phr Sillitin Z 86 bei konstantem Verhältnis Kieselsäure zu DEG ersetzt (Mischung Nr. 4).

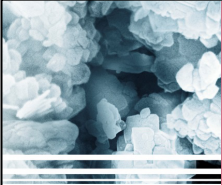



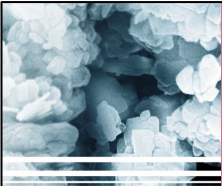

4.4 Teilweiser Ersatz der Kieselsäure durch Sillitin Z 86 und Reduzierung des DEG-Anteils sowie Verwendung von Weichmacher

Das Kieselsäure/DEG-Verhältnis wurde gegenüber Mischung Nr. 4 halbiert, 5 phr Weichmacher wurden eingesetzt (Mischung Nr. 5).



Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.

| | | | | | | | | |
|---|---|---------------|------|-----------------------------|------------|-----------------------|---------------|--------------------------|
|  <p>INHALT EINLEITUNG BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG</p>  | Wertetabelle | | | HOFFMANN MINERAL | | | | |
| | Eigenschaften der Rohmischung | | | | | | | |
| | | | | | DEG erhöht | + Verarbeitungs-hilfe | Sillitin Z 86 | Sillitin Z 86 - DEG + WM |
| | | | | Basis | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | Mooneyviskosität (ML) 1+4, 120 °C | DIN 53523, T3 | ME | 107 | 92 | 82 | 72 | 79 |
| | Mooney Scorch (ML), 120 °C | DIN 53523, T4 | min | 10,6 | 12,0 | 12,0 | 12,2 | 8,0 |
| | Vulkameter Göttert Elastograph (0,2°/150 °C) | | | | | | | |
| | Drehmoment M _{min} | DIN 53529, A3 | Nm | 0,46 | 0,31 | 0,43 | 0,28 | 0,47 |
| | Umsatzzeit t ₅ | DIN 53529, A3 | min | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 0,9 | 0,6 |
| | Umsatzzeit t ₉₀ | DIN 53529, A3 | min | 10,4 | 9,0 | 9,5 | 9,1 | 9,9 |
| Vulkanisationszeit t ₉₀ + 10 % | | min | 11,5 | 9,9 | 10,5 | 10,0 | 10,9 | |
| VM-1/0807/03.2009 | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|--|--------------------------------------|-----------------|---------|-----------------------------|-------|------|------|------|---|
|  <p>INHALT EINLEITUNG BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG</p>  | Wertetabelle | | | HOFFMANN MINERAL | | | | | |
| | Eigenschaften des Vulkanisates | | | | | | | | |
| | | | | | Basis | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | Zugfestigkeit | DIN 53504, S2 | MPa | 16,0 | 13,2 | 14,5 | 15,8 | 16,8 | |
| | Reißdehnung | DIN 53504, S2 | % | 590 | 520 | 570 | 580 | 620 | |
| | Spannungswert 100 % | DIN 53504, S2 | MPa | 1,7 | 1,8 | 1,8 | 1,6 | 1,9 | |
| | Spannungswert 100 % | DIN 53504, S2 | MPa | 4,8 | 4,7 | 5,2 | 4,5 | 5,8 | |
| | Härte | DIN 53505 | Shore A | 70 | 69 | 70 | 67 | 69 | |
| | Rückprallelastizität | DIN 53512 | % | 48 | 48 | 48 | 50 | 52 | |
| | Weiterreißwiderstand (Streifenprobe) | DIN ISO 34-1 | N/mm | 14,4 | 12,6 | 11,3 | 10,5 | 15,2 | |
| Abrieb | DIN ISO 4649 | mm ³ | 190 | 195 | 185 | 220 | 190 | | |
| Druckverformungsrest 25 h/70 °C, 25 % Verformung | DIN ISO 815 | % | 21 | 17 | 18 | 16 | 23 | | |
| Druckverformungsrest 25 h/100 °C, 25 % Verformung | DIN ISO 815 | % | 32 | 28 | 32 | 26 | 34 | | |
| Volumenkostenindex* | | | 100 | 99 | 101 | 98 | 97 | | |
| *Die Basisrezeptur hat Index 100 und basiert auf marktüblichen Preisen in Deutschland. | | | | | | | | | |
| VM-1/0807/03.2009 | | | | | | | | | |