

Untersuchungen zur Heizzeitreduzierung bei der Herstellung von dickwandigen Gummibauteilen

Volker Herrmann, Felix Naß, Sebastian Lemmich, Florian Wachter
Hochschule für angewandte Wissenschaften Würzburg-Schweinfurt

Die Untersuchung beschäftigt sich mit einer neuen Spritzgießtechnologie zur Herstellung von Bauteilen aus Elastomeren. Mit dieser Technologie sind kürzere Zykluszeiten bei gleichbleibenden Bauteileigenschaften möglich. Die Höhe der Heizzeitreduzierung hängt von der Art der Bestimmung derselben ab und wird in der vorliegenden Arbeit auf unterschiedliche Weise quantitativ bestimmt. Je nach Verfahrensparameter und Bestimmungsmethode treten Heizzeitreduzierungen von maximal etwa 40 % auf. Weiterhin werden Untersuchungen an den hergestellten Bauteilen durchgeführt, welche die Interpretation des Ausmaßes und der Qualität der Vernetzungsdichte über dem Probenquerschnitt erlauben. Es können deutliche Heizzeiteinsparungen bei mindestens gleichbleibenden und teilweise homogenen Vernetzungsdichten über dem Querschnitt eines dickwandigen Elastomerbauteils attestiert werden.

Kategorie und Themenbeschreibung: Energy and Cost Saving

Zusätzliche Schlüsselwörter: Zykluszeitreduzierung, Schererwärmung, Reaktionskinetik, NMR Bildgebung, Vernetzungsdichte, Reversion

1 PROBLEMATIK DER HERSTELLUNG DICKWANDIGER GUMMIBAUTEILE

Aus dem täglichen Umfeld und vielen technischen Anwendungsfällen sind Kunststoffe und Elastomere nicht mehr wegzudenken. Aufgrund ihrer geringen Dichte und Funktionalität und damit verbunden geringem Gewicht sind Polymerwerkstoffe beispielsweise in der Luft- und Raumfahrt, im Automobilbereich sowie in der Transport- und Verpackungsindustrie unentbehrlich geworden. Während bei der Bauteilherstellung von thermoplastischen Kunststoffen teilweise sehr kurze Zykluszeiten erreicht werden können, ist bei der Herstellung von Bauteilen aus Elastomeren die Vulkanisationsphase zu berücksichtigen, die einen Großteil der Zykluszeit im Spritzgießprozess ausmacht. Im Gegensatz zu Thermoplasten finden in dieser Phase der Vernetzung chemische Prozesse statt, die je nach Rezeptur ein gewisses Temperatur-/Zeitfenster benötigen. Insbesondere bei dickwandigen Bauteilen aus Elastomeren führt dies aufgrund der niedrigen Wärme-, bzw. Temperaturleitfähigkeit von Kautschukmischungen [Baldt et al. 1978] häufig zu langen Zykluszeiten. Darüber hinaus sind daraus resultierend nicht selten inhomogene Vernetzungsverläufe über dem Probenquerschnitt die Folge.

Volker Herrmann, Felix Naß, Sebastian Lemmich, Florian Wachter
Hochschule für angewandte Wissenschaften Würzburg-Schweinfurt, Deutschland, Fakultät Kunststofftechnik und Vermessung, Studiengang Kunststoff- und Elastomertechnik
<http://fkv.fhws.de>
Zusammenfassung von drei Veröffentlichungen, die im Fachmagazin „GAK“ (Gupta-Verlag, Ratingen) gedruckt wurden (Ausgaben Januar, Februar und März 2013).

Die Erlaubnis zur Kopie in digitaler Form oder Papierform eines Teils oder aller dieser Arbeit für persönlichen oder pädagogischen Gebrauch wird ohne Gebühr zur Verfügung gestellt. Voraussetzung ist, dass die Kopien nicht zum Profit oder kommerziellen Vorteil gemacht werden und diese Mitteilung auf der ersten Seite oder dem Einstiegsbild als vollständiges Zitat erscheint. Copyrights für Komponenten dieser Arbeit durch Andere als FHWS müssen beachtet werden. Die Wiederverwendung unter Namensnennung ist gestattet. Es andererseits zu kopieren, zu veröffentlichen, auf anderen Servern zu verteilen oder eine Komponente dieser Arbeit in anderen Werken zu verwenden, bedarf der vorherigen ausdrücklichen Erlaubnis.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer neuen Methode der Spritzgießtechnik zur Herstellung von Elastomerbauteilen, die das Potential hat, diese Nachteile zu kompensieren.

2 ANSATZ DER NUTZUNG VON SCHERERWÄRMUNG

Im Verarbeitungstechnikum des Studiengangs Kunststoff- und Elastomertechnik der FHWS steht seit November 2008 eine Gummiinjektionspresse der Firma LWB Steinl für Lehre und Forschung zur Verfügung, Abbildung 1. Die Besonderheit dieser Anlage ist die sogenannte EFE-Spritztechnologie, die es ermöglicht, während der Einspritzphase der Kautschukmischung dieser ein einstellbares Maß an Schererwärmung zuzuführen. Dies geschieht durch gezielte Verengung der Drosselstelle während der Einspritzphase mittels Schnecke von der EF-Einheit in die E-Einheit. Durch die in der Regel relativ hohen Viskositäten von Kautschukmischungen sind somit beträchtliche Temperaturerhöhungen möglich. Die Folge daraus sind höhere Formeintrittstemperaturen, somit ist ein geringerer Wärmefluss von der heißen Werkzeugwand in das Formteil für die Vulkanisationsphase notwendig. Daraus resultieren schließlich kürzere Vulkanisations-/Zykluszeiten sowie eine gleichmäßigere Temperatur über dem Querschnitt eines dickwandigen Bauteils während der Vulkanisationsphase. Darüber hinaus stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob ein geringerer Wärmefluss von der heißen Werkzeugwand in die kühlere Kautschukmischung einen kleineren Gradienten der Vernetzungsdichte über dem Bauteilquerschnitt bewirkt. Aufgrund der breiten Akzeptanz dieses Systems in der Kautschukindustrie wurde die Fa. LWB Steinl im Jahre 2009 mit dem „DKG Product Award“ der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft ausgezeichnet.

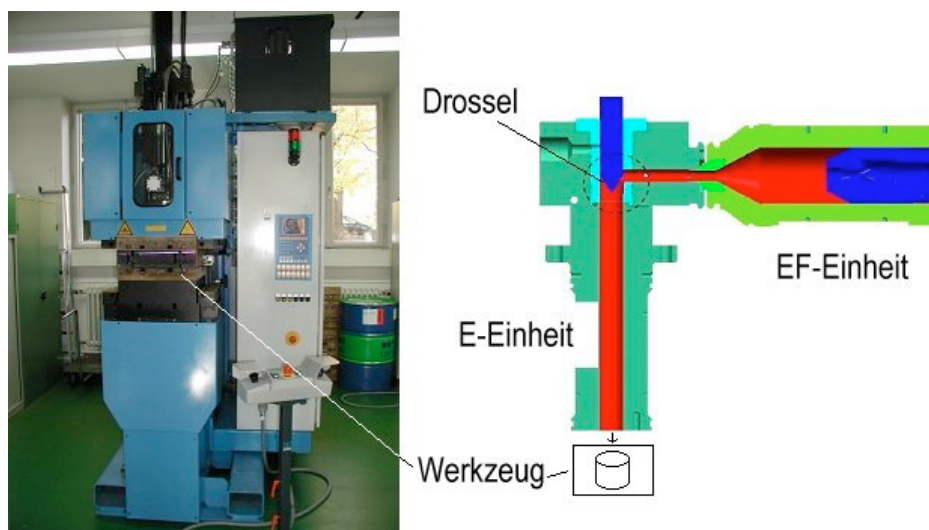


Abbildung 1: Gummiinjektionspresse der Fa. LWB Steinl (Vertikalmaschine mit C-Rahmen, 50 t, 115 ccm) im Verarbeitungstechnikum des Studiengangs Kunststoff- und Elastomertechnik (links) mit EFE-Spritzaggregat (rechts) [Gogolin 2008]

3 ZIELSETZUNG UND EXPERIMENTELLES VORGEHEN

In der vorliegenden Untersuchung sollen die vorangegangenen Aspekte der Heizzeitreduzierung und des homogenen Profils der Vernetzungsdichte quantitativ und qualitativ bewertet werden. Hierzu wird folgendes dickwandiges Bauteil ausgewählt: ein Zylinder mit einer Höhe von 40 mm und einem Durchmesser von 55 mm (Abbildung 2). Es wird eine typische

Rezeptur verwendet, die beispielsweise in der Schwingungstechnik von Automobilen zum Einsatz kommen könnte (Tab. 1). In der Kavität sind Thermoelemente eingesetzt, um den Temperaturverlauf in der Mitte des Zylinders über der Vulkanisationszeit zu messen. Dies ist wichtig für eine anschließende reaktionskinetische Nachberechnung des Bauteils und zur Bestimmung des Vernetzungsgrades am kritischsten Punkt des Bauteils zum Zeitpunkt der Entformung. Zur Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter werden mit einem rotorlosen Torsionsschubvulkameter SIS V 50 der Fa. Scarabaeus Vulkanisationsisothermen zwischen 120 und 190 °C ermittelt.

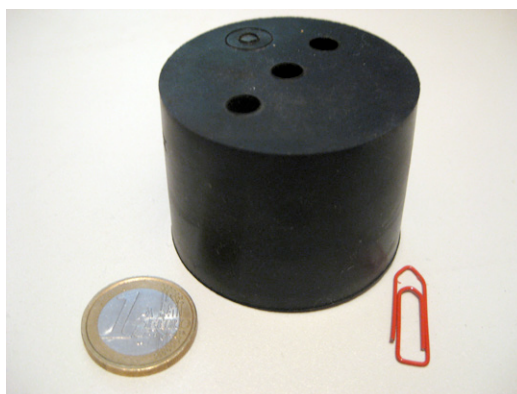


Abbildung 2: Für die Untersuchung ausgewähltes dickwandiges Bauteil (Zylinder mit $h = 40 \text{ mm}$, $\varnothing = 55 \text{ mm}$); die Sicht erfolgt hier auf die Unterseite des Zylinders mit den aufgrund der Thermoelemente entstandenden Löchern.

Naturkautschuk	100
ZnO aktiv	5
Stearinsäure	2,5
Ruß N660	25
Kaolin	15
Sunpar 2280	5
PEG4000	1,5
Vulkanox 4020 (6PPD)	1,5
Vulkacit CZ (CBS)	1,5
Vulkacit Mercapto/C (MBT)	0,4
Schwefel	2

Tab. 1: Verwendete Rezeptur für den Elastomerzylinder

An ausgewählten gespritzten und vulkanisierten Zylindern werden u.a. folgende Prüfungen durchgeführt [NAß 2011]:

- Dichtemessungen
- Shore A Messungen an aufgeschnittenen Zylindern (Härtescan, siehe Abbildung 3)
- NMR Bildgebung an den ganzen Zylindern (zerstörungsfrei)

Darüber hinaus werden photographische Aufnahmen der aufgeschnittenen Zylinder erstellt, um möglicherweise vorhandene Blasen sichtbar zu machen.

Dichtemessungen:

Die Dichtemessungen erfolgen nach dem Archimedischen Prinzip (Auftriebsmethode nach DIN EN ISO 1183-1:2004-05) an den gespritzten Zylindern. Nachdem die Zylinder unmittelbar nach dem Entformen im Wasserbad abgekühlt werden, wird die Dichtemessung erst nach

einem weiteren Tag Lagerungszeit durchgeführt um den Einfluss von Restfeuchtigkeit zu eliminieren. Die Messung erfolgt dann durch Wägung des gesamten Zylinders in Luft und in Wasser [NAß 2011].

Shore A Messungen an aufgeschnittenen Zylindern (Härtescan):

Obwohl im Verarbeitungstechnikum mittlerweile eine pneumatische Stanzvorrichtung zum Aufschneiden der Zylinder vorhanden ist, wurden die Zylinder, deren Härteprofile über dem Querschnitt in dieser Abhandlung dargestellt sind noch mittels Wasserstrahlschneiden (Fa. Steinbrenner GmbH, Insingens) durch die Mitte der Probe gemäß Abbildung 3 geschnitten. Die lokalen Messungen der Shore A Werte erfolgen in einem Abstand von 15 mm zur oberen Kante des Zylinders. Die Messpunkte liegen in einem Abstand von jeweils 2 mm zueinander. Die Shore A Werte werden nach 15 s abgelesen. Für die exakte Positionierung des Prüfkörpers steht eine Probenhalterung aus Epoxidharz zur Verfügung, die im Rahmen der Diplomarbeit von Naß angefertigt wurde [NAß 2011].

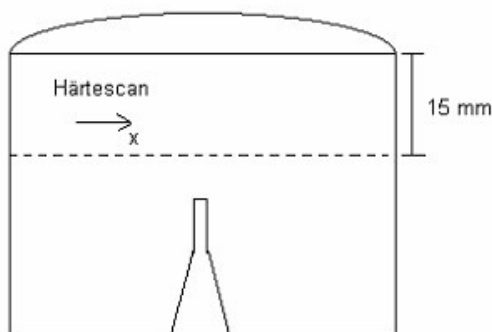


Abbildung 3: Schematische Darstellung der durch Wasserstrahlschneiden erzeugten Schnittfläche der Zylinder und Lage der Scanlinie für die Shore A Messungen.

NMR-Bildgebung:

Die ^1H -NMR-Messungen erfolgen an einem Bruker DSX 200 NMR Spektrometer mit μ -Imaging Ausstattung des ITMC an der RWTH Aachen. Die Pulssequenz ist eine für die Bildgebung optimierte und an die CPMG-Pulsfolge angelehnte Sequenz (Paravision MSME) mit den folgenden Echozeiten: 3,713 ms, 6,344 ms, 10,057 ms und 13,770 ms. Die Anzahl der Pixel in einem Bild beträgt 128×128 Pixel in der Fläche bei einer Schichtdicke von 5 mm. Der beobachtete Bereich beträgt 64×64 mm. Wiederholzeit: 800 ms bei 4 Wiederholungen zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses.

Die Bildgebungen erfolgen als Differenzbild der Signalintensität der ^1H -Spindichte zwischen den Echozeiten 3,713 und 6,344 ms.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Heizzeitreduzierungen

Bestimmung der Heizzeitreduzierungen

Im Mittelpunkt der Untersuchung steht zunächst die Quantifizierung der maximal möglichen Heizzeitreduzierung für das gegebene Bauteil durch die Drosselwirkung des EFE-Spritzaggregats. Die ermittelte Heizzeitreduzierung unter Einsatz der Drossel wird bezogen auf den Einsatz des EFE-Aggregats ohne Drossel.

Die Heizzeitreduzierung HR ergibt sich somit gemäß Gl.(1):

$$HR = \frac{t_{H,o} - t_{H,m}}{t_{H,o}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

wobei gilt:

$t_{H,o}$ = notwendige Mindestheizzeit in der Form ohne Einsatz der Drossel

$t_{H,m}$ = notwendige Mindestheizzeit in der Form mit Einsatz der Drossel

Während Gl.(1) eine leicht nachvollziehbare Gleichung darstellt, stellt sich jedoch die Frage nach der praxisnahen und akzeptablen Ermittlung der „notwendigen Mindestheizzeit in der Form“. Hierfür werden nachfolgend zwei Möglichkeiten verfolgt. Sind die reaktionskinetischen Parameter nach DIN 53529-2 bekannt, so lässt sich für eine gegebene Temperatur-/Zeit-Kurve der Vernetzungsumsatz berechnen. Aufgrund des Wärmestroms von der heißeren Werkzeugwand in die je nach Verfahrensparameter um 50 – 100 °C kühlere Kautschukmischung ergibt sich ein inhomogenes Temperaturprofil, wie in Abbildung 4 mittels Thermographiekamera an einem aufgeschnittenen Zylinder dargestellt [Wachter 2012]. Im Inneren des Bauteils sind die niedrigsten Temperaturen, bzw. langsamsten Temperaturanstiege zu verzeichnen. Somit ist die Bauteilmitte als die kritischste Stelle für reaktionskinetische Berechnungen heranzuziehen. Die randnahen Bereiche sind hinsichtlich der Bestimmung der notwendigen Mindestheizzeit unkritisch, da hier der Vernetzungsprozess früher startet und diese daher nicht die Zykluszeit bestimmenden Bereiche sind.

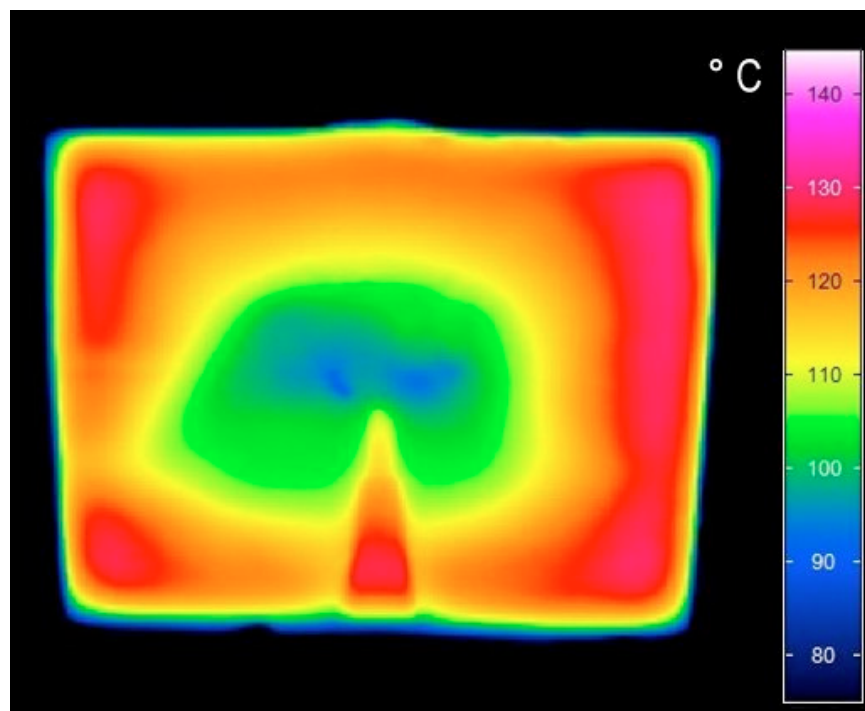


Abbildung 4: Thermographische Aufnahme an der Schnittfläche eines durch die Mitte geschnittenen Zylinders nach einer Verweilzeit von 580 s in der Werkzeugkavität bei einer Werkzeugtemperatur von 160 °C ohne Einsatz der Drossel; die Zeitdauer vom Schnitt des Zylinders mit einer pneumatischen Stanze bis zur Aufnahme des Bildes beträgt etwa 10 s.

Durch den Einsatz der Drossel erhöht sich nun das gesamte Temperaturniveau für den Vernetzungsprozess und dieser startet entsprechend früher. Interpretiert man die Inkubationsphase

als die Zeit, die bis zum Beginn des Vernetzungsprozesses notwendig ist, kann man diese zunächst als die notwendige Mindestheizzeit in Gl.(1) einsetzen. Zylinder, welche zur Inkubationszeit entformt werden, weisen jedoch noch Blasen im Bauteilinneren auf. Diese Blasen entstehen, wenn das chemisch gebildete Netzwerk noch nicht die Festigkeit aufweist, die notwendig ist, um dem inneren Druck standzuhalten. Erfahrungsgemäß sind in der industriellen Praxis Vernetzungsumsätze von etwa 20 – 30 % notwendig, um Blasenfreiheit zu garantieren. Abbildung 5 zeigt aufgeschnittene Zylinder, die mit unterschiedlichen Vulkanisationszeiten hergestellt wurden. Ab einem gewissen Zeitpunkt sind keine Blasen mehr im Bauteilinneren zu erkennen. Dieser Zeitpunkt wird in der englischen Fachliteratur als „Blow Point“ oder „Porosity Point“ bezeichnet. Mittels Dichtemessungen an den Probekörpern ist das Auftreten von Blasen im Inneren indirekt zu erkennen: so steigt die Dichte der Zylinder mit der Vulkanisationszeit durch die Abnahme der Blasen (Abbildung 6). Dieser Dichteanstieg ist nicht mit der Zunahme der Vernetzungsdichte zu erklären, bzw. zu verwechseln. Will man die notwendige Mindestheizzeit über die Blow-Point Methode bestimmen, so ist dies zwar die praxisnähere Methode, erfordert aber einen größeren experimentellen Aufwand. Um nun die Heizzeitreduzierungen, welche mittels EFE-Spritzaggregat möglich sind, über Gl.(1) zu berechnen, ist das Kriterium zur Wahl der notwendigen Mindestheizzeit in der Form ausschlaggebend. Bezieht man sich beispielsweise in Abbildung 6 auf eine notwendige Dichte von $1,1075 \text{ g/cm}^3$, so ist dies ohne Einsatz der Drossel bei einer Heizzeit von 8 min erreicht, bei der Drosselstellung 85 % bereits nach 4 min, was gemäß Gl.(1) einer Heizzeitreduzierung von 50 % entspricht. Dieser Darstellung ist schon die Größenordnung der möglichen Heizzeitreduzierung zu entnehmen und entspricht den von Anwendern des EFE-Systems berichteten Werten [RADOSAI 2008, N.N. 2005]. In der Praxis gängige Methoden zur Bestimmung der Mindestheizzeit sind reaktionskinetische Berechnungen und/oder das Aufschneiden der Bauteile zur Ermittlung der Blasenfreiheit („Blow Point-Methode“). Nachfolgend sind die Heizzeitreduzierungen für unterschiedliche Verfahrenseinstellungen wie Einspritzgeschwindigkeit und Werkzeugtemperatur über diese beiden Methoden dargestellt. Auf die Bestimmung der Heizzeitreduzierung mittels Dichteanstieg wie in Abbildung 6 dargestellt, wird verzichtet, da aufgrund der durch die Thermoelemente hinterlassenen Aussparungen in den Zylindern eingeschlossene Luftblasen bei der Dichtemessung nicht zu vermeiden sind. Diese führen zu großen Schwankungen (siehe Fehlerbalken in Abbildung 6), welche eine genaue Bestimmung der Heizzeitreduzierung verhindern.



Abbildung 5: In der Mitte aufgeschnittene Zylinder mit unterschiedlichen Heizzeiten. Von links nach rechts nimmt die Heizzeit zu. Deutlich sind in den untervulkanisierten Bereichen Blasen zu erkennen. In der Mitte des Zylinders entsteht eine Aussparung durch das Thermoelement, in welcher sich bei der Dichtemessung Luftblasen der gleichen Größenordnung der Blasen im Bauteil ansammeln.

Dies verhindert eine genaue Bestimmung der Heizzeitreduzierung über die Dichtemessung.

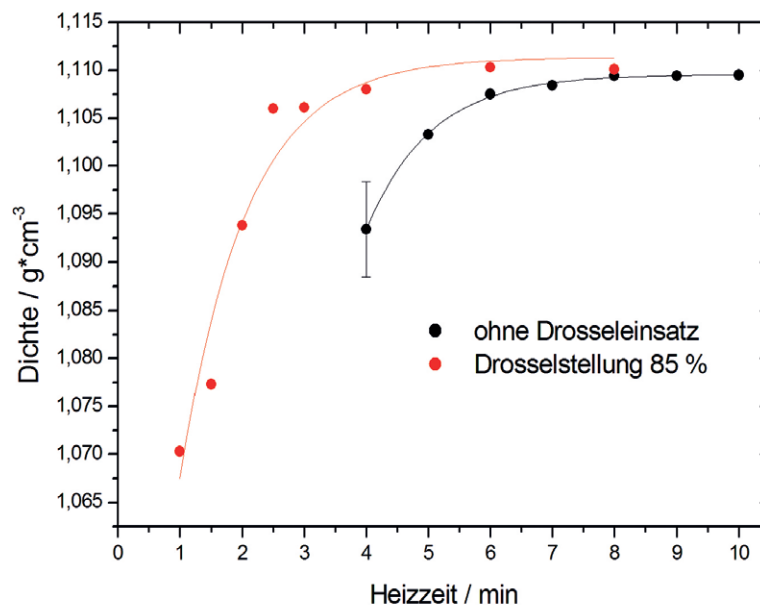


Abbildung 6: Dichte der gespritzten Zylinder für unterschiedliche Heizzeiten und Drosselstellungen (Einspritzgeschwindigkeit $15 \text{ cm}^3/\text{s}$ und Werkzeugtemperatur $190 \text{ }^\circ\text{C}$ [NAß 2011])

Ermittelte Heizzeitreduzierungen für unterschiedliche Verfahrenseinstellungen

Um für jede Verfahrenseinstellung die maximale Heizzeitreduzierung zu finden, wird für jede Einstellung zunächst die maximal mögliche Drosselstellung ermittelt. Durch die Druckbegrenzung der Anlage auf einen Spritzdruck von 1950 bar ist diese jedoch abhängig von der Einspritzgeschwindigkeit. Mit zunehmender Einspritzgeschwindigkeit der Schnecke nimmt die maximal mögliche Drosselstellung ab, siehe Tabelle 2 [Lemmich 2012].

Tabelle 2 zeigt die für die unterschiedlichen Verfahrensparameter (Einspritzgeschwindigkeit der Schnecke 20, 40 und $60 \text{ cm}^3/\text{s}$ und Werkzeugtemperaturen 160, 170 und $180 \text{ }^\circ\text{C}$) ermittelten Heizzeitreduzierungen mittels reaktionskinetischer Berechnung anhand der jeweiligen Inkubationszeit für den anisothermen Fall. Im Vergleich hierzu sind die Heizzeitreduzierungen über die experimentelle Ermittlung („Blow Point-Methode“) dargestellt. Deutlich sind niedrigere Heizzeitreduzierungen für den experimentell ermittelten Fall erkennbar. Dies ist zu erklären durch den Mindest-Vernetzungsumsatz, der zum Zeitpunkt der Entformung die Blasenfreiheit erst ermöglicht. Dadurch erhöhen sich die Heizzeiten insgesamt und die Heizzeitreduzierung gemäß Gl.(1) nimmt ab. In Abbildung 7 sind für die Verfahrenseinstellung $180 \text{ }^\circ\text{C}$ und $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ der jeweils gemessene Temperaturverlauf in der Kavität unmittelbar nach dem Einspritzen sowie der gemäß Reaktionskinetik der Mischung zugehörige berechnete Vernetzungsumsatz dargestellt. Durch den Einsatz der Drossel wird eine Erhöhung der Formeintrittstemperatur von über 15 K erreicht. Für beide Fälle ist der Zeitpunkt der Blasenfreiheit eingetragen. Daraus ist erkennbar, dass man im vorliegenden Fall erst bei einer Entformung des Bauteils bei 24, bzw. 25 % Vernetzungsumsatz ein blasenfreies Produkt erhält.

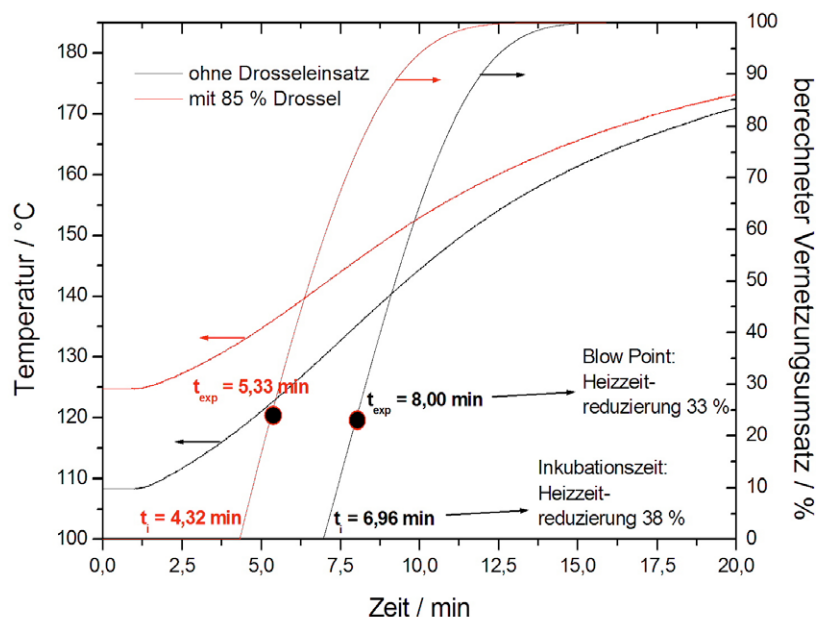


Abbildung 7: Temperaturverlauf in der Mitte des Zylinders unmittelbar nach dem Einspritzvorgang ohne und mit Drosseleinsatz sowie der zugehörige, aus der Reaktionskinetik resultierende berechnete Verlauf des Vernetzungsumsatzes. Die Zeiten t_{exp} , zu denen jeweils gerade keine Blasen mehr experimentell im Bauteil nachweisbar waren, sind markiert (Einspritzgeschwindigkeit $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ und Werkzeugtemperatur $180 \text{ }^\circ\text{C}$) [Lemmich 2012].

Bezieht man sich bei der Berechnung der Heizzeitreduzierung nun auf die jeweiligen Inkubationszeiten, so erhält man eine Reduzierung von 38 %. Über die „Blow Point-Methode“ ergibt sich eine kleinere Heizzeitreduzierung von 33 % aufgrund der längeren notwendigen Mindestheizzeit in der Form. Bei Betrachtung aller auf diese Weise ermittelten Heizzeitreduzierungen fällt nun jedoch auf, dass vereinzelt bei der „Blow Point-Methode“ notwendige Mindestheizzeiten ermittelt wurden, welche sogar unterhalb der rechnerisch bestimmten Inkubationszeit liegen. Die Gründe hierfür sind vielfältig und liegen u.a. auch an folgenden experimentellen Randbedingungen [Lemmich und Herrmann 2012]:

- Die Reaktionskinetik wurde an einem bestimmten Batch durchgeführt und ist u.U. nicht auf jedes Batch übertragbar (Batch-zu-Batch-Statistik). Aufgrund der Größe des Bauteils und der zahlreichen Versuche mussten im Rahmen der Untersuchung mit einem Laborinnenmischer mehrere Batches hergestellt werden. Abbildung 8 zeigt eine statistische Untersuchung der Vulkanisationsisothermen aller verwendeten Batches bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Das eingefügte Bild zeigt die Verteilung der Zeiten für einen Vernetzungsumsatz von 10 % zwischen 0,95 und ca. 1,18 min, also einer Schwankungsbreite von etwa 20 %.

- Bei den Spritzversuchen wird daher die Nummer des Batches berücksichtigt und die entsprechende Vulkameterkurve zugrunde gelegt. Die reaktionskinetischen Berechnungen erfolgen daher stets individuell für die entsprechenden Batches. Bei dem Probenstück zur Messung der Vulkanisationsisothermen und dem Spritzling ist jedoch zusätzlich die Schwankung innerhalb des Batches zu berücksichtigen.
- Die Temperaturkurve zur Berechnung der Inkubationszeit stammt von einem vorher definiert durchgeführten Spritzvorgang mit längerer Heizzeit zur Aufnahme des Temperaturverlaufs in der Form für die Messung einer Vulkanisationssimulation, jedoch nicht vom

Spritzvorgang bei der Betrachtung der Blasenfreiheit im Zylinder. Unterschiede in den Temperatur-/Zeitverläufen sind beispielsweise durch unterschiedliche Werkzeugöffnungszeiten nicht auszuschließen.

- Die gemessenen Temperaturen in der Form liegen zu Beginn des Vulkanisationsverlaufs in der Form noch unterhalb des Messbereichs zur Bestimmung der Reaktionskinetik (120 – 190 °C). Die Aktivierungsenergien, welche in diesem Bereich ermittelt wurden, werden auf den Temperaturbereich der Anwendung extrapoliert.
- Effekte durch die Lagerung der Batche können das Vulkanisationsverhalten beeinflussen. So erfolgen die Messungen der Vulkameterkurve und der Reaktionskinetik zu einem früheren Zeitpunkt (ca. 2 Wochen) als der Spritzvorgang und die Aufnahme der Temperaturkurve.
- Aufgrund der Temperierung des Werkzeugs ist mit einem zusätzlichen Temperatureintrag durch den eingebauten Thermofühler in die Kautschukmischung zu rechnen, wodurch sich die Lage der kritischen Stelle aus der Probenmitte heraus nach oben verschiebt. Einen Hinweis darauf liefert auch die Tatsache, dass die Blasen im Zylinder nicht direkt am Thermofühler auftreten, sondern oberhalb des Fühlers (siehe Abbildung 5, links).

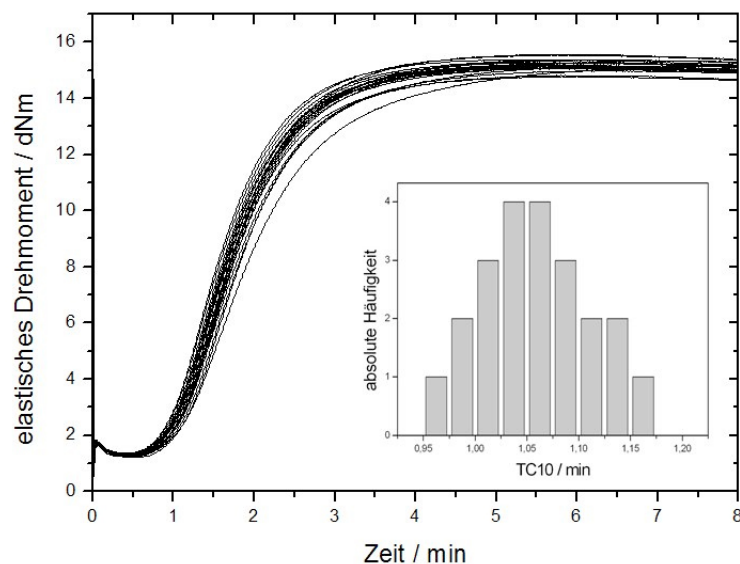


Abbildung 8: Statistik der Vulkanisationsisothermen bei 160 °C aller 22 verwendeten Batche; das eingefügte Bild zeigt die Verteilung der absoluten Häufigkeit der TC10-Zeit, d.h. dem Zeitpunkt der Vernetzung von 10 %.

Mit der Annahme, dass die in Abbildung 8 dargestellten Schwankungen im Vulkanisationsverhalten der unterschiedlichen Batche ausschließlich auf die Präexponentialkonstanten $t_{i,0}$ der Inkubationszeit und nicht auf die Aktivierungsenergien zurückzuführen sind, lässt sich über die Referenzmethode (Methode der äquivalenten Heizzeit) der Einfluss auf die Inkubationszeit für den anisothermen Fall berechnen [Kleemann 1982]. So kann über die Inkubationszeiten t_{eq} für jedes Batch bei der Mess-, bzw. Referenztemperatur $T_{ref} = 160$ °C mittels

$$t_{eq} = \int_0^{t_s} e^{\frac{E_{at}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T(t)} \right)} dt \quad (2)$$

die Inkubationszeit für den anisothermen Fall t_x für den jeweiligen Temperaturverlauf $T(t)$ für jede verfahrenstechnische Einstellung berechnet werden. Hierbei stellt R die allgemeine Gaskonstante ($8,313 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) dar. Im Falle einer vergleichbaren Aktivierungsenergie für die Inkubationsphase E_{at} und der Vernetzungsphase E_{ak} (d.h. $E_{at} \approx E_{ak}$) ist Gl.(2) über die Inkubationsphase hinaus weiter verwendbar und es können auch für die gegebenen Heizzeiten die Vernetzungsumsätze berechnet werden. Im vorliegenden Fall gilt $E_{at} = 62,20 \text{ kJ/mol}$ und $E_{ak} = 65,63 \text{ kJ/mol}$. Somit wird für jeden Zylinder anhand der entsprechenden Vernetzungsisothermen bei 160°C für das verwendete Batch der sich in der Form ergebende theoretische Vernetzungsumsatz in der Mitte des Bauteils berechnet. Man erhält so über alle Verfahrenseinstellungen hinweg für den jeweiligen Zeitpunkt rechnerisch Werte zwischen 7 und 25 % Vernetzungsumsatz für die Entformung eines blasenfreien Bauteils (siehe Tab. 2). Es stellt sich heraus, dass sich unter den hier gegebenen Umständen (d.h. bei der gegebenen Mischung und Bauteil, bzw. Werkzeug) die Kombination aus niedrigerer Einspritzgeschwindigkeit und hoher Drosselstellung günstiger auf die Heizzeitreduzierung auswirkt. Ebenso ist eine Tendenz zu höheren Heizzeitreduzierungen bei niedrigeren Werkzeugtemperaturen erkennbar. Bei niedrigeren Werkzeugtemperaturen findet ein geringerer Wärmefluss von der heißen Werkzeugwand in die Mischung statt als bei höheren Werkzeugtemperaturen, wodurch sich gerade in diesem Fall eine erhöhte Starttemperatur durch Schereintrag deutlicher günstig auf die Heizzeitreduzierungen auswirkt.

Verfahrensparameter:

Werkzeugtemperatur / $^\circ\text{C}$	170	170	170	160	180
Einspritzgeschwindigkeit / cm^3s^{-1}	60	40	20	20	20
Maximal mögliche Drosselstellung / %	55	70	85	85	85

Reaktionskinetische Berechnung:

Inkubationszeit ohne Drosseleinsatz / min	8,1	8,1	8,5	8,8	7,0
Inkubationszeit mit Drosseleinsatz / min	5,4	4,9	4,6	5,0	4,3
daraus resultierende Heizzeitreduzierung / %	33	39	46	43	38

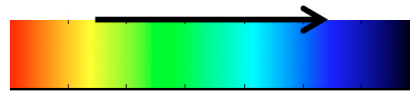
Experimentelle Ermittlung („Blow Point“):

„Blow Point“ ohne Drosseleinsatz / min	8,0	7,9	8,3	9,0	8,0
Vernetzungsumsatz bei der Entformung / %	9	8	7	8	24
„Blow Point“ mit Drosseleinsatz / min	6,2	5,1	5,3	5,3	5,3
Vernetzungsumsatz bei der Entformung / %	19	10	21	9	25
daraus resultierende Heizzeitreduzierung / %	22	35	36	41	33

Tab. 2: Ermittelte Heizzeitreduzierungen für unterschiedliche Verfahrenseinstellungen und unterschiedliche Bestimmungsmethoden. Für den Zeitpunkt der Entformung sind zudem die über Reaktionskinetik („Methode der äquivalenten Heizzeit“) rechnerisch ermittelten Vernetzungsumsätze in der Zylindermitte dargestellt.

4.2 NMR-Untersuchungen zur qualitativen Darstellung der lokalen Vernetzungsdichte

Die NMR-Bildgebung ist eine Methode, die für medizinische Anwendungen sowie in der Materialforschung ein breites Einsatzfeld hat. Im vorliegenden Fall eignet sich diese Methode hervorragend, um die Zylinder zerstörungsfrei zu vermessen. Darüber hinaus wurde bereits in vielen Untersuchungen die Sensitivität der NMR hinsichtlich der Vernetzungsdichte von Vulkanisaten nachgewiesen [Fedotov und Schneider 1989, Fülber et al. 1996, Blümich und Blümmler 1997]. In den Abbildungen 9 und 10 sind schließlich für jeweils vier Heizzeiten die Photographien der mittigen Schnittflächen sowie NMR-Aufnahmen der ungeschnittenen Zylinder für die Drosselstellung 0 und 85 % dargestellt. Zur Interpretation der NMR-Aufnahmen lässt sich sagen, dass gemäß der Farbreihenfolge rot → gelb → grün → hellblau → dunkelblau die Vernetzungsdichte zunimmt, was mittels einer Eichreihe bestätigt wurde (hier nicht dargestellt).



Zunahme der Vernetzungsdichte

In Abbildung 9, links sind für die Heizzeiten 4 und 6 min in dem rot eingezeichneten Bereich noch deutlich untervulkanisierte Zonen zu erkennen, was sich einerseits durch die Blasen erkennbar macht, andererseits an den gelben und roten Bereichen in den NMR-Bildern. Nach 8 min Heizzeit kann in der Schnittfläche lediglich noch eine kleine Blase erkannt werden. Das NMR-Bild hierfür zeigt einen ausvulkanisierten Zylinder, der allerdings im Vergleich zu den bläulichen Bereichen in der Probenmitte noch nicht seine höchste Vernetzungsdichte erreicht hat. Hingegen treten an den Rändern bereits wieder vereinzelte gelbe Stellen auf. Diese Stellen sind auf Reversion zurückzuführen, d.h. dies sind Bereiche in denen aufgrund der langen Temperatureinwirkung durch die 190 °C heiße Werkzeugwand die gebildeten Vernetzungsstrukturen wieder abgebaut werden. Nach 10 min Heizzeit wird dieses noch deutlicher, hier tritt gut erkennbar Reversion am Rand auf. Für diese Vulkanisationszeit sind jedoch keine Blasen im Bauteil mehr erkennbar. Im Vergleich mit Abbildung 6 (gleiche Verfahrensparameter!) wird deutlich, dass nach 8 min das Dichteplateau erreicht wird und je nach Sicherheitsbedürfnis unter Umständen diese Zeit als Heizzeit für diese Einstellung herangezogen werden kann. Betrachtet man nun Abbildung 9, rechts, so ist hier durch den Drosseleinsatz entsprechend bereits bei niedrigeren Heizzeiten die Blasenfreiheit zu erkennen. Beim Zylinder nach 4 min Heizzeit können drei Blasen in der Schnittfläche erkannt werden, das NMR-Bild zeigt noch einen untervulkanisierten Bereich. Nach 8 min ist der Zylinder frei von Blasen und auch in der Mitte ausvulkanisiert. Auch hier zeigt das NMR-Bild einsetzende Reversion am Rand, im vergleichbaren Ausmaß wie auch nach 8 min ohne Drosseleinsatz. In Abbildung 10 sind schließlich die NMR-Bilder für die Heizzeiten 4 und 8 min gegenübergestellt. Als schwarze Linie sind hier zusätzlich die Shore AHärten über dem Probenquerschnitt eingezeichnet. Deutlich ist in beiden Fällen nach 4 min noch eine Untervulkanisation erkennbar, wohingegen mit Einsatz der Drossel in der Zylindermitte bereits ein Shore A Wert von > 40 erreicht wird. Nach 8 min wird für den mit Drosseleinsatz gespritzten Zylinder eine ausvulkanisierte Probenmitte erhalten. Beim Spritzgießen des Zylinders ohne Drosseleinsatz ist die Probenmitte noch nicht ausvulkanisiert, der Probenrand jedoch erfährt bereits Reversion. Somit ist durch die NMR-Bilder gut erkennbar, dass bei der Herstellung dickwandiger Gummibauteile mit Einsatz der Drossel des EFE-Systems und damit verbunden höheren Formeintrittstemperaturen grundsätzlich die Möglichkeit gegeben ist, eine homogenere Vernetzungsdichte über dem Probenquerschnitt zu ermöglichen. Darüber hinaus ist durch den Einsatz kürzerer Heizzeiten generell die Reversion an der Bauteiloberfläche reduziert [NAß 2011]. Eine optimale Vulkanisationszeit für den Einsatz mit Drossel scheint im vorliegenden Fall schließlich nach 7 min gegeben, hier ist eine augenscheinlich homogene Vernetzungsdichte über dem Zylinderquerschnitt zu erkennen (Abbildung 11).

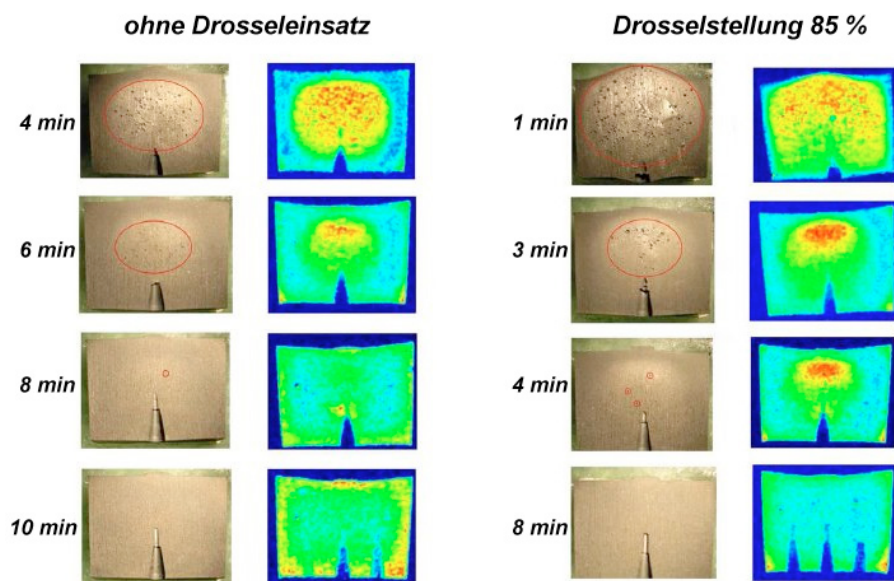


Abbildung 9: Vergleich der Schnittflächen und NMR-Bilder der Zylinder ohne und mit 85 % Drosseleinsatz (Einspritzgeschwindigkeit $15 \text{ cm}^3/\text{s}$ und Werkzeugtemperatur $190 \text{ }^\circ\text{C}$, [NAß 2011])

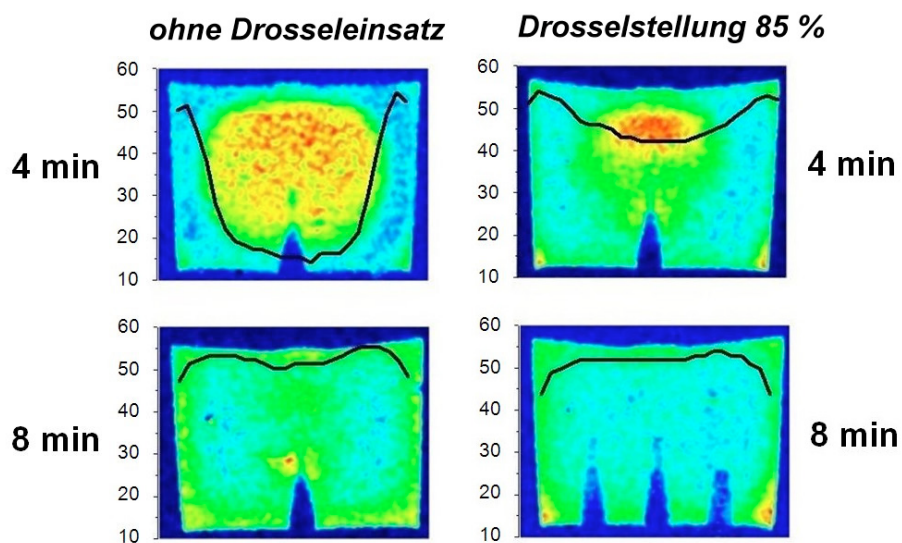


Abbildung 10: NMR-Bilder und Shore A-Verlauf über dem Probenquerschnitt für 4 min (oben), bzw. 8 min (unten) Heizzeit ohne (links), bzw. mit (rechts) 85 % Drosseleinsatz; am linken Bildrand ist jeweils die Skalierung für Shore A angebracht.

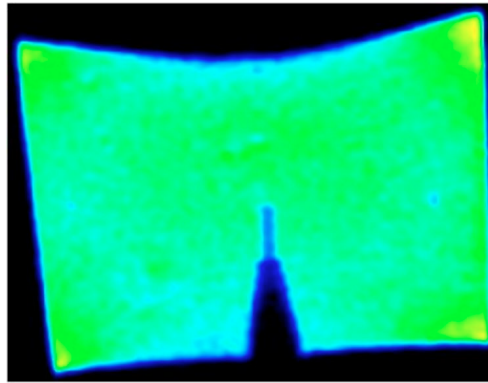


Abbildung 11: NMR-Bild des Zylinders nach 7 min Vulkanisationszeit in der Form bei einer Drosselstellung von 85 %, Einspritzgeschwindigkeit 15 cm³/s und Werkzeugtemperatur 190 °C.

5 FAZIT

Mittels Schereintrag, der durch das EFE-Spritzaggregat möglich ist, sind Temperaturerhöhungen von über 15 K realisierbar. Die dadurch erzielbaren Heizzeitreduzierungen hängen deutlich von der Bestimmungsmethode sowie der Verfahrenseinstellung (Drosselstellung, Werkzeugtemperatur, Einspritzgeschwindigkeit) ab. Realistische Werte liegen bis bei etwa maximal 40 % Heizzeitreduzierung. Hierbei ist jedoch der Aspekt der Heizzeit, bzw. Zykluszeit nicht getrennt von der Qualität des Bauteils zu betrachten. Für zu kurze Heizzeiten stellt sich bei dickwandigen Bauteilen in jedem Fall – unabhängig von der Drosselstellung – aufgrund der niedrigen Wärmeleitfähigkeit von Kautschukmischungen ein inhomogenes Profil der Vernetzungsdichte über dem Probenquerschnitt ein. Aufgrund der höheren Formeintrittstemperaturen ist durch den Einsatz der Drossel jedoch eine Möglichkeit gegeben, eine gleichmäßigere Vernetzungsdichte einzustellen. Für reversionsgefährdete Kautschukmischungen ist darüber hinaus durch die Verkürzung der Vulkanisationszeiten die Reversion in jedem Fall vermindert, was zudem ein homogeneres Vernetzungsdichteprofil begünstigt. Durch die Untersuchungen von Lemmich konnte gezeigt werden, dass für die hier behandelte Kombination aus Bauteil und Rezeptur bei Heizzeitreduzierungen zwischen 17 und 19 % in der Regel immer noch homogenere Vernetzungsdichten über dem Bauteilquerschnitt durch den Einsatz der Drossel erreicht werden können [Lemmich 2012]. Bis zu etwa 35 % Heizzeitreduzierung werden noch mittels NMR-Bildgebung vergleichbare Vernetzungsdichteprofile erhalten. Erst ab Heizzeitreduzierungen ≥ 35 % entstehen tendenziell bei Einsatz der Drossel wieder inhomogenere Vernetzungsdichteprofile, wobei die mechanischen Eigenschaften der Zylinder (z.B. Kompressionsmodul) jedoch noch nicht negativ beeinflusst werden [Lemmich 2012, Wachter 2012].

Danksagung:

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft e.V. (DKG) für die finanzielle Unterstützung bei dem Projekt DKG-7/10-11 sowie dem Arbeitskreis um Prof. Dr. Dr. B. Blümich von der RWTH Aachen für die NMR-Aufnahmen. Dem Dr. Gupta-Verlag, Ratingen sei gedankt für die Genehmigung zur wiederholten Veröffentlichung der Ergebnisse. Diese wurden bereits in einer umfangreichen Trilogie von Januar – März 2013 im Fachmagazin „Gummi Fasern Kunststoffe“ veröffentlicht. Hier sind zusätzliche Informationen und weitere, über die vorliegende Veröffentlichung hinausgehende Ergebnisse zu finden.

REFERENZEN

BALDT, V., KRAMER, H., KOOPMANN, R., „Temperaturleitzahl von Kautschukmischungen – Bedeutung, Meßmethode und Ergebnisse“, Bayer-Mitteilungen für die Gummi-Industrie Nr. 50 (1978)

GOGOLIN, J., „Rheologische Auslegung eines Rapid Cure Systems, Theorie und Praxis“, Tech Days 2008, 11.-12. September 2008, Landshut, Burg Trausnitz

NASS, F., „Möglichkeiten der Heizzeitreduzierung und Eigenschaftsbeeinflussung eines dickwandigen Bauteils beim Spritzgießen von Kautschukmischungen mittels EFE-Spritzaggregat“, Diplomarbeit, Fachhochschule Würzburg-Schweinfurt, 2011

WACHTER, F., „Untersuchungen zum Einfluss von Mischungsbestandteilen auf die Heizzeitreduzierung und Bauteileigenschaften beim Spritzgießen mittels EFE-Spritzaggregat“, Diplomarbeit, Hochschule für angewandte Wissenschaften Würzburg-Schweinfurt, 2012

RADOSAI, P. „EFE-Spritzsystem – Eine Technologie setzt sich durch“, Tech Days 2008, Landshut, 11./12.9.2008

N.N., „Kürzere Heizzeiten beim Gummispritzgießen“, Kautschuk Gummi Kunststoffe 58 (2005) S.422

LEMMICH, S., „Untersuchungen zum Einfluss der Verfahrensparameter auf die Heizzeitreduzierung und Bauteileigenschaften beim Spritzgießen mittels EFE-Spritzaggregat“, Diplomarbeit, Hochschule für angewandte Wissenschaften Würzburg-Schweinfurt, 2012

LEMMICH, S., HERRMANN, V., „Einfluss der Verfahrensparameter auf die Heizzeitreduzierung und Bauteileigenschaften beim Spritzgießen mittels EFE-Aggregat“, Posterbeitrag auf der DKT2012, 2.-5.7.2012, Nürnberg

KLEEMANN, W., „Mischungen für die Elastverarbeitung“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1982)

FEDOTOV, V.D., SCHNEIDER, H., „Structure and Dynamics of Bulk Properties by NMR-Methods“, aus: DIEHL, P. (ed.): NMR Basic Principles and Progress, 1989, Springer Verlag, Heidelberg

FÜLBER, C., UNSELD, K., HERRMANN, V., JAKOB, K.H., BLÜMICH, B., „In situ investigation of SBR vulcanization: A combined study of ¹H-NMR and vulcametry“, Colloid and Polymer Science 274 (1996) 191-196

BLÜMICH, B., BLÜMLER, P., „NMR Imaging of Elastomers: A Review“, Rubb. Chem. & Technol. 70 (1997) 468 – 518