

# Abschlussbericht

zum Verbundvorhaben:

„Optimierung der Faser-Kautschukhaftung im Reifen mittels  
plasmaunterstützter Sol-Gel-Technologie - PlasReC“

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Zuwendungsempfänger: Förderkennzeichen

Continental Reifen Deutschland GmbH 03X0129A

Hochschule Niederrhein, Forschungsinstitut für Textil und Bekleidung (FTB) 03X0129B

Vorhabensbezeichnung:

Optimierung der Faser-Kautschukhaftung im Reifen mittels plasmaunterstützter Sol-Gel-Technologie - PlasReC

Laufzeit des Vorhabens:

01.04.2013 bis 31.03.2017

Autoren:

Dr. Thomas Kramer, Dr. Kristina Klinkhammer, Dr. Esther Rohleder, Prof. Dr. Eberhard Janssen

September 2017

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Teil I Kurze Darstellung des Projekts	3
1.1 Aufgabenstellung	3
1.2 Voraussetzungen	3
1.3 Planung und Ablauf	4
1.4 Stand der Technik	4
Teil II Darstellung des Projektes	10
2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	10
2.1.1 AP 1: Chemikalienentwicklung	10
2.1.2 AP 2: Präfunktionalisierung	11
2.1.3 AP 3: Plasmaanlage	16
2.1.4 AP 4: Kombination aus AP1-3	16
2.1.5 AP 5: Cord-Analyse	29
2.1.6 AP 6: Verbundkörper	38
2.1.7 AP 7: Reifenbau und Reifentests	45
2.2 Veröffentlichungen	48
2.3 Abkürzungsverzeichnis	49

## I Kurze Darstellung des Projektes

### 1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Forschungsprojektes war die Verbesserung der Fadenmaterial-Gummi-Haftung im Reifen durch den Einsatz und die Kombination von Niederdruckplasma und sol-gel-chemischen Bindersystemen. Hierdurch sollte der in der Reifenindustrie üblicherweise verwendete Resorcin-Formaldehyd-Latex-Dip (RFL-Dip) ersetzt werden und mittelfristig sollten Vorteile ökologischer und ökonomischer Natur entstehen.

### 1.2 Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die beiden Projektpartner Continental Reifen Deutschland AG und das Forschungsinstitut für Textil und Bekleidung (FTB) der Hochschule Niederrhein hatten gute Voraussetzungen das Projekt erfolgreich zu bearbeiten.

So wird innerhalb des Unternehmens **Continental** die Prozesskette bezüglich textiler Festigkeitsträger ausgehend vom Garn bis zum Reifen abgebildet. Im Detail: Kablieren, Weben, Dippen, Kalandrieren sowie die Reifen-Konfektion und Vulkanisation. Dies gilt sowohl für die Entwicklung als auch für die Fertigung. In jedem einzelnen Prozessschritt stehen grundlegendes Know-how und eine umfassende Analytik vom Garn bis zum Reifen zur Verfügung. Besondere Schwerpunkte in der Analytik liegen für dieses Projekt in der Bewertung der Haftung zur Kautschukmatrix - auch unter Alterung. Im Rahmen von internen Forschungsvorhaben von Continental Reifen wurden bereits verschiedene Verfahren untersucht (EP 1893801B1), um eine Direkthaftung der Faser an die Kautschukmatrix zu ermöglichen, die aber in der Vergangenheit nicht zu einem zum RFL-Dip vergleichbaren Haftniveau führten.

Das **FTB**, das die Schwerpunkte Plasmatechnologie und chemische Nanotechnologie (Sol-Gel-Verfahren) untersuchte, konnte zu Projektstart auf eine über 18-jährige Erfahrung in der labortechnischen Anwendung von Niederdruckplasma zurückgreifen. Dabei wurden zahlreiche Effekte auf Textilien unterschiedlichster polymerer Zusammensetzung und für unterschiedlichste Endanwendungen studiert. Auf dem hochschuleigenen Laborreaktor wurde so u. a. der Einfluss einer Niederdruckplasmavorbehandlung auf textile Flächengebilde aus Polypropylen im Rahmen des Forschungsvorhabens „Plasmaunterstützte Oberflächenmodifikation von Polypropylen“ untersucht. Die ebenfalls am FTB auf Basis der chemischen Nanotechnologie entwickelten wasserbasierten sol-gel-technischen Ausrüstungschemikalien haben sich bereits in anderen Anwendungsfeldern als leistungsstarke Ergänzungen und teilweise sogar als Alternative zu Fluorcarbonen oder Silikonen bewährt. Sie ermöglichen auf textilen Trägern/Materialien vorteilhaft den ressourcensparenden Auftrag eines dünnen Films bei gleichbleibender Wirksamkeit und gesteigerter Haltbarkeit [23–26]. Im Rahmen des ZIM-Projektes „Entwicklung eines ressourcenschonenden Kontinuerverfahrens zur permanenten Funktionalisierung von Garnen mittels Niederdruckplasma unter Zusatz organischer Prekusoren“ (Förderkennzeichen 2233807BN2) konnten am FTB bereits Erfahrungen und Kenntnisse über das Verhalten verschiedener Silane im Niederdruckplasma und die Eigenschaften der Beschichtung auf Textil gewonnen werden.

### 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Zum Erreichen der Projektziele war das Projekt in sieben Arbeitspakete (AP) aufgeteilt, die teilweise parallel bearbeitet wurden und teilweise aufeinander aufbauten. Bei einigen AP arbeiteten die Projektpartner eng zusammen, andere Aufgaben wurden jeweils allein durchgeführt.

Arbeitspaket 1, Chemikalienentwicklung: Dieses AP wurde am FTB durchgeführt und beinhaltet die Erforschung von Chemikalien, die sich für die Ausrüstung von Corden in Kombination mit einer Plasmabehandlung eignen. Auf Basis von Siloxanen wurden funktionelle Gruppen für die Haftvermittlung zur Gummimatrix auf die Cordoberfläche gebracht.

Arbeitspaket 2, Präfunktionalisierung: Mittels einer kontinuierlichen Niederdruckplasmaanlage wurden am FTB die Reinigung und Erzeugung funktioneller Gruppen an der Cordoberfläche untersucht. Diese wurden zur besseren Adhäsion einer nachfolgenden Chemikalienbehandlung genutzt.

Arbeitspaket 3, Niederdruckplasmaanlage: Aufgabe des Arbeitspaketes war es, eine bestehende Plasmaanlage so zu modifizieren, dass sie für die kontinuierliche Behandlung verschiedener Corde geeignet ist.

Arbeitspaket 4, Kombination aus AP1-3: Die in AP 1 entwickelten Chemikalien wurden in Kombination mit der Plasmatechnologie genutzt, um Bedingungen für eine hohe Haftung zwischen Cord und Gummimatrix zu ermitteln. Diese Arbeiten wurden zu Beginn des Projektes am FTB durchgeführt. Im Projektverlauf wurde die Plasmaanlage ins Technikum des ITA (Indústria Textil do Ave) in Lousado, Portugal verlegt und dort direkt mit einer Dipanlage, in die mehrere Heizöfen integriert sind, kombiniert. Dies führte dazu, dass die Versuche nun dort durchgeführt wurden, sie wurden aber weiterhin vom FTB angeordnet und beurteilt.

Arbeitspaket 5, Garnanalyse: Die funktionalisierten Corde wurden mittels verschiedener spektroskopischer Methoden analysiert und funktionelle Gruppen an der Oberfläche detektiert. Hierbei war das FTB federführend.

Arbeitspaket 6, Verbundkörper: Zur Beurteilung der Haftung zwischen Cord und Gummi wurden Verbundkörper mit funktionalisierten Corden hergestellt. Die Bedeckung und die Haftwerte wurden bei Continental bewertet. Am FTB erfolgte die Untersuchung der Bruchstelle mittels Rasterelektronenmikroskopie.

Arbeitspaket 7, Prototypenbau und Reifentests: Auf Basis der vorherigen APs, insbesondere AP 6 wurden Prototypen für Reifen bei Continental für interne Versuche entwickelt.

## **1.4 Wissenschaftlicher und Technischer Stand der Technik an den angeknüpft wurde**

Textile Fäden (Corde) bzw. Gewebe werden als Verstärkungskomponenten in Reifen, Antriebselementen oder Transportbändern eingesetzt, damit diese stabil und über einen langen Zeitraum haltbar sind. Um das Textil belastbar einzubetten, müssen die Unterschiede der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Komponenten berücksichtigt werden. Es ist eine Haftvermittlung notwendig, da es signifikante Unterschiede zwischen dem Elastizitätsmodul der Fäden und dem des Elastomers gibt.

### 1.4.1 Resorcin-Formaldehyd-Latex-Ausrüstung

Den aktuellen Stand der Technik stellt dazu seit Jahrzehnten eine Ausrüstung des textilen Festigkeitsträgers mit einem Resorcin-Formaldehyd-Latex-Dip (RFL) dar, da eine Haftung der Elastomermatrix auf unbehandelten Fäden völlig unzureichend ist.

Von besonderer Bedeutung ist bei der Verarbeitung von textilen Verstärkungen in Kautschukmischungen eine hervorragende Haftung, das heißt eine auf einander abgestimmte chemische oder physikalische Reaktivität in der Grenzfläche. Rayon oder aliphatische Polyamide zeigen aufgrund ihrer frei zugänglichen Endgruppen bereits ausreichend gute Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen den textilen Festigkeitsträgern und dem Haftvermittlersystem (RFL-Dip). Polyester oder *p*-Aramide müssen dagegen für eine notwendige Grenzflächenaktivität zwischen dem Haftvermittler und dem Fadenmaterial voraktiviert werden. Dazu werden zum Beispiel Isocyanate in organischen Lösemitteln oder durch Phenol geblockte Isocyanate [1] verwendet. Der dieser Reaktion zugrunde liegende Bindungsmechanismus wurde von Hepburn und Aziz umfassend beschrieben [2]. Eine andere gebräuchliche Art der Aktivierung stellt eine Kombination aus Glycerin und Epichlorhydrin dar [3].

Sowohl Resorcin als auch Formaldehyd gehören zu den Chemikalien, die als gesundheitsgefährdend und als umweltgefährlich eingestuft sind. Durch entsprechende technische Vorkehrungen an den Produktionsanlagen ist eine Handhabung der Chemikalien sicher durchführbar, dennoch ist es ein ständiges Bestreben solche Stoffe aus der Produktion zu eliminieren. Die ausgerüsteten Corde im Gewebe enthalten kein freies Resorcin und Formaldehyd mehr, so dass im Folgeprozess und insbesondere für den Endkunden keine Exposition mehr möglich ist.

Der Behandlungsprozess erfordert einen hohen Energieeinsatz für die wiederholte Trocknung der mehrstufig aufgetragenen Dips. Eine Durchdringung der hoch gedrehten, dichten Fadenstrukturen zu einer sogenannten Einzelfilamentbeschichtung, das heißt einer vollständigen Umhüllung der einzelnen Filamente, findet nicht statt. Die Beschichtung ist somit eher mit einer Ummantelung zu vergleichen, wodurch auch die so erzielbare Haftung nicht optimal sein kann. Aufgrund der genannten Nachteile ist es notwendig, eine alternative Lösung zum RFL-Dip zur Erreichung der Haftung zwischen textilem Festigkeitsträger und Elastomermatrix zu entwickeln.

### 1.4.2 Voraktivierung (Präimprägnierung)

Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gemangelt, die Haftung zwischen den textilen Fäden und der Elastomermatrix zu verbessern. So wurde bereits 1987 versucht, durch eine Vorbehandlung mit Ammoniumbromid die Oberfläche von *p*-Aramid zu ätzen und somit anzurauen. Es ließ sich damit eine Verbesserung der Haftung von ca. 20% im Vergleich zu unaktivierten Fäden bei allerdings gleichzeitigem Verlust von 15% der Fadenhöchstzugkraft darstellen [4]. Ein anderer Ansatz ging 1986 von der Möglichkeit des Fibrillierens der *p*-Aramid-Filamente aus. Damit ließ sich eine deutliche Haftungsverbesserung erzielen. Eine praktische Realisierung dieser Möglichkeit steht aber bisher aus [5].

Bereits seit 1950 versucht man, durch Zugabe von Additiven in die Kautschukmischung eine bessere Haftung zu erreichen. In verschiedenen Patenten [6-11] wurden mögliche Additive beschrieben, die aber stets nur in Kombination mit dem RFL-Dip zu einer Haftungsverbesserung führten. Zur Zeit der Antragstellung gab es keinen Ansatz, der die

Eliminierung des RFL-Dips ermöglichen würde. Erfolgreicher sind Ansätze, die Voraktivierung und den Auftrag des RFL-Dips in einem Arbeitsschritt zu bewältigen.

Die Verwendung von siliciumorganischen Verbindungen in Form von Aminosilanen und Methacryloxypropyltrimethoxysilanen als Aktivatoren und einem anschließend aufgetragenen RFL-Dip wurde von Li und Michiels [12] vorgeschlagen. Damit ließen sich Fadenzugkräfte realisieren, die auf dem gleichen Niveau lagen, wie bei einer Isocyanat Aktivierung und darauf folgendem RFL-Dip.

### 1.4.3 Plasmabehandlung

Die Plasmatechnologie hat sich in den vergangenen Jahren als Verfahren zur effizienten, vielfältigen Modifikation von Oberflächen unterschiedlicher Werkstoffe etabliert. Es werden ionisierte Gase durch hohe Energiezufuhr erzeugt, wodurch Gemische aus neutralen und geladenen Teilchen (Elektronen, Ionen und Radikale) entstehen. Während die Bulkigenschaften der Materialien unbeeinflusst bleiben, können die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Festkörpern an ihrer Oberfläche, wie z. B. das Benetzungsverhalten gegenüber Flüssigkeiten oder die Adhäsion zwischen verschiedenen Werkstoffen, maßgeblich beeinflusst werden. Vereinfacht formuliert sind folgende Reaktionen möglich [20]:

1. Ätzprozesse (zur Strukturierung und Reinigung von Oberflächen),
2. Funktionalisierung (z. B. Oxidation der Substratoberfläche),
3. Auslösen von Polymerisationsreaktionen (z. B. für Beschichtungen).

Je nach Druck, der in der Plasmakammer vorliegt, spricht man von „Atmosphären-“ oder „Niederdruckplasma“. Die Atmosphärendruckplasma-Technologie wird bereits routinemäßig in der Textilindustrie angewendet, vor allem zur Vorbehandlung von Gewebe. Allerdings besteht die Gefahr einer inhomogenen Behandlung, da atmosphärische Plasmen eine im Vergleich zum Niederdruck-Plasma deutlich verminderte Spaltgängigkeit besitzen. Da sie auch relativ heiß werden, besteht zudem das Risiko der Faserschädigung. Bei Niederdruckplasmen besteht aufgrund hoher Elektronentemperatur bei gleichzeitig kalten Prozessbedingungen ein weit geringeres Risiko der Materialschädigung bei ungleich größeren Effekten. Zusätzlich hat Niederdruckplasma den Vorteil, dass aufgrund des geringeren Gasverbrauchs (damit sind auch vergleichsweise teure Gase möglich), der Abwesenheit von Sauerstoff (Einsatz von brennbaren Gasen) und der geschlossenen Reaktionskammer (giftige und stinkende Gase) eine viel größere Anzahl an Prozessgasen verwendet werden kann. Damit gibt es theoretisch fast unendlich viele Möglichkeiten, eine vorhandene Oberfläche (weiter) zu modifizieren. Die entstehenden Beschichtungen haben den Vorteil, dass sie weitestgehend substratunabhängig sind, solange sich eine gute Haftung erzeugen lässt [22]. Hierdurch ergibt sich eine große Anzahl von Modifizierungsmöglichkeiten, die noch über die Variationsmöglichkeiten der einfachen Sol-Gel-Technologie hinausgeht. Trotzdem ist der Einsatz von Niederdruckplasmen in der Textilindustrie begrenzt, da aufgrund der Vakuumtechnik bislang nur unwirtschaftliche Batch-Prozesse mit geschlossenen Rolle-zu-Rolle-Anlagen möglich sind. Hier existieren bereits Produkte der Firmen Diener electronics ([www.plasma.de](http://www.plasma.de)) und Europlasma ([www.europlasma.be](http://www.europlasma.be)). Mit der in diesem Projekt neu eingesetzten Technologie bestand nun die Option auf kontinuierliche Vakuumprozesse und damit auf wirtschaftlichen Einsatz von Niederdruckplasma für Textilien.

Bisherige Versuche, die notwendige Voraktivierung zur Haftung zwischen Polymer und Kautschukmatrix bei Polyester und *p*-Aramid durch eine Plasmaaktivierung mit inerten Gasen zu ersetzen, führten zu einer Verbesserung der Haftung, ohne allerdings das Niveau der klassischen Voraktivierung zu erreichen [13-15]. Versuche, den Einsatz des RFL-Dips durch eine solche Vorbehandlung komplett zu ersetzen, wurden mit Maleinsäure [16], Kombinationen aus Tetrafluormethan/Schwefelkohlenstoff [17] und Pyrrol/Acetylen [18] durchgeführt.

Mit keiner dieser beschriebenen Möglichkeiten konnte ein vergleichbares und damit praxistaugliches System zur Haftungsverbesserung gegenüber Kautschuk erreicht werden [19].

#### 1.4.4 Nanotechnologie und Sol-Gel Technologie

Verfahrenstechnisch hat sich bei nanoskaligen Systemen unter anderen die Sol-Gel-Technologie zur Modifizierung von Oberflächen etabliert. Bei diesem Prozess werden die Beschichtungen erst nach der Applikation durch Trocknung und/oder Plasmaanregung auf der Faser gebildet und thermisch vernetzt. In der Textilindustrie bestehen die eingesetzten Precursoren überwiegend aus Alkylsiloxanen (Silane) mit der allgemeinen Struktur  $R(R')_2-Si-X$   $R(R')-Si-X_2$  (Silikone, wenn  $R = R' = \text{Methyl}$ ) bzw.  $R-Si-X_3$ . X steht dabei für die hydrolysierbaren Alkoxygruppen, bevorzugt Methoxy- oder Ethoxygruppen. Die nach Abspaltung der Alkoxyreste entstehenden Hydroxylgruppen vernetzen miteinander und dienen so zur Filmbildung und Haftung auf dem Textil. Der Rest R erzeugt verschiedene Funktionalitäten an der (textilen) Oberfläche und kann zur Anbindung an andere Materialien, wie z. B. an eine Elastomermatrix, verwendet werden. Hierzu kommen funktionelle Gruppen in den Resten wie Amino-, Vinyl-, Acryloxy-, Schwefel- oder Epoxygruppen in Frage. Durch Kombination verschiedener Siloxane lassen sich multifunktionale Oberflächen ausbilden, um mit verschiedenen Komponenten der Kautschukmischung chemisch verknüpft zu werden [20, 21].

Im klassischen Sol-Gel Prozess sind die Eigenschaften des Siloxanfilms jedoch vor allem durch die eingesetzten Silane bzw. die eingesetzte Silanmischung bestimmt und damit eng begrenzt. Beeinflussen lassen sich vor allem der Kondensationsgrad und die Porengröße durch die Wahl des Katalysators, den pH-Wert des Sols [27], und die Gleichmäßigkeit des Films und der Oberfläche durch die Trocknungs- und Vernetzungsbedingungen. Die chemischen Eigenschaften bleiben jedoch stets die gleichen. Plasmareaktionen wurden in diesem Zusammenhang (Sol-Gel Beschichtung) im Textilbereich bisher ausschließlich dazu genutzt, um vor der Solapplikation über eine Corona-Behandlung mit z.B. Sauerstoff oder Argon die Gewebe- oder Fadenoberfläche zu aktivieren und so eine verbesserte Haftung der Beschichtung auf dem Gewebe zu erhalten. Bisher wurde jedoch nicht versucht, die entstandenen Sol-Gel-Filme mittels Niederdruckplasma weiter zu modifizieren und zu funktionalisieren.

#### 1.4.5 Verwendete Fachliteratur

- [1] C.J.S. Wilmington, US-Patent 3307966, Firma DuPont **1967**.
- [2] C. Hepburn and Y.B. Aziz, *Ind. Eng. Chem.* **1985**, 5, 153-159.
- [3] D.B. Wootton, The Present Position of Tyre Cord Adhesives, in Development in Adhesives, W.C. Wake, Editor, **1977**, Appl. Sci. Publ. LTD., London.

- [4] M. Breznick, J. Banbaji, H. Guttman, G. Marom, *Polymer Communications* **1987**, 28, 55-56.
- [5] G. Roebroeks, W.H.M. van Dreumel, High Tech – the way into the nineties **1986**, München.
- [6] T. Mizuno, US Patent 5408007, Mitsuboshi Belting Ltd. **1995**.
- [7] L.L. Williams, US Patent 5891938, Cyttec Technology Corp. **1999**.
- [8] G. Wentworth, US Patent 0002564 A1, Marshall, Gerstein Borun LLP **2004**.
- [9] J.C. Cannon, US Patent 3969568, Uniroyal Inc. **1976**.
- [10] B. Jansen US Patent 0151620 A1, Bayer Corporation **2002**.
- [11] R.M. D`Sidocky, L.J. Reiter, L.T. Lukich, US Patent 5985963, Goodyear **1999**.
- [12] S. Li, D.F.M. Michiels, US Patent 0092340, Milliken **2003**.
- [13] I. Hudec, M. Jasso, H. Krump, M. Cernak, V. Suriova, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2005**, 58, 525-528.
- [14] H. Krump, I. Hudec, E. Dayss, M. Jasso, Kautschuk Herbst Kolloquium **2004**, Hannover.
- [15] S.C. Sharma, US Patent 4680228, Gencorp. Inc. **1987**.
- [16] M. Jasso, I. Hudec, P. Alexy, D. Kovacik, H. Krump, *Int. J. Adhes.* **2006**, 26, 274-284.
- [17] D. Shuttleworth, US Patent 5283119, Goodyear **1994**.
- [18] S. Luo, W.J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.* **2000**, 73, 121-137.
- [19] W. B. Wennekes, Ph.D. Thesis, **2008**, University of Twente, Enschede, NL.
- [20] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science – The physics and chemistry of sol-gel processing **1990**, Academic Press inc., San Diego.
- [21] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010-2027.
- [22] D. Hegemann, Nanostrukturierte, multifunktionale Textiloberflächen mittels Plasmatechnologie, *Textilveredlung* **2009**, 3/4, 4-7.
- [23] E. Janssen, Vortrag: Was kann die Textilindustrie von der Nano-Technologie erwarten?, 2 Symposium Global Fabric **2002**.
- [24] E. Janssen, Vortrag: Anforderungen an Materialien und Gewebe für technische Textilien?, Dessinateur-Treffen **2002**, Mönchengladbach.
- [25] E. Janssen, Vortrag: Möglichkeiten der Nanotechnologie zur Veredlung von textilen Oberflächen im Bereich der Automobilindustrie, IIR Konferenz **2003**, Ludwigsburg.
- [26] E. Janssen, Vortrag: Nanotechnologie – ein neuer Weg zu funktionellen Oberflächen, Veranstaltung Mönchengladbach zieht an **2003**, Mönchengladbach.
- [27] K. J. Shea, St D. A., O. Webster, Arylsilsesquioxane Gels and Related Materials, New Hybrids of Organic and Inorganic Networks, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 6700 – 6710.

## II Darstellung des Projekts

### 2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendung wurde überwiegend dazu verwendet, um Personal zu bezahlen, das die notwendigen Aufgaben im Projekt durchführte, und um dem Personal die dazu notwendigen Hilfsmittel wie Chemikalien und Verbrauchsmittel zur Verfügung zu stellen.

Die notwendigen Aufgaben zur Erreichung des Projektziels waren in Arbeitspakete aufgeteilt. Die zugehörigen Versuche und Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

#### 2.1.1 AP 1: Chemikalienentwicklung

In diesem Arbeitspaket wurden eine Vielzahl von Chemikalien auf ihre Eignung als Haftvermittler zwischen Corden und Gummi hin untersucht und ihre Einsatzfähigkeit in Kombination mit der Plasmatechnologie analysiert. Die detaillierten Ergebnisse der Chemikalienausrüstung werden überwiegend in AP4 und 6 dargestellt.

##### Ausrüstung mit Silanen

Es wurden überwiegend Silane eingesetzt, die die allgemeine Struktur  $X-Si(O-R)_3$  (mit  $R =$  Methoxy- oder Ethoxyrest und  $X =$  (Alkyl)rest mit funktionellen Gruppen) aufwiesen. Bei den funktionellen Gruppen handelte es sich um Aminogruppen, Vinylgruppen, Glycidoxygruppen, Alkylreste, Mercaptogruppen, und Silane mit Schwefelbrücken. Hierbei dienten die funktionellen Gruppen in erster Linie zur Anbindung an das Gummi, während durch die Hydrolyse und Kondensation der Alkoxygruppen eine Vernetzung der Silane untereinander erfolgte und gleichzeitig eine Filmbildung um die Filamente der Corde. Die Hydrolyse der Silane wurde in alkoholischer bzw. wässriger Lösung durchgeführt und sauer oder basisch katalysiert. Wenn nötig, wurde anschließend auf die gewünschte Konzentration mit Wasser verdünnt. Zu Beginn des Projektes wurde Polyester cord mit verschiedenen Silanen einzeln oder als Mischung ausgerüstet. Dies führte allerdings nicht zu den geforderten Haftungswerten. Auch Versuche mit Nylon cord waren nicht erfolgreich.

Da die Silane allein nicht ausreichten, wurden sie in einer Versuchsreihe mit verschiedenen Acrylat-Monomeren gemischt. Die Acrylate sollten als Vermittler zwischen Silanen und Gummimatrix dienen. Auch dies führte nur zu einer leichten Verbesserung der Cordeigenschaften.

##### Mischungen von Silanen mit Latex

Im herkömmlichen RFL-Dip beweist Latex seine positiven Eigenschaften durch funktionelle Gruppen zur Anbindung an die Elastomermatrix und zur Erhöhung der Flexibilität der Beschichtung. Diese Eigenschaften wurden auch in diesem Projekt ausgenutzt und verschiedene Latex-Arten und ihre Mischbarkeit mit Aminosilanen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass nur bestimmte Kombinationen aus Silanen und einer Latexart stabil genug für eine kontrollierte Cordfunktionalisierung waren. Hiermit wurden weitere Versuche durchgeführt.

Für die Ausrüstung der Corde wurde entweder Silan mit Latex gemischt, auf den Cord aufgebracht und vernetzt, oder es erfolgte ein zweistufiger Auftrag. Zur Herstellung der

Mischungen war eine genaue pH-Wert-Kontrolle der Ausrüstungsflotte notwendig, da sonst der Latex sofort ausflockte. Versuche mit Polyester cord führten nur zu einer leichten Verbesserung der Peeltestergebnisse. Mit Nylon cord konnten durch die Kombination von Silanen mit Latex gute Ergebnisse erzielt werden. Weitere Details finden sich in den APs 4 und 6.

### Verwendung eines Predips

Bei **Polyester corden** wird beim herkömmlichen RFL-Dip zusätzlich mit einer Haftungsaktivierung durch einen Vordip gearbeitet. Dazu werden zum Beispiel Isocyanate in organischen Lösemitteln oder durch Phenol geblockte Isocyanate [1] verwendet. Eine andere gebräuchliche Art der Aktivierung stellt ein Kombination Glycerin und Epichlorhydrin dar [3]. Die Ergebnisse der Polyester ausrüstungen im Projekt deuteten darauf hin, dass insbesondere die Haftung zwischen Cord und Ausrüstung problematisch war und weniger die Verbindung der Ausrüstung mit der Gummimatrix. In Anlehnung an die Voraktivierung beim RFL-Dip wurden Versuche mit verschiedenen Predips durchgeführt und ihre Eignung als Haftvermittler zwischen dem Cord und der Ausrüstung, die sich besonders gut für die Haftung zum Gummi eignet, hin untersucht. Als Predip wurden eine Mischung aus geschütztem Isocyanat und epoxyfunktionalisiertem Glycerin, sowie verschiedene Silanmischungen in niedriger Konzentration eingesetzt. Obwohl einige Ergebnisse vielversprechend waren, konnten innerhalb der Projektlaufzeit keine zufriedenstellenden Haftungswerte für Polyester erreicht werden.

**Für Nylon cord erwies sich eine Mischung aus Silan mit Latex als beste Ausrüstung. Für Polyester cord konnte keine Chemikalienmischung ermittelt werden, mit der die notwendigen Bedeckungen erreicht wurden.**

## **2.1.2 AP 2: Präfunktionalisierung**

Die Vorbehandlung von Corden mit Plasma vor dem Chemikalienauftrag kann verschiedene Effekte haben: Es kann eine Reinigung des Cords erfolgen und Produktionsrückstände vorhergehender Prozesse entfernt werden. Darüber hinaus können funktionelle Gruppen an der Cordoberfläche erzeugt werden, die sich zur Reaktion mit anschließend aufgetragenen Chemikalien eignen. Beide Effekte können sich positiv auf die Haftung zwischen Cord, Ausrüstungschemikalien und Gummimatrix auswirken. Ziel dieses APs war es, die besten Prozessbedingungen für die optimale Haftung zwischen Cord und Gummimatrix zu ermitteln.

### 2.1.2.1 Einfluss des Plasmas auf Corde ohne Ausrüstung

Die im Reifen eingesetzten Corde durchlaufen eine Reihe von Prozessschritten, bevor die tatsächliche Verbindung mit dem Gummi erfolgt. Zu Beginn des Projektes wurden dem FTB von Continental fünf verschiedene **Polyester corde** mit verschiedenen Eigenschaften zur Verfügung gestellt. Die Corde ohne Ausrüstung wurden mit „CG“ (cord greige) bezeichnet. Zwei Corde wurden unter Hitzeeinwirkung bei Continental oder einem Zulieferer gestreckt und fixiert (HS). Dies verändert die kristallinen Eigenschaften. Außerdem wurde ein Cord untersucht, der mit Epoxy voraktiviert wurde (CEHS). Tabelle 1 beschreibt die Eigenschaften.

**Tabelle 1:** Eigenschaften der unfunktionalisierten Polyestercorde

Cordname	Hersteller	Ausrüstung	Farbe	Griff
CG50	Continental	unbehandelt	weiß	weich
CG53	zugekauft	unbehandelt	weiß	weich
CHS50	Continental	hitzebehandelt	leicht gelblich	weniger flexibel
CHS53	zugekauft	hitzebehandelt	leicht gelblich	weniger flexibel
CEHS	zugekauft	voraktiviert mit Epoxy	gelb	steif

Die Corde wurden bei verschiedenen Bedingungen in der Plasmaanlage behandelt und die Veränderung der Eigenschaften untersucht. Dabei wurde Luftplasma verwendet und auch die Grenzen der Funktionalisierung analysiert. Es wurde die Plasmaleistung (L) und die Geschwindigkeit des Drehantriebs (D) variiert. Alle Polyestercorde schmolzen bei einer Plasmaleistung von 75-80 %. Aber schon bei niedrigeren Plasmaleistungen konnte eine Veränderung der Cordoberfläche beobachtet werden und die Corde wurden steifer.

Im Projekt wurde auch **Nyloncord** eingesetzt. Dies hatte den Vorteil, dass durch die chemische Struktur von Nylon (=Polyamid) bereits funktionelle Gruppen zur Reaktion mit einer nachfolgenden Ausrüstung vorhanden waren. Bei der Behandlung des Rohcordes mit Plasma wurde bis zu einer Plasmaleistung von 70 % keine Längenänderung des Cords festgestellt. Er war also innerhalb der Standardbedingungen dimensionsstabil. Bei über 70 % Plasmaleistung schmolz der Cord.

### Schrumpf- und Dehnungsverhalten von Polyestercorden

Ein wichtiger Aspekt für die Reifeneigenschaften ist das Schrumpfverhalten der Corde. In der Produktion wird daher während des Heißverstreckens ein gewünschter Schrumpf eingestellt. In der Plasmakammer sind die Corde auch einer thermischen Belastung ausgesetzt, so dass von einer Änderung des Schrumpfverhaltens durch die Behandlung auszugehen ist. Es zeigte sich, dass die greige Corde stark schrumpfte (bis zu 5 %), während die HS-Corde sich nur sehr wenig veränderten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die HS-Corde vorher bereits thermisch behandelt und fixiert wurden.

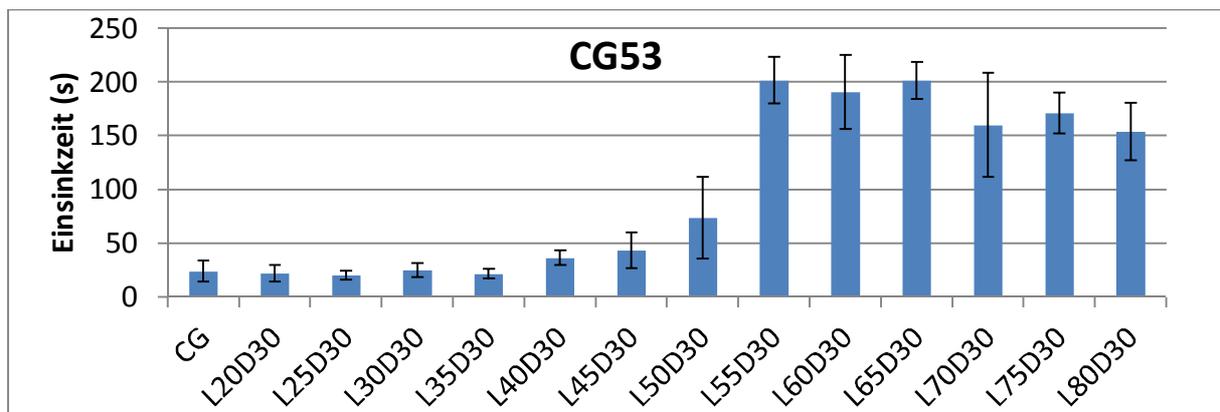
Neben dem Schrumpf bei Erwärmung ist auch die Dehnung bei Krafteinwirkung eine wichtige Größe beim Reifen. Daher wurden von den plasmabehandelten Proben auch Kraft-Dehnungsdiagramme aufgenommen. Beim CG50 war die *Höchstzugkraft* bei allen Proben ähnlich und die Dehnung stieg mit steigender Plasmaleistung. Beim CHS50 war dagegen die *Dehnung* bei allen Proben ähnlich. Die Kraft erreichte bei einer Plasmaleistung von 30 % ihren niedrigsten Wert und veränderte sich nicht mehr mit zunehmender Plasmaleistung. Auch hieraus lassen sich die unterschiedlichen Vorbehandlungen der Corde erkennen.

Durch die Präfunktionalisierung wurden also sowohl das Schrumpf- als auch das Kraft-Dehnungs-Verhalten beeinflusst. Dies wurde bei der abschließenden Test-Reifenproduktion berücksichtigt.

### Funktionelle Gruppen bei Polyester corden

Die chemischen Änderungen der Cordoberflächen, die durch die Plasmabehandlung erzeugt wurden, wurden anhand verschiedener Analytikmethoden (s. AP 5) untersucht.

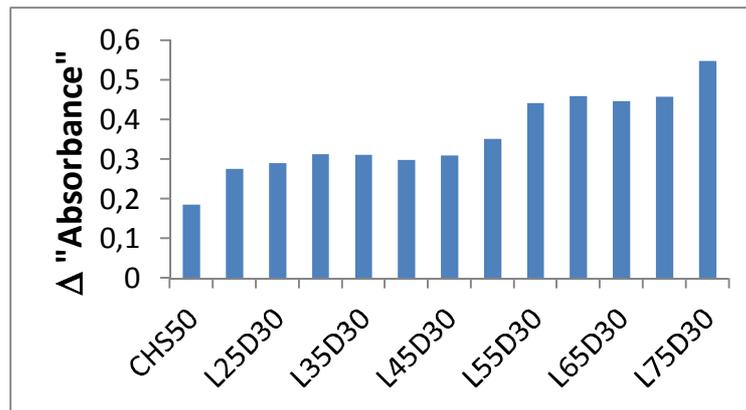
Zur Beurteilung der Hydrophilie / Hydrophobie wurden Tropfen eingefärbten Wassers auf den Corden abgelegt und die Einsinkzeit und die Ausbreitung (= Spreitung) des Tropfens gemessen. Bei den greige Corden CG50 und CG53 konnte eine Zunahme der Einsinkzeit, also eine Steigerung der Hydrophobie, mit steigender Plasmaleistung beobachtet werden. Bei den hot-stretched Corden (CHS50 und CHS53) waren im Gegensatz dazu die Einsinkzeiten bei den unfunktionalisierten Corden am höchsten und verringerten sich durch die Plasmabehandlung. Abbildung 1 zeigt dies an Beispielen für CG53.



**Abb. 1:** Ergebnisse des Tropfentests (Einsinkzeit) mit plasmabehandelten CG53 Cord; L: Plasmaleistung in %; D: Geschwindigkeit des Drehantriebs in %.

Die greige Corde sind sehr hydrophil und haben eine geringe Einsinkzeit. Durch die Plasmabehandlung, die auch eine thermische Behandlung ist, kommt es zu einem Anschmelzen der Cordoberfläche, so dass diese geglättet wird. Dadurch verringern sich u.a. Kapillareffekte, die ein leichtes Eindringen des Wassers in den Cord ermöglichen. Bei den HS-Corden tritt ein anderer Effekt auf. Sie sind aufgrund ihrer Oberflächenstruktur recht hydrophob. Durch die Plasmabehandlung werden funktionelle Gruppen an der Oberfläche gebildet, die bei der Aufnahme des Wassers unterstützend wirken. So weisen die plasmabehandelten Proben eine geringere Einsinkzeit auf als die unbehandelte Probe. Die Ausbreitung des Tropfens verhält sich umgekehrt analog zur Einsinkzeit. Bei kurzen Einsinkzeiten wird eine große Tropfenausbreitung erhalten, lange Einsinkzeiten korrelieren mit einer geringeren Ausbreitung des Tropfens. Bewirken bei der Einsinkzeit Kapillarkräfte oder funktionelle Gruppen ein schnelles Eindringen des Tropfens in den Cord, so sind diese Eigenschaften auch dafür verantwortlich, dass der Tropfen sich gut auf dem Cord verteilen kann und eine große Ausbreitung erreicht wird.

Mit Hilfe von Farbttests lässt sich die Erzeugung funktioneller Gruppen auf der Cordoberfläche quantitativ untersuchen. Die Anzahl der Carboxylgruppen kann über den Methyleneblau-Test bestimmt werden und stieg in der Regel kontinuierlich mit steigender Plasmaleistung. Abbildung 2 zeigt dies für CHS50.



**Abb. 2:** Absorptionsdiagramm des Methylenblau-Tests für plasmabehandelten CH550 zur Detektion von Carboxylgruppen.

Durch die Plasmabehandlung bilden sich Carboxylgruppen nicht nur durch Reaktion mit der Luft auf der Oberfläche der Corde, sondern auch durch Kettenspaltung der Polyesterketten. Dieser Effekt nimmt mit steigender Plasmaleistung zu, so dass hier vermehrt Carboxylgruppen zu finden sind.

Hydroxylgruppen wurden mit dem H-Säuretest nachgewiesen. Bei allen Cordarten führte die Plasmabehandlung zu einer Steigerung der Hydroxylgruppen an der Oberfläche. Im Bereich niedriger bis mittlerer Plasmaleistungen führte eine Erhöhung der Leistung in der Regel zu einer Erhöhung der funktionellen Gruppen. Eine weitere Steigerung der Leistung resultierte oft in einer reduzierte die Anzahl von Gruppen. Dies ist vermutlich eine Folge der großen Anzahl hochenergetischer Teilchen in der Plasmakammer, insbesondere bei hohen Leistungen, so dass gebildete OH-Gruppen weiter reagieren oder wieder abgespalten werden.

### Argon als Prozessgas

Anstelle von Luft lassen sich auch andere Prozessgase in die Plasmaanlage einleiten. Es wurden Versuche mit Argon durchgeführt. Hierbei zeigte sich die deutlich höhere Aggressivität des Gases. Wurde der gleiche Gasfluss verwendet wie bei Luft, schmolzen Polyestergerne bereits bei einer um die Hälfte geringeren Plasmaleistung. Wurde der Gasfluss so weit reduziert, dass die gleiche Plasmaleistung wie bei Luft verwendet werden konnte, so wurde auf der Garnoberfläche eine vergleichbare Anzahl oxidierbarer Gruppen erzeugt, wie bei Luft. Daher erscheint es nicht sinnvoll, Argon als Prozessgas einzusetzen, da es bei gleicher Wirkung deutlich teurer ist als Luft.

### 2.1.2.2 Einfluss des Plasmas als Voraktivierung

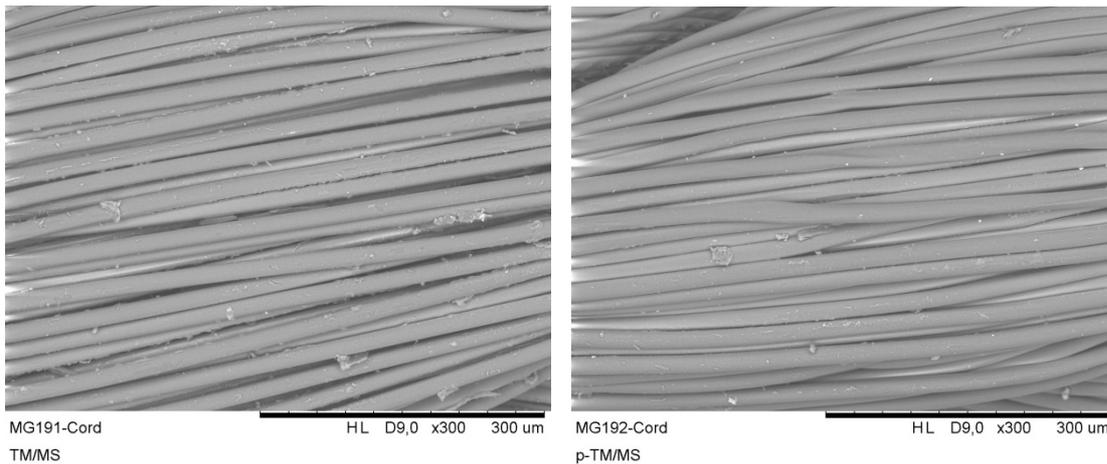
Wie oben beschrieben hatte die Plasmabehandlung Einfluss auf die Eigenschaften der Cordoberfläche. Dies wurde verwendet, um die Haftung zu anschließend aufgebracht Ausrüstungschemikalien zu verbessern. Zur Einschätzung der Effekte wurde eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt, bei denen mit gleichen Bedingungen, jedoch einmal mit und einmal ohne Voraktivierung gearbeitet wurde. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl der Versuche.

**Tabelle 2:** Ergebnisse von Polyesterproben mit und ohne Plasmavoraktivierung.

Name	Ausrüstung	Plasma- vorbeh.	Si-Gehalt (Atom%)	S-Gehalt (Atom%)	Trennkraft (N/25mm)	Bedeckung
MG192	p-Acr1/MS-p	ja	0,42	0,22	131	1,17
MG191	Acr1/MS-p	nein	1,04	0,08	121	1,33
MG193	p-Acr1/MS-La	ja	0,89	0,79	135	1,33
MG194	Acr1/MS-La	nein	0,15	0,12	107	1,5
MG204	p-AS1-p	ja	0,51	0,0	147	1,5
MG202	AS1-p	nein	0,28	0,0	130	1,5
MG290 (CG50)	AS2/La-p	nein	0,13	0,0	106	2
MG292 (CG50)	p-AS2/La-p	ja	n.e.	n.e.	116	1,67
MG291 (CHS50)	AS2/La-p	nein	0,21	0,0	98	2
MG293 (CHS50)	p-AS2/La-p	ja	0,19	0,01	90	1,33

Die Ergebnisse zeigen deutlich einen Effekt der Plasmavorbehandlung. Die Proben hatten hierdurch meistens eine größere Anzahl an oxidierbaren funktionellen Gruppen (Test mit  $\text{KMnO}_4$ ) und wurden „hydrophober“ (Einsinkttest). Dies brachte Vorteile für die Haftung zwischen Cord und Gummimatrix, wurden hier doch zwischen 10 und 20 N/25 mm mehr erreicht. Dies traf besonders auf Versuche mit CG50-Corden zu. Bei den HS-Corden war in der Regel eher eine leichte Reduzierung der Trennkraft erkennbar. Auf die Bedeckung hatte die Voraktivierung generell keinen großen Effekt, die hier erreichten Werte waren für alle Proben annähernd gleich. Bei einigen Proben wurde auch der Silicium-Gehalt an der Cordoberfläche mit REM/EDX untersucht. Bei den meisten Proben waren die Siliciumgehalte auf den plasmavorbehandelten Proben deutlich höher, als bei Proben ohne Voraktivierung. Im Fall von MG193 und MG194 traf das auch auf den Schwefelgehalt zu. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Voraktivierung zu einer „Hydrophobierung“ der Cordoberfläche führte. Durch die Behandlung kann es zu einer Verringerung der kapillaren Kräfte und Veränderung der Oberflächenmorphologie kommen, die beide dafür verantwortlich sind, inwieweit die Ausrüstung in das Innere des Cords eindringt. So ist es möglich, dass sich mehr Ausrüstung an der Oberfläche des Cords anlagerte und für die Bindung zur Gummimatrix zur Verfügung stand.

Einen Einfluss auf die Morphologie der Ausrüstung hatte dies aber nicht. REM-Bilder zeigen für vorbehandelte und für nicht-vorbehandelte Proben eine glatte, homogene Ausrüstung (s. Abbildung 3).



**Abb. 3:** REM-Aufnahmen der Corde MG191 (links) und MG192 (rechts).

### 2.1.3 AP 3: Plasmaanlage

Innerhalb der ersten Monate des Projektes wurde dem FTB eine Plasmaanlage zur kontinuierlichen Niederdruckplasmabehandlung von Corden zur Verfügung gestellt. Hiermit konnten Corde mit einem Mikrowellenplasma behandelt werden. Als Prozessgase wurden Luft und Argon verwendet.

Im Laufe des Projektes wurde die Plasmaanlage zu Continental transportiert und dort im Versuchslabor integriert. Dies ermöglichte die drucklose Beschichtung des Cords und eine Kontrolle der Fadenspannung. Diese war höher als sie durch die Aufwicklung der Plasmaanlage alleine erzeugt wurde. Daher fand mit unbehandeltem Polyester cord automatisch eine (steuerbare) Heißver Streckung statt, mit der ein Schrumpfen des Cordes verhindert wurde.

Die Optimierung der Versuchsführung wurde mit RFL-Dip oder reinen Latexbeschichtungen durchgeführt. Dies betraf insbesondere die Bestimmung der Flottenaufnahme oder der Trockenaufgabe, um im weiteren Verlauf des Projekts Vergleiche mit den in Mönchengladbach hergestellten Proben ziehen zu können (s. AP 4).

Die Plasmaanlage wurde auch dazu verwendet, um mehrere Kilometer Cord für die Herstellung der Versuchsreifen auszurüsten. Dabei ergaben sich keine Probleme mit der Prozessstabilität, obwohl die Anlage für mehrere Tage kontinuierlich betrieben wurde.

### 2.1.4 AP 4: Kombination aus AP1-3

Die gewünschten Cordeigenschaften und die damit einhergehenden notwendigen Ergebnisse im Peelttest konnten nur durch die Kombination mehrerer Prozessparameter und -schritte erreicht werden. Insgesamt beeinflussen sehr viele Parameter die Cordeigenschaften. Eine wichtige Aufgabe des Projektes war es daher, den Einfluss der verschiedenen Parameter und Kombinationen zu ermitteln, die zu einem möglichst guten Ergebnis führen, dabei aber möglichst zeit- und ressourcensparend sind.

Die wichtigsten Parameter sind:

- Waschen,

- Chemikalien zur Ausrüstung (Art, Konzentration, Verhältnis der einzelnen Komponenten),
- Auftrag der Ausrüstungschemikalien (einstufig oder mehrstufig),
- Plasmabehandlung,
- Vernetzung und Kondensation.

Als weitere Parameter kamen das Cordmaterial (Polyester vs. Polyamid = Nylon) und die unterschiedlichen Cordtypen greige, hot-stretched und voraktiviert) hinzu. Es zeigte sich, dass Ergebnisse von dem einen Cordmaterial nicht auf das andere Material übertragbar sind und für jede Materialart eigene Bedingungen und Parameter ermittelt werden müssen. Gründe hierfür liegen vor allem in der unterschiedlichen chemischen Struktur der Werkstoffe.

#### 2.1.4.1 Polyester cord

Während der gesamten Projektlaufzeit wurde mit Polyester cord aus Polyethylenterephthalat (PET) gearbeitet, da dieser im PKW-Reifen in der Karkasse verbaut ist und daher eine besonders wichtige Rolle spielt. Dabei wurde der überwiegende Teil der Versuche mit greige Cord (CG) durchgeführt, denn dieser ist aufgrund seiner Oberflächenmorphologie am besten für eine Chemikalienausrüstung zugänglich (s. AP 5).

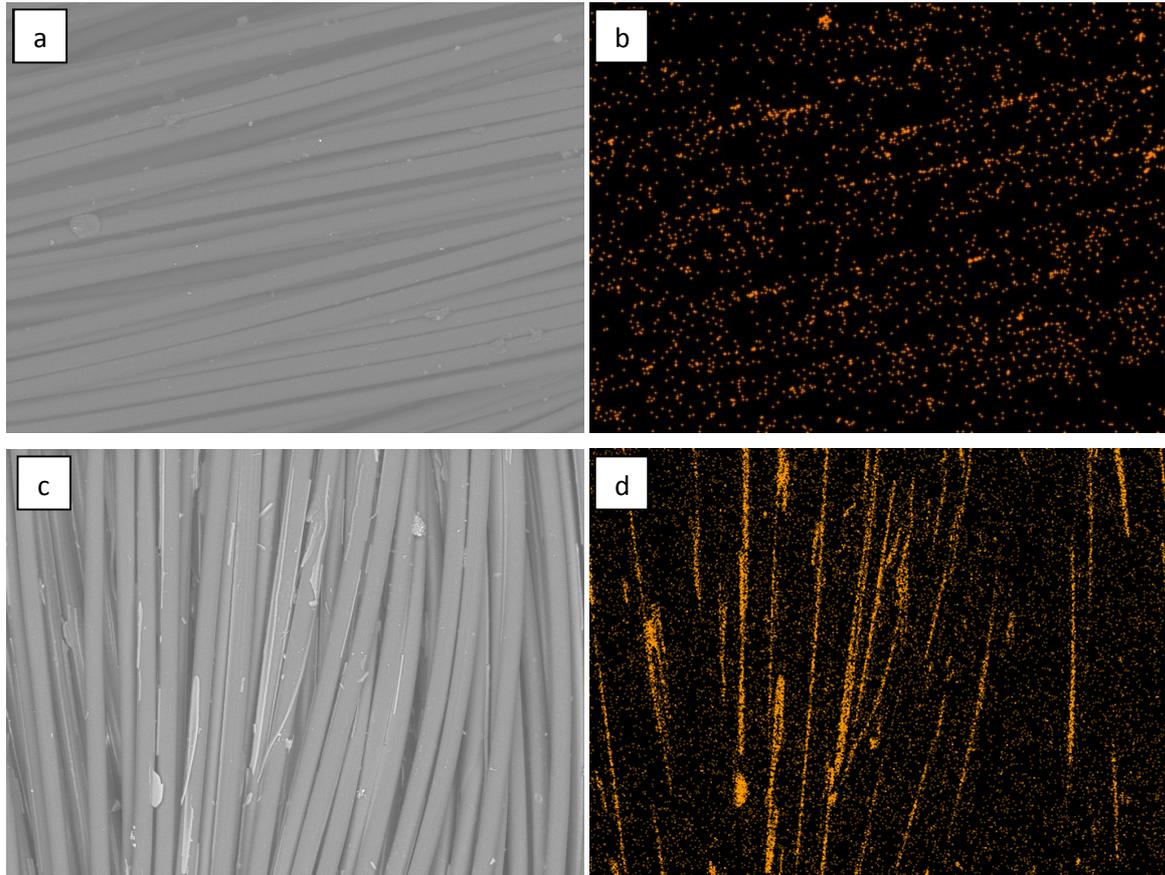
#### Verwendung von Silanen

Gemäß der Chemikalienentwicklung in AP 1 wurden zunächst ausschließlich Silane (einzeln oder als Mischung) auf die Corde aufgebracht und anschließend vernetzt. Hierzu wurde entweder eine konventionelle Ofentrocknung (o) eingesetzt, oder ein Luftplasma (p). Bei einigen Versuchen wurde auch eine Plasma-Präfunktionalisierung vorgeschaltet. Die Silane wurden in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt, um optimale Filmbildungsbedingungen zu ermitteln. Tabelle 3 zeigt eine Auswahl der Versuche.

**Tabelle 3:** Übersicht über Versuche mit Silanen und Plasma; Angabe der Silan-Konzentration in Klammern (Spalte 3).

Name	Cord	Ausrüstung	Haftkraft	Bedeckung
MG5	CG 53	VS(4 %)-o	206,25	1,33
MG6	CG 53	p-VS(4 %)-o	237,41	1,5
MG7	CG 53	VS(4 %)-p	234,08	1
MG8	CG 53	AS3(4 %)-o	273,62	1,67
MG9	CG 53	p-AS3(4 %)-o	269,46	1,33
MG10	CG 53	AS3(4 %)-p	283,2	1,17
MG12	CG 50	VS(10 %)-p	195	1
MG13	CG 50	VS(10 %)-o	124	1
MG14	CG 50	AS3(10 %)-p	133	1
MG15	CG 50	AS3(10 %)-o	159	1
MG76	CG50	TS(2%)/GS1(2%)-o	95,33	1
MG77	CG50	TS(2%)/GS1(2 %)-p	104,45	1,33

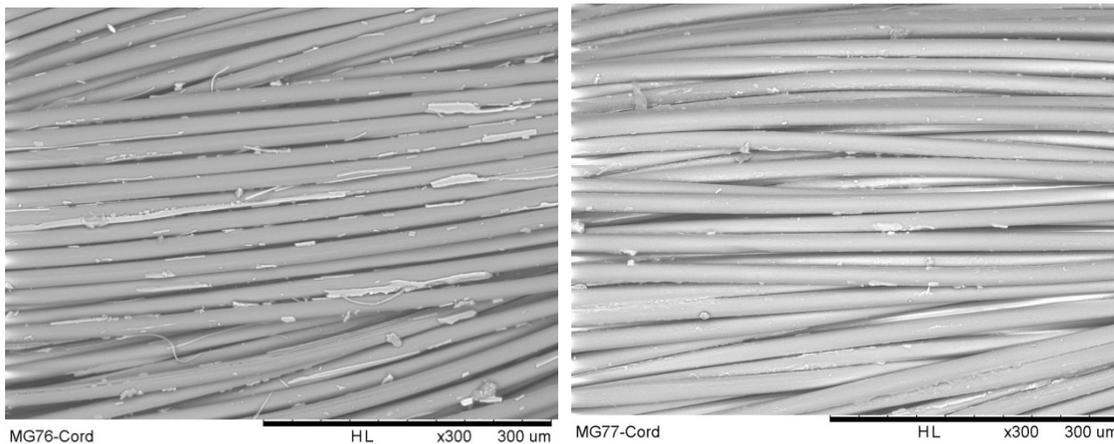
Abbildung 4 vergleicht REM/EDX-Aufnahmen von CG53-Corden, die mit 4% (MG5) bzw. 10% Vinylsilan VS (MG13) ausgerüstet wurden.



**Abb. 4:** a) REM-Bild und b) Si-EDX-Bild von MG 5; c) REM-Bild und d) Si-EDX-Bild von MG 13 (300 fache Vergrößerung).

Die beiden Bilder von MG5 mit der niedrigeren Vinylsilan-Konzentration zeigen eine homogene Beschichtung des Cords mit dem Silan. Bei MG13 mit einer höheren Silan-Konzentration zeigt das REM-Bild Absplitterungen oder Anreicherungen der Beschichtung an mehreren Stellen, insbesondere in den Filamentzwischenräumen. Das EDX-Bild bestätigt hier eine verstärkte Ansammlung von Silizium und zeigt darüber hinaus eine gleichmäßige Verteilung von Silizium an der Filamentoberfläche. Die Absplitterungen der Beschichtung deuten darauf hin, dass die Silan-Konzentration nicht beliebig gesteigert werden kann und die Beschichtung ungleichmäßig und unflexibel wird. Ähnliches wurde auch bei anderen Silanen beobachtet.

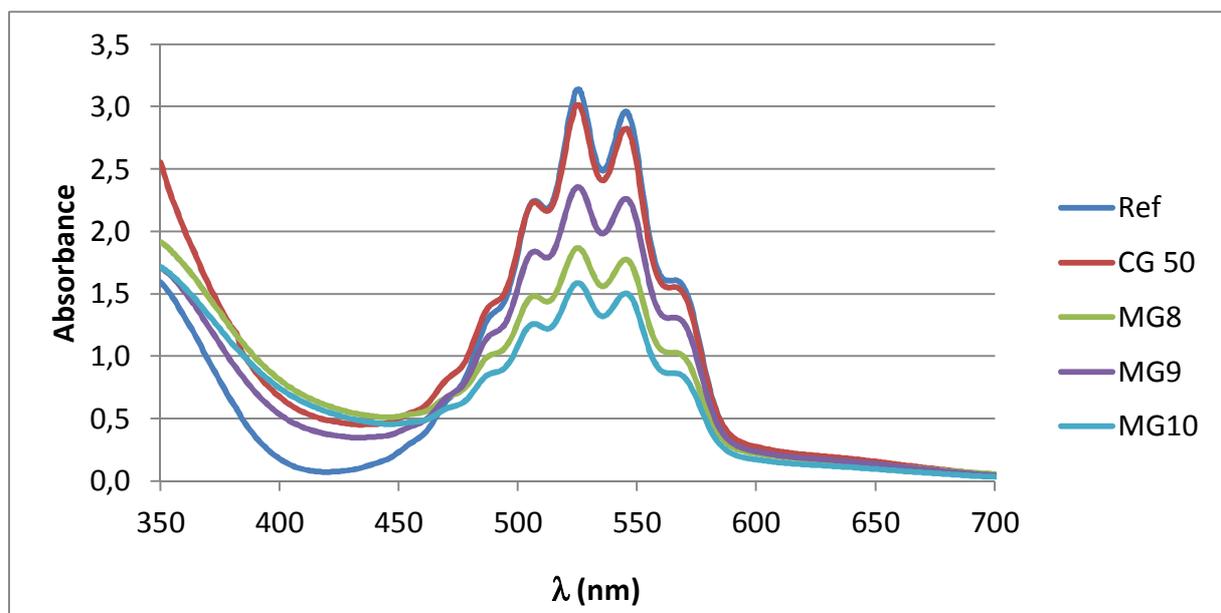
Die Vernetzungsart hatte ebenfalls einen Einfluss auf die Gleichmäßigkeit der Beschichtung. Abbildung 5 vergleicht Corde, die im Ofen (MG76) oder mit Plasma (MG77) vernetzt wurden.



**Abb. 5:** REM-Aufnahmen von Corden ausgerüstet mit TS/GS1 und Ofenbehandlung (links) bzw. Plasmabehandlung (rechts).

Die Beschichtung der Probe, die im Ofen kondensiert wurde zeigt Ausrüstungssplitter, während bei der plasmabehandelten Probe eine wesentlich gleichmäßigere Beschichtung erkennbar ist. Dies verdeutlicht die Vorteile der Plasmapolymerisation gegenüber der konventionellen Kondensation. Den vorteilhaften Effekt der gleichmäßigeren Ausrüstung zeigt sich auch beim Vergleich der Haftkräfte. Diese sind bei der Plasmapolymerisation in der Regel höher als bei gleicher Ausrüstung mit anschließender Ofenkondensation. Auf die Bedeckung hatte dies im Normalfall keinen Einfluss (vgl. Tabelle 3).

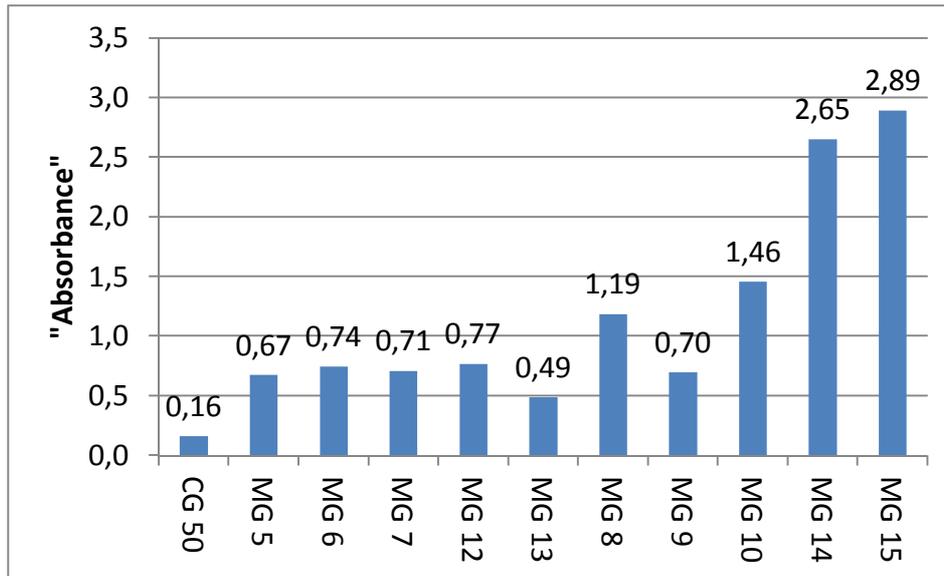
Corde, die mit AS3 oder VS ausgerüstet wurden, wurden mit  $\text{KMnO}_4$  auf ihren Gehalt an oxidierbaren Gruppen (Aminogruppe bzw. Doppelbindung) hin untersucht. Abbildung 6 zeigt das UV/Vis-Spektrum der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung für verschiedene AS3-Proben.



**Abb. 6:** Absorptionsspektren der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung für AS3-Proben.

Die Spektren weisen bei 545 nm und 525 nm jeweils ein Absorptionsmaximum auf. Mit steigender Anzahl an Aminogruppen sinkt die Absorbanz. Zur Vergleichbarkeit mehrerer Messreihen wird für jede Probe der Probenwert normiert und vom Referenzwert subtrahiert.

Diese Daten wurden für Abbildung 7 verwendet. Die Werte sind so dargestellt, dass ein hoher „Absorptionswert“ eine hohe Anzahl an funktionellen Gruppen anzeigt.



**Abb. 7:** „Absorptionswerte“ einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung für VS- und AS3-Proben.

Bei den VS-Proben (MG5-7, MG12 und 13) ist die Anzahl der detektierbaren Doppelbindungen relativ unabhängig von der eingesetzten Konzentration und der Art der Behandlung. Allein bei Probe MG 13 ist der Wert etwas geringer. Hier wurde die Probe nach dem Auftrag des Silans im Trockenschrank getrocknet und kondensiert. Die Anzahl der Doppelbindungen ist generell einerseits von der eingesetzten Konzentration und andererseits von Vernetzungsreaktionen abhängig. So kann es bei hohen Silankonzentrationen zu Reaktionen der Doppelbindungen untereinander kommen, so dass diese nicht mehr für weitere Bindungsreaktionen zur Verfügung stehen. Die Anzahl der verfügbaren Doppelbindungen lässt sich demnach nicht beliebig steigern.

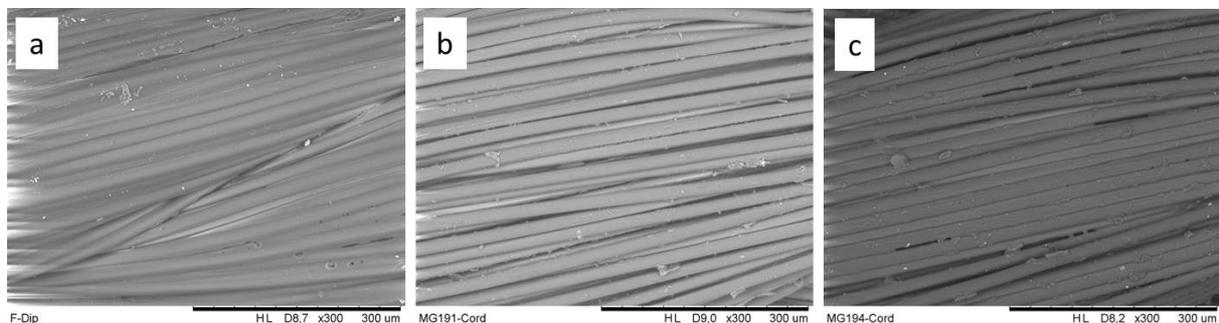
Bei den AS3-Proben (MG8-10, MG14 und 15) ist eine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Anzahl der detektierbaren Aminogruppen und der eingesetzten Silan-Konzentration erkennbar. Die „Absorptionswerte“ für MG8-10 mit niedriger Silan/Aminogruppen-Konzentration liegen deutlich unter den Werten für MG14 und 15 mit einer hohen Silankonzentration. Weiterhin scheint die Anzahl der Aminogruppen insbesondere bei der niedrigeren AS3-Konzentration auch von der Art der Behandlung abzuhängen. Die Vorbehandlung mit Plasma und die abschließende Trocknung und Kondensation im Ofen führte zur geringsten Anzahl an verfügbaren Aminogruppen im Vergleich zu den anderen Behandlungsmethoden.

### Mischungen von Silanen mit Acrylaten und/oder Latex

Die Corde, die nur mit Silanen ausgerüstet wurden, erreichten nicht die geforderten Werte im Peelttest, so dass Mischungen mit verschiedenen Acrylaten untersucht wurden. Die Acrylatgruppen sollten mit Bestandteilen der Gummimatrix reagieren und sich auch in ein Silannetzwerk integrieren lassen. Dadurch könnten sie als zusätzliche Haftvermittler dienen. Acrylate können untereinander durch UV-Strahlung oder thermische Einwirkung miteinander vernetzen und Filme bilden. Dadurch stehen jedoch die Acrylatgruppen nicht mehr zu Vernetzung mit anderen Komponenten zur Verfügung. Inwieweit die Plasmabehandlung Auswirkung auf die Vernetzung der Acrylate hat, wurde untersucht. Dazu wurden

acrylatbeschichtete Corde bei unterschiedlichen Plasmabedingungen polymerisiert und die Anzahl der anschließend noch detektierbaren oxidierbaren Gruppen mittels  $\text{KMnO}_4$  analysiert. Dabei zeigte sich, dass bei einer niedrigen Plasmaleistung die meisten Acrylatgruppen noch vorhanden waren. Mit zunehmender Plasmaleistung nahm die Anzahl der oxidierbaren Gruppen ab. Dies deutet darauf hin, dass eine Vernetzung der Acrylatgruppen untereinander stattfindet, die dann nicht mehr zur Verfügung stehen. Für die Verwendung von Acrylaten zur Haftvermittlung sollten also niedrige Plasmaleistungen gewählt werden.

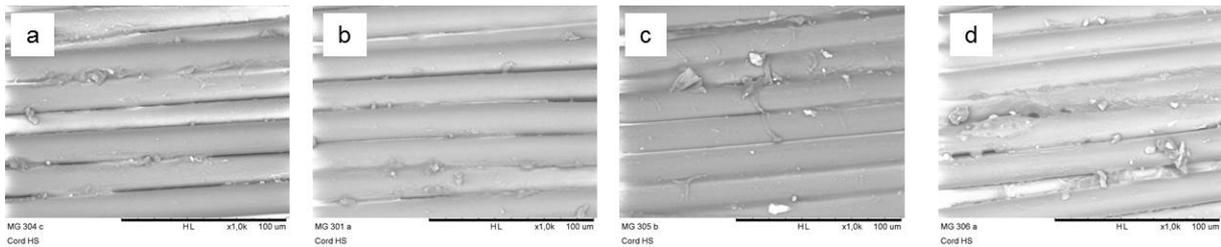
Die Zugabe von Latex zu den Ausrüstungschemikalien wurde im Projektantrag nicht beschrieben. Latex spielt jedoch im herkömmlichen RFL-Dip eine wesentliche Rolle zur Haftvermittlung zum Gummi. Ein möglicher Grund für die gute Funktion des RFL-Dips kann sein, dass durch ihn die Filamente miteinander verklebt werden und sich so die Morphologie positiv verändert. Das ausgewählte Silan-System erlaubte es jedoch nicht, solch hohen Schichtdicken zu erzeugen und die Filamente miteinander zu verkleben. Zu hohe Silan-Konzentrationen führten stattdessen zum Splintern der Ausrüstung auf den Filamenten und eine einheitliche Beschichtung war nicht mehr möglich (s. Abb. 4). Die Zugabe von Latex zur Silan-Mischung hatte zwei Vorteile: einerseits wurden die Beschichtungsflotten stabiler und auch höhere Silankonzentrationen führten zu einer gleichmäßigen Beschichtung. Dies erlaubte es, höhere Mengen an funktionellen Gruppen zur Haftvermittlung zwischen Cord und Gummi zur Verfügung zu stellen. Andererseits konnten durch den Latex Schichtdicken erreicht werden, die eine Verklebung der Filamente ermöglichten und so die Cordmorphologie dem des RFL-Dips angenähert werden. Abbildung 8 zeigt Filamente, die mit dem RFL-Dip ausgerüstet wurden im Vergleich zu Filamenten mit und ohne Latex in der Silan-Mischung.



**Abb. 8:** REM-Aufnahmen von Filamenten mit (a) RFL-Dip, (b) Silan, (c) Silan-Latex.

Beim RFL-gedippten Cord (a) ist deutlich eine Verklebung der Filamente erkennbar. Bild b zeigt Cord, der mit Silan ausgerüstet wurde, bei (c) wurde zusätzlich eine Schicht aus Latex aufgebracht. Die Zugabe des Latex führte zum teilweisen Verkleben der Filamente, wenn auch nicht so stark wie beim RFL-Dip.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Latex-Konzentration variiert. Den Effekt verschiedener Latexkonzentrationen zeigt Abbildung 9.



**Abb. 9:** REM-Aufnahmen von Filamenten ausgerüstet mit 3 % Aminosilan und einer zweiten Schicht aus (a) 7,5 %, (b) 10 %, (c) 15 %, (d) 20 % Latex.

Es ist deutlich erkennbar, dass die einzelnen Filamente ab einer Latex-Konzentration größer als 10 % miteinander verkleben. Der Einfluss auf Haftkraft und Bedeckung wurde ebenfalls untersucht und ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Latex-Konzentration.

Name	Funktionalisierung	Haftkraft (N/25 mm)	Bedeckung	Si-Gehalt (Cord) (Atom-%)
MG304	AS2(3%)-p-La(7,5%)-p	188	1,67	0,08
MG301	AS2(3%)-p-La(10%)-p	184	1,5	0,16
MG305	AS2(3%)-p-La(15%)-p	177	1,83	0,20
MG306	AS2(3%)-p-La(20%)-p	182	1,67	0,23

Die Werte für die Haftkraft und die Bedeckung unterscheiden sich bei den einzelnen Proben nicht wesentlich. Es ist allerdings auffällig, dass mit steigendem Latexgehalt der Silicium-Gehalt an der Cordoberfläche zunimmt. Dies deutet auf eine Durchmischung der beiden Schichten hin. Gäbe es eine klare Trennung zwischen den Schichten, so müsste eine dickere Latexschicht die darunter liegende Aminosilan-Schicht besser abdecken, als eine dünne Latexschicht und der Si-Gehalt abnehmen. Durch den Latex sollte zumindest kein Silicium auf die Probe gebracht werden.

Zur Ermittlung des Einflusses der Silan-Konzentration auf die Ergebnisse des Peeltests wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Silan-Konzentration variiert, während die Latex-Konzentration konstant gehalten wurde (s. Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Silan-Konzentration.

Name	Funktionalisierung	Haftkraft (N/25 mm)	Bedeckung	Si-Gehalt (Cord) (Atom-%)
MG300	AS2(2%)-p-La(10%)-p	203	1,83	0,15
MG301	AS2(3%)-p-La(10%)-p	184	1,5	0,16
MG302	AS2(4%)-p-La(10%)-p	168	1,33	0,37
MG303	AS2(5%)-p-La(10%)-p	191	1,33	0,39

Die Ergebnisse lassen eine Zunahme des Silicium-Gehaltes auf den Corden erkennen. Dies geschieht, obwohl Latex als zweite Schicht über die Silanausrüstung aufgebracht wurde. Wie die vorherigen Ergebnisse deutet dies auf eine Durchmischung beider Schichten hin und lässt darauf schließen, dass die Plasmabehandlung als Zwischenschritt nicht zu einer vollständigen Polymerisation der Silanschicht führte. Es ist theoretisch auch denkbar, dass die Latexschicht so dünn ist, dass das EDX die darunterliegende Silanschicht miterfasst. Welche der beiden

Möglichkeiten zu den Ergebnissen führten, ließ sich an Hand der zur Verfügung stehenden Messtechniken nicht ermitteln.

Es ist besonders wirtschaftlich, wenn die benötigten Chemikalien in der kleinsten notwendigen Konzentration eingesetzt werden. Daher erschien es sinnvoll, die Gesamtchemikalienkonzentration zu begrenzen. Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Gesamtkonzentration aus Silan und Latex bei 10% lag. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse.

**Tabelle 6** Vergleich von Proben aus heißverstrecktem Polyester cord GCHS mit Silan/Latex-Beschichtungen mit variierender Zusammensetzung .

Name	Funktionalisierung	Trennkraft (N/25 mm)	Bedeckung
MG347	GCHS	88,64	1,17
MG348	RFL	189,82	4,33
MG350	AS3(10%)-p	101,33	1,5
MG352	AS3(9%)/La(1%)-p	105,18	1,67
MG354	AS3(8%)/La(2%)-p	124,17	1,67
MG356	AS3(7%)/La(3%)-p	128,84	1,5
MG358	AS3(6%)/La(4%)-p	96,09	1,5
MG360	AS3(5%)/La(5%)-p	105,88	1,17
MG362	AS3(4%)/La(6%)-p	109,1	1,83
MG364	AS3(3%)/La(7%)-p	111,82	1,5
MG368	AS3(2%)/La(8%)-p	105,75	1,33
MG370	AS3(1%)/La(9%)-p	99,43	1,23

Die Ergebnisse im Peeltest liegen so dicht beieinander, dass keine klare Aussage über das beste Mischungsverhältnis getroffen werden kann.

### Waschversuche

Die Vorbehandlung der Corde mit Plasma vor dem eigentlichen Chemikalienauftrag erzielt neben der Erzeugung funktioneller Gruppen auch einen gewissen Reinigungseffekt. Ob diese Reinigung einen entscheidenden Vorteil auf die Haftung zwischen Cord und Gummi hat, wurde in Waschversuchen untersucht. Hierbei wurden die Rohcorde zunächst mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Erst dann wurde die Ausrüstung aufgebracht.

Insbesondere die zweite Charge des verwendeten Rohcords CG50 wies eine große Menge an Schlichte und/oder anderen Prozessrückstände auf, so dass sich hier eine vorherige Reinigung empfahl. Die Vergleiche mit ungewaschenen Proben sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Vergleich gewaschener und ungewaschener Corde.

Name	gewaschen	Ausrüstung	$\Delta\text{Ads.}$ ( $\text{KMnO}_4$ ), 545 nm	Einsinkzeit (s)	Trennkraft (N/25 mm)	Bedeckung
MG2066	ja	AS1-ArPI	0,70	52	170	1.5
MG207	nein	AS1-ArPI	0,47	171	143	1.67
MG209	ja	AS1-p-La	0,48	24	147	2
MG203	nein	AS1-p-La	0,52	56	133	1.5
MG225	ja	AS2/La-p	1,45	53	174	1,17
MG214	nein	AS2/La-p	1,41	61	139	1,5

Die Daten zeigen einen deutlichen Einfluss des Waschens. So war die Einsinkzeit eines Wassertropfens auf den Corden bei den gewaschenen Proben jeweils niedriger als bei den ungewaschenen Proben. Durch den Waschvorgang wurden die Proben also zugänglicher für den aufgebrachtten Wassertropfen. Dies kann damit zusammenhängen, dass (hydrophobe) Produktionsrückstände, die Einfluss auf die Kapillarkräfte hatten, entfernt wurden. Gleichzeitig stiegen die Haftkräfte für gewaschene Proben um 15-25 N/25 mm an, obwohl die Anzahl der detektierbaren oxidierbaren funktionellen Gruppen ( $\text{KMnO}_4$ -Test) mehr oder weniger gleich war. Die Zunahme der Haftkraft hat deutliche Vorteile für die spätere Reifenproduktion. Auf die Bedeckung hatte der Waschschritt keinen Einfluss.

#### CG50, CEHS und CHS50

Von Continental wurden dem FTB verschiedene Cordtypen zur Verfügung gestellt, die sich in der Art der Ausrüstung und ihren generellen Eigenschaften unterscheiden. Es wurden Corde verschiedenen Typs mit der gleichen Ausrüstung funktionalisiert um den Einfluss des Cordtyps bzw. seine Vorbehandlung durch den Cordhersteller auf Trennkraft und Bedeckung zu ermitteln. Tabelle 8 zeigt die entsprechenden Daten.

**Tabelle 8:** Vergleich von Proben aus verschiedenen Cordtypen.

Name	Cordtyp	Funktionalisierung	Trennkraft (N/25 mm)	Bedeckung
MG153	CG50	La/AS4-p	121	1,17
MG154	CEHS	La/AS4-p	124	1,5
MG161	CG50	AS1-p	136	1,83
MG162	CEHS	AS1-p	136	1,68
MG130	CG50	AS4-p	124	1,67
MG131	CHS50	AS4-p	156	1,83
MG135	CG50	VS-p	85	1,5
MG138	CHS50	VS-p	174	1,83

Vergleiche der beiden Cordtypen CG50 und CHS zeigten bei gleicher Ausrüstung keine Unterschiede bei Trennkraft und Bedeckung. Dagegen waren klare Vorteile des CHS50 im Vergleich zum CG50 erkennbar. Wurde der erste Cordtyp eingesetzt, so war die Trennkraft deutlich, um mehr als 30 N/25 mm, und die Bedeckung leicht erhöht. Außerdem weist der CHS50-Cord eine deutlich erhöhte Einsinkzeit eines Wassertropfens an seiner Oberfläche auf als der CG50-Cord. Dies hat natürlich auch Einfluss auf die Flottenaufnahme / das Eindringen der Beschichtung. Es ist möglich, dass durch die thermische Vorbehandlung und die dadurch glattere Oberfläche des CHS50-Cords weniger Ausrüstungschemikalien in das Cordinnere dringen und sich stattdessen vermehrt an der Oberfläche anlagern. Dadurch kann es zu einem gleichmäßigeren Beschichtungs-Film um den Cord herum kommen, was eine höhere Trennkraft erklären könnte. Leider konnte dies nicht durch mikroskopische Aufnahmen bestätigt werden, da die hierfür notwendigen Querschnittsbilder mit den verfügbaren Mitteln keine aussagekräftigen Ergebnisse lieferten.

Zur Bestätigung der guten Ergebnisse mit dem CHS-Cord wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, bei dem CG50- und CHS50-Corde mit verschiedenen Ausrüstungen miteinander verglichen wurden. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse.

**Tabelle 9:** Vergleich von Proben aus verschiedenen Cordtypen.

Name	Cordtyp	Funktionalisierung	Trennkraft (N/25 mm)	Bedeckung
MG270	CG50N	--	132	1,17
MG272	CHS	--	189	1,5
MG273	GCG50N	AS2-p-La-p	162	1,67
MG274	GCHS	AS2-p-La-p	199	2,5
MG277	GCG50N	p-Acr1/MS-AS2/La-p	161	1,83
MG278	GCHS	p-Acr1/MS-AS2/La-p	178	1,83
MG279	GCG50N	Acr1/MS3 in EtOH-p	180	2
MG280	GCHS	Acr1/MS3 in EtOH-p	163	1,33
MG281	GCG50N	VS-p	110	2,5
MG282	GCHS	VS-p	138	1,17
MG286	GCG50N	AS1-p	94	2,33
MG287	GCHS	AS1-p	97	1,33

Beim Vergleich der Haftkräfte zeigen sich deutliche Vorteile des CHS50-Cords gegenüber dem CG50-Cord (außer MG279/MG280). Beim CHS50 war die Trennkraft zwischen 3 und 30 N/25 mm erhöht. Bei der Bedeckung lassen sich leicht höhere Werte für den greige Cord erkennen. Diese Ergebnisse führten dazu, dass weitere Versuche mit dem hot-stretched Cord durchgeführt wurden.

#### 2.1.4.2 Polyesterproben bei Continental

Wie in AP 3 beschrieben, wurde die Plasmaanlage im Laufe des Projektes vom FTB zu Continental verlegt. Dies hatte den Vorteil, dass nun funktionalisierte Proben am gleichen Ort in Gummi eingebettet werden konnten und so z.B. auch zeitabhängige Effekte untersucht werden konnten.

Zu Beginn war es notwendig, die am FTB entwickelten Prozesse auf die Anlage bei Continental zu übertragen und zu überprüfen, inwieweit sich die Ergebnisse vergleichen lassen. So wurde zunächst die Flottenaufnahme des Cords an Beschichtungsdispersion verglichen. Ergebnisse mit heißverstrecktem Polyester cord sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die Flottenaufnahme in der Einheit wurde dabei direkt nach dem Tauchbad bestimmt, bevor weitere Flotte an den Transportrollen abgestreift werden konnte.

**Tabelle 10:** Vergleich der Flottenaufnahme von heißverstrecktem Polyester cord.

Name	Cord	Funktionalisierung	Flottenaufnahme (%)	Trockenaufgabe (%)
MG373	CHS	AS1/AS3-p	12,3	2,0
MG406	CHS	AS2-o-La-p	7,7/11,6	1,2/1,9
MG421	CHS	AS2/La-p	11,8	1,1
LP06	CHS	p-La-o	n.b.	2,3
LP07	CHS	La-o	42	1,3

Auch wenn die Flottenaufnahme mit 42 % fast viermal so hoch ist, wie bei den durch foulardieren beschichteten MG-Proben (11-12%), ist die Trockenaufgabe vergleichbar.

### Waschversuche

Generell haben Waschschriffe den Vorteil, dass Ergebnisse von Versuchen mit unterschiedlichen Cord-Chargen besser miteinander vergleichbar sind, da die Vorbehandlung der Corde Einfluss auf die Ergebnisse der Funktionalisierung haben kann. Allerdings war der Waschprozess, so wie er mit den Möglichkeiten am FTB durchgeführt wurde, so aufwendig, dass er nicht empfehlenswert ist. Bei Continental wurde der Waschprozess noch einmal aufgenommen, da er durch die dort vorhandenen Dip-Bäder und Trocknungsmöglichkeiten, wesentlich einfacher zu gestalten war. So wurde Cord vor der Ausrüstung gewaschen und die Ergebnisse mit ungewaschenem Cord verglichen. Tabelle 11 zeigt eine Übersicht über diese Versuche mit Ergebnissen aus den Peeltests.

**Tabelle 11:** Vergleich von gewaschenen und ungewaschenen Corden.

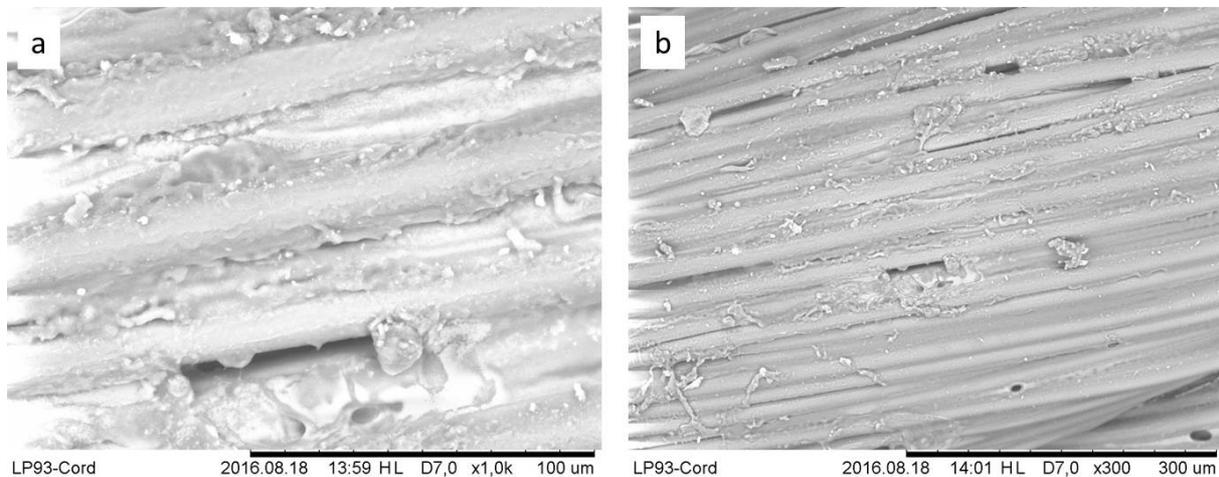
Name	gewaschen	Trennkraft (N/25 mm)	Bedeckung
LP82	ja	105	2,5
LP84	nein	110	3,0
LP83	ja	58	1,2
LP86	nein	83	1,5

Das Waschen hat nur einen geringen Effekt auf die Bedeckung. Auch bei der Haftkraft lässt sich keine eindeutige Tendenz erkennen. Insgesamt ist es vorteilhaft, wenn ohne Waschen gleiche oder bessere Ergebnisse erzielt werden, denn so kann dieser Schritt eingespart und die Produktionskosten gesenkt werden.

### Verwendung eines Predips bei Polyester corden

Bei der herkömmlichen RFL-Ausrüstung werden Polyesterproben mit einem Vordip behandelt, um die Haftung der RFL-Chemikalien zu verbessern. Etwas Ähnliches wurde auch in diesem Projekt getestet.

In einer ersten Versuchsreihe wurden die Corde mit einer Ausrüstung aus Glycidoxysilan/Latex behandelt. Im Anschluss wurde ein Silan/Latex-Dip in einem zweiten Dip-Bad aufgetragen und dann die Proben getrocknet und kondensiert. Insgesamt zeigten sich bei den Versuchen Vorteil des Predips im Vergleich zu Proben, die ohne Predip ausgerüstet wurden. So hatte z.B. Probe LP75 (ohne Vordip) eine Trennkraft 84 N/25 mm, und eine Bedeckung von 1,3 während Probe LP93 mit gleicher Ausrüstung aber mit Vordip auf Werte von 104 N/25 mm für die Trennkraft und 1,7 für die Bedeckung kam. Obwohl diese Ergebnisse positive Einflüsse des Predips zeigen, waren sie noch weit von den Werten des RFL-Dips entfernt. Ein Grund hierfür scheint die ungleichmäßige Beschichtung, wie sie die REM-Aufnahmen in Abbildung 10 demonstrieren.



**Abb. 10:** REM-Bilder von PET-Corden ausgerüstet mit einem Predip und einer zweiten Schicht, a) 1000 fache Vergrößerung und b) 300 fache Vergrößerung.

In weiteren Versuchsreihen wurde einerseits ein kommerzieller Predip verwendet und andererseits Corde eingesetzt, die vom Hersteller schon Adhäsionsaktiviert (=aa) waren. Die besten Proben erreichten hier eine Trennkraft von 146 N/25mm und eine Bedeckung von 2,8 im Peeltest. Sie gehörten damit zu den besten Werten, die während des gesamten Projektes für Polyester erzielt wurden. Auch wenn die Ergebnisse mit den aaPET-Corden vielversprechend waren, so war davon auszugehen, dass im restlichen Projektzeitraum die Ergebnisse nicht so weit verbessert werden können, dass sich der Einsatz von Polyester im Teststreifen rechtfertigen lassen würde. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiter verfolgt.

#### 2.1.4.3 Nyloncorde

Neben Polyester wird auch Polyamid, speziell PA6.6 (Nylon) im PKW-Reifen verbaut. Es findet dort Anwendung als Spulbandage.

Vorversuche zeigten, dass Ergebnisse der Versuche mit Polyester nicht auf andere Materialien übertragbar waren. Deswegen wurden auf Nyloncord weitere Silane und Silanmischungen untersucht. Allgemein hat Nylon eine besser aktivierbare Oberfläche als Polyester. So ist bei

der klassischen Beschichtung mit RFL-Dip auch keine gesonderte Primerschicht nötig. Beispiele von Versuchsergebnissen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 12:** Versuchsergebnisse mit Nyloncord am FTB

Name	Funktionalisierung	Trennkraft (N/25 mm)	Bedeckung
MG378	ohne	82,6	1
MG379	RFL	183,13	4,33
MG380	AS1-p	99,18	1,17
MG 425	VS-p	105,18	1,67
MG 426	AS3-p	108,45	1,83
MG 427	AS2/La-p	124,17	1,67
MG 428	AS2/La-p	100,17	2
MG 429	CS-p	128,84	1,5
MG 430	TS/La-p	89,23	1,33
MG 431	TS/GS2-p	96,09	1,5
MG 432	Acr1/VS/La-p	115,57	1,5

Am FTB wurde eine maximale Bedeckung von 1,83 erreicht. Auch die maximal erreichte Adhäsion betrug 128 N/25 mm und entsprach damit den auf Polyester cord erreichbaren Werten.

Nachdem die Plasmaanlage zu Continental transportiert worden war, wurden unter anderem verschiedene Silan/Latex-Mischungen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass insbesondere die Silan-Konzentration von Bedeutung war und einen gewissen Wert nicht unterschreiten durfte. Die funktionellen Gruppen der Silane, z.B. Amino- oder Glycidoxygruppen sind für die Haftung zum Cord von entscheidender Bedeutung. Das Latex hat in der Mischung die Aufgabe, eine gute Mischung zum Gummi herzustellen.

Mit einer optimierten Ausrüstung wurden für Nyloncord ähnliche Werte wie beim RFL-Dip erhalten wurden. Mit einer Bedeckung von 4,3 lag der Wert auch deutlich über dem geforderten Wert von 3,5. Bei Polyester wurden diese Werte nicht erreicht.

### Waschversuche

Es wurden Versuche zur Vorbehandlung mittels Waschen durchgeführt. Dabei wurde die chemische Zusammensetzung der Ausrüstung konstant gehalten. Tabelle 13 zeigt die Versuchsbedingungen.

**Tabelle 13:** Vergleich von gewaschenen und ungewaschenen Nyloncorden.

Name	gewaschen	Trennkraft (N/25 mm)	Bedeckung
LP117	ja	98	1,5
LP114	nein	133	2,5
LP116	ja	158	3,5
LP115	nein	175	4,8

Das Waschen scheint einen negativen Einfluss zu haben. Nach dem Waschen sanken bei allen Proben sowohl die Werte für die Bedeckung als auch für die Haftkraft im Vergleich zu ungewaschenen Proben. Dies kann positiv bewertet werden, denn so kann der Waschschritt eingespart und die Produktionskosten gesenkt werden.

#### 2.1.4.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses APs lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Es wurden verschiedene Arten von Polyestercord ausgerüstet. Dabei zeigte die Vorbehandlung Einfluss auf nachfolgende Hafteigenschaften. Mischungen mit Acrylaten waren nicht zielführend. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Aminosilan und Latex erzielt. Waschen wirkte sich nicht eindeutig positiv aus. Die Plasmavernetzung nach dem Chemikalienauftrag zeigte Vorteile gegenüber einer Ofenvernetzung. Die Verwendung eines Predips erwies sich als vielversprechend. Insgesamt wurden aber nicht die Haftwerte und Bedeckungen erreicht, die für einen Reifentest notwendig gewesen wären.

Beim Nyloncord erwies sich eine Vorwäsche kontraproduktiv. Eine Ausrüstung mit der Mischung aus einem Silan und Latex führte zu vergleichbaren Peeltestergebnissen wie RFL-gedippte Proben.

### 2.1.5 AP 5: Cord-Analyse

#### 2.1.5.1 Details der Analytikmethoden

Die Eigenschaften der Corde wurden auf vielfältige Weise untersucht. Hierzu wurde instrumentelle Analytik verwendet, wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit angeschlossener energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Thermoschrumpf-Messungen und Kraft-Dehnungsmessung.

Die Oberflächenmorphologie der Corde wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (Hitachi, TEM 3000) analysiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden stets Bilder mit der gleichen Vergrößerung aufgenommen. Ein Mapping der Oberflächenelemente wurde mittels angeschlossener EDX-Einheit durchgeführt. Es wurden je drei Messungen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über den prozentualen Anteil (in At%) der Elemente. Dabei wurden stets die Elemente Kohlenstoff (C, rosa), Sauerstoff (O, blau), Stickstoff (N, grün), Schwefel (S, gelb), Silicium (Si, orange) und Zink (Zn, weiß) betrachtet.

Die thermischen Eigenschaften der Corde wurden mit einem Messgerät der Fa. Lenzing (TST-2) untersucht. Hierbei wurden die effektive Schrumpflänge und –kraft bei verschiedenen Temperaturen bis 230°C und einem Vorspanngewicht von 0,02 g/dtex je über einen Zeitraum von 60 s bestimmt.

Darüber hinaus erfolgte die Detektion vorhandener funktioneller Gruppen an den Corden durch verschiedene Farbreaktionen und Messung der Absorption der Farbstofflösung. Die Diagramme wurden so aufgetragen, dass große „Absorptionswerte“ eine große Anzahl funktioneller Gruppen anzeigen.

Hydroxylgruppen ließen sich mithilfe des H-Säure-Tests nachweisen. Hierzu wurde zunächst Nitriersäure an die Hydroxylgruppen gebunden und sauer wieder abgespalten. Durch Reaktion mit Sulfanilsäure bildete sich ein Diazoniumsalz, welches mit H-Säure zu einem roten Farbstoff reagierte, der detektiert werden konnte.

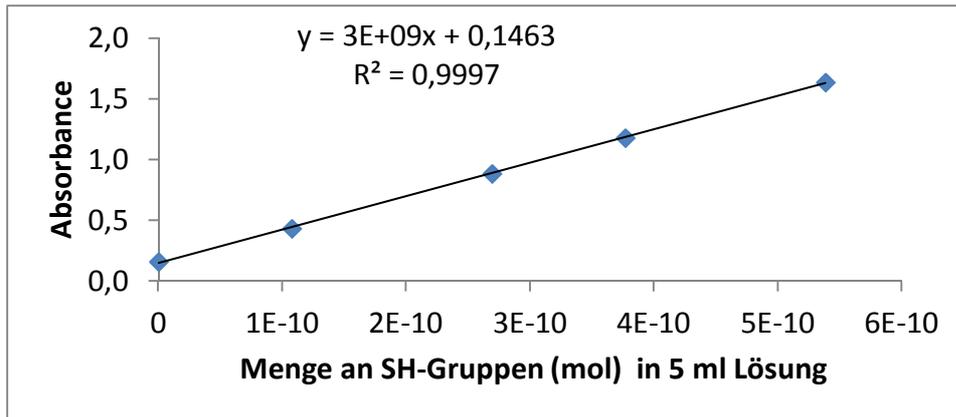
Carboxylgruppen wurden mittels Methylblau nachgewiesen, welches an die Carboxylgruppen band. So zeigte eine Entfärbung der Lösung das Vorhandensein der funktionellen Gruppen an. Die gezeigten Spektren zeigen die Differenz aus reiner Methylblau-Lösung und Probenlösung.

Amino- und Vinylgruppen wurden durch die Reaktion mit Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) detektiert.  $\text{KMnO}_4$  oxidierte diese Gruppen und es entstand Braunstein. Die vormals violette Lösung entfärbte sich hierbei in dem Maß, wie oxidierbare Gruppen an den Corden vorhanden waren. Die gezeigten Spektren zeigen die Differenz aus reiner  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (Referenz) und Probenlösung.

Die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Corde wurde mit Hilfe des *Tropfentests* bestimmt. Hierbei handelte es sich um eine Abwandlung des Steighöhentests für Gewebe. Beim Tropfentest wurde ein Stück Cord waagrecht eingespannt und dann ein Tropfen einer blau gefärbten wässrigen Lösung auf den Cord getropft. Es wurde einerseits die Zeit gemessen, die der Tropfen zum Einsinken brauchte und andererseits die Größe der Ausbreitung des Tropfens (=Spreitung) auf dem Cord nach 60 sec. bestimmt. Proben, bei denen der Tropfen nach 3 min. noch nicht eingesunken war, wurden zusätzlich mit dem *Einsinktest* untersucht. Hier wurden Lösungen mit verschiedenen Verhältnissen an Wasser und Isopropanol (wie bei der Bestimmung der Wassernote, 3M-Test) verwendet. Ein Stück des Cords wurde auf die Flüssigkeitsoberfläche gelegt und die Mischung ermittelt, bei der der Cord einsank. Je höher der Isopropanol-Anteil im Gemisch war, desto hydrophober war die Flüssigkeit und desto hydrophober war auch die Cordoberfläche. Die Worte „hydrophil“ und „hydrophob“ beschreiben in diesem Zusammenhang allerdings nur bedingt die Oberflächeneigenschaften des Cords. Vielmehr spielen bei diesem Test Kapillarkräfte und die Morphologie des Cords eine ebenso große Rolle, wie funktionale (polare/unpolare) Gruppen an der Cordoberfläche.

Thiolgruppen wurden mit Ellmann's Reagenz nachgewiesen. Dieser Test wurde ursprünglich für die Analyse von Proteinen entwickelt und für textile Bedürfnisse abgewandelt. Durch die Reaktion von Thiolgruppen auf den Corden mit DTNB (5,5'-Dithio-bis (2-nitrobenzoesäure), Ellmann's Reagenz) bildete sich ein gelbes Anion, dessen Absorptionsspektrum gemessen wurde.

Um die Ergebnisse der Farbstofftests einordnen zu können, wurden Kalibriergraden zur Analyse mit  $\text{KMnO}_4$  und mit dem Ellmann's Reagenz erstellt. Anhand dieser konnte eine bestimmte Absorption einer bestimmten Menge an funktionellen Gruppen im Cord zugeordnet werden. Abbildung 11 zeigt dies am Beispiel von Mercaptosilan (MS), das mit Ellmann's Reagenz detektiert wurde.



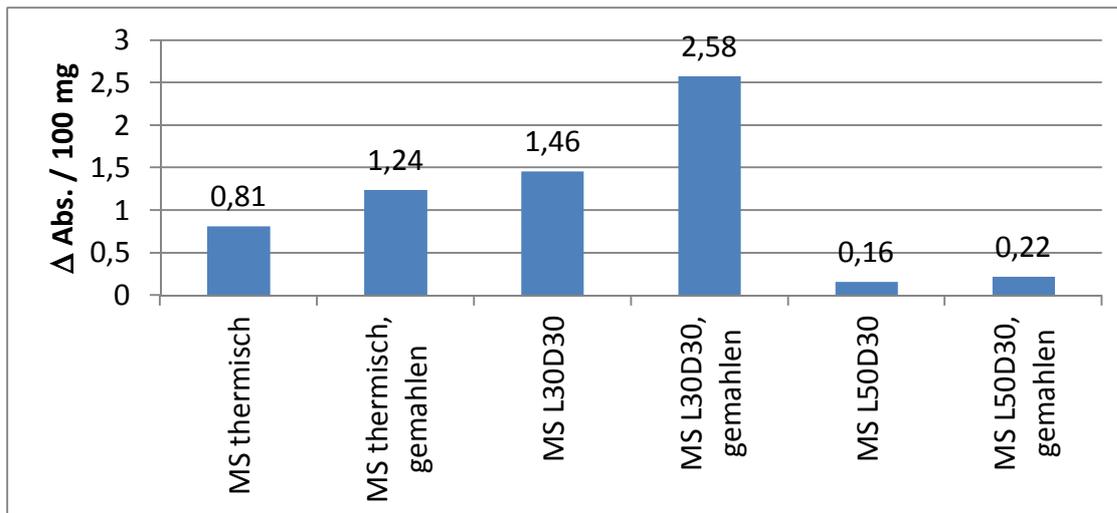
**Abb. 11:** Kalibriergrade von MS mit Ellmann's Reagenz.

Zur Kalkulation der möglichen funktionellen Gruppen auf einem Stück Cord, wurden ein Cord mit einer Länge von 30 cm, einem Probengewicht von 100 mg und einem Durchmesser von 0,78 mm verwendet. Daraus errechnete sich eine Cordoberfläche von 735,133 mm<sup>2</sup>. Da der Cord keine glatte Oberfläche hat, sondern eine Filamentstruktur hat, ist die tatsächliche Cordoberfläche um ein Vielfaches größer als hier angenommen. Bei einer Silankonzentration in der Beschichtungsflotte von 4 % und einer Flottenaufnahme von 25 % beträgt der theoretische Silangehalt auf dem Cord 3 µmol. Tabelle 14 zeigt die ermittelten Werte aus der Analyse von MS-Proben mit Ellmann's Reagenz.

**Tabelle 14:** Werte für Silangehalt in Abhängigkeit von den Plasmabedingungen.

Name	MS-o	MS-L20D40	MS-L30D40	MS-L40D40	MS-L50D40	MS-L60D40
µmol (SH)	6,58 * 10 <sup>-6</sup>	1,7 * 10 <sup>-4</sup>	9,23 * 10 <sup>-5</sup>	8,63 * 10 <sup>-5</sup>	9,26 * 10 <sup>-5</sup>	3,50 * 10 <sup>-6</sup>

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurden nur etwa 1/100000 der aufgebrauchten Thiolgruppen detektiert. Ein Grund dafür könnte sein, dass nicht alle funktionellen Gruppen für das Farbreagenz zugänglich waren. Beim Auftrag der Silane wurden sie durch das Abquetschen im Foulard auch ins Cordinnere gebracht. Die Lösung des Ellmann's Reagenz wurde dagegen drucklos aufgebracht, so dass sie nicht so weit ins Cordinnere eindringen konnte. Zur Überprüfung wurde ein MS-Cord mit einer Mühle zermahlen und sowohl der gemahlene als auch der ungemahlene Cord mit Ellmann's Reagenz untersucht. Das Ergebnis zeigt Abbildung 12.

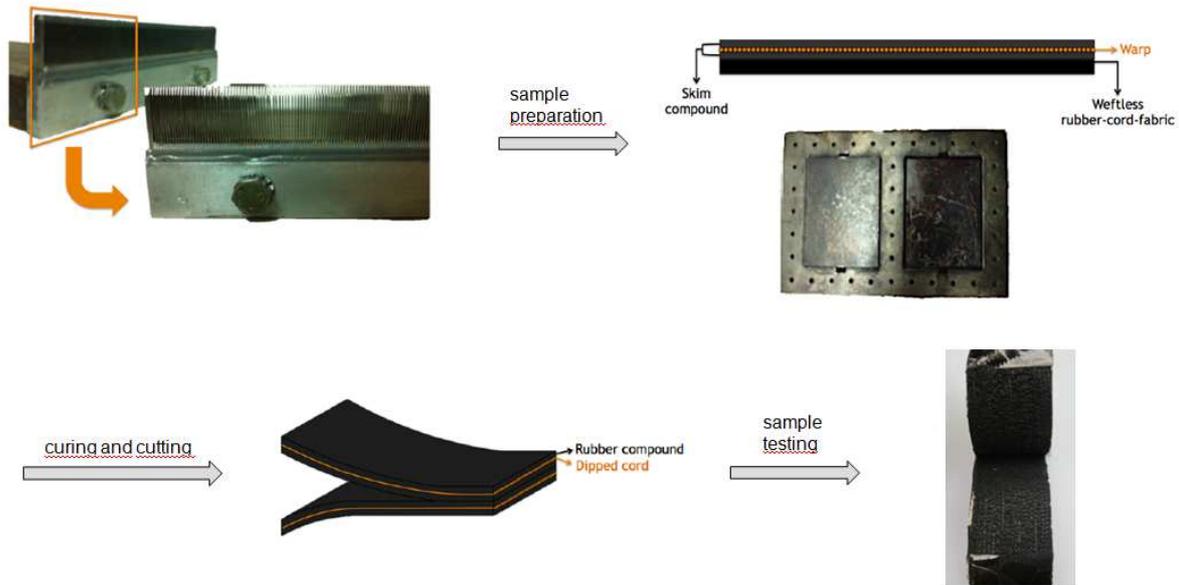


**Abb. 12:** Vergleich zwischen Corden, die mit Mercaptosilan ausgerüstet und unterschiedlich behandelt wurden. Detektion der SH-Gruppen mit Ellmann's Reagenz.

Es zeigte sich, dass 40–75 % mehr Thiolgruppen detektiert wurden, wenn der Cord zermahlen wurde. Nichtsdestotrotz ließen sich beim Thioltest nur ein sehr geringer Teil der theoretischen Gruppen nachweisen. Ein weiterer Grund für die geringe Menge an detektierten Thiolgruppen könnte sein, dass die Thiolgruppen miteinander oder mit anderen funktionellen Gruppen reagierten und nicht mehr als freie Thiole am Cord zugänglich waren.

Mit Hilfe des Peeltests wurde die Adhäsion zwischen Gummi und Cord bestimmt. Dazu wurden aus beiden Materialien mehrschichtige Probenkörper hergestellt und mittels einer Zugprüfmaschine die Trennkraft, die zum Trennen der Schichten benötigt wurde, ermittelt. Außerdem wurden die Probenkörper nach der mechanischen Belastung visuell begutachtet und die Bedeckung des Cords mit Gummi beurteilt. Zur Auswertung diente eine interne Skala zwischen 1 (keine Bedeckung) und 5 (vollständig bedeckt). Diese Tests wurden bei Continental durchgeführt. Abbildung 13 zeigt schematisch die Herstellung der Probenkörper und Abbildung 14 Fotos von Proben mit unterschiedlicher Bedeckung.

## Sample Testing – Peel Test



**Abb. 13:** Herstellung eines Peel-Test Probekörpers.



**Abb. 14:** Peeltestprobekörper nach dem Peelttest. Die Werte für die entsprechende Bedeckung stehen unter den Proben.

Zu Beginn des Projektes wurde eine EPDM (ends per decimeter) von 100 verwendet. Das bedeutet, dass auf 10 cm Probekörperbreite 100 Fäden gleichmäßig gewickelt wurden. Ab Probe MG347 wurde die EPDM auf 120 erhöht, so dass die Fäden dichter lagen und sich in Folge dessen weniger Gummi zwischen den einzelnen Fäden befand. Dies ermöglichte eine genauere Differenzierung zwischen den einzelnen Proben, da die Gummi-Gummi-Haftung eine geringere Rolle spielt und die Filament-Gummi-Haftung stärker betont wird.

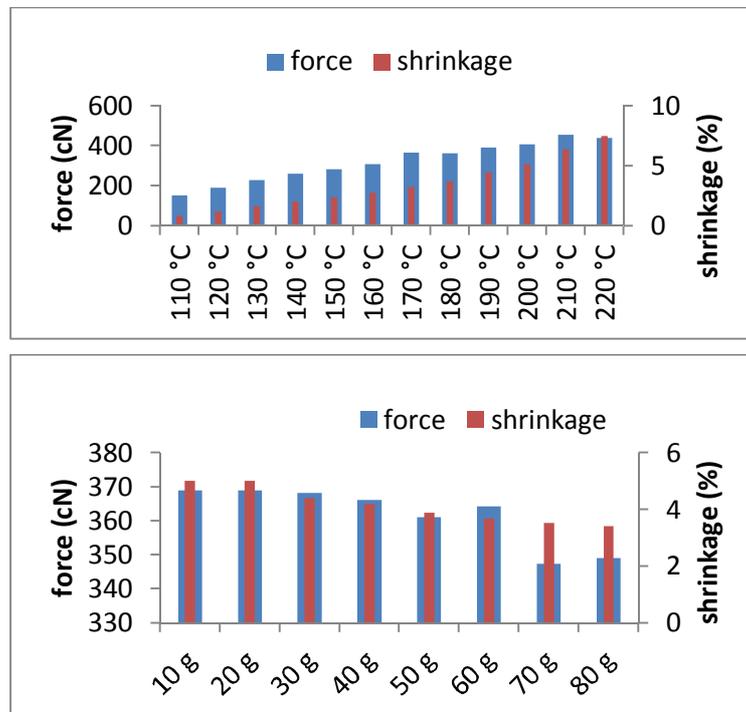
### 2.1.5.1 Analytik der unfunktionalisierten Polyester corde

Bevor die Corde mit Plasma und Chemikalien funktionalisiert wurden, wurden am FTB ihre Eigenschaften untersucht.

#### Schrumpfverhalten

Da es sich bei der Plasmabehandlung auch um eine thermische Behandlung handelt, musste das Schrumpfverhalten der Corde untersucht werden. Dieses stellt in der Reifenproduktion

eine wichtige Komponente dar, da hierdurch maßgeblich die Fahreigenschaften beeinflusst werden. Die unbehandelten Corde wurden mithilfe eines Thermoschrumpfgerätes untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 15 dargestellt.



**Abb. 15:** Thermoschrumpfverhalten von CG50; oben: mit 60 g Vorspannung, unten: bei 180 °C.

Im oberen Diagramm zeigt sich ein steigender Schrumpf bei steigender Temperatur, im unteren Diagramm nimmt der Schrumpf mit steigender Vorspannung ab. Hierdurch zeigt sich, dass die Rohware ein hohes Potential zum Schrumpfen bei Temperatureinwirkung hat.

### Oberflächeneigenschaften

Durch die verschiedene Vorbehandlung der Corde beim Reifenhersteller (s. Tabelle 1, AP 2) unterschieden sich die einzelnen Cordtypen stark in ihrem Verhalten gegenüber Wasser. Die folgende Tabelle 14 unterstreicht dies durch die Werte des Tropfentests.

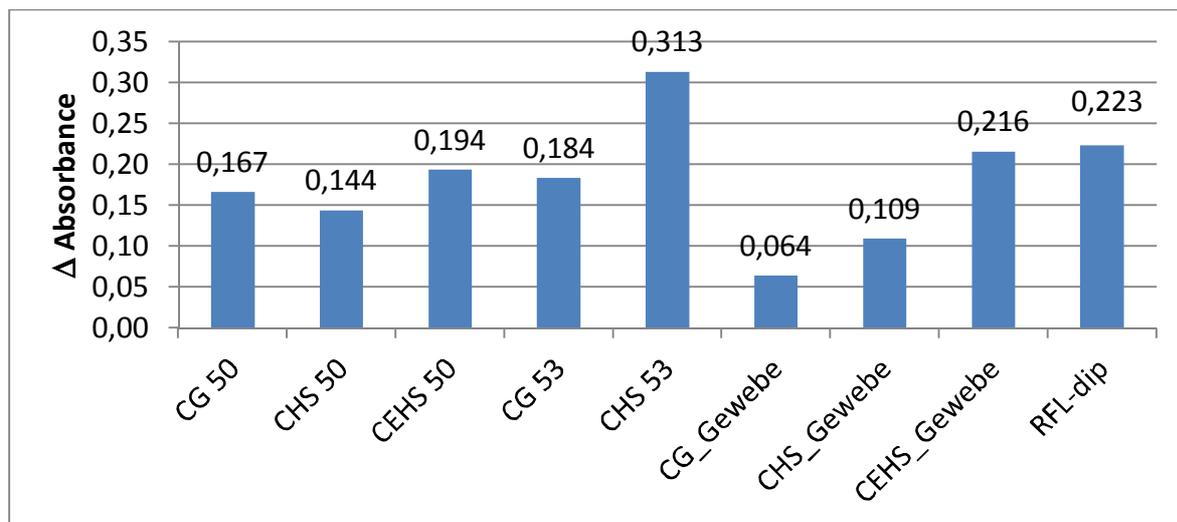
**Tabelle 14:** Ergebnisse des Tropfentests unfunktionalisierter Corde.

Cord	Einsinkzeit (s)	Tropfenausbreitung nach 60 s (mm)
CG50	24,0 ± 6,5	99,5 ± 1
CG53	23,6 ± 9,8	99,0 ± 3,2
CHS50	461,0 ± 151,0	47,2 ± 18,0
CHS53	477,7 ± 51,9	31,0 ± 1,3
CEHS	586,2 ± 37,8	42,2 ± 1,9

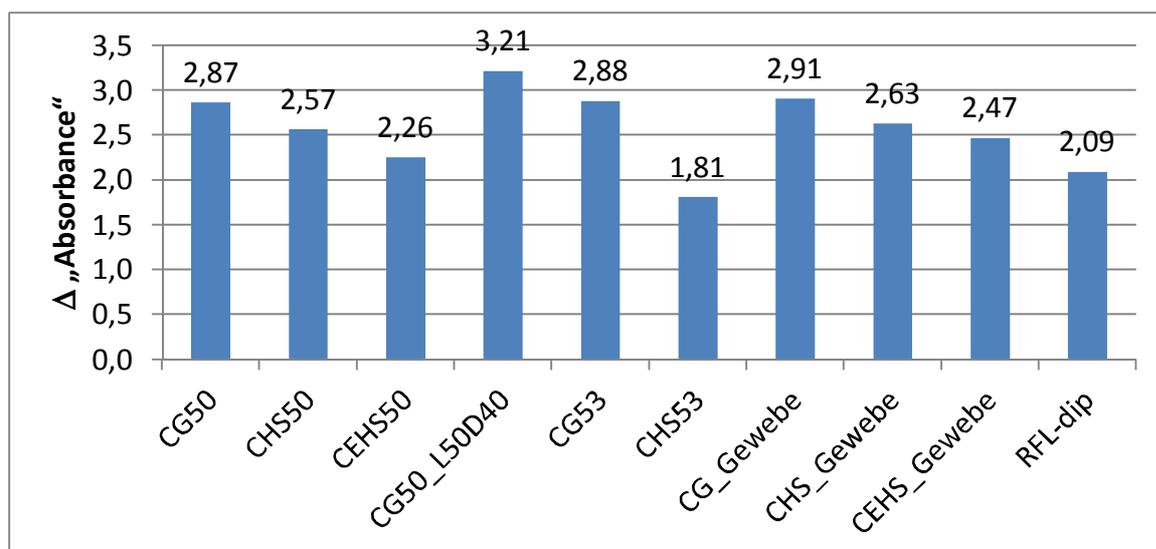
Die thermische Vorbehandlung hatte einen größeren Einfluss auf die Hydrophobie der Corde als die chemische Voraktivierung. So unterschieden sich die greige Corde CG50 und CG53

kaum untereinander, ebenso wie die hot-stretched Corde CHS50 und CHS53. Zwischen den greige Corden und den hot-stretched Corden bestand dagegen ein großer Unterschied: die thermische Behandlung erhöhte die Einsinkzeit um das 20fache und die Tropfenausbreitung wurde um mehr als die Hälfte verringert. Vermutlich wurde die Oberfläche durch die Heißver Streckung geglättet und so Kapillareffekte, die bei den greige Corde auftraten, verringert. Dies resultierte in langen Einsinkzeiten. Beim CEHS führten die funktionellen Gruppen an der Oberfläche zu einer weiteren Verlängerung der Einsinkzeit.

Wichtig für die Bewertung funktionalisierter Corde ist das Wissen um die Anzahl funktioneller Gruppen auf der Cordoberfläche vor einer Ausrüstung. Abbildungen 16 und 17 zeigen daher Ergebnisse des Methylenblau- und des H-Säuretests zur Detektion von Carboxy- und Hydroxygruppen.



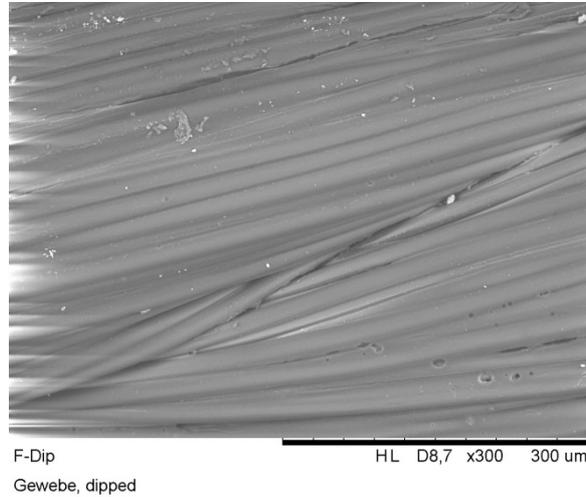
**Abb. 16:** Verbrauch von Methylenblau bei unbehandelten Corden.



**Abb. 17:** Verbrauch von H-Säure bei unbehandelten Corden.

Es sind Unterschiede zwischen den Proben erkennbar, die auf der unterschiedlichen Art der Ausrüstung und thermischen Behandlung beruhen. Jedoch war die Anzahl funktioneller Gruppen auf den Corden insgesamt recht klein. Auffällig ist, dass dies auch für den Cord mit dem RFL-Dip zutrifft. Das zeigt, dass zumindest keine hohe Anzahl an Hydroxy- oder

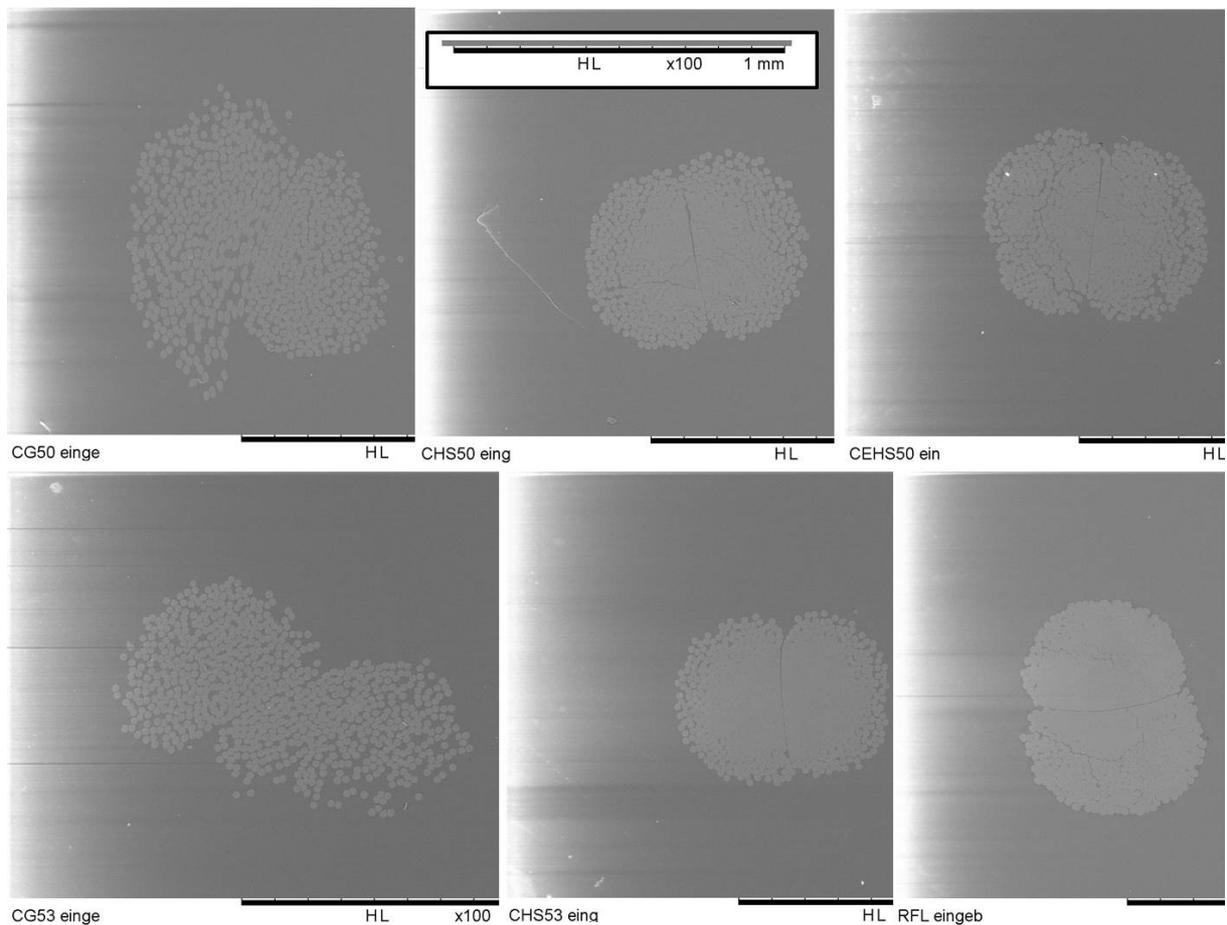
Carboxygruppen notwendig ist, um eine gute Haftung zwischen Cord und Gummi zu erreichen. Neben den chemischen Eigenschaften spielen hier wahrscheinlich auch morphologische Eigenschaften eine Rolle. Abbildung 18 zeigt ein REM-Bild eines Cordes mit RFL-Dip.



**Abb. 18:** REM-Aufnahmen von Cord mit RFL-Dip.

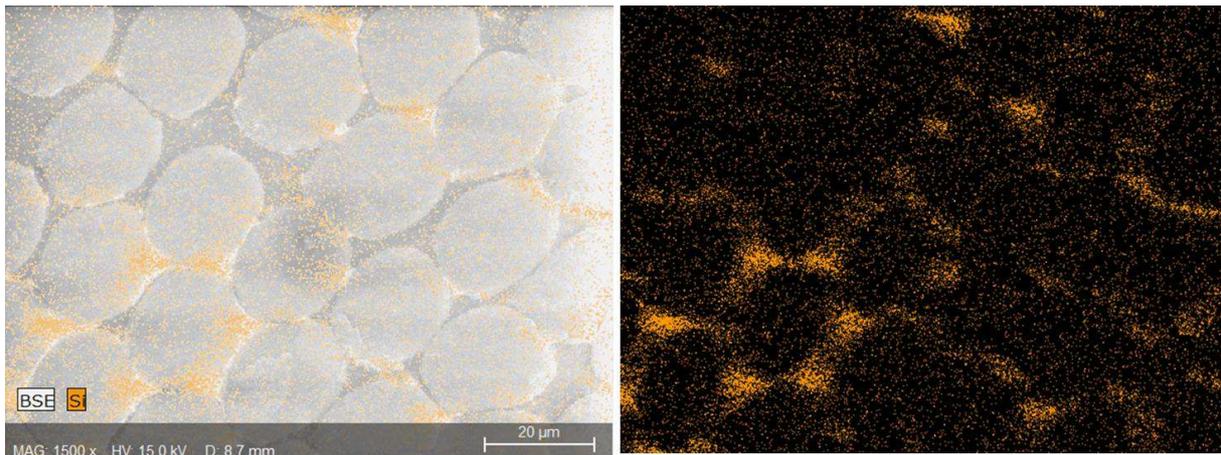
Es ist eine vollständige Umhüllung der Filamente erkennbar und die Filamentstruktur ist schon stark überdeckt.

Zur Beurteilung der Cordstruktur wurden die Rohcorde in ein Harz eingebettet und der Querschnitt der Corde mit REM/EDX untersucht. Abbildung 19 vergleicht die Corde miteinander.



**Abb. 19:** REM-Bilder zeigen Querschnitt der eingebetteten Corde. Alle Bilder wurden mit 100facher Vergrößerung aufgenommen (s. Größenbalken).

Es sind deutliche Unterschiede zwischen den Corden erkennbar. Bei den greige Corden CG50 und CG53 ist eine offene Filamentstruktur sichtbar. Im Gegensatz dazu sind die Filamente bei Proben CHS50 (un ausgerüstet, heißverstreckt), CEHS (intern voraktiviert, heißverstreckt), CHS53 (extern voraktiviert, heißverstreckt) und RFL (voraktiviert, heißverstreckt, RFL-Dip) im Inneren des Cords miteinander verschmolzen. Außerdem sind diese Corde insgesamt kompakter und haben einen geringeren Durchmesser. Durch diese Eigenschaften können sich Unterschiede bei der Ausrüstung mit Silanen ergeben, z.B. können die Silane nicht so weit in das Cordinnere eindringen. Beim CG50 wird der Cord vollständig mit der Ausrüstungsflotte durchdrungen, wie die EDX-Aufnahme in Abbildung 20 zeigt.



**Abb. 20:** REM/EDX-Aufnahme eines Cords, der mit 10% Vinylsilan ausgerüstet wurde. Silicium wird durch orange Färbung angezeigt.

Das Silan umhüllt die einzelnen Filamente im Inneren des Cords.

Die Ergebnisse der Analyse der Peelttestprobenkörper der unbehandelten Corde werden zum besseren Verständnis direkt in AP 6 beschrieben. Ergebnisse zu plasmafunktionalisierten Corden befinden sich in AP 2. Corde, die mit Kombinationen aus Plasma und Chemikalien funktionalisiert wurden, werden in den APs 4 und 6 erläutert.

**Die Analyse der unausgerüsteten Corde ergab deutliche Unterschiede der Oberflächeneigenschaften, die durch die thermische Vorbehandlung entstanden sind. RFL-ausgerüstete Proben zeigten ähnliche Mengen an funktionellen Gruppen an der Oberfläche wie auch die anderen Corde. Bezüglich der Morphologie der Corde hatte vor allem die thermische Vorbehandlung einen Einfluss, weniger die Ausrüstung. Die unbehandelten Corde wurden von der Ausrüstung vollständig durchdrungen.**

### 2.1.6 AP 6:Verbundkörper

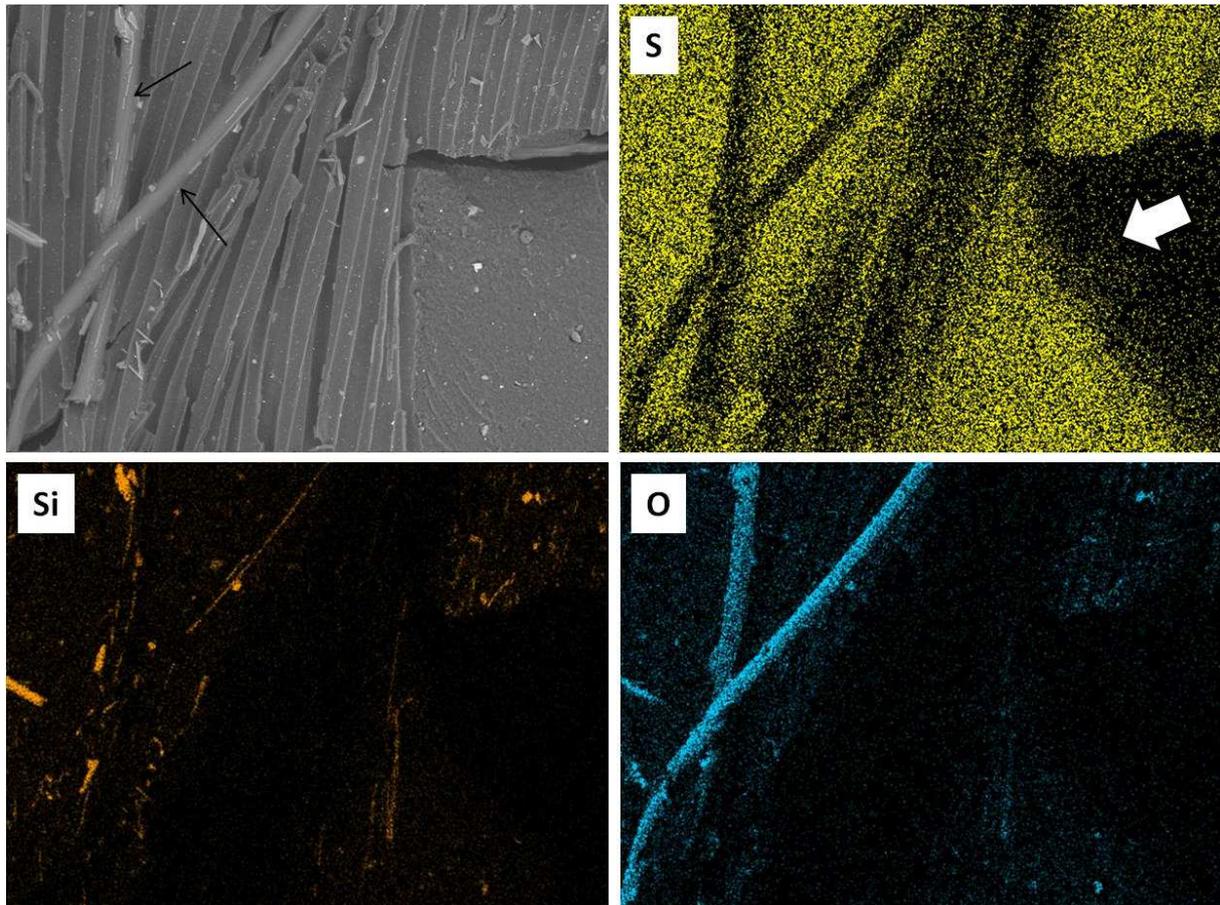
Zur Beurteilung des Verhaltens der ausgerüsteten Corde in einem Reifen wurden die funktionalisierten Materialien in eine Gummimatrix eingebettet und so Probenkörper für den Peelttest hergestellt (s. AP 5). Bei Continental wurden die Adhäsion zwischen Corden und Gummi und die Bedeckung der Corde mit Gummi nach dem Test beurteilt. Zunächst einmal wurden die Rohcorde als Referenz untersucht. Tabelle 15 zeigt die Werte der eingebetteten Corde.

**Tabelle 15:** Peeltestergebnisse von unbehandelten Corden.

Probenname	Probenname	Haftkraft (N / 25 mm)	Bedeckung
<b>CG50</b>	MG22	106 ± 6	1
<b>CHS50</b>	MG23	152 ± 18	1
<b>CG53</b>	MG24	104 ± 10	1,5
<b>CHS53</b>	MG1a	145 ± 16	1
<b>RFL (PET)</b>	MG174	193,73	4,67
<b>Nylon</b>	MG330	79,16	1,5
<b>RFL (Nylon)</b>	MG379	183,18	4,33

Die unbehandelten Corde zeigten allesamt eine niedrige Haftung und Bedeckungen um eins. Der RFL-Cord wies eine Haftkraft von ca. 193 N / 25 mm auf und eine Bedeckung von 4,7. Die Werte für RFL-ausgerüsteten Nyloncord lagen leicht darunter. Diese Werte sollten idealerweise durch die Funktionalisierung im Projekt erreicht werden. Die Werte für die Haftkraft der Rohcorde unterlagen innerhalb mehrerer Messungen leichter Schwankungen, was sich an den Fehlerwerten ablesen lässt. Aus diesem Grund wurden routinemäßig ein unbehandelter Cord und ein RFL-Cord bei jeder Ausrüstungscharge in den Peeltest mit einbezogen. Hierdurch ließen sich auch Abweichungen, die aufgrund der Gummimischung auftraten, erkennen und beurteilen.

Am FTB wurden die Peeltest-Probenkörper mittels REM untersucht und die Bruchstelle analysiert. Hierzu wurde auch die angeschlossene EDX-Einheit genutzt, die die Verteilung einzelner Elemente in der Probe veranschaulicht. Abbildung 21 zeigt dies exemplarisch.



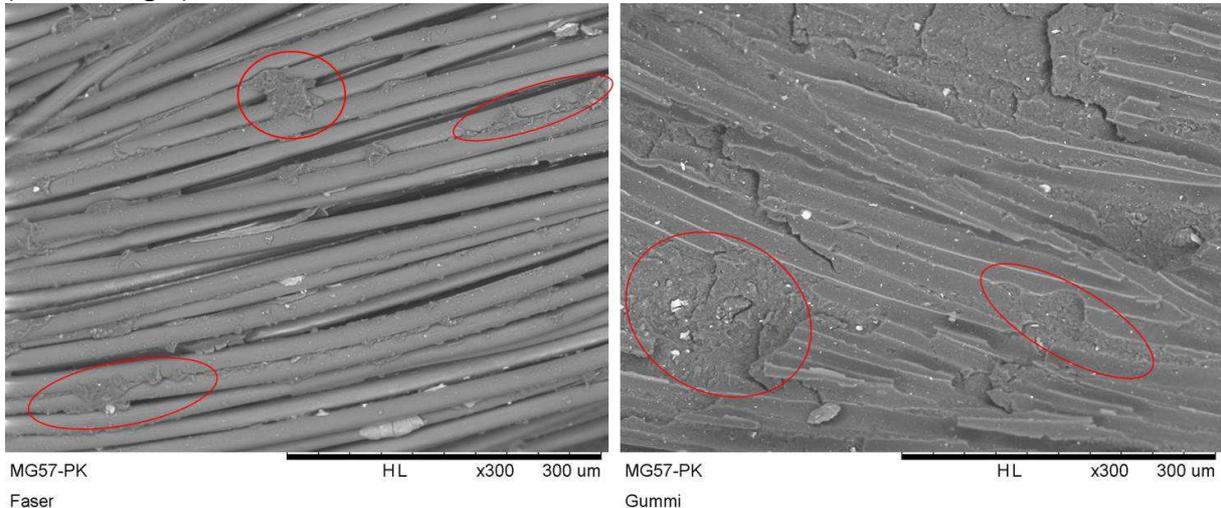
**Abb. 21:** REM/EDX-Aufnahmen eines Probenkörpers. Es sind die EDX-Messungen von Schwefel (S), Silizium (Si) und Sauerstoff (O) dargestellt. Der weiße Pfeil markiert eine Stelle, die vom EDX nicht vollständig erfasst wird - die Daten hier sind zu vernachlässigen.

Das Bild oben links zeigt die REM-Aufnahme des Probenausschnittes. Es handelt sich hier um Abdrücke von Filamenten, die in das Gummi eingebettet waren und beim Zugtest herausgerissen wurden. Die beiden schwarzen Pfeile markieren Filamente, die noch im Gummi verblieben sind. Die anderen Aufnahmen zeigen die EDX-Messungen zu den Elementen Schwefel (S), Silizium (Si) und Sauerstoff (O). Es ist klar erkennbar, dass die Gummimatrix viel Schwefel enthält (ca. 1 %), während die Filamente fast keinen Schwefel aufweisen. Im Gegensatz dazu enthält die Filamentoberfläche wesentlich mehr Sauerstoff (ca. 28 %) als das umliegende Gummi (ca. 4 %). Die Si-Messung zeigt vermehrt Silizium an den Rändern der Filamente und einige Bruchstücke von der Beschichtung, die sich von den Filamenten gelöst haben. Der Si-Gehalt des Gummis ist recht gering.

#### 2.1.6.1 Polyesterproben am FTB

Zu Beginn des Projektes wurden ausschließlich Polyester corde am FTB funktionalisiert. Wie aus AP 4 ersichtlich, war die Bedeckung bei der überwiegenden Anzahl der Proben gleichermaßen schlecht und es wurden Werte zwischen 1 und 1,5 erhalten. Das zeigte, dass durch die Funktionalisierung noch keine ausreichende Haftung zwischen Cord und Gummi erreicht wurde. Bei einigen Proben konnte eine leicht höhere Bedeckung von 1,83 bis 2,5 erreicht werden. Meist war dann ein Aminosilan oder ein Acrylat in der Mischung. Auch die Zugabe von Latex erwies sich in einigen Fällen als positiv. Da diese Proben für die Erreichung des Projektziels besonders interessant waren, wurden sie verstärkt untersucht.

Mittels des REM wurde bei diesen Proben an einigen Stellen ein Bruch innerhalb der Gummimatrix visualisiert. Abbildung 22 zeigt dies exemplarisch für Probe MG57 (Bedeckung 2).

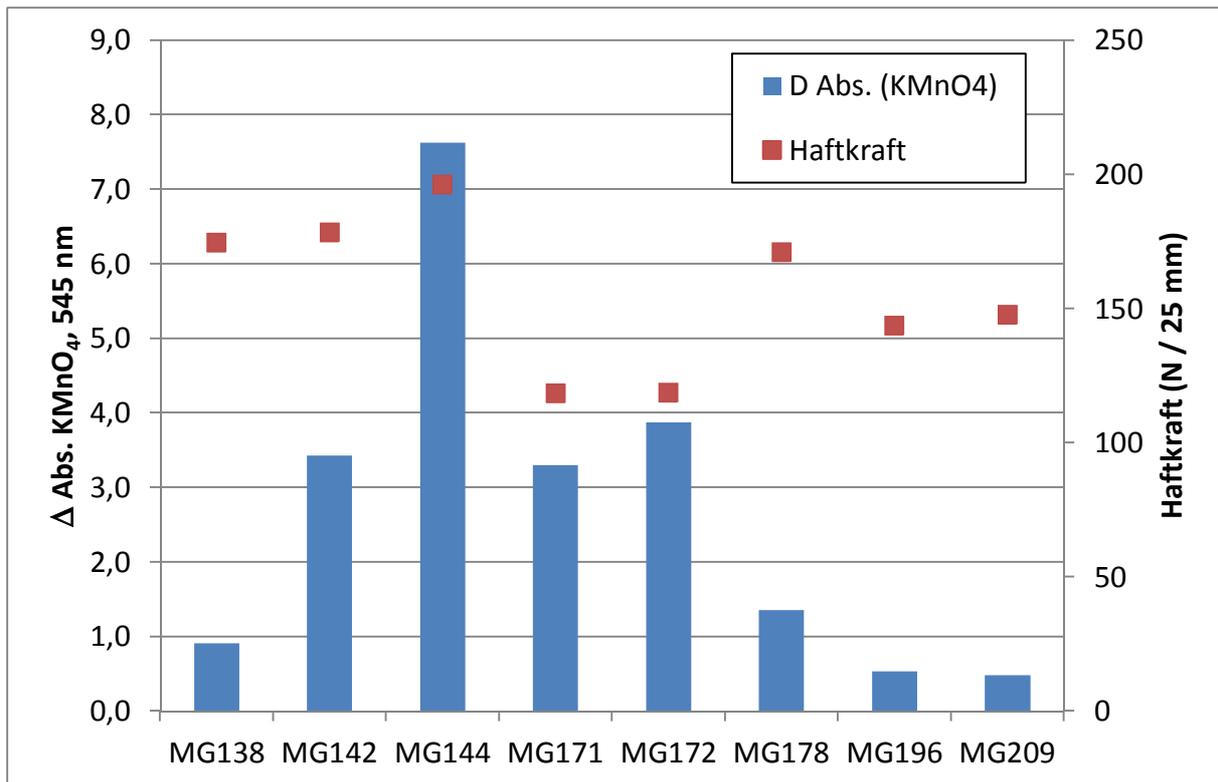


**Abb. 22:** REM-Aufnahmen von MG57, ausgerüstet mit Acrylat und plasmabehandelt.

Auf den Filamenten, die im Probenkörper eingebettet waren, lassen sich an einigen Stellen Gummireste erkennen, wo die Gummimatrix in sich gerissen ist (rote Kreise, links). EDX-Messungen bestätigen, dass es sich bei den Ablagerungen auf den Filamenten tatsächlich um Gummireste handelt, denn hier wird ein hoher Schwefelgehalt gemessen. Das rechte Bild zeigt Abdrücke der Filamente, die an dieser Stelle im Gummi eingebettet waren und dort herausgerissen wurden. Die roten Kreise markieren Stellen, an denen diese Struktur unterbrochen ist. Hier fand ein Riss innerhalb des Gummis statt.

Auch von anderen Peeltest-Probenkörpern (PK) wurden REM/EDX-Aufnahmen gemacht. In der Regel war der Siliciumgehalt auf den Filamenten im PK und im Gummi im PK recht gering und verteilte sich gleichmäßig auf die Filamente und das Gummi. Dies weist auf eine Bruchstelle innerhalb der Beschichtung hin. Auffällig waren hingegen die Proben MG29 (MS, Ofen) und Probe MG77 (GS1/TS, Plasma). Hier wurde auf dem Gummi ein hoher Si-Gehalt von 0,26 At% bzw. 0,34 At% gefunden, während der Si-Gehalt auf dem Cord deutlich geringer war. Dies bedeutet, dass die Haftung zwischen Ausrüstung und Gummi gut ist, die Haftung zum Cord jedoch nicht. Der umgekehrte Fall war bei Probe MG 28 (AS3, Plasma) erkennbar. Hier war der Si-Gehalt auf dem Cord hoch (0,29 At%) und auf dem Gummi gering. Hierdurch lässt sich auf eine gute Haftung zwischen Cord und Ausrüstung schließen. Bei dieser Probe wurde auch ein hoher Schwefelgehalt auf dem Cord gefunden. Bei nicht-schwefelhaltiger Ausrüstung lässt sich ein hoher Schwefelgehalt auf den Corden detektieren, wenn Gummireste auf den Corden hängen bleiben. Dies geschieht bei einer Gummi-Gummi-Trennung bei einer guten Cord-Ausrüstung-Gummi-Haftung. Dies wurde bei einigen Proben festgestellt und ging in der Regel einher mit einer Bedeckung von größer 1,5.

Die Hydrophilie/Hydrophobie der Corde beruht auf einer Kombination verschiedener Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Ausrüstung, Temperatureinfluss und Kapillarität. Zur spezifischeren Bestimmung des Einflusses der chemischen Funktionalisierung können nasschemische Farbstofftests verwendet werden (s. AP5). So wurde untersucht, ob eine Korrelation zwischen dem Wert für die Trennkraft und der Anzahl funktioneller Gruppen auf der Cordoberfläche besteht (s. Abbildung 23).



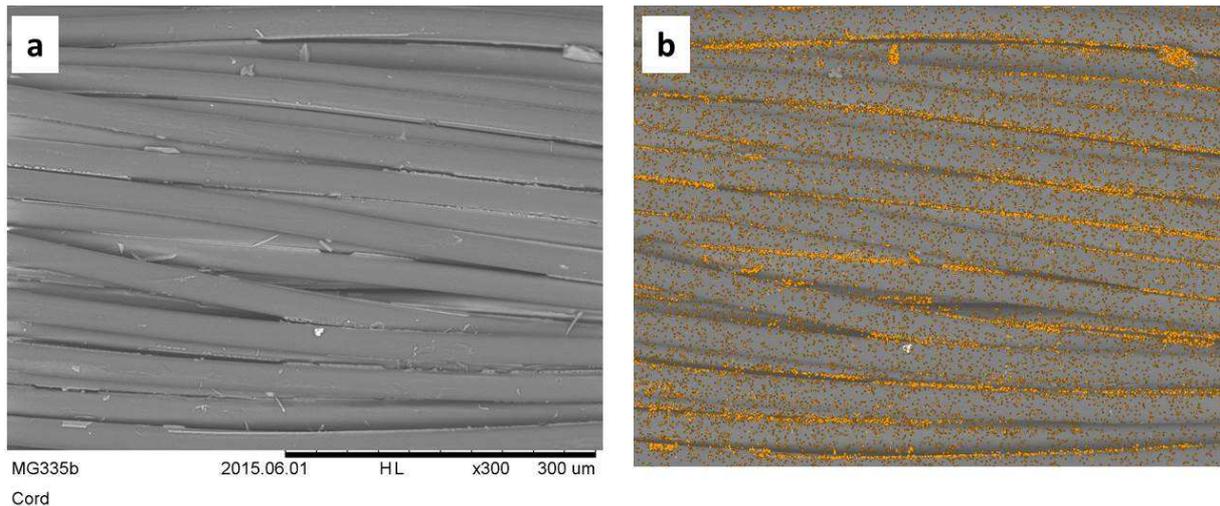
**Abb. 23:** KMnO<sub>4</sub>-Absorption und Trennkraft bei Corden mit Bedeckung 1,8 oder 2. Ein hoher  $\Delta$ Abs.-Wert zeigt eine hohe Anzahl oxidierbarer Gruppen an der Cordoberfläche.

Die Ergebnisse zeigen, dass keine Korrelation zwischen einer hohen Anzahl an oxidierbaren Gruppen und einer hohen Trennkraft bestand. Die Werte für  $\Delta$ Abs. (KMnO<sub>4</sub>) variierten stark und lagen zwischen 0,48 und 7,63. Entscheidend war hier vor allem die chemische Funktionalisierung. Die Trennkraft lag zwischen 118 und 196 N/25 mm. Wie in AP 2 und 4 beschrieben, war für eine hohe Trennkraft überwiegend die Vorbehandlung der Corde bedeutsam.

Die Mehrzahl der Proben mit einer Bedeckung um zwei enthielt ein Aminosilan. Dieser Silantyp scheint sich also positiv auszuwirken. Allerdings gab es auch Proben, die mit demselben Silan ausgerüstet wurden und keine so hohe Trennkraft/Bedeckung aufwiesen. Es spielte also nicht nur das Silan eine Rolle, sondern das gesamte System aus Ausrüstungschemikalie, Vor- und Nachbehandlung.

#### 2.1.6.4 Nylonproben am FTB

Zusätzlich zu Polyester wurden auch Versuche mit Nyloncorden durchgeführt. Hier wurden bessere Bedeckungen erreicht, als bei Polyestercorden: MG332 erhielt die Note 2,67 und MG335 die Note 4,5. Letztere spricht für eine sehr gute Adhäsion zwischen Cord und Gummi, allerdings war hier die Haftkraft mit 121 N/25 mm vergleichsweise gering. Abbildung 24 zeigt REM/EDX-Aufnahmen des ausgerüsteten Cordes dieser Probe.

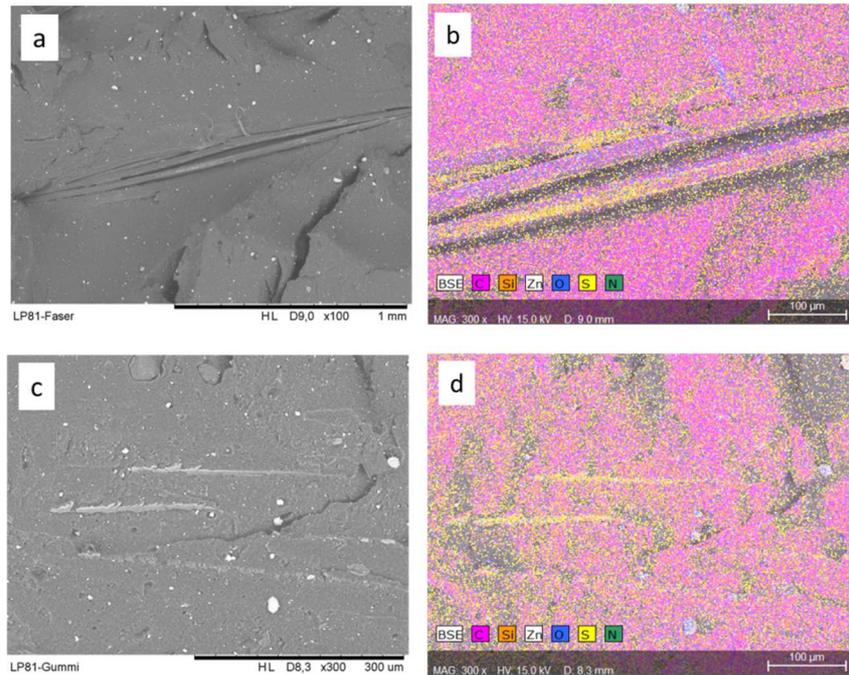


**Abb. 24:** REM/EDX-Aufnahmen von MG335-Cord, (a) REM-Bild, (b) Si-Verteilung (orange) im EDX-Bild.

Das REM-Bild zeigt eine sehr glatte Cord-Oberfläche mit einigen Absplitterungen. Durch das EDX-Bild wird deutlich, dass es sich bei den Absplitterungen um Beschichtungsresten handelt und dass sich die Beschichtung überwiegend in den Filamentzwischenräumen ablagert. Die Mischung aus Amino- und Vinylsilanen, die hier verwendet wurde, scheint sich also positiv auf die Bedeckung auszuwirken, sorgt aber nur für eine geringe Haftkraft.

#### 2.1.6.4 Nylonproben bei Continental

Bereits innerhalb der ersten Monate, in denen die Plasmaanlage bei Continental eingesetzt wurde, wurde mit LP31 eine vielversprechende Ausrüstung für Nylon ermittelt. Diese Probe hatte eine Bedeckung von 4 und eine Haftkraft von 175 N/25mm. REM/EDX-Aufnahmen der Peeltestprobe (Abb. 25) zeigen nur noch vereinzelte Filamente, die aus der Gummimatrix herauschauen (a, b).



**Abb. 25:** REM/EDX-Aufnahmen einer Probe mit einer Bedeckung von 4,3. (a, b) Aufnahmen von Filamenten in Gummi eingebettet; (c, d) Beschichtungsreste im Gummi.

Sie lassen sich gut am erhöhten Sauerstoffgehalt (blau im EDX-Bild, b) erkennen. Der überwiegende Teil der Bruchstellen im Peelttestprobenkörper weist allerdings Gummi ohne Filamente auf. An manchen Stellen können auch Filamentabdrücke im Gummi beobachtet werden (c, d). Diese lassen sich im EDX-Bild gut an der Anreicherung von Schwefel (gelb, Bild d) erkennen. Die Schwefelanreicherung kommt durch die Reaktion der Cordausrüstung mit dem Gummi zustande.

Für die Praxistauglichkeit der Ausrüstung und des Ausrüstungsprozesses ist es unabdingbar, dass die guten Ergebnisse auch nach einer gewissen Alterung noch erreicht werden. Nur so kann trotz Verzögerungen im Prozess oder bei der Reifenherstellung (technisch bedingt oder unfreiwillig) ein gleichbleibendes Produkt erhalten werden. Die Überprüfung der Alterung ist also notwendig.

Zunächst wurden Corde, die mit verschiedenen Ausrüstungen funktionalisiert wurden, frisch und nach 10 Tagen Alterung an Luft in Gummi eingebettet und mit dem Peelttest analysiert. Tabelle 16 zeigt ein Beispiel.

**Tabelle 16:** Vergleich von zwei Proben, die frisch oder nach 10 Tagen Alterung eingebettet wurden.

Einbettung	Cord	Trennkraft (N / 25 mm)	Bedeckung
direkt nach Funktionalisierung	NylC	175	4
nach 10 Tagen	NylC	166	3

Es lässt sich eine Alterung der Probe erkennen. Sie ist allerdings nicht besonders stark.

Natürlich darf auch die Cord-Gummi-Haftung innerhalb einer gewissen Zeit nicht nachlassen, da sonst der fertige Reifen allein durch Lagerung an Qualität verlieren würde. Zur Überprüfung der Lagerstabilität wurden Cordproben frisch in Gummi eingebettet und der Peeltest erst nach Alterung der Peeltestkörper durchgeführt. Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse

**Tabelle 17:** Vergleich von Nylon-Proben, die frisch eingebettet wurden und nach verschiedenen Tagen Alterung mit dem Peeltest analysiert wurden.

Alter (d)	Haftkraft (N / 25 mm)	Bedeckung
1	177,9	4,3
11	165,4	4,0
35	180,5	4,0

Innerhalb von 35 Tagen konnte keine signifikante Änderung der Peeltestwerte festgestellt werden. Damit wurden Reifentests sinnvoll und dann auch von Continental durchgeführt (s. AP 7).

#### 2.1.6.5 Zusammenfassung

Beim Polyestercord wurde eine Vielzahl verschiedener Chemikalienmischungen getestet. Die Plasmavernetzung nach dem Chemikalienauftrag und die Verwendung eines Predips erwiesen sich als vielversprechend. Insgesamt wurden aber keine ausreichenden Haftwerte und Bedeckungen erreicht, die einen Reifentest rechtfertigen würden.

Beim Nyloncord führte eine Ausrüstung mit der Mischung Silan und Latex zu vergleichbaren Peeltestergebnissen wie RFL-gedippte Proben. Da innerhalb von einem Monat keine signifikanten Alterungserscheinungen auftraten, wurden diese Proben für den Reifentest zugelassen.

#### 2.1.7 AP 7: Reifenbau und Reifentests

Aufgabe dieses APs war die Herstellung und Erprobung von Prototyp-Reifen mit den funktionalisierten Corden. Da im Laufe des Projektes ausreichende Haftwerte mit ausgerüsteten Nyloncorden erreicht wurden, wurden diese für den Reifenbau verwendet. Dies war Aufgabe von Continental.

Im Versuchsreifenbau wurde eine Reifengröße gewählt, die in Trommeltests Ausfälle im Reifenkopfbereich erzeugt. Dies war wichtig, da mit der Änderung der Haftschrift in der Spulbandage der Reifenkopfbereich verändert wurde.

Typische Laufzeiten auf der Trommel liegen zwischen 200 und 2000 Stunden; je nach Beanspruchung. Wie in der Laborphase ist der Vergleichstest zur Referenz oder Referenzen erforderlich. Die Reifentests erlauben keine absolute Aussage, sondern sind vergleichende Tests. Da der Reifen aus vielen verschiedenen Komponenten besteht, die alle kleineren Schwankungen unterliegen, muss für den Versuchsreifenbau immer zwingend eine oder

mehrere Referenzkonstruktionen mit gebaut werden. Der Aufwand für das produzierende Werk erhöht sich dadurch enorm.

Die Reifentests sollten die Spulbandage belasten. Ein wesentlicher Beitrag der Spulbandage (s. Abbildung 26) für die Reifeneigenschaften liegt in der Haltbarkeit bei hohen Geschwindigkeiten. Beispielsweise wurden Trommeltests durchgeführt, bei denen Geschwindigkeiten bis weit über 300 km/h erreicht wurden. Neben den Trommeltests wurden Proben aus den Reifen heraus entnommen und die Haftung zur Gummimatrix bewertet.



**Abbildung 26.** Farblich hervorgehoben ist die Spulbandage aufgespult auf die Gürtellagen. Die Corde liegen in Umfangsrichtung.

Für den ausgesuchten Artikel wurde Nylongarn mit 940dtex als Festigkeitsträger verwendet. . Zwei Garne wurden zu einem x2 Cord verdreht und die Corddichte betrug 80 EPDM. Der Versuchsreifenbau umfasste den Bau von drei Varianten:

1) RFL Referenz, 2) Plasma/Silan, 3) keine Ausrüstung.

Bevor mit der Produktion der Versuchsmaterialien begonnen werden konnte, mussten die mechanischen Eigenschaften der Corde gezielt eingestellt werden. Dies stand bei den vorherigen Versuchen nicht im Fokus, sondern es wurde einzig auf die Haftung geschaut. Bei den Versuchen mit der Plasmaanlage an der Hochschule zu Beginn des Projekts konnten die mechanischen Eigenschaften nicht über die Spannung kontrolliert werden, da es keine Möglichkeit zur Einstellung der Spannung gab. Im Gegensatz dazu, konnte an der Labordipanlage bei ITA die Spannung gesteuert werden, und so die mechanischen Eigenschaften der Corde für alle Varianten gleich eingestellt werden.

Die Laborplasmaanlage wurde für fast drei Wochen im Dauerbetrieb gefahren, um die benötigten Mengen zu produzieren. Das Testkonzept sah folgendermaßen aus:

Drei Reifengruppen:

- 1) Referenz mit RFL-Dip (Ref.),
- 2) Plasma-Silan-Variante (Plasma),
- 3) Nylon ohne Beschichtung aber mit Heißver Streckung an der Labordipanlage (blank).

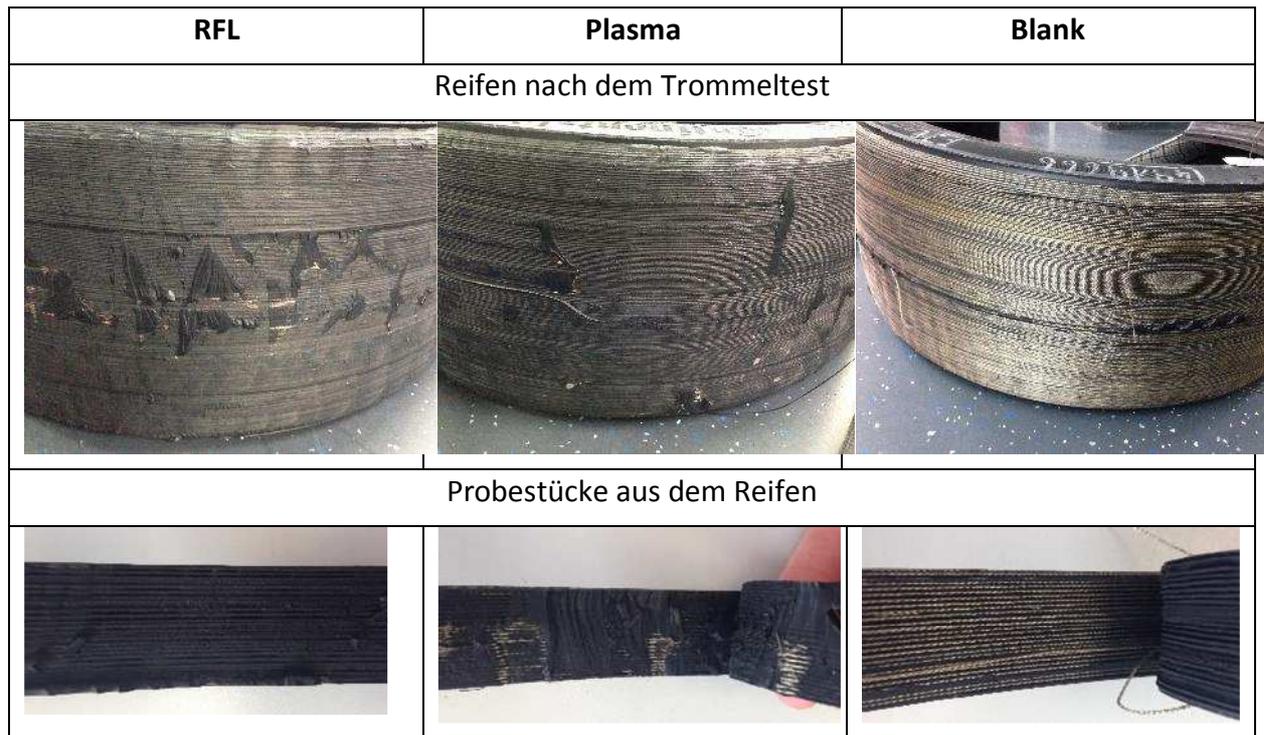
Die letzte Variante ist wichtig, da hier die mechanischen Eigenschaften der Faser nicht verändert werden, aber es annähernd keine Haftung zur Gummimischung gibt. Die Ergebnisse der Haftungstest für die drei Reifenvarianten zeigt Tabelle 18:

**Tabelle 18:** Resultate der Haftungstests der drei Versuchsvarianten für den Reifenbau.

Variante	Haftkraft (N / 25 mm)	Bedeckung
RFL	167	4,5
Plasma	176	4,0
Blank	123	1,8

Die Werte für die hergestellten Corde liegen innerhalb der Werte der Spezifikation und daher wurden die Corde für den Reifenbau freigegeben. In Tabelle 19 sind Bilder von ausgefallenen Reifen gezeigt. Die Reifen wurden auf Prüftrommeln solange beansprucht, bis die Reifen soweit geschädigt sind, dass ein Weiterführen des Tests nicht länger sinnvoll ist. Die Reifen wurden von der Prüftrommel genommen und bewertet. Deutlich ist der Unterschied in der Bedeckung zwischen den beiden Reifen „RFL“ und „Plasma“ zum „Blank“ zu erkennen. Die aus den Reifen präparierten Proben (Tabelle 19) ergaben den gleichen Befund, wie die Haftungsprüfungen im Labor (Tabelle 18).

**Tabelle 19:** Oben: Bilder der Ausfallstellen nach dem Haltbarkeitstest. Unten: Probenkörper der Haftungstests von Proben aus dem Reifen präpariert. Deutlich ist der Unterschied in der Bedeckung zwischen der Blank und den beiden anderen Varianten zu erkennen.



Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass für Nylon als Spulbandage die Plasma/Silan Ausrüstung ein vergleichbares Haftungs-niveau erreicht, wie der RFL Dip. Dies ist ein sehr erfreuliches Resultat insbesondere vor dem Hintergrund der technologischen Herausforderungen, die bewältigt werden mussten.

Auf dieser Stufe endete die Bewertung im Rahmen des Projekts.

Für PET Corde konnte im Labormaßstab keine ausreichende Haftung zur Gummimatrix erzielt werden. Die mit Plasma/Silan ausgerüsteten Corde zeigen zwar eine Bedeckung, die größer als Eins ist, allerdings nicht groß genug, um damit Versuchsreifen zu bauen.

## 2.2 Veröffentlichungen

### Konferenzbeiträge

K. Klinkhammer, E. Rohleder, T. Kramer, E. Janssen, Ressourcenschonende und umweltverträgliche Ausrüstung von textilen Festigkeitsträgern, Poster bei *WING-Konferenz*, **27.-29.4.2015**, Dresden.

K. Klinkhammer, E. Rohleder, M. Rabe, E. Janssen, Enhanced rubber/fiber adherence by plasma treatment and sol-gel coatings, Vortrag bei *54. Chemiefasertagung*, **16.-18.9.2015**, Dornbirn, Österreich.

T. Kramer, E. Janssen, M. Rabe, E. Rohleder, K. Klinkhammer, Haftungsausrüstung textiler Festigkeitsträger: Alternativen zum RFL-Dip, Vortrag, Vortrag bei *NanoMatTextil 2.6.2016*, Chemnitz.

K. Klinkhammer, E. Rohleder, M. Rabe, E. Janssen, Combination of plasma treatment and sol-gel chemistry for enhanced rubber/fibre adherence, Vortrag bei *Aachen-Dresden-Denkendorf Deutsches Fachkolloquium Textil & Aachener Innovationstag Textil 28.-29.3.2017*, Aachen.

K. Klinkhammer, E. Rohleder, M. Rabe, T. Kramer, C. Pires, E. Janssen, Resource efficient textile functionalisation for technical applications, Poster bei *3<sup>rd</sup> International conference on natural fibers, 21.-23.6.2017*, Braga, Portugal.

### Patentanmeldungen

T. Kramer, C. Grote, E. Janssen, M. Rabe, K. Klinkhammer, E. Rohleder, Verfahren zur Verbesserung der Haftung zwischen einem Verstärkungselement und einem elastomeren Matrixmaterial, **2015**, Aktenzeichen DE 10 2015 001 902.

T. Kramer, C. Grote, Verfahren zur Herstellung eines Reifens, **2015**, Aktenzeichen DE 10 2015 001 903.

## 2.3 Abkürzungsverzeichnis

aaPET	adhesion activated (voraktivierter) Polyester cord
Acr1	Acrylat
ArPl	Argon Plasma
AS1	Aminosilan 1
AS2	Aminosilan 2
AS3	Aminosilan 3
AS4	Aminosilan 4
CG	greige Cord (allgemein)
CG50	greige Cord 50
CG53	greige Cord 53
CHS	hot-stretched Cord (allgemein)
CHS50	hot-stretched Cord 50
CHS53	hot-stretched Cord 53
CS	Alkylsilan
D	Drehgeschwindigkeit der Plasmaanlage
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
GS1	Glycidoxysilan 1
GS2	Glycidoxysilan 2
HS	hot-stretched
KMnO <sub>4</sub>	Kaliumpermanganat
L	Plasmaleistung
La	Latex
LP	Probenbezeichnung für Proben, die bei Continental hergestellt wurden
MG	Probenbezeichnung für Proben, die am FTB hergestellt wurden

MS	Mercaptosilan
n.e.	nicht ermittelt
nm	Nanometer
NyIC	Nyloncord
o	Ofenbehandlung
p	Plasmabehandlung
PET	Polyethylenterephthalat, Polyester
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFL	Resorcin-Formaldehyd-Latex
TS	Tetraalkoxysilan