

## Abschlußbericht

---

<b>Zuwendungsempfänger:</b>	<b>Förderkennzeichen:</b>
Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. Breitscheidstraße 97 07407 Rudolstadt	22017405 (05NR174)

---

**Vorhabenbezeichnung:**

**Erschließung des Verstärkungspotentials von  
Naturfasern für Gummi und TPE**

---

**Laufzeit des Vorhabens:**

01.02.2007 - 31.07.2009

---

## Teil I: Kurze Darstellungen

### I.1. Aufgabenstellung

Die anisotrope Verstärkung von Elastomeren durch Kurzfasern ist seit langem bekannt. Allerdings beschränkt sich das dafür eingesetzte Sortiment auf wenige, i.a. synthetische Fasern. Dagegen werden Natur- oder Lyocellfasern, die gerade für Verbundwerkstoffe interessante Eigenschaften aufweisen, industriell bisher nicht eingesetzt.

Ursache sind vor allem die großen Probleme beim Verteilen und Vereinzeln der Cellulosefasern in der Elastomermatrix. Wegen dieser Schwierigkeiten gibt es kaum eine verlässliche Aussage über das reale Potential eines solchen Systems. Auf der anderen Seite weiß man aus dem Bereich Thermoplast, daß die grundsätzliche Leistungsfähigkeit der Cellulose-Verstärkung außer Frage steht. Es kommt also darauf an, die Kapazität der Natur- und Lyocellfasern auch für Elastomere aufzuzeigen und zu erschließen.

Diese Problemkreise wurden im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten aufgegriffen. Die Idee war, die Cellulosics über die Vorstufe eines „Gummi-freundlichen“ Fasergranulats einzubringen. Ein solches Fasergranulat kann an die jeweilige Matrix und das Compoundierverfahren angepaßt werden und sollte so das Verstärkungsvermögen der Kurzfasern voll zur Geltung bringen. Offen war, ob sich dieses Granulat wirtschaftlich herstellen läßt, ob es sich tatsächlich für Elastomere eignet und inwieweit es das Potential von Natur- und Lyocellfasern heraushebt.

### I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Fast alle technischen Systeme enthalten (meist unsichtbar) Gummiteile verschiedenster Art. Diese Produkte dienen zur Dämpfung mechanischer Schwingungen, zur Abdichtung oder zur Kraftübertragung; meist sind sie über lange Zeit hohen Belastungen ausgesetzt. Um die notwendige Stabilität und Funktionalität des gesamten Systems abzusichern, muß man den elastischen Werkstoff hinreichend steif gestalten.

Die erforderliche Steifheit des Gummis läßt sich über einen hohen Anteil an Füllstoff und/oder über eine intensive Vernetzung einstellen. Beide Wege führen jedoch zu technologischen Problemen in der Fertigung und zu eingeschränkter dynamischer Beständigkeit. Außerdem wird der gesamte Artikel hart, während häufig nur die Steifheit in eine Richtung sinnvoll ist.

Das **Einbringen von Kurzfasern** bietet hier eine interessante Alternative:

- Schon relativ wenige Fasern reichen aus, die Vulkanisat-Härte und die Steifheit des Gummis deutlich zu erhöhen.

- Die Fasern lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen im Gummi orientieren, so daß ein anisotropes Produkt entsteht - in Faserrichtung weist das Vulkanisat eine hohe Steifheit auf, während senkrecht dazu die Flexibilität des Werkstoffs erhalten bleibt.
- Ein weiterer Effekt ist die Verringerung der Fließfähigkeit des Gummis in Faserrichtung. Dies wird gerade bei Abdichtungen wichtig.

Damit sind Kurzfasern ein Ansatz für die Optimierung aller dynamisch und Druckbeanspruchten Gummiartikel, der bereits erfolgreich angewandt wird.

Cellulosische Naturfasern scheinen für einen solchen Einsatz geradezu prädestiniert zu sein: Sie weisen einen hohen Modul auf, bieten durch ihre chemische Zusammensetzung gute Voraussetzungen in der Anbindung zu vielen Massen-Kautschuken und sind sehr preiswert. Sinngemäß trifft das auch auf die modernen cellulosischen Regeneratfasern vom Typ Lyocell zu. Lyocell liegt im Modul zwar niedriger als Naturfasern, kann jedoch auf Grund seiner Feinheit, seiner beliebigen textilen Aufmachung und seiner chemischen Reinheit in Composites durchaus mit Naturfasern konkurrieren.

Dem Einsatz der genannten Materialien steht jedoch ein entscheidendes technologisches Problem entgegen – deren schwierige Dispergierbarkeit in den Elastomer-Vorstufen. Vor allem die Naturfasern verteilen sich sehr schlecht in einer Kautschukmischung. Deshalb mußte man davon ausgehen, daß ihr theoretisches Potential nicht einmal annähernd zur Geltung kommt: Um die tatsächlich möglichen Effekte der Cellulosefaser-Verstärkung in Gummi herausstellen zu können, ist es notwendig, die Fasern zu vereinzeln und homogen zu verteilen, ohne sie verkürzen.

Bei den hier vorgestellten Arbeiten ging es um die Lösung dieses Problems. Neben anderen Richtungen (z.B. spezielle Präparationen) lag der Schwerpunkt darin, die Fasern nicht direkt in das Elastomer zu compoundieren, sondern über ein Fasergranulat des TITK in eine „Gummi-phile“ Form zu bringen:

- Dieses Granulat ist ein Gemisch einer niedrig schmelzenden thermoplastischen Faser und der Natur- bzw. Lyocellfaser. Bei der Compoundierung der Elastomere schmilzt die thermoplastische Komponente, gibt die Naturfaser dadurch in weitgehend vereinzelter Form in die Matrix ab und wirkt selbst als Verarbeitungs- und Verteilungshilfsmittel.
- Über die Konstruktion des Granulats lassen sich Aufmachung, Gehalt und Länge der Verstärkungsfaser in einem weiten Bereich einstellen.
- Daneben kann man mit dem Granulat auch weitere funktionelle Komponenten in das Elastomer einbringen, z.B. Adhäsive oder Verarbeitungshilfsmittel.

Somit stellte sich das Projekt zum Ziel, das „wahre“ Potential der Naturfasern für industriell hergestellte Elastomersysteme herauszuarbeiten, indem die technologischen Probleme zum Einbringen gelöst werden. In diesen Rahmen wurde auch Lyocell einbezogen.

Über die Incorporation der Fasern in ganz unterschiedliche Gummi- und TPE-Erzeugnisse und die damit verbundene Wertschöpfung sollten sich Impulse für den weiteren Einsatz dieser nachwachsenden Rohstoffe ergeben.

### **I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Im Projekt wurden die folgenden Komplexe bearbeitet:

- 1) Konzeption eines Naturfaser- bzw. Lyocellfaser-verstärkten Granulats mit niedrig schmelzenden thermoplastischen Matrixwerkstoffen (angepaßt an wichtige Kautschuktypen und an Thermoplastisches Elastomer TPE)
- 2) Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit dieses Granulats in repräsentativen Gummi-Compounds (Innenmischer, Mischwalzwerk, Extruder)
- 3) Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit dieses Granulats in TPE (Extruder, Spritzguß)
- 4) Arbeiten zum Einsatz von Haftvermittlern und zum Integrieren dieser Haftvermittler in das Granulat
- 5) Überprüfung anderer Technologien, die letztlich zu einer guten Dispergierbarkeit der Fasern im Gummi führen (besondere Öffnungs- und Mischungsprozesse)
- 6) Darstellung der erreichbaren statischen Parameter in unterschiedlichen elastischen Werkstoffen und auf verschiedenen Aggregaten (insbesondere der Grad der Anisotropie bezüglich Festigkeit und Modul u.a.)
- 7) Darstellung der erzielbaren Verbesserung im dynamischen Verhalten solcher Werkstoffe
- 8) Aufzeigen der praktischen Überführbarkeit

Details zu diesen Komplexen erscheinen bei der Diskussion der Ergebnisse. Hier sei lediglich darauf verwiesen, daß die Anforderungen an die beiden Meilensteine

**Meilenstein 1** – während Arbeitspaket 6

„Läßt sich mit hinreichender Produktivität ein Granulat herstellen, das aus Naturfasern und niedrig schmelzenden thermoplastischen Fasern besteht?“

**Meilenstein 2** – während Arbeitspaket 7

„Führt das Einbringen der cellulosischen Fasergranulate in die elastomeren Compounds tatsächlich zu einem deutlichen Sprung in den Eigenschaften des Gummi?“

jeweils erfüllt wurden.

## I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

### I.4.1. Hintergrund zur Verstärkung von Gummi mit Kurzfasern

Insbesondere im technischen Bereich werden Gummiartikel über lange Zeiträume extremen statischen und dynamischen Belastungen ausgesetzt. Häufig ist gleichzeitig ein steifes Verhalten gefordert, etwa wegen der Funktionalität des Bauteils oder zur Verminderung des „Fließens“. Um die Steifheit von Gummi zu steigern, kann man entweder hoch vernetzen oder den Füllstoffanteil erhöhen. Über beide Wege wird es jedoch oft schwierig, alle notwendigen Werkstoffparameter in Einklang zu halten:

- So ist die Herstellung und Verarbeitung von hochgefüllten Elastomermischungen kritisch; neben verändertem Prozeßverhalten können die notwendigen starken Scherkräfte zu überdurchschnittlichem Verschleiß an den Aggregaten oder zur Anvulkanisation führen.
- Ein hoher Vernetzungsgrad läßt sich grundsätzlich über das Vulkanisationssystem oder über lange Vulkanisationszeiten einstellen. Die erste Möglichkeit reduziert jedoch die technologische Sicherheit (Gefahr der Anvulkanisation), die andere Möglichkeit die Produktivität.

Dazu kommt, daß harte Vulkanisate häufig dynamisch nicht ausreichend beständig sind [1].

Einen Ausweg bietet hier die partielle Substitution von Füllstoff durch Kurzfasern. Kurzfasern lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen in der Elastomermischung ausrichten. Auf diese Weise entsteht eine anisotrope Steifheits-Verteilung im Produkt. Die herausragenden Eigenschaften solcher Rezepturen sind bekannt [2,3].

### I.4.2. Stand der Technik zu fasergefülltem Gummi

Gummi als Viel-Komponenten-System (Kautschuk, Ruße, andere aktive und passive Füllstoffe, Hilfsmittel, Vulkanisationssystem) ist schon ein Composite. Gibt man zu diesem System noch textilen Kurzschnitt hinzu, so erhält man einen Composite im engeren Sinne [4] – ein anisotrop verstärktes Material, das sich in charakteristischen Eigenschaften signifikant vom ursprünglichen Werkstoff unterscheidet.

Das Besondere an Kurzschnitt-verstärkten Gummicomposites ist die Tatsache, daß hier schon relativ geringe Zusätze an Fasern zu drastischen Veränderungen im viskosen, mechanischen und thermischen Verhalten führen:

- Eine kleine Menge an Fasern hat den gleichen Effekt wie ein großer Zusatz an Ruß oder anderem aktiven Füllstoff.
- Das thermo-mechanische Eigenschaftsbild des Werkstoffs verbessert sich deutlich.

- Im Gegensatz zu einer textilen Verstärkung des Artikels mittels Cord oder Gewebe wird die Verstärkung mit Kurzfasern schon beim Compoundieren und damit viel produktiver realisiert.
- Die Verbesserung der Eigenschaften fällt anisotrop aus; so kann man sich dem jeweiligen konstruktiven Problem gezielt annähern - bei sorgfältiger Verarbeitung solcher Mischungen über Schneckenaggregate oder über Walzen gelingt es, die Fasern in eine Vorzugsrichtung zu orientieren; in dieser Richtung weist das Vulkanisat eine hohe Steifigkeit auf, während senkrecht dazu die Flexibilität des Werkstoffs erhalten bleibt.

Der Einsatz von Fasern in Gummiprodukten, die hohen Ansprüchen unterliegen, ist nicht neu [3.5-14]. Insbesondere in Keilriemen, dem sicher extremsten Beispiel einer dynamischen Belastung, finden heute fasergefüllte Mischungen Verwendung [6,10], aber auch andere Einsatzfälle wurden bekannt, wie z.B. im riesigen Markt der Reifen [11,15-18].

#### 1.4.3. Cellulosische Naturfasern in Verbundwerkstoffen

Naturfasern in thermo- und duroplastischen Verbundwerkstoffen sind seit einigen Jahren Stand der Technik. Zwar standen bei der Einführung von Naturfaser-verstärktem Kunststoff in der Industrie verschiedene Schwierigkeiten, z.B. ein Optimum hinsichtlich Qualität und Wirtschaftlichkeit beim Faseraufschlußgrad zu finden. Daß man diese Probleme aber lösen kann, zeigen die schon jetzt beachtlichen Marktanteile. Vor allem die Automobilindustrie setzt derartige Mengen Naturfasern in Bauteilen (ca. 15.000 t / Jahr) ein, daß man längst nicht mehr nur von einer Marktnische sprechen kann; hier hat sich bereits eine neue Werkstoff-Klasse etabliert [19-23].

Dabei konkurrieren Naturfasern mit Glasfasern. Im Vergleich zu Glasfasern haben die Naturfasern eine Reihe von Vorteilen, vor allem den niedrigen Preis, das vergleichsweise günstige arbeitsphysiologische Verhalten und das Image eines nachwachsenden Rohstoffs [24-26].

Im Segment der Elastomerartikel werden dagegen bisher kaum Naturfasern eingesetzt, obwohl auf Grund der Erfahrungen in anderen technischen Composites und auch nach der Literatur [14,27-30] hier durchaus gute Voraussetzungen vorliegen. Als Verstärkungsmaterial in Elastomeren würden sie die Vorteile

- einer relativ unproblematischen Haftung zu den Massenkautschuken NR, SBR, BR und CR (nach [31] sind bei Naturfasern überhaupt keine Haftsysteme erforderlich, bei Viskose gibt es jahrzehntelange Erfahrungen mit Adhäsiven),
- einer guten Dimensionsstabilität und guten dynamischen Steifigkeit, die insbesondere beim Einsatz des Produkts bei höheren Temperaturen eine wichtige Rolle spielt [31], und

- eines ausgesprochen billigen und gleichzeitig hochmoduligen Materials aufweisen.

#### 1.4.4. Cellulosische Regeneratfasern in Verbundwerkstoffen

Ein ähnliches Bild kennt man von cellulosischen Regeneratfasern. Zwar fanden früher in Gummiartikeln (neben Baumwolle) ausschließlich Viskose Anwendung, heute wird über deren Einsatz jedoch nur noch gelegentlich berichtet [31-35]; wegen der niedrigeren textil-mechanischen Parameter dieser Fasern wurden sie vor Jahrzehnten durch Polyamid und Polyester weitgehend substituiert. Dem höheren textil-physikalischen Niveau der Synthesefasern stand ursprünglich deren relativ geringe Haftung zur Gummi-Matrix entgegen, für dieses Problem gibt es jedoch technisch ausgereifte Lösungen. Lediglich der Rayon-Cord blieb im Einsatz - insbesondere bei hochwertigen Reifen [31,36-39].

Obwohl es sich nicht um eine Regenerat-, sondern um eine Zellstofffaser handelt, sei in diesem Zusammenhang das Produkt Santoweb<sup>®</sup> erwähnt, das auf Grund seiner Herkunft allerdings nur einen begrenzten Verstärkungseffekt hat [40-42].

Inzwischen existiert aber eine moderne Regeneratfaser, die durchaus eine Alternative zu den in Gummi verwendeten Synthese-Kurzfasern sein kann – das Lyocell.

Im Lyocell-Prozeß wird die Cellulose ohne Derivatisierung in wenigen Verfahrensstufen in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat (NMMO) gelöst, in ein wäßriges Bad versponnen und durch übliche Technologien nachbehandelt. Das NMMO - eine toxikologisch und ökologisch weitgehend unbedenkliche Substanz - läßt sich fast vollständig zurückgewinnen.

Strukturell zeichnen sich die Lyocellfasern - im Vergleich zu Viskose und Modal – unter anderem durch längere und höher orientierte kristalline Bereiche aus. Dies erklärt die hohen Reißfestigkeiten und Modulwerte im trockenen und nassen Zustand. Eine gewisse Rolle wird dabei auch dem Hohlraumsystem der Faser zugeschrieben; im Gegensatz zum Viskosetyp liegen bei Lyocell eher langgestreckte, in Faserrichtung orientierte Hohlräume vor [43-47].

Lyocell ist ein innovatives Material, das auf Basis eines nachwachsenden Rohstoffs hergestellt wird und hervorragende Faserparameter aufweist. Heute werden unter dem Dach der Firma Lenzing (A) Fasern in einer Größenordnung von weit über 100.000 t/Jahr hergestellt (als Tencel<sup>®</sup> und Lenzing Lyocell<sup>®</sup>); aus der umfangreichen Literatur sei nur noch auf [48,49] verwiesen.

Lyocell hat eine Reißfestigkeit auf dem Niveau von PES-, PA- oder Naturfasern. Der Fasermodul, der für die Herstellung von steifen Verbunden von größter Bedeutung ist,

erreicht jedoch nicht annähernd das Wertenniveau der Naturfasern [50-52]. Trotzdem empfiehlt sich Lyocell als Verstärkungsmaterial für Kunststoffe und eben auch für Elastomer:

- Lyocell weist das für Regeneratfasern höchste Niveau an Festigkeit und Modul auf und verfügt damit über ein ausgezeichnetes Preis-Leistungs-Verhältnis.
- Lyocell steht bei gleichmäßiger Qualität als Festigkeitsträger in beliebiger textiler Aufmachung zur Verfügung und läßt sich so dem konkreten Einsatzfall anpassen. Damit relativiert sich auch das Niveau des Moduls – über textile Manipulationen, z.B. Zwirnen, kann man die Steifheit des Materials erhöhen.
- Lyocell hat keine Nebenbestandteile und trägt somit nicht zu Emission und Geruch der Bauteile bei.
- Lyocoll ist zwar nicht so steif, aber auch nicht so spröde wie Naturfasern. Hohe Sprödigkeit führt zu einem größeren Abbau der Faserlänge beim Compoundieren, dadurch sinkt letztlich der Verstärkungseffekt.
- Lyocell liegt im Niveau der Festigkeit nur wenig entfernt von Polyamid und Polyester, bringt als Cellulose-Produkt aber ein weit höheres Adhäsions-Potential zum Gummi mit. Eine gesteigerte Faser-Matrix-Haftung hat die Vorteile, daß
  - die Eigenschaften der Fasern besser auf den gesamten Werkstoff übertragen werden,
  - dadurch möglicherweise eine Senkung oder Veränderung des Faseranteils im Composite bei gleichen Eigenschaften möglich wird und sich so
  - neue konstruktive oder technologische Möglichkeiten eröffnen, und schließlich auch
  - mit verbesserter Haftung die Gefahr sinkt, daß die Faser-Matrix-Haftung bei hydrolytischer oder dynamischer Beanspruchung versagt.

Im Vergleich zu (mechanisch aufgeschlossenen) technischen Naturfasern hat Lyocell einen höheren Preis. Andererseits sind die Vorteile in der Mischungsherstellung – etwa durch die gleichmäßige Qualität von Lyocell bzw. die bereits diskutierten Effekte bei der Substitution anderer Fasern durch Cellulose - bei der Preisbildung des Produkts zu betrachten.

#### 1.4.5. Probleme beim Einbringen von Kurzfasern in Gummi

Der Erfolg einer Verstärkung mit Kurzfasern hängt von verschiedenen, z.T. bereits angedeuteten Voraussetzungen ab. Dies sind im einzelnen

1. eine gute Verteilung und Vereinzelung der Fasern im Elastomer,
2. eine möglichst perfekte Orientierung der Fasern in der Matrix,
3. eine hinreichende Faser-Matrix-Haftung,
4. die thermische und chemische Beständigkeit der Faser bzw. des gesamten Systems.

Der erste Punkt ist am wichtigsten – der Effekt der Fasern steht und fällt mit deren Verteilung in der Matrix. Aber gleichzeitig ist er auch am schwierigsten zu realisieren, denn die Fasern

lassen sich i.a. nur mühsam dispergieren. Dies führt zu Inhomogenitäten bis hin zur Bildung von „Fasernestern“.

Andere, besser beherrschbare Probleme sind (in Abhängigkeit der technischen Ausstattung und der Matrix)

- die (im Endprodukt erwünschten!) Anisotropie-Effekte, die sich etwa im Verhalten auf den Walzwerken äußern,
- die höhere Viskosität der Mischungen,
- die geringere Klebrigkeit und damit veränderte Konfektionierbarkeit und
- die Oberflächenqualität (bei hohen Füllgraden).

#### 1.4.6. Ansätze zur besseren Verteilung der Fasern

Das Herstellen und die Verarbeitung von fasergefüllten Elastomermischungen stellt eine besondere Herausforderung dar. Während man den zuletzt aufgeführten Problemen (abweichendes Verarbeitungsverhalten bzw. Konfektionsklebrigkeit der Rohmischung) über die Anpassung der Rezeptur und/oder der Prozeßparameter begegnen kann, ist die homogene Verteilung der Fasern ein immerwährender kritischer Punkt.

Nach Kenntnis des Antragstellers versucht jede Firma auf eigene, sorgsam geheime Weise mit diesen Fragen fertig zu werden. Dies sind etwa lange Mischzeiten oder die Herstellung von Faserbatches, was jedoch zwangsläufig zur partiellen Schädigung der Faser führt.

Aus der Literatur und eigenem Wissen ist folgendes bekannt:

- Um Faserballungen von vornherein auszuschließen und eine Art Faser-Luft-Gemisch zu erzeugen, wurden spezielle Voröffner entwickelt, bei denen die Fasern durch ein mit hoher Geschwindigkeit rotierendes Blatt geführt und so vereinzelt werden. Bekannt wurden dazu die Einheiten LITTLEFORD-Mixer, EIRICH-Mixer und WRASSMANN-Voröffner.

Eine grundlegende Schwierigkeit bei solchen Verfahren ist allerdings die elektrostatische Aufladung des textilen Materials, die (neben Problemen in der Arbeitssicherheit) zu einem neuerlichen, eben elektrostatischen Zusammenballen der Fasern führt. Um dies zu verhindern, lassen sich mit den genannten Geräten die Fasern nicht nur öffnen, sondern auch mit einer Flüssigkeit oder mit einem Pulver beaufschlagen.

- Ein anderer Weg ist der Versuch, Faserballungen durch Vormischen des Textils mit einer anderen Komponente gar nicht erst entstehen zu lassen. Damit man nicht ein Gummi-fremdes Material einführen muß, werden hierfür Ruß, Kieselsäure oder Weichmacher eingesetzt.

- Als bisher erfolgversprechendster Ansatz erwiesen sich Coatings der Fasern mit einem Elastomer, und zwar in Form eines Masterbatches (bekannt geworden für Kevlar [US-Patent 4,515,541]), durch Mischen der Fasern mit einem Elastomer-Pulver (wobei jedoch nur wenige Elastomere als Pulver verfügbar sind) und durch Ausfällen von Elastomer aus der Polymerisationsflotte in Gegenwart von Fasern (für Kevlar-Pulp von der Firma Polysar/Kanada). Allerdings scheinen auch diese Materialien in kommerziellem Maßstab nicht zur Verfügung zu stehen.

All diese Ansätze haben jedoch Einschränkungen oder Nachteile:

- Für die angedeuteten apparativen Lösungen müßte das Unternehmen investieren, was sich für kleinere Firmen und begrenzte Sortimente kaum auszahlt.
- Faservorbereitungen stellen immer einen zusätzlichen personellen und finanziellen Aufwand dar, der nur dann lohnt, wenn entsprechende Losgrößen in Aussicht stehen.
- Voröffnungsprozesse oder Batchherstellungen belasten die Fasern auch qualitativ, denn grundsätzlich gilt: Je mehr mechanische Schritte die Fasern durchlaufen und je spröder eine Faser ist, desto stärker wird sie verkürzt und entsprechend geringer fällt der Verstärkungseffekt aus.
- Aufpulvern oder Tränken der Fasern mit Rezepturkomponenten sind intelligente Ansätze, schränken jedoch die Verwendung auf ein jeweils kompatibles Matrix-System ein.

Die ideale Lösung wäre eine Prozedur, bei der die Kurzfasern ohne größeren Umrüstaufwand an die jeweilige Gummirezeptur und die vorhandenen Verarbeitungslinien angepaßt werden können. Den Ansatz für eine solche Lösung bieten verschiedene, zum Teil marktverfügbare Naturfaser-Granulatprozesse.

#### 1.4.7. Verfahren zur Herstellung von Naturfaser-verstärktem thermoplastischem Granulat

Der Einsatz von Naturfasern für die Verstärkung in thermoplastischen Kunststoffen blieb bisher auf das Formpressen (meist mit Hybrid-Vliesen) beschränkt. Komplizierte konstruktive Anforderungen im Bauteil lassen sich jedoch nur durch die modernen Verfahren der Kunststoffverarbeitung bedienen, insbesondere mittels Spritzgießen und kombiniertem Extrusions-Formpressen. Auch endlose Profile sind durch Pressen nicht herstellbar, sondern nur durch Extrusion. Doch für all diese Prozesse benötigt man Granulat [53-55].

Mit Naturfasern ist die Herstellung von thermoplastischem Granulat nach bekannten Prozessen jedoch problematisch, im Falle von Granulat mit langen Fasern bisher ganz unmöglich.

Die naheliegende Technologie für **Kurzfasergrenulat** wäre eine direkte Zugabe der Naturfasern in den Extruder beim Compoundieren von Thermoplast und anschließendes Schneiden zu Granulat. Wegen ihrer geringen Dichte und ihrer schlechten Rieselfähigkeit sind Naturfasern jedoch sehr schwierig zu dosieren. Nur die Zugabe der Fasern in Form eines Kardenbandes ist hier ein gangbarer Weg. Allerdings kann man so lediglich Granulate mit Faserlängen in der Größenordnung  $\leq 1$  mm erzeugen. Da die Länge der Fasern und deren verstärkende Wirkung unmittelbar korrelieren, fallen die Parameter eines Verbundes aus Kurzfasergrenulat entsprechend gering aus. Dies wiegt um so schwerer, als (im Vergleich zur Glasfaser) die Naturfaser ohnehin geringere Festigkeiten mitbringt [55].

**Langfasergrenulat** läßt sich über Pultrusion produzieren. Dieser Prozeß ist ein etabliertes Verfahren für Glasfaser-verstärktes Thermoplast. Die Pultrusion beruht auf einer kontinuierlichen Imprägnierung von Verstärkungsmaterial (Rovings) mit Schmelze; die Faserlänge in den Granulaten wird über die Schnittlänge beim Granulieren eingestellt. Das Verfahren erfordert jedoch ein endloses (Filament-) Garn, das hohe Kräfte übertragen kann. Ein preiswertes Kardenband aus Naturfaser genügt diesen Anforderungen nicht. Die Herstellung eines festen Garns erfordert dagegen einen hohen Faser-Aufschlußgrad und ist damit viel zu teuer [56-58].

Daneben steht als generelles Problem die unvermeidbare thermische und mechanische Belastung beim Compoundieren der Naturfasern mit einem thermoplastischen Matrixmaterial wie PP. Durch die notwendigen Prozeßtemperaturen kann bereits hier eine Schädigung der cellulosischen Fasern einsetzen, die sich auf die später im eigentlichen Verarbeitungsschritt auftretende Belastung summiert.

Ein weiteres grundsätzliches Problem bei den angedeuteten Verfahren zur Granulatherstellung ist, daß ein Kunststoffverarbeiter textiles Material handhaben muß. Dort sind jedoch weder Aggregate noch Erfahrungen zum Umgang mit Fasern vorhanden. Dagegen bestehen in Textilfirmen durchaus die entsprechenden Voraussetzungen. Es wäre also wünschenswert, wenn die Produktion von Naturfaser-verstärktem Granulat bei einem Faserverarbeiter vorgenommen wird und das Kunststoffunternehmen dann fertiges, maßgeschneidertes Granulat beziehen kann.

Vor diesem Hintergrund arbeiten - neben dem TITK - eine Reihe von Unternehmen und Instituten an der Entwicklung von Naturfaser-verstärktem Granulat [59,60]:

Amorim Deutschland GmbH, Delmenhorst  
 BioWert Industrie GmbH, Brensbach  
 Dr. Pohl Textil- und Thermoplast GmbH, Forst  
 J. Rettenmeier und Söhne GmbH, Rosenberg  
 FiberGran GmbH, Ostritz

Walter Zink GmbH, Jettingen-Scheppach  
 Jelu Werk Josef Ehrlar GmbH, Rosenberg  
 Kosche Profilmantelung GmbH, Much  
 MöllerTEch GmbH, Bielefeld  
 Werzalit GmbH, Oberstenfeld

FkuR Kunststoff GmbH, Willich  
 Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen  
 Hostein Flachs GmbH, Mielsdorf  
 Badische Naturfaseraufbereitung BAFA GmbH, Malsch

Linotech GmbH, Waldenburg  
 Tecnaro GmbH, Ilsfeld-Auenstein  
 PMG Geotex GmbH, Chemnitz

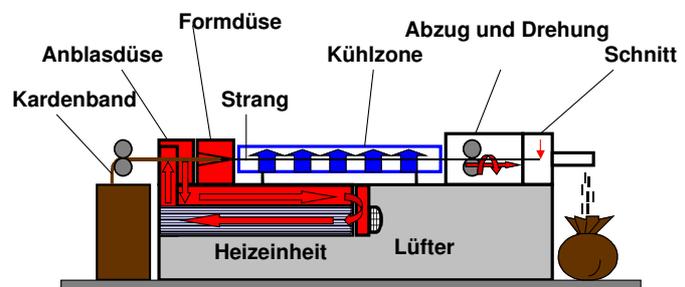
Die Entwicklungen der genannten Firmen unterscheiden sich vor allem

- in der Zufuhr der Fasern zum eigentlichen Granulierschritt (Kurzfasern in Wirrlage, Kurzfasern-Pellets, Faserstaub oder Kardenband) und
- im Verfahren zur Mischung von Matrix und Faser (im modifizierten Zweischnecken-Extruder, über Pelletierung, Pull-Drill- oder Direktcompoundier-Prozesse) [61,62].

#### 1.4.8. Granulatverfahren des TITK

Beim **thermoplastischen Langfasergranulat (LFG) des TITK** stehen als Ausgangspunkt billige Hybrid-Kardenbänder aus einer Mischung von Verstärkungs- und Matrixfasern. Die Bänder werden im Prozeß gedreht, dabei aufgeheizt und kompaktiert. Durch die Drehungserteilung kommen die Naturfasern mit dem aufgeschmolzenen Matrixmaterial in Berührung und verkleben untereinander. Es entsteht ein kompakter Materialstrang, der hohe Zugkräfte übertragen kann und sich kontinuierlich abziehen läßt. Dieser Strang durchläuft dann eine Kühlzone und wird nach Verfestigung zu Pellets geschnitten (Abb. 1, [54,55,63]).

Abb. 1  
 Prinzipieller Aufbau zur  
 Herstellung des TITK-  
 Langfasergranulat



#### 1.4.9. Herstellung von „Elastomer-freundlichem“ cellulosischem Fasergranulat

Will man Gummi und TPE als neue Einsatzgebiete für Natur-/Lyocellfasern erschließen, so muß man industriell umsetzbare Möglichkeiten finden, die Fasern homogen in die Elastomere zu incorporieren. Die Idee des Projekts bestand nun darin, die Fasern zunächst in ein Granulat zu überführen – ein Granulat aus cellulosischer Faser und einer niedrigschmelzenden thermoplastischen Komponente. Die beim Mischen des Gummis bzw. beim Aufbereiten von TPE entstehenden Temperaturen dienen dazu, die thermoplastischen Fasern nach und nach aufzuschmelzen; dadurch wird die Cellulosefaser schrittweise und in guter Vereinzelung in die Matrix abgegeben und während des Mischens verteilt.

Nach dem TITK-Prozeß (Abschnitt 1.4.8.) wurden früher nur Granulate auf Basis Polypropylen/Naturfaser hergestellt. Inwieweit es gelingt, andere, bei niedrigerer Temperatur als PP schmelzende Fasern einzubeziehen, war unklar, hier wurden eine ganze Reihe an Veränderungen in verfahrensspezifischen Parametern, vielleicht sogar in ganzen Systemteilen, befürchtet.

Dagegen standen jedoch die erhofften Vorteile:

- Vollständig entfallen die Schwierigkeiten beim Wiegen und Dosieren der leichten, äußerst voluminösen Cellulose-Kurzsnitte.
- Das größte Problem bei der Herstellung von fasergefüllten Elastomercompounds – die schlechte Verteilung der Fasern – wird durch die konzipierte Idee gelöst oder zumindest weitgehend reduziert.
- Prinzipiell sollte es möglich sein, weitere Komponenten beim Granulieren einzuführen.
- Auf Grund der (im Vergleich zu anderen Technologien) schnelleren Einarbeitung des Granulats in das Elastomer werden die Fasern mechanisch weniger belastet. Damit bleibt die ursprüngliche Faserlänge weitgehend konserviert. Da der Verstärkungseffekt eine unmittelbare Funktion der Faserlänge ist, sollte dies im Vergleich zu bisherigen Prozessen
  - entweder zu einem höheren Niveau im Eigenschaftsbild des Gummiartikels
  - oder zu der Möglichkeit, mit längeren oder anderen oder weniger (Granulat-)Fasern den gleichen Effekt wie mit viel mehr konventionellen Fasern zu erzielen (dies würde wiederum technologische Probleme und Kosten reduzieren),  
führen.

Somit sollte es über den Ansatz „Fasergranulat“ möglich werden, das tatsächliche großtechnische Potential einer cellulosischen Verstärkung von Gummi (bzw. TPE) zu demonstrieren und gleichzeitig als wirtschaftliche Perspektive aufzuzeigen.

#### 1.4.10. Faserverstärkte Thermoplastische Elastomere (TPE)

Das Projekt beschränkte sich nicht nur auf Gummi, sondern berührte mit den TPE auch eine moderne Werkstoffklasse mit besonders starken jährlichen Wachstumsraten [64-67].

Thermoplastische Elastomere stellen eine Innovation in der Kunststoffverarbeitung dar: Sie bestehen aus mikroskopischen elastischen Partikeln bzw. Mikrophasen, fein verteilt in einer kontinuierlichen Phase aus einem Thermoplast [68-70].

Ein Problem bei der Herstellung thermoplastischer Elastomere ist die Mischbarkeit der Polymerkomponenten. Verbesserungen im Verarbeitungsverhalten lassen sich durch den Einsatz von speziellen Hilfsmitteln erzielen, beispielsweise mit gefropften niedermolekularen Produkten. Eine weitere, bisher weniger beachtete Rolle spielen auch die

Füllstoffe. Sie wirken sich sowohl auf die Kompatibilität der Polymerkomponenten als auch auf die Eigenschaften des Werkstoffs und in der Anwendung aus [71,72].

Ein Nachteil der TPE ist ihre relativ hohe bleibende Verformung unter Druck [73]. Gerade hier könnte die Compoundierung mit Fasern interessante Effekte bringen. Voraussetzung dafür ist allerdings die homogene Verteilung von Fasern innerhalb der kontinuierlichen thermoplastischen Phase. Über einfaches Zumischen ist eine solche Verteilung nicht zu erzielen.

Wie bereits angedeutet, bestand auch beim TPE die Idee darin, die Cellulosefasern zusammen mit einer thermoplastischen Faser der elastomeren Matrix zuzumischen, und zwar analog zum oben dargestellten Konzept wiederum als Granulat, das Thermoplast und Faser bereits in idealer Vermischung enthält. Dieses Granulat könnte direkt in den Compoundierprozeß oder in die spätere Verarbeitung des TPE eingehen. Weiterhin besteht prinzipiell die Möglichkeit, im Granulat bereits bestimmte Verarbeitungshilfsmittel zu integrieren und so die Compoundierbarkeit der Polymerblends positiv zu beeinflussen.

### **I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Sämtliche Versuche zur Entwicklung und Herstellung des Fasergranulats, verschiedene technologische Tests an den Compounds sowie die Prüfungen zum Effekt der Fasern in den unterschiedlichen Elastomeren erfolgten im TITK Rudolstadt.

Die Arbeiten der Firma *Woco Industrietechnik GmbH* (Bad Soden – Salmünster) umfaßten

- Mitarbeit bei der Auswahl, Prüfung und Bereitstellung von Gummimischungen,
- eigenständige Versuche zum Einmischen von Fasern bzw. Granulaten in Gummi an unterschiedlichen Produktionsanlagen (Spritzguß, Extrusion),
- Versuche zum Einmischen von Fasern bzw. Granulaten in TPE an unterschiedlichen Produktionsanlagen (Spritzguß, Extrusion),
- Prüfungen zum dynamischen Leistungsvermögen von fasergefüllten Elastomersystemen,
- Optimierung der Prozesse (weitere Versuche zum Einmischen von Granulaten),
- Mitarbeit bei der Konzeption einer industriellen Verfahrensweise,
- Lieferung von vorbereiteten Gummitypen des Unternehmens, insbesondere zum Einmischen von Fasern bzw. Granulaten,
- Durchführung von speziellen, produktbezogenen Prüfungen.

Zusätzlich zur ursprünglichen Konzeption konnten noch zur Mitarbeit gewonnen werden:

- *MEP-OLBO* Fulda – zur Ausrüstung der Fasern mit Haftvermittler
- zwei weitere Unternehmen für die Bereitstellung von anderen Mischungen und für Versuchsversuche

## Teil II : Eingehende Darstellungen

### II.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

#### II.1.1. Darstellung der einzelnen erzielten Ergebnisse

##### II.1.1.1. Experimentelles – Durchführung der Versuche

###### II.1.1.1.1. Verwendete Materialien

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht zu den **Fasermaterialien**, die zum Teil direkt, zum Teil in Form von Granulaten Verwendung fanden.

Tabelle 1 Fasermaterialien mit Angabe der geprüften bzw. vom Hersteller bekannten Parameter

Faser	Titer [tex]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Reißfestigkeit [cN/tex]	Reißdehnung [%]	Anfangsmodul [cN/tex]	Hersteller	Bemerkungen
Lyocell	0,17	1,49	44,6	15,3	<b>789</b>	Lenzing AG Lenzing (A)	38 mm Länge
	0,28		35,2	14,0	<b>552</b>		5 mm Länge
Flachs	4,9	1,50	44,1	1,2	<b>3615</b>	Holstein Flachs Mielsdorf (D)	unterschiedliche Längen
Polyethylen	3,0					Stehen	6 mm Länge
	0,4		30...35	30...50	95		
Polypropylen						STW Schenkenzell (D)	6 mm Länge
	0,67		29,8	142		Trevos Kostalov (CZ)	60 mm Länge
Polyester-Biko	0,44		35,0	50		Trevira (D)	50 mm Länge
Santoweb D						Weber & Schaer (D) Flexys (B)	Mischung Pulp, Ruß u. Resorcin
Rayon	0,5	1,52				STW Schenkenzell (D)	Kurzschnitt 6 mm, mit RFL-Dip
Polyester	0,5		70...95	8...20	<b>700...1200</b>		

Wichtig erschien den Bearbeitern, eine möglichst große Bandbreite an Elastomeren zu testen. Im Fall von **Gummi** wurden Mischungen **auf Basis SBR, NBR, EPDM, NR, NR/IR** und **NR/SBR** hergestellt bzw. beschafft. Bis auf eine Ausnahme (NR/IR) waren die Rezepturen der Mischungen nicht bekannt. Die Parameter der Vulkanisate sind – als Vergleich „ohne Faser“ - bei den jeweiligen Verarbeitungsversuchen aufgeführt.

Die verwendeten **TPE** werden im Abschnitt II.1.1.7. charakterisiert.

### II.1.1.1.2. Ablauf der Verarbeitungsversuche

Mit einem **Walzwerk** läßt sich die beste Faser-Orientierung erzielen. Dazu stand ein Labormischwalzwerk zur Verfügung. Es wurde genutzt, um das Potential der Fasern unter optimalen Verarbeitungsbedingungen aufzuzeigen.

Das Einmischen der Fasern und die Herstellung der Proben erfolgten nach den folgenden Schritten, wobei die Breite des Walzenspalts beim Ausziehen der Platten variierte:

Vorwärmen der Mischung bei größerem Spalt

Zugabe der Fasern

5 min Homogenisieren durch wechselndes Umschneiden bei größerem Spalt

5-maliges Durchlaufen der Mischung bei schmalen Spalt (Abb. 2)

Ausziehen der gesamten Mischung als dünne Platte

Ausschneiden von dünnen Proben unter Beachtung der ursprünglichen Laufrichtung des Walzwerks (Laufrichtung = Ausrichtung der Fasern = „längs“ !) (Abb. 3)

Konfektion zu 2 mm bzw. 6 mm Gesamtdicke unter Beachtung der Laufrichtung des Walzwerks (Abb. 4)

Vulkanisation der Proben in einer Presse (Abb. 5)

Ausstanzen bzw. Ausschneiden der Probekörper unter Beachtung der Faserausrichtung



Abb. 2  
Einmischen der Fasern – abschließendes Durchlaufen der Mischung bei definiertem Spalt



Abb. 3  
Zuschneiden der Platten



Abb. 4  
Konfektion der Platten zur Gesamtdicke (entsprechend Werkzeug)



Abb. 5  
Schwabenthan-Presse zur Vulkanisation

Modell-Verfahren wurden in zwei Richtungen angewandt:

1. Das eine Modell-Verfahren verteilt die Fasern so homogen und anisotrop wie möglich, um den maximalen Effekt der Fasern in den gegebenen Rezepturen auszuloten.
  - Verarbeitung am Labor-Walzwerk mit 500 g Mischung + x Gew-% Fasern
    - Vorwärmen 2 min bei Spalt 1,5 mm
    - Einmischen 5 min bei Spalt 1,5 mm
    - 5 x „Puppen durchziehen“ bei Spalt 0,5 mm
    - letztes Homogenisieren ca. 1 min bei Spalt 0,5 mm
    - Mischung teilen
    - 2 Platten bei Spalt **0,5 mm** ausziehen
  - Vorbereitung der Vulkanisation
    - Konfektion der 0,5 mm dicken Platten zu 2 mm bzw. 6 mm Stärke; dabei Beachtung der Walzwerksrichtung
  - Vulkanisation
2. Der andere Modell-Prozeß lehnt sich eher an den industriellen Rahmen an, um die realen Effekte der Fasern abzuklären (Anpassung der Verteilung und der Ausrichtung der Fasern an die unterschiedlichen Aggregate im Gummibetrieb, insbesondere an Extrusion und Spritzguß).
  - Verarbeitung am Labor-Walzwerk mit 500 g Mischung + x Gew-% Fasern
    - Vorwärmen 2 min bei Spalt 1,5 mm
    - Einmischen 5 min bei Spalt 1,5 mm
    - 5 x „Puppen durchziehen“ bei **Spalt 2,0 mm**
    - letztes Homogenisieren ca. 1 min bei **Spalt 2,0 mm**
    - 1 Platte bei Spalt **2,0 mm** ausziehen
  - Vorbereitung der Vulkanisation und Vulkanisation – analog Verfahrensweise 1

Diese beiden modellhaften Technologien sollten es ermöglichen, schon im Labormaßstab die über die Fasern „theoretisch“ möglichen Veränderungen (insbesondere in Hinblick auf eine Anisotropie der Eigenschaften) von einem praktisch machbaren, wirtschaftlichen Prozeß abzuheben.

Ein **Extruder** gestattet die kontinuierliche Herstellung von Platten und Profilen. Benutzt man Fasern, so hängt deren Orientierung vom komplizierten Wechselspiel zwischen Mischungsviskosität, Schneckengeometrie und Verarbeitungsparametern ab.

Im TITK standen zwei verschiedene Laborextruder der Firma *Thermo Fischer Scientific Karlsruhe* zur Verfügung – zum einen ein Einschneckenextruder *Rheomex 19/10 OS Rubber*, der durch seine Schneckengeometrie und seine Temperiermanschetten für die

Verarbeitung von Gummi ausgelegt ist, zum anderen ein Zweischnellenextruder *Rheomex PTW 16/25 XL*, erweitert auf die Extruderlänge 40:1 L/D, für die Extrusion von TPE.

Durch die Variabilität der apparativen Gestaltung ließen sich Temperaturverteilung und Prozeßparameter an die jeweiligen Systeme anpassen.

Weiterhin wurde bei einem Partner mit einem industriellen Einschnellenextruder gearbeitet. Die konkreten Verarbeitungsbedingungen sind bei den einzelnen Versuchsreihen aufgeführt.

Das eigentliche Compoundieren von Elastormischungen läuft in einem **Innenmischer**. Zum Test der Dispergierbarkeit der Fasern im Innenmischer stellte der Industriepartner *Woco Industrietechnik* Verarbeitungskapazität bereit, und zwar sowohl im Technikums- als auch im Produktionsmaßstab:

Gummimischungen im Technikums-Innenmischer von Woco wurden in den Schritten

- Zugabe Kautschuk
- Zugabe Fasermaterial
- Zugabe Weichmacher, Füllstoffe und Ruß

hergestellt; die Gesamtmischzeit betrug ca. 7 min, die Ausstoßtemperatur 130...140°C. Anschließend wurde das Vulkanisationssystem innerhalb von ca. 4 min auf einem Walzwerk zugegeben.

Unter industriellen Bedingungen wurden bei Woco Chargen von 80 kg produziert.

Am Ende des Projekts stand auch im TITK ein kleiner Technikumsmischer zur Verfügung. Dieses Gerät - ein *Rheomix 3000 OS* mit Banbury-Rotoren (*Thermo Fischer Scientific Karlsruhe*) - konnte zwar nicht zur vollständigen Mischungsherstellung, aber zum nachträglichen Einfügen von Granulat in eine fertige Mischung genutzt werden (ähnlich einer denkbaren Vorgehensweise beim zweistufigen Gummimischen).

**In den Compounds aus den Innenmischern liegen die Fasern ungerichtet vor.** Aus diesem Grund erfolgten **für die Prüfung der Fasereffekte danach am Laborwalzwerk** die Schritte

- neuerliches Vorwärmen ca. 2 min bei Spalt 1,5 mm
- 3 x „Puppen durchziehen“ bei Spalt 0,5 mm
- letztes Homogenisieren ca. 1 min bei Spalt 0,5 mm
- ausziehen von Platten bei Spalt 0,5 mm ausziehen

Anschließend wurden die 0,5 mm dicken Platten zu 2 mm bzw. 6 mm Stärke (unter Beachtung der Walzwerksrichtung) konfektioniert und entsprechend der jeweiligen Rheometerkurven der Mischungen vulkanisiert.

### II.1.1.1.3. Prüfung der Fasern und der faserverstärkten Elastomere

Für faserverstärkte Elastomere ist entsprechend der praktischen Anforderungen - und wie auch in der Literatur üblich – das **Kraft-Dehnungs-Verhalten längs und quer zur Faserrichtung** die **beste Prüfmethode**, um die **Ausrichtung** und die **Wirkung der Fasern** zu studieren. Es sind **vor allem** die **Spannungswerte bei geringen Verformungen** sowie deren Variationskoeffizienten, die über den Effekt der Fasern und deren Verteilung Auskunft geben. Die Zugfestigkeit sinkt durch den Zusatz von Fasern i.a. ab, die Zugdehnung auf Grund der Versteifung des Werkstoffs ohnehin. **Bei geringen Dehnungen** beobachtet man dagegen z.T. extreme **Zuwächse der Zugspannung** (vgl. Abschnitt II.1.1.5.1.). **Deshalb** wurde bei allen Messungen im TITK die **Spannung bei 5-10-50 % Dehnung** registriert.

Die „anisotrope Quellung“ (Messung der Quellung in die drei Richtungen des Raums) dient ebenfalls dazu, die Ausrichtung der Fasern zu beurteilen. Wie aus eigenen Arbeiten [74], aber auch aus der Literatur bekannt, besteht ein Zusammenhang zwischen dem Effekt der Fasern und der Quellung eines Gummitells, wobei sowohl die Orientierung als auch die Länge und die Bindung der Fasern zur Matrix die Veränderung des Volumens beeinflussen. Diese Messung ist vor allem auch dann interessant, wenn man (wegen der Bauteilgeometrie) keine Proben für den Zugversuch gewinnen kann, z.B. bei Extrudaten oder Produkten aus dem Spritzguß.

Im Projekt wurden eine ganze Reihe solcher Tests durchgeführt. Da die Ergebnisse weitgehend mit denen der Zugversuche korrespondieren, sei auf deren Darstellung hier verzichtet.

Im einzelnen wurden die folgenden Methoden angewandt:

#### *Prüfung des Fasermaterials:*

- Feinheit nach DIN EN ISO 1973
- Reißfestigkeit, Reißdehnung und Modul nach DIN EN ISO 5079

#### *Prüfung des Gummis:*

- **Spannungs-Dehnungs-Verhalten**, gemessen an einer ZWICK Z010 oder INSTRON 4466, Meßdose 1 kN, nach DIN EN ISO 527 bzw. ISO 37; die ausgestanzten Stäbe S2 wurden mit einer Vorkraft von 1 N auf eine Länge von 40 mm eingespannt und mit 200 mm/min gerissen
- **Härte** (Shore A) nach DIN 53505 an einem Prüfstander Bareiss BS 61
- **Faser-Matrix-Haftung** über Schältests am ausgerüsteten Geweben in Anlehnung an DIN 53357 an einer INSTRON 4466, Meßdose 1 kN, Prüfungsgeschwindigkeit 100 mm/min

- **anisotrope Quellung** durch Einlegen von Würfeln jeweils in geeigneten Lösungsmitteln: Messung der Kantenlängen vor der Quellung, Lagerung bei 23°C im quellenden Medium, anschließendes kurzes Spülen mit Aceton und Wasser und erneute Messung der Kantenlängen
- **dynamische Tests** wie **Dauerknick-Versuche** und Messung des **dynamischen Dehmoduls** an geeigneten Einrichtungen (siehe Abschnitt II.1.1.9.)

### II.1.1.2. Einbringen der Cellulosefasern in Gummimischungen

#### II.1.1.2.1. Compoundieren auf dem Walzwerk

In einem ersten Schritt war zu klären, welche Effekte **die Cellulosics als Faser** in einer Gummimischung bewirken, wenn man sie unter optimalen Bedingungen auf einem Walzwerk sorgfältig einmischt und ausrichtet (Verfahren S. 16). Unter diesen Umständen beobachtet man in der **SBR**-Rezeptur, daß

- Flachs und Lyocell die Elastomermatrix deutlich verstärken – in Faserrichtung steigt die Spannung bei niedrigen Dehnungen um den Faktor 3...7 an !
- wie zu erwarten war, die Verstärkung von der Faserlänge und -menge abhängt,
- die Fasern gut ausgerichtet sind – quer zur Faserrichtung liegen die Spannungswerte nahe dem Niveau der Ausgangsmischung (Tabelle 2)

Tabelle 2 **Flachs-** und **Lyocellfasern** unterschiedlicher Länge und Menge in einer **SBR**-Mischung – compoundiert auf dem Laborwalzwerk – Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Faser / Schnittlänge	Menge [Gew-%]	Prü- fung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
			5%	10%	50%			
ohne	-	-	<b>0,13</b>	<b>0,24</b>	<b>0,85</b>	11,70	490	47
Flachs 4 mm	5	<b>längs</b>	<b>0,56</b>	<b>0,99</b>	<b>1,65</b>	9,00	445	56
		quer	0,16	0,27	0,82	6,78	364	
Flachs 5 mm	5	<b>längs</b>	<b>0,86</b>	<b>1,44</b>	<b>2,19</b>	9,18	391	57
		quer	0,28	0,43	1,14	6,47	330	
Flachs 6 mm	5	<b>längs</b>	<b>0,98</b>	<b>1,64</b>	<b>2,21</b>	8,92	385	59
		quer	0,28	0,44	1,18	6,77	335	
Lyocell 5 mm	3	<b>längs</b>	<b>0,39</b>	<b>0,62</b>	<b>1,23</b>	10,92	531	53
		quer	0,25	0,37	0,90	9,19	521	
	5	<b>längs</b>	<b>0,63</b>	<b>1,00</b>	<b>1,62</b>	10,32	456	57
		quer	0,27	0,40	0,95	8,06	448	
	7	<b>längs</b>	<b>0,81</b>	<b>1,27</b>	<b>1,81</b>	9,66	447	59
		quer	0,31	0,47	1,05	4,47	405	

Ähnliche Korrelationen beobachtet man **in** einer typischen **NR**-Mischung, auch hier zeigen die Fasern eine ganz deutliche Wirkung (Tabelle 3, siehe auch Abb. 6 auf S. 51):

Tabelle 3 **Flachs-** und **Lyocell**fasern unterschiedlicher Länge in der **NR**-Mischung – compoundiert auf dem Laborwalzwerk - Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Faser / Schnittlänge	Menge [Gew-%]	Prü- fung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
ohne	-	-	<b>0,39</b>	<b>0,61</b>	<b>1,97</b>	11,82	432
Flachs 5 mm	5	<b>längs</b>	<b>1,35</b>	<b>2,24</b>	<b>3,19</b>	9,87	390
		quer	0,45	0,74	2,03	6,13	285
Flachs 6 mm	5	<b>längs</b>	<b>1,50</b>	<b>2,46</b>	<b>3,32</b>	7,95	324
		quer	0,50	0,82	2,23	5,84	265
Flachs 6 mm	8	<b>längs</b>	<b>2,42</b>	<b>3,83</b>	<b>4,00</b>	7,56	303
		quer	0,54	0,88	2,37	5,32	249
Lyocell 3 mm	5	<b>längs</b>	<b>0,95</b>	<b>1,48</b>	<b>2,61</b>	9,21	364
		quer	0,45	0,73	1,87	7,34	330

Bei sorgfältigem, langsamem Einmischen der Fasern in eine Gummimischung lassen sich also interessante Effekte erzielen. In weiteren Testreihen wurde nun abgeklärt, ob Manipulationen, die unter der Überschrift „Aufschluß / textile Aufmachung“ zusammengefaßt werden können, die Dispergierbarkeit des Querschnitts verändern bzw. verbessern:

- So lag aus früheren Untersuchungen mechanisch aufgeschlossener Flachs mit verschiedenem Röstgrad vor, der auf einer Schneide im TITK als 4 mm Querschnitt vorbereitet wurde. Diese Fasern gingen anschließend in einer Menge von 5 Gew-% in die bereits in Tabelle 2 bzw. 3 verwendeten NR- und SBR-Mischungen ein. Die bekannten Probleme - die geringe Schüttdichte und die notwendige lange Zeit, bis eine homogene Faserverteilung vorlag - traten mit Fasern jeder Röststufe auf. *Der Röstgrad beeinflusst die Faserverteilung in Gummi also kaum.*
- In diesem Zusammenhang wurde auch getestet, inwieweit sich die Feuchtigkeit von Flachs auswirkt. Compoundierversuche am Walzwerk führten zum Resultat, daß *es für die Verteilung der Fasern unerheblich ist, ob ein konditioniertes oder ein trockenes Material verwendet wird.* Für die Haftung zwischen Faser und Matrix ist das sicher nicht unerheblich, eindeutige Zusammenhänge kann man – zumindest unter Technikums-Bedingungen - allerdings nicht nachstellen.
- Ein *gröber aufgeschlossener Flachs läßt sich besser dispergieren als feine Fasern*, ist jedoch für die resultierende Verstärkung grundsätzlich ungünstiger (Abschnitt II.1.1.5.2.).
- Eine gegenläufige Abhängigkeit beobachtet man auch für die Faserlänge, und zwar sowohl für Flachs als auch für Lyocell: *Je länger die Fasern, desto schwieriger lassen sie sich dispergieren*, aber desto höher fällt auch deren Verstärkung aus (siehe auch Tabelle 2 und 3).

- Bei Tests von Lyocell-Kurzchnitt auf dem Walzwerk beeinflussen weder Feinheit noch Avivage dessen Verteilbarkeit signifikant.

Auf die Darstellung der einzelnen gemessenen Werte sei hier verzichtet.

Um am konkreten experimentellen System abzuschätzen, wie sich Flachs und Lyocell im Vergleich zu kommerziell verfügbaren, für Gummi speziell vorbereiteten Fasern ausnehmen, wurden zwei andere cellulosische Produkte beschafft:

Ein direkter Konkurrent zu Flachs und Lyocell ist das **hochverstreckte Viskosegarn Rayon**. Man kann Rayon als Kurzchnitt für den Einsatz in Gummi kaufen – die Firma SWT Schenkenzell bietet einen RFL-impregnierten Viskosecord an, der vermutlich aus Abfällen der Reifenproduktion stammt. Rayon-Cord hat nach wie vor eine große Bedeutung für Reifen (der Rayonanteil der Reifenindustrie liegt immerhin bei 6 % des gesamten Faserverbrauchs) und Schläuche; es wird sogar davon ausgegangen, daß dieser Anteil in den nächsten Jahren steigt. Interessant beim Rayon-Cord ist dessen hoher Modul, die gute Anbindung an NR/SBR-Gummi und die Beständigkeit beim Einsatz unter höheren Temperaturen [36,37,75,76].

**Santoweb D** ist ein speziell für den Einsatz in Gummi vorbereiteter Zellstoff. Nach Angaben des Lieferanten handelt es sich bei Santoweb D um behandelte Cellulosefasern, die 65...70 % Cellulose-Pulp, 3...5 % Ruß und 1..2 % Resorcin enthalten. Um eine optimale Haftung zu realisieren, wird noch ein Zusatz von Methylen-Spender empfohlen, z.B. Resimene 3520 im Verhältnis 1:25 bzgl. Santoweb [40,42,77]. Hervorzuheben ist das ausgezeichnete Verarbeitungsverhalten von Santoweb.

Beide Materialien wurden genauso wie Flachs und Lyocell in die SBR-Mischung eingebracht (Tabelle 4).

Tabelle 4 **Speziell für Gummi** aufbereitete **cellulosische Verstärkungsmaterialien** in der **SBR**-Mischung – compoundingiert auf dem Laborwalzwerk - Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Faser / Schnittlänge	Menge [Gew-%]	Prü- fung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
			5%	10%	50%			
ohne	-	-	<b>0,13</b>	<b>0,24</b>	<b>0,85</b>	11,70	490	47
Santoweb D < 1 mm	5	<b>längs</b>	<b>0,56</b>	<b>1,01</b>	<b>1,47</b>	9,47	479	54
		quer	0,17	0,28	0,80	8,15	442	
Santoweb D + Hexa*)	5	<b>längs</b>	<b>0,59</b>	<b>1,08</b>	<b>1,73</b>	9,12	389	55
		quer	0,17	0,28	0,90	7,75	352	
Rayon-Cord 6 mm	5	<b>längs</b>	<b>2,42</b>	<b>3,54</b>	<b>4,27</b>	6,57	260	66
		quer	0,23	0,40	1,07	6,71	358	

\*) Hexamethylentetramin

Hinsichtlich der Parameter im SBR-Elastomer hebt sich der „gummifreundlich“ vorbereitete Zellstoff Santoweb D kaum vom Flachs ab, trotz seiner Ausrüstung, seiner guten Handhabbarkeit und Dispergierbarkeit und seines Haftsystems. Ursache ist vermutlich die geringe Faserlänge des Kurzchnitts (Tabelle 4 im Vergleich zu Tabelle 2).

Dagegen beeindruckt der Rayon-Cord durch außergewöhnliche Steifheiten in Faserrichtung (ebenfalls Tabelle 4 im Vergleich zu Tabelle 2). Dies dürfte durch das Zusammenspiel der ausgewogenen textilen Konstruktion (in diesem Cord stecken jahrzehntelange Erfahrungen aus der Reifenproduktion !), der guten Vereinzelung der kompakten Kurzchnitte und des speziell auf NR/SBR-Systeme entwickelten RFL-Dips zu begründen sein.

Zweifellos spielt – neben der Verteilbarkeit der Fasern - die Anbindung zwischen Verstärkungsmaterial und Elastomer die entscheidende Rolle. Deshalb nahmen **Untersuchungen zur Verbesserung der Haftung** großen Raum ein. Nachfolgend wird kurz auf einige wichtige Versuchsreihen eingegangen.

Der erste Schritt basierte auf einem Haftsystem, das bei thermoplastischen Composites Verwendung findet – Maleinsäureanhydrid, gepropft an kurz- oder längerkettigem Polypropylen (**MAH-PP**) [78-80]. Ein solches MAH-Haftsystem wurde für Gummi noch nie betrachtet, wäre aber wegen seiner geringen Toxizität sehr interessant. Verwendung fand mit dem Produkt *Licomont AR 504* (Clariant) ein gut untersuchtes System [81,82]. Allerdings sind mit einem Zusatz von 3 % MAH-PP zu einer SBR-Mischung bei Flachs eher geringfügige, bei Lyocell nur mäßige positive Effekte zu beobachten (Tabelle 5). Analoge Ergebnisse findet man mit Gummi auf Basis anderer Kautschuke.

Tabelle 5     **5 Gew-% Fasern 3 mm - ohne bzw. mit Licomont AR 504 in der SBR-**  
Mischung – compoundiert auf dem Laborwalzwerk – Prüfkörper aus 0,5 mm  
Platten konfektioniert

Faser	Menge [Gew-%]	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
Vergleich ohne Fasern		<b>längs</b>	<b>0,13</b>	<b>0,24</b>	<b>0,85</b>	11,70	490
Flachs 3 mm	ohne Haftsystem	<b>längs</b>	<b>0,56</b>	<b>0,99</b>	<b>1,65</b>	9,00	445
	mit Haftsystem	<b>längs</b>	<b>0,59</b>	<b>1,04</b>	<b>1,46</b>	7,15	391
Lyocell 3 mm	ohne Haftsystem	<b>längs</b>	<b>0,39</b>	<b>0,69</b>	<b>1,18</b>	8,52	436
	mit Haftsystem	<b>längs</b>	<b>0,78</b>	<b>0,98</b>	<b>1,26</b>	7,33	386

Eine weitere Möglichkeit, die Anbindung zwischen Faser und Elastomer zu verbessern, bietet das System „**Resorcin + Formaldehydspender + Kieselsäure**“: Wie aus der Organischen Chemie gut bekannt, reagieren Resorcin und Formaldehyd zu einem Harz. Dies läuft über eine Reihe von Zwischencondensaten, die weiterhin über eine hohe

Reaktivität verfügen; Säuren und Basen wirken dabei katalytisch. Es ist anzunehmen, daß bei den im Haftsystem verwendeten Agenzien analoge Prozesse ablaufen: Resorcin reagiert mit Formaldehyd (aus Hexamethylentetramin) zu einem Harz, die Kieselsäure dürfte als saurer Katalysator auftreten [83,84].

Zunächst flossen Resorcin und Hexamethylentetramin als reine Substanzen in die SBR-Mischungen ein. Das Resultat bleibt recht bescheiden (Tabelle 6).

Tabelle 6 5 Gew-% Fasern 3 mm - **ohne** bzw. **mit** den Komponenten des **Haftsystems** 2 % **Resorcin** / 1 % **Hexamethylentetramin** / 5 % **Kieselsäure** in der **SBR**-Mischung – compoundiert auf dem Laborwalzwerk – Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Faser	Menge [Gew-%]	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
Vergleich ohne Fasern		<b>längs</b>	<b>0,13</b>	<b>0,24</b>	<b>0,85</b>	11,70	490
Flachs 3 mm	ohne Haftsystem	<b>längs</b>	<b>0,71</b>	<b>1,17</b>	<b>1,96</b>	8,69	351
	mit Haftsystem	<b>längs</b>	<b>0,82</b>	<b>1,44</b>	<b>2,89</b>	7,79	331
Lyocell 3 mm	ohne Haftsystem	<b>längs</b>	<b>0,71</b>	<b>1,12</b>	<b>1,80</b>	8,95	365
	mit Haftsystem	<b>längs</b>	<b>0,76</b>	<b>1,34</b>	<b>2,58</b>	7,36	316

Wegen der geringen Effekte und der Probleme bei der Handhabung dieser Additive wurde nach Alternativen gesucht. Diese Alternativen sind die Produkte *Rhenogran Resorcin 80* und *Rhenogran Hexamethylentetramin 80* der Firma Rheinchemie Mannheim. Sie enthalten 80 % Wirksubstanz, die restlichen 20 % (Binder und Dispergatoren) dienen zur Homogenisierung und zur vollen Entfaltung der beabsichtigten Effekte.

Die Tabellen 7 bis 9 zeigen beispielhaft typische Versuchsreihe für Flachs und Lyocell mit den *Rhenogran*-Produkten (zzgl. Kieselsäure) – trotz der guten Verteilbarkeit des Adhäsivs bewirkt dieses System gegenüber der Vergleichsmischungen ohne Haftvermittler keine oder bestenfalls tendenzielle Veränderungen. Dies könnte damit zusammenhängen, daß

- die Anbindung zwischen den Mischungen (SBR und NR) und den Cellulosics schon optimal ist und eine weitere Verbesserung nicht mehr eintreten kann, oder
- das System Resorcin-Formaldehydsperder-Kieselsäure durch besondere Bestandteile in den Mischungen NR und SBR behindert wird;

wahrscheinlicher dürfte die erste Vermutung sein.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Anbindung zwischen verschiedenartigen Oberflächen sind **bifunktionelle Organosilane**. Hier steht eine große Palette an maßgeschneiderten Agenzien zur Verfügung. Bringt man solche Substanzen auf eine Cellulosefasern auf, so sind hinsichtlich der Alkoxygruppen die Reaktionen

- Hydrolyse der Alkoxygruppen zu Silanolen
- Kondensation der Silanole zu Netzwerken (dabei können die OH-Gruppen auch von der Cellulosefaser kommen – so entsteht die Bindung zum Textil !)

zu erwarten – die vierte, funktionale Gruppe des Organosilans läßt sich für die Bindung zum Gummi nutzen.

Beeinflußt wird diese Reaktion durch

- die Konzentration der Silane – verdünnte Lösungen führen zu verzweigten, konzentrierte Lösungen zu cyclischen Strukturen des Netzwerks
- das Lösungsmittel – unpolare Lösungsmittel führen eher zu Käfigstrukturen, Lösungsmittel mit H-Brücken beeinflussen die molekulare Orientierung
- den pH-Wert der Lösung – im sauren Bereich schnelle Hydrolyse, aber langsame Kondensation; im alkalischen Bereich schnelle Kondensation und Gelbildung [85-88].

Für Schwefel-vernetzbar Elastomere bieten sich Silane an, die mit Mercaptogruppen funktionalisiert sind. Die Eignung dieser Produkte für die Anbindung von Hydroxylgruppenhaltigen Oberflächen ist aus der Verstärkung mit Kieselsäure hinlänglich bekannt (z.B. [89]).

Entsprechend wurde im Projekt Mercaptopropyltrimethoxysilan (MTMO) verwendet. Allerdings bringt dieses Silan keine Verbesserung der Parameter – es tritt sogar eine generelle Verschlechterung ein (siehe Tabellen 7 und 9, jeweils die beiden untere Zeilen). Da andererseits eine naßchemische Vorbehandlung ohnehin einen der wichtigsten Vorteile von Flachs oder Lyocell – ihren relativ geringen Preis – aufwiegen würde, wurde diese Richtung nicht weitergeführt.

Tabelle 7 **5 Gew-% Flachsfasern (6 mm) mit dem Haftsystm Resorcin / Formaldehydspender / Kieselsäure auf Basis der Rhenograne in der SBR-Mischung bzw. alternativ MTMO-Vorbehandlung** der Flachsfaser – compounding auf dem Laborwalzwerk - Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Zusatz bzw. Vorbehandlung der Faser	Menge [Gew-%]	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
ohne Haftvermittler, nur Fasern		<b>längs</b>	<b>0,98</b>	<b>1,64</b>	<b>2,21</b>	8,92	385
		quer	0,28	0,44	1,18	6,77	335
Kieselsäure	5	<b>längs</b>	<b>1,00</b>	<b>1,76</b>	<b>2,51</b>	8,12	374
		quer	0,31	0,48	1,30	5,87	317
Kieselsäure Rh. Resocin 80 Rh. Hexa 80	5 2 1	<b>längs</b>	<b>0,76</b>	<b>1,40</b>	<b>2,83</b>	5,93	273
		quer	0,28	0,44	1,25	5,56	313
ohne – Flachs in Methanol behandelt	-	<b>längs</b>	<b>1,11</b>	<b>1,78</b>	<b>2,43</b>	7,73	324
		quer	0,30	0,48	1,27	6,28	317
Flachs in methanol. MTMO-Lösung behand.	50 g/l MTMO	<b>längs</b>	<b>0,81</b>	<b>1,51</b>	<b>3,11</b>	8,22	329
		quer	0,27	0,43	1,28	6,72	337

Tabelle 8 **5 Gew-% Flachs- bzw. Lyocellfasern (3 mm) ohne und mit** den Komponenten des **Haftsystems** Resorcin / Formaldehydspender / Kieselsäure **auf Basis der Rhenograne** in der **SBR**-Mischung – compoundiert auf dem Laborwalzwerk – Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert - Prüfung nur **LÄNGS**

Kurz-schnitt	Zusatz	Menge [Gew-%]	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
Flachs	ohne	-	<b>0,71</b>	<b>1,17</b>	<b>1,96</b>	8,69	351
	Kieselsäure	<b>4</b>	<b>0,82</b>	<b>1,44</b>	<b>2,89</b>	7,79	331
	Rh. Resocin 80 Rh. Hexa 80	<b>1</b> <b>1</b>					
Lyocell	ohne	-	<b>0,71</b>	<b>1,12</b>	<b>1,80</b>	8,95	365
	Kieselsäure	<b>4</b>	<b>0,76</b>	<b>1,34</b>	<b>2,58</b>	7,36	316
	Rh. Resocin 80 Rh. Hexa 80	<b>1</b> <b>1</b>					

Tabelle 9 **5 Gew-% Flachsfasern (6 mm)** mit den Komponenten des Haftsystems Resorcin / Formaldehydspender / Kieselsäure **auf Basis der Rhenograne** in der **NR**-Mischung bzw. **alternativ MTMO-Vorbehandlung** der Flachsfaser – compoundiert auf dem Laborwalzwerk - Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Zusatz bzw. Vorbehandlung der Faser	Menge [Gew-%]	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
ohne Haftvermittler, nur Fasern		<b>längs</b>	<b>1,50</b>	<b>2,46</b>	<b>3,32</b>	7,95	324
		quer	0,50	0,82	2,23	5,84	265
Kieselsäure	5	<b>längs</b>	<b>1,02</b>	<b>1,83</b>	<b>2,64</b>	4,63	255
		quer	0,36	0,56	1,42	4,19	291
Kieselsäure Rh. Resocin 80 Rh. Hexa 80	5 2 1	<b>längs</b>	<b>1,36</b>	<b>2,51</b>	<b>5,52</b>	6,74	151
		quer	0,56	0,93	3,10	6,28	192
ohne – Flachs in Methanol behandelt	-	<b>längs</b>	<b>1,63</b>	<b>2,59</b>	<b>3,59</b>	8,12	310
		quer	0,45	0,77	2,22	6,22	269
Flachs in methanol. MTMO-Lösung behand.	50 g/l MTMO	<b>längs</b>	<b>1,24</b>	<b>2,38</b>	<b>4,03</b>	7,78	298
		quer	0,40	0,69	2,32	6,22	272

Weiterhin wurde getestet, welche Effekte ein **RFL-Dip** bringt. Hinter dieser Überschrift verbirgt sich ein Resorcin-Formaldehyd-haltiger Styrol-Butadien-Vinylpyridin-Latex [90-93]. Wegen der instabilen Bestandteile und des besonderen Know-hows bei solchen Systemen wurden hier keine eigenen Ansätze verfolgt, sondern von vornherein mit optimierten, industriell genutzten Agenzien gearbeitet. Der Weltmarktführer auf diesem Gebiet, die Firma MEP-OLBO aus Fulda, erklärte sich bereit, Materialien mit angepaßten Dips auszurüsten.

Beim RFL-Dip handelt es sich um eine viskose Flüssigkeit, mit dem das Textil zu tränken ist. Der direkte Nachweis der Wirkung dieser Systeme kann über einen Fadenzugtest erfolgen. Dazu wird ein (ausgerüstetes) Garn aus dem textilen Festigkeitsträger in die

betreffende Gummimischung eingebettet und nach Vulkanisation die Kraft zum Herausziehen gemessen. Die grundsätzliche Eignung des (hier) ausgewählten RFL-Dips für das System Flachs/SBR zeigt sich in Tabelle 10.

Tabelle 10 **Flachsfasergarn** (800 dtex x 1), eingebettet in **unbehandelter Form und mit RFL-Ausrüstung** in der **SBR**-Mischung – **Fadenauszugsversuch** bei MEP-OLBO

Prüfung	<i>Flachsgarn roh</i>	<i>Flachsgarn mit RFL-Dip</i>
Höchstzugkraft Garn [N]	24	25
Dehnung Garn bei Höchstzugkraft [%]	2,2	1,3
Gewicht Garn pro 100 m [g]	8,3	9,5
Dicke Garn [mm]	0,25	0,26
<b>Haftung [N / 4,75 mm]</b>	<b>8</b>	<b>29 – Fadenbruch !</b>

Mit der gleichen RFL-Zubereitung wurde auch ein Baumwollgewebe getränkt und in einer geeigneten Form ebenfalls mit der **SBR**-Mischung vulkanisiert; ein einfacher Schältest (Abziehen des Gewebes vom Gummi) demonstrierte ebenfalls den guten Effekt des ausgewählten RFL-Systems (Tabelle 11) – es spricht offensichtlich bei jeglichem cellulosischen System an.

Tabelle 11 **Schälversuche** an einem rohen und einem **RFL**-ausgerüsteten **Bw-Gewebe**, das in die **SBR**-Mischung eingebettet wurde

Probe	Trennkraft-Prüfung	
	Maximalkraft [N]	Trennkraft [N/mm]
Bw ohne RFL-Dip	33,9	1,67
Bw mit RFL-Dip	140,5*	7,21*

\* keine Abtrennung, Gummi gerissen !

Das bei MEP-OLBO getestete Flachsgarn (Tabelle 10) wurde im TITK auf 4 mm geschnitten und entsprechend der anderen Versuche zu 5 Gew-% auf dem Walzwerk eingemischt. Man sieht in Tabelle 12, daß dieses Garn den SBR-Gummi wesentlich mehr verstärkt als die Flachs-Kurzfasern (vergleiche Tabelle 2), daß aber überraschenderweise der RFL-Dip **hier bei der Kurzfaserverstärkung**

- entweder nicht wirksam wird
- oder aber die Haftung zwar erhöht, aber auf Grund der anderen Verhältnisse als beim endlos verstärkten Verbund keinen zusätzlichen Einfluß auf den Composite ausübt.

Mögliche Ursachen, insbesondere die Tatsache, daß der ausgerüstete Garn-Kurzchnitt sich nicht mehr in Einzelfasern auflösen läßt, werden im Zusammenhang mit ähnliche Ergebnissen an den Granulaten diskutiert.

Die für die konkrete Problemstellung interessanteste Versuchsreihe wäre die direkte Ausrüstung des geschnittenen Röstflachses mit RFL-Dip. Entsprechende Tests führten jedoch zu derart verklebten Fasern, daß eine Auflösung auf dem Walzwerk (und auch im Kneiter) nicht möglich war.

Tabelle 12 **5 Gew-% Flachsgarn**-Kurzchnitt (4 mm) in **unbehandelter** Form **und mit RFL**-Ausrüstung in der **SBR**-Mischung – compoundingiert auf dem Laborwalzwerk - Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Flachsgarn- Kurzchnitt 4 mm	Prü- fung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
		5%	10%	50%		
ohne Fasern (Vergleich)	<b>längs</b>	<b>0,13</b>	<b>0,24</b>	<b>0,85</b>	11,70	490
roh	<b>längs</b>	<b>1,93</b>	<b>2,44</b>	<b>2,32</b>	8,22	391
	quer	0,38	0,57	1,18	6,79	369
mit RFL-Dip	<b>längs</b>	<b>1,39</b>	<b>2,11</b>	<b>2,95</b>	5,46	223
	quer	0,30	0,45	1,21	5,19	292

Eine industriell sehr wichtige Gruppe bei den Elastomeren sind die EPDM-Compounds. Systeme auf Basis dieses Kautschuks zeichnen sich durch eine hohe Wärmebeständigkeit bei noch moderatem Preisniveau aus.

Im Rahmen der eigenen Recherchen wurde herausgefunden, daß die Firma KRAIBURG ein EPDM-Material SAA 1052/70 auf Basis **EPDM mit Haftsysteem** produziert, ursprünglich für Verbunde mit Harzen.

Dieses Material wurde beschafft und auf dem Walzwerk mit dem gleichen (rohen !) Flachsgarn-Kurzchnitt versetzt wie in Tabelle 12. Zwar gab es leider keinen unmittelbaren Vergleich zwischen der EPDM-Mischung ohne und mit Haftsysteem, die Werte in Tabelle 13 deuten jedoch darauf hin, daß das Haftsysteem in diesem EPDM-Compound einen ganz offensichtlichen Effekt auch auf Cellulosics hat.

Tabelle 13 **EPDM-Haftmischung** KRAIBURG **ohne** bzw. **5 Gew-% Flachsgarn**-Kurzchnitt (4 mm)– compoundingiert auf dem Laborwalzwerk - Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Fasermaterial / Länge [mm]	Prü- fung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
		5%	10%	50%		
ohne	<b>längs</b>	<b>0,44</b>	<b>0,69</b>	<b>1,70</b>	7,85	274
	quer	0,46	0,72	1,74	7,76	270
Flachsgarn-Kurzchnitt 4 mm	<b>längs</b>	<b>3,79</b>	<b>5,03</b>	<b>4,25</b>	5,13	71
	quer	0,69	1,12	2,50	4,32	166

Faßt man die Versuche zum Thema „Faser/Matrix-Haftung“ zusammen, so läßt sich sagen, daß es zwar eine ganze Reihe von Möglichkeiten zur besseren Anbindung der Fasern an das Elastomer gibt, daß die Erfolge dieser Bemühungen jedoch unmittelbar von den

jeweiligen Gegebenheiten (Art und Aufmachung der Fasern, Rezeptur des Elastomers, Technologie der Verarbeitung) abhängen. Wie auch in allen ähnlichen Fällen in der Gummiindustrie ist für jedes neue Produkt, für jedes neue Verfahren immer wieder neu dieser Problembereich zu betrachten.

Als **letzte Versuchsreihe zum Komplex „Einmischen der Fasern auf dem Walzwerk“** sei noch eine Testserie angeführt, die abschätzen sollte, welchen **Effekt die Einzelkomponenten des Fasergranulats** bewirken.

Wie bereits mehrfach beschrieben, liegt der **Schwerpunkt des Projekts auf Fasergranulaten** – Granulate aus Polyethylenfasern (PE) und Flachs- bzw. Lyocellfasern im (Gewichts-) Verhältnis 20 zu 80; anfangs wurden auch Polypropylen (PP)- und Polyester-Biko-Fasern mit einbezogen (s.u.). Es stand nun die Frage, ob und wie – unter den günstigen Bedingungen beim Compoundieren auf dem Walzwerk – diese einzelnen Komponenten die Gummimischung verstärken.

Tabelle 14 zeigt, daß PE zur Verstärkung des Gummis erwartungsgemäß nichts beiträgt, da es spätestens bei der Vulkanisation schmilzt, ein Zusatz von PP aber schon einen gewissen Effekt ausübt.

Tabelle 14 Effekt **verschiedener Kurzfasern** bzw. Kurzfasergemische in der **SBR**-Mischung – compoundiert auf dem Laborwalzwerk - Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Fasertyp / Länge 6 mm	Mengen- verhältnis [Gew-%]	Prü- fung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
			5%	10%	50%			
ohne	-	-	<b>0,13</b>	<b>0,24</b>	<b>0,85</b>	11,70	490	47
Flachs	4	<b>längs</b>	<b>0,55</b>	<b>1,08</b>	<b>1,77</b>	9,91	412	59
		quer	0,17	0,34	1,04	8,03	362	
PE	1	<b>längs</b>	<b>0,18</b>	<b>0,32</b>	<b>0,95</b>	7,83	356	51
		quer	0,17	0,30	0,90	6,1	274	
PP	1	<b>längs</b>	<b>0,31</b>	<b>0,60</b>	<b>1,42</b>	11,4	459	52
		quer	0,16	0,29	0,88	9,49	410	
Flachs / PE	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,48</b>	<b>1,15</b>	<b>1,85</b>	7,38	330	62
		quer	0,19	0,39	1,15	6,06	299	
Flachs / PP	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,85</b>	<b>1,68</b>	<b>2,31</b>	9,52	410	62
		quer	0,17	0,37	1,11	7,58	357	

Ein unmittelbarer Vergleich zum Granulat wurde zur Abrundung zwar durchgeführt (Tabelle 15), erscheint aber eigentlich nicht sinnvoll: Das **Einmischen von Granulat auf dem Walzwerk gelingt erwartungsgemäß nur unzureichend** – da sich einige Granulat Körnchen auch bei sehr langer Mischzeit nicht öffnen, kommt es zu Inhomogenitäten bis hin zu Fasernestern. Entsprechend fallen auch die meisten Werte schlechter aus.

Tabelle 15 **Vergleich** der Effekte zwischen **Kurzfasergemisch** und **analog aufgebautem Granulat** in der **SBR**-Mischung – compoundiert auf dem Laborwalzwerk - Prüfkörper aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Ansatz / Länge 6 mm	Mengen- verhältnis [Gew-%]	Prü- fung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
			5%	10%	50%			
ohne	-	-	<b>0,13</b>	<b>0,24</b>	<b>0,85</b>	11,70	490	47
Flachs / <b>PE</b> als Fasern	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,48</b>	<b>1,15</b>	<b>1,85</b>	7,38	330	62
		quer	0,19	0,39	1,15	6,06	299	
Flachs / <b>PE</b> als Granulat	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,61</b>	<b>1,09</b>	<b>1,82</b>	8,81	385	60
		quer	0,22	0,38	1,13	6,27	291	
Flachs / <b>PP</b> als Fasern	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,85</b>	<b>1,68</b>	<b>2,31</b>	9,52	410	62
		quer	0,17	0,37	1,11	7,58	357	
Flachs / <b>PP</b> als Granulat	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,32</b>	<b>0,85</b>	<b>1,68</b>	9,30	421	60
		quer	0,12	0,29	0,97	6,87	336	

#### II.1.1.2.2. Compoundieren im Knetter

In einer ersten Versuchsreihe wurden beim Industriepartner Fasern (und Granulate, siehe Abschnitt II.1.1.4.) im Innenmischer (1,2 kg) in eine NBR-Mischung eingebracht; die Versuche verliefen wie auf S. 18 beschrieben.

Aus technologischer Sicht gab es mit den Fasern die bekannten Probleme:

- Schon der relativ geringe Anteil von 5 Gew-% besitzt eine sehr geringe Schüttdichte (damit ein großes Volumen) sowie eine schlechte Rieselfähigkeit und läßt sich entsprechend kaum wiegen und handhaben.
- Auch während des Mischens fliegen Fasern aus dem Mischer.
- Auf dem Walzwerk „beuteln“ die Mischung stark.

Diese Mischungen wurden im TITK auf dem Walzwerk noch einmal vorgewärmt, zu 2 mm bzw. zu 0,5 mm dicken Platten ausgezogen und unter Berücksichtigung der Faserorientierung (d.h. der Maschinenrichtung) zu 2 mm bzw. 6 mm dicken Platten konfektioniert und vulkanisiert (siehe S. 18). Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse:

- Beim abschließenden Orientieren der Fasern (Ausziehen der Platten auf dem TITK-Walzwerk) hängt die Ausrichtung der Fasern kaum vom Walzenspalt (2 mm -> 0,5 mm) ab. Dies könnte auf die Verkürzung der Fasern im Knetter zurückzuführen sein.
- Dazu paßt, daß zwar eine Verstärkung längs zur Faserorientierung auftritt, daß diese Verstärkung aber nur den Faktor 2 erreicht, und
- daß die Anisotropie des Zug-Dehnungs-Verhaltens relativ niedrig ausfällt.

Tabelle 16 **Flachs-/PE** und **Flachs-/PP-Fasergemische** in der **NBR**-Mischung – compoundiert **im Innenmischer** des Industriepartners - Prüfkörper aus 2 mm und aus 0,5 mm Platten konfektioniert

Fasergemisch (Längen 6 mm)	Menge [Gew-%]	Prü- fung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
			5%	10%	50%			
ohne	-	-	<b>0,26</b>	<b>0,50</b>	<b>1,37</b>	12,10	512	59
<i>Prüfkörper aus 2 mm dicken Platten konfektioniert</i>								
Flachs / PE	2 / 0,5	<b>längs</b>	<b>0,46</b>	<b>0,83</b>	<b>1,93</b>	11,20	468	63
		quer	0,35	0,60	1,56	9,68	427	
Flachs / PE	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,41</b>	<b>0,93</b>	<b>2,46</b>	10,60	454	66
		quer	0,39	0,69	1,79	8,72	375	
Flachs / PP	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,39</b>	<b>0,93</b>	<b>2,44</b>	10,60	436	66
		quer	0,40	0,70	1,70	8,68	369	
<i>Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert</i>								
Flachs / PE	2 / 0,5	<b>längs</b>	<b>0,43</b>	<b>0,78</b>	<b>1,91</b>	11,00	466	63
		quer	0,34	0,59	1,55	9,68	423	
Flachs / PE	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,52</b>	<b>1,06</b>	<b>2,51</b>	10,80	451	66
		quer	0,42	0,70	1,74	8,65	373	
Flachs / PP	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,60</b>	<b>1,21</b>	<b>2,50</b>	10,70	446	66
		quer	0,41	0,69	1,64	8,39	375	

Wegen der technologischen Schwierigkeiten beim Einmischen der Querschnitte wurden fast alle weiteren Versuchsreihen im Knetter mit Fasergranulaten durchgeführt.

### II.1.1.3. Herstellung der Granulate

Der Schwerpunkt des Projekts bestand nicht in den Untersuchungen am Walzwerk – diese Arbeiten dienten nur zur Abschätzung der theoretischen Potentials der Cellulosics.

Vielmehr ging es darum, mit dem Granulatprozeß des TITK eine Aufmachung der Fasern zu entwickeln, die in der Gummiindustrie akzeptiert wird und die zu einer guten Verteilung der Fasern führt. Basis dafür war die Idee, Cellulosefaser-verstärkte thermoplastische Granulate herzustellen, deren Synthesefaseranteil bereits bei Verarbeitungstemperatur des Gummis schmilzt und die so die cellulosischen Kurzfasern allmählich in die Elastomermatrix freisetzen.

Informationen zur Herstellung dieser Granulate sind in den Abschnitten I.4.8. und I.4.9. zu finden.

Die Variante Flachs/PP wird schon länger und mit Erfolg in thermoplastischen Kunststoffen eingesetzt [50,52,54,55]. Allerdings liegt der Schmelzpunkt von PP im Bereich 160°C...170°C und damit höher als beim üblichen Mischen von Gummi. Deshalb wurde vor allem versucht, Polyethylen, das bei ca. 130°C schmilzt, in den Granulatprozeß mit Flachs einzuführen. Die Schwierigkeiten bei der Entwicklung eines Cellulose/PE-Granulats bestanden darin, daß

- die Fasern trotz ihres niedrigen Schmelzpunkts eine für den Granulatprozeß hinreichende Strukturstabilität aufweisen müssen bzw.
- daß der Granulatprozeß an die niedrig schmelzende Komponente anzupassen ist.

Gelingt es nicht, die technologischen Parameter dafür in Einklang zu bringen, so tropft beim Granulieren Schmelze ab und/oder der erweichte Mantel des Granulatkorns erstarrt nicht hinreichend schnell, was dazu führt, daß die aufgelagerten Pultrusions-Kräfte nicht übertragen werden.

Diese Probleme konnten durch die Versuche im Laufe des Projekts gelöst werden. Umfangreiche Optimierungen, insbesondere an der apparativen Peripherie, erlauben nun grundsätzlich die Produktion von industriellen Größenordnungen; eine wirtschaftliche Herstellung derartiger Granulate ist also möglich. Auf Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da es hier um ganz spezielle technologische Details der Granulatprozesses geht, die ohnehin nicht von allgemeinem Interesse sind, und da zum anderen unmittelbares Know-how des TITK berührt wird.

Für die verschiedenen Untersuchungen im Projekt wurden größere Mengen der Granulate

- 1.) Flachs / Polypropylen = Flachs/PP
- 2.) Flachs / Polyethylen = Flachs/PE
- 3.) Flachs / Biko-Polyester (Kern aus konventionellem Polyester PET, Mantel aus niedrig schmelzendem Copolyester) = Flachs/Biko
- 4.) Lyocell / Polyethylen = Lyocell/PE

hergestellt.

Nach einer Vielzahl von Vorversuchen erwies sich die Zusammensetzung

80 % Cellulosefaser / 20 % thermoplastische Faser

als optimal.

Die Varianten zur Art der thermoplastischen Faser und zur Schnittlänge werden an den entsprechenden Stellen im Bericht diskutiert.

#### II.1.1.4. Einbringen von Granulaten in Gummimischungen (im Kneuter)

Wie im Abschnitt II.1.1.2.2. beschrieben, wurden beim Industriepartner in einer ersten Versuchsreihe Fasergranulat im Innenmischer (1,2 kg) in eine NBR-Mischung eingebracht. Vom technologischen Verhalten her deutete sich an, daß

- die **Granulate beim Abwiegen und Eingeben** in den Mischer **völlig unproblematisch** sind, und

- sich bei der Verarbeitung **auf dem Walzwerk** die **Granulate** mit dem **PE-Anteil wesentlich günstiger** als die mit dem PP- und dem Biko-Anteil verhalten.

Auch diese Mischungen wurden im TITK auf dem Walzwerk noch einmal vorgewärmt, dann zu 2 mm bzw. zu 0,5 mm dicken Platten ausgezogen und unter Berücksichtigung der Faserorientierung (d.h. der Maschinenrichtung) zu 2 mm bzw. 6 mm dicken Platten konfektioniert und vulkanisiert.

Wie sich die Granulate und die entsprechenden Fasergemische im unmittelbaren Vergleich ausnehmen, zeigen die Tabellen 17 und 18 (für **PE als thermoplastische Komponente**) sowie 19 und 20 (für **PP und Biko als thermoplastische Komponente**).

Tabelle 17 **Flachs/PE – Fasergemische und Granulate 6 mm** in der **NBR**-Mischung im Vergleich – compoundiert im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus **2 mm** dicken Platten konfektioniert

Form des Fasergemischs (Längen 6 mm)	Menge Flachs/PE [Gew-%]	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
			5%	10%	50%			
ohne	-	-	<b>0,26</b>	<b>0,50</b>	<b>1,37</b>	12,10	512	59
als Fasern	2 / 0,5	<b>längs</b>	<b>0,46</b>	<b>0,83</b>	<b>1,93</b>	11,20	468	63
		<b>quer</b>	0,35	0,60	1,56	9,68	427	
als Granulat	2 / 0,5	<b>längs</b>	<b>0,46</b>	<b>0,83</b>	<b>1,93</b>	11,10	458	63
		<b>quer</b>	0,33	0,59	1,51	9,32	403	
als Fasern	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,41</b>	<b>0,93</b>	<b>2,46</b>	10,60	454	66
		<b>quer</b>	0,39	0,69	1,79	8,72	375	
als Granulat	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,36</b>	<b>0,81</b>	<b>2,25</b>	10,70	441	66
		<b>quer</b>	0,39	0,69	1,73	9,06	376	
als Granulat	6 / 1,5	<b>längs</b>	<b>0,75</b>	<b>1,49</b>	<b>2,82</b>	9,80	387	69
		<b>quer</b>	0,43	0,78	1,92	8,33	356	

Tabelle 18 **Flachs/PE – Fasergemische und Granulate 6 mm** in der **NBR**-Mischung im Vergleich – compoundiert im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus **0,5 mm** dicken Platten konfektioniert

Form des Fasergemischs (Längen 6 mm)	Menge Flachs/PE [Gew-%]	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
			5%	10%	50%			
ohne	-	-	<b>0,26</b>	<b>0,50</b>	<b>1,37</b>	12,10	512	59
als Fasern	2 / 0,5	<b>längs</b>	<b>0,43</b>	<b>0,78</b>	<b>1,91</b>	11,00	466	63
		<b>quer</b>	0,34	0,59	1,55	9,68	423	
als Granulat	2 / 0,5	<b>längs</b>	<b>0,42</b>	<b>0,77</b>	<b>1,83</b>	11,00	459	63
		<b>quer</b>	0,34	0,60	1,54	9,57	413	
als Fasern	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,52</b>	<b>1,06</b>	<b>2,51</b>	10,80	451	66
		<b>quer</b>	0,42	0,70	1,74	8,65	373	
als Granulat	4 / 1	<b>längs</b>	<b>0,51</b>	<b>1,04</b>	<b>2,33</b>	10,70	434	66
		<b>quer</b>	0,41	0,70	1,76	8,62	358	
als Granulat	6 / 1,5	<b>längs</b>	<b>0,74</b>	<b>1,38</b>	<b>2,74</b>	10,00	407	69
		<b>quer</b>	0,43	0,75	1,88	8,12	358	

Tabelle 19 **Flachs/PP und Flachs/Biko 6 mm Länge – Fasergemische und Granulate** in der **NBR**-Mischung im Vergleich – compounding im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus **2 mm** dicken Platten konfektioniert

Art und Form des Fasergemischs (6 mm)	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
		5%	10%	50%			
ohne	-	<b>0,26</b>	<b>0,50</b>	<b>1,37</b>	12,10	512	59
Flachs/PP als Fasern	<b>längs</b>	<b>0,39</b>	<b>0,93</b>	<b>2,44</b>	10,60	436	66
	quer	0,40	0,70	1,70	8,68	369	
Flachs/PP als Granulat	<b>längs</b>	<b>0,50</b>	<b>1,01</b>	<b>2,25</b>	10,10	422	66
	quer	0,41	0,72	1,72	8,57	367	
Flachs/Biko als Granulat	<b>längs</b>	<b>0,95</b>	<b>1,67</b>	<b>2,67</b>	9,98	437	67
	quer	0,47	0,87	2,02	8,44	367	

Tabelle 20 **Flachs/PP und Flachs/Biko 6 mm Länge – Fasergemische und Granulate** in der **NBR**-Mischung im Vergleich – compounding im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus **0,5 mm** dicken Platten konfektioniert

Art und Form des Fasergemischs (6 mm)	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
		5%	10%	50%			
ohne	-	<b>0,26</b>	<b>0,50</b>	<b>1,37</b>	12,10	512	59
Flachs/PP als Fasern	<b>längs</b>	<b>0,60</b>	<b>1,21</b>	<b>2,50</b>	10,60	436	66
	quer	0,41	0,69	1,64	8,39	375	
Flachs/PP als Granulat	<b>längs</b>	<b>0,55</b>	<b>1,05</b>	<b>2,30</b>	10,20	426	66
	quer	0,40	0,69	1,66	8,24	340	
Flachs/Biko als Granulat	<b>längs</b>	<b>0,71</b>	<b>1,41</b>	<b>2,56</b>	9,70	430	67
	quer	0,40	0,71	1,75	8,31	361	

Ohne auf Einzelwerte einzugehen, bieten die Tabellen 17 bis 20 das folgende Gesamtbild:

- Die **Ausrichtung der Fasern** läßt sich **durch** eine **Verringerung des Walzenspaltes von 2 auf 0,5 mm kaum verändern**; aus diesem Grund wird in allen weiteren Versuchen immer mit 0,5 mm Walzenspalt gearbeitet. Ursache könnte wiederum eine Verkürzung der Faser sein, die auch die beiden folgenden Punkte erklären würde.
- **5 Gew-% Fasern verstärken** auch bei Zugabe als Granulat die Matrix nur **um Faktor 2**. Lediglich das Granulat auf Basis der Biko-Faser hebt sich etwas ab, vermutlich durch die Polyester(Biko)-Komponente.
- Die **Anisotropie** der Verstärkung fällt **relativ gering** aus.

In eine **weitere Versuchsserie** gingen **unterschiedlich modifizierte Granulate** ein:

1. **vorheriges Tränken** der Granulate **mit Stearinsäure**, um so die Verteilung der Fasern und das Verarbeitungsverhalten auf dem Walzwerk zu verbessern
2. **vorheriges Tränken** der Granulate **mit RFL-Dip** (durchgeführt von MEP-OLBO), um die Haftung zum Elastomer zu verbessern und so die Verstärkung besser herauszustellen

**Außerdem** erschien es an dieser Stelle angebracht, auch kommerziell verfügbaren **Polyester-Kurzschnitt** (STW Schenkenzell) als „**Stand der Technik**“ mit einzubeziehen.

Beim Industriepartner wurden die neuen Mischungen im gleichen Innenmischer und unter den gleichen Bedingungen hergestellt wie die erste Serie:

- immer 4,2 Gew-% Fasern (zzgl. Modifizierungsagentur)
- immer 6 mm Granulatlänge; Polyester-Kurzschnitt zu jeweils 1 mm und 4 mm

Diese Untersuchungen basierten wieder auf der gleichen NBR-Rezeptur wie in den Tabellen 17 bis 20, zusätzlich aber auch noch auf einer EPDM-Rezeptur.

Bei der Verarbeitung auf dem Walzwerk unmittelbar nach dem Mischen fiel auf, daß

- im Fall der **NBR-Rezeptur** nur die **Granulate auf Basis PE gut liefen**, alle anderen Mischungen „beutelten“ und rissen auf (einschließlich der Varianten mit dem Polyester-Kurzschnitt)
- im Fall der **EPDM-Rezeptur** sich **alle Mischungen relativ gut verhielten, mit Ausnahme des Polyester-Kurzschnitts**.

Das nachfolgende Aufwärmen und Ziehen von dünnen Platten im TITK verlief unproblematisch.

**Zunächst** werden die Arbeiten an der **NBR-Rezeptur** zusammengestellt. Tabelle 21 faßt die Ergebnisse der zweiten NBR-Serie mit den modifizierten Granulaten zusammen.

Tabelle 21 Unterschiedlich **modifizierte Flachsgranulate (6 mm Länge - 4,2 Gew-%)** in der **NBR**-Mischung im Vergleich – compoundiert im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Granulat	Modifizierung	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
			5%	10%	50%			
Flachs / <b>PE</b>	getränkt mit Stearinsäure	<b>längs</b>	<b>0,74</b>	<b>1,15</b>	<b>2,12</b>	9,69	497	65
		quer	0,52	0,76	1,47	8,16	466	
Flachs / <b>PP</b>		<b>längs</b>	<b>0,92</b>	<b>1,41</b>	<b>2,19</b>	9,48	506	67
		quer	0,55	0,81	1,46	7,22	405	
Flachs / <b>Biko</b>		<b>längs</b>	<b>1,27</b>	<b>1,93</b>	<b>2,47</b>	9,21	491	68
		quer	0,54	0,80	1,47	7,19	422	
Flachs / <b>PE</b>	RFL-Dip MEP-OLBO für NBR	<b>längs</b>	<b>0,70</b>	<b>1,13</b>	<b>2,23</b>	8,53	385	64
quer		0,45	0,69	1,49	7,81	382		
Flachs / <b>PP</b>		<b>längs</b>	<b>0,67</b>	<b>1,05</b>	<b>2,19</b>	8,72	389	66
		quer	0,47	0,71	1,50	7,74	368	
<b>Faser PES</b> 1 mm	RFL-Dip von STW	<b>längs</b>	<b>1,18</b>	<b>1,90</b>	<b>2,47</b>	9,52	458	67
		quer	0,46	0,71	1,41	7,78	405	
<b>Faser PES</b> 4 mm		<b>längs</b>	<b>1,82</b>	<b>2,80</b>	<b>3,29</b>	9,89	440	70
		quer	0,54	0,84	1,68	8,09	377	

Die Tabelle 22 stellt die **PE-basierten Fasergemische** dieser NBR-Reihe den Ergebnissen der vorangegangenen Serien gegenüber:

Tabelle 22 **NBR-Mischung** - Übersicht zu allen Prüfwerten **LÄNGS** zur Faserrichtung mit dem Gemisch **Flachs / PE** - immer **4 Gew-Teile Flachs / 1 Gew-Teil PE-Faser** - compounding im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Zugabe / gesamte zugegebene Fasermenge	Variante / Bemerkung	Spannung LÄNGS bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Deh- nung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
		5%	10%	50%			
ohne Zusatz	Ausgangsmischung	0,28	0,50	1,33	11,70	492	59
als Faser / 2,5 Gew-%	Vergleich zum Granulat	0,43	0,78	1,91	11,00	466	63
als Granulat 2,5 Gew-%	Granulat aus dem TITK-Prozeß ohne weitere Vorbereitung	0,42	0,77	1,83	11,00	459	63
als Faser 5,0 Gew-%	Vergleich zum Granulat	0,52	1,06	2,51	10,80	451	66
als Granulat 5,0 Gew-%	Granulat aus dem TITK-Prozeß ohne weitere Vorbereitung	0,51	1,04	2,33	10,70	434	66
als Granulat 4.2 Gew-%	Granulat wurde in Stearinsäure getränkt	0,74	1,15	2,12	9,69	497	65
als Granulat 4.2 Gew-%	als Versuch getränkt mit einer für NBR passenden RFL- Lösung	0,70	1,13	2,23	8,53	385	64
als Granulat 7,5 Gew-%	Granulat aus dem TITK-Prozeß ohne weitere Vorbereitung	0,74	1,38	2,74	10,00	407	69

Zusammengefaßt erkennt man an der NBR-Rezeptur für die **PE-basierten Flachs-Granulate**:

- Der Zusatz des Flachs-Kurzchnitts hebt die Spannungswerte bei kleinen Dehnungen deutlich an.
- Mit wachsender Fasermenge steigen die Spannungswerte und die Härte.
- Zugfestigkeit und Dehnung sinken ab, was ist typisch für faserverstärkten Gummi ist.
- Die Substitution von „losem“ Kurzschnitt durch Granulat
  - o verbessert die Handhabung beim Abwiegen und Einmischen,
  - o bringt jedoch keinen weiteren Zuwachs der gemessenen Parameter.
- Das Tränken des Granulats mit Stearinsäure hatte keine positiven Effekte.
- Auch die Vorbehandlung der Granulate mit RFL-Dip führte zu keiner signifikanten Verbesserung der mechanischen Parameter – entweder tritt keine erhöhte Faser-Matrix-Haftung ein oder die bessere Anbindung wird durch andere Einflüsse nivelliert.

- Das Niveau von kommerziellem Polyester-Kurzschnitt (Tabelle 21) wird durch die Flachs Zusätze nicht erreicht.

Auch die Ergebnisse mit den **PP**-haltigen **Flachsgranulaten** sind noch einmal im Zusammenhang dargestellt (Tabelle 23). Sinngemäß trifft hier das gleiche wie für die PE-Granulate zu.

Allerdings lassen sich die PP-Granulate wesentlich schlechter verarbeiten als analoge PE-Materialien – offensichtlich ist es im industriellen Maßstab unbedingt notwendig, daß die thermoplastische Granulatkomponente beim Compoundieren schmilzt.

Tabelle 23 **NBR**-Mischung - Übersicht zu allen Prüfwerten **LÄNGS** zur Faserrichtung mit dem Gemisch **Flachs / PP** - immer **4 Gew-Teile Flachs / 1 Gew-Teil PP-Faser** - compoundiert im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Zugabe / gesamte zugegebene Menge	Variante / Bemerkung	Spannung LÄNGS bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Deh- nung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
		5%	10%	50%			
ohne Zusatz	Ausgangsmischung	0,28	0,50	1,33	11,70	492	59
als Faser 5,0 Gew-%	Vergleich zum Granulat	0,60	1,21	2,50	10,70	446	66
als Granulat 5,0 Gew-%	Granulat aus dem TITK-Prozeß ohne weitere Vorbereitung	0,55	1,05	2,30	10,20	426	66
als Granulat 4.2 Gew-%	Granulat wurde in Stearinsäure getränkt	0,92	1,41	2,19	9,48	506	67
als Granulat 4.2 Gew-%	als Versuch getränkt mit einer für NBR passenden RFL- Lösung	0,67	1,05	2,19	8,72	389	66

Bei den **EPDM-Mischungen** (Tabelle 24) beobachtet man im großen und ganzen das gleiche Bild wie beim PE-Flachs-Kurzschnitt in der NBR-Mischung:

- Der Zusatz des Flachs-Kurzchnitts erhöht die Spannungswerte bei kleinen Dehnungen.
- Eine wachsende Fasermenge erhöht die Spannung sowie die Härte und senkt Zugfestigkeit und Dehnung ab.
- Das Tränken des Granulats mit Stearinsäure hatte keine positiven Effekte.
- Die Vorbehandlung der Granulate mit dem ausgewählten RFL-Dip führte auch hier beim EPDM zu keiner Verbesserung der mechanischen Parameter.
- Das Niveau von kommerziellem Polyester-Kurzschnitt wird durch die Flachs Zusätze wiederum nicht erreicht.

Tabelle 24 Unterschiedlich **modifizierte Flachsgranulate (6 mm Länge - 4,2 Gew-%)** in der **EPDM**-Mischung im Vergleich – compoundiert im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Granulat	Modifizierung	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Härte [Shore A]
			5%	10%	50%			
Vergleich ohne Faser		-	<b>0,33</b>	<b>0,48</b>	<b>1,14</b>	11,10	578	56
Flachs / <b>PE</b>	nicht modifiziertes Granulat	<b>längs</b>	<b>0,65</b>	<b>0,97</b>	<b>1,73</b>	9,53	482	64
		quer	0,39	0,48	1,11	6,25	343	
Flachs / <b>PP</b>		<b>längs</b>	<b>0,68</b>	<b>0,99</b>	<b>1,78</b>	8,52	427	65
		quer	0,41	0,59	1,25	6,16	328	
Flachs / <b>PE</b>	RFL-Dip MEP-OLBO für SBR	<b>längs</b>	<b>0,52</b>	<b>0,79</b>	<b>1,41</b>	6,81	552	60
		quer	0,39	0,58	1,06	5,65	473	
Flachs / <b>PP</b>		<b>längs</b>	<b>0,61</b>	<b>0,90</b>	<b>1,50</b>	6,03	450	62
		quer	0,40	0,59	1,11	4,99	401	
<b>Faser PES</b> 1 mm	RFL-Dip von STW	<b>längs</b>	<b>1,01</b>	<b>1,57</b>	<b>1,96</b>	7,85	425	67
		quer	0,39	0,66	1,18	6,15	398	
<b>Faser PES</b> 4 mm		<b>längs</b>	<b>1,96</b>	<b>2,28</b>	<b>2,73</b>	7,73	383	70
		quer	0,45	0,64	1,20	6,20	344	

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man an den Knetter-Mischungen bei beiden verwendeten Rezepturen eine deutliche verstärkende Wirkung der Flachsfasern beobachtet, daß der Effekt aber hinter den Erwartungen zurückbleibt, und zwar unabhängig davon, ob Granulat oder Faser eingesetzt wird.

Es war nun auch hier interessant, inwieweit die Faser/Matrix-Haftung die Ergebnisse beeinflusst. Dazu wurde in einigen Mischungen der NBR- (aus Tabelle 21) und der EPDM-Serie (aus Tabelle 24) untersucht, ob man durch NACHTRÄGLICHES Einarbeiten von Haftvermittler auf dem Walzwerk die Zugspannungen bei niedrigen Dehnungen steigern kann.

Verwendung fand wiederum das System Resorcin/Formaldehydspender, wie in Abschnitt II.1.1.2.1. in Form der *Rhenogran*-Produkte. Zugemischt wurden jeweils 4 % Kieselsäure, 1 % *Rhenogran Resocin 80* und 1 % *Rhenogran Hexa 80*. Wie die Tabellen 25 und 26 zeigen, beobachtet man jedoch nur geringfügige Effekte – so geringe Effekte, daß man sie auch auf die nochmalige Compoundierung und/oder die verstärkende Wirkung der Kieselsäure zurückführen kann.

Tabelle 25 Unterschiedlich **modifizierte Flachsgranulate (6 mm Länge - 4,2 Gew-%)** in der **NBR**-Mischung aus Tabelle 21 – ohne und mit **nachträglich eingemischtem Haftvermittler** – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert - **Prüfungen LÄNGS**

Faser-zusatz	ursprüngliche Modifizierung	zusätzliches Haftvermittlersystem	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
Granulat Flachs / PE	mit Stearinsäure	ohne	0,74	1,15	2,12	9,69	497
		mit	0,88	1,45	3,06	7,04	379
Granulat Flachs / PE	RFL-Dip MEP-OLBO für NBR	ohne	0,70	1,13	2,23	8,53	385
		mit	0,70	1,24	3,20	7,05	331
Faser PES 1 mm	RFL-Dip von STW	ohne	1,18	1,90	2,47	9,52	458
		mit	1,46	2,50	2,73	7,71	427

Tabelle 26 Unterschiedlich **modifizierte Flachsgranulate (6 mm Länge - 4,2 Gew-%)** in der **EPDM**-Mischung aus Tabelle 24 – ohne und mit **nachträglich eingemischtem Haftvermittler** – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert - **Prüfungen LÄNGS**

Faser-zusatz	ursprüngliche Modifizierung	zusätzliches Haftvermittlersystem	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
Granulat Flachs / PE	ohne	ohne	0,65	0,97	1,73	9,53	482
		mit	0,58	0,98	2,08	5,49	307
Granulat Flachs / PE	RFL-Dip MEP-OLBO für SBR	ohne	0,52	0,79	1,41	6,81	552
		mit	0,49	0,85	1,68	4,10	318
Faser PES 1 mm	RFL-Dip von STW	ohne	1,01	1,57	1,96	7,85	425
		mit	0,92	1,56	2,02	5,84	362

Insgesamt zeichnet sich also eine Diskrepanz ab zwischen dem Potential der Cellulosefasern (ersichtlich aus den Versuchsreihen am Walzwerk - Tabellen 2, 3 und 13) und den Werten, die an den im Innenmischer hergestellten Mischungen (z.B. Tabellen 21 und 24) gemessen werden. Neben der generell unzureichenden Haftung zwischen Flachs und den beiden „Kneeter-Rezepturen“ könnte dies auch damit zusammenhängen, daß

- im Innenmischer die Faser viel stärker verkürzt wird als auf dem Walzwerk, oder
- die kurze Mischzeit im Innenmischer nicht ausreicht, um das Granulat Korn vollständig aufzulösen.

Um diese Einflüsse zu überprüfen, wurde eine weitere Versuchsserie konzipiert – mit längeren Fasern, bei längerer Mischzeit und zusätzlich mit Lyocellgranulat, diesmal auf Basis einer bekannten (Muster-) **Rezeptur auf Basis Naturkautschuk/Polyisopren (NR/IR):**

Polyisopren SKI 3 (IR)	50,0 phr
Naturkautschuk (NR)	50,0 phr
Ruß N 330	40,0 phr
Struktol IWB 16	1,0 phr
Zinkweiß	2,0 phr
Stearinsäure	2,0 phr
Struktol TS 30 DL	5,0 phr
<b>Faserzusatz</b>	<b>8,0 phr</b>
Vulkanox CBS	1,6 phr
Schwefel	1,8 phr

Die Herstellung erfolgte als Einstufen-Mischung (insgesamt 2,1 kg) über 10 min Mischzeit; auf dem Walzwerk wurde 5 min nachcompoundiert. Danach wurden die Mischungen im TITK noch einmal aufgewärmt, zu dünnen Platten gezogen und vulkanisiert.

Tabelle 27 zeigt die Varianten und die Ergebnisse.

Tabelle 27 Unterschiedliche **Flachs-** und **Lyocellgranulate (5 Gew-%)** in der **NR/IR**-Mischung im Vergleich – compoundiert im **Innenmischer** – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Faser- zusatz	Variante	Prü- fung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
ohne	Vergleich ohne Fasern	-	<b>0,35</b>	<b>0,51</b>	<b>1,28</b>	24,55	527
Granulat <b>Flachs</b> / PE	Länge 6 mm	<b>längs</b>	<b>0,69</b>	<b>1,15</b>	<b>2,78</b>	19,88	414
		quer	0,51	0,76	1,94	15,03	359
	Länge 6 mm – RFL-Dip MEP-OLBO für SBR	<b>längs</b>	<b>0,70</b>	<b>1,20</b>	<b>3,00</b>	20,72	442
		quer	0,48	0,72	1,82	15,83	394
	Länge 6 mm – <b>lockere</b> re Aufmachung	<b>längs</b>	<b>0,68</b>	<b>1,10</b>	<b>2,57</b>	20,09	425
		quer	0,46	0,68	1,70	14,46	370
Länge 15 mm – lockerere Aufmachung	<b>längs</b>	<b>0,70</b>	<b>1,12</b>	<b>2,51</b>	17,44	400	
	quer	0,47	0,69	1,72	13,28	352	
Granulat Lyocell / PE	Länge <b>6 mm</b>	<b>längs</b>	<b>0,84</b>	<b>1,35</b>	<b>2,65</b>	18,56	401
		quer	0,47	0,70	1,64	14,71	381
	Länge <b>10 mm</b>	<b>längs</b>	<b>0,90</b>	<b>1,42</b>	<b>2,76</b>	15,67	352
		quer	0,50	0,74	1,73	11,22	307
	Länge <b>15 mm</b>	<b>längs</b>	<b>1,00</b>	<b>1,62</b>	<b>2,95</b>	17,24	387
		quer	0,46	0,69	1,62	13,19	355
<b>Faser PES</b>	Länge <b>4 mm</b>	<b>längs</b>	<b>1,65</b>	<b>2,71</b>	<b>5,56</b>	17,49	369
		quer	0,49	0,72	1,71	13,47	381

Aus technologischer Sicht erwiesen sich nur die Varianten mit den 6 mm - Granulaten als günstig, die anderen Mischungen „beutelten“ stark auf dem Walzwerk und konnten kaum geschnitten werden. Offensichtlich lassen sich maximal 6 mm lange Fasern verarbeiten.

Hinsichtlich der Prüfwerte beobachtet man auch hier wieder die Korrelationen, die bereits in den vorangegangenen Serien augenfällig waren:

- Die Granulate wirken in Faserrichtung deutlich verstärkend auf die Gummimischung.
- Mit dem Faktor 2 bei der Anisotropie bleiben die Compounds aus dem Innenmischer hinter denen vom Walzwerk zurück.
- Die RFL-Imprägnierung verbessert auch im Fall „NR/IR“ die Faser-Matrix-Haftung nicht.
- Mit zunehmender Faserlänge steigt die Verstärkung zwar an, aber in deutlich geringerem Maße als beim Compoundieren am Walzwerk.
- Lyocell wirkt besser als Flachs.

Somit bleiben die Spannungswerte wiederum hinter dem Niveau, das man auf dem Walzwerk erzielt, zurück. Wie bereits angedeutet, könnte ein Grund darin bestehen, daß sich die Cellulosefasern durch die extremen Scherkräfte im Knetter stark verkürzen. Um diesen Einfluß abzuklären, wurde in die NR/IR-Vergleichsvariante (ohne Fasern – oberste Variante in Tabelle 27) Kurzschnitt eingebracht und analog der Mischungen aus dem Knetter weiter verarbeitet. Dabei deutet sich tatsächlich ein Trend an (Tabelle 28) – auch hier liegen die Walzenmischungen deutlich besser als die Knettermischungen.

Tabelle 28 **Nachträgliches Einmischen auf dem Walzwerk von Flachs- und PES-Fasern (5 Gew-%) in der NR/IR-Vergleichsmischung (ohne Fasern) – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert**

Faser-zusatz	Variante	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
ohne	Vergleich ohne Fasern*	-	<b>0,35</b>	<b>0,51</b>	<b>1,28</b>	24,55	527
Granulat Flachs / PE	Zugabe im Knetter – Granulat 6 mm *	<b>längs</b>	<b>0,69</b>	<b>1,15</b>	<b>2,78</b>	19,88	414
		<b>quer</b>	0,51	0,76	1,94	15,03	359
	Zugabe auf Walzwerk Faser 5 mm	<b>längs</b>	<b>0,85</b>	<b>1,37</b>	<b>2,46</b>	18,84	463
		<b>quer</b>	0,44	0,64	1,55	14,18	402
Faser PES 4 mm	Zugabe im Knetter *	<b>längs</b>	<b>1,65</b>	<b>2,71</b>	<b>5,56</b>	17,49	369
		<b>quer</b>	0,49	0,72	1,71	13,47	381
	Zugabe auf Walzwerk	<b>längs</b>	<b>1,85</b>	<b>3,15</b>	<b>9,51</b>	13,18	255
		<b>quer</b>	0,55	0,82	2,36	12,13	342

\* Werte aus Tabelle 27

Die Versuchsserien mit der NR/IR-Rezeptur lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Das Compoundieren des PE-Granulats im Innenmischer erwies sich auch bei dieser Rezeptur als völlig unproblematisch.
- Schwierigkeiten auf dem Walzwerk traten nur bei Granulatlängen von > 6 mm auf.
- Eine Schädigung des Fasermaterials durch die Compoundierung im Innenmischer ist (über den Vergleich am Walzwerk) nachweisbar. Möglicherweise könnte man aber durch weitere technologische Optimierungen, etwa Variation der Laufzeit des Granulats im Knetter in Verbindung mit der Mischtemperatur und einer mehrstufigen Verfahrensweise, diese Schädigung zurückdrängen.

- Die Menge von 5 Gew-% Flachs- bzw. Lyocellgranulat erhöhen die Steifigkeit des Gummis in Richtung der Faserorientierung um den Faktor 2...3. Der „Stand der Technik“ – der RFL-imprägnierte Polyester-Kurzschnitt – wird hier allerdings noch nicht erreicht.

In **abschließenden Versuchsserien** wurde **nochmals** die **Problematik „Haftung“** aufgegriffen. Wegen des deutlich besseren Verarbeitungsverhaltens liefen auch diese Reihen nur noch mit Granulaten auf Basis von Polyethylen.

In den letzten Wochen des Projekts stand im TITK ein Knetter *Rheomix 3010 OS* mit Bunbury-Rotoren zur Verfügung. Aus technischen Gründen war damit zwar keine vollständige Compoundierung von Mischungen (aus den einzelnen Füllstoffen) möglich, aber das Gerät gestattete zumindest ein praxisnahes Nachcompoundieren von Fasern in ein Elastomer. Allerdings werden hierbei nur Temperaturen von 70°C erreicht – eine höhere thermische Belastung erscheint bei den Mischungen mit Vulkanisationssystem jedoch auch nicht sinnvoll.

Versuche zur Leistungsfähigkeit dieses Systems liefen zunächst mit drei verschiedenen Mischungen (zu Chargen von jeweils 250 g) bei einem Füllgrad von ca. 70 %. Wie bei allen bisherigen Versuchen wurden die Mischungen nach dem Eincompoundieren der Fasern noch einmal auf dem Walzwerk aufgewärmt, dann zu 0,5 mm dicken Platten ausgezogen, zu Prüfkörpern konfektioniert und vulkanisiert.

Eine erste Serie (Tabelle 29) zeigt, welche Effekte die Cellulosefasern in der **SBR**-Mischung bringen, wenn man sie **im TITK-Knetter** in die SBR-Mischung **nachcompoundiert** (vgl. Tabelle 2,4-8,12,14,15):

- Polyesterfasern bewirken eine hohe Verstärkung bei beträchtlicher Anisotropie.
- Der Verstärkungseffekt von Flachs-**Kurzschnitt** um den Faktor 3 entspricht den Versuchen am Walzwerk. Ursache ist vermutlich eine geringere mechanische Belastung der Faser in diesem speziellen Knetter.
- Daß die Wirkung von Flachs**granulat** hier **niedriger** ausfällt, dürfte zum einen an dem geringeren absoluten Flachsgehalt im Compound liegen (Granulat 80 Gew-% Flachs / 20 Gew-% PP), zum anderen mit der relativ niedrigen Mischtemperatur zusammenhängen, die die PE-Komponente nicht aufschmilzt.
- **Lyocellgranulat verstärkt** die SBR-Mischung weit **mehr als Flachs** !

Tabelle 29 Unterschiedliche **Fasern und Granulate (5 Gew-%)** in der **SBR**-Mischung im Vergleich – compounding im **TITK-Kneiter** – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Faser / Granulat	Variante	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
ohne	Vergleich ohne Fasern	-	<b>0,23</b>	<b>0,34</b>	<b>0,94</b>	10,75	458
PES SWT 4 mm	Vergleich „Stand der Technik“	<b>längs</b>	<b>2,32</b>	<b>4,08</b>	<b>6,82</b>	6,13	50
		<b>quer</b>	0,50	0,82	2,35	6,17	272
Flachs- <b>Kurzschnitt</b> 6 mm	Flachs als Faser	<b>längs</b>	<b>0,61</b>	<b>1,01</b>	<b>1,85</b>	9,34	412
		<b>quer</b>	0,28	0,43	1,13	7,34	372
Flachs/PE- <b>Granulat</b> 6 mm	Flachs als Granulat	<b>längs</b>	<b>0,55</b>	<b>0,89</b>	<b>1,81</b>	7,58	336
		<b>quer</b>	0,32	0,50	1,31	7,14	354
Lyocell/PE- <b>Granulat</b> 6 mm	Lyocell als Granulat	<b>längs</b>	<b>1,17</b>	<b>1,54</b>	<b>2,27</b>	7,02	283
		<b>quer</b>	0,39	0,59	1,36	5,79	271

Ähnlich wie beim EPDM-System wurde für die SBR-Mischung eine „**Haftmischung**“ auf **NR/SBR-Basis** eines Industriepartners einbezogen. Dieser Compound enthält ein Haftsyst. Resorcin / Formaldehydspender / Kieselsäure (Tabelle 30).

Man erkennt, daß hier das Haftsyst. durchaus eine Wirkung entfaltet – gleiche Faserzusätze zeigen in der NR/SBR-Mischung eine deutlich höhere Verstärkung als im vergleichbaren SBR-Compound. Das gilt insbesondere für Lyocellgranulat (vgl. Tabelle 29 mit Tabelle 30).

Tabelle 30 Unterschiedliche **Fasern und Granulate (5 Gew-%)** in der **NR/SBR-Haftmischung** im Vergleich – compounding im **TITK-Kneiter** – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Faser / Granulat	Variante	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
ohne	Vergleich ohne Fasern	-	<b>0,34</b>	<b>0,52</b>	<b>1,47</b>	18,28	557
PES SWT 4 mm	Vergleich „Stand der Technik“	<b>längs</b>	<b>2,54</b>	<b>4,31</b>	<b>10,12</b>	8,81	68
		<b>quer</b>	0,57	0,92	3,06	9,98	302
Flachs- <b>Kurzschnitt</b> 6 mm	Flachs als Faser	<b>längs</b>	<b>0,81</b>	<b>1,48</b>	<b>4,48</b>	12,44	347
		<b>quer</b>	0,52	0,88	2,82	10,74	328
Flachs/PE- <b>Granulat</b> 6 mm	Flachs als Granulat	<b>längs</b>	<b>0,88</b>	<b>1,53</b>	<b>4,47</b>	9,97	276
		<b>quer</b>	0,48	0,78	2,41	10,24	348
Lyocell/PE- <b>Granulat</b> 6 mm	Lyocell als Granulat	<b>längs</b>	<b>1,43</b>	<b>2,59</b>	<b>6,23</b>	7,67	205
		<b>quer</b>	0,58	0,96	3,02	8,04	251

Die letzten Abschnitte zeigten, daß **Lyocell** nicht nur in einer, sondern in verschiedenen Mischungen eine höhere Verstärkung zeigte als gleiche Mengen an Flachs. Wegen dieser Trends wurden – im TITK-Kneiter - nochmals Compounds auf **Basis SBR** untersucht. Diesmal flossen effektiv **7 Gew-% Fasern** ein, um die Effekte möglichst deutlich herauszuheben.

Verglichen wurde Faser mit Granulat; zusätzlich einbezogen ist eine Variante an Lyocellgranulat, das vorab mit einer (benzinischen) Lösung der SBR/NR-Haftmischung getränkt war (Tabelle 31):

Tabelle 31 **Lyocell (7 Gew-%) als Faser und Granulat** in der **SBR**-Mischung - compoundiert im TITK-Kneiter – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Lyocell-Aufmachung (effektiver Lyocellgehalt 7 Gew-%)	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
		5%	10%	50%		
<b>Kurzschnitt 6 mm</b>	<b>längs</b>	<b>0,64</b>	<b>1,01</b>	<b>1,61</b>	9,71	455
	quer	0,29	0,44	1,01	7,68	395
Lyocell/PE- <b>Granulat</b> 6 mm	<b>längs</b>	<b>1,81</b>	<b>2,50</b>	<b>2,75</b>	7,66	319
	quer	0,34	0,53	1,24	6,72	348
Lyocell/PE-Granulat 6 mm <b>getränkt mit</b> einer Lösung NR/SBR- <b>Haftmischung</b>	<b>längs</b>	<b>2,64</b>	<b>3,27</b>	<b>3,26</b>	6,34	267
	quer	0,39	0,59	1,31	6,55	346

Eingemischt im Kneiter unter niedrigen Temperaturen fallen die Spannungswerte der Mischung mit Kurzschnitt relativ niedrig aus (vgl. Tabelle 2). Dagegen liegen die Granulate hier wesentlich höher, auch die Tränkung mit Haftvermittler scheint sich günstig auszuwirken.

Später wurden diese Mischungen bei einem Industriepartner im Extruder verarbeitet (Abschnitt I.1.1.6.2.).

In diesem Zusammenhang wurde auch getestet, ob sich im Kneiter ein **hochkonzentrierter Batch aus Fasermaterial und einem Compound, das ein Haftsystem enthält**, herstellen läßt und ob man mit diesem Batch zu besseren Haftungswerten kommt.

Unter den konkreten apparativen Voraussetzungen des TITK-Kneters war es möglich, SBR- und SBR/NR-Batches mit 33 % Fasergehalt zu compoundieren. Im zweiten Schritt wurden diese Batches in entsprechender Menge auf dem Walzwerk, also unter sehr günstigen Bedingungen, den gleichen Mischungen zugesetzt, und zwar hier wiederum im Endgehalt von 7 Gew-%, um die Effekte gut zu erkennen.

Tabelle 32 zeigt, daß gegenüber der normalen Verfahrensweise – dem direkten Einmischen der Fasern – jedoch ein Abfall der Werte auftritt. Dies könnte mit einer partiellen Faserschädigung bei der Batchherstellung zusammenhängen.

Tabelle 32 Compoundieren von 33 %igen **Flachs-Batches** aus **SBR**-Mischung bzw. **NR/SBR**-Haftmischung (hergestellt im **TITK-Knetter**) in die **gleichen Mischungen auf dem Walzwerk**; End-Fasergehalt **7 Gew-%** – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Ansatz Faserbatch	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
		5%	10%	50%		
keine Batch – 7 % <b>Flachs direkt zugemischt</b>	<b>längs</b>	<b>1,14</b>	<b>1,82</b>	<b>2,39</b>	7,91	388
	quer	0,36	0,56	1,36	6,40	344
33%iger Flachs-Batch in <b>SBR</b>	<b>längs</b>	<b>0,54</b>	<b>0,93</b>	<b>2,04</b>	9,74	442
	quer	0,27	0,40	1,18	7,88	421
33%iger Flachs-Batch in Haftmischung NR/SBR	<b>längs</b>	<b>0,53</b>	<b>0,94</b>	<b>2,72</b>	9,98	418
	quer	0,30	0,47	1,48	8,24	393

Mit diesen Ergebnissen waren die Untersuchungen „am Knetter“ weitgehend abgeschlossen. Insgesamt zeigte sich einerseits die universelle Anwendbarkeit des Granulats in Gummicomounds, andererseits die Notwendigkeit, jedes Elastomersystem auf die Faserverstärkung hin zu optimieren.

Als technologischer Höhepunkt des Projekts wurde beim Industriepartner mit Flachs/PE-Granulat ein **Großversuch** durchgeführt. Ziel war der **Nachweis**, daß sich **Flachsgranulate auch unter industriellen Bedingungen unproblematisch in Gummimischungen einbringen und** in dieser Form **verarbeiten lassen**.

Basis für die Versuche war eine größere Menge Granulat der Zusammensetzung

80 Gew-% Flachs / 20 Gew-% PE – 6 mm Länge,

hergestellt im TITK. Dieses Granulat wurde geteilt und bei der Firma MEP-OLBO mit zwei verschiedenen RFL-Dips ausgerüstet :

Ausrüstung	Gehalt an Granulat	Gehalt an RFL-Dip
für EPDM	71 %	29 %
für NBR	79 %	21 %

Die Produktion der Mischungen lag in der Verantwortung des Industriepartners:

- Die sonst üblichen Probleme bei der Herstellung im Knetter – beim Abwiegen und Handling der Kurzschnitte – entfielen durch die Granulate.
- Beim Mischen selbst und bei der nachfolgenden Homogenisierung auf dem Walzwerk gab es keine Schwierigkeiten !

Die Prüfungen erfolgten, indem die Mischungen analog der bisherigen Verfahrensweise im TITK auf dem Walzwerk zu 0,5 mm dicken Platten ausgezogen (was unproblematisch ablief) und unter Beachtung der Maschinenrichtung zu Prüfkörper konfektioniert und vulkanisiert wurden.

Die Tabellen 33 (für die NBR-Mischungen) und 34 (für die EPDM-Mischungen) zeigen die Prüfwerte im Vergleich zu den jeweiligen Varianten, die im Technikum hergestellt wurden: Man beobachtet auch den beiden großtechnisch hergestellten Rezepturen eine deutliche Verstärkung der Spannung (bei niedrigen Dehnungen) längs zur Faserorientierung und eine Anisotropie der Eigenschaften. Die Größenordnung dieser Anisotropie bei den industriellen Werkstoffen entspricht den vorher hergestellten Technikumsmustern.

Tabelle 33 **Flachs/PE-Granulat (5 bzw. 4,2 Gew-%) in der NBR-Mischung – Industriemischung im Vergleich zu den Technikumsmischungen –** Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Flachs-Zusatz als:	Variante	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
<b>Mischungen im Technikum zum Vergleich</b>							
ohne	<i>Original-rezeptur</i>	-	<b>0,28</b>	<b>0,50</b>	<b>1,33</b>	11,70	492
5 Gew-% Fasern PE / Flachs	Fasern im Verhältnis 1:4	<b>längs</b>	<b>0,52</b>	<b>1,06</b>	<b>2,51</b>	10,80	451
		quer	0,42	0,70	1,74	8,65	373
5 Gew-% Granulat PE / Flachs	Granulat <b>ohne Vorbehandl.</b>	<b>längs</b>	<b>0,51</b>	<b>1,04</b>	<b>2,33</b>	10,70	434
		quer	0,41	0,70	1,76	8,62	358
4,2 Gew-% <b>Granulat</b> PE/Flachs	Granulat mit <b>RFL-Dip</b>	<b>längs</b>	<b>0,70</b>	<b>1,13</b>	<b>2,23</b>	8,53	385
		quer	0,45	0,69	1,49	7,81	382
<b>Produktion im industriellen Maßstab</b>							
5 % Granulat <b>Granulat</b> PE/Flachs	mit <b>RFL-Dip</b> für NBR	<b>längs</b>	<b>0,74</b>	<b>1,30</b>	<b>2,54</b>	10,22	412
		quer	0,42	0,70	1,70	8,61	373

Tabelle 34 **Flachs/PE-Granulat (5 bzw. 4,2 Gew-%) in der EPDM-Mischung – Industriemischung im Vergleich zu den Technikumsmischungen –** Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert

Flachs-Zusatz als:	Variante	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
<b>Mischungen im Technikum zum Vergleich</b>							
ohne	<i>Original-rezeptur</i>	-	<b>0,33</b>	<b>0,48</b>	<b>1,09</b>	10,49	543
5 Gew-% Granulat PE / Flachs	Granulat <b>ohne Vorbehandl.</b>	<b>längs</b>	<b>0,65</b>	<b>0,97</b>	<b>1,73</b>	9,53	482
		quer	0,39	0,48	1,11	6,25	343
4,2 Gew-% <b>Granulat</b> PE/Flachs	Granulat mit <b>RFL-Dip</b>	<b>längs</b>	<b>0,52</b>	<b>0,79</b>	<b>1,41</b>	6,81	552
		quer	0,39	0,58	1,06	5,65	473
<b>Produktion im industriellen Maßstab</b>							
5 % Granulat <b>Granulat</b> PE/Flachs	mit <b>RFL-Dip</b> für NBR	<b>längs</b>	<b>0,52</b>	<b>0,79</b>	<b>1,41</b>	6,81	552
		quer	0,39	0,58	1,06	5,65	473

Neben den allgemeinen Trends deutet sich, daß - zumindest bei den statischen Werten – der verwendete RFL-Dip wiederum keinen signifikanten Effekt hat. Um zu überprüfen, ob das eventuell mit einem ungünstigen Vulkanisationsverhalten des Dips zusammenhängt, wurden die Muster **nochmals** auf dem Walzwerk zu 0,5 mm Platten ausgezogen und **zu Prüfkörpern** konfektioniert, diesmal aber **bei unterschiedlichen Temperaturen vulkanisiert**.

Die Zugprüfung an diesen Proben (Tabelle 35) zeigten allerdings, daß eine längere Vulkanisation bei geringeren Temperaturen bestenfalls zu einer tendenziellen Steigerung der Parameter führt. Damit kann diese Ursache für den geringen Effekt des RFL-Dips ausgeschlossen werden.

Tabelle 35 **Flachs/PE-Granulat (5 Gew-%) in der NBR- bzw. EPDM-Mischung – Industriemischung bei verschiedenen Temperaturen vulkanisiert – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert**

Vulkanisation	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
		5%	10%	50%		
<b><i>NBR-Industriemischung (Großversuch)</i></b>						
15 min 170 °C	<b>längs</b>	<b>0,71</b>	<b>1,20</b>	<b>2,37</b>	10,22	428
30 min 160 °C	<b>längs</b>	<b>0,94</b>	<b>1,59</b>	<b>2,74</b>	10,54	393
45 min 150 °C	<b>längs</b>	<b>0,80</b>	<b>1,34</b>	<b>2,56</b>	10,15	399
<b><i>EPDM-Industriemischung (Großversuch)</i></b>						
15 min 170 °C	<b>längs</b>	<b>0,83</b>	<b>1,24</b>	<b>1,64</b>	5,55	512
30 min 160 °C	<b>längs</b>	<b>0,86</b>	<b>1,30</b>	<b>1,69</b>	5,58	504
45 min 150 °C	<b>längs</b>	<b>0,79</b>	<b>1,26</b>	<b>1,73</b>	6,07	498

Unabhängig davon stand nach wie vor - sowohl bei der NBR- als auch bei der EPDM-Rezeptur des Industriepartners - die Frage, warum die Mischungen, die mit Granulat im Knetter hergestellt wurden, meist geringere Parameter aufweisen als die Mischungen, die mit Fasern auf dem Walzwerk zubereitet sind.

Um hier weiterzukommen, führte der Industriepartner eine **letzte Versuchsreihe im Technikums-Knetter** durch. Verändert gegenüber den vorangegangenen Serien wurden

- die Granulatmenge -> 7 Gew-% statt 5 Gew-%, um die Effekte besser herauszustellen
- die Aufmachung der Granulate -> lockerere Flachs- und Lyocellgranulate
- der RFL-Dip -> Vorbereitung einer weiteren Menge an Granulaten mit neuer RFL-Lösung für die NBR-Mischung bei der Firma MEP-OLBO,
- die Granulate für die EPDM-Mischung -> vorherige Tränkung mit einer benzinischen Lösung der KRAIBURG-EPDM-Haftmischung.

Die entsprechenden Mischungen wurden analog der vorangegangenen Serien beim Industriepartner hergestellt und im TITK zu Prüfplatten konfektioniert und vulkanisiert (Tabellen 36 und 37).

Tabelle 36 **Flachs/PE- und Lyocell/PE-Granulat (7 Gew-%) in der NBR-Mischung – compoundiert im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert**

Granulat	Variante	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
ohne	<i>Original-rezeptur*</i>	-	<b>0,26</b>	<b>0,50</b>	<b>1,37</b>	12,10	512
<b>5 Gew-% Flachs / PE</b>	ohne Vorhandlung*	<b>längs</b>	<b>0,51</b>	<b>1,04</b>	<b>2,33</b>	10,70	434
		<b>quer</b>	0,41	0,70	1,76	8,62	358
<b>7 Gew-% Flachs / PE</b>	ohne Vorhandlung	<b>längs</b>	<b>0,85</b>	<b>1,41</b>	<b>2,37</b>	9,29	470
		<b>quer</b>	0,46	0,72	1,60	7,32	409
<b>7 Gew-% Flachs / PE</b>	getränkt mit RFL-Dip	<b>längs</b>	<b>1,59</b>	<b>2,65</b>	<b>2,79</b>	9,32	463
		<b>quer</b>	0,50	0,79	1,67	7,37	401
<b>7 Gew-% Lyocell / PE</b>	ohne Vorhandlung	<b>längs</b>	<b>1,80</b>	<b>2,82</b>	<b>2,56</b>	9,03	468
		<b>quer</b>	0,52	0,82	1,66	7,64	433
<b>7 Gew-% Lyocell / PE</b>	getränkt mit RFL-Dip	<b>längs</b>	<b>1,77</b>	<b>2,71</b>	<b>2,66</b>	8,54	366
		<b>quer</b>	0,49	0,77	1,62	6,79	322

\* Werte aus früherer Serie - Tabelle 18

Tabelle 37 **Flachs/PE- und Lyocell/PE-Granulat (7 Gew-%) in der EPDM-Mischung – compoundiert im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert**

Granulat	Variante	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
ohne	<i>Original-rezeptur*</i>	-	<b>0,33</b>	<b>0,48</b>	<b>1,14</b>	11,10	578
<b>5 Gew-% Flachs / PE</b>	ohne Vorhandlung*	<b>längs</b>	<b>0,65</b>	<b>0,97</b>	<b>1,73</b>	9,53	482
		<b>quer</b>	0,39	0,48	1,11	6,25	343
<b>7 Gew-% Flachs / PE</b>	ohne Vorhandlung	<b>längs</b>	<b>0,71</b>	<b>1,05</b>	<b>1,78</b>	8,91	513
		<b>quer</b>	0,47	0,70	1,40	7,07	427
<b>7 Gew-% Flachs / PE</b>	getränkt mit EPDM-Haftm.	<b>längs</b>	<b>0,81</b>	<b>1,15</b>	<b>1,78</b>	8,89	527
		<b>quer</b>	0,47	0,70	1,37	6,96	440
<b>7 Gew-% Lyocell / PE</b>	ohne Vorhandlung	<b>längs</b>	<b>0,67</b>	<b>0,91</b>	<b>1,57</b>	9,33	521
		<b>quer</b>	0,46	0,67	1,31	6,92	398
<b>7 Gew-% Lyocell / PE</b>	getränkt mit EPDM-Haftm.	<b>längs</b>	<b>0,67</b>	<b>0,87</b>	<b>1,49</b>	8,92	541
		<b>quer</b>	0,45	0,65	1,25	6,71	439

\* Werte aus früherer Serie - Tabelle 24

In dieser Serie zeigte sich erstmals, daß es sehr wohl möglich ist, über eine Ausrüstung des Granulats mit RFL-Dip zu verbesserten Parametern zu kommen – hier bei der NBR-Mischung allerdings nur im Fall von Flachs (Tabelle 36).

Dagegen hat die Tränkung mit EPDM-Haftmischungs-Lösung bei der EPDM-Rezeptur überhaupt keinen Effekt (Tabelle 37); es ist offensichtlich notwendig, die ganze Mischung bezüglich Adhäsion zur Cellulosefaser zu optimieren.

## II.1.1.5. Theoretisches Potential der Cellulosefasern

### II.1.1.5.1. Allgemeine Effekte der Kurzfasern in einer Elastomermischung

Bereits am unvulkanisierten Gummi sind verschiedene Einflüsse der Kurzfasern zu beobachten. So verändert sich das rheologische Verhalten der Mischung (und entsprechend auch die Schneidbarkeit), deren Reißfestigkeit steigt an und Reißdehnung nimmt ab. Weiterhin modifizieren die Kurzfasern den Vulkanisationsverlauf.

Die interessanteren Effekte sind (in Abhängigkeit von Typ, Länge, Menge, Oberflächenzustand und Ausrichtung der Fasern) aber am Vulkanisat zu beobachten:

- Messungen des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens zeigen eine drastische Versteifung des Gummis in Faserrichtung an, senkrecht zur Faserrichtung bleiben die Werte weitgehend unverändert. Diese Versteifung tritt vor allem bei niedrigen Dehnungen ein [40,75,94]. Einen typischen Kurvenverlauf demonstriert die Abb. 6.
- Sind die Fasern gut an die Matrix gebunden, dann fällt die Zugfestigkeit in Faserrichtung meist ab, die Dehnung bei Zugfestigkeit ohnehin [95].
- Die Weiterreißfestigkeit wird durch geringe Zusätze erhöht, bei höheren Gehalten hängt sie von der Verteilung ab: Sind die Fasern gut verteilt, kann es zu einem leichteren Einreißen parallel zu den Fasern und damit zu einem geringeren Niveau kommen [2,3]. Sind die Fasern schlecht verteilt, so ist wegen der möglichen Überbrückung von Rissen (analog dem Fall der geringen Fasergehalte) auch höhere Weiterreißwerte möglich [95]. Wegen des Einflusses der Testgeometrie auf die konkreten Werte der Weiterreißfestigkeit sollte man die Tests allerdings möglichst am eigentlichen Produkt und nicht an Prüfstäben durchführen [96].
- Hinsichtlich Biegesteifigkeit ist zu beachten, daß bei der Biegung eines Körpers einige räumliche Bereiche gedehnt, andere gestaucht werden. Die verstärkende Wirkung der Fasern tritt vor allem in den gedehnten Zonen ein. Dies muß bei der konstruktiven Gestaltung der Gummiartikels bedacht werden. Insgesamt beobachtet man aber in Faserrichtung einen verstärkenden Effekt gegenüber Biegung [30].
- Die Härte der Vulkanisate steigt durch den Zusatz von Fasern an [77].
- Das Verhalten gegenüber äußerem Druck wird üblicherweise an Gummizylindern gemessen. Hier muß man die Ausrichtung der Fasern bezüglich der Belastung bedenken: Die Fasern biegen oder knicken, wenn der Prüfling längs zur Faser auf Druck geprüft wird. Bei einer Beanspruchung senkrecht zur Faser liegt die Verstärkung schon höher. Dies hängt auch mit der geometrischen Veränderung des Probekörpers zusammen – unter Druck nimmt der Gummizylinder eine Faß-artige Form an, und genau

diese Deformation wird durch die (senkrecht zum Druck ausgerichteten) Fasern zurückgedrängt, auch bei wiederholten Belastungen.

- Die Widerstandsfähigkeit gegen das Eindringen von spitzen Fremdkörpern (*penetration resistance*), geprüft mit kleinen Stahlpyramiden, wird durch Faserzusätze deutlich erhöht [97].
- Für den Abrieb eines Gummiartikels ergibt sich nach [98,99] ein anderes Bild. Hier ist lediglich dann eine Verbesserung zu beobachten, wenn die Fasern senkrecht zur Oberfläche stehen ("on-end"). Ursache ist der besondere Mechanismus beim Abriebtest: Abrieb entsteht durch die wellenartige Ausbreitung einer Wulst, verursacht durch das Rißwachstum bei der Belastung. Stehen die Fasern senkrecht zu diesen Rissen, also „on-end“, so wird das Rißwachstum behindert – die Fasern spannen sich und überbrücken damit die sich ausbreitende Störung. Sind die Fasern anders orientiert, so wirken sie eher als Ort der Streßkonzentration.  
Somit gilt für den Abrieb wie auch für den Weiterreißwiderstand, daß eine schlechte Orientierung eher günstig ist.
- Hinsichtlich der Wirkung der Fasern auf die Streß-Relaxation gibt es widersprüchliche Angaben [30,40].
- Zum „Fließen“ des Gummis wurde in eigenen früheren Arbeiten [74] ein positiver Effekt gefunden.
- Auch das Ermüdungsverhalten von Gummi verbessert sich durch den Einfluß von Kurzfasern [2,3].
- Der Heat Build Up steigt mit dem Fasergehalt an, allerdings nicht mehr als bei ähnlichen (harten) Mischungen auf Basis von Ruß [28,97].
- Wie auch durch die eigenen Arbeiten [74] bestätigt werden konnte, nimmt die Quellung in Faserrichtung signifikant ab.

Somit modifiziert der Zusatz von Kurzfasern das gesamte Eigenschaftsbild des Elastomers. Der wichtigste Parameter für diese Veränderungen ist jedoch das Zug-Dehnungs-Verhalten – letztlich beruhen alle anderen der oben aufgeführten Eigenschaften auf diesem Parameter. Wie dramatisch schon eine geringe Mengen von (Flachs-)Fasern die Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Elastomers aufrichten kann, zeigt noch einmal die Abb. 6. Dieser Anstieg erfolgt vor allem im Anfangsbereich (Abb. 7). Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, gerade an einem solchen Kennwert – der Spannung bei niedrigen Dehnungen bzw. dem E-Modul - theoretisch zu untersuchen, welches Potential die cellulosischen Kurzfasern bieten.

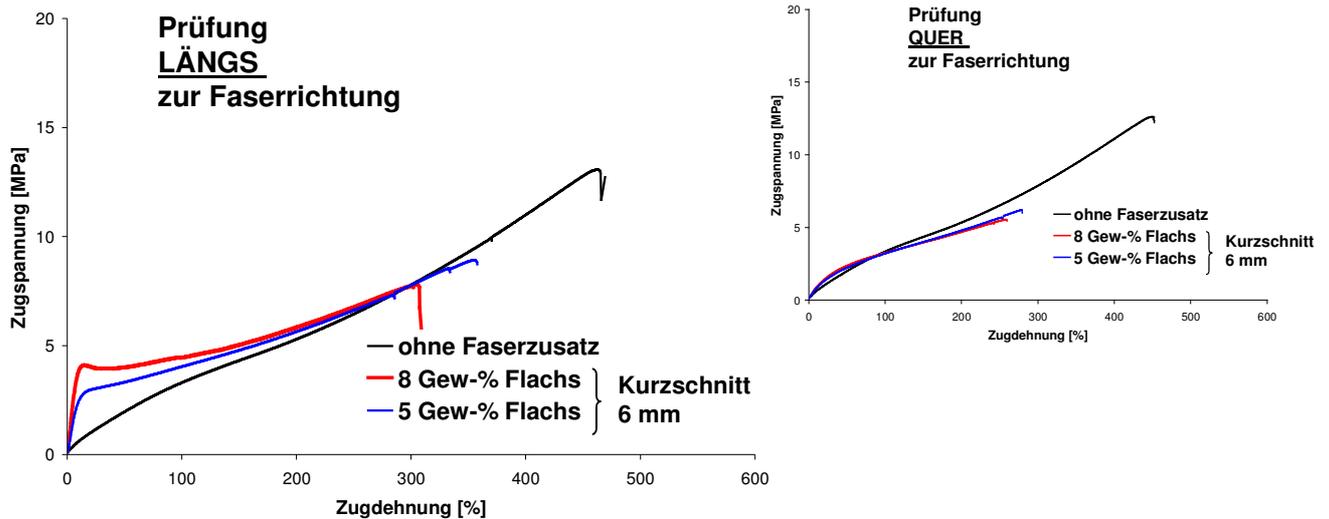


Abb. 6  
Typische Spannungs-Dehnungs-Kurve von faserverstärktem Gummi - Flachs-Kurzschnitt in NR, eingemischt auf dem Walzwerk (Varianten aus Tabelle 3)

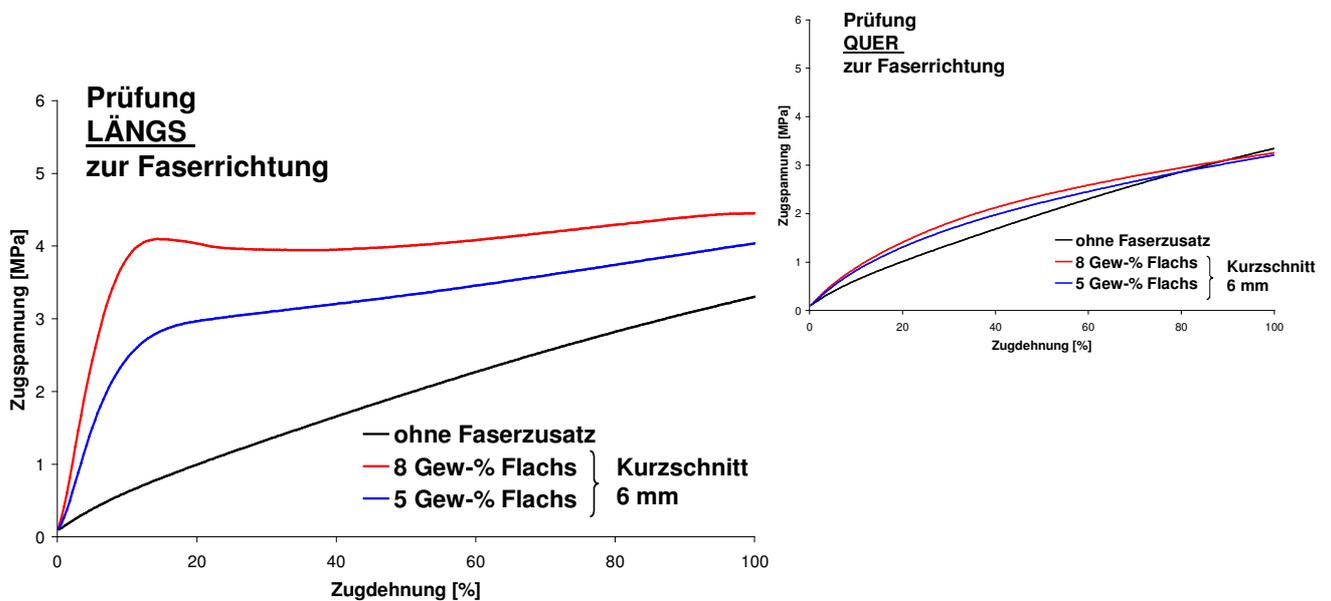


Abb. 7  
**Anfangsbereich** der Spannungs-Dehnungs-Kurven von faserverstärktem Gummi - Flachs-Kurzschnitt in NR, eingemischt auf dem Walzwerk (Varianten aus Tabelle 3)

#### II.1.1.5.2. Berechnungen zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten faserverstärkter Elastomere

Wie im letzten Abschnitt angedeutet, ist der wichtigste Aspekt bei der Faserverstärkung von Elastomeren das Spannungs-Dehnungs-Verhalten. Will man das Potential einer Faser in einem konkreten System abschätzen, so ist die Berechnung der theoretisch zu erzielenden Versteifung – näherungsweise des E-Moduls - ein sinnvoller Weg.

Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit einem Partner an einer Hochschule durchgeführt, und zwar über ein studentisches Praktikum des Instituts für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie (IMT) der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Für Berechnungen an Kurzfaserverstärkten Elastomercompounds eignen sich verschiedene Ansätze [100-105]. Diese Theorien setzen jedoch eine gewisse Einarbeitungsphase voraus und konnten deshalb im Rahmen dieses Projekts nicht genutzt werden.

Verwendung fand ein überschaubarer mathematisch-physikalischer Ansatz aus [106], wobei nur die Modulwerte betrachtet wurden. Zwar sind Modul und Spannungswert nicht einfach gleichzusetzen - da die Spannung bei sehr geringen Dehnungen (5 % und 10 %) aber in einem einigermaßen linearen Bereich der Kurve liegt (siehe Abb. 7), erschien ein solches Vorgehen zum Abschätzen der Verstärkung sinnvoll.

Für eine **kontinuierliche Faserverstärkung** liegen die Dinge relativ einfach, hier kann man die Gleichungen (1) in Faserrichtung und (2) quer zur Faserrichtung ansetzen.

$$E_{c,l} = V_f E_f + V_m E_m \quad (1)$$

$$1 / E_{c,q} = V_f / E_f + V_m / E_m \quad (2)$$

V ... Volumenanteil  
E ... Young-Modul  
c ... Composite  
f ... Faser  
m ... Matrix  
l ... längs zur Faserrichtung  
q ... quer zur Faserrichtung

In **Kurzfaserverstärkten Verbunden** gelten diese Formeln jedoch nicht [107], hier muß man auf ein komplexeres Formelwerk [108-111] zurückgreifen. Berechnet wurden die Young-Modulwerte nach den HALPIN-TSAI-Gleichungen (3) bis (6),

$$E_{c,l} = E_m \frac{(1 + 2 (l_f / d_f) \eta_l V_f)}{(1 - \eta_l V_f)} \quad (3)$$

$$E_{c,q} = E_m \frac{(1 + 2 \eta_q V_f)}{(1 - \eta_q V_f)} \quad (4)$$

wobei die Parameter  $\eta_l$  bzw.  $\eta_q$  durch die Beziehungen

l ... Faserlänge  
d ... Faserdurchmesser

$$\eta_l = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2 (l_f / d_f)} \quad (5)$$

$$\eta_q = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2} \quad (6)$$

definiert sind [112].

Grundlage für die theoretischen Betrachtungen bzw. den Vergleich der Berechnungen mit den Meßwerten war die SBR-Mischung, zu der es eine gute experimentelle Datenlage gab (Tabelle 2); die Parameter der Fasern sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zunächst mußte überprüft werden, ob die berechneten Ergebnisse überhaupt eine praktische Relevanz haben. Dazu bietet sich Polyester-Kurzschnitt aus dem STW Schenkenzell an – durch das Haftsystm und die gute Rieselfähigkeit sollte diese Faser ihr theoretisches Potential weitgehend entfalten können. Abb. 8 zeigt, daß für die kurzen Fasern (1 mm) die Berechnungen tatsächlich sehr nahe an den gemessenen Werten liegen. Die Abweichungen bei den längeren Fasern (4 mm) und dort vor allem bei höheren Fasergehalten dürften auf die bekannten technologischen Ursachen zurückzuführen sein.

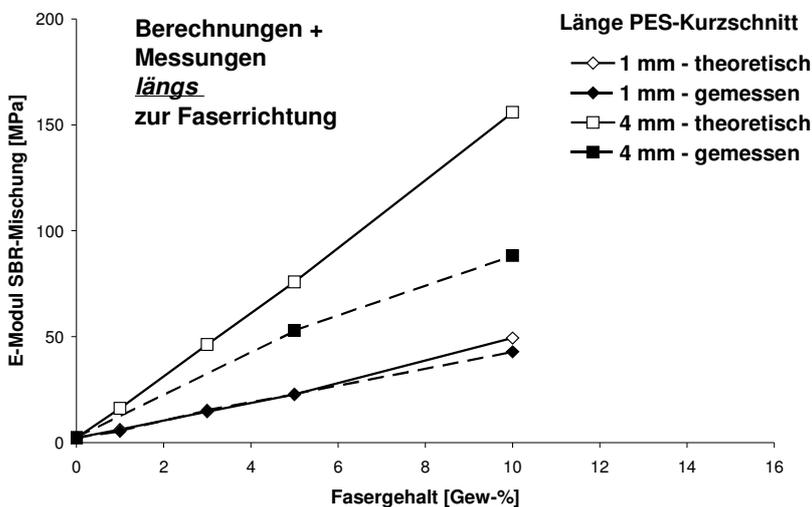


Abb. 8  
Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Modulwerten für **Polyester-Kurzschnitt** in der SBR-Mischung (compoundiert auf dem Walzwerk)

Grundsätzlich ist die Methodik nach den Gleichungen (3) bis (6) also brauchbar. Wie die theoretischen Kurven für die Flachfasern liegen, zeigen die Abb. 9 und 10:

- Erwartungsgemäß steigt mit der Verdoppelung des Faseranteils die Steifheit des Gummis extrem an.
- Die Länge der Faser hat einen überraschend geringen Einfluß.
- Dagegen fällt der Modul des Gummi mit zunehmendem Durchmesser, also größerem Titer, sehr deutlich ab, insbesondere im Anfangsbereich.

Der letzte Punkt deutet auf das grundlegende Problem bei der Verwendung von Flachs hin, das viele Beobachtungen aus dem Projekt erklärt – vermutlich liegt eine wesentliche Ursache der recht geringen Verstärkung durch die Flachsfaser in deren grobem Titer begründet !

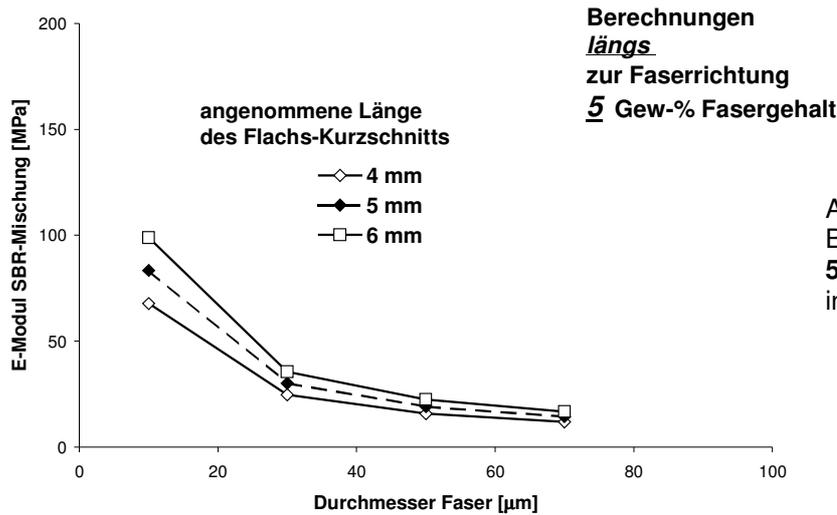


Abb. 9  
Berechnungen für  
**5** Gew-% **Flachs**-Kurzchnitt  
in der SBR-Mischung

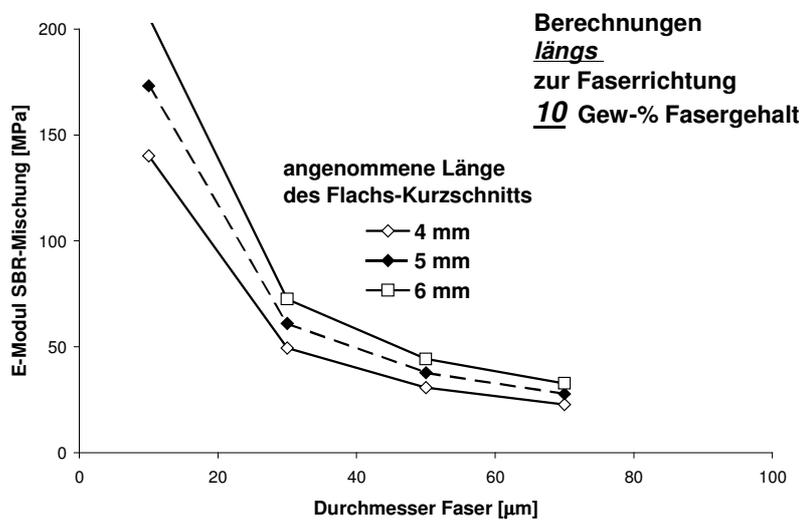


Abb. 10  
Berechnungen für  
**10** Gew-% **Flachs**-Kurzchnitt  
in der SBR-Mischung

Wie ordnen sich nun die realen Meßwerte von flachsfaser-verstärkter Mischung im Vergleich zu den Rechnungen ein ? Abb. 11 zeigt, daß die Meßwerte tatsächlich in einem Bereich liegen, der einem groben Titer entspricht.

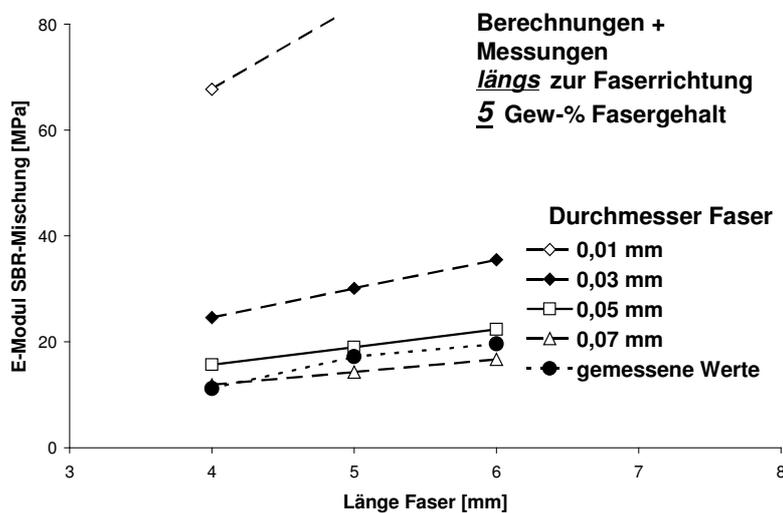


Abb. 11  
Vergleich zwischen berechneten  
und gemessenen Modulwerten für  
**Flachs**-Kurzchnitt in der SBR-  
Mischung  
(compoundiert auf dem Walzwerk)

### II.1.1.6. Weiterverarbeitung der Mischungen mit Granulat

#### II.1.1.6.1. Weiterverarbeitung auf dem Walzwerk

Die Vielzahl der Versuche, Granulat-haltige Knetermischungen auf dem Walzwerk weiter zu verarbeiten, zeigten, daß diese Stufe **dann unproblematisch** ist,

- **wenn** die **thermoplastische Faser** des ursprünglichen Granulats **PE-Faser** war UND
- **wenn** die Mischungen **im Knetter Temperaturen von > 130 °C** ausgesetzt waren – bei dieser Temperatur schmilzt PE und gibt die eigentliche Verstärkungsfaser frei.

Enthalten die Mischungen Granulate, die mit erstarrenden oder vernetzenden Agenzien vorab getränkt wurden, z.B. mit Stearinsäure, mit RFL-Lösung oder mit Gummilösungen, dann hängt die Verarbeitbarkeit davon ab, ob in den vorangegangenen Stufen ein Auftrennen der Granulatkörnchen möglich war.

Daneben spielt natürlich **die Menge** und **die Länge** der Fasergranulate eine **entscheidende Rolle**. Die Versuchsreihen deuten darauf hin, daß

- **Zusätze von 5 Gew-%** und
- **Schnittlängen von  $\leq 6$  mm**

im normalen Produktionsregime **noch gut beherrschbar** sind.

#### II.1.1.6.2. Weiterverarbeitung im Extruder

Wie beim Walzwerk ist die wichtigste Voraussetzung einer guten Verarbeitbarkeit im Extruder die homogene Verteilung der Fasern. Auch deren Länge und Menge beeinflussen die Extrudierbarkeit, die Maßhaltigkeit der Profile und die Oberflächengüte. Diese Parameter sind immer im Kontext mit der jeweiligen Mischung und den konkreten Konfigurationen an der Anlage zu sehen. Dies gilt auch für die Ausrichtung der Fasern.

Versuche am eigenen Einschnecken-Extruder *Rheomex* zeigten, daß sich – wie am Walzwerk - 5 Gew-% Fasern bei Längen  $\leq 6$  mm gut verarbeiten lassen, und zwar sowohl mit Flachs- als auch mit Lyocell-Granulaten.

Bei einem Industriepartner wurden die Mischungen aus Tabelle 31 an einem Produktionsextruder zu rechteckigen Profilen 8 mm x 2 mm verarbeitet. Beim Extrudieren selbst gab es keine Probleme. Allerdings kam es bei den Varianten mit den Lyocellgranulat zu gelegentlichen Aufrissen der Oberfläche durch schlecht verteilte Fasern. Als Ursache dafür ist zu sehen, daß diese Granulate eben nicht Temperaturen > 130 °C, sondern im Knetter des TITK nur ca. 70 °C ausgesetzt waren (vgl. S. 44).

Die extrudierten Stränge wurden im TITK in Parallellage zu 2 mm und 6 mm dicken Platten konfektioniert und verpreßt. Tabelle 38 zeigt, daß sich – bei diesem Aggregat und dieser Mischung – die Lyocellfasern (6 mm) durch den Extrusionsprozeß offensichtlich gut ausrichten.

Tabelle 38 Lyocell (7 Gew-%) als **Faser und Granulat** in der **SBR**-Mischung - compoundiert im TITK-Knetter – **extrudiert in einem industriellen Einschnecken-Extruder** - Prüfkörper aus den **extrudierten Strängen** konfektioniert

Lyocell-Aufmachung (effektiver Fasergehalt 7 %)	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
		5%	10%	50%		
<b>Kurzschnitt 6 mm</b>	<b>längs</b>	<b>0,69</b>	<b>1,09</b>	<b>1,70</b>	10,29	453
	quer	0,26	0,39	0,95	7,65	426
Lyocell/PE-Granulat 6 mm	<b>längs</b>	<b>1,59</b>	<b>2,51</b>	<b>3,17</b>	6,85	243
	quer	0,32	0,50	1,27	5,43	259
Lyocell/PE-Granulat 6 mm <b>getränkt mit einer Lösung NR/SBR-Haftmischung</b>	<b>längs</b>	<b>2,86</b>	<b>3,65</b>	<b>3,82</b>	7,92	309
	quer	0,42	0,65	1,58	5,86	258

#### II.1.1.6.3. Weiterverarbeitung im Spritzguß

Die Mischungen aus dem Großversuch beim Industriepartner (S. 45-46) wurden – ebenfalls unter technischen Bedingungen beim Industriepartner - zu kompliziert geformten Gummi-Metall-Bauteilen verspritzt.

**Bei dieser Verarbeitung traten keine Probleme auf.**

Wegen der Geometrie und der Besonderheiten des Prüflings war es nicht möglich, den Effekt der Fasern über Spannungs-Dehnungs-Kurven oder über die Quellung abzuschätzen. Aus diesem Grund wurde versucht, über eine moderne Prüfmethode – die Computertomographie CT – Informationen zum Zustand der Fasern im Gummi zu erlangen:

Die Firma GE Sensing & Inspection Technologies - phoenix x-ray – Hannover führte die entsprechenden Untersuchungen am *nanotom* durch. Hierbei handelt es sich um ein Tischgerät, in dem die Probe vor einem (scharf fokussierten) Röntgenstrahl rotiert und analog der bekannten medizinischen Verfahren über das gesamte Volumen schichtweise gescannt [113,114].

Untersucht wurde im Vergleich

- eine Platte, die im TITK aus der Mischung über Auswalzen konfektioniert und verpreßt wurde (Prüfkörper nach Tabelle 33 bzw. 34)
- und das gespritzte Bauteil.

Auf die Einzelheiten muß an dieser Stelle verzichtet werden. Zusammengefaßt zeigten die Untersuchungen, daß

- sich die Flachfasern an sich und auch deren Ausrichtung in den verpreßten Platten gut nachweisen ließen; sogar Aussagen über die Verteilung und die Größenverhältnisse der Fasern sind möglich,
- aber in den gespritzten Bauteilen keine Faser mehr gefunden wird.

Offensichtlich fand in der Spritzgießmaschine des Industriepartners also eine signifikante Verkürzung der Fasern statt.

Natürlich wird die Faserverkürzung immer von den jeweiligen technologischen Bedingungen sowie von den geometrischen Gegebenheiten in den Formen abhängen. Dennoch zwingen diese Versuche zur Aussage, daß Spritzgießprozesse mit Cellulosefaser-haltigen Gummimischungen eine besondere Aufmerksamkeit beim Design des Werkzeugs erfordern.

#### II.1.1.7. Einbringen der Granulaten in TPE's

TPE (Thermoplastische Elastomere) unterscheiden sich in Struktur und Technologie grundlegend von konventionellem Gummi. Deshalb hat man auch die Probleme bei Verteilung und Effekt der Fasern gesondert – und für jedes Material und jede Technologie immer wieder neu – zu betrachten.

In diesem Projekt konnten TPE nur am Rand einbezogen werden. Wegen der Vielfalt derartiger Systeme mußten sich die Bearbeiter darauf beschränken, eine mehr oder weniger willkürliche Auswahl an TPE mit Fasern zu compoundieren und zu untersuchen.

Die Versuche liefen am PolyLab-System des TITK – am Zweischnellen-Extruder *Rheomex PTW16* mit Verlängerung.

In ersten Versuchsreihen wurden die Materialien

- *Thermolast TC6 GPN B 1000*
- *Allruna W656310 sw* (TE/EPDM – ALLOD)
- *Thermoflex S6000/74* (PTS)

mit zunächst 4 Gew-%, dann mit 10 Gew-% Flachgranulat bei 180...200°C compoundiert. Abgesehen von technologischen Problemen bei der Dosierung, die jedoch nicht mit dem Fasergranulat an sich, sondern ausschließlich mit der Gerätekonfiguration zusammenhängen, war eine Verarbeitung zu Folien von 1 mm Dicke grundsätzlich möglich. Nach visueller Beurteilung lag eine gute Faserverteilung in den TPE-Strängen vor.

Weitere Serien mit

- *Santoprene 1286-00* (Monsanto)
- *Thermolast KTF7MAA* (KRAIBURG TPE)

wurden nach den Varianten

ohne Faser - mit 5 % Flachs/PE-Granulat - mit 10 % Flachs/PE-Granulat – vorgemischt und anschließend bei 200°C zu 1 mm starken Folien extrudiert. Dabei gab es keinerlei Probleme.

Die aus den Folien (in Laufrichtung) ausgestanzten Prüfstäbe beweisen, daß bei diesen Versuchen - ohne jegliche Optimierungen hinsichtlich Rezeptur und Technologie - die Fasern eine deutlich verstärkende Wirkung zeigen und auch recht gut verteilt sind (Tabelle 39)

Tabelle 39 **Flachsgranulat** in zwei verschiedenen **TPE - extrudiert ohne vorangegangene Compoundierung** im TITK-Zweischnecken-Extruder – Prüfkörper aus den **extrudierten Strängen** ausgestanzt

Zusatz an Flachs/PE-Granulat 6 mm Länge	Prüfung	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]	Variationskoeffizient Spannung bei 10 % [%]
		5%	10%	50%			
<i>extrudierte Compounds mit <b>Santoprene 1286-00</b></i>							
ohne	<b>längs</b>	0,64	0,92	1,94	5,61	324	0,9
mit 5 Gew-%	<b>längs</b>	0,87	1,23	2,11	4,98	276	4,7
mit 10 Gew-%	<b>längs</b>	1,12	1,60	2,39	4,57	243	23,7
<i>extrudierte Compounds mit <b>Thermolast KTF7MAA</b></i>							
ohne	<b>längs</b>	1,22	1,84	3,44	6,22	317	2,5
mit 5 Gew-%	<b>längs</b>	1,76	2,84	4,69	5,06	118	25,3
mit 10 Gew-%	<b>längs</b>	2,54	4,33	5,80	6,55	54	20,5

#### II.1.1.8. Weiterverarbeitung der TPE mit Granulat

Die Weiterverarbeitung beim Extrudieren wurde bereits im vorangegangenen Abschnitt behandelt – sie kann u.U. offensichtlich den Schritt „Einmischen des Granulats“ mit einschließen.

Ermuntert durch diese Erfolge wurde auch versucht, Fasergranulat direkt beim Spritzgießen mit einzubringen. Mehrere Versuche, u.a. mit dem Material *Thermolast KTF7MAA* mit jeweils 5 Gew-% Flachs- bzw. Lyocell-PE-Granulat, am Spritzgießautomat *ARBURG 520 C ALLROUNDER 2000-675* schlugen jedoch fehl: Bereits visuell war erkennbar, daß sich das Granulat in der kurzen Phase des Spritzgießens nicht verteilt hat. Aus diesem Grund wurden derartige Ansätze nicht weiter verfolgt.

### II.1.1.9. Dynamische Untersuchungen

Beim Industriepartner liegen Ergebnisse vor, nach denen die Faserverstärkung **in** verschiedenen **Produkten** zu einer Erhöhung des dynamischen Leistungsvermögens geführt hat. Wegen der notwendigen Geheimhaltung kann diese Aussage nicht durch konkrete Zahlen untersetzt werden.

Im TITK waren Tests **an** den **Werkstoffen** geplant.

Hier besteht jedoch ein grundsätzliches Problem: Wenn man ein Elastomer ohne und mit Faserzusatz unter analogen Bedingungen prüft (z.B. im Zugprüfgerät, Abb. 12), so vergleicht man ein weiches mit einem steiferen Material; was man letztlich findet, hängt von der Betrachtungsweise ab.

Gegenüberstellen müßte man eigentlich Elastomere mit gleicher Steifheit. Realisieren ließ sich das, indem man die Basisrezeptur

- zum einen mit Fasern versetzt und
- zum anderen so hoch füllt und/oder so intensiv vernetzt, daß die gleichen Parameter im Vulkanisat resultieren wie bei der Fasermischung.

Letzteres erfordert jedoch eine Rezepturentwicklung, die im Projekt nicht vorgesehen war und für die keine Kapazität zur Verfügung stand.

Andererseits ist aus der Literatur und aus praktischen Einsatzfällen vielfach bekannt, daß ein steifes Vulkanisat ja gerade dann eine höhere dynamische Beständigkeit erhält, wenn man die Steifheit eben nicht über viel Füllstoff, sondern über den Zusatz von Kurzschnitt konzipiert.

Vergleichen lassen sich also nur verschiedene Faserzusätze. Allerdings muß man auch hier beachten, daß das immer eine recht willkürliche Betrachtung sein wird - eigentlich müßte man vorab die Rezeptur der Mischung und die Aufmachung der Faser zueinander hin optimieren.

Trotz dieser Unsicherheiten wurden Flachs- und Lyocellgranulat einer kommerziell verfügbaren, für Gummi optimierten Kurzfaser - Polyester-Kurzschnitt vom STW Schenkenzell - gegenübergestellt. Basis waren die S2-Stäbe aus Mischungen, die beim Industriepartner mit Fasergranulaten bzw. mit Polyester-Kurzschnitt im Knetter hergestellt wurden (Materialien aus den Tabellen 21 bzw. 24). Die dynamische Beanspruchung lief auf einem Knick-Tester (Abb. 13) über 100.000 und 200.000 Zyklen (Knicken quer zur Faserrichtung), danach wurden die beanspruchten Prüfstäbe im Zugversuch getestet.

Die Tabellen 40 und 41 zeigen ein überraschendes Ergebnis: Sämtliche **Varianten mit den Flachsgranulaten verändern sich** auch nach 200.000 Knickzyklen **in der Spannung bei niedrigen Dehnungen kaum** ! Dagegen fallen die **Varianten, die den Polyester-Kurzschnitt enthalten**, relativ **deutlich ab**, insbesondere bei der Verwendung der längeren Fasern. Die Tatsache ist um so erstaunlicher, als es sich hier um Mischungen handelt, die überhaupt nicht auf die Integration der Fasern optimiert wurden.



Abb. 12  
ZWICK-Prüfstand  
für dynamische  
Messungen bei  
sinusförmiger Belastung



Abb. 13  
Knicktester

Tabelle 40 Unterschiedlich **modifizierte Flachsgranulate (6 mm Länge - 4,2 Gew-%)** in der **NBR**-Mischung im Vergleich – compounding im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert –  
-> **Prüfungen LÄNGS zur Faserrichtung**  
-> **Prüfwerte vor und nach dynamischer Belastung (Knick-Tester)**

Granulat	Modifizierung	Anzahl Knicke	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
Flachs / PE	getränkt mit Stearinsäure	0	0,74	1,15	2,12	9,69	497
		100.000	0,73	1,18	2,12	9,91	521
		200.000	0,70	1,13	2,17	10,00	520
Flachs / PP		0	0,92	1,41	2,19	9,48	506
		100.000	0,81	1,26	2,13	9,45	516
		200.000	0,77	1,25	2,19	9,28	494
Flachs / PE	RFL-Dip MEP-OLBO für NBR	0	0,70	1,13	2,23	8,53	385
		100.000	0,56	1,00	2,15	8,88	413
		200.000	0,62	1,01	2,18	8,63	396
Flachs / PP		0	0,67	1,05	2,19	8,72	389
		100.000	0,57	0,94	2,14	9,57	458
		200.000	0,63	1,04	2,25	9,44	445
Faser PES 1 mm	RFL-Dip von STW	0	1,18	1,90	2,47	9,52	458
		100.000	0,88	1,27	2,40	9,33	429
		200.000	0,92	1,34	2,45	9,17	436
Faser PES 4 mm		0	1,82	2,80	3,29	9,89	440
		100.000	1,43	2,14	3,24	9,18	408
		200.000	1,13	1,62	3,18	8,52	334

Tabelle 41 Unterschiedlich **modifizierte Flachsgranulate (6 mm Länge - 4,2 Gew-%)** in der **EPDM**-Mischung im Vergleich – compoundiert im **Innenmischer** des Industriepartners – Prüfkörper aus 0,5 mm dicken Platten konfektioniert –  
**-> Prüfungen LÄNGS zur Faserrichtung**  
**-> Prüfwerte vor und nach dynamischer Belastung (Knick-Tester)**

Granulat	Modifizierung	Anzahl Knicke	Spannung bei Dehnung [MPa]			Spannung bei Bruch [MPa]	Dehnung bei Bruch [%]
			5%	10%	50%		
Ausgangsmischung ohne Faserzusatz- zum Vergleich		0	0,33	0,48	1,14	11,10	578
		100.000	0,31	0,48	1,19	10,43	539
		200.000	0,31	0,47	1,17	10,18	518
Flachs / PE	Granulat ohne weitere Vorbehandlung	0	0,65	0,97	1,73	9,53	482
		100.000	0,54	0,87	1,72	8,31	411
		200.000	0,55	0,87	1,74	8,72	425
Flachs / PP	Vorbehandlung	0	0,68	0,99	1,78	8,52	427
		100.000	0,58	0,92	1,76	8,39	409
		200.000	0,63	0,96	1,77	8,44	437
Flachs / PE	RFL-Dip MEP-OLBO für SBR	0	0,52	0,79	1,41	6,81	552
		100.000	0,45	0,74	1,47	6,81	543
		200.000	0,46	0,71	1,41	5,30	410
Flachs / PP		0	0,61	0,90	1,50	6,03	450
		100.000	0,55	0,86	1,57	4,96	349
		200.000	0,55	0,84	1,52	6,00	464
Faser PES 1 mm	RFL-Dip von STW	0	1,01	1,57	1,96	7,85	425
		100.000	0,65	1,13	1,93	7,60	424
		200.000	0,82	1,31	1,94	7,41	403
Faser PES 4 mm		0	1,96	2,28	2,73	7,73	383
		100.000	1,21	1,80	2,71	7,29	363
		200.000	0,85	1,42	2,47	7,34	355

#### II.1.1.10. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse aus dem Abschnitt II.1.1.

Die anisotrope Verstärkung von Elastomeren durch Kurzfasern ist seit langem bekannt, bisher allerdings meist mit speziell aufbereiteten synthetischen Produkten. Natur- oder Lyocellfasern blieb diese Anwendung bisher verschlossen, da sie beim Verteilen und Vereinzeln in der polymeren Matrix große Probleme bereiten. Im Projekt wurde deshalb untersucht, ob man über ein Fasergranulat diese Schwierigkeiten beseitigen und auf diese Weise das Potential der Cellulosefasern auch im industriellen Maßstab nutzen kann.

Beim Versuch, die Vielzahl der Untersuchungen mit den unterschiedlichen Werkstoffen und Verfahren in wenige Sätze zu fassen, lassen sich die folgenden Aussagen treffen:

- Mischt man **Kurzsnitte** aus Flachs bzw. Lyocell **auf dem Walzwerk** sorgfältig in eine Elastormischung ein und konfektioniert die Prüfkörper so, daß die Fasern eine Vorzugsrichtung einnehmen, so beobachtet man die erwünschten Effekte:

- die Zugspannung bei niedrigen Dehnungen steigt um ein Vielfaches längs zur Faserorientierung an,
- quer zur Faserorientierung verändern sich die Spannungswerte nur wenig,
- mit größerer Länge und steigender Konzentration der Fasern wächst die Verstärkung,
- Lyocell bewirkt größere Spannungswerte als Flachs.
- Das Einmischen von **Cellulose-Kurzschnitt im Knetzer** ist prinzipiell möglich, allerdings nur unter den bekannten technologischen Schwierigkeiten und daher industriell nicht durchsetzbar.
- Wie ursprünglich geplant gelang es, **Granulate auf Basis Cellulosefaser und niedrig schmelzender thermoplastischer Faser** zu entwickeln. Auf Basis dieses (TITK-) Verfahrens kann man nun Fasergranulate in einer großen Variabilität bei Länge und Cellulosegehalt produzieren. Vom wirtschaftlichen Rahmen her sind die neuen Produkte mit kommerziell verfügbarem Kurzschnitt konkurrenzfähig.
- Diese **Granulate lassen sich einfach handhaben und im Innenmischer unproblematisch verarbeiten**. Beim Nachcompoundieren auf dem Walzwerk gibt es dann keine Schwierigkeiten, wenn die Granulatlänge  $\leq 6$  mm beträgt, die thermoplastische Komponente Polyethylen ist und die Mischtemperaturen  $> 130^\circ\text{C}$  erreichen (damit die PE-Fasern schmelzen und die Cellulosefaser das Granulat Korn verlassen kann).
- Die Verstärkung bei diesen Granulat-haltigen Compounds aus dem Innenmischer – wiederum gemessen an anisotrop konfektionierten Proben über die Zugspannung bei niedriger Dehnung längs und quer zur Faserorientierung – liegt bei Lyocell etwas, bei Flachs deutlich niedriger als bei analogen Mischungen, die mit Kurzschnitt auf dem Walzwerk vorbereitet wurden. Dafür kommen verschiedene Ursachen in Frage, die sich vermutlich überlagern:
  - Die Mischzeit / Mischtemperatur reicht noch nicht aus, um die Granulat Körnchen vollständig zu vereinzeln. Im Elastomer verbleiben dann relativ dicke Faserbündel, die weniger zur Verstärkung beitragen als ideal vereinzelt Material (s.u.).
  - Die mechanische Belastung im Innenmischer führt zur Verkürzung der Fasern – der Effekt der Fasern im Verbund hängt aber unmittelbar mit deren Länge zusammen.
- Die dynamische Beständigkeit der ausgewählten Muster liegt bei der Flachsverstärkung tendenziell besser als bei kommerziellem Polyester-Kurzschnitt.
- Die Versuche, die Haftung zwischen Cellulosefaser und Elastomer mit etablierten, an sich gut wirksamen Systemen zu erhöhen, führten nur in einigen Fällen zum Erfolg. Ein Grund dürfte sein, daß man zur Verbesserung immer die gesamte Rezeptur optimieren muß, was im Projekt jedoch nicht möglich war – ein einfaches „Hinzufügen“ von Haftvermittler bringt eher zufällig die gewünschten Ergebnisse. Im Fall der Tränkung der

Granulate mit RFL-Dip oder Gummilösung liegt vermutlich eine andere Ursache vor: Hier dürfte die „verkleisternde“ Ausrüstung das Auftrennen der Granulate und das Vereinzeln der Fasern im Innenmischer behindern – entsprechend resultieren dickere Faserbündel, die weit weniger zur Verstärkung beitragen als ideal vereinzelter Kurzschnitt.

- Theoretische Betrachtungen zeigen den überraschend großen Effekt der Feinheit auf die Faserverstärkung - dieser Einfluß übersteigt bei groben Fasern den der Länge deutlich ! Dieses Ergebnis stützt die oben geäußerten Vermutungen
  - zum geringeren Effekt des Flachses im Vergleich zu Lycoell – Flachs ist wesentlich gröber als Lyocell,
  - zum Einfluß der Mischzeit und -temperatur – wenn es während des Mischens nicht gelingt, die PE-Komponente aufzuschmelzen und die Cellulosefasern zu vereinzeln, dann verbleiben gröbere Strukturen im Elastomer, die wiederum weniger zur Faserverstärkung beitragen,
  - zum mangelnden Erfolg der über Tränkung der Granulate aufgetragenen Haftvermittler – hier gilt sinngemäß das gleiche wie für unzureichende Temperaturen und Zeiten beim Mischen
- Daneben wurden auch orientierende Untersuchungen durchgeführt, das Potential der Fasergranulate für Thermoplastische Elastomere (TPE) abzuklären. Die Tests zeigten, daß bei hinreichender Verarbeitungszeit (in einem Schneckenaggregat) eine Vereinzelnung der Cellulosefasern möglich ist und daß diese Fasern die TPE-Matrix deutlich verstärken.

Zusammenfassend kann man also festhalten, daß sich die Projektidee – das Einbringen von Cellulose-Kurzschnitt in ein Elastomer über die Aufmachung „Fasergranulat“ – realisieren läßt, daß dieses Granulat bis hin in den industriellen Maßstab verarbeitbar ist und Elastormischungen anisotrop verstärkt.

Allgemein bleiben die Effekte, insbesondere von Flachs, allerdings hinter den ursprünglichen Erwartungen zurück; das außergewöhnliche Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Naturfaser überträgt sich nur teilweise auf den Verbund. Mit der (im Vergleich zu anderen Verstärkungsfasern) relativ geringen Feinheit von Flachs ist die vermutlich wichtigste Ursache bereits benannt. Daneben könnten auch die Sprödigkeit des Flachses und die daraus folgende Faserverkürzung beim Compoundieren eine Rolle spielen. Hinsichtlich Feinheit und Sprödigkeit liegt Lyocell deutlich besser, und tatsächlich wirkt Lyocell – trotz geringerer Steifheit ! - in den meisten der hier verglichenen Fälle höher verstärkend als Flachs.

Bezüglich des PES-Kurzschnitt muß man – neben der Feinheit und dem RFL-Dip - noch sehen, daß Flachs eine höhere Dichte hat. Da die Verstärkung einer Matrix immer vom

Volumengehalt der Faser abhängt, benötigt man ohnehin weniger Gew-% Polyester für den unmittelbaren Vergleich zum Flachs.

Im Laufe des Projekts wurde natürlich darüber nachgedacht, ob man diese Einflüsse noch besser herausstellen kann. Dies erscheint jedoch kaum möglich: Um die Grobheit des Flachses auszublenden, muß man das Material mechanisch, ggf. auch chemisch, weiter aufschließen. Beim Aufschluß verändert sich jedoch nicht nur die Feinheit, sondern sinkt auch die mittlere Länge ab, was letztlich den Zugewinn durch die höhere Feinheit nivellieren dürfte.

Im besonderen zu Fasergranulaten sei noch einmal hervorgehoben, daß deren Verarbeitung in Gummimischungen immer **dann unproblematisch** ist,

- **wenn** die Granulate als **thermoplastische Komponente PE-Fasern** enthalten und
- **wenn** die Mischungen **im Knetter Temperaturen von > 130°C** ausgesetzt waren – bei dieser Temperatur schmilzt PE und gibt die eigentliche Verstärkungsfaser frei.

Bei TPE hängen diese Angaben vom konkreten Werkstoff ab.

Weitere Verbesserungen im Eigenschaftsbild der Cellulosefaser-verstärkten Elastomere sollten eintreten, wenn man deutlich über 130°C mischt, da dann die PE-Faser schneller schmilzt und das Granulat Korn rascher zerfällt. Solche Temperaturen sind beim Mehrstufen-Mischprozeß von Gummi machbar, bei TPE treten sie ohnehin auf.

Alternativ wäre auch eine verbesserte Faserfreisetzung denkbar, wenn man als thermoplastische Komponente Werkstoffe verwendet, die noch niedrigere Schmelzpunkte als PE haben. Solche Fasern gibt es, zum Beispiel auf Basis PVA, Hier treten jedoch Schwierigkeiten aus ganz anderer Richtung auf. So dürfte bereits die Herstellung der Granulate problematisch sein. Weiterhin ist zu erwarten, daß beim Trocknen oder auch schon durch die Lagerung ein Verkleben der Granulatkörnchen eintritt, das die Rieselfähigkeit und somit die Handhabung verschlechtert – also genau die Vorteile, die das Granulat mit sich bringt.

Abschließend sei noch darauf verwiesen, daß mit Untersuchungen wie hier im Bericht erörtert immer nur Beispiele behandelt werden können. Die Welt des Gummis und der TPE - und damit von Compounds, die häufig aus zehn und mehr Komponenten bestehen - ist derart vielfältig, daß der Einfluß der Fasern für jeden Fall neu dargestellt werden muß; im Grunde ist es unmöglich, generelle Technologien und Effekte zu postulieren. Vielmehr können die Ergebnisse dieses Projekts nur einen Anstoß geben, daß es sinnvoll ist, Naturfaser- oder Lycoellgranulate in künftige Überlegungen einzubeziehen.

### II.1.2. Gegenüberstellung der Ergebnisse und der vorgegebenen Ziele

Im letzten Abschnitt wurden die wichtigsten Ergebnisse erläutert. Die nachfolgende Tabelle faßt diese Resultate zusammen, indem sie sie den Zielen der einzelnen Arbeitspakete gegenüberstellt; Einzelheiten werden über die Angabe der jeweiligen Tabellen bzw. Abbildungen angedeutet.

<b>Ziel des Arbeitspakets</b>	<b>Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse</b>
<p>1.) <i>Auswahl und Vorbereitung der Fasern und des Gummis</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Versuchsplanung</li> <li>- Beschaffung von Natur- und Lyocellfasern</li> <li>- Beginn Faseröffnung; Herstellung von Bändern, Faserschnitt</li> <li>- Vorbereitung Herstellung bzw. Beschaffung von Gummi-Mischungen</li> </ul>	<p>Das Versuchsprogramm wurde zusammen mit dem Industriepartner konzipiert; begonnen werden sollte mit Compounds auf Basis von Nitrilkautschuk (NBR), später mit EPDM-Mischungen. Außerdem prüfte das TITK Mischungen anderer Firmen und stellte erste Kardenbänder für Granulate her. (Tabelle 1; Vergleichswerte in zahlreichen anderen Tabellen)</p>
<p>2.) <i>Recherche</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sichtung der veröffentlichten Erfahrungen zum Gebiet „fasergefüllter Gummi“</li> <li>- Recherche der Literatur und Patente</li> </ul>	<p>Die durchgesehene Literatur unterstreicht die Relevanz des abgeschlossenen Forschungsvorhabens. Erkenntnisse aus neueren Arbeiten zum Einsatz von Naturfasern in Gummi reihen sich in die Darstellung der Effekte von Fasern allgemein ein (siehe Literaturangaben im Text).</p>
<p>3.) <i>Entwicklung von Standardverfahren zum Einmischen der Fasern/der Granulate</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- auf dem Labor-Mischwalzwerk um die „theoretisch“ möglichen Veränderungen (insbesondere Anisotropie) abzuklären</li> <li>- im Laborextruder</li> </ul> <p>Versuche zur Machbarkeit des direkten Einmischens von Granulat</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- im Innenmischer</li> </ul> <p>praxisnaher Tests zur Dispergierbarkeit der Fasern auf dem Innenmischer des Industriepartners</p>	<p>Entsprechend der vorgesehenen Aktivitäten wurden die vorgesehenen Methoden auf die speziellen Fragestellungen des Projekts angepaßt (Abschnitt II.1.1.1.2 und Abb. 2 bis 5 sowie Angaben bei den verschiedenen Versuchsreihen über die gesamte Arbeit).</p>
<p>4.) <i>Entwicklung von Prüfmethode zur Beurteilung der Faser-Verteilung</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Messungen der Orientierung der Fasern über mechanische Tests und über Quellungsvorgänge</li> <li>- Bewertung der Homogenität der Faserverteilung</li> </ul>	<p>Die verwendeten, zum Teil auf die besonderen Werkstoffe modifizierten Prüfmethode werden vor allem unter den Abschnitten II.1.1.1.3 sowie 1.1.5.1 erläutert, weitere Angaben finden sich bei den verschiedenen Versuchen. Quellungstests wurden vielfach durchgeführt, ergaben jedoch analoge Aussagen wie die Spannungs-Dehnungs-Messungen und wurden deshalb im Bericht nicht beschrieben.</p>

<b>Ziel des Arbeitspakets</b>	<b>Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse</b>
<p>5.) <i>Untersuchungen zur Dispergierbarkeit (alternativ zum Granulieren)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- gezielte Öffnungs-, Mischungs- und Oberflächenbehandlungen an den Fasern,</li> <li>- Herausfinden der Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Kurzfasern und deren Verteilbarkeit</li> </ul>	<p>Im Projekt wurde herausgearbeitet, daß – neben der Verteilbarkeit des Querschnitts – die Feinheit eine besondere Bedeutung für die Effekte der Fasern im Gummi hat. Entsprechend beeinflussen alle Maßnahmen, auf die die Feinheit anspricht, den Erfolg der Faserverstärkung. Dabei muß man auch gegenläufige Abhängigkeiten beobachten; z.B. macht ein intensiverer Aufschluß die Faser feiner, verkürzt sie aber auch (z.B. Tabellen 2 bis 4 und 13, Abb. 11).</p>
<p>6.) <i>Entwicklung einer Technologie zum Einbringen der Faser</i>          Versuche zur Realisierung der Projektidee, ein faserverstärktes thermoplastisches Granulat herzustellen, dessen thermoplastische Fasern bereits bei Verarbeitungstemperatur des Gummis schmelzen und so in dosierter Weise die Kurzfasern in die Elastomermatrix freisetzen – beispielhaft am TITK-Prozeß</p>	<p>Dieser Punkt wird in Abschnitt II.1.1.3. und dann in allen folgenden Arbeiten, die Granulate verwenden, behandelt. Letztlich gelang es, stabil und mit hoher Produktivität ein Granulat aus niedrig schmelzender Synthesefaser und Cellulosefaser herzustellen. Das Hauptproblem bestand darin, daß trotz des niedrigen Schmelzpunktes die Polymer-Viskosität so groß sein muß, daß beim Granulieren keine Schmelze abtropft sowie der aufgeschmolzene Mantel des Granulatkorns hinreichend schnell erstarrt und so die aufgelagerte Pultrusions-Kräfte übertragen können.</p>
<p>7.) <i>Praktische Arbeiten zum Einbringen der Fasern / Granulate in Gummi</i>          Durchführung der eigentlichen Arbeiten – entsprechend des unter AP3/AP4 entwickelten methodischen Instrumentariums wird an allen Mustern aus AP5 und AP6 überprüft, inwieweit geeignete Faservorbehandlungen, vor allem aber ein Granulat unterschiedlicher Konstruktion die Faserverteilung verbessern; Ableitung von Ansätzen zu ersten Optimierungen.</p>	<p>Hier zeigte sich, daß Flachs- und Lyocell-Kurzschnitt auf dem Walzwerk eingebracht werden kann und dort praktisch relevante, Verstärkungseffekte hervorruft, für das Einmischen im Knetter nur Granulate brauchbar sind. Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn die thermoplastische Komponente aus PE besteht und die Granulate nicht länger als 6 mm sind (Tabellen 2-4, 14-16, 17-20).</p>
<p>8.) <i>Praktische Arbeiten zum Einbringen der Granulate in TPE</i>          Betrachtungen zum Effekt der Fasern bzw. Granulate in TPE - Einbringen der Fasern im - im Laborextruder oder im Spritzgieß-Automaten</p>	<p>Verschiedene TPE wurden in unterschiedlichen Prozessen mit Flachs- und Lyocell-Granulaten auf Basis von PE versetzt. Sichert man eine ausreichende Compoundingzeit, so verteilen sich diese Granulate beim Extrudieren in TPE sehr gut und bewirken eine interessante anisotrope Verstärkung; eine unmittelbare Zugabe beim Spritzgießen ist jedoch nicht möglich (Tabelle 39)</p>

<b>Ziel des Arbeitspakets</b>	<b>Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse</b>
<p>9.) <i>Haftung zwischen Faser und Gummi</i>            Versuche zur Verbesserung der Haftung zwischen Cellulosefaser und Elastomermatrix mit bekannten Haftsystemen,</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- der in die Matrix eingebracht wird</li> <li>- oder auf die Faser</li> <li>- oder in das thermoplastische Granulat eingebracht wird.</li> </ul>	<p>Hier wurden verschiedene Ansätze verfolgt – zum einen die Ausrüstung der Fasern bzw. der Granulate mit unterschiedlichen Systemen (Tränken mit RFL-Dips oder mit Lösungen von Elastormischungen, die Haftsystem enthalten), zum anderen die Integration von Haftsystem in den elastomeren Compound.            Grundsätzlich ist es möglich, die Performance der Kurzfasern im Gummi durch eine verbesserte Anbindung an die Matrix zu steigern, allerdings muß man für jedes System eine maßgeschneiderte Lösung finden (z.B. Tabellen 5 bis 13, 21 bis 26 u.a.).</p>
<p>10.) <i>Arbeiten zur werkstofflichen Modellierung</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Berechnungen zum theoretischen Potential von faserstärktem Gummi</li> <li>- daraus Darstellung des Zusammenhangs zwischen Kernparametern von Fasern und Elastomer-Matrix, um den Verstärkungseffekt vorauszusagen</li> </ul>	<p>Der Abschnitt II.1.1.5. erörtert diese Arbeiten: Das theoretische Verstärkungspotential der Naturfasern wird in den realen Tests nicht erreicht. Die Ursachen dafür sind vielfältig, dürfte aber vor allem mit dem relativ hohen Durchmesser der (verwendeten) Flachfasern, möglicherweise auch mit ungenügendem Aufschluß der Granulate unter den gewählten Verarbeitungsbedingungen zusammenhängen.</p>
<p>11.) <i>Prüfungen zum dynamischen Leistungsvermögen</i>            dynamische Charakterisierung von ausgewählten Proben</p>	<p>Dynamische Tests sind nur im Vergleich zwischen verschiedenen Faser-Verstärkungen sinnvoll. Die Tabellen 40 und 41 zeigen, daß Flachs hier besser abschneidet als ein kommerziell verfügbarer Polyester-Kurzschnitt !</p>
<p>12.) <i>Optimierung der Prozesse</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Optimierung der angearbeiteten Lösungen,</li> <li>- Suche nach alternativen Ansätzen, die sowohl aus technischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht die Verwendung cellulosischer Fasern erlauben</li> </ul>	<p>Zusammen mit der Industrie wurden eine Vielzahl anderer Varianten getestet: Haftvermittler-haltige Granulate, lockerere Aufmachung der Granulate, verschiedene Granulatlängen, verschiedene Gehalte an Granulat u.a. (Tabellen 21 bis 34).</p>
<p>13.) <i>Konzeption einer industriellen Fertigung</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Abklärung des technologischen Rahmens für den industriellen Einsatz</li> <li>- Empfehlungen, wie man die anderen bekannten Granulatverfahren zur Herstellung Elastomer-geeigneter Cellulosefasern nutzen kann</li> </ul>	<p>Im Rahmen eines Großversuchs wurde die Eignung der TITK-Granulate für die industrielle Praxis nachgewiesen. Es zeigte sich, daß Granulate der Zusammensetzung 80 % Cellulose / 20 % PE bei einer Länge von &lt; 6 mm gut zu verarbeiten sind und wirtschaftlich relevante Effekte bringen.</p>
<p>14.) <i>Zusammenfassende Betrachtungen, Abschlußbericht</i>            abschließende Sichtung und Diskussion aller Aktivitäten; Verfassen eines Abschlußberichts</p>	<p>Projektabschluss mit diesem Bericht</p>

## II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Neben den Personalkosten sind wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises wie folgt zu begründen:

Beschaffung von DOW PP C 11-70 RNA	Das Polypropylen diente zur Herstellung der PP-basierten Granulate.
Beschaffung von PE-LD K 10	Das Polyethylen diente zur Herstellung der PE-basierten Granulate.
mehrfache Ausrüstung von Granulaten mit RFL-Dip bei der Firma MEP-OLBO	Die Firma MEP-OLBO ist Weltmarktführer bei Systemen, die die Anbindung zwischen Textil und Gummi verbessern. Deshalb erschien dieser Partner als besonders geeignet, Versuche mit Cellulosefaser-Granulaten über die Ausrüstung mit speziellen Haftvermittlern zu begleiten.
Gummimischungen (NR, EPDM, SR/SBR u.a.)	Die Materialien flossen ein in die durchgeführten Versuche mit Gummimischungen.
Thermoplastische Elastomere (Polylan, Thermolast u.a.)	Die Materialien flossen ein in die durchgeführten Versuche mit den TPE.
andere niedrig schmelzende Thermoplaste (SAN, PA 12 [UBESTA], PLA)	Diese Materialien sollen im Nachgang des Projekts zur Herstellung von Granulate dienen, insbesondere als Verstärkung für spezielle TPE.
PP-Batche mit Stabilisatoren	Diese Materialien sollen im Nachgang des Projekts zur Herstellung von Granulaten dienen, insbesondere als Verstärkung für spezielle TPE – über die Stabilisatoren soll eine verbesserte Alterungsbeständigkeit des gesamten Systems erzielt werden.
Chemikalien / Verbrauchsmaterial unterschiedlichster Art	Die Positionen dienten zur Unterstützung der Arbeiten in Labor und Technikum.

Beschaffung von Polyamid PA6 B27E	Versuche zur Herstellung von Granulaten auf Basis von niedrig schmelzenden thermoplastischen Fasern zusammen mit Cellulose und Polyamidfasern, um die hohe Festigkeit/Steifheit des PA zur Verstärkung von Gummi auszunutzen; diese Versuche schlugen bereits im Ansatz fehl wegen der notwendigen hohen thermischen Belastung der Cellulosekomponenten
--------------------------------------	---

### **II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

#### **II.3.1. Aktualität der Problemstellung**

Integriert man Fasern in ein Elastomer und richtet diese Fasern im Laufe des Herstellungsprozesses in eine Vorzugsrichtung aus, so bietet sich für die Produkte ein ganz neues Eigenschaftsspektrum. Der Abschnitt II.1.1.5.1. (S. 49) zeigt das Potential von faserverstärktem Gummi an Hand einer Vielzahl von Literaturstellen auf; eigene frühere Arbeiten und auch die Untersuchungen aus dem abgeschlossenen Projekt können eine ganze Reihe dieser Ergebnisse bestätigen. Es sei vor allem noch einmal herausgehoben, daß sich das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Vulkanisate bereits durch den Zusatz von relativ geringen Fasermengen dramatisch verändert (vgl. auch Abb. 6 und 7). Diese Veränderungen gestatten, die dynamische Beständigkeit von anisotrop belasteten Bauteilen zu optimieren. Dies gilt sinngemäß auch für Thermoplastische Elastomere (z.B. [76]).

Daß nach wie vor an diesem Themenkreis gearbeitet wird, zeigt die interessante Entwicklung Sulfron® der Firma TEIJIN TWARON [115]. Hier nutzt man hochsteifen Aramid-Kurzschnitt, um die Lebensdauer - also das dynamische Verhalten ! - von Reifen zu verbessern [15-18]. Auch die Einarbeitung der an sich wenig verstärkenden [116] Holzfasern wird praktiziert [117].

#### **II.3.2. Notwendigkeit der Arbeiten**

Die Effekte von Fasern in Gummi und TPE stehen also außer Frage. Dies gilt grundsätzlich und uneingeschränkt auch für cellulosischen Kurzschnitt, insbesondere für cellulosische Naturfasern. Zusätzlich zu den bereits zitierten Arbeiten [14,27-31] sei auf einige Untersuchungen [118-131] aus Ländern, die sowohl bei der Gewinnung von Naturfasern als auch bei der Herstellung von Gummiartikeln eine wichtige Stellung in der Welt erreicht haben, verwiesen.

Voraussetzung für die effektive Celluloseverstärkung ist aber eine homogene Verteilung der Fasern in der elastomeren Matrix – diese Frage steht vor jedem Anwender. Bei Kontakten mit der Industrie wird immer wieder Interesse an einer verbesserten Technologie zur Einarbeitung von (cellulosischen) Fasern in Gummi und TPE bekundet.

### II.3.3. Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Bearbeiter konnten die abgeschlossenen Untersuchungen nur durchführen, weil bereits im Vorfeld eine Vielzahl von Kenntnissen vorlag

- zum grundsätzlichen Effekt von Fasern in unterschiedlichen Elastomersystemen,
- zu den Schwierigkeiten, die beim Übergang vom Technikumsmaßstab in die Praxis der Gummindustrie auftauchen,
- zum Aufschluß, zur Handhabung, zur Verarbeitung und zur Prüfung von Naturfasern und von Lyocellfasern,
- zu Verbundwerkstoffen aus Naturfasern und Thermo- bzw. Duroplasten,
- und vor allem zur Herstellung von Fasergranulaten.

Erst die Bündelung der Kompetenzen in allen diesen Gebieten ermöglichte eine umfassende Betrachtung der Themenstellung.

Die Bearbeiter glauben, daß mit der Vielzahl der hier dargestellten Versuche ein Grundstein gelegt ist, Natur- und Lyocellfasern in Elastomere einzubringen und im industriellen Maßstab entsprechende Erzeugnisse zu produzieren.

## **II.4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

### II.4.1. Voraussichtlicher Nutzen aus wissenschaftlich-technischer Sicht

Im Projekt sollten praktisch umsetzbare Lösungen gefunden werden, das Potential cellulosischer Natur- und Regeneratfasern als Verstärkungsmaterial in Elastomeren besser auszunutzen. Wie oben angedeutet, war der vorgeschlagene Lösungsweg auf Basis umfangreicher Kenntnisse und Erfahrungen des TITK konzipiert. Außer Frage stand, daß sich unter den Voraussetzungen einer idealen Verteilung, Ausrichtung und Anbindung der Kurzfasern die textilen Eigenschaften zumindest teilweise auf das gesamte Elastomersystem übertragen lassen. Genau diese Voraussetzungen waren jedoch zunächst zu schaffen und stellten damit gleichzeitig das Risiko des Projektes dar: Es war offen, ob man über das konzipierte Programm Lösungen finden kann, die sich sowohl aus technischer als auch aus ökonomischer Sicht praktisch umsetzen lassen.

Nach Abschluß des Projekts kann man diese Fragestellungen positiv beantworten:

- Es gelang, über die Technologie des TITK einen wirtschaftlichen Prozeß zur Herstellung von Fasergranulat aus Cellulosics und einer niedrig schmelzenden thermoplastischen Komponente zu entwickeln.
- Eine Vielzahl an Versuchen bewies die grundsätzlich bessere Verarbeitbarkeit dieses Granulats im Vergleich zu Kurzschnitt aus Naturfaser oder Lyocell, und zwar sowohl im Technikum als auch im Industriemaßstab.

Mit den neuartigen Granulaten ist nun die Voraussetzung geschaffen, Kurzschnitte auch auf Basis von Naturfasern und von Lyocell in Elastomer einzubringen. Damit kann das Potential dieser Fasern für Gummi und TPE erschlossen werden.

Für den Anwender gilt es, die jeweils für sein Produkt und sein Verfahren optimale Konfiguration an Fasergranulat zu finden und die Rezeptur auf die Faserverstärkung abzustimmen. Dem TITK dürften sich daraus eine Vielzahl neuer Tätigkeitsfelder eröffnen.

#### II.4.2. Voraussichtlicher Nutzen aus wirtschaftlicher Sicht

Im Antrag wurde abgeschätzt, daß - unter der Voraussetzung, die technischen Fragestellungen und Probleme des Projekts lassen sich lösen - die wirtschaftlichen Risiken relativ niedrig liegen; ein Granulat auf Basis cellulosischer Fasern sollte sich in der Gummiindustrie durchaus vermarkten lassen. Wie Gespräche mit verschiedenen Vertretern der Industrie immer wieder zeigen, gibt es ein großes Interesse an Lösungen, Fasern in Gummi oder TPE zu integrieren.

#### **II.5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Speziell auf dem Gebiet „Cellulosefaser-gefüllte Elastomere“ bzw. „Cellulosefaser-Granulate für Elastomere“ wurden den Bearbeitern im Laufe des Projekts keine Fortschritte anderer Stellen bekannt.

Zu den Aktivitäten allgemein auf dem Gebiet „Cellulosefasern in Kunststoffen“ sei beispielsweise auf [19] oder auf die interessanten Zusammenstellungen der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe ([www.fnr.de](http://www.fnr.de)) verwiesen.

## **II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen**

Es ist vorgesehen, die Arbeiten in *Technische Textilien* zu publizieren. Weiterhin wird eine Kurzfassung der Ergebnisse auf der Internet-Plattform des TITK ([www.titk.de](http://www.titk.de)) präsentiert. Darüber hinaus wird es einen Vortrag auf der Tagung *naro.tech 2010* in Erfurt geben. Weitere Vorträge hängen von der Akzeptanz der externen Veranstalter bezüglich des Themas ab. Darüber hinaus bieten Fachmessen eine Gelegenheit für die Bekanntmachung der Arbeiten.

## **Teil III : Anlage Erfolgskontrollbericht**

### **III.1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen**

Obwohl die Cellulosefasern (cellulosische Naturfasern und Lyocell) in Verbundbauteilen vor allem mittlerer Beanspruchung ein immenses Potential bieten, werden sie in Elastomerartikeln bisher kaum eingesetzt. Dies ist um so überraschender, da gerade Naturfasern im letzten Jahrzehnt in einem verwandten Bereich – bei thermo- und duroplastischen Composites - einen stabilen Marktanteil erobern konnten. Das Projekt sollte dazu dienen, hier einen entscheidenden Schritt voranzukommen und neue Einsatzgebiete für Naturfasern und Lyocell aufzuzeigen.

Die Gummiindustrie ist im Gegensatz zu vielen anderen Bereichen, etwa der Textil- und Bekleidungswirtschaft, in Deutschland noch in ihrer ganzen Vielfalt vertreten. Daher dürften sich die vorwiegend positiven Ergebnisse aus dem abgeschlossenen Projekt unmittelbar in Deutschland umsetzen lassen.

Der Zusammenhang zu den Zielen des Förderprogramms „Nachwachsende Rohstoffe“ stellt sich aus Sicht der Bearbeiter folgendermaßen dar:

Das Projekt sollte

1. *einen Beitrag für eine nachhaltige Rohstoff- und Energiebereitstellung leisten:*

Die Einführung von Naturfasern in Gummi- bzw. Elastomerprodukte substituiert die bisher verwendeten Synthese-Kurzfasern und/oder energetisch aufwendig herzustellende andere Füllstoffe, ggf. sogar einen Teil des Polymers.

2. *die Umwelt durch Ressourcenschutz, insbesondere umweltverträgliche Produkte und CO<sub>2</sub>-Emissionsminderung, entlasten:*

Cellulosische Naturfasern sind „Nachwachsende Rohstoffe“ im Sinne der FNR-Definition; sie kommen aus der Landwirtschaft und werden außerhalb des Bereichs „Ernährung“ stofflich

genutzt. Cellulosische Regeneratfasern vom Typ Lyocell werden aus dem nachwachsenden Rohstoff Holz nach einem umweltfreundlichen neuen Prozeß hergestellt, ihr zunehmender Eingang in den Markt dürfte mittelfristig den ökologisch problematischen Viskose-Prozeß zurückdrängen.

Damit sind beide Fasern von der materiellen Basis her CO<sub>2</sub>-neutral, Ressourcen-schonend und bieten Alternativen für die Land- und Forstwirtschaft.

*3. die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Land- und Forstwirtschaft sowie der vor- und nachgelagerten Bereiche stärken:*

Über das Projekt wird den Naturfasern eine hohe Wertschöpfung verliehen.

Das gleiche gilt aber auch für die faserverstärkten Elastomerprodukte. Vor allem weiche, kostengünstige Vulkanisate, die bisher für Fasern kaum aufnahmefähig waren, könnten durch ein neuartiges Granulat in einen hochwertigen, anisotrop funktionellen Werkstoff transformiert werden.

Das Projekt fügte sich in den „Schwerpunkt 3.2.4 Fasern (pflanzlichen Ursprungs)“ des Förderprogramms „Nachwachsende Rohstoffe“ ein, und zwar in den Punkt „Erschließung neuer und Erweiterung bestehender Verwendungsbereiche“, und stellte ein produktions- und verwendungsorientiertes, anwendungsbezogenes Forschungs-, Entwicklungs- und Demonstrationsvorhaben dar.

Überdies bringt die Substitution von derzeit genutzten synthetischen Kurzfasern, ggf. auch von Anteilen an Füllstoffen oder Elastomer, durch cellulosische Natur- oder Lyocellfasern die folgenden ökologischen Effekte:

- Bei cellulosischen Naturfasern handelt es sich um einen nachwachsenden Rohstoff, der grundsätzlich als Non-Food-Produkt hergestellt und CO<sub>2</sub>-neutral entsorgt werden kann. Lyocell basiert ebenfalls auf einem nachwachsenden, einheimischen Rohstoff. Somit verringert sich der Anteil an Energie- und Erdölintensiven Komponenten im elastomeren System.
- Ein Fasergranulat, wie im Projekt entwickelt, verteilt sich schnell in der elastomeren Matrix und entfaltet dort eine hohe Wirkung. Damit wird Energie (reduzierte Mischzeit) und chemischer Rohstoff (durch die partielle Substitution anderer Gummi-Bestandteile) gespart.

Der Bezug zu den aktuellen förderpolitischen Zielen zeigt sich auch darin, daß die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe weiterhin auf dem Gebiet „Naturfaser“ aktiv ist: Im Rahmen einer erst kürzlich begonnenen Förderung - im Netzwerk FENAF - arbeiten 15 Unternehmen und Institute zusammen, um in unterschiedlichen Verfahren und Produkten die Verstärkung von Naturfasern auszunutzen. Auch das hier abgeschlossene Projekt paßt sich in diese Richtung ein.

### III.2. Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, erreichte Nebenergebnisse und wesentliche gesammelte Erfahrungen

Die Ergebnisse des Vorhabens wurden bereits in Abschnitt II.1.1.10. erörtert. Im unmittelbaren Vergleich zur Aufgabenstellung des Projekts ergibt sich das folgende Bild:

Aufgabenstellung im Projektantrag	Erzielte Ergebnisse
Konzeption eines Naturfaser- bzw. Lyocellfaser-verstärkten Granulats mit niedrig schmelzenden thermoplastischen Matrixwerkstoffen (angepaßt an wichtige Kautschuktypen und an Thermoplastisches Elastomer TPE)	Auf Basis des TITK-Verfahrens wurde ein solches Granulat entwickelt; als günstig – sowohl im Granulierprozeß als auch in der Verarbeitung - erwies sich eine Konstruktion „80 Gew-% Flachs bzw. Lyocell / 20 % PE“ in Längen von $\leq 6$ mm.
Untersuchungen der Verarbeitbarkeit dieses Granulates in repräsentativen Gummi-Compounds (Innenmischer, Mischwalzwerk, Extruder)	Das Granulat läßt sich in Innenmischern ohne Probleme handhaben, auch eine Dosierung im Extruder ist möglich. Um eine Vereinzelung und homogene Verteilung der Fasern zu sichern, sind beim Compoundieren Temperaturen von mindestens 130°C zu erreichen.
Untersuchungen der Verarbeitbarkeit dieses Granulats in TPE (Extruder, Spritzguß)	Extrusionprozesse mit TPE und Zusätzen des neuen Granulats waren unproblematisch. Für den Spritzguß ist eine vorhergehende Compoundierstufe notwendig.
Arbeiten zum Einsatz von Haftvermittlern und zum Integrieren dieser Haftvermittler in das Granulat	Der Einsatz von Haftvermittlern bedarf der Betrachtung des jeweiligen Systems, kann unter optimierten Bedingungen aber den Effekt der Faserverstärkung deutlich erhöhen. Das Integrieren von Adhäsiv in das Granulat darf die Auflösbarkeit des Granulats beim nachfolgenden Compoundieren nicht beeinflussen.
Entwicklung anderer Technologien, die letztlich zu einer guten Dispergierbarkeit der Fasern im Gummi führen (besondere Öffnungs- und Mischungsprozesse)	Beim Compoundieren auf dem Walzwerk können auch gut aufgeschlossene Fraktionen an Querschnitt verwendet werden. Das Mischen im Knetter oder im Extruder erfordert jedoch immer Cellulosefaser-Granulat.
Darstellung der erreichbaren statischen Parameter in unterschiedlichen elastischen Werkstoffen und auf verschiedenen Aggregaten	An zahlreichen Gummirezepturen und an einigen TPE wurde demonstriert, welche Effekte mit cellulose Kurzfaser erreicht sind. Allerdings müssen die Einflüsse der Fasern bei jedem Werkstoff immer wieder neu abgeklärt und optimiert werden.
Darstellung der erzielbaren Verbesserung im dynamischen Verhalten solcher Werkstoffe	Im dynamischen Vergleich zu kommerziellem Querschnitt fallen die getesteten Cellulosefaser-verstärkten Muster erstaunlich gut aus.
Aufzeigen der praktischen Überführbarkeit	Versuche beim Industriepartner zeigten die grundsätzliche Anwendbarkeit der Cellulosegranulat in der Praxis auf.

Damit wurde das Projekt erfolgreich abgeschlossen.

### **III.3. Fortschreibung des Verwertungsplans**

#### **III.3.1. Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen, die vom Zuwendungsempfänger oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten**

Im Projektverlauf wurden vom TITK keine Erfindungen oder Schutzrechte angemeldet oder in Anspruch genommen.

Nach dem Kenntnisstand der Bearbeiter gilt das auch für die am Projekt beteiligten Industriepartner.

#### **III.3.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)**

##### **III.3.2.1. Der Markt „Elastomere Produkte“**

Der Umsatz der deutschen Kautschukindustrie lag in den letzten Jahren in der Größenordnung von 15 Milliarden €, die knappe Hälfte davon wurden exportiert [132]. Dieser Umsatz teilte sich etwa jeweils zur Hälfte auf Reifen und auf Technische Elastomererzeugnisse auf [133]. Die Zahl der Beschäftigten betrug Ende 2007 über 67.000. In Thüringen, dem Bundesland des TITK, hatte die Gummi- und Kunststoffwarenindustrie 2008 einen Anteil knapp 9 % am Gesamterlös des Verarbeitenden Gewerbes und beschäftigte über 15.000 Menschen [134].

Genau wie die anderen Bereiche der Volkswirtschaft fielen diese Zahlen im letzten Jahr stark ab. So sank der Umsatz im technischen Bereich (also ohne Reifen) im ersten Halbjahr 2009 gegenüber dem Vorjahreszeitraum um 23 % auf 4,4 Milliarden € ab. Zwar zeigen sich inzwischen Aussichten auf Besserung, aber dennoch ist die deutsche Kautschukindustrie noch weit vom Niveau der Vorjahre entfernt [135].

Trotz dieses Einbruchs bleibt festzuhalten, daß es sich hier um einen Markt mit einem riesigen Volumen handelt.

##### **III.3.2.2. Potentieller Markt für „Fasergefüllte Elastomere“**

Ein exaktes Marktpotential abzuschätzen ist schwierig:

- Einerseits kann der Einsatz von Fasern in Gummi in ganz unterschiedlichen Segmenten, sogar bis hin zu Reifen [17,18], erfolgen.

- Andererseits sind für die Produktgruppen, die schon jetzt Fasern enthalten (z.B. Riemen, Schläuche, Formelemente), bei den Bearbeitern keine exakten Zahlen verfügbar; ohnehin dürfte es unmöglich sein, aus derartigen Angaben auf die Menge an eingesetzten Fasern zu schließen.

Aus unterschiedlichen Gründen, vor allem durch den Druck nach ständiger Innovation und der gleichzeitigen Verteuerung der Rohstoffe (insbesondere der Polymere), sollte der Einsatz von Fasern aber in vielen Bereichen interessant bleiben bzw. werden. Fasern mit hoher Performance bei gleichzeitig gutem ökologischen Image und geringem Preis wie eben die cellulosischen Natur- und Lyocellfasern sollten daher ein großes Potential haben.

Mengen von 5...10 % Kurzschnitt sind typisch für faserverstärkte Rezepturen. Nimmt man eine durchschnittliche Verwendung von wenigstens 0,1...0,5 % Fasern an, so ist das bei einer jährlichen Verarbeitung von 1,5 Mio. Tonnen Gummi immerhin eine Größenordnung von 1.500...7.500 t Fasern.

Weiterhin ist zu bedenken, daß neuartige Lösungen für die einfachere Incorporierung der Fasern in Gummi auch Anstöße zum steigenden Einsatz bei anderen, insbesondere thermoplastischen Kunststoffen haben könnten.

Daneben sei auch darauf verwiesen, daß sich der Markt an technischen Gummiartikeln, wie schon erwähnt, auf eine riesige Zahl an völlig unterschiedlichen Erzeugnissen auffächert, die im einzelnen ganz eigene Umsätze und Gewinne erlauben – gerade kleine Stückzahlen und Spezialanfertigungen sind wegen des notwendigen Know-hows häufig wesentlich profitabler als die Massenserien etwa für den Automobilbereich.

### III.3.2.3. Vergleich zwischen der Lösung „Cellulosefaser-Granulat“ und anderen Anbietern

Es ist problematisch, genaue Preise zu Konkurrenzprodukten in Erfahrung zu bringen. Trotzdem soll aber wenigstens die Größenordnung der Kosten für geeignete Fasern verdeutlicht werden:

Ein wichtiger Lieferant für Kurzfasern sind die Schwarzwälder Textilwerke STW Schenkenzell. Diese Firma bietet u.a. latexierte Polyester-Kurzfasern an. Solche Fasern wurden von den Bearbeitern selbst getestet, auch im Rahmen dieses Projekts - sie bieten ein hervorragendes Verstärkungspotential. Der Preis der Fasern (1...4 mm) beträgt ca. 9...14 €/kg (bei größerer Abnahmemenge). Vergleicht man dieses Beispiel mit dem Grundpreis eines Naturfaser-verstärkten PE-Granulates, so bewegt sich dessen Preis unter 2 €/kg; Lyocell-Granulat dürfte etwas darüber liegen.

Damit bieten Granulate auf Basis Naturfaser und auch auf Basis Lyocell einen deutlichen Kostenvorteil.

Hinzu könnte ein Effekt kommen, der hier gar nicht abgeschätzt werden kann: Die Ergebnisse am ausgewählten (TITK-)Granulat für Elastomere sollte auch anderen Naturfaser-Granulat-Anbietern und damit dem ganzen Feld der Naturfaser-verstärkten Kunststoffe einen deutlichen Impuls verleihen und so letztlich zu verstärktem Anbau und Einsatz von Naturfasern in Deutschland beitragen.

### III.3.3. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Die folgenden Gedanken dienen dazu, die wissenschaftlich/technischen Erfolgsaussichten nach dem Ende des Projekts zu umreißen. Dies betrifft vor allem die Zukunft des Fasergranulats:

- Der Schwerpunkt im Projekt lag bei den cellulosischen Naturfasern. Diese Fasern weisen ein Kraft-Dehnungs-Verhalten auf, das sich von den üblicherweise in der Gummiindustrie genutzten Polyester- oder Polyamid-Kurzfasern abhebt. Da sich Naturfasern aber nur schwer in Gummi dispergieren lassen, war deren tatsächliches Potential für Elastomere überhaupt nicht bekannt.  
Jetzt nach Abschluß der Arbeiten ist klar, daß auch unter Praxisbedingungen die Naturfasern – vorausgesetzt, sie sind gut in der Matrix verteilt - bei hinreichender Feinheit eine hohe anisotrope Verstärkung bewirken können. Wegen der geringen Kosten des Naturfaser-Granulats steht damit ein interessantes neues Produkt für die Gummiindustrie zur Verfügung.
- Sinngemäß gilt dies auch für Lyocell. Lyocell weist zwar nicht so ein günstiges Kraft-Dehnungs-Verhalten wie etwa Flachs auf, steht dafür aber in hoher Reinheit und Gleichmäßigkeit zur Verfügung und ist feiner als Flachs. Dadurch bietet sich das nur wenig teurere Lyocell-Granulat ebenfalls für Elastomererzeugnisse an, z.B. für helle Artikel.
- Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten thermoplastischen Granulaten wurden in verschiedenen Firmen bis nahe an die industrielle Umsetzung geführt und haben sich in zahlreichen Produktionsversuchen bewährt. Die Erweiterung des Verfahrens auf niedrigschmelzende (Matrix-)Polymere war nun eine ganz neue Richtung. Damit werden alternative Möglichkeiten zur optimalen Incorporation von Fasern in Kunststoffe geschaffen, und zwar nicht nur für dieses Projekt, sondern darüber hinaus auch generell für alle Situationen, in denen eine Faser in einer thermisch nur gering belastbaren Matrix verteilt werden muß.

Somit bot das Projekt die Gelegenheit, dem neuen Prozeß zur Herstellung (Natur-) faserverstärkter Granulate am Beispiel des TITK-Verfahrens einen universellen Charakter zu verleihen.

- Ein weiterer Aspekt ist das thermische Verhalten von Cellulosefasern unter Einsatzbedingungen der Elastomerprodukte - im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten Synthesefasern tritt bei höheren Temperaturen keinerlei Erweichung auf. Da nun die Voraussetzung einer homogenen Verteilung im Elastomer über das Granulat prinzipiell gelöst scheint, sollten sich Cellulosefasern als gutes und relativ billiges Verstärkungsmaterial vor allem auch für thermisch anspruchsvolle Anwendungen erschließen lassen.
- Neben klassischen Gummiprodukten wurde auch die Integration von Fasern in Thermoplastische Elastomere TPE betrachtet. TPE stellen elastische Werkstoffe einer neuen Generation mit hohen Wachstumsraten dar. Nachteilig an TPE sind immer wieder deren geringere Widerstandsfähigkeit gegen permanenten Druck und gegen höhere Temperaturen. Mit dem Fasergranulat ist es gelungen, eine auch für TPE geeignete Faseraufmachung zu entwickeln. Damit wird es möglich, über die Kurzfaser-Verstärkung sowohl die Deformierbarkeit durch Druck als auch durch höhere Temperaturen zu reduzieren.

Das TITK als wirtschaftsnahe Forschungseinrichtung arbeitet in vielfältiger Weise mit einer großen Zahl an Industriepartnern zusammen. Weiterhin wirkt das TITK bzw. einzelne Mitarbeiter in einer ganzen Reihe von Netzwerken mit:

- Arbeitsgemeinschaft verstärkter Kunststoffe - technische Vereinigung e.V., Frankfurt
- Arbeitskreis "Technische Textilien" Gesamttextil, Berlin
- Arbeitskreis "Oberflächen" Gesamttextil, Berlin
- Ausschuß für Forschung und Innovation des Verbandes der Wirtschaft Thüringens, Erfurt
- Automotive Thüringen e.V.
- CC-Nano-Chem, Chemische Nanotechnologie für neue Werkstoffe, Saarbrücken
- DECHEMA Frankfurt
- Dialog Textil-Bekleidung, Heimstetten
- Europäische Technologieplattform Textil- und Bekleidungsindustrie, Brüssel (B)
- Fachbeirat für Nachwachsende Rohstoffe beim Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt
- FEKM, Innovationsnetzwerk - Forschung und Entwicklung Kunststofftechnik - Mitteldeutschland, Leipzig
- Forschungsvereinigung Räumliche Elektronische Baugruppen e.V., Erlangen

- FILK, Verein zur Förderung des Forschungsinstitutes für Leder- und Kunstledertechnologie, Freiberg/Sachsen
- FITR, Forschungsinstitut für Tief- und Rohrleitungsbau Weimar e.V., Weimar
- Fördergemeinschaft für den Lehrstuhl Kunststofftechnik der TU Chemnitz e. V., Chemnitz
- Förderer und Freundeskreis der TU Ilmenau, Ilmenau
- Förderkreis der Fachhochschule Jena e.V., Jena
- Förderverein Cetex Chemnitzer Textilmaschinenentwicklung e. V., Chemnitz
- Forschungsgemeinschaft Biologisch Abbaubare Werkstoffe e.V. (FBAW), Hannover
- Forschungsvereinigung Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen e. V., Rudolstadt
- Forum Technik & Pharma in Bayern e.V., Nürnberg
- FTVT, Forschungs- und Technologieverbund Thüringen e.V., Erfurt
- Geschichtsverein Chemiestandort Schwarza e.V., Rudolstadt
- Gesellschaft der Freunde und Förderer der Friedrich-Schiller-Universität Jena e. V., Jena
- Gesellschaft für Kunststoffe im Landbau e. V. (GKL), Hannover
- Hans-Knöll-Institut für Naturstoff-Forschung Jena e. V., Jena
- HITK, Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V., Hermsdorf
- IPA - Thüringer Kompetenzzentrum für Innovative Polymer Anwendungen an der Technischen Universität Ilmenau, Ilmenau
- Kriminalistisches Institut Jena e.V., Jena
- Kunststoff-Zentrum Leipzig gGmbH, Leipzig
- mtex, Internationale Messe für Technische Textilien im Fahrzeugbau, Chemnitz
- naro.tech, Messe für Nachwachsende Rohstoffe, Erfurt
- Polykum e.V.
- Fördergemeinschaft für Polymerentwicklung und Kunststofftechnik in Mitteldeutschland, Halle/Saale
- Polymermat e.V., Rudolstadt
- SolarInput e.V., Verein zur Förderung der Photovoltaik und Solarthermie e.V., Erfurt
- Süddeutsches Kunststoffzentrum, Würzburg
- TITV, Textilforschungsinstitut Thüringen-Vogtland e. V., Greiz
- TÜV, Technische Überwachung Thüringens e.V., Erfurt
- UMU, Union mittelständischer Unternehmen e.V., München
- Verband der Flockindustrie Europa, Freiburg
- Verband der Nord-Ostdeutschen Textilindustrie e. V., Chemnitz

Gerade auch diese Kooperationen werden es sein, die die Ergebnisse des hier abgeschlossenen Projekts in die Praxis trägt.

### III.3.4. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlußfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse

#### III.3.4.1. Anschlußfähigkeit für den Antragsteller

Strategiefeld und Schwerpunkt des Antragstellers ist die Entwicklung und Verarbeitung von polymeren Werkstoffen, sowohl im Compound als auch im Composite. Damit fließen auch die neu gewonnenen Erkenntnisse in den Wissens- bzw. Transfer-Pool des TITK ein und sind für alle zukünftigen Arbeiten abrufbar und vermarktbar. Dieser Nutzen läßt sich nicht in Zahlen ausdrücken, hat jedoch unmittelbaren Einfluß auf die wissenschaftlich-technische Kompetenz des Instituts.

Im Gegensatz zu vielen anderen Bereichen, etwa der Textil- und Bekleidungs-Wirtschaft, ist die Gummiindustrie noch ihrer ganzen Vielfalt in Deutschland vertreten. Aus verschiedenen Gründen dürfte sich mittelfristig daran auch nichts ändern. So wird sich jede Entwicklung des TITK auf dem Gebiet „Elastomer“ direkt auf die Vermarktung des eigenen Potentials in Deutschland auswirken. Mit Veröffentlichungen und Präsentationen der Ergebnisse des Projekts dürfte der Bekanntheitsgrad des TITK auf diesem Sektor steigen und das Institut dadurch zunehmend am großen Markt der Gummiartikel partizipieren.

Das abgeschlossene Forschungsvorhaben wird eine ganze Reihe von nachfolgenden Entwicklungen befruchten. Zunächst und vor allem werden das direkte Aufträge von bzw. Folgeprojekte mit kmU's zur Konzipierung und Prüfung konkreter fasergefüllter Elastomerprodukte sein. Auch die schon abgeschlossenen bzw. laufenden Projekte sind aus Sicht des beantragten Vorhabens noch einmal neu zu bewerten: Möglicherweise lassen sich mit einem Fasergranulat die dort erarbeiteten Effekte noch besser herausheben.

Auf der anderen Seite werden die Ergebnisse aus der neuen Entwicklung aber auch allgemein die Richtung „Fasergranulate“ positiv beeinflussen (insbesondere Naturfaser-Granulate). Dies gilt in gleichem Maße für die apparativen Voraussetzungen wie für den technologischen Rahmen, und zwar für jegliche Kunststoff-Prozesse.

#### III.3.4.2. Anschlußfähigkeit für Unternehmen aus der Industrie

Unmittelbarer Partner im Projekt ist die Firma Woco Industrietechnik Bad Soden – Salmünster. Woco hatte beabsichtigt, mit dieser Zusammenarbeit Erfahrungen auf dem Gebiet fasergefüllter Elastomere zu sammeln und schon während des Projekts Tests in geeigneten Produkten durchzuführen. Dies ist erfolgt, unterliegt jedoch der Geheimhaltung.

Das gleiche gilt für die anderen Unternehmen, die das TITK im Rahmen des Projekts mit Gummimischungen und Verarbeitungstests unterstützt haben.

Die allgemeine Bedeutung des Projekts für die Wirtschaft wurde bereits angedeutet.

Grundsätzlich gilt: Immer dann, wenn elastische Bauteile zu entwerfen sind, die gleichzeitig sehr hart und trotzdem dynamisch hoch beständig sein müssen, ist der Einsatz von Kurzfasern angezeigt. Noch mehr trifft dies für Elemente zu, bei denen ein anisotropes Spannungs-Dehnungs-Verhalten gefordert wird. Naturfasern mit ihrem hohen Modul und gleichzeitig geringem Preis, aber auch Lyocell-Fasern als beliebig zu gestaltende Vorstufe, bieten hier ein großes Potential. Neben den schon aufgeführten Vorteilen sei noch einmal darauf verwiesen, daß Cellulosefasern bei üblichen Gebrauchstemperaturen nicht erweichen und zu vielen Elastomeren eine gute Haftung aufbauen können.

Der Erfolg einer Verstärkung mit Kurzfasern hängt von den bereits mehrfach genannten Voraussetzungen

- einer guten Verteilung und Vereinzelung der Fasern im Gummi,
  - einer möglichst perfekten Orientierung der Fasern in der Matrix,
  - einer hinreichenden Faser-Matrix-Haftung und
  - der thermischen und chemischen Beständigkeit der Faser bzw. des gesamten Systems
- ab. Der erste Punkt ist am wichtigsten – der Effekt der Fasern steht und fällt mit deren Verteilung in der Matrix. Aber gleichzeitig ist er auch am schwierigsten zu realisieren. Die ideale Lösung wäre eine Prozedur, bei der die Kurzfasern ohne größeren Umrüstaufwand an die jeweilige Gummirezeptur und Verarbeitungslinie angepaßt werden können. Diese Lösung ist jetzt verfügbar – es sind die verschiedenen, zum Teil marktverfügbaren Naturfaser-Granulatprozesse.

Dazu gehört auch und insbesondere der Granulatprozeß des TITK: Als Ausgangspunkt stehen billige Hybrid-Kardenbänder aus einer Mischung von Verstärkungs- und Matrixfasern, als Ergebnis verfestigte, geschnittene Pellets, die auf den jeweiligen Einsatz Maßgeschneidert werden können.

Die wirtschaftliche Anschlußfähigkeit für die Unternehmen besteht nun darin, daß das entwickelte Cellulosefaser-Granulat in konkrete Produkte einfließen kann. Beispielhaft dafür seien Riemen oder andere Kraftübertragungselemente, Schläuche, Dämpfer, Formteile und ggf. auch Reifen genannt.

### **III.4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben**

Die Aktivitäten, die zu keiner Lösung geführt haben, wurden bereits im Abschnitt II.1.1. bei der Beschreibung der Ergebnisse genannt. Die wichtigsten Punkte waren:

- Für die Gummicompounds erwiesen sich Polypropylen und Polyester-Biko-Faser als thermoplastische Komponente als nicht geeignet. Offensichtlich muß die Faser, die im Granulat die eigentliche Verstärkungskomponente (Naturfaser oder Lyocell) zusammenhält, sehr schnell erweichen bzw. aufschmelzen und so frühzeitig die Cellulosic freigeben – nur so steht beim Mischen noch hinreichend Zeit zum Verteilen und Vereinzeln zur Verfügung.
- Polyamid ist bereits wegen der thermischen Beanspruchung beim Granulieren nicht nutzbar.
- Eine vorangehende RFL-Imprägnierung von Kurzschnitt ist nicht praktikabel.
  - Vorbehandlungen der Granulate mit Stearinsäure – beabsichtigt war hier eine bessere Dispergierung durch die Fettsäure – bringen keine positiven Effekte.

### **III.5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer**

Mögliche Nutzer können sich zu den Ergebnissen dieses Projekts

- als Vortrag auf der Tagung *naro.tech 2010* in Erfurt,
  - als Kurzfassung auf der Internet-Plattform des TITK [www.titk.de](http://www.titk.de),
  - als Veröffentlichung (angestrebt wird die Zeitschrift *Technische Textilien*)
  - als Bericht über den Ausleihdienst der wissenschaftlichen Bibliothek des TITK,
  - über den Wissenschaftlichen Beirat des TITK
- informieren.

### **III.6. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung**

Das Projekt wurde entsprechend der beantragten Ausgaben- und Zeitplanung durchgeführt.

**Literatur**

- [ 1] K.H. Nordsiek, Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 40,111-117(1987)
- [ 2] S. Abrate Rubber Chem. Tech. 59,384-404(1986)
- [ 3] L.A. Goettler, K.S. Shen, Rubber Chem. Tech. 56,619-635(1983)
- [ 4] "Composites. Engineered Material Handbook" Band 1, ASM International
- [ 5] L.I. Rueda, C.C. Anton, M.C. Rodriguez, Angew. Makromol. Chem. 160,29-39(1988)
- [ 6] H. Meyer, Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe 43,52-54(1990)
- [ 7] Monanto -Mitteilung Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 37,883(1984)
- [ 8] D.K. Setua, Kautschuk + Gummi Kunststoffe 37,962-965(1984)
- [ 9] A.K. Senapati, B. Pradhan, G.B. Nanda Vortrag Int. Rubber Conf. 1986; Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 39,1220(1986)
- [10] S. Mashimo, Vortrag Int. Rubber Conf. 1986; Kautschuk+Gummi, Kunststoffe 39,1098(1986)
- [11] [www.sumitomo.gr.jp](http://www.sumitomo.gr.jp)
- [12] [www.wrigley-fibres.com](http://www.wrigley-fibres.com)
- [13] S.K.N. Kutty, G.B. Nando Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 43,189-191(1990)
- [14] V.M. Murdy, S.K. De, J. Appl. Polym. Sci. 27,4611-4622(1982)
- [15] R. Datta, GAK 58(2),109-114(2005)
- [16] R. Datta, GAK 59(12),754-760(2006)
- [17] R. Datta, S. Pierik, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 60(6),327-330(2007)
- [18] R. Datta, B. Pierik, M. van de Made, N. Huntink, GAK 62(9),560-563(2009)
- [19] M. Carus, C. Gahle, „Branchenführer Innovative Biowerkstoffe 2009 - BIB'09“ Herausgeber: nova-Institut Hürth und Hochschule Bremen 2009
- [20] M. Kaup, M. Karus, S. Ortman Textilveredlung 38(3/4)5-12(2003)
- [21] Datenbank zu den werkstofflichen Eigenschaften von Naturfaser-verstärkten Kunststoffen [www.n-fibre-base.net](http://www.n-fibre-base.net)
- [22] P. Bono, L. Augier, JEC Composites 46(1/2),34-35(2009)
- [23] T. Reussmann, Vortrag „Leichtbau mit Naturfaserverstärkten Kunststoffen“ 7.Internationales Symposium Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen naro.tech, Erfurt 2009
- [24] T. Fölster, Textilveredlung 30,2-8(1995)
- [25] K.P. Mieck, T.Reußmann, Taschenbuch für die Textilindustrie 1996, S. 314; Fachverlag Schiele & Schön GmbH 1996
- [26] R. Lützkendorf, T. Reußmann, GAK 58,441-446(2005)
- [27] G.H. Rayner, Vortrag Internationale Kautschuk-Tagung Budapest 1982; Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 35,208(1983)
- [28] S.K. Chakraborty, D.K. Setua, S.K. De, Rubber Chem. Technol. 55,1286-1307(1982)
- [29] A.P. Haseena, K. Priya, A. Sujith, Vortrag 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium April 2004 Kassel
- [30] S.K. De, J. Appl. Polym. Sci. 33,1623-1639(1987)
- [31] C. Nordhausen, GAK 56,224-231(2003)
- [32] E. Pieper, Kautschuk und Gummi 16,18-31(1963)
- [33] D. Daoje, Vortrag Int. Rubber Conf. 1986; Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 39,1098(1986)
- [34] P. Flink, Vortrag Int. Rubber Conf. 1988; Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 39,958(1986)
- [35] Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 39,653(1986)
- [36] R. Brice „High performance rayon filament yarn in tyre and other application“ Vortrag 45. Chemiefasertagung Dornbirn 2006
- [37] „Cordenka – High tenacity rayon for technical application“ Vortrag 45. Chemiefasertagung Dornbirn 2006
- [38] J. Ganster, H.P. Fink, K. Uihlein, B. Zimmerer, Cellulose 15,561-569(2008)
- [39] J. Ganster, H.P. Fink, M. Pinnow, Composites 37,1796-1804(2006)
- [40] A.Y. Coran, K. Boustany, P. Hamed, Rubber Chem. Tech. 47,396-410(1974)
- [41] L.A. Goettler, A.J. Lambricht, I. Leib, P.J. DiMauro, Rubber Chem. Tech. 54,277-301(1981)
- [42] K.S. Shen, R.K. Rains, Rubber Chem. Tech. 52,764-772(1979)
- [43] H.P. Fink, H.J. Purz, P. Weigel, Das Papier 51,643-652(1997)
- [44] H.A. Coulsey, S.B. Smith, Lenzinger Berichte 75,51-61(1996)
- [45] J. Lenz, J. Schurz, E. Wrentschur, Acta Polymer. 43, 307-312(1992)
- [46] J. Lenz, J. Schurz, E. Wrentschur, Colloid & Polymer Science 271,460-468(1993)
- [47] J. Lenz, J. Schurz, D. Eichinger, Lenzinger Berichte 74,19-25(1994)
- [48] D. Cole, Lenzinger Berichte 69,45-47(1994)
- [49] Lyocell-Fasern - Faserstoff-Tabellen nach P.A. Koch, Melliland Textilberichte 78,575-581(1997)

- [50] K.P. Mieck, R. Lützkendorf, T. Reußmann, A. Nechwatal, M. Eilers, GAK Gummi Fasern Kunststoffe 54,800-805(2001)
- [51] A. Nechwatal, T. Reußmann, C. Hauspurg, M. Nicolai, Technische Textilien 45,76-79(2002)
- [52] K.P. Mieck, R. Lützkendorf, T. Reußmann, A. Nechwatal, M. Eilers, D. Biehl, Technische Textilien 45,86-89(2002)
- [53] A. Beckmann, R. Kleinholz, „Anforderungen an Naturfasern aus der Sicht eines Kfz-Zulieferers für Innenraumteile“ 2<sup>nd</sup> International Wood and Natural Fibre Composites Symposium Kassel 1999
- [54] T. Reußmann, K.P. Mieck, Technische Textilien 42,264-266(1999)
- [55] K.P. Mieck “Stand und Entwicklung des Einsatzes von Naturfasern und umweltfreundlich hergestellten Cellulosefasern für Composites- eine werkstoffliche Betrachtung“ Vortrag 2. Internationales Symposium „Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen“ Erfurt 1999
- [56] W. Müller, Kunststoffberater 12,22-30(1991)
- [57] G. Augustin, W. Janke, G. Hinrichsen, Kunststoffe 5,403-406(1991)
- [58] F. Truckenmüller, H.G. Fritz, Kunststoffe 2,98-101(1992)
- [59] C. Gahle, M. Carus Vortrag, „Naturfaser- und WPC-Spritzguss in Deutschland: Anwendungen und Märkte“, 6. N-FibreBase Kongreß in Anbindung an die 11. Internationale AVK-Tagung, Essen 2008
- [60] Informationsmaterial nova-Institut GmbH [www.nova-institut.de](http://www.nova-institut.de)
- [61] M. Karus, Vortrag 7. Internationale AVK-TV-Tagung Baden-Baden 2004
- [62] Unterlagen zu PP-NF Kampagne – zweitägiger Experten-Workshop 30.6./1.7.2005 Hürth
- [63] T. Reußmann, K.P. Mieck, R. Lützkendorf, Plastverarbeiter 54(8),82-83(2003)
- [64] R.J. School, GAK 52,601-608(1999)
- [65] E. Bittmann, Kunststoff 94,109-111(2004)
- [66] G. Holden, H.R. Kriecheldorf, R.P. Quirk, „Thermoplastic Elastomers“, Hanser Publishers, Munnich 2004
- [67] H.G. Fritz, „Thermoplastische Elastomere: Polymerwerkstoffe mit hohem Zukunftspotenzial“ Vorbereitung VDI Wissensforum „Aufbereitungstechnik 2007 – Aufbereitung von Thermoplastischen Elastomeren“ Düsseldorf 2007
- [68] N. Vennemann, GAK 58,430-438(2005)
- [69] J.J. Gordon, M.A. Lemieux, GAK 52,190-193(1999)
- [70] T. Werner, M. Fehlings, Kunststoffe 92,106-110 (2002)
- [71] A. Amash, R.H. Schuster, T. Früh, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 54,315-320 (2001)
- [72] H.G. Fritz, Q. Cai, U. Bölz, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 52,272-281(1999) (2001)
- [73] S. Luther, C. Gherasim, M. Blume, R.H. Schuster, GAK 58,243-248(2005)
- [74] A. Nechwatal, C. Hauspurg, D. Fiedler, S. Fiedler, Technische Textilien 51,74-76(2008) Technical Textiles 2/2008, E73-E74
- [75] Short Fibre-Polymer Composites, ed. S.K. De and J.R. White, Woodhead Publishing, 1996
- [76] J. Ganster, H.-P. Fink, Cellulose 13,271-280(2006)
- [77] L. A. Goettler, A.J. Lambright, R.I. Leib, P.J. DiMauro, Rubber Chem. Tech. 54,277-301(1977)
- [78] A.K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan, Journal of Applied Polymer Science 59,1329-1336(1996)
- [79] K.P. Mieck, A. Nechwatal, C. Knobelsdorf, Angew. Makromol. Chem. 225,37-49(1995)
- [80] J.M. Felix, P. Gatenholm, Journal of Applied Polymer Science 42,609-620(1991)
- [81] A. Nechwatal, T. Reußmann, R. Lützkendorf, E. Richter, Kunststoffe 94(12),156-161(2004)
- [82] A. Nechwatal, T. Reußmann, S. Böhm, E. Richter, Advanced Engineering Materials 7(1-2),68-73(2005)
- [83] C. Nitzsche, Kautschuk Gummi Kunststoffe 36,572-576(1983)
- [84] L. Klein, GAK 48,298-305(1995)
- [85] S.K. Jayaseelan, W.J. van Ooij, GAK 56,497-509(2003)
- [86] R. Hornig, GAK 60,150-157, 214-220, 289-295, 348-359 (2007), GAK 61,289-297(2008)
- [87] M.J. Moore, GAK 57,49-53(2003)
- [88] D. Beiersdorf, Kautschuk Gummi Kunststoffe 44,674-678(1991)
- [89] W. Michaeli, E. Haberstroh, H. Köppen, GAK 62,81-87(2008)
- [90] W. Wennekes, J. Noordermeer, R. Datta, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 60,20-23(2007)
- [91] G. Gillberg and L.C. Sawyer, J. Appl. Polym. Sci., 28,3723-3743(1983).
- [92] N. Porter, J. Coat. Fabrics, 21,230-239(1992)
- [93] T.S. Solomon, Rubber Chem. Technol., 58,561-577(1985)
- [94] W.J. Schaffers, Text. Res. J. 47,502(1977)
- [95] V.M. Murthy, S.K. De, Rubber Chem. Tech. 55,287(1982)

- [96] P. Kainradl, F. Handler, *Rubber Chem. Tech.* 33,1438-1481(1960)
- [97] A.P. Foldi, *Rubber Chem. Tech.* 49,379-389(1976)
- [98] A.P. Foldi "Rubber Compounds Reinforced with Short, Individual Fibers: A New Kind of Composite." International Rubber Conference, Sydney 1988
- [99] S.K. De, *J. Appl. Polym. Sci.* 33,623-1639(1987)
- [100] M.R. Piggott, "Load bearing fibre composites" Pergamon, Oxford 1980
- [101] R.J. Young, P.A. Lovell "Introduction to polymers" 2<sup>nd</sup> edition, ed Chapman and Hall, London 1991
- [102] B. O'Donnell, J.R. White, *Plast. Rubber Compos. Proc. Applics.* 22,69-78(1994)
- [103] H. Brody, I.M. Ward, *Polym. Eng. Sci.* 11,139-148(1971)
- [104] A.C. Curtis, P.S. Hope, I.M. Ward, *Polym. Compos.* 3,138-149(1982)
- [105] M. Rubinstein, S. Panyukov, *Macromolecules*, 35,6670-6686(2002)
- [106] J.R. White, S.K. De, "Survey of short fibre-polymer composites" in *Short Fibre-Polymer Composites*, edited by S.K. De and J.R. White, Woodhead Publishing, 1996, S.1-20
- [107] Z. Chen, J.R. White, *Plast Rubber compos. Maters. Applic.* 18(1992)289-295
- [108] B. Haworth, G.J. Sandilands, J.R. White, *Plast Rubber Int.* 5(1980)109-116
- [109] I.M. Cuckson, B. Haworth, G.J. Sandilands, J.R. White, *Intern. J. Polymeric Mater.* 9(1981)21-31
- [110] D. Campbell, J.R. White, *Polymer Characterization*, Chapman and Hall, London 1989
- [111] B.E. Read, J.C. Duncan, D.E. Meyer, *Polym. Testing* 4(1984)143-163
- [112] J.R. Saffel, A.H. Windle, *J. Appl. Polym. Sci.* 25(1980)1117-1126
- [113] Informationsmaterial phoenix x-ray – nanotom – Höchste Auflösung in 3 Dimensionen; [www.phoenix-xray.com](http://www.phoenix-xray.com)
- [114] S. Drewsa, F. Beckmann, J. Herzen, O. Brunked, P. Salmone, S. Friess, A. Laib, B. Kollerg, T. Hemberger, M. Müller-Gerb, B. Müller; *Developments in X-Ray Tomography VI*, edited by Stuart R. Stock, *Proc. of SPIE Vol. 7078; C1-C14*
- [115] <http://www.teijinaramid.com>
- [116] T. Reußmann, K. Müller, M.R. Hansen, R. Ehmke, *GAK* 61,578-583(2008)
- [117] K. Keuter, M. Kny, A. Limper, M. Rinker, *GAK* 61(8),509-515(2008)
- [118] R.P. Prasantha, M.I. Kumar, G. Amma, S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.* 58,597-612(1995)
- [119] S. Varghese, B. Kuriakose, S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.* 53,1051-1060(1994)
- [120] S. Varghese, B. Kuriakose, S. Thomas, *Polymer Degradation and Stability* 44,55-60(1994)
- [121] S. Varghese, B. Kuriakose, S. Thomas, A.T. Koshy, *Journal of Adhesion Science and Technology* 8,235-239(1994)
- [122] R.P. Kumar, M.K.C. Nair, S. Thomas, S.C. Schit, K. Ramamurthy, *Composites Science and Technology* 60,1737-1751(2000)
- [123] V.G. Geethamma, R. Joseph, S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.* 55,583-594(1995)
- [124] H. Ismail, N. Rosnah, U.S. Ishiaku, *Polymer International* 43(3),223-230(1997)
- [125] H. Ismail, R.M. Jaffri, U. H.D. Rozman, *Polymer International* 49,618-622(2000)
- [126] L. Mathew, K.U. Joseph, R. Joseph, *Progress in Rubber, Plastic and Recycling Technology* 20(4),337-349(2004)
- [127] M. Jacob, K.T. Varughese, S. Thomas, *Journal of Applied Polymer Science* 93(5),2305-2312(2004)
- [128] M. Jacob, K.T. Varughese, S. Thomas, *Biomacromolecules*, 6(6),2969-2979(2005)
- [129] V.G. Geethamma, G. Kalaprasad, G. Groenickx, S. Thomas, *Composites Part A*, 36,1499-1506(2005)
- [130] M. Haghghat, A. Zadoush, S. Nourikhorasani, *J. Appl. Polym. Sci.* 96(6),2203-2211(2005)
- [131] M.A. Martins, L.H.C. Mattoso, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 670-677(2004)
- [132] H. Michel, B. Gronemeyer, *Brancheninfo Kautschukverarbeitung – Jahresbericht 2007 mit Ausblick für 2008; Industriegewerkschaft Bergbau, Chemie, Energie - [www.igbce.de](http://www.igbce.de)*
- [133] *GAK* 57,232(2004)
- [134] *Mitteilung des Statistischen Landesamtes – OTZ vom 11.8.09*
- [135] *K-Zeitung - Kunststoff und Kautschuk* 3.9.2009