



Fraunhofer

Besser als Naturkautschuk

BISYKA

BIOMIMETISCHER SYNTHESEKAUTSCHUK

FRAUNHOFER
KOMPETENZEN

Elastomere
Biowissenschaften
Silica-Füllstoffe
Scale up



30%
weniger Abrieb

eine Klasse
besser im
Rollwiderstand

auf
bestehenden
Anlagen
produzierbar

DIE FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT

ÜBER DIE FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT

Die Fraunhofer-Gesellschaft ist die führende Organisation für angewandte Forschung in Europa. Unter ihrem Dach arbeiten 72 Institute und Forschungseinrichtungen an Standorten in ganz Deutschland. Mehr als 26 600 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter erzielen das jährliche Forschungsvolumen von mehr als 2,5 Milliarden Euro. Davon fallen mehr als 2,1 Milliarden Euro auf den Leistungsbereich Vertragsforschung. Rund 70 Prozent dieses

Leistungsbereichs erwirtschaftet die Fraunhofer-Gesellschaft mit Aufträgen aus der Industrie und mit öffentlich finanzierten Forschungsprojekten. Internationale Kooperationen mit exzellenten Forschungspartnern und innovativen Unternehmen weltweit sorgen für einen direkten Zugang zu den wichtigsten gegenwärtigen und zukünftigen Wissenschafts- und Wirtschaftsräumen.

Im Namen der Fraunhofer-Gesellschaft
gratuliere ich dem Konsortium BISOYKA zu
seinen exzellenten Ergebnissen im
Bereich des biomimetischen synthetischen
Kautschuks.

Mit dem Fraunhofer-internen
Forschungsprogramm zur marktorientierten
Vorlauftorschung MAVO
möchte die Fraunhofer-Gesellschaft
die Kompetenzen
verschiedener Institute zu originellen
Vorlauftorschungsprojekten bündeln.
BISOYKA zeigt hervorragend, wie auf diesem
Weg Synergien effektiv
genutzt wurden, um neue und originelle
Lösungen zu erarbeiten.



Dr. Lilja Meißner

Fraunhofer-Gesellschaft
Interne Forschungsprogramme

INHALT

- 4 Wieso ist Kautschuk für die Automobilbranche wichtig?**
Das Fraunhofer-Projekt Biomimetischer Synthesekautschuk »BISOYKA«
- 6 Was macht Naturkautschuk so einzigartig?**
- 8 Kautschuk aus Löwenzahn verstehen**
Biokomponenten ermöglichen innovative Elastomere
- 12 Vom natürlichen Kautschuk zum Biomimetischen Synthesekautschuk**
Synthese des BISOYKA-Kautschuks im Pilotmaßstab
- 16 Neuartige Silica-Füllstoffe für die Kautschuk- und Reifenindustrie**
Zusammenspiel von Füllstoffen und Matrix
- 20 Elastomer-Charakterisierung**
Neue Methode zur Bewertung der Abriebfestigkeit
- 24 Dehninduzierte Kristallisation als Kriterium zur Materialoptimierung**
Ein Indikator zur Bewertung der Abriebfestigkeit
- 28 BISOYKA-Reifenmischung im Praxistest**
Bewertung durch unabhängigen Partner
- 32 Fazit und Ausblick**
- 33 Literatur**
- 33 Impressum**

WIESO IST KAUSCHUK FÜR DIE AUTOMOBILBRANCHE WICHTIG?

Das Fraunhofer-Projekt
Biomimetischer Synthesekautschuk »BISYKA«

Natur- und Synthesekautschuk sind wesentlicher Bestandteil von mehr als 40 000 Produkten des täglichen Lebens. Insbesondere sind sie als Material für Reifen nicht mehr wegzudenken. Mit einer Produktionsmenge von fast dreißig Millionen Tonnen pro Jahr ist Kautschuk einer der wichtigsten strategischen Rohstoffe weltweit. Knapp 50 Prozent der Weltproduktion wird durch Naturkautschuk gedeckt. Der Rest entfällt auf synthetischen Kautschuk.

Beide Kautschuktypen haben ihre Vorzüge: Naturkautschuk hat einzigartige mechanische Eigenschaften. Sein synthetisches Pendant zeichnet sich durch eine sehr hohe chemische Einheitlichkeit, Chargenhomogenität und gute Verarbeitbarkeit aus. Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften des Naturkautschuks erreicht Synthesekautschuk jedoch nicht. Daher ist Naturkautschuk für viele Anwendungen bisher unverzichtbar. Doch es wird immer schwieriger, diesen Bedarf zu decken.

Naturkautschuk ist ein wichtiger Rohstoff für die Laufflächen von LKW-Reifen.

Naturkautschuk

Mit einem Anteil von rund 99 Prozent gilt der Milchsaft des Kautschukbaumes (*Hevea brasiliensis*) als wichtigste Bezugsquelle für Naturkautschuk. Ursprünglich war das Vorkommen des Kautschukbaumes auf das tropische Amazonasbecken beschränkt. Heute sind Thailand, Indonesien und Malaysia die drei größten Produktionsländer. Doch das Anbauggebiet des Kautschukbaumes ist durch die benötigten klimatischen Bedingungen stark begrenzt. Das macht es nahezu unmöglich, die Menge an verfügbarem Naturkautschuk weiter zu steigern. Zudem kann die Kautschukmilch mit ihrem Kautschukanteil von nur 25 bis 35 Prozent erst nach einer anfänglichen Wachstumsphase des Baumes von etwa sieben Jahren geerntet werden. Schließlich kommt erschwerend hinzu, dass die brasilianischen Kautschukbaumbestände aktuell stark von der südamerikanischen Blattfallkrankheit bedroht sind. Ein Übergreifen auf die Anbauregionen im Indischen Ozean ist nicht unwahrscheinlich.

Aufgrund dieser Probleme, der zusätzlichen Verknappung durch unweatherbedingte Ernteverluste, dem Trend hin zu Preisabsprachen in den Erzeugerländern sowie dem generell steigenden Bedarf wird weltweit zunehmend nach möglichen Ersatzmaterialien für den Naturkautschuk gesucht. Eine derartige Alternative bietet Löwenzahnkautschuk. Die Rohstoff- und Materialeigenschaften sind nahezu identisch zu dem Kautschuk des Kautschukbaums. Von Vorteil sind die deutlich verkürzten Ernte- und Regenerationszyklen des Löwenzahns sowie ein geringerer Anspruch an Bodenqualität und Klima.



Abbildung 1. Insbesondere für Reifenanwendungen ist Kautschuk unverzichtbar.

Pilzbefall von Kautschukbäumen bedroht die Weltproduktion für Gummi.

Biomimetischer Synthesekautschuk »BISYKA«

Die Erzeugung von synthetischem Kautschuk, der die gleichen mechanischen Eigenschaften wie Naturkautschuk aufweist, ist vor allem unter wirtschaftlichen Aspekten äußerst interessant. Von Vorteil ist, dass hier auf existierende Synthesetechnologien und Herstellungskapazitäten zurückgegriffen werden kann. Die Produktion relevanter Mengen ist verhältnismäßig einfach möglich und kann so als verlässliche Verbreiterung der Rohstoffbasis die weltweit wachsenden (Elektro-) Mobilität absichern.

Fünf Fraunhofer-Institute haben sich daher die Aufgabe gestellt, die Ursachen für die einzigartigen mechanischen Eigenschaften des Naturkautschuks zu erforschen und diese auf den Synthesekautschuk zu übertragen – mit Erfolg. Mit dem biomimetischen Synthesekautschuk, kurz »BISYKA«, ist ein innovatives Material mit hohem Wertschöpfungspotenzial entstanden.

Gefördert wurde das Projekt über drei Jahre mit einem internen Programm der Fraunhofer-Gesellschaft für Marktorientierte Vorlaufforschung (MAVO). |

Warum startete das Projekt BISYKA 2014?



Das Nachstellen der Eigenschaften des Naturkautschuks liegt quasi seit Anbeginn der Herstellung von Synthesekautschuk im Fokus von Forschungsarbeiten.

Die Gründe für die hervorragenden Eigenschaften des Naturkautschuks liegen mit hoher Wahrscheinlichkeit in seiner außergewöhnlichen Mikrostruktureinheit in Kombination mit spezifischen Biokomponenten. Die hohe Strukturreinheit haben wir Polymerchemiker heute bei dem »Schwestersystem« Polybutadien nahezu perfekt erreicht. Durch neue Entwicklungen im Bereich der Übergangsmetallkatalysatoren für die koordinative Polymerisation von Dienen ist die Zahl der Fehlstellen hier fast auf Null reduziert.

Was den Einfluss der Biokomponenten betrifft, konnten wir viel von unseren Kollegen am Fraunhofer IME und ihren erfolgreichen Arbeiten am Löwenzahnkautschuk lernen. Sie haben sehr viele Erkenntnisse über die Art der Biokomponenten, ihre Genese und ihre Wirkung bei der Biosynthese von Polyisopren gewonnen. Ein weiterer Punkt ist, dass Fraunhofer mittlerweile über alle notwendigen Kompetenzen innerhalb der Wertschöpfungskette für Elastomere verfügt – von der Polymersynthese über die Kompositherstellung mit der Füllstoffthematik bis hin zur Bewertung.

Die Zeit war 2014 ganz einfach reif für einen neuen Versuch!

Dr. Ulrich Wendler
Fraunhofer IAP

WAS MACHT NATURKAUTSCHUK SO EINZIGARTIG?



Kompositmaterialien, die auf Naturkautschuk basieren, sind für viele Anwendungen im Bereich mechanisch hochbelasteter Bauteile, z. B. für LKW-Laufflächen oder fördertechische Ausrüstungen, bisher unersetzlich. Insbesondere ihre hohe Weiterreißfestigkeit und die gute Abriebbeständigkeit machen sie einzigartig.

Trotz intensiver Bemühungen ist es bis vor Kurzem nicht gelungen, Kautschuk mit dem entsprechenden Eigenschaftsprofil des Naturkautschuks synthetisch nachzustellen. So sind zum Beispiel mechanische Eigenschaften wie E-Modul oder Zug- und Reißfestigkeit im synthetischen Polyisopren schlechter als im Naturkautschuk. Das wird u. a. auf die extrem hohe Einheitlichkeit der molekularen Architektur – die Anordnung der Doppelbindungen – zurückgeführt, die für diese biologischen Polymere typisch ist.

Synthetischer Kautschuk
reicht bisher im
Abriebverhalten nicht an
Naturkautschuk heran.

Dehninduzierte Kristallisation

Eine zentrale Ursache für die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften des Naturkautschuks ist das Auftreten einer dehninduzierten Kristallisation, die typischerweise bei Deformationsamplituden von 300 bis 400 Prozent beobachtet wird¹. Dieses Phänomen ist seit Langem bekannt und kann mittels verschiedener Methoden wie Röntgenweitwinkelstreuung oder Kalorimetrie nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass in nanopartikelgefüllten Kompositen und an der Spitze sich ausbreitender Risse lokal hohe Dehnungen auftreten, führt dazu, dass die so induzierte Kristallisation die mechanischen Eigenschaften der naturkautschukbasierten Materialien verbessert².



Knapp die Hälfte der Weltproduktion wird durch Naturkautschuk gedeckt. Der Rest entfällt auf synthetischen Kautschuk.

In synthetisch hergestellten, polyisoprenbasierten Systemen, werden Effekte durch dehninduzierte Kristallisation jedoch nur in deutlich geringerem Umfang beobachtet³. Dies hat zum einen mit dem 100%-igen *cis*-1,4-Anteil der Polyisoprenketten im Naturkautschuk zu tun. Andererseits ist es auch auf darin enthaltene endogene Bestandteile in Form von Biokomponenten, also Proteinen, Phospholipiden, Terpenen und Fettsäuren, zurückzuführen.

Zusätzlicher Einfluss von Biokomponenten

Sowohl die hohe Mikrostrukturreinheit als auch die Biokomponenten sind für das herausragende mechanische Eigenschaftsprofil und die dehninduzierte Kristallisation des Naturkautschuks wichtig. Das verstärkte Auftreten der dehninduzierten Kristallisation bei hoch mikrostrukturreinem, fehlerstellenarmen *cis*-1,4-Polyisopren erscheint naheliegend, da Defekte entlang der Polymerkette die Ausbildung von relativ dicken Kristalliten (Lamellendicke >10 nm) in hochorientierten Shish-Kebab-Strukturen verhindern, wie sie bei der dehninduzierten Kristallisation beobachtet werden.

Vergleichende Untersuchungen an Naturkautschuken, bei denen die Biokomponenten durch Extraktion entfernt wurden, und synthetischen Polyisoprensystemen zeigen aber auch, dass die mikrostrukturelle Perfektion der Polyisoprenketten allein die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften des Naturkautschuks nicht erklärt.

Somit gibt es klare Anhaltspunkte dafür, dass die im Naturkautschuk im einstelligen Prozentbereich enthaltenen Biokomponenten die dehninduzierte Kristallisation befördern und damit die mechanischen Eigenschaften verbessern.

Über den zugrundeliegenden Mechanismus können bisher nur Vermutungen angestellt werden: Entweder wirken die Bioadditive als kristallisationsfähige Komponenten keimbildend oder sie unterstützen bzw. beschleunigen die Bildung vororientierter Sequenzen in den Polyisoprenketten, die ihrerseits für die dehninduzierte Kristallisation wichtig sind. |

Die hohe Mikrostruktur-
reinheit und die
Biokomponenten sind die
Ursachen für die
herausragenden mechanischen
Eigenschaften und die
dehninduzierte Kristallisation
von Naturkautschuk.

KAUTSCHUK AUS LÖWENZAHN VERSTEHEN

Biokomponenten ermöglichen innovative Elastomere

Naturkautschuk – Einzigartiges pflanzliches Biopolymer

Etwa 1 800 Pflanzen sind in der Lage, Naturkautschuk zu synthetisieren, jedoch synthetisieren nur wenige dieses Polymer in einer molekularen Masse jenseits von 1 000 000 g/mol, das für industrielle Anwendungen erforderlich ist. Neben dem Kautschukbaum *Hevea brasiliensis* ist hier besonders der Russische Löwenzahn *Taraxacum koksaghyz* als alternativer Naturkautschukproduzent zu nennen (Abbildung 1).

Naturkautschuk besteht zu 93–95 % aus Poly(*cis*-1,4-Isopren) und 5–7 % meist pflanzenspezifischen Begleitsubstanzen. Neben niedermolekularen Substanzen haften dem Naturkautschuk auch Proteine an, die zumeist Teil der pflanzlichen Biosynthesemaschinerie sind. Aufgrund der hohen molekularen Masse des Poly(*cis*-1,4-Isoprens) bedarf es in der Pflanze einer speziellen Lagerungsform des Polymers in membran-

umgebenden Vesikeln, den Kautschukpartikeln, die gleichzeitig auch Ort der Biosynthese sind (Abbildung 2).

Die Kautschukpartikel werden ausschließlich in speziellen Pflanzenzellen (z. B. Milchröhren) gebildet, die zudem auch morphologische und physiologische Besonderheiten aufweisen. Dazu zählt die Bereitstellung großer Mengen zellulärer Energie, der Monomere zur Polymerbiosynthese, der Proteine für die Bildung sowie der Emulgatoren in Form von niedermolekularen Substanzen und Proteinen, um ein Agglomerieren des Polymers zu verhindern.

Das Fraunhofer IME hat in den vergangenen Jahren im Russischen Löwenzahn die verschiedenen Faktoren der Poly(*cis*-1,4-Isopren)-Synthese identifiziert und ein tiefgehendes Wissen über die zugrundeliegenden pflanzenphysiologischen

KOMPETENZEN

Das Fraunhofer IME

Das Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME betreibt angewandte Lebenswissenschaften vom Molekül bis zum Ökosystem. Die interdisziplinäre Organisation und Labore mit modernster Ausstattung ermöglichen ein breites Forschungs- und Dienstleistungsangebot in den Institutsbereichen »Molekulare Biotechnologie«, »Angewandte Oekologie und Bioressourcen« und »Translationale Medizin«. In dieser Breite der wissenschaftlichen und methodischen Expertise liegt die Stärke des Fraunhofer IME. Sie ermöglicht es, für die großen Herausforderungen unserer Gesellschaft in den Bereichen Bioökonomie, nachhaltige Landwirtschaft und Gesundheitsforschung innovative und ganzheitliche Lösungen zu erarbeiten.

Die Außenstelle »Pflanzliche Biopolymere« in Münster erarbeitet neuartige Konzepte für die optimierte Biomasse- und Inhaltstoffnutzung durch technische und züchterische Methoden. Dabei stehen die Biopolymere Stärke, Inulin, Proteine und Naturkautschuk im Zentrum der Forschung. Eine Produktion von sekundären Pflanzeninhaltsstoffen für Anwendungen in der Human- und Tiermedizin durch biotechnologische Prozesse rundet das Spektrum der Arbeiten ab. Die sehr gute nationale und internationale Vernetzung mit Partnern aus Wissenschaft und Industrie trägt dazu bei, dass aktuelle Erkenntnisse und Bedürfnisse unmittelbar in den bearbeiteten Forschungsfeldern eingebunden werden.



Abbildung 1.
Russischer Löwenzahn im
Gewächshaus.

Prozesse erarbeitet. Ebenso konnte ein Verfahren zur Separation des Naturkautschuks aus Löwenzahn entwickelt werden. Der Russische Löwenzahn wurde in den vergangenen Jahren unter Beteiligung des Fraunhofer IME zum vielversprechendsten Naturkautschukproduzenten für gemäßigte Klimazonen weiterentwickelt, sodass verschiedenste Produktprototypen aus dessen Naturkautschuk hergestellt werden konnten, die äquivalente Eigenschaften zu den Produkten aus Hevea-Kautschuk aufwiesen. Neben der direkten Anwendung des Löwenzahnkautschuks bietet diese Pflanze daher auch die Möglichkeit, den Naturkautschuk in seiner Entstehung und Zusammensetzung detailliert zu charakterisieren, um Zusammenhänge zwischen den Einzelkomponenten und den einzigartigen mechanischen Eigenschaften aufzuschlüsseln. An diesem Punkt setzte das Fraunhofer IME im Rahmen der MAVO BISYKA an.

Isolierung und Charakterisierung der Komponenten des Naturkautschuks aus Löwenzahn

Das Fraunhofer IME konnte in der MAVO BISYKA eigenschaftsbestimmende Komponenten des Naturkautschuks aus

Löwenzahn isolieren, charakterisieren und herstellen. Dazu wurde Löwenzahnkautschuk separiert und mittels verschiedener Solventien in hydrophile und hydrophobe Substanzklassen getrennt.

Weiterhin wurden aus diesen aufgetrennten Phasen die einzelne Lipide und Proteine extrahiert und charakterisiert (Abbildung 3). Bei den Lipiden handelte es sich besonders um die Untergruppen der Triterpene/Triterpenoide und Phospholipide, die jeweils für die Kautschukpartikel und das darin enthaltene Polymer emulgierend wirken könnten. Die im Naturkautschuk vorhandenen Proteine zeichneten sich durch ihre Membranaktivität aus, d. h. sie interagieren mit Komponenten von Zellmembranen wie den Phospholipiden. Dadurch kommt es zur Stabilisierung der Kautschukpartikel. Sowohl der spezifische Lipid-Anteil als auch die Proteine und deren Abbauprodukte stellten mögliche Faktoren für die wesentlichen Eigenschaftsunterschiede von synthetischem und natürlichem Isoprenkautschuk dar. Analysen von Naturkautschukproben, aus denen entsprechende Komponenten extrahiert worden waren, zeigten eine deutlich erniedrigte >

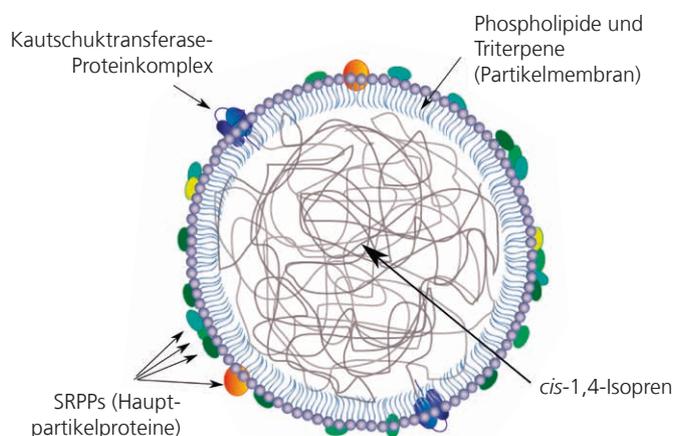
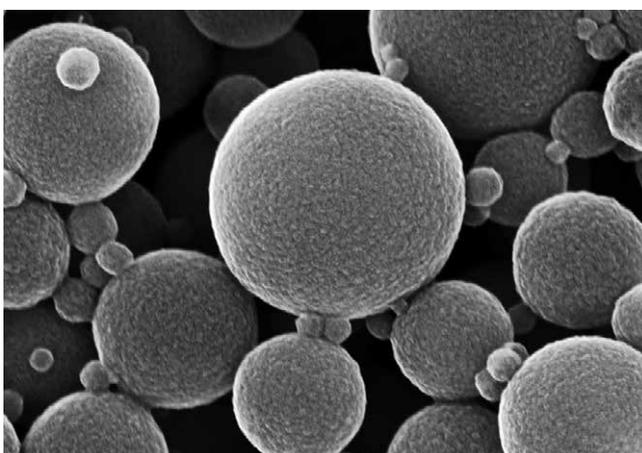


Abbildung 2. Kautschukpartikel in der Elektronenmikroskopie (links) und theoretischer Aufbau eines Kautschukpartikels aus Phospholipiden und Proteinen (rechts).

Dehnungskristallisation. Im weiteren Verlauf konnte der Einfluss der Triterpene/Triterpenoide auf die Dehnungskristallisation als vernachlässigbar eingestuft werden.

Bioadditiver Isoprenkautschuk

Durch die detaillierte Charakterisierung und anschließende gezielte Zugabe von Phospholipid-Mischungen zu synthetischem Isoprenkautschuk konnten deutliche Effekte auf die Dehnungskristallisation bereits bei der Zugabe sehr geringer Mengen (unterhalb von 1%) für definierte Mischungen beobachtet werden.

Für diese Phospholipid-Fractionen wurde ein Herstellungsverfahren gefunden, das in großen Maßstäben umsetzbar ist, so dass eine Produktion größerer Mengen bioadditivem Isoprenkautschuk am Fraunhofer PAZ durchführbar wurde und Produktprototypen in Form von LKW-Laufstreifen hergestellt werden konnten.

Im Anschluss an die Charakterisierung der Protein-Extrakte aus dem separierten Naturkautschuk des Löwenzahns wurde ein Konzept zur Produktion der entsprechenden Haupt-Proteine

mittels biotechnologischer Methoden erarbeitet. So konnten Proteine in ausreichender Menge für die Einarbeitung in synthetischen Isoprenkautschuk durchgeführt werden. Auch hier zeigten sich positive Effekte auf die Dehnungskristallisation.

Analyse: Biokomponenten machen natürlichen Kautschuk einzigartig.

Bioadditiver Synthese-Latex

Aufgrund der positiven Auswirkungen entsprechender Phospholipid-Mischungen und Proteine auf die Eigenschaften des synthetischen Isoprenkautschuks wurde vom Fraunhofer IME auch ein Laborverfahren zur Herstellung von bioadditivem Isoprenlatex entwickelt. Hierbei zeigte sich, dass der Zusatz bestimmter Mischungen von Lipiden erheblichen Einfluss auf die Stabilität des Latex hatte (Abbildung 4). Durch die Proteine konnten teilweise additive Effekte beobachtet werden. Die Untersuchung der Dehnungskristallisation der aus dem Latex

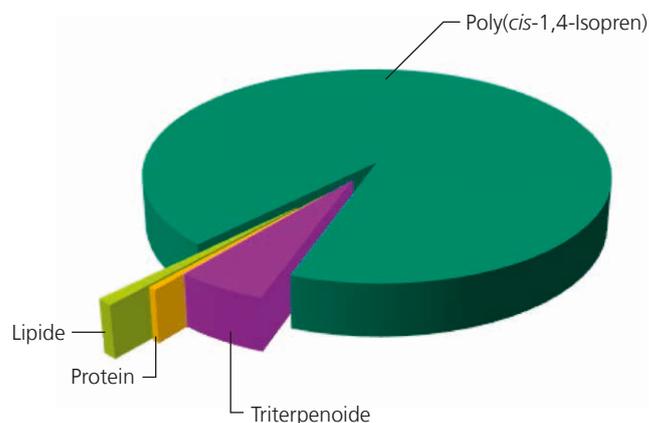


Abbildung 3. Phasenauftrennung von Latexkomponenten (links) und Zusammensetzung im Löwenzahnkautschuk (rechts).



Latex an der Schnittstelle einer Löwenzahnwurzel.

gewonnenen Kautschukproben bestätigte wiederum die eigenschaftsverbessernde Wirkung der Bioadditive. Die Forschung zum bioadditivierten Isoprenlatex steht dabei allerdings noch am Anfang und bedarf weiterer detaillierter experimenteller Ansätze.

Dem Erstellen einer detaillierten anwendungsrelevanten Matrix zur Verwendung von speziellen Lipiden und Proteinen zur Optimierung der Materialeigenschaften wie z. B. der Dehnungskristallisation von bioadditiviertem Isoprenkautschuk und -latex ist durch die Zusammenarbeit der an der MAVO beteiligten Fraunhofer-Institute der Weg geebnet.

Löwenzahnkautschuk 2.0

Der hohe Anteil an Triterpenen im Naturkautschuk des Löwenzahns bedingt eine angepasste Verarbeitung im Vergleich zum Naturkautschuk aus *Hevea brasiliensis*. Da die Triterpene keinen nennenswerten Einfluss auf die Dehnungskristallisation ausüben und der Naturkautschuk, aus dem die Triterpene entfernt worden waren, jedoch verbesserte dynamisch-mechanische Eigenschaften bzw. Verarbeitbarkeit aufwies, wurde eine Strategie zur Reduktion der Triterpene im Milchsaft

des Löwenzahns entwickelt. Durch gezielte Eingriffe in die Triterpensynthese im Milchsaft des Löwenzahns wurde diese unterbrochen und so Löwenzahnkautschuk mit stark reduziertem Triterpenanteil erhalten. Das Verfahren und der daraus resultierende Kautschuk wurden in Form einer Patentanmeldung geschützt.

Biotechnologische Herstellung von Triterpenen/Triterpenoiden

Triterpene/Triterpenoide stellen aus pharmakologischer Sicht interessante Gruppen von Molekülen mit hohem Bioaktivitätspotenzial dar. Am Fraunhofer IME konnte ein biotechnologisches Verfahren zur Herstellung von Triterpenen/Triterpenoiden aufgebaut werden. Mit diesem auf der Bäckerhefe basierendem und zur Patentierung angemeldeten Verfahren mit anschließender Aufreinigung lassen sich vergleichsweise hohe Ausbeuten hochreiner Triterpene in kurzer Zeit erzielen und so Probenmuster für Bioassays herstellen. |

Autoren:

Dr. Christian Schulze Gronover, Dr. Boje Müller, Prof. Dr. Dirk Prüfer

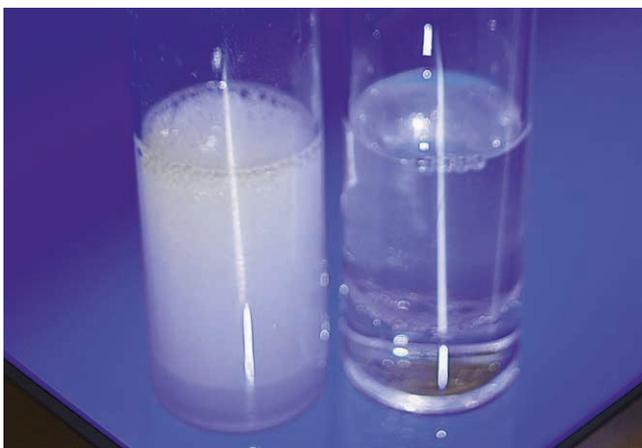


Abbildung 4. Vergleich von proteinstabilisiertem und instabilem Latex (links) und Guss einer Latexbeschichtung (rechts).

VOM NATÜRLICHEN KAUTSCHUK ZUM BIOMIMETISCHEN SYNTHESEKAUTSCHUK

Synthese des BISIYKA-Kautschuks im Pilotmaßstab

Die Biomimetik beschäftigt sich mit dem Erforschen und systematischen Übertragen von Phänomenen der Natur auf technologische Anwendungen.¹ Daher basiert die Synthese des biomimetischen Synthesekautschuks BISIYKA auf Naturkautschuk. Dieser besteht im Wesentlichen aus Polyisopren (etwa 95 Prozent), das neben der einheitlichen Mikrostruktur auch terminale Gruppen aufweist. Weiterhin gilt als gesichert, dass auch die Biokomponenten des Naturkautschuks wie Proteine, Terpene und Lipide entscheidend zur guten Performance beitragen.

Optimierung der Mikrostruktur von synthetischem Polyisopren: 50 Prozent längere, defektfreie Polymersegmente

Im Verbundprojekt ist es gelungen, hoch mikrostruktureines Polyisopren mittels koordinativer Polymerisation im vom Fraunhofer IAP betriebenen Synthesetechnikum des

Fraunhofer PAZ herzustellen. Die Mikrostruktureinheitlichkeit bezieht sich dabei auf den hohen Anteil an *cis*-1,4-Doppelbindungen, der sich durch die Wahl des Katalysators beeinflussen lässt. Auch Parameter wie die Wahl des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und des Verhältnisses von Co-Katalysator zu Katalysator haben einen entscheidenden Einfluss auf den *cis*-Gehalt.² Neben dem Anteil an *cis*-1,4-Doppelbindungen spielt auch die Kontrolle der Molmassen im Hinblick auf die Verarbeitung eine wichtige Rolle. Relevante Stellschrauben sind dabei beispielsweise die Wahl der Polymerisationstemperatur und das Verhältnis von Monomer zu Co-Katalysator.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, hat die Wahl des Katalysators (kommerziell erhältlich, neodymbasiert) einen Einfluss auf die Mikrostruktur im Polyisopren. Die Bewertung der Mikrostruktur erfolgte mittels Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear

KOMPETENZEN

Das Fraunhofer PAZ

Am Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthese und -verarbeitung PAZ werden im Bereich »Synthese« Polymerisationsprozesse vom Labor in den Pilotmaßstab übertragen. Das beinhaltet sowohl die chemische und verfahrenstechnische Analyse von Polymerisationsverfahren, die eigentliche Maßstabsübertragung, die verfahrenstechnische Auslegung und apparative Umsetzung in der Pilotanlage als auch das sichere und zuverlässige Betreiben der Pilotanlagen im Mehrschichtbetrieb. Auf einer Grundfläche von 600 m² verfügt das Synthesetechnikum über sechs Polymerisationslinien im Pilotmaßstab (bis 880 L, Betriebsbedingungen bis 100 bar / 350 °C).

Durch zahlreiche erfolgreiche Projekte mit Industriepartnern und/oder öffentlicher Förderung ist umfangreiches Know-how auf dem Gebiet der Überführung diskontinuierlicher in kontinuierliche Polymerisationsverfahren wie auch im Bereich der Auslegung und Konstruktion von Versuchsreaktoren bis in den halbtechnischen Maßstab vorhanden.

Im Fokus der Materialentwicklung steht der dienbasierte Kautschuk mit seinen verschiedenen Herstellungstechnologien. Die Einstellung der Mikrostruktur, der Molmasse(-verteilung) und das Einbringen von Funktionalitäten in das Makromolekül für eine optimale Anwendungsperformance ist Teil der Entwicklungsarbeiten, die bei Bedarf auch eine Musterproduktion im dreistelligen Kilogramm Bereich erlaubt.

Das Fraunhofer PAZ ist eine gemeinsame Einrichtung der Fraunhofer-Institute IAP und IMWS.



Synthesetechnikum
des Fraunhofer IAP am
Fraunhofer PAZ.

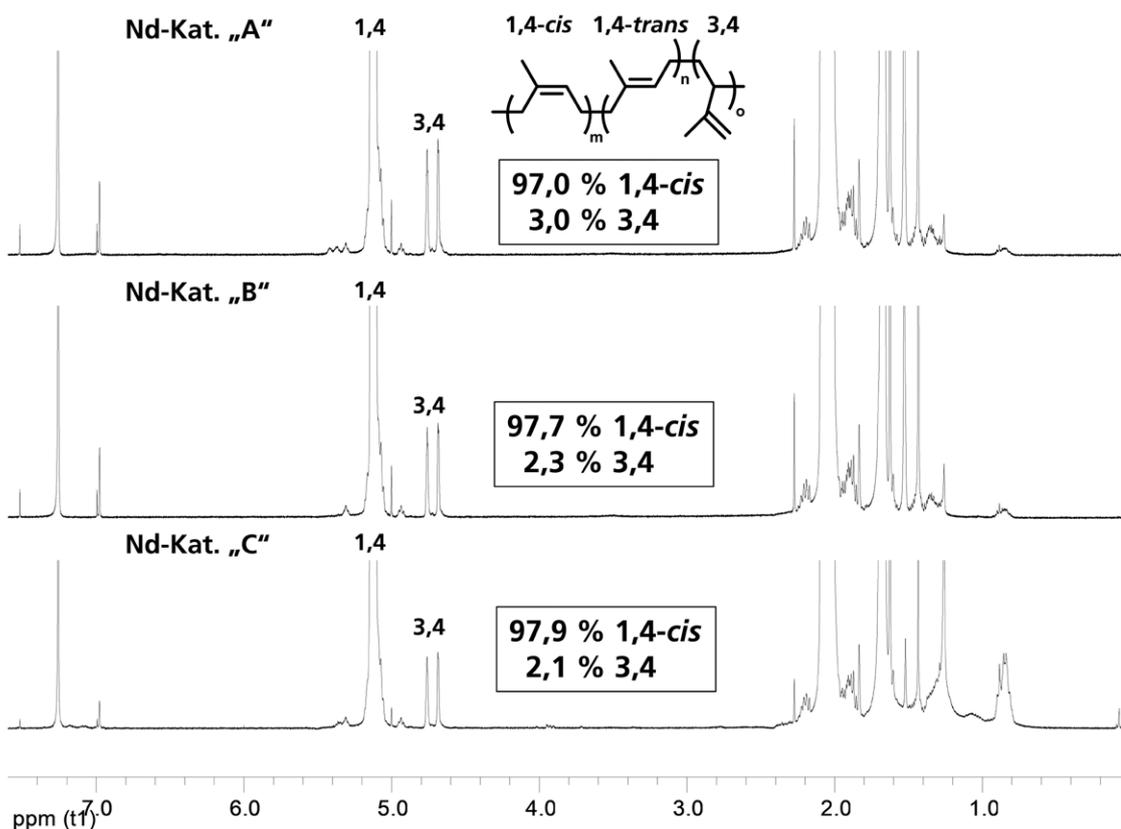


Abbildung 1. Überlagerung von ^1H -NMR Spektren unter Verwendung eines Nd-Katalysatorsystems (A, B und C) und der daraus resultierenden Mikrostruktur des Polyisoprens.

magnetic resonance = NMR). Im ^{13}C -NMR Spektrum können die möglichen Isomere des Isoprens (1,4-*cis*, 1,4-*trans*, 1,2 und 3,4) bestimmt werden. Mit Hilfe des Proton-NMR Spektrums hingegen kann der Anteil der »Defekte« – hier der Gehalt an 3,4-Polyisopren (1,2 tritt nicht auf) – und somit der Anteil an 1,4-Polyisopren quantifiziert werden. Da laut ^{13}C -NMR kein 1,4-*trans*-Polyisopren gebildet wurde, entspricht Letzterer dem 1,4-*cis* Gehalt. Während der Anteil an 1,4-*cis* unter Verwendung des Katalysators »A« gerade einmal 97 Prozent betrug, führte »C« bereits zu einem Anteil von nahezu 98 Prozent. Was auf den ersten Blick als eine marginale Erhöhung erscheint, ist im Hinblick auf die dehninduzierte Kristallisation als Meilenstein zu betrachten. Ausgehend von

einer statistischen Verteilung der Fehlstellen entspricht diese Mikrostrukturverbesserung 50 Prozent längeren, defektfreien Polymersegmenten!

Die Bewertung der Polymere mit dem Augenmerk auf die dehninduzierte Kristallisation erfolgte am Fraunhofer IMWS, wo vom Fraunhofer IAP bereitgestellte Polymerfilme (peroxidisch vernetzt) untersucht wurden. Somit erhielten wir direkt ein Feedback über die Qualität der Polymere hinsichtlich der dehninduzierten Kristallisation und stellten fest, dass die Verwendung des Nd-Katalysatorsystems »C« zwar Verbesserungen in die Richtung des Naturkautschuks ergibt, aber eben an diesen noch nicht heranreicht. >

Einführung funktioneller Endgruppen

Da natürliches Polyisopren neben der einheitlichen Mikrostruktur auch funktionelle Endgruppen aufweist, bestand eine weitere Herausforderung darin, diese im synthetisierten hoch mikrostruktureinen Polyisopren einzuführen. Aufgrund der Katalysatorstruktur und der postulierten Übertragungsmechanismen gestaltete sich diese Fragestellung als vergleichsweise komplex. Ebenso erschweren die hohen Molekulargewichte eine Beweisführung der Endgruppenfunktionalisierung, daher wurde zunächst eine UV-aktive terminale Gruppe als Modellsystem gewählt. Mittels der Gelpermeationschromatographie (GPC, auch Größenausschluss-Chromatographie) wurden

BISYKA-Kautschuk enthält neben funktionalisiertem, hoch mikrostruktureinen Polyisopren relevante Biokomponenten.

dann unfunktionalisierte und endgruppenfunktionalisierte Polyisoprene sowohl mit einem RI-Detektor (Konzentrations-signal) als auch einem UV-Detektor vermessen. Im Wesentlichen trennt diese Methode die verschiedenen Polymerketten nach ihrer Größe. Dadurch können Artefakte wie die physikalische Vermischung der UV-aktiven Gruppe mit dem Polymer von der echten Anbindung dieser an die Polymerkette unterschieden werden. Im Falle des unfunktionalisierten Polyisoprens (Abbildung 3a, »Blindprobe«) erhält man nur Signale des RI-Detektors, was bei diesen Elutionsvolumina bedeutet, dass es sich um hochmolekulare Verbindungen handelt. Das Fehlen der UV-Spur zeigt, dass die Polymerketten keine UV-aktiven Gruppen besitzen. Im Gegensatz dazu kann für das endgruppenfunktionalisierte Polyisopren für beide Detektoren Signale empfangen werden, was beweist, dass diese Polymerketten UV-aktive Gruppen tragen.

Aufbauend auf diesem Resultat wurde dann die Funktionalisierung mit der eigentlichen Endgruppe durchgeführt, die zwar nicht UV-aktiv ist, deren chemische Anbringung an die noch aktiven Polymerketten aber chemisch analog verläuft. Die Wahl der Gruppe erfolgte in Anlehnung an das natürliche

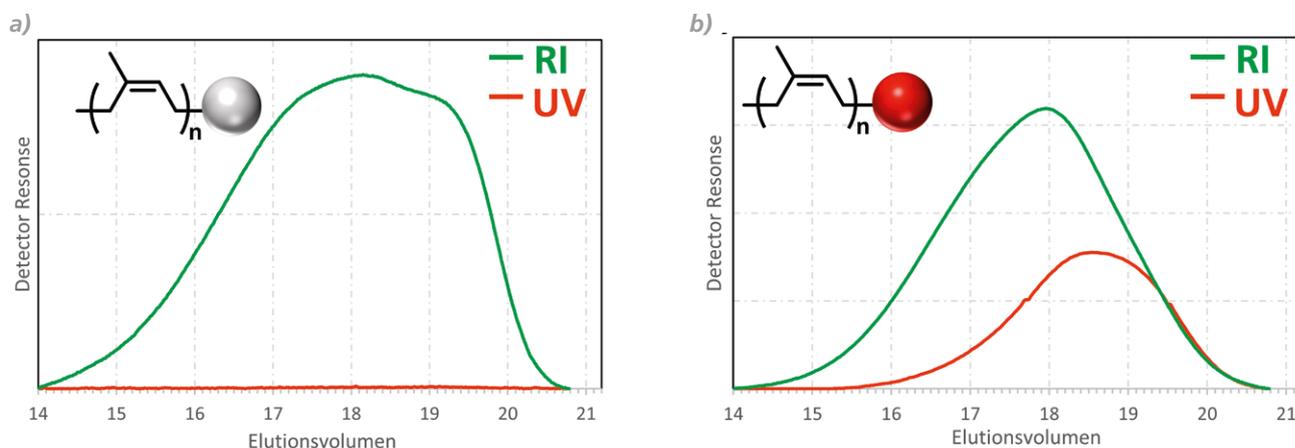


Abbildung 3. GPC-Kurve (Elutionsvolumen) von a) unfunktionalisiertem Polyisopren (»Blindprobe«) und b) mit UV-aktivem Heteroaromaten funktionalisiertem Polyisopren.

*Materialentwicklung
im Laborreaktor.*



Pendant im Naturkautschuk und unter Berücksichtigung der postulierten Wechselwirkungen mit den Bioadditiven³. Somit konnte ein endgruppenfunktionalisiertes, hoch mikrostruktureines Polyisopren erhalten werden, dessen dehninduzierte Kristallisation zwar verbessert war, aber immer noch unterhalb derer des Naturkautschuks lag. In einem weiteren Projektabschnitt wurden in einer Screening-Reihe dem am Fraunhofer PAZ synthetisierten Polyisopren Bioadditive eingemischt, die vom Fraunhofer IME bereitgestellt wurden. Die peroxidisch vernetzten Polymerfilme wurden am Fraunhofer IMWS untersucht. Dabei zeigte die Additivierung besonders einer Gruppe von Bioadditiven signifikante positive Effekte in Bezug auf die dehninduzierte Kristallisation und aus dieser heraus konnte in einer weiteren Screening-Reihe eine Bioadditiv-Komponente erwählt werden.

Übertragung in den halbtechnischen Maßstab

Nach Abwägung aller Parameter konnte die für die Projektziele optimierte Synthese von hochmikrostruktureinem Polyisopren vom Labor ins Technikum und somit in den zweistelligen Kilogrammmaßstab übertragen werden. Die Polymerisation und Endgruppenfunktionalisierung erfolgte mit den im Labor generierten Prozessparametern in dem 600 L Edelstahl-Druck-Reaktor C2110. Die Einmischung der Biokomponenten erfolgte dabei in einer für die Eigenschaftsgenerierung entscheidenden späteren Prozessstufe. Anschließend wurde das Produkt mit einem von Fraunhofer IAP/PAZ patentierten Verfahren mittels Mitteldruckdampf vom Lösungsmittel getrennt und anschließend konvektiv getrocknet.

Somit konnte der biomimetische Synthesekautschuk BISYKA, für den die Partner ein Patent angemeldet haben, in einem Maßstab hergestellt werden, der für eine Laufflächenmischung eines Reifens benötigt wird. Im Anschluss wurde der BISYKA-Reifen in einem Praxistest mit einem Naturkautschuk-Reifen verglichen. |

Autoren:

Dr. Marlen Malke, Dr. Ulrich Wendler



Kautschuksynthese im Pilotmaßstab (600 L Reaktor).

NEUARTIGE SILICA-FÜLLSTOFFE FÜR DIE KAUSCHUK- UND REIFENINDUSTRIE

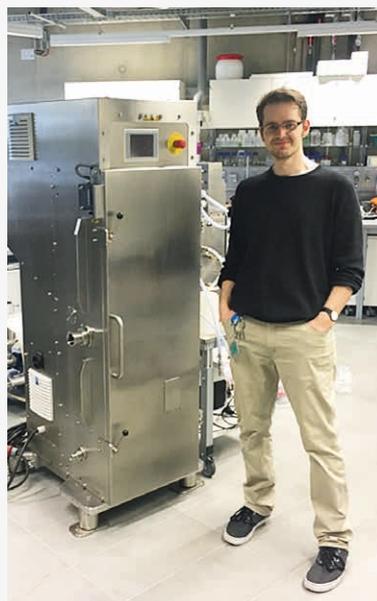
Zusammenspiel von Füllstoffen und Matrix

KOMPETENZEN

Das Fraunhofer ISC

Das Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC ist spezialisiert auf die Entwicklung und Herstellung innovativer mikro- und nanoskaliger Partikel sowie funktioneller Füllstoffen für die Bereiche Energie, Umwelt, Mobilität, Sicherheit und Gesundheit. In der Regel handelt es sich um komplex aufgebaute Partikel, in denen über nasschemische Verfahren mehrere funktionelle Einheiten zusammengeführt werden. Traditionell steht Silica als funktioneller Füllstoff und Beschichtungsadditiv im Zentrum der Entwicklungen, von zunehmender Bedeutung sind aber auch Magnetpartikel für die Wasserreinigung, Perovskite für Solar und Photokatalyse sowie 2D Partikel für den Flammschutz.

Das Fraunhofer ISC versteht sich als Vermittler zur Nano-Welt. Daher spielt die Aufskalierung der Syntheseprozesse eine entscheidende Rolle. Untersuchungen zur Erhöhung der Batchgröße und der Übergang zu halbkontinuierlichen und kontinuierlichen Prozessen gehören daher zum täglichen Geschäft.



Aufskalierungsequipment mit 100 L Batchreaktor (links), halbkontinuierlicher Zentrifuge (Mitte) und Sprühtrockner im Technikumsmaßstab (rechts).

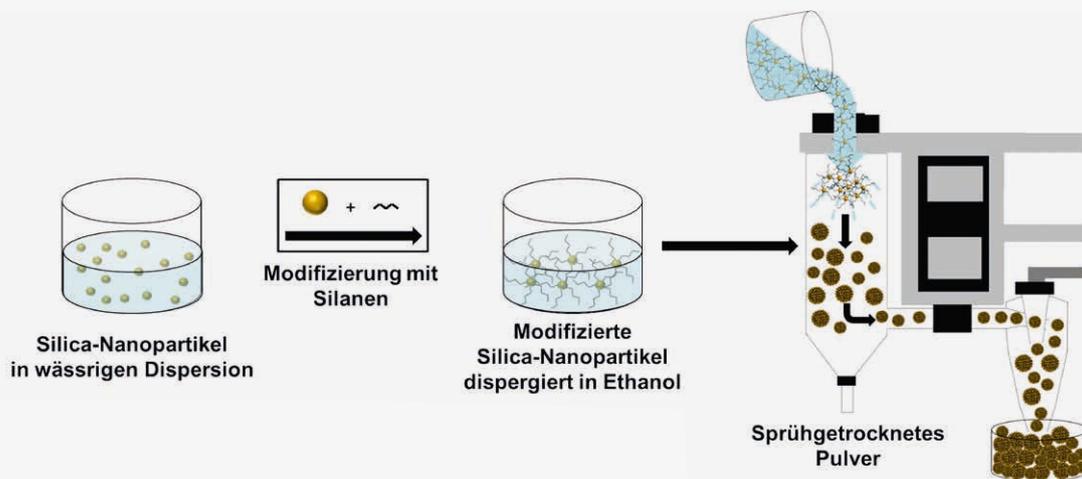


Abbildung 1. Modifizierung von kolloidalen Silica-Nanopartikeln mit Silanen und nachfolgender Sprühtrocknung zu mikroskaligen Pulvern.²

Silica-Füllstoffe in der Reifenindustrie

Silica (Siliciumdioxid) ist zu einem wichtigen Rohmaterial für die Kautschuk- und Reifenindustrie und einem unverzichtbaren Bestandteil moderner High-Performance-Formulierungen geworden. Silica-Füllstoffe haben die Reifenentwicklung in den zurückliegenden zwanzig Jahren geradezu revolutioniert, indem sie das mit Ruß (Carbon Black) als alleinigem Verstärker-Füllstoff lange gültige und unüberwindbar scheinende »magische Dreieck« der wechselseitigen Eigenschaftslimitierung gesprengt bzw. erweitert haben. Damit war es möglich, im Vergleich zu Carbon Black unter Erhalt der Abriebbeständigkeit den Rollwiderstand der Reifen zu reduzieren und zugleich die Nasshaftung zu verbessern.¹

Silica-Füllstoffe in Naturkautschuk

Während der Einsatz von hochdispersiven Silica-Nanofüllstoffen in Kombination mit Silanen wie Si69® für lösemittelpolymerisierte synthetische Elastomere S-SBR (solution styrene-butadiene rubber) und BR (butadiene rubber), etabliert und Standard ist, spielen Silica-Füllstoffe für den Einsatz in Naturkautschuk (NR) noch keine signifikante Rolle. Das liegt daran, dass das Zusammenspiel von Kautschuk, Haftvermittler und Füllstoffen hier nicht funktioniert bzw. noch ineffektiv ist. Der Grund für dieses Defizit des Naturkautschuks wird in der Gegenwart beträchtlicher Mengen von Nicht-Kautschuk-Bestandteilen wie Proteinen, Carbohydraten und Lipiden gesehen, die die Dispersion und Anbindung der Silica-Füllstoffe im Kautschuk massiv beeinflussen und stören.

Der Einsatz von Silica-Füllstoffen in Naturkautschuk bleibt daher Gegenstand der aktuellen Forschung. Im Fokus steht dabei die kontrollierte Dispergierung der nanoskaligen oder nanostrukturierten Partikel in der Kautschukmatrix, die als unabdingbare Voraussetzung für die Qualität und das funktionelle Verhalten der daraus gefertigten Reifen betrachtet wird. Die Anstrengungen gehen so weit, dass untersucht wird, Silica-Partikel aus flüssigen Vorstufen in einem Sol-Gel-Prozess *in-situ* in der Kautschuk-Matrix zu erzeugen.

Ansatz des Fraunhofer ISC:

Füllstoffe mit kontrolliertem Dispergierungsverhalten

Im Rahmen der MAVO BISYKA wurde vom Fraunhofer ISC ein alternativer Ansatz entwickelt, mit dem ausgehend von kolloidalen Silica-Nanopartikel-Dispersionen nanostrukturierte Mikropartikel-Pulver mit einstellbarem Dispergierungsverhalten hergestellt werden können. Diese verfügen über das Potenzial, sich im Kautschuk wahlweise in mechanisch stabile Aggregate oder lockere Agglomerate zu arrangieren oder sich im Extrem bis auf die Ausgangs-/Primärpartikelgröße vereinzeln zu lassen. Im Unterschied zur standardmäßig etablierten Kautschuk-Verarbeitungsprozedur, bei dem das Silanisierungsreagenz unmittelbar bei der Füllstoff-Einarbeitung zugegeben und *in-situ* zur Reaktion gebracht wird, erfolgt im Verfahren

Kolloidale Silica-Nanopartikel ermöglichen eine bisher nicht erreichbare Präzision bei der Einstellung des Agglomerations- und Aggregationsverhaltens.

des Fraunhofer ISC die Abstimmung des Verhaltens unter kontrollierten Bedingungen im Vorfeld. Daraus ergibt sich eine bisher nicht erreichbare Präzision bei der Einstellung des Agglomerations- und Aggregationsverhaltens und der daraus resultierenden Verstärkungswirkung der Füllstoffe. Insbesondere ergibt sich auch die Möglichkeit, bei der Einarbeitung in Naturkautschuk die um die Oberflächenplätze konkurrierenden Proteine und Lipide besser unter Kontrolle zu halten.

Im Zentrum der neuen Herangehensweise steht ein optimiertes, zur Patentierung angemeldetes Silanisierungsprotokoll, mit dem kommerzielle, alkalisch stabilisierte, wässrige, nanopartikuläre Silica-Dispersionen (Kieselsole, z. B. Köstrosol 2040, Chemiewerke Bad Köstritz) unmittelbar und ohne >

Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen sprühtrockneter Granulate mit unterschiedlichem Modifizierungsgrad beginnend mit 0 für unmodifiziert bis 1 für vollständig silan-modifiziert (Maßstabsbalken: obere Reihe: 2 µm; untere Reihe: 100 nm).³

zuvorigen Lösemittelaustausch mit hoher Effizienz silanisiert werden. Entscheidend ist, dass die Partikel nach der Modifizierung mit Silan noch als Primärpartikel vorliegen. Diese Synthese-Vorschrift funktioniert für nicht-reaktive Silane, deren Wirkung bevorzugt auf einer Hydrophobierung der Partikeloberfläche beruht (z. B. Octyltriethoxysilan, OCTEO) genauso wie für reaktive Silane, die eine kovalente Ankopplung der Füllstoffe an die Kautschuk-Matrix bewirken (z. B. Si69®, Evonik AG).

Die Trocknung der Partikel erfolgt zweistufig, durch Sprühtrocknung mit anschließender Nachtrocknung im Ofen. Die Sprühtrocknung dient nicht nur der Entfernung des Dispersionsmediums (i.W. Wasser und Ethanol), sondern fungiert insbesondere auch als Formgebungsverfahren, indem sie den Füllstoffen ihre Gestalt gibt und sie zu mikroskaligen, bevorzugt sphärischen Granulaten von typischerweise 2 bis 20 Mikrometer Durchmesser zusammenfügt. Abhängig von der Art und Menge

der eingesetzten Partikel und Silane werden mikroskalige Pulver mit nanoskaligen Substrukturen erhalten, die als Sollbruchstellen wirken und das Dispergierverhalten der Füllstoffe (sowohl in Flüssigkeiten als auch in der Kautschukmatrix) bestimmen (Abbildung 2). Die Pulver sind lagerfähig und als Schüttgut bequem und nach Bedarf einsetzbar.

Eine schnelle Orientierung im Hinblick auf die Oberflächeneigenschaften der Partikel geben Dispergierbarkeitsuntersuchungen, bei denen die Partikel in Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität eingearbeitet werden (Abbildung 3). Eine vollständige Benetzbarkeit und eine geringe Trübung sind Indikatoren für eine gute Anpassung und Grenzflächenkompatibilität. Damit lassen sich nicht nur grobe Pauschalaussagen wie hydrophil oder hydrophob treffen, sondern Zwischenstufen erfassen. Die Methode gibt auch einen Eindruck, wie genau und reproduzierbar die Silanisierung funktioniert.⁴

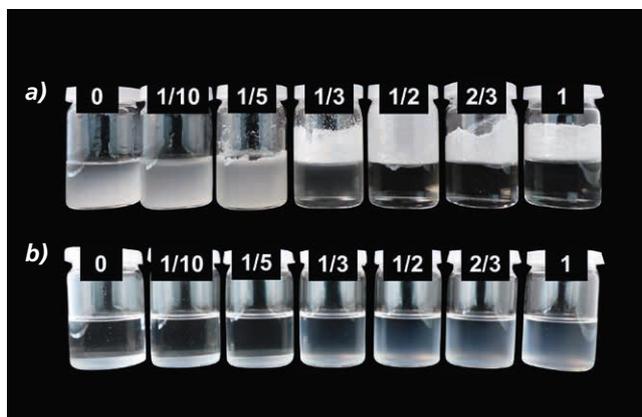


Abbildung 3. Dispergierbarkeit von Partikeln unterschiedlichen Modifizierungsgrades (0 für nicht bis 1 für voll modifiziert) in Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität am Beispiel von Wasser (a) und Toluol (b).^{3,4}

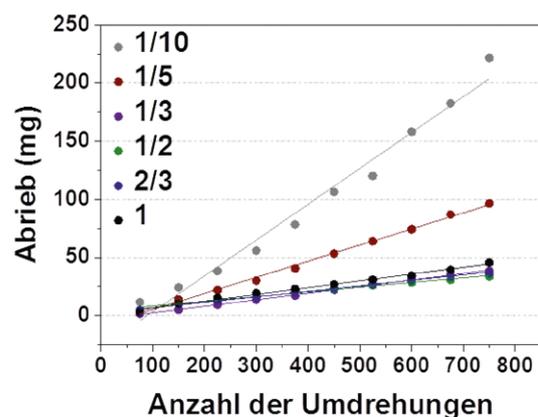
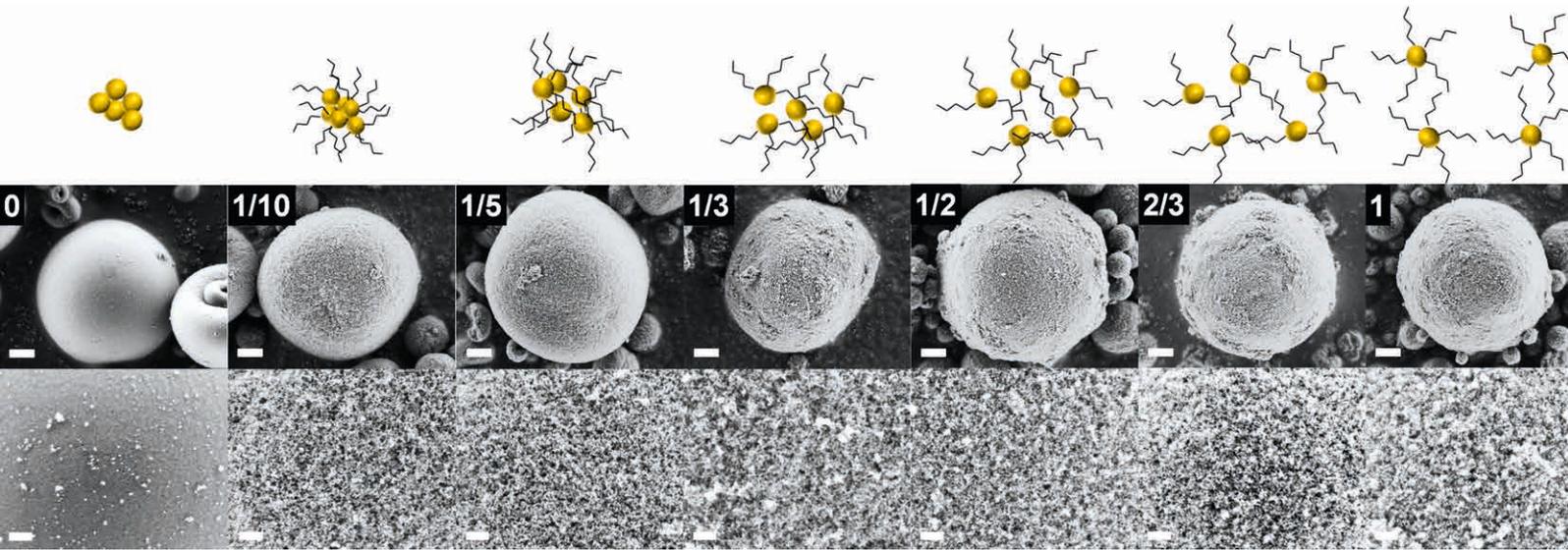


Abbildung 5. Kumulativer Abrieb eines Kautschuk-Komposits in Abhängigkeit von der Abriebsdauer (Anzahl der Umdrehungen). Mit zunehmender OCTEO-Bedeckung des Füllstoffs wird eine Reduktion des Gesamt-Abriebs beobachtet. Messungen durchgeführt vom Fraunhofer IWM.³



Einsatzpotentiale der neuen Silica-Füllstoffe mit anpassbarer Dispergierbarkeit

Durch die verbesserte Kontrolle der Dispergierbarkeit wird es möglich, die verschiedenen Beiträge der füllstoffbedingten Verstärkungseffekte in Kautschuk-Kompositen gezielt abzubilden, zu analysieren und zu optimieren. So ist es z. B. möglich, bei gleichbleibendem Füllstoffanteil die Eigenschaften eines Kautschuk-Komposits (Speichermodul, Reißfestigkeit, Abrieb) lediglich über die Art und Menge des eingesetzten Silans und damit über den Grad der Dispergierung und Einbindung der Füllstoffe einzustellen. Abbildung 4 zeigt exemplarisch den Einfluss der Silanmenge (OCTEO) auf den Speichermodul der Kautschuk-Komposite. Es ist zu sehen, dass das System sehr empfindlich auf die Silanbedeckung reagiert. Interessanterweise nehmen der Speichermodul und der Beitrag des Füller-Netzwerkes bei Verwendung eines hydrophobierenden Silans mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich ab.

In umgekehrter Weise erhält man mit zunehmender OCTEO-Bedeckung eine stetige Erhöhung der Abriebfestigkeit bzw. Reduktion des kumulativen Abriebs, bis ab einem Modifizierungsgrad von 1/3 keine weitere Veränderung mehr beobachtet wird (Abbildung 5).

Die neuen Partikel werden nicht als Substitution der bisherigen Silica-Füller gesehen, sondern als Additive und Dispergierhilfe, um bei der Einarbeitung in Naturkautschuk die um die Oberflächenplätze konkurrierenden Proteine und Lipide ggf. besser unter Kontrolle zu bekommen. |

Autoren:

Dr. Claudia Stauch, Thomas Ballweg

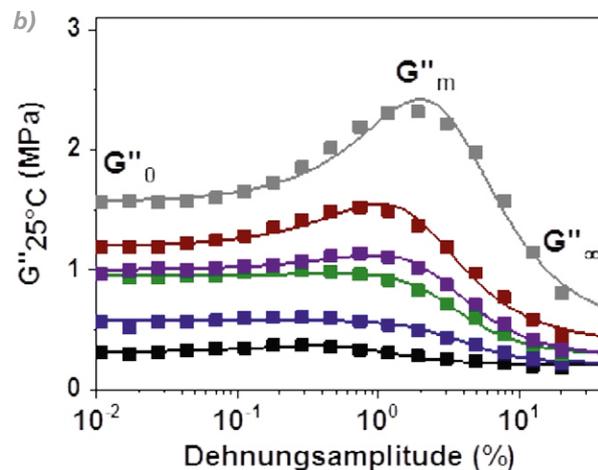
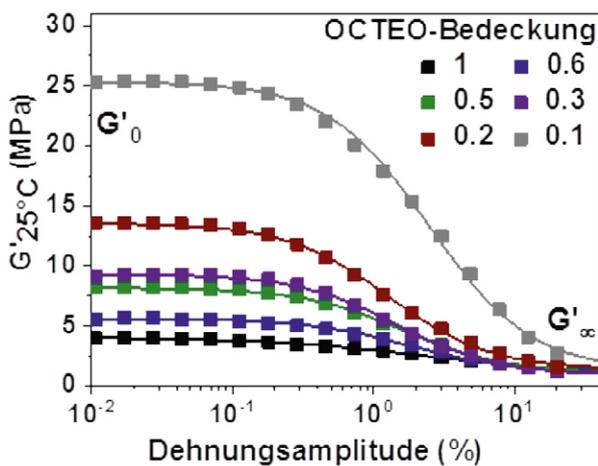


Abbildung 4. Speichermodul G' (links) und Verlustmodul G'' (rechts) in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude für IR-Silica-Komposite bestehend aus 90 phr sprühtrockneter Silica-NP unterschiedlichen Modifizierungsgrades. Messungen durchgeführt vom Fraunhofer IMWS.³

ELASTOMER-CHARAKTERISIERUNG

Neue Methode zur Bewertung der Abriebfestigkeit

Die Lebensdauer von Elastomerbauteilen wird häufig durch deren Abriebbeständigkeit bestimmt: So müssen Reifen gewechselt werden, wenn das Profil abgefahren ist, und Transportbänder verschleßen im Kontakt mit Führungen und Abstreifern. Eine abschließende Bewertung der Abriebbeständigkeit eines Bauteils kann häufig nur durch aufwändige Praxistests erbracht werden, beispielsweise, indem man neu entwickelte Reifen auf der Straße testet. Während der Materialentwicklung ist es jedoch wünschenswert, erste Aussagen zum Abriebverhalten anhand von kleinen Proben und beschleunigten Messverfahren zu erhalten.

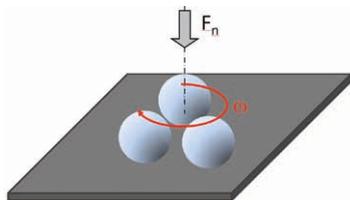


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Belastungsanordnung

Verschleiß von Elastomeren durch Ermüdungsrisswachstum

Verschiedene Mechanismen werden als Ursachen des Verschleißes von Elastomeren diskutiert. Verschleiß kann durch eine hohe lokale mechanische Belastung verursacht werden, beispielsweise wenn aus dem Reifen eines Geländefahrzeugs ein Fragment nach dem Kontakt mit einer scharfen Kante herausgelöst wird. Im Gegensatz hierzu erfährt die Lauffläche eines rollenden Reifens durch den auftretenden Schlupf eine moderate Ermüdungsbelastung, die Ermüdungsrisse verursacht, die wiederum zum Ablösen von Partikeln und somit zu Verschleiß führen. Neben den mechanischen Belastungen können (tribo)chemische Effekte – zum Beispiel die Degradation des Elastomers durch Ozon – zu Verschleiß führen.

Um diese Verschleißmechanismen im Labor experimentell nachzustellen, wurden verschiedene Prüfanordnungen entwickelt, beispielsweise die »cut-chip-chunk«

KOMPETENZEN

Das Fraunhofer IWM

Das Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM ist Forschungs- und Entwicklungspartner für die Industrie und für öffentliche Auftraggeber im Bereich der Zuverlässigkeit, Sicherheit, Lebensdauer und Funktionalität von Bauteilen und Systemen. Der werkstoffmechanische Ansatz des Fraunhofer IWM zielt darauf ab, Schwachstellen und Fehler in Werkstoffen und Bauteilen zu identifizieren, deren Ursachen aufzuklären und darauf aufbauend Lösungen für die Einsatzsicherung von belasteten Bauteilen, für die Entwicklung funktionaler Materialien und für ressourceneffiziente Fertigungsprozesse anzubieten. Das MikroTribologie Centrum μ TC betreibt Reibungsforschung und Verschleißforschung. Mitarbeiter des μ TC optimieren tribologische Systeme und entwickeln Lösungen für Reibungsminderung und Verschleißschutz durch technische Keramik, neuartige Schmierstoffe, tribologische Schichtsysteme sowie durch fertigungstechnisch konditionierte Tribowerkstoffe. Dazu werden mit experimentellen Untersuchungen, Multiskalenmodellierungen, numerische Simulationen und Mikrostrukturanalysen Reibungs-, Abrieb-, Einlauf- und Verschleißmechanismen aufgeklärt.



Abbildung 3: Reibpartner mit drei Stahlkugeln.

Anordnung zur Simulation von harschen Belastungen, die zum Beispiel Geländereifen erfahren, oder der LAT100, der neben dem Abrieb recht gut weitere Einzeigenschaften von Reifen in verschiedenen Belastungsregimen ermitteln kann.

Da der Verschleiß eines rollenden Reifens wesentlich durch den Ermüdungverschleiß geprägt ist, wurde eine Modifikation des Klingenabrationstests entwickelt, der als Methode zur Untersuchung des Abriebs durch Ermüdung etabliert ist.¹ Im Klingenabrationstest überstreicht eine scharfe Klinge die Elastomeroberfläche. Hierdurch entstehen auf der Oberfläche Riefen, die senkrecht zur Gleitrichtung der Klinge verlaufen. Durch das wiederholte Überstreichen dieser Strukturen erfährt die Riefenstruktur eine Ermüdungsbelastung, die zur Ausbildung von Ermüdungsrissen und zum Ablösen von Partikeln führt, also einen Verschleiß der Oberfläche zur Folge hat. Wir haben die Klinge durch drei starr montierte Stahlkugeln ersetzt², die in einer kreisförmigen Spur über die Elastomeroberfläche gleiten (siehe Abbildung 3). Diese Belastungsanordnung erzeugt ebenfalls eine Riefenstruktur und Materialabrieb durch Ermüdungsrisse. Die Spannungssituation, die durch den Kontakt mit den Kugeln in der Elastomerprobe entsteht, lässt sich jedoch im Gegensatz zum Kontakt mit einer Klinge definierter einstellen und besser durch Finite-Elemente-Simulationen analysieren.

Ein Tribometer für die Abriebmessungen ist in Abbildung 2 dargestellt. Als Proben dienen flache Elastomerplatten der Abmessung $40 \times 40 \times 2 \text{ mm}^3$. Die Pressung zwischen Kugeln und Probenoberfläche wird durch Totgewichte aufgebracht, die den Reibpartner von oben gegen die rotierende Probe drücken. Der Abrieb wird nach definierten Umdrehungszahlen durch Wägung ermittelt. Während der Messungen kann das Reibmoment über einen Drehmomentsensor und die vertikale Position des Reibpartners durch einen Taster ermittelt werden.

Messungen an Reifencompunds

Abbildung 3 zeigt die Zunahme des kumulativen Abriebs in Abhängigkeit der Anzahl der Umdrehungen für verschiedene >

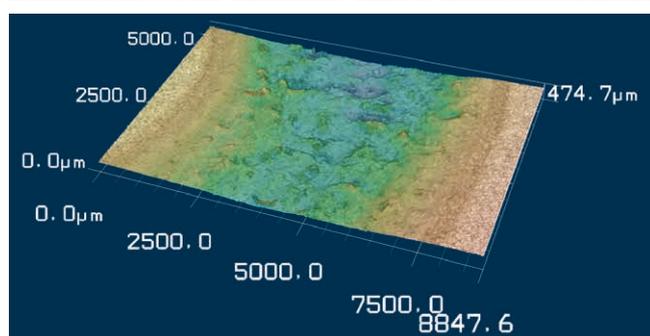
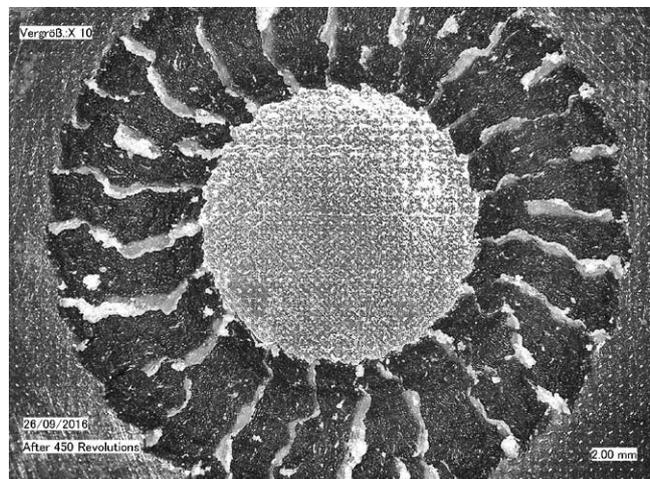
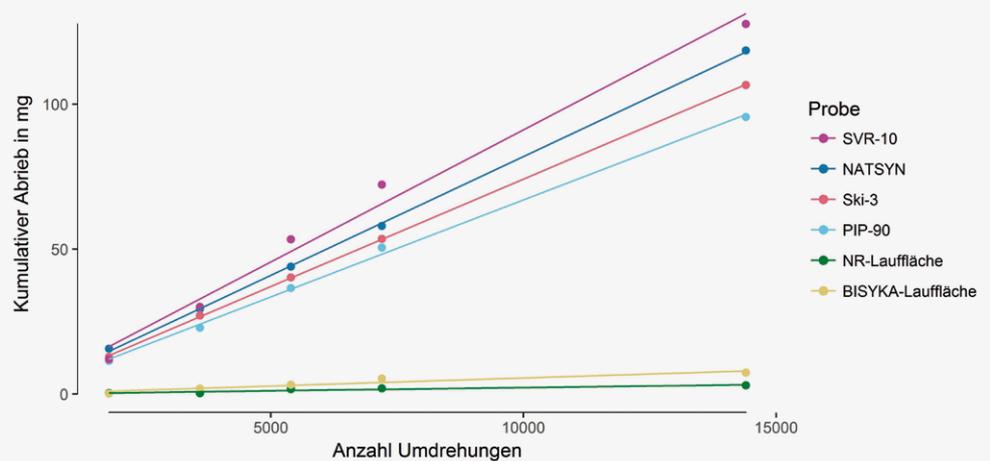


Abbildung 2. Tribometer zur Ermittlung des Elastomerverschleißes (oben), Riefenstruktur in der Reibspur eines unverstärkten Elastomers (Mitte), Profil der Reibspur eines Reifencompounds (unten).

Abbildung 3. Kumulativer Abrieb verschiedener Reifencompounds. Für eine übersichtlichere Darstellung wurde von den Daten der y-Achsenabschnitt (der das Einlaufverhalten beschreibt) abgezogen.



Elastomercompounds. Im Allgemeinen wird ein linearer Anstieg des kumulativen Abriebs mit zunehmender Anzahl der Umdrehungen (d. h. mit Zunahme des Reibwegs bzw. der Anzahl der Wechselbelastungen) beobachtet. Die Verschleißbeständigkeit des Elastomers kann anhand des kumulativen Abriebs bei einer definierten Anzahl von Umdrehungen oder anhand der Steigung der Ausgleichsgeraden (siehe Abbildung 4) verglichen werden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der Verschleißrate im »eingelaufenen Zustand«, da sie Einlaufvorgänge – ein anfänglich höherer oder niedrigerer Masseverlust, der durch den y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden beschrieben wird – nicht berücksichtigt.

BISYKA-Kautschuk reicht an die Abriebresistenz von Naturkautschuk heran.

In den Abriebversuchen werden die Unterschiede zwischen den optimierten Reifencompounds (»NR-Lauffläche« und »BISYKA-Lauffläche«) und den nicht-optimierten Entwicklungsmustern (»SVR-10«, »PIP-90«, »Ski-3« und »NATSYN«) deutlich sichtbar. Der im Vergleich zu den optimierten Reifencompounds höhere Abrieb der nichtoptimierten Entwicklungsmuster ist so zu erwarten. Für eine Bewertung der Ergebnisse der Abriebversuche sollte die reale tribologische Belastungssituation eines Reifens mit der tribologischen Belastung der Proben im Experiment verglichen werden². In den Versuchen wurden die Kugeln insgesamt mit einer Normalkraft von $F_n = 60$ N belastet. Hierdurch entsteht verglichen mit der typischen Belastung eines LKW-Reifens eine circa doppelt so hohe Pressung. Bei 60 Umdrehungen/Minute entspricht die Schlupfgeschwindigkeit im Abriebtester ungefähr der Schlupfgeschwindigkeit eines geradeaus rollenden Reifens bei einer Geschwindigkeit von 90 km/h. Die Schlupflänge nach 15 000 Umdrehungen des Abriebtesters entspricht der Schlupflänge, die ein rollender Reifen nach

einer Strecke von 50 000 km erreicht. Messungen an einer Elastomermischung, die für Laufflächen von LKW-Reifen verwendet wird, ergaben, dass der Abrieb im Tribometer circa um einen Faktor 10 geringer ist als der Abrieb, den man im Betrieb erwarten würde. Ein plausibles Ergebnis, berücksichtigt man, dass der erhöhte Abrieb, der durch das Beschleunigen, Bremsen oder Kurvenfahrten und durch abrasive Belastungen, die z. B. durch raue Fahrbahnoberflächen entstehen, in dieser experimentellen Anordnung nicht abgebildet werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit der am Fraunhofer IWM weiterentwickelten Messmethodik zur Untersuchung des Ermüdungsverschleißes können Elastomerproben in tribologischen Belastungsregimen untersucht werden, die in guter Näherung der typischen Ermüdungsbelastung von Reifen »auf der Straße« entsprechen. Erste Untersuchungen an verschiedenen Reifencompounds ergaben, dass mit der Methodik gut zwischen verschiedenen Elastomermischungen differenziert werden kann. Der Materialbedarf für eine Messung ist wegen der geringen Probengröße gering, die Methodik ist daher zum Beispiel für sondierende Tests während der Entwicklungsphase eines Elastomercompounds ideal geeignet. Ein Vergleich der Messergebnisse mit weiteren, in der Branche etablierten Messmethoden (z. B. Abrasionsmessungen nach DIN 4649 oder Messungen mit dem LAT 100 nach Grosch) ist Gegenstand der aktuellen Forschung.

Eine methodische Weiterentwicklung des Abriebtesters soll eine kontinuierliche Verschleißmessung ermöglichen. Hierzu wird über einen Taster die vertikale Position des Reibpartners ermittelt, aus dem im Idealfall der zeitliche Verlauf der Tiefe der Reibfurchen kontinuierlich gemessen werden kann. Die vertikale Position des Reibpartners hängt jedoch nicht nur von der Tiefe der Reibfurchen ab. Die durch die Reibwärme erzeugten thermischen Ausdehnungen von Probe und Apparatur sowie Verformungen der Elastomerprobe in vertikaler Richtung, die durch ihren Spannungszustand verursacht werden (beispielsweise durch das Reibmoment),

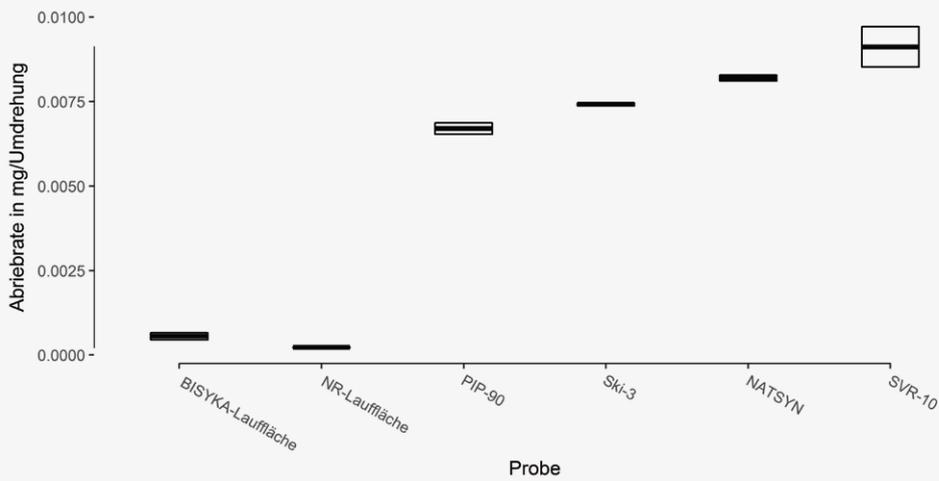


Abbildung 4. Abriebrate im eingelaufenen Zustand für verschiedene Reifencompounds.

beeinflussen das z-Signal. Erreicht das System aber einen thermischen und mechanischen stationären Zustand, bleiben die Beiträge von thermischer Ausdehnung und mechanischen Hüben konstant, so dass die Auswertung des z-Signals eine kontinuierliche Verschleißmessung ermöglicht. In der Messung, die in Abbildung 5 dargestellt ist, wird dieser stationäre Zustand zwischen 10 000 und 15 000 Umdrehungen erreicht, die Änderung des z-Signals beschreibt dann die Ausbildung der Reibfurche. Messungen an verschiedenen Elastomerproben ergaben eine gute Korrelation zwischen der Änderung des z-Signals und Verschleißrate, die sich aus der gravimetrischen Ermittlung des Abriebs ergibt. Die kontinuierliche Messung des Abriebs mittels der vertikalen Position des Reibpartners ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn ein wiederholtes Ausbauen und Reinigen der Probe für die Wägung nicht wünschenswert oder möglich ist. Dies ist zum

Beispiel der Fall, wenn Messungen unter einer definierten Atmosphäre erfolgen sollen, beispielsweise unter einer inerten oder oxidativen Atmosphäre, um den Einfluss der chemischen Degradation des Elastomers auf den Abrieb zu untersuchen, oder wenn der Abrieb unter dem Einfluss von Medien (z. B. Wasser, Schmierstoffe) untersucht werden soll. |

Autor:
Dr. Raimund Jaeger

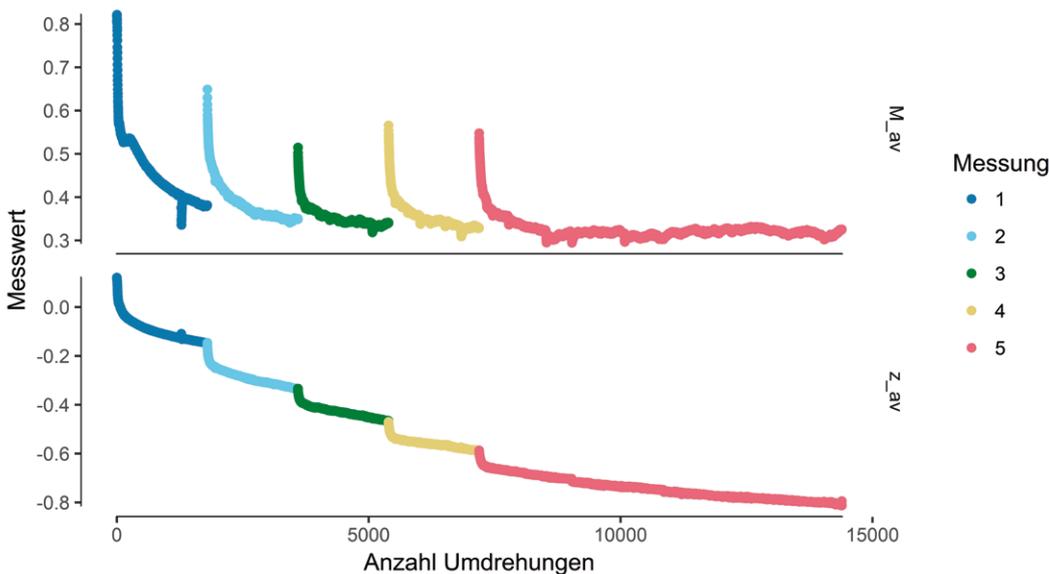


Abbildung 5. Mittleres Reibmoment M_{av} in Nm (oben) und mittlere vertikale Position z_{av} in mm (unten) für eine Messung an dem Material PIP-90.

DEHNINDUZIERTE KRISTALLISATION ALS KRITERIUM ZUR MATERIALOPTIMIERUNG

Ein Indikator zur Bewertung der Abriebsfestigkeit

Eine der herausragenden Eigenschaften des Naturkautschuks ist und bleibt seine Fähigkeit zur dehninduzierten Kristallisation. Wenn man eine vernetzte Naturkautschukprobe uniaxial dehnt, findet man ab etwa 200 Prozent Dehnung erste Anzeichen für kristalline Kautschukbestandteile. Oberhalb dieser kritischen Dehnung, bei der die dehninduzierte Kristallisation einsetzt, nimmt der kristalline Anteil im Naturkautschuk üblicherweise fast linear mit der Dehnung zu. Bei 500 Prozent Dehnung wird typischerweise ein Kristallisationsgrad D_c von etwa 10 Prozent erreicht. Die Einzelheiten hängen dabei von zusätzlichen Parametern wie zum Beispiel der Vernetzungsdichte ab. Interessanterweise ist die dehninduzierte Kristallisation reversibel, d. h. bei anschließender Reduzierung der Dehnung nimmt der Kristallisationsgrad wieder ab. In füllstoffhaltigen Naturkautschuk-Kompositen, setzt die dehninduzierte Kristallisation der

Naturkautschukmatrix früher ein und erreicht relativ betrachtet höhere Kristallisationsgrade. Dies lässt sich mit einer Lokalisierung der Dehnung durch die Füllstoffpartikel erklären, d. h. die lokale Dehnung übersteigt die makroskopisch gemessene Dehnung eines Probekörpers deutlich. Eine anwendungsrelevante Konsequenz der dehninduzierten Kristallisation ist, dass die Rissausbreitung behindert wird, da an der Risspitze infolge hoher lokaler Dehnungen Kristallisation auftritt, was zu einer Art Selbstverstärkung der Naturkautschukmatrix in dieser kritischer Region führt.

Trotz umfassender Forschung zum Thema über Jahrzehnte sind die molekularen Ursachen für die dehninduzierte Kristallisation von Naturkautschuk nach wie vor nicht vollständig verstanden. Klar ist, dass die extrem hohe Stereoregularität der Polyisopren-Ketten im Naturkautschuk (*cis*-1,4-Anteil $\gg 99\%$) eine

KOMPETENZEN

Das Fraunhofer IMWS

Das Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS widmet sich Materialforschungstätigkeiten für verschiedene Materialklassen und Märkte. Die Polymerforschungsaktivitäten im Geschäftsfeld Polymeranwendungen konzentrieren sich dabei insbesondere auf thermoplastische Systeme für den Leichtbau und Elastomere. Im Bereich Elastomere existieren am Standort Halle umfassende Möglichkeiten zur Charakterisierung der Eigenschaften von Kautschukkompositen mittels mechanischer Prüfmethode vom klassischen Zugversuch bis hin zu hochspeziellen dynamischen Messmethoden, bildgebenden Verfahren für verschiedenste Längenskalen sowie kalorimetrischen und (di)elektrischen Prüfverfahren. Ein Schwerpunkt der Aktivitäten ist die Aufklärung von Prozess-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und ein besseres Verständnis der molekularen Ursachen von Verstärkung und Dissipation. Das erarbeitete Materialverständnis wird in Kooperation mit Materialherstellern, Reifenherstellern und Reifenrunderneuerern genutzt, um eine effiziente Optimierung von Kautschuk-Compounds für Reifenlauf-flächen zu realisieren. Neben Reifen sind thermoplastische Elastomere und Gummirecycling wichtige Arbeitsfelder. Bis zum Jahr 2020 werden die Möglichkeiten des Fraunhofer IMWS im Bereich der Elastomerverarbeitung am Standort Schkopau deutlich ausgeweitet und Anlagen zur Verarbeitung von Kautschuk-Compounds im Pilotmaßstab (1,5–5 L) geschaffen.

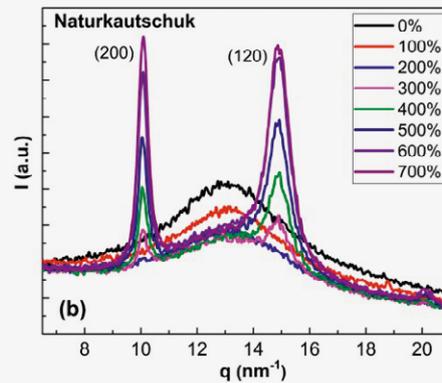
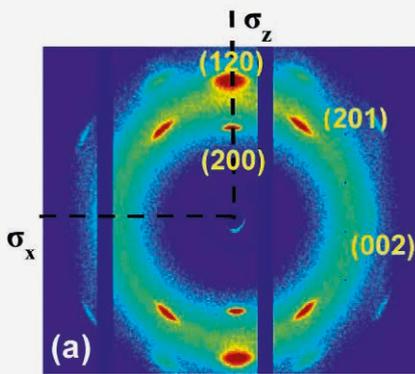


Abbildung 1. 2D-Diffraktogramm bei 300 % Dehnung in horizontaler Richtung (a) und 1D-Diffraktogramme bei verschiedenen Dehnungen für teilkristallinen Naturkautschuk aus einem Experiment (b).

wichtige Voraussetzung für die dehninduzierte Kristallisation ist. Synthetische Polyisopren-Proben mit deutlich geringeren *cis*-1,4-Anteilen (< 95 %) kristallisieren unter Dehnung nicht oder nur in sehr geringem Maße. Synthetische Polyisoprene mit höheren *cis*-1,4-Anteilen (95–98 %) zeigen oft dehninduzierte Kristallisation, erreichen aber dabei bei weitem nicht die für Naturkautschuk gefundenen Kristallisationsgrade. Auch ist die kritische Dehnung, bei der die Kristallisation einsetzt, stets deutlich höher als für Naturkautschuk. Inwieweit dies mit der Mikrostruktur der Polyisopren-Ketten im Naturkautschuk oder mit den biologischen Additiven im Naturkautschuk zu tun hat, bleibt Gegenstand der einschlägigen wissenschaftlichen Diskussion. Eine keimbildende Rolle der Bioadditive im Naturkautschuk ist eine naheliegende Annahme. Besser zu verstehen, welche der zusätzlichen biologischen Komponenten im Naturkautschuk für die dehninduzierte Kristallisation besonders wichtig sind, war ein zentraler Forschungsgegenstand des Forschungsprojekts BISOYKA.

Verwendete Methode zur Bestimmung der dehninduzierten Kristallisation

Zur Bewertung der dehninduzierten Kristallisation neuartiger Kautschuke auf Basis von synthetischem Polyisopren wurde ein spezieller Labor-Messaufbau entwickelt, der es erlaubt, relative Kristallisationsgrade in Abhängigkeit von der statischen Dehnung zu bestimmen. Dabei wurde eine relativ einfache und robuste Methode verwendet, die sich bei der Bestimmung relativer Kristallisationsgrade auf einige der charakteristischen Peaks im Röntgen-Diffraktogramm stützt. Betrachtet man ein zweidimensionales Diffraktogramm für Naturkautschuk im teilkristallinen Zustand bei 300 Prozent statischer Dehnung (Abbildung 1a) erkennt man, dass Peaks in verschiedener Richtungen relativ zur uniaxialen Dehnrichtung auftreten. Die zum Materialscreening im Rahmen des Projekts BISOYKA verwendete Methode konzentriert sich auf die Peaks, die in der Detektorebene orthogonal zur Dehnrichtung zu beobachten sind. Dies sind insbesondere die mit (200) und (120) indizierten Reflexe. Diese Vereinfachung ermöglicht die Bestimmung eines relativen Kristallisationsgrades unter

statischer Dehnung mit Hilfe eines Standard-Diffraktometers BRUKER D8 ADVANCE. Zusätzlich notwendig war dazu lediglich die Konstruktion einer speziellen automatisierten Dehnmesszelle, die es erlaubt, die zu prüfenden Kautschukproben in horizontaler Richtung bis zu 750 Prozent zu dehnen. Der verwendete Messaufbau ist in Abbildung 2 gezeigt. Detektiert werden eindimensionale Diffraktogramme,

Eine der herausragenden Eigenschaften des Naturkautschuks ist seine Fähigkeit zur dehninduzierten Kristallisation.

welche die Streuintensität orthogonal zur Dehnrichtung beinhalten (Abbildung 1b). Zur Bestimmung relativer Kristallisationsgrade wird anschließend durch Integration die Intensität von amorphem Halo und Kristallreflexen bestimmt. Der relative Anteil der Intensität der kristallinen Reflexe wird dabei als relativer Kristallisationsgrad $D_{c,rel}$ zur Bewertung der dehninduzierten Kristallisation verschiedenster polyisoprenbasierter Materialien genutzt. Obwohl $D_{c,rel}$ kein absoluter Kristallisationsgrad ist, wurde dieser Wert erfolgreich zur Bestimmung und Optimierung der dehninduzierten Kristallisation in polyisoprenbasierten Kautschuken und Compounds genutzt. Offensichtlich ist die angenommene Proportionalität von $D_{c,rel}$ zum absolutem Kristallisationsgrad eine gute Näherung, da die Anisotropie weitgehend probenunabhängig ist. Unter Nutzung dieser Annahme lässt sich der experimentelle Aufwand zur Bewertung der Kristallisationsfähigkeit neuartiger Kautschuke und Compounds unter statischer Dehnung deutlich senken. >



»Die hervorragenden Eigenschaften bezüglich der dehninduzierten Kristallisation gehen auch mit einer hervorragenden Abriebfestigkeit der BISYKA-Mischung einher. Das zeigten der Abriebtest im Labor und der finale Reifentest.«

Prof. Dr. Mario Beiner, Fraunhofer IMWS

Optimierung der dehninduzierten Kristallisation von polyisoprenbasierten Kautschuken

Zentrales Ziel des Verbundprojekts BISYKA war die Maximierung der dehninduzierten Kristallisation von polyisoprenbasierten Kautschuksystemen. Wie in den entsprechenden Beiträgen bereits ausgeführt, wurden am Fraunhofer IAP Polyisoprene mit hohem *cis*-1,4-Anteil mit spezieller Endgruppenfunktionalisierung hergestellt und am Fraunhofer IME spezielle Bioadditive untersucht und aufbereitet, um die Bedeutung verschiedener Einflussfaktoren für die dehninduzierte Kristallisation bewerten zu können. Da die zu untersuchenden Substanzen in der Screeningphase oft nur in relativ kleinen Mengen vorlagen, wurden diese zunächst lösungsgemischt und mit einem peroxidischen Vernetzersystem versetzt. Anschließend wurden daraus auf Basis von Gramm-Mengen Lösungsfilme hergestellt, die nach dem sorgfältigen Trocknen unter Standardbedingungen gepresst und vernetzt wurden. So war es möglich, eine große Anzahl von Kautschuksystemen mit unterschiedlichsten Polyisopren- und Bioadditiv-Komponenten systematisch zu evaluieren und mit der oben beschriebenen

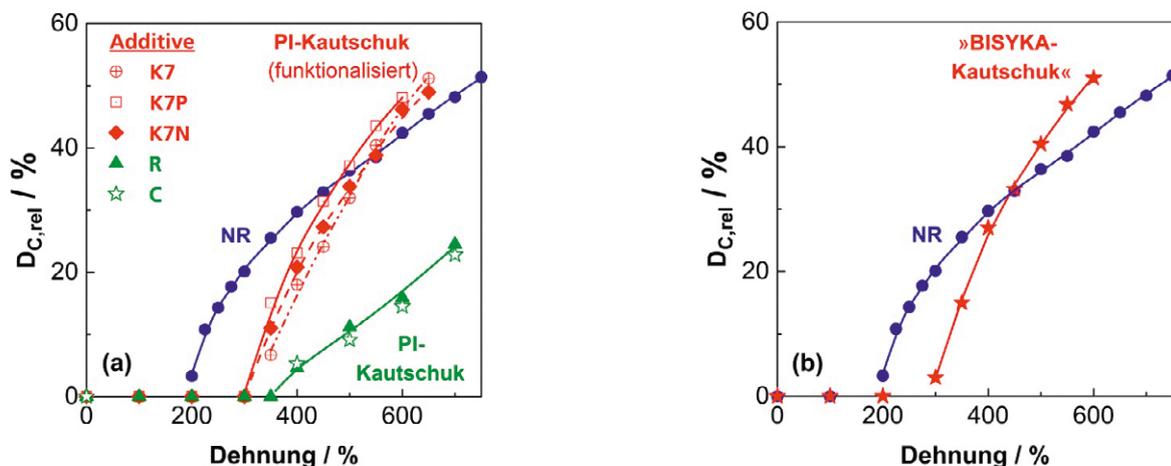


Abbildung 3. Relative Kristallisationsgrade $D_{c,rel}$ für (links) verschiedene peroxidisch vernetzte Kautschuksysteme, die auf bioadditiven und teilweise endfunktionalisierten Polyisoprenen basieren und (rechts) den schwefelvernetzten BISYKA-Kautschuk der im Folgenden für die Herstellung von Reifencompounds verwendet wurde.

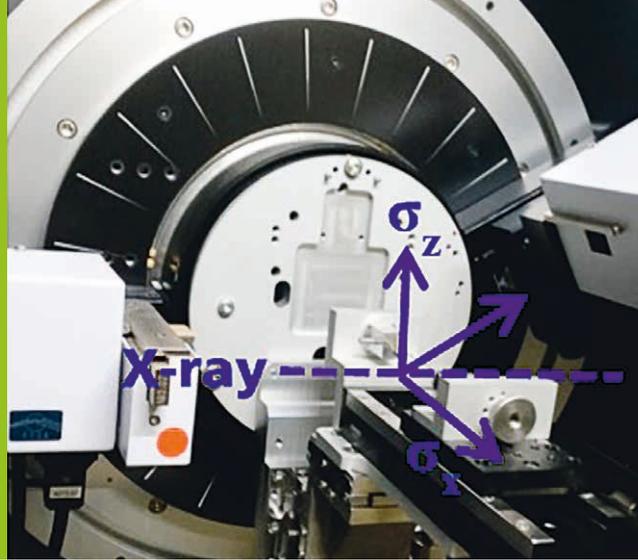


Abbildung 2. Der am Fraunhofer IMWS entwickelte Messaufbau.

Methode zur Verfolgung der dehninduzierten Kristallisation vergleichend zu bewerten. Einige exemplarische Beispiele für die Abhängigkeit des Kristallisationsgrades von der statischen Dehnung zeigt Abbildung 3a. Man erkennt, dass Endgruppenfunktionalisierung und Bioadditivierung einen signifikanten Einfluss auf die dehninduzierte Kristallisation haben. Durch systematische Variation der Komponenten und der Zusammensetzung konnte eine schrittweise Optimierung der dehninduzierten Kristallisation in Kautschuksystemen auf Basis von synthetisch hergestelltem Polyisopren erreicht werden. Geeignet erscheinende Komponenten wurden hochskaliert, um einen biometrischen Synthetikautschuk in größeren Mengen herzustellen. Die Kristallisationseigenschaften eines solchen BISIYKA-Kautschuks sind in Abbildung 3b mit denen eines klassischen Naturkautschuks verglichen. Man erkennt, dass die dehninduzierte Kristallisation im BISIYKA-Kautschuk zwar etwas später einsetzt, aber bei hohen Dehnungen höhere relative Kristallisationsgrade erreicht als für den als Referenzsystem untersuchten, identisch vernetzten Naturkautschuk.

Im letzten Schritt wurde auch die dehninduzierte Kristallisation der im Reifentest verwendeten schwefelvernetzten Mischungen mit einem Rußanteil von 50 phr charakterisiert, die neben 70 phr Natur- bzw. BISIYKA-Kautschuk auch 30 phr Butadien-Kautschuk enthalten. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 4 gezeigt. Man erkennt, dass die BISIYKA-Mischung auch hier vergleichbare Kristallisationsgrade erreicht und kaum hinter der naturkautschukbasierten Referenzmischung zurückbleibt. Dass diese hervorragenden Eigenschaften bezüglich der dehninduzierten Kristallisation auch mit einer hervorragenden Abriebfestigkeit der BISIYKA-Mischung einhergeht, zeigten Abriebtest im Labor und finale Reifentests, die im abschließenden Kapitel vorgestellt werden. |

Autoren:

Dr. Gaurav Gupta, Prof. Dr. Mario Beiner

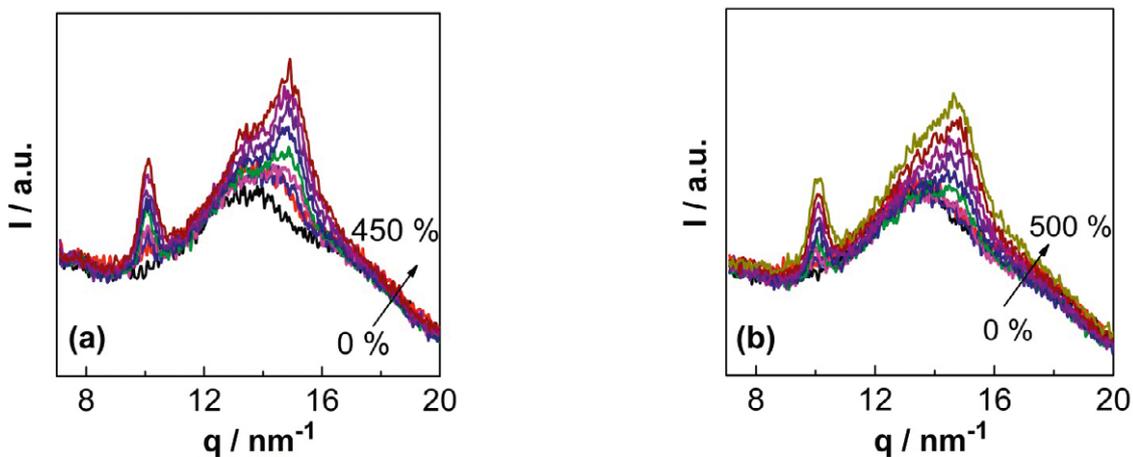


Abbildung 4. Diffraktogramme für schwefelvernetzte Kautschukcomponds mit einem Rußanteil von 50 phr, die neben 70 phr (links) Naturkautschuk bzw. (rechts) BISIYKA-Kautschuk auch 30 phr Butadien-Kautschuk enthalten. Die relative Kristallisationsgrade $D_{c,rel}$ bei 450 % Dehnung betragen 33,6 % für die naturkautschukbasierte Referenzmischung und 30,6 % für die Mischung basierend auf dem BISIYKA-Kautschuk.

BISYKA-REIFENMISCHUNG IM PRAXISTEST

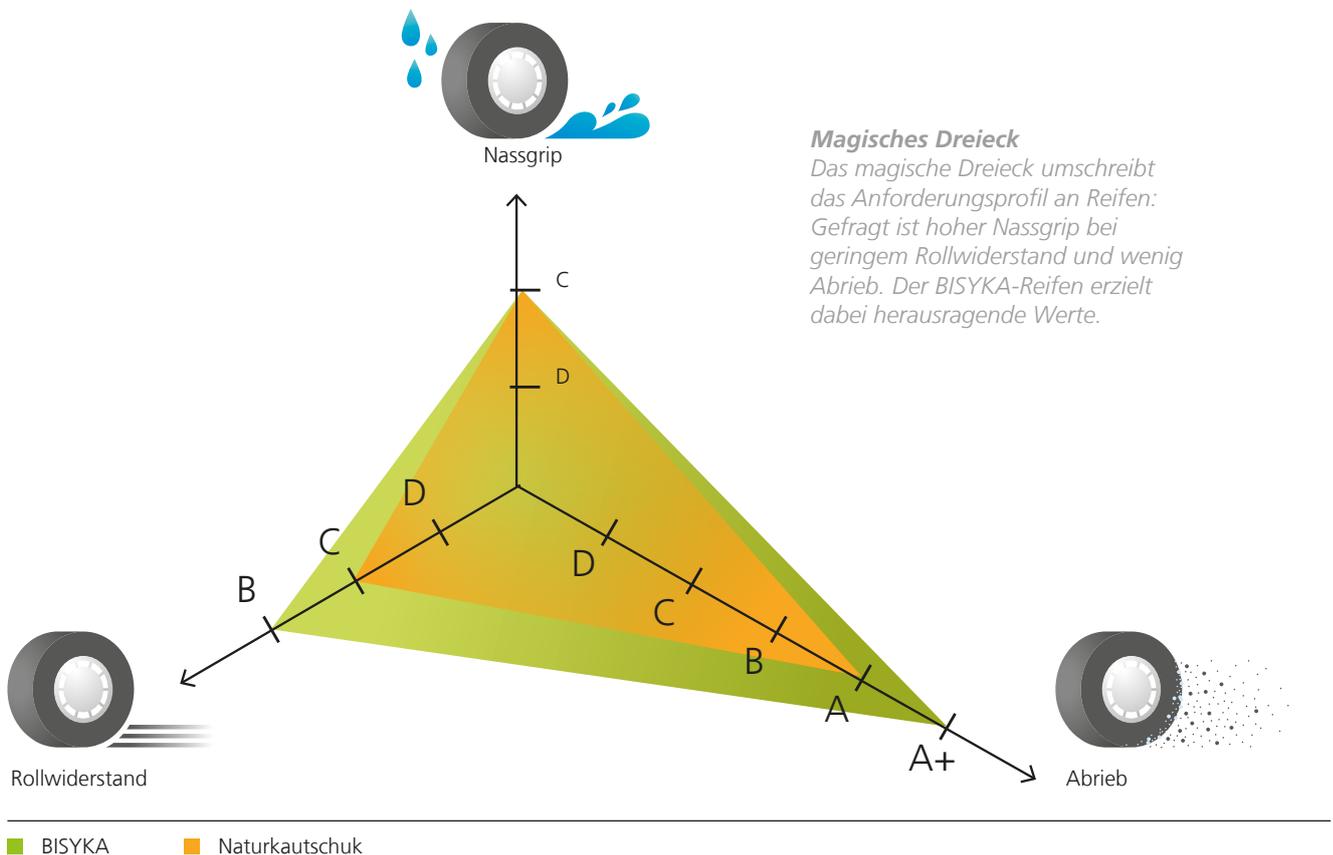
Bewertung durch unabhängigen Partner

Auf Basis des synthetisierten BISYKA-Kautschuks wurden vier Reifen-Demonstratoren (PKW) mit einer LKW-Laufflächenmischung hergestellt. Eine Prüfung von LKW-Reifen ist um ein Vielfaches aufwändiger als die seiner PKW-Analoga. Trotz der geometrischen Unterschiede liefern PKW-Reifentests Ergebnisse, die gut eine Bewertung der Eigenschaften der Reifenmaterialien zulassen. Somit war es möglich, erste realitätsnahe Anwendungstests am BISYKA-Kautschuk durchzuführen.

Auswahl und Herstellung der Laufflächenmischungen

Für die Auswahl und Herstellung von geeigneten Laufflächenmischungen für vergleichende Reifentests konnte die

MARANGONI Retreading Systems Deutschland GmbH¹ – ein Fraunhofer-Partner aus einem erfolgreich abgeschlossenen Verbundprojekt – gewonnen werden. Durch die Einbeziehung von MARANGONI baute die Mischungsauswahl für die Reifen-Tests auf langjährigem Know-how im Bereich LKW-Reifenmischungen auf. Gleichzeitig standen damit auch die für die Verarbeitung der Kautschukmischungen für die Demonstrator-Reifen notwendigen Mischergrößen und -konfigurationen zur Verfügung. Damit konnten verarbeitungsbedingte Probleme von vornherein ausgeschlossen werden. Es wurden zwei rußgefüllte Mischungen nach einer für LKW-Laufflächen erprobten Rezeptur hergestellt. Die Basisrezeptur enthält 70 phr Naturkautschuk,





30 phr hoch-*cis* Polybutadiene (neodymkatalysiert) und 50 phr Ruß vom Typ N220 als Füllstoff und ist schwefelvernetzt.

In der getesteten Referenzmischung wurde der in der Praxis häufig eingesetzte Naturkautschuk SVR10² verwendet, während der Naturkautschukanteil in der zweiten Testmischung durch BISIKA-Kautschuk ersetzt wurde. Die Mischung der Komponenten erfolgte zweistufig, wobei zuerst die füllstoffhaltige Grundmischung erstellt wurde. Erst im zweiten Mischschritt wurde durch Hinzufügen des schwefelbasierten Vernetzsystems die finale vulkanisationsfähige Fertigmischung generiert. Für beide Fertigmischungen wurde die Vulkanisationskinetik bei verschiedenen Tempera-

turen (150, 160 und 175 °C) bestimmt. Es zeigte sich, dass das BISIKA-System etwas langsamer vernetzt, d. h. die Vulkanisationszeiten (t_{90}) waren durchweg etwa 30 Prozent länger als für die Mischung mit Naturkautschuk SVR10.

Herstellung der Testreifen

Die Testreifen wurden bei dem renommierten deutschen Reifenrunderneuerer King Meiler³ hergestellt. Die Firma King Meiler fertigt seit 60 Jahren Reifen für PKW, Leicht-LKW, SUV (4x4) sowie für den Rennsport. Bekannte Kautschukhersteller arbeiten mit dieser Firma bei der Entwicklung/Optimierung ihrer synthetischen Kautschuke ebenfalls seit vielen Jahren zusammen. Zentraler Vorteil der Nutzung von runderneuertem

LAT100-Messungen und externe Projektbegleiter

Externe Projektbegleiter aus Industrie und Forschung sind bei internen Projekten der Fraunhofer-Gesellschaft als Beirat zu etablieren, um zusätzliche Expertisen und ergänzende Sichtweisen zu einzubringen.

Wir bedanken uns an dieser Stelle sehr herzlich bei den Herrn Dr. Roland Krafczyk (Evonik Resource Efficiency GmbH), Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra (Universität Hamburg) und Dr. Dirk Ruppelt (Gezolan AG) für die konstruktiven Diskussionen sowie die vielen fachlichen Hinweise und Anregungen im Verlauf des BISIKA-Projektes.

Mit Unterstützung der Projektbegleiter hatte Fraunhofer auch Zugang zum LAT100-Test der Evonik Resource Efficiency GmbH. Dr. Michael Heinz – ausgewiesener Experte für diese Methode und Mitglied des Beirates DIN-Normenausschuss Materialprüfung – testete beide Laufflächenmischungen.

Ergebnis des LAT100- Tests:

»Generell kann man sagen, dass die Mischung »S42705 BISIKA« signifikant besser ist als die Mischung »S42705« [Naturkautschukreferenz]. Dieses Potenzial wird besonders bei hohen Geschwindigkeitseinstellungen aufgezeigt. Das Verhalten findet man auch vergleichend beim DIN-Abrieb.«

Dr. Michael Heinz
Evonik Resource Efficiency GmbH

Reifen für die Reifentests ist, dass durch die Nutzung von recycelten Karkassen nur das eigentliche Laufflächenmaterial zur Verfügung gestellt werden muss.

Die Demonstrator-Reifen wurden nach dem Heißvulkanisationsverfahren hergestellt. Hier wird per Extrusion die vulkanisationsfähige Fertigmischung gleichmäßig auf der Oberfläche der aufgearbeiteten und mit einer »Kautschuklösung« zur Haftvermittlung vorbehandelten Karkasse verteilt. Im folgenden Schritt wird der jetzt noch unprofilierte Reifen mit der Fertigmischung in eine heizbare Formpresse gegeben. Die Form schließt sich, das Profil wird entsprechend der Kontur der Formpresse ausgebildet. Nach einem spezifischen Zeitregime und festgelegtem Temperatur- und Druckverlauf (> 150 °C) wird die Lauffläche dann ausvulkanisiert und fest mit der Karkasse verbunden. Beide Reifentypen – der Naturkautschuk-Referenzreifen und der BISOYKA-Reifen – wurden mittels Heißvulkanisationsverfahren mit identischer Profilierung und einheitlichen Recycling-Karkassen (Michelin) in der Dimensionierung 205/55R16 91V Sport hergestellt. Der Vulkanisationsprozess wurde entsprechend der Vernetzungskinetik an die jeweiligen Mischungen angepasst. So wurden jeweils zwei Sätze mit jeweils vier Reifen mit Laufflächen aus Naturkautschuk bzw. BISOYKA-Kautschuk gefertigt.

Prüfbericht des Prüflabors Nord:

»Die Reifen mit der Farbkennzeichnung grün (= BISOYKA) konnten in allen Bewertungspunkten bessere Befunde aufweisen.«

Peter Kleingarn,
Geschäftsführer des Prüflabors Nord

Tests: BISOYKA-Kautschuk übertrifft Naturkautschuk

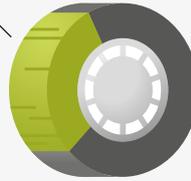
Ziel der Herstellung von Demonstrator-Reifen mit Laufflächen aus BISOYKA-Kautschuk war deren Bewertung unter anwendungsrelevanten Bedingungen. Das primäre Interesse galt dabei dem Abrieb, der in Labortests generell nur sehr schwer zu quantifizieren ist. Auch bei Reifentests zur Abriebbewertung werden abhängig vom Prüflabor sehr unterschiedliche Ansätze verfolgt.

Das BISOYKA-Konsortium hat sich nach Betrachtung verschiedenster Prüfkonzepte für Reifentests beim Prüflabor Nord⁴ entschieden. Hier werden zur Ermittlung des Abriebs Kreisfahrten durchgeführt, während der Rollwiderstand mittels Trommelprüfstand und die Grip-Parameter (Nass- und Trockenhaftung) mittels Messanhänger entsprechend der UN ECE 117 bestimmt werden. Die Kreisfahrten zur Abriebbewertung werden dabei auf einem Ring mit 20 m Durchmesser bei einer Geschwindigkeit von 25 km/h durchgeführt. Zwei Demonstrator-Reifen beider Mischungstypen wurden auf Normfelgen der Größe 16x6,5 aufgezogen und auf die Vorderachse eines Mercedes Benz Vito 116 montiert (2,9 bar Luftdruck, Radlast vorn 550 kg). Nach einer Einfahrstrecke von 100 km wurden die Reifen nochmals optisch bewertet und der Luftdruck überprüft. Die eigentlichen Kreisfahrten fanden dann im Wechsel mit je 100 Zyklen rechts und 100 Zyklen links statt, bis eine Gesamt-Zyklenzahl von 1400 erreicht war. Rechnerisch ergibt sich bei den Kreisfahrten eine Fahrstrecke von knapp 90 km.

Die Ergebnisse der vergleichenden Reifentests sind in der Tabelle zusammengestellt. Das Resultat: Der BISOYKA-Reifen schlägt im Reifentest des Prüflabors Nord die naturkautschukbasierten Referenzreifen in allen Belangen: Der Rollwiderstand ist geringer (eine Labelklasse), Nass- und Trockenhaftung sind marginal höher und auch das Abriebverhalten – als wichtiges Kriterium für jeden Naturkautschukersatz – ist deutlich besser als der des runderneuerten Referenzreifens auf Basis von Naturkautschuk. Der Prüfbericht des Prüflabors Nord⁵ kommt zum Resümee: »Die Reifen mit der Farbkennzeichnung grün

BISYKA-Kautschuk übertrifft Naturkautschuk

30% weniger Abrieb*



50% weniger Profilverlust*



■ BISYKA

*Im Vergleich zum Naturkautschuk

(= BISYKA) konnten in allen Bewertungspunkten bessere Befunde aufweisen.«

Mit diesem erfolgreichen Ergebnis ist das Fraunhofer-Verbundprojekt BISYKA beendet. Es schließt aber mit der Erwartung, dass dies der Anfang einer langen Geschichte ist! |

MARANGONI

KING MEILER
GERMAN QUALITY TYRES



PRÜFERGEBNISSE EINES VERGLEICHSTESTS AN NATURKAUTSCHUK- UND BISYKA-REIFEN

Leistungsmerkmale	Referenz 70 % NR, 30 % BR Reifen 18001 (rot)	BISYKA 70 % BISYKA, 30 % BR Reifen 18002 (grün)
Rollwiderstand CR Trommelprüfstand	8,4 – Labelklasse C	7,6 – Labelklasse B
Trockenhaftung DG Messanhänger	504 kg – Labelklasse C	525 kg – Labelklasse C
Nasshaftung WG Messanhänger	412 kg – Labelklasse C	426 kg – Labelklasse C
	vor dem Test: Profiltiefe: 7,30 mm Reifengewicht: 9 750 g	vor dem Test: Profiltiefe: 7,30 mm Reifengewicht: 9 550 g
Abriebsmessungen AB Kreisfahrten 1400 Zyklen	nach dem Test: Profiltiefe: 6,36 mm Reifengewicht: 8 900 g Gewichtsverlust: 850 g Profilverlust: 0,94 mm	nach dem Test: Profiltiefe: 6,83 mm Reifengewicht: 8 950 g Gewichtsverlust: 600 g Profilverlust: 0,47 mm

FAZIT UND AUSBLICK

Fazit

Im BISOYKA-Projekt ist es gelungen, einen naturidentischen, biomimetischen Synthesekautschuk herzustellen. Erste praktische Tests mit der BISOYKA-Reifenmischung zeigen, dass diese etwa 30 bis 50 Prozent weniger Abrieb im Vergleich zu Naturkautschuk-Reifen zeigt. Möglich wurde diese Entwicklung durch die effektive Kombination der in der Fraunhofer-Gesellschaft verfügbaren Kompetenzen in den Bereichen der Elastomere, der Biowissenschaften und der Silicatiforschung. Der BISOYKA-Kautschuk kann auch in bestehenden Kautschuksynthesenanlagen im technischen Maßstab mit minimalen Änderungsaufwand produziert werden.

AUSBLICK

Know-how für die Elastomerindustrie

Die bisherigen Arbeiten stellen in erster Linie einen Startpunkt dar, denn der Entwicklungs- und Optimierungsbedarf ist noch gewaltig – beispielsweise im Bereich Composite. Das im Projekt gewonnene Know-how wird bereits jetzt dabei helfen, kundenspezifische Fragestellungen effektiv anzugehen und zu lösen.

Materialentwicklung und Bewertung von LKW-Reifen

Der LKW-Reifenmarkt, der für Naturkautschuk und damit auch für den BISOYKA-Kautschuk interessant ist, ist groß. Allein in Deutschland werden jährlich ca. 6 Millionen Reifen verkauft. Neben Neuprodukten ist auch die steigende Anzahl an runderneuerten Reifen interessant, da der biomimetische Kautschuk hauptsächlich auf den Einsatz in den Laufflächen zielt. Für Fraunhofer erschließt sich hier ein großes FuE-Marktpotenzial. Erfahrungsgemäß werden davon zwei Drittel der Forschungsdienstleistungen im Bereich Materialentwicklung und ein Drittel im Bereich Bewertung generiert.

Antiallergene Latexprodukte

Ein weiteres, äußerst interessantes Forschungsgebiet stellen antiallergene Latexprodukte dar. Denn mit dem BISOYKA-Kautschuk können Anzahl und Menge an Biokomponenten deutlich reduziert und kritische Proteinstrukturen vermieden

werden. Gleichzeitig bleiben die typischen Eigenschaften des Naturkautschuks erhalten. Somit wird es möglich sein, in diesem hochpreisigen Marktsegment einen Durchbruch hin zu sensitiven und zugleich wirksamen und sicheren Elastomerprodukten zu erzielen.

Fraunhofer als Schnittstelle zwischen Herstellern von Kautschuk und von Elastomer-Endprodukten

Eine Weiterführung der höchst erfolgreichen Zusammenarbeit der fünf Fraunhofer-Institute bietet die einmalige Chance, sich an der »informationskritischen« Schnittstelle zwischen Kautschukherstellern und Herstellern von Elastomer-Endprodukten zu positionieren. Mit der forschungsbereichsübergreifenden Fraunhofer-Konstellation ist es möglich, unnötige Reibungsverluste im Bereich FuE zu vermeiden, neue Erkenntnisse aus beiden »Welten« zu vereinen und somit schnell und effizient Materialentwicklungen voranzutreiben.

Rohstoff Isopren aus nachwachsenden Rohstoffen

Ein ökologisch sinnvoller Ansatz ist die Herstellung des Ausgangsstoffes Isoprens für BISOYKA aus nachwachsenden Rohstoffen. Fraunhofer prüft momentan mit anderen Partnern die Möglichkeiten, hier ein wirtschaftliches und nachhaltiges Verfahren zu entwickeln. |



Literatur

Seite 6 – 7:

- ¹ S. Toki, T. Fujimaki; M. Okuyama: Polymer 41 (2000) 5423; Toki, S., Sics, I., Ran, S., Liu, L., Hsiao, B. S.: Polymer 44 (2003) 6003
- ² N. Saintier, G. Cailletaud, R. Piques: Mat. Sci. Eng. A 528 (2011) 1078; Le Cam, J.B., Toussaint, E.: Macromolecules 2010, 43, 4708.
- ³ J. T. Sakdapipanich and P. Rojruthai, "Molecular Structure of Natural Rubber and Its Characteristics Based on Recent Evidence" in "Biotechnology – Molecular Studies and Novel Applications for Improved Quality of Human Life", Ed. R. H. Sammour, Intechopen, 2014

Seite 12 – 15:

- ¹ <https://www.kompetenznetz-biomimetik.de/bionik-biomimetics/11.02.2019>, 14:09.
- ² O. Nuyken; "Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry", Advances in Polymer Science, 2006
- ³ Y. Tanaka; "Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber based on Structural Study", Rubber Chemistry and Technology, 2001.

Seite 16 – 19:

- ¹ C. Wortmann, F. Dettmer, F. Steiner, Chem. Unserer Zeit 2013, 47, 300.
- ² C. Stauch, T. Ballweg, W. Stracke, R. Luxenhofer, K. Mandel, J. Colloid Interface Sci. 2017, 490, 401.
- ³ C. Stauch, T. Ballweg, K.-H. Haas, R. Jaeger, S. Stiller, A. Shmeliov, V. Nicolosi, S. Malebennur, J. Wötzel, M. Beiner et al., Polym. Compos. 2018, 48, 410.
- ⁴ C. Stauch, S. Süß, R. Luxenhofer, B. P. Binks, D. Segets, K. Mandel, Part. Part. Syst. Charact. 2018, 35, 1800328.

Seite 20 – 23:

- ¹ E. Southern, A.G. Thomas; Studies of Rubber Abrasion, Plast. Rubber: Mater. Appl., 3, (1992), 78.
- ² Z. Mané et al., A new rotary tribometer to study the wear of reinforced rubber materials, Wear, 306, (2013), 149.

Seite 28 – 31:

- ¹ MARANGONI Retreading Systems Deutschland GmbH, Immenhacken 5, 24558 Henstedt-Ulzburg www.marangoni.de
- ² Vietnamesischer Naturkautschuk der Firma Golden Lotus, Hinghaus GmbH
- ³ Am Fledderbach 4, 49201 Dissen a. T. W., www.king-meiler.com
- ⁴ Prüflabor Nord GmbH, Tegelberg 33, 24576 Bad Bramstedt, <http://www.prueflabor-nord.de>
- ⁵ Prüflabor Nord GmbH, Bewertung und Analysen von 2 vorgestellten PKW-Reifensätzen, FH18001 vom 5.11.2018

IMPRESSUM

Anschrift der Redaktion

Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für
Polymersynthese und -verarbeitung PAZ

Value Park 74
06258 Schkopau

Telefon: +49 3461 2598-210
ulrich.wendler@iap.fraunhofer.de
www.polymer-pilotanlagen.de

Redaktion

Dr. Sandra Mehlhase, Michael Kraft

Satz und Gestaltung

Dipl.-Komm.-Designerin
Jadwiga Galties

Druck

Impress Druckerei
Halbritter KG
Berliner Straße 66
06116 Halle (Saale)

Bildquellen

Cover: Fraunhofer IAP
S. 3: ECONOMY BUSINESS FOTOGRAFIE
S. 5: Fraunhofer IAP/Till Budde,
Foto Reinhard
S. 6: iStock/yuliang11
S. 7: iStock/structuresxx
S. 9–11: Fraunhofer IME
S. 13: Fraunhofer IAP/Alexander Krause
S. 15: oben: Fraunhofer IAP/Till Budde,
unten: Fraunhofer IAP
S. 16–19: Fraunhofer ISC
S. 20–23: Fraunhofer IWM
S. 26: Fraunhofer IMWS/
Matthias Ritzmann
S. 27: Fraunhofer IMWS
S. 29: iStock/Vladimir Zapletin
S. 33: iStock/laremenko

FRAUNHOFER-INSTITUTE IM PROJEKT BISYKA

Fraunhofer-Institut für
Angewandte Polymerforschung IAP/
Fraunhofer PAZ
Dr. Ulrich Wendler
Telefon: +49 3461 2598-210
ulrich.wendler@iap.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für
Silicatforschung ISC
Dr. Karl Mandel
Telefon +49 931 4100-402
karl.mandel@isc.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von
Werkstoffen und Systemen IMWS
Prof. Dr. Mario Beiner
Telefon +49 345 5589-247
mario.beiner@imws.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für
Werkstoffmechanik IWM
Dr. Raimund Jaeger
Telefon +49 761 5142-284
raimund.jaeger@iwm.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie
und Angewandte Oekologie IME
Prof. Dr. Dirk Prüfer
Telefon +49 251 8322-302
dirk.pruefer@ime.fraunhofer.de

KONTAKT

Dr. Ulrich Wendler (Gesamtkoordinator BISYKA)

Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für
Polymersynthese und -verarbeitung PAZ

Value Park 74
06258 Schkopau

Telefon: +49 3461 2598-210
ulrich.wendler@iap.fraunhofer.de

www.bisyka.de