

# Luvomaxx CF – eine neue Gruppe ressourcenschonender funktioneller Füllstoffe für die Gummiindustrie

J. Stehr

„Luvomaxx CF“ lautet die Bezeichnung für eine Gruppe kohlenstoffhaltiger funktioneller Füllstoffe aus natürlichen Lagerstätten. Gegenüber erdölbasierenden Rußen haben sie den ökologischen Vorteil des geringen Ressourcenbedarfes für deren Förderung und Veredelung. Luvomaxx CF-Füllstoffe setzen sich zusammen aus plättchenförmigen Kohlenstoffpartikeln, die in unterschiedlichen Konzentrationen mit kryptokristalliner Kieselsäure und anderen Mineralien vergesellschaftet sind. Durch die plättchenförmigen Füllstoffanteile kann die Gasundurchlässigkeit von luftführenden Bauteilen wie z. B. Reifinnerlinern, Schläuchen und Dichtungen deutlich erhöht werden. Die Morphologie von Luvomaxx CF ist zudem geeignet, die dynamischen Eigenschaften wie etwa die innere Reibung von Vulkanisaten zu vermindern. Die reduzierte Wärmeentwicklung verringert entsprechend die Ermüdung der Bauteile unter dynamischen Einflüssen. Eine weitere positive Eigenschaft der kohlenstoffreichen Luvomaxx CF-Typen ist deren spezifische Dichte von 1,4 bis 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Verglichen mit anderen mineralischen Füllstoffen oder Rußen, die wesentlich höhere Dichten aufweisen, kann Luvomaxx CF somit dazu beitragen, die Volumenkosten der Mischungen zu reduzieren. In kombiniertem Einsatz mit Ruß können die Luvomaxx CF-Typen als interne Dispergierhilfe die Verteilung des Rußes verbessern. Die positive Wirkung auf die Fließigenschaften des Compounds und gute Extrusionseigenschaften ergeben zusätzlich glatte Oberflächen. Der vorliegende Artikel behandelt neben der Charakterisierung der Luvomaxx CF-Füllstoffe den Austausch von Standardrußen gegen ausgewählte CF-Typen in Richtrezepturen für CIIR-Reifinnerliner sowie EPDM-Profilcompounds und beschreibt die Ergebnisse der physikalischen und anwendungstechnischen Vergleichsuntersuchungen.

“Luvomaxx CF” is the name of a group of carbon-containing functional fillers from natural deposits. In contrast to petroleum-based carbon blacks, they have the ecological advantage of requiring low levels of resources in their production and refining. Luvomaxx CF fillers are composed of plate-like carbon particles which are associated in different concentrations with cryptocrystalline silica and other minerals. The plate-like filler components are able to significantly increase the gas impermeability of air-carrying components such as inner liners for tyres, hoses, and gaskets. The morphology of Luvomaxx CF is also suitable for reducing the dynamic properties of vulcanised rubbers such as internal friction. The decreased heat generation reduces correspondingly the material fatigue in components subjected to dynamic influences. Another positive attribute of the Luvomaxx CF types is their specific density from 1.4 to 1.6 g/cm<sup>3</sup>. Compared with other mineral fillers or carbon blacks, which have considerably higher densities, Luvomaxx CF can thus help to significantly reduce the volume costs of the blends. When used in combination with carbon black, the Luvomaxx CF types can be used as an internal dispersing aid to improve the distribution of the carbon black. The positive impact on the flow properties of the compound and good extrusion properties additionally lead to smooth surfaces. Apart from the characterisation of Luvomaxx CF fillers, this article also deals with the substitution of standard carbon blacks by selected CF types in guide formulations for CIIR inner liners for tyres and EPDM profile compounds and describes the results of the comparative investigations with regard to physical and application-specific aspects.

## 1. Einleitung

Die Schonung fossiler Rohstoffquellen ist nicht erst mit der Green-Rubber-Fachtagung der DKG 2011 in der Gummiindustrie thematisiert worden. Schon die vermehrten Anstrengungen internationaler Reifenkonzerne, Fahrzeugreifen aus nachwachsenden Rohstoffen zu fertigen [1, 2], oder die Fertigung von EPDM-Kautschuken mit Ethylen

aus biogenem Ethanol [3] benötigten einige Vorlaufzeit und zeugen vom wachsenden Bestreben, der Endlichkeit fossiler Rohstoffquellen etwas entgegenzusetzen. Im Bereich der funktionellen Füllstoffe wird darüber nachgedacht, Ruß anstatt aus Schweröl in Anlehnung an die 2000 Jahre alte chinesische Flammrußtechnik mit pflanzlichen Fetten und Ölen als Feedstock zu synthetisieren [4] oder Recyclingruße aus der Pyrolyse von Altreifen [5–7] zu gewinnen.

Seit kurzem vertreibt Lehmann & Voss mit Luvomaxx CF eine neue Klasse von Füllstoffen, die den Belangen der Ressourcenschonung Rechnung tragen, deren funktionelle Eigenschaften aber auch dem Elastomermaterialentwickler neue Möglichkeiten eröffnen. Nachfolgend werden die CF-Füllstoffe

näher beschrieben und in anwendungstechnischen Untersuchungen die resultierenden Eigenschaftsbilder überprüft.

## 2. Luvomaxx CF-Füllstoffe

Luvomaxx CF-Füllstoffe bestehen aus feinteiligen, plättchenförmigen Kohlenstoffpartikeln, die mit kryptokristalliner Kieselsäure und Calcium- bzw. Aluminiumsilikaten vergesellschaftet sind. Da sie aus natürlichen Lagerstätten stammen, sind die CF-Füllstoffe als natürliche Substanzen einzuordnen, für deren Anwendung sich vorteilhafte CO<sub>2</sub>- und Energiebilanzen ergeben. So ist es nicht erforderlich, dass fossile oder erneuerbare Kohlenstoffquellen zur Synthese herangezogen werden müssen. Lediglich für deren Förderung,

Dr. Jens Stehr  
jst@lehvoss.de

Leiter Produktentwicklung Luvomaxx Rohstoffe  
für die Gummiindustrie

Lehmann & Voss & Co. KG, Hamburg

Sichtung und Logistik fällt ein überschaubarer Energiebedarf an. Die CF-Füllstoffe sind eine durchaus heterogene Stoffklasse. Sie können in vier Typen unterteilt werden, die von hohen Kohlenstoffanteilen um 85 % m/m (Luvomaxx CF 602) bis hin zu hohen mineralischen Anteilen (Luvomaxx CF 805) reichen. Eine Übersicht der stofflichen Merkmale der CF-Typen zeigt **Tabelle 1**.

Einhergehend mit den abnehmenden Kohlenstoffgehalten und verminderter Struktur verringern sich die Verstärkungseigenschaften von CF 602 hin zu CF 805 (s. DBP- und Iodadsorption in **Tab. 1**). In dieser Beziehung lassen sich die kohlenstoffreichen Luvomaxx CF 602 und CF 603 noch am ehesten mit dem Wertebild eines inaktiven Thermalrußes N991 (Iodzahl 6 – 11, DBPA 40) vergleichen – allerdings mit dem Unterschied, dass die Primärpartikel-Durchmesser des N991 mit 0,2–0,5 µm kleiner sind und nahezu sphä-

rische Gestalt haben, während CF 602 und CF 603 deutlich größere Kohlenstoffpartikel mit anisotroper Plättchenstruktur aufweisen (D ca. 1 µm, L ca. 5 µm, **Abb. 1** und **2**). Diese plättchenförmigen Strukturen lassen Luvomaxx CF 602 und CF 603 z. B. als geeignete Füllstoffe für Compounds mit Barriereigenschaften gegenüber Gasen oder Flüssigkeiten erscheinen. Sie können unter dynamischer Beanspruchung für einen niedrigeren Heat-build-up durch geringere Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen sorgen. Plättchenstrukturen vermindern die innere Reibung und können im Mischprozess durch Gleitschichteffekte die Dispergierung anderer Füllstoffe verbessern helfen. Die positive Wirkung auf die Fließeigenschaften des Compounds und gute Extrusionseigenschaften ergeben zusätzlich glatte Oberflächen bei Extrudaten.

Ein weiteres Charakteristikum sind die spezifischen Dichten der CF-Typen 602 und 603.

Mit 1,4–1,6 g/cm<sup>3</sup> liegen sie niedriger als die typischen Dichten von Standardfüllstoffen wie Ruß, Silica, Kaolin oder Kreide (1,8–2,7 g/cm<sup>3</sup>). Damit ermöglichen Luvomaxx CF 602 und CF 603 eine Reduzierung der Volumenkosten für Elastomermischungen.

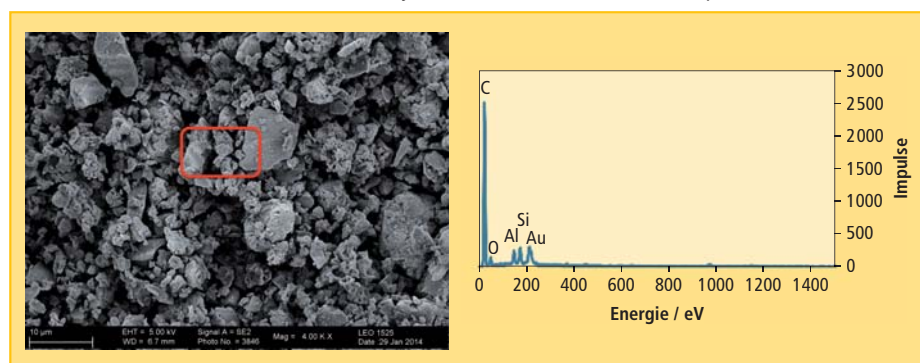
**Abbildung 1** gibt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme sowie die EDX-Elementanalyse einer Luvomaxx CF 602-Probe wieder. Hier und in **Abbildung 2** ist die Plättchenstruktur der in großer Zahl vorliegenden Kohlenstoffpartikel gut zu erkennen. Für einen weiteren Probenausschnitt des CF 602 wurde für die relevanten Elemente C, Al, Si, O eine EDX-Mappinganalyse, quasi eine Oberflächen-Elementaranalyse des Bildausschnittes angefertigt (**Abb. 3**). In den Elementmapping-Grafiken ist sehr gut die relativ hohe Kohlenstoffdichte sowie der meist deckungsgleiche, nur punktuelle Auftritt der Elemente Al, Si und O erkennbar. Diese Bereiche entsprechen den vereinzelt in der kohlenstoffreichen Matrix verteilten Aluminiumsilikatpartikeln in Luvomaxx CF 602. Die Größe der mineralischen Partikel unterscheidet sich nicht sonderlich von der der Kohlenstoffplättchen.

Gegenüber den kohlenstoffreichen CF-Typen treten in Luvomaxx CF 704 und CF 805 kugelförmige mineralische Partikel mit Durchmessern von ca. 3–6 µm als Hauptbestandteile in Erscheinung (**Abb. 4**). Hierdurch erklärt sich die gegenüber CF 602 bzw. CF 603 nasschemisch ermittelte geringere spezifische Oberfläche und niedrigere Struktur (**Tab. 1**, DBP-Adsorption). Aufgrund ihrer isotropen Geometrie lassen sich die sphärischen Partikel des CF 805 leicht einmischen und gut dispergieren. Neben weiterer Verminderung der Materialermüdung unter dynamischer Beanspruchung ermöglichen sie

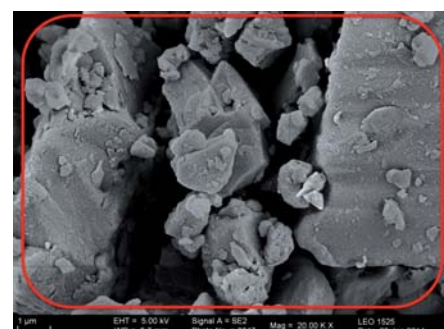
**Tab. 1:** Physikalische Daten der Luvomaxx CF-Typen

	Einheit	Luvomaxx CF 602	Luvomaxx CF 603	Luvomaxx CF 704	Luvomaxx CF 805
Erscheinungsform		dunkelgraues Pulver	dunkelgraues Pulver	dunkelgraues Pulver	graues Pulver
<b>Chemische Zusammensetzung</b>					
C	% m/m	85	70	15	8
SiO <sub>2</sub>	% m/m	6	14	65	55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% m/m	4	8	7	25
Andere	% m/m	5	8	13	12
<b>Physikalische Daten</b>					
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,40	1,55	2,55	2,3
DBP-Adsorption	ml/100 g	55	56	29	24
Iodadsorption	mg/g	14,8	16,2	15,0	10,4
Aschegehalt	%	10	24	83	95
pH-Wert		7,9	7,6	6,1	11,5
Flüchtige Bestandteile	%	1,0	0,9	0,7	0,3
∅ Partikelgröße D 50	µm	3,6	4,2	4,5	6,0
Siebrückstand 45 µm	ppm	55	60	45	60

**Abb. 1:** REM-Aufnahme und EDX-Elementanalyse von Luvomaxx CF 602 (Au-bedampfte Probe)



**Abb. 2:** REM-Detailaufnahme der Plättchenstrukturen von CF 602



gute Festigkeiten sowie niedrige DVR-Werte-bilder. In **Tabelle 2** sind typische Eigenschaften und sich daraus ableitende Einsatzgebiete übersichtlich zusammengefasst.

### 3. Experimentelles und Diskussion der Resultate

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Eigenschaften und Einflüsse der Luvomaxx CF-Füllstoffe auf Elastomer-Materialeigenschaften wurden in ausgewählten Anwendungen überprüft. Hier sollen die Ergebnisse des Einsatzes von Luvomaxx CF 602 im Chlorbutyl-Innerliner sowie von Luvomaxx CF 805 in EPDM-Profilmischungen vorgestellt werden. Alle CIIR- und EPDM-Mischungen wurden mittels eines Labor-Innenmischers GK 1,7 E bei einem Füllgrad von 70 % im konventionellen Verfahren hergestellt. Die Zugabe der Vernetzungskomponenten und Fertigstellung der Mischungen erfolgte auf einem Laborwalzwerk.

#### 3.1 Luvomaxx CF 602 in CIIR-Innerliner-Compounds

Die Kraftstoffeffizienz eines Fahrzeugreifens wird nicht nur von seiner rollwiderstandsarmen Lauffläche bestimmt. Weitaus wichtiger ist, dass er möglichst lange mit dem optimalen Fülldruck gefahren wird. Dieses versucht der Reifeninnerliner sicherzustellen. Für die 0,5–1 mm dünne Innenbeschichtung eines Reifens kommt Halo-butylkautschuk mit der ihm eigenen sehr niedrigen Gasdurchlässigkeit zum Einsatz. Dennoch muss mit einem monatlichen Reifendruckverlust von ca. 5 % gerechnet werden. Potenzielle Barriereigenschaften machen Luvomaxx CF 602 zu einem interessanten Rohstoff für diese kritische Anwendung.

In den Versuchsrezepturen in **Tabelle 3** wurde der für Innerlinerformulierungen typische Ruß N660 durch CF 602/N330 Kombinationen ersetzt. Ein kompletter 1:1-Austausch verbot sich aufgrund der absehbar geringeren Verstärkungseffekte des CF 602. Durch Verwendung von Ruß N330-Anteilen sollte das gewohnte Wertenniveau gehalten werden. Als Nebeneffekt dieser Rezeptierung ergab sich eine Mischungskostensenkende Erhöhung des Gesamtfüllstoffanteils bei den CF-Mischungen.

#### 3.1.1 Rheologische Untersuchungen

Eine erste Information über die Auswirkungen des Füllstoffaustauschs liefern die in **Tabelle 4** mit aufgeführten Mooney-Viskositäten der Versuchsmischungen. So bewirkt der Austausch von 60 phr N660 gegen 40 phr N330 und 30 phr CF 602 einen Viskositätsanstieg um 5 Mooney-Einheiten. Die Steigerung des CF 602-Anteils auf 40 phr

erhöht die Mooney-Viskosität nur noch geringfügig.

#### 3.1.2 Untersuchungen an den Vulkanisaten

Für alle Mischungen wurden die Vernetzungsisothermen bei 180 °C gem. DIN 53529-A3 mit einem Rubber Process Analyser RPA 2000 ermittelt (Deformationswinkel

Tab. 2: Rohstoffeigenschaften und abgeleitete Anwendungen für Luvomaxx CF-Füllstoffe

Typ	Eigenschaften	Anwendungen
CF 602	<ul style="list-style-type: none"> <li>niedrige Dichte</li> <li>niedriger Heat-build-up</li> <li>exzellente Barriereigenschaften</li> <li>gute Rückprallelastizität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>dynamisch beanspruchte Dichtungen</li> <li>Reifenseitenwand</li> <li>Reifeninnerliner</li> <li>Schläuche</li> <li>Kabelummantelungen</li> </ul>
CF 603	<ul style="list-style-type: none"> <li>niedrige Dichte</li> <li>niedriger Heat-build-up</li> <li>sehr gute Barriereigenschaften</li> <li>gute Rückprallelastizität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reifenseitenwand</li> <li>Reifeninnerliner</li> <li>Antriebsriemen</li> <li>Fördergurte</li> <li>Kabelummantelungen</li> </ul>
CF 704	<ul style="list-style-type: none"> <li>Festigkeit</li> <li>niedriger Heat-build-up</li> <li>gute Rückprallelastizität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reifenseitenwand</li> <li>Antriebsriemen</li> <li>Fördergurte</li> <li>Kabelummantelungen</li> </ul>
CF 805	<ul style="list-style-type: none"> <li>Festigkeit</li> <li>niedriger Heat-build-up</li> <li>gute Rückprallelastizität</li> <li>gute Dispergierbarkeit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Profile</li> <li>Schläuche</li> <li>partieller Ersatz für Ruß N772</li> <li>partieller Ersatz von Kieselsäure in dunklen Mischungen</li> </ul>

Abb. 3: EDX-Mapping von Luvomaxx CF 602 (Rot = K $\alpha$  C, Grün = K $\alpha$  O, Blau = K $\alpha$  Al, Gelb = K $\alpha$  Si; grüne Pfeile = markante Aluminiumsilikatpartikel)

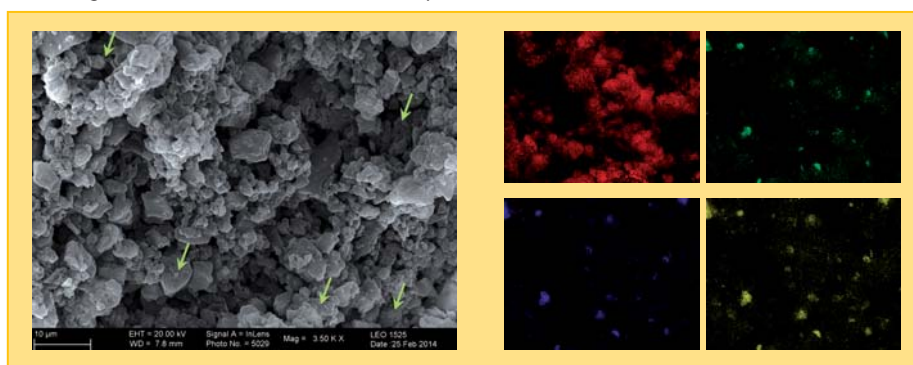
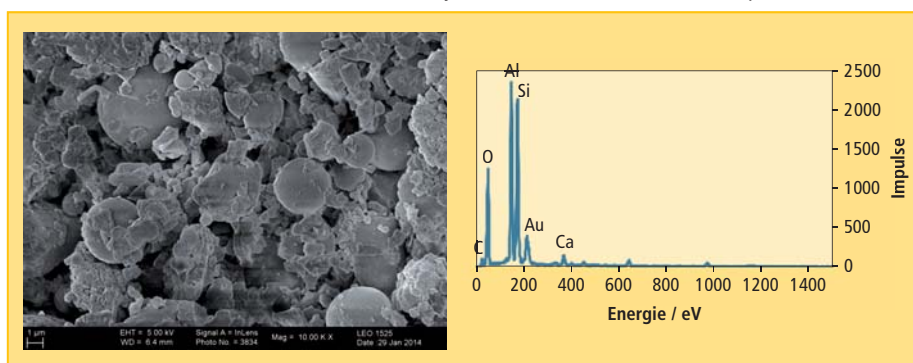


Abb. 4: REM-Detaufnahme und EDX-Elementanalyse von Luvomaxx CF 805 (Au-bedampfte Probe)



0,5°, Frequenz 1,67 Hz). Von den Mischungen wurden ferner Prüfplatten hergestellt ( $t_{90}$ -Vulkanisation) und per Shore-Härte-Bestimmung, Zugversuch, Druckverformungsrest sowie Weiterreißfestigkeit charakterisiert. Eine Übersicht der Ergebnisse zeigen **Abbildung 5** und **Tabelle 5**.

Die CF 602/N330-gefüllten Mischungen weisen grundsätzliche Unterschiede zum reversionsartigen Kurvenverlauf der Referenzmischung auf. Bei langsamerem Vernetzungsverlauf stellt sich ein deutlich höheres  $\Delta$ -Drehmomentniveau ein, ein Plateau wird nicht erreicht. Dabei führt die höhe-

re CF 602-Dosierung in CF 602-40 zu einer noch messbaren weiteren Verlangsamung gegenüber CF 602-30.

Die langsame Vernetzungskinetik wird durch die Mooney-Scorch-Messwerte bestätigt und dürfte auf die mineralischen CF 602-Anteile zurückzuführen sein, die z. B. den Beschleuniger temporär adsorbieren können. Luvomaxx CF 602 muss nicht etwa als inaktiv sondern als semi-aktiver Füllstoff betrachtet werden.

Die höheren Verstärkungsraten der CF 602/N330-Mischungen finden sich wieder in einigen physikalischen Werten der Vulkanisate, etwa in den höheren Härten und Spannungswerten. Die Festigkeitswerte liegen unter dem Niveau der Referenzmischung, insbesondere die CF 602-40-Mischung fällt hier und im Bereich des Druckverformungsrestes ab. Weiterreißfestigkeiten und DVR liegen ansonsten lediglich im Wertebereich des Referenzcompounds.

### 3.1.3 Dynamisch-mechanische Untersuchungen

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Schubmodule wurde mit einem dynamisch-mechanischen Spektrometer an Streifenprüfkörpern ( $40 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ ) ausgeführt. Die Frequenz betrug bei allen Messungen 1 Hz, die Schubverformung 2,5 %. Die Temperatur wurde pro Minute um 1 °C erhöht. Die auf der x-Achse aufgetragene Temperatur ist als Temperatur an der Probe zu verstehen.

Mischung Nr. Rohstoff	801864.1 Referenz / phr	801865.1 CF 602-30 / phr	801866.1 CF 602-40 / phr
Exxon Chlorbutyl 1066		100	
Luvomaxx BC N660	60	0	0
Luvomaxx BC N330	0	40	40
Luvomaxx CF 602	0	30	40
Naphthenisches Öl		8	
Verarbeitungshilfsmittel		7	
PF-Harz SP1045		4	
Maglite DE (MgO)		0,15	
Stearinsäure		2	
Zinkoxid		1	
Luvomaxx MBTS GR 80 (80 % MBTS)		1,9	
Mahlschwefel		0,5	
<b>Summe / phr</b>	<b>184,55</b>	<b>194,55</b>	<b>204,55</b>

Tab. 3: CIIR-Versuchsrezepturen

Mischung Nr.	801864.1 Referenz	801865.1 CF 602-30	801866.1 CF 602-40
<b>Rheometer 10 min bei 180 °C</b>			
$D_{min}/dNm$	0,86	1,21	1,30
$D_{max}/dNm$	5,64	7,23	7,51
$\Delta D/dNm$	4,78	6,02	6,21
$t \cdot \ln k/s$	49	46	41
$t_{20}/s$	64	82	86
$t_{90}/s$	140	320	356
<b>Mooney-Viskositäten</b>			
ML(1+4) 100 °C/ME	52	57	58
Mooney-Scorch 121 °C: $t_5/min$	38	51	55
Mooney-Scorch 121 °C: $t_{35}/min$	42	>60	>60

Tab. 4: Mooney-Viskositäten und Vernetzungskinetik der CIIR-Versuchsmischungen

Abb. 5: Rheometerkurven der CIIR-Mischungen

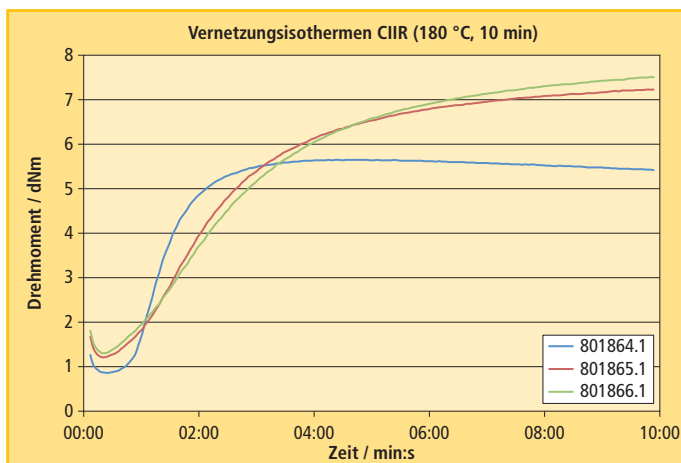
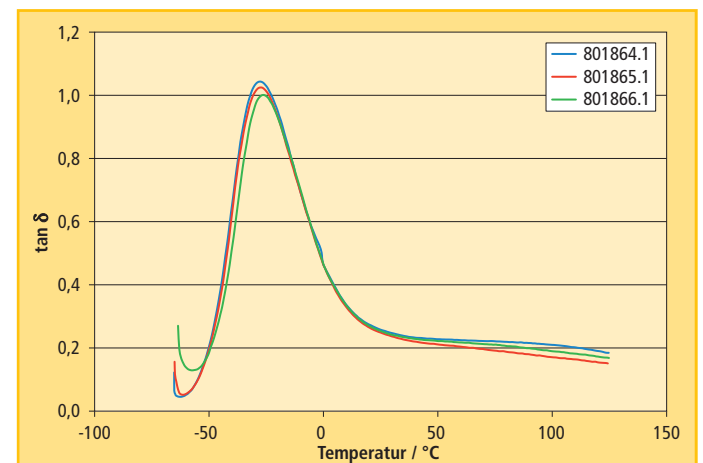


Abb. 6: Verlustfaktor  $\tan \delta$  für die CIIR-Vulkanisate in Abhängigkeit von der Temperatur





Tan  $\delta$ , der Quotient zwischen dem Verlustmodul  $G''$  und dem Speichermodul  $G'$ , gibt Auskunft über das Verhältnis von dissipierter zu elastisch gespeicherter Energie unter Kraftereinwirkung und ist ein Maß für die dynamische Dämpfung bzw. für den Heat-build-up. Ferner ergeben sich Aussagen über den Glasübergangspunkt der Materialien (Kälterichtwert).

Aus den Kurvenverläufen in **Abbildung 6** geht hervor, dass die CF 602/N330-Kombinationen (rot, grün) keine Verschiebung des Glasübergangspunktes hervorrufen. Bei höheren Temperaturen, die auch die Einsatztemperaturen für Fahrzeugreifen abdecken, liegen die tan  $\delta$ -Kurven beider CF 602/N330-Mischungen deutlich unterhalb der Referenzkurve (blau). Aus dem verringerten Verlustmodul im oberen Temperaturbereich lässt sich speziell für die CF 602-30-Rezeptur (rot) ein Optimum an Elastizität bzw. ein Minimum an innerer Reibung im Vergleich zur Referenzmischung ableiten. Trotz Mitverwendung des verstärkenden, die Hysterese steigernden Rußes N330 wird durch Luvomaxx CF 602 die innere Reibung im CIIR-Compound nachweislich verringert.

3.1.4 Permeationsuntersuchungen

Wie beschrieben, ist die Gasundurchlässigkeit des Innerliner-Compounds ein maßgebliches Kriterium für die Betriebssicherheit als auch die Energieeffizienz des Fahrzeugreifens. Gasdurchlässigkeiten können prinzipiell mit einer Permeationszelle und einem Gasnachweis-System, z. B. einem Drucksensor be-

stimmt werden. Hierbei wird das zu prüfende Vulkanisat in der Zelle installiert und bildet die Trennwand zwischen Prüfgas- und evakuierter Probekammer. Bei Kenntnis von Schichtdicke, Oberfläche der Trennwand sowie Prüfdruck/Druckdifferenz zwischen beiden Kammern kann hieraus bei einer bestimmten Prüftemperatur über die anliegende Prüfdauer der Permeationskoeffizient  $P$  ermittelt werden. Er beschreibt die spezifische Verlustleistung eines Materials, die vom Diffusionskoeffizienten  $D$  und Löslichkeitskoeffizienten  $S$  des Gases im Material bestimmt wird:

$$P = D \times S = \frac{dm}{dt} \times \frac{L}{P_1} \times A \text{ (in cm}^3 \times \text{mm / h} \times \text{bar} \times \text{m}^2\text{)}$$

mit  $dm/dt \rightarrow$  Gasvolumenänderung (in  $\text{cm}^3$  pro Zeiteinheit),  $L \rightarrow$  Wanddicke,  $A \rightarrow$  Oberfläche des Prüfkörpers;  $P_1 \rightarrow$  Gasdruck in Prüfgaskammerhälfte

Die Untersuchungen der CIIR-Innerlinervulkanisate erfolgten realitätsnah mit dem Prüfgas Luft unter dem Prüfdruck 3 bar in einer Prüfanordnung, wie **Abbildung 7** dargestellt. Zuerst wurden die Permeationsko-

Tab. 5: Physikalische Werte der CIIR-Vulkanisate

Mischung Nr.	801864.1 Referenz (St.abw.)	801865.1 CF 602-30 (St.abw.)	801866.1 CF 602-40 (St.abw.)
Dichte / g·cm <sup>-3</sup>	1,12 (0)	1,11 (0)	1,12 (0)
Härte / Shore A	48 (0)	51 (0,4)	55 (0,4)
Modul 20 % / MPa	0,5 (0)	0,5 (0)	0,5 (0)
Modul 50 % / MPa	0,7 (0)	0,8 (0)	0,9 (0)
Modul 100 % / MPa	1,1 (0)	1,4 (0)	1,6 (0)
Modul 200 % / MPa	2,4 (0,1)	3,0 (0)	3,3 (0)
Modul 300 % / MPa	3,9 (0,1)	4,4 (0,1)	4,5 (0)
Zugfestigkeit / MPa	9,8 (0,1)	8,6 (0,1)	7,6 (0,1)
Bruchdehnung / %	761 (11)	629 (13)	567 (14)
Weiterreißwiderstand B(b) / N·mm <sup>-1</sup>	26 (0,4)	22 (0,3)	23,5 (0,8)
DVR (72 h, 100 °C, 25 %) / %	54 (2,3)	56 (0,6)	61 (1,2)

Tab. 6: Biegerissbildung\* an CIIR-Vulkanisaten

Mischung Nr.	801864.1 Referenz	801865.1 CF 602-30	801866.1 CF 602-40
Probe Nr. 1	Risse < 0,5 mm	keine Risse	vordere Seite gerissen
Probe Nr. 2	Risse < 0,5 mm	keine Risse	Risse < 0,5 mm
Probe Nr. 3	keine Risse	keine Risse	keine Risse
Probe Nr. 4	Riss 4,6 mm	Riss 3,5 mm	keine Risse

\* Dauerknickbeanspruchung nach DIN ISO 132 (De Mattia – Rissbildungstest) 96 h, Raumtemperatur, ca. 1 728 000 Zyklen, Biegefrequenz 5 Hz

Abb. 7: Messanordnung für Permeationstest (Quelle: Freudenberg Forschungsdienste SE & Co. KG)

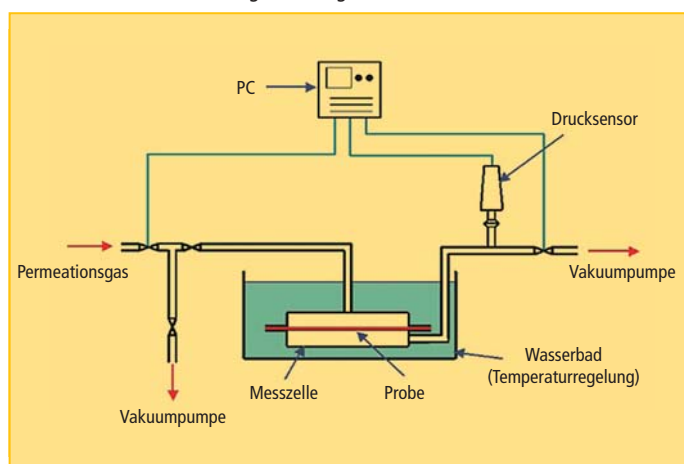
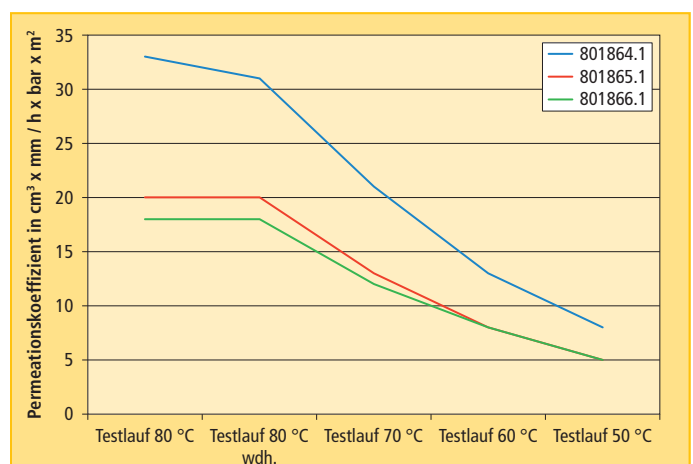


Abb. 8: Gaspermeationstests an CIIR-Vulkanisaten (Luft, 3 bar)



effizienten bei 80 °C doppelt bestimmt, im Anschluss an die 80 °C-Wiederholungsmessung die Prüftemperatur in 10 K-Schritten abgesenkt. In **Abbildung 8** sind die Permeationskoeffizienten gegen die Temperatur für die Messpunkte zwischen 80 °C und 50 °C aufgetragen.

Aus der Grafik wird ersichtlich, dass für die CF 602/N330-Prüfkörper (rote u. grüne Kurve) wesentlich niedrigere Permeationskoeffizienten über den gesamten Messtemperaturbereich resultieren. Die Permeationsraten der Referenz (blaue Kurve) werden um 35–39 % unterschritten. Dabei ist noch eine

graduelle Verbesserung von CF 602-30 phr hin zu CF 602-40 phr zu verzeichnen. Diese Befunde sind ein Beleg für die wirksame Barrierefunktion der plättchenförmigen Kohlenstoffpartikel von Luvomaxx CF 602.

### 3.1.5 Dauerbiegeversuch

In Ergänzung zur dynamisch-mechanischen Analyse wurden die drei CIIR-Compounds einem praktischen dynamischen Dauerbelastungstest unterzogen. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in **Tabelle 6** aufgeführt. Sowohl die vier Referenzproben als auch die Proben der beiden CF/N330-Vulkanisate zeigten partielle Rissbildung.

Als Hauptaussage kann festgehalten werden, dass die Anwesenheit von CF-Füllstoff die Biegebelastbarkeit des Vulkanisates nicht herabsetzt. Graduell die geringste Rissbildungstendenz zeigt die Mischung CF 602-30.

### 3.2 Luvomaxx CF 805 in EPDM-Profilmischungen

Profilmischungen aus witterungsbeständigem EPDM leiden unter zwei grundsätzlichen Problemen: sie müssen a) sehr gute Eigenschaften wie Oberflächenbeschaffenheit, Formbeständigkeit bieten und sollen b) den OEM keine hohen Kosten verursachen. Der Einsatz von Low-grit-Spezialrußen hoher Reinheit ist daher für im Sichtbereich eingesetzte Profilcompounds plausibel, wird aber bei der Kalkulation des Mischungspreises nicht gerne gesehen.

Der Ansatz für die Erprobung von CF-Füllstoffen war der partielle Austausch eines semi-verstärkenden Low-grit-Rußes (nicht ASTM-klassifiziert; OAN 120 ml/100 g, Iodadsorption 27 mg/g, ähnlich N650) gegen Luvomaxx CF 805 bei ebenfalls partieller Reduzierung der Weichmacherdosierung. Der CF-Typ 805 mit der niedrigsten erwartbaren Verstärkungswirkung sollte sich gut einmischen lassen, gute Extrudierbarkeit, glatte Oberflächen und hohe Füllgrade ermöglichen. Die geringen Anteile plättchenförmiger Kohlenstoffpartikel in CF 805 dürften im Mischprozess die Füllstoffdispersion begünstigen. Die potenzielle Senkung der Mischungsviskosität durch CF 805 sollte

Mischung Nr.: Rohstoff	801879.1 Referenz / phr	801880.1 CF 805-30 / phr	801881.1 CF 805-40 / phr
EPDM Vistalon 7500		100	
Low-grit-Ruß	130	100	90
Luvomaxx CF 805	0	30	40
Tudalen D19	85	70	70
Kreide		40	
Rhenofit F (CaO)		10	
PEG 6000		3	
Stearinsäure		1	
Zinkoxid aktiv		4	
Luvomaxx CBS GR 80		1,5	
Luvomaxx MBTS GR 80		0,7	
Luvomaxx ZBEC GR 70		0,7	
Luvomaxx TBzTD 70		0,7	
Mahlschwefel		1,3	
<b>Summe / phr</b>	<b>377,9</b>	<b>362,9</b>	<b>362,9</b>

Tab. 7:  
EPDM-Versuchsrezepturen

Mischung Nr.	801879.1 Referenz	801880.1 CF 805-30	801881.1 CF 805-40
<b>Rheometer 10 min bei 180 °C</b>			
$D_{min}/dNm$	1,07	0,89	0,76
$D_{max}/dNm$	13,29	12,92	12,80
$\Delta D/dNm$	12,22	12,03	12,04
$t \cdot \ln k/s$	36	41	41
$t_{20}/s$	50	54	54
$t_{90}/s$	306	273	248
<b>Mooney-Viskositäten</b>			
ML(1+4) 100 °C/ME	57	51	46
Mooney-Scorch 121 °C: $t_5/min$	11	13	13
Mooney-Scorch 121 °C: $t_{35}/min$	16	18	18

Tab. 8:  
Mooney-Viskositäten  
und Vernetzungskinetik  
der EPDM-Versuchsmischungen

Tab. 9: Physikalische Werte der EPDM-Vulkanisate

Mischung Nr.	801879.1 Referenz (St.abw.)	801880.1 CF 805-30 (St.abw.)	801881.1 CF 805-40 (St.abw.)
Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1,23 (0,01)	1,26 (0)	1,26 (0)
Härte / Shore A	65 (0,5)	60 (0,4)	50 (0,4)
Modul 20 % / MPa	0,7 (0)	0,6 (0)	0,5 (0)
Modul 50 % / MPa	1,4 (0)	1,1 (0)	0,7 (0,1)
Modul 100 % / MPa	3,1 (0,1)	2,2 (0)	1,1 (0,2)
Modul 200 % / MPa	6,4 (0,1)	4,9 (0,1)	2,4 (0,5)
Modul 300 % / MPa	9,0 (0,1)	6,8 (0,1)	3,7 (0,7)
Zugfestigkeit (ZF) / MPa	10,3 (1,3)	9,6 (0,2)	7,7 (1,1)
Bruchdehnung (BD) / %	357 (49)	423 (12)	629 (44)
Festigkeitsprodukt (ZF x BD)	3 677	4 060	4 843
Weiterreißwiderstand B(b) / $N \cdot mm^{-1}$	15,9 (1,0)	12,3 (0,3)	18,7 (2,1)
DVR (72 h, 100 °C, 25 %) / %	41 (1,5)	28 (1,5)	25 (1,5)

durch Reduzierung des Weichmacheranteiles ausgeglichen werden. Geringere Weichmacherdosierungen können ferner hilfreich sein, um mit dem Material niedrige Fogging-Werte zu erzielen.

3.2.1 Rheologische Untersuchungen

Der partielle Austausch des Low-grit-RuBes durch Luvomaxx CF 805 bewirkt eine Absenkung der Mischungviskosität um 6 bzw. mit weiter steigendem CF 805-Anteil um 11 Mooney-Einheiten. Die Verminderung der Weichmacherdosis von 85 phr auf 70 phr scheint den viskositätssenkenden Effekt von CF 805 nicht ausgleichen zu können. Hier ist Potenzial für weitere Steigerungen der CF 805-Dosis und Weichmacherreduzierungen erkennbar.

3.2.2 Untersuchungen an den Vulkanisaten

Sowohl die Daten des Mooney-Scorchversuchs als auch der Vulkametrie zeigen, dass CF 805 die Vernetzungskinetik nur geringfügig beeinflusst. Die Mooney-Scorchwerte der CF 805-Mischungen zeigen eine leichte Verzögerung an. Die Vernetzungsisothermen der CF 805-Mischungen gleichen ein nur geringfügig verzögertes Anspringen durch einen etwas steileren Drehmomentanstieg aus (Tab. 8, t-In k-Werte). Bei nahezu deckungsgleichem Kurvenverlauf liegen die Δ-Drehmomente der CF 805-Mischungen (Abb. 9, rote und grüne Linie) nur geringfügig unterhalb des Referenzlevels (Abb. 9, blaue Linie).

Die physikalischen Daten zu den EPDM-Vulkanisaten ergeben sich aus Tabelle 9. Im Zugversuch liegen die Modulwerte und die Zugfestigkeit für CF 805-30 lediglich auf dem Niveau der Referenz, die Werte der Mischung CF 805-40 fallen niedriger aus, was einer Zunahme an Elastizität entspricht. Mit sehr hohen Bruchdehnungen ergeben sich jedoch für die CF 805-Mischungen Festigkeitsprodukte über dem Niveau der Referenz. Für die Mischung CF 805-40 steigert sich deutlich die Dehnfähigkeit bei ebenfalls verbesserter Weiterreißfestigkeit. Weiterhin bemerkenswert ist eine signifikante Verbesserung des Druckverformungsrestes für beide CF 805-haltigen Mischungen, obwohl deren

Shore A-Härten niedriger als die der Referenzmischung sind.

3.2.3 Prüfung des Extrusionsverhaltens und der Dispersionsgüte

Beim Rheovulkameterversuch wurden die drei EPDM-Prüfmischungen bei 80 °C und 292 bar Spritzdruck durch eine 2 mm-Düse gepresst. Dabei resultierten maximale Volumengeschwindigkeiten von 151 mm³/s für die Referenz, 304 mm³/s für CF 805-30 und 475 mm³/s für CF 805-40. Die gesteigerten Fließraten stehen unmittelbar in Zusammenhang mit der zunehmenden CF 805-Dosis, wie schon für die sinkenden Mooney-Viskositäten festgestellt wurde. Eine optische Beurteilung der am Rheovulkameter extrudierten Rundprofile ergab bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit keine Abweichungen voneinander.

Die Dispersionsgüte der Füllstoffe wurde mittels der am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie entwickelten lichtoptischen DIAS-Methode (Dispersion Index Analysis System) quantitativ bestimmt. Von blasenfreien vulkanisierten Prüfkörpern der drei Testmischungen wurden jeweils zehn Glanzschnitte angefertigt und unter dem Objektiv

eines Auflichtmikroskops mit spezieller Objektbeleuchtung per Digitalfotografie dokumentiert und mit EDV-technischer Hilfe ausgewertet. Eine Übersicht der Resultate ist in Tabelle 10 aufgeführt.

In Bezug auf die Füllstoffdispersion ist festzuhalten, dass alle drei Mischungen als „gut“ bis „sehr gut“ zu bewerten waren. In den ermittelten Werten zeigt sich numerisch eine tendenzielle Abnahme der Dispersionsqualität sowie eine tendenzielle Zunahme der mittleren Partikelgröße. Letzteres ist jedoch nicht verwunderlich, wenn man sich die in Kapitel 2 erläuterten Partikelgrößencharakteristika der CF-Füllstoffe vor Augen führt. Verglichen mit den eingesetzten CF 805-Anteilen sind die erwähnten Änderungen als geringfügig einzustufen.

Ein optischer Eindruck der Füllstoffdispersion wird in Abbildung 10 vorgestellt.

4. Zusammenfassung

In einer Richtrezeptur für CIIR-Reifeninnerliner wurde Ruß N660 gegen Kombinationen von Ruß N330 und Luvomaxx CF 602 ausgetauscht. Bei geringfügig höheren Mi-

Mischung Nr.	801879.1 Referenz	801880.1 CF 805-30	801881.1 CF 805-40
Verhältnis Low-Grit-Ruß : CF 805 / phr	130 : 0	100 : 30	90 : 40
Verhältnis Low-Grit-Ruß : CF 805 / rel. %	100 : 0	77 : 23	69 : 31
Dispersionskoeffizient / %	95,7	92,0	90,2
Anzahl Partikel	861	1431	1641
Größte gefundene Partikelfläche / µm²	5028	1895	1119
Mittlere Partikelfläche / µm²	66,1	73,4	78,0
Mittlerer Partikeldurchmesser / µm	9,2	9,7	9,9

Tab. 10: Ergebnisse der DIAS-Füllstoffdispersion für die EPDM-Vulkanisate

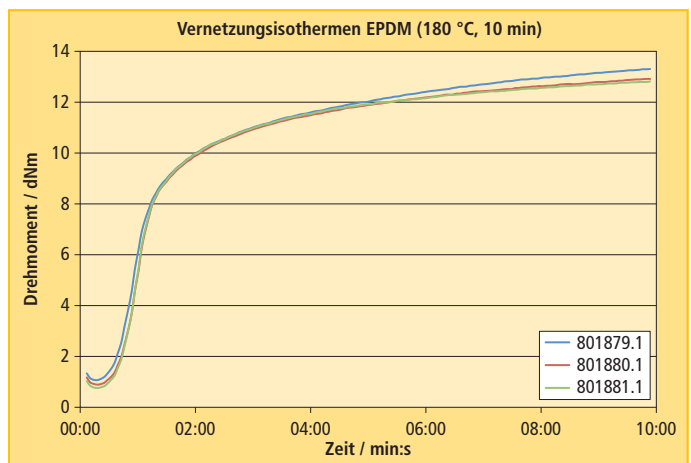


Abb. 9: Rheometerkurven der EPDM-Mischungen

schungviskositäten und verlangsamter Vernetzungskinetik ergaben sich für die CF-Vulkanisate höhere Vernetzungsniveaus und höhere Spannungswerte. Die Wertebilder der CF-Versuchsmischungen für Festigkeit, Weiterreißwiderstand und Druckverformungsrest kamen hingegen nur leidlich an die Referenz heran.

In weiteren anwendungsorientierten Versuchen zeigte sich, dass Luvomaxx CF 602 die Gaspermeabilität der CIIR-Vulkanisate deutlich reduziert. Ebenso wird deren innere Reibung unter dynamischer Beanspruchung durch CF 602 trotz Mitverwendung des aktiven, hysteresesteigernden Rußes N330 verringert. Die gegenüber den Aggregaten des N660 größeren, anisotropen Partikelgeometrien von Luvomaxx CF 602 führten im De-Mattia-Dauerbiegeversuch zu keiner Verschlechterung der mechanischen Belastbarkeit im Vergleich zur Referenzmischung. Speziell mit der Mischung CF 602-30 wurde ein relatives Optimum für die innerlinerspezifischen Eigenschaften erhalten. Notwendig wäre eine Anpassung des Vernetzungssystems für die CF-Versuchsmischungen.

In der Versuchsserie mit EPDM-Profilmischungen wurden ein semi-verstärkender Low-Grüt-Spezialruß (ähnlich zu N650) sowie der paraffinische Weichmacher partiell gegen Luvomaxx CF 805 ausgetauscht. Der Austausch führte mit Zunahme der CF 805-Dosis trotz Verringerung des Weichmacheranteils zu fortlaufend sinkenden Mooney-Viskositäten. Auch im Rheovulkameterversuch ließen sich die Austragsraten proportional zur CF 805-Dosierung steigern. Hier zeichnet sich ein größeres Potenzial zur Steigerung des CF 805-Füllgrads sowie des

Weichmacheraustauschs gegen CF 805 ab. Die Möglichkeit mit reduzierten Weichmacheranteilen zu arbeiten, bedeutet auch eine Verringerung der Ausblüh- und Foggingtendenzen der EPDM-Bauteile im Fahrzeuginnenraum.

Die RPA-Vernetzungskurven und Mooney-Scorchversuche der Referenz sowie der CF 805-Versuchsmischungen wiesen nahezu identische Kurvenverläufe und Vernetzungsgeschwindigkeiten auf. Änderungen waren hingegen bei den mechanischen Eigenschaftsbildern zu verzeichnen. So verringerten sich die Spannungs- und Zugfestigkeitswerte der CF 805-Mischungen, jedoch steigerte sich deren Dehnungsfähigkeit deutlich. Hieraus resultierten signifikante Zunahmen der Festigkeitsprodukte. Ebenfalls positiv fielen der gesteigerte Weiterreißwiderstand des Compounds CF 805-40 sowie die erheblich niedrigeren Druckverformungsreste für beide CF 805-haltigen Vulkanisate auf.

Eine Überprüfung der Dispersionsgüte der Füllstoffe mittels der lichtoptischen DIAS-Methode ergab für alle EPDM-Mischungen gute bis sehr gute Resultate. Die Dispersionskoeffizienten der CF 805-Compounds verringerten sich graduell mit zunehmendem CF 805-Gehalt. Die Änderungen sind jedoch als geringfügig einzustufen. Relativ hohe Dosiermengen sowie die größeren Partikeldurchmesser des CF 805 führen nicht zu einer Verschlechterung der Oberflächengüte.

Generell machen die Versuchsergebnisse deutlich, dass Luvomaxx CF-Füllstoffe nicht nur ein ökologisch vorteilhafter Ersatz für Ruß sind, sondern auch zur gezielten Verbesserung der Barrierefunktion sowie der phy-

sikalischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Elastomerbauteilen dienen können.

## 5. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Dipl.-Chem. Martin Wildemann vom Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Luinstra, für seine rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Luvomaxx CF-Füllstoffe.

## 6. Literatur

- [1] Erster völlig fossilfreier PKW-Reifen im japanischen Ersatzmarkt", Pressemitteilung der Firmen Dunlop und Sumitomo Tires zu Dunlop Enasave 100, Neue Reifenzeitung, Ausgabe 29. November 2013
- [2] "Bridgestone Displayed Concept Tire of 100 % Sustainable Materials at the 2012 Paris Motor Show", Broschüre Bridgestone Corporation, Annual Report 2012, Operational Review, 8
- [3] M. van Urk et al., Keltan ECO, Präsentation auf der Technomer Fachtagung, Chemnitz, November 2013
- [4] D. Shaw, Was macht einen Reifen „grün“?, GAK 67/01 (2014), 24
- [5] C. Twigg et. al., Grüner Ruß aus Altreifen, GAK 67/01 (2014), 30
- [6] „Reifen als Rohstoff“, Pressemitteilung Pyrolyx AG, Handelsblatt-Beilage „Zukunft Deutschland“, Ausgabe 2. Oktober 2013, 13
- [7] M. Wojtowicz, The Manufacture of Carbon Black From Oils Derived From Scrap Tires, Forschungsprojekt der US-Umweltschutzbehörde EPA, EPA Contract Number 68D99080, 1999-2001

**Abb. 10:** DIAS-Bild von: a) Referenzmischung 801879.1, b) CF 805-30, Nr. 801880.1 und c) CF 805-40, Nr. 801881.1

