

KURZVERÖFFENTLICHUNG

**Entwicklung formaldehydfreier Haftvermittlerschichten für
Hochmodulfaser-Verbundmaterialien**

Autoren: Dr. Frank Gähr
Susanne Segel

Forschungsstelle: Institut für Textilchemie und Chemiefasern (ITCF)

Erschienen: 15.06.2021

Bearbeitungszeitraum: 01.08.2018 – 31.01.2021

1. Einleitung und Problemstellung

Die Energieübertragung in einem faserverstärkten Verbundwerkstoff findet in der Regel über eine energiedissipierende, haftvermittelnde Schicht statt, das sogenannte "Interface" [1,2]. An solche Schichten werden große Anforderungen gestellt. Grundvoraussetzung zur Konstruktion hochfester, möglichst verschleiß- und ermüdungsarm Arbeit aufnehmender Verbundbauteile ist, dass das Interface eine maximale Übertragung der einwirkenden Kräfte bzw. Impacts gewährleistet [3]. Um die Vermittlung guter Hafteigenschaften zu gewährleisten, werden in Reifen, Gurten und technischen Bändern heute überwiegend Dip-Formulierungen auf der Basis von Resorcinol-Formaldehyd-Dispersionen (RF) eingesetzt, die nach thermischer Behandlung das Interface ausbilden. Hierbei spielt eine große Rolle, dass Formaldehyd ein quasi idealer Vernetzer (Crosslinker) ist. Es können 3-dimensionale Netzwerke aufgebaut werden, die beständig gegen Hitze und Ermüdung sind [4]. Neben der Eigenschaft, säurekatalysiert vernetzte Systeme aufzubauen, hat Formaldehyd jedoch die negative Eigenschaft, gegenüber Proteinen - und damit gegenüber Humanmatrizes – eine vernetzende Wirkung zu entfalten. Mittlerweile wurde Formaldehyd durch das Risk Assessment Committee Ende 2012 bzw. Juni 2014 als CMR-Stoff eingestuft (carcinogen: Klasse 1B, mutagen: Kategorie 2). Verbindlich für die Industrie wurde die Einstufung und Kennzeichnungspflicht für Produkte mit einem Gehalt an 0,1% Formaldehyd am 1. April 2015. Seit 2017 wird Formaldehyd in REACH als SVHC-Stoff gelistet [5-8]. Dies bedeutet für die verarbeitende Industrie formaldehyd-basierter

Rohstoffe, dass entsprechende Schutzmaßnahmen für die Mitarbeiter getroffen bzw. für Verbraucher kenntlich gemacht werden müssen. Betroffen sind demnach alle Betriebe, die RF-Systeme verarbeiten, an erster Stelle sind hier die Reifenhersteller zu nennen. So wurden im Jahr 2016 insgesamt allein für Reifen 200.000 t Naturkautschuk verarbeitet [9]. Der Umsatz des größten deutschen Reifenherstellers belief sich in 2016 allein in diesem Segment auf 10,7 Mrd. € [10]; weitere technische Elastomererzeugnisse (TEE) machen für diese Firma noch einmal einen mindestens doppelt so hohen Betrag aus. RF-Latex-Systeme (RFL) gelten in der Reifenindustrie als nahezu unverzichtbar. In der Regel werden die Reifencordgarne bereits vom Cordhersteller mit RFL beschichtet an den Reifenhersteller geliefert. Das heißt, die Formaldehydproblematik betrifft sowohl Reifenhersteller als auch die Cordproduzenten in gleichem Maße.

In wissenschaftlich-technischer Hinsicht hängt im Allgemeinen vieles davon ab, welche Verstärkungsfasern vorliegt und welches Harz appliziert werden soll - letztendlich spielen hier immer auch wirtschaftliche Gründe eine Rolle. Größtes Problem für alle Hersteller ist, dass RF-Dips als absolut ausgereift gelten. Daher sind aus Gründen der Formaldehydproblematik die Anstrengungen derzeit immens, auf entsprechend formulierte und formaldehydhaltige bzw. -abspaltende Rezeptur-zumischungen zu verzichten.

Welche besonderen Herausforderungen an das Interface hierbei gestellt werden, mag sich am Beispiel eines Zahnriemens im Verbrennungsmotor erschließen [11]. Die Zylinder eines 4-Zylinder-Viertaktmotors zünden im Abstand von 180° Kurbelwellenwinkel. Das heißt, alle halbe Umdrehung werden Kolben, Pleuel, Kurbelwelle und somit auch der Riemenantrieb beschleunigt, um bis zur Zündung des nächsten Zylinders wieder an Geschwindigkeit oder Drehzahl zu verlieren. Für den quasielastischen Zustand bedeutet das einen Wechsel zwischen Dehnung und Entspannung, was mit dem sog. „Peitscheneffekt“ beschrieben wird.

Ähnlich sieht es für Reifen aus: ein steter zyklischer Wechsel zwischen Relaxation und Höchstzugkraftbeanspruchung, gemischt in vielen Fällen mit einer Scherbeanspruchung, kann im schlimmsten Fall zur Delamination von Cord/Karkasse und Gummi führen. Die einwirkenden Kräfte, die meist völlig unterschiedlicher Natur sind, sind im Extremfall außerordentlich. Sie zu dämpfen oder ganz abzapfen ist die Hauptaufgabe der Materialentwicklung, denn – wie im Falle von Reifen – kann dies lebensrettend sein. Entscheidend ist, dass die einwirkenden Kräfte, die exorbitant hoch sein können, von der Matrix des Verbundes (Gummi, Polyurethan o.ä.) auf die Verstärkungsfasern abgeleitet werden. Im Grunde handelt es sich also darum, dass das zwischen Matrix und

Verstärkungsfaser sich befindliche Interface diese Kräfteinwirkung – sprich den Modul – aufnimmt (abpuffert) und das heißt, dass es wichtig ist, ein Interface zu schaffen, das, ohne selbst viel Energie zu absorbieren, sämtliche Kräfte (Energie) an die dafür prädestinierte Cordfaser weiterzugeben imstande ist [3]. Für einige Faserarten (PES, p-Aramid) ist weiterhin eine Vorbehandlung, z.B. in Form einer Plasmabehandlung zweckmäßig, um eine gute Benetzung mit dem Dip zu gewährleisten [12,13].

Die fortwährende Verbesserung der Eigenschaften von Zwischenschichten (Interfaces) spielt in der Forschung und Weiterentwicklung faserverstärkter Verbundwerkstoffe eine zentrale Rolle. Dieser Entwicklung stehen die von legislativ/exekutiver Seite aus gemachten Forderungen hinsichtlich eines weitgehenden Verzichts auf formaldehydfreisetzende Faser- bzw. Garnimprägnierungen (sog. Dips) entgegen. Aus diesem Grund widmen sich seit einiger Zeit Forschungsarbeiten intensiv mit der Suche nach Alternativen. Hierbei sind beispielhaft zu nennen Systeme auf Basis Acrylat/Isocyanat/Epoxiden (z.B. Kordsa) [14] oder [15], die Koronabehandlung von p-Aramid (Tejin) [12] oder Sol-Gel-Ausrüstungen kombiniert mit Plasmabehandlungen [16]. Die Reduzierung von Formaldehyd in Produkten ist darüber hinaus ein gesellschaftliches Ziel, welches von der ECHA im Rahmen von REACH manifestiert wird. Entsprechend fördert die Entwicklung von formaldehydfreien Systemen mit vergleichbarer Performance wie konventionelle Systeme die Sicherheit und Gesundheit der Bevölkerung.

2. Stand der Forschung und Entwicklung

2.1 Resorcinol-Formaldehyd-Latex- Haftsystem für textile Festigkeitsträger

Bei der Verwendung von Verstärkungsfasern in Kombination mit einem Elastomer ist eine gute Haftung, d.h. eine aufeinander abgestimmte chemische und physikalische Reaktivität in der Grenzfläche unerlässlich, insbesondere für Hochsicherheitsprodukte wie Reifen. Die Haftung zwischen unbehandelten Fasern und einer Kautschukmatrix ist aufgrund der signifikanten Unterschiede, wie z.B. in Modul, Dehnung, Polarität sowie Reaktivität, immer unzureichend. Um die Haftung zu verbessern, werden üblicherweise Haftvermittlersysteme angewandt, die als Brücke zwischen Elastomer und Verstärkungsfasern dienen. RF(L)-Dips gelten heute als im Wesentlichen ausgereifte Formulierungen zur Verwendung als Interface in faserverstärkten Kautschukprodukten. Die chemische Grundzusammensetzung von RF(L)-Dips ist, unabhängig vom späteren Einsatz, relativ ähnlich [2,3,17-19].

Als Verstärkungsfasern werden meist synthetische Fasern wie PA66, Polyester, Aramide sowie Rayon eingesetzt.

Rayon und aliphatische Polyamide haben eine glatte Oberfläche; daher gibt es keine Verzahnungen der Filamente in die Matrix. Diese Faserpolymertypen zeigen jedoch aufgrund ihrer frei zugänglichen Endgruppen bereits ausreichend gute Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen den textilen Festigkeitsträgern und dem Haftvermittlersystem (RFL-Dip). Bei den cellulosischen Fasern und PA66 können durch Kondensationsreaktionen zwischen den Methylolgruppen des Harzes (Vorkondensat) und aktiven H-Atomen bzw. Amidgruppen in den Polymerketten kovalente Bindungen aufgebaut werden. Für Polyesterfasern und Aramid ist die RFL-Dip-Behandlung allein nicht ausreichend. Chemisch resistent, haben diese Polymere nur sehr wenige freie Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen (PES) bzw. gar keine chemischen Bindungen, an denen die Reaktion zum Harz unter den gegebenen Bedingungen möglich sein könnte. Im Falle von Aramidfasern sorgen die sperrigen aromatischen Gruppen für eine starke sterische Abschirmung der Amidfunktionalitäten. Daher werden sowohl Polyester- als auch Aramidfasern mit einem Predip voraktiviert (Epoxid \pm Isocyanatverbindungen). Dadurch wird eine chemische Bindung zwischen RFL und Epoxygruppen möglich.

Herstellung des RFL-Dips und Funktion der Inhaltsstoffe

Der RFL-DIP ist eine Emulsion von Kautschuklatex in einer Lösung aus Resorcin und Formaldehyd in Wasser. Sofern nur Latex auf die Cordgarne aufgebracht würde, würde dieses zwar eine Wechselwirkung mit der Gummimatrix ermöglichen, jedoch nicht mit der Faser selbst wechselwirken; die Latexschicht hätte nur schwache mechanische Eigenschaften. Durch Zugabe von Resorcin und Formaldehyd nimmt die Schicht in ihrer Polarität und demzufolge auch die mechanischen Eigenschaften zu.

Das Harz kann prinzipiell als basisch katalysiertes Resol oder als säurevorkondensierter Novolak eingesetzt werden. Bei Novolaken handelt es sich im Wesentlichen um ein eindimensionale, nicht quervernetzte Harze, da die Säurekatalyse zur Aktivierung der orthoständigen Protonen führt, während das Resol Quervernetzungen trägt (sowohl ortho- als auch para-Stellung sind aktiviert). Aus diesem Grunde muss eine Rezeptur, die auf einem Novolak basiert, immer mehr Formaldehyd zur weiteren Quervernetzung enthalten als andere Rezepturen, die auf Resolen aufbauen. Beide Rezepturen führen im Normalfall zu vergleichbaren Ergebnissen

Die Herstellung eines typischen RFL-Dips erfolgt in zwei Stufen. Zunächst wird eine basische, wässrige Lösung von Resorcin und Formaldehyd für mehrere Stunden (6h) bei Raumtemperatur unter Bildung des Resorcin-Formaldehyd-Vorkondensats gereift. Während

des Reifeprozesses findet ein gewisses Ausmaß an Kondensation statt. Das Vorkondensat kann auch im Handel bezogen werden. Es besteht aus Mono-, Di- und Trimethylolresorcinen. Danach wird die Harzlösung zu einer Mischung von Latex und Wasser gegeben und weitere Stunden gereift (18h). Die Menge und das Verhältnis von Latex und Wasser kann variiert werden, um den gewünschten RFL-Dip zu erreichen. Ein RFL-Dip hat einen typischen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% und einen pH-Wert von etwa 10. Das Resorcin-Formaldehyd-Polymer ist ein Duroplast und gehört zur Klasse der Phenolharze. Mehrere Studien haben gezeigt, dass die Struktur des ausgehärteten RFL aus einer kontinuierlichen Harzphase und dispergierten Latexpartikeln besteht. Der Latexteil wechselwirkt unter Wärmeeinwirkung mit der den Cord umgebenden Gummimatrix.

Das Reaktionsprodukt dieser Substanzen ist entscheidend für die Eigenschaften des Dips. Zu diesen gehören Viskosität, Beständigkeit, Haftfestigkeit und Flexibilität.

Viele RFL-Variablen wie Formaldehyd/Harz-Verhältnis, Harz/Latex-Verhältnis, Pick-up (DPU), pH-Wert, Aushärtungszeit, Temperatur des Tauchbads sowie der Einfluss von Umweltaspekten wie UV- und Ozonangriff wurden untersucht und ihr Einfluss auf die Adhäsion in einer Vielzahl von Veröffentlichungen [20,21] beschrieben. Die wichtigsten Aspekte werden nachfolgend genannt.

a) Verhältnis Formaldehyd zu Resorcinol

Formaldehyd und Resorcinol reagieren auf ähnliche Weise wie bei der Bildung von Bakelit. Die Kondensationspolymerisation unter Bildung einer 3-dimensional vernetzten Resolstruktur findet in basischer Umgebung statt. Natriumhydroxid dient als Katalysator. Das Reaktionsschema ist in folgenden Abbildungen dargestellt.

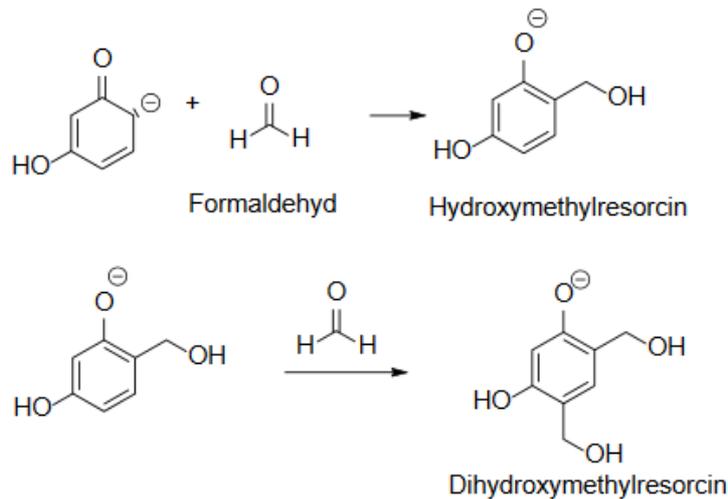


Abb. 1: Hydroxymethylierung von Resorcin: Reaktion von Resorcinat elektrophile aromatische Substitution an Formaldehyd zu einem Hydroxy- und Dihydroxymethylresorcin

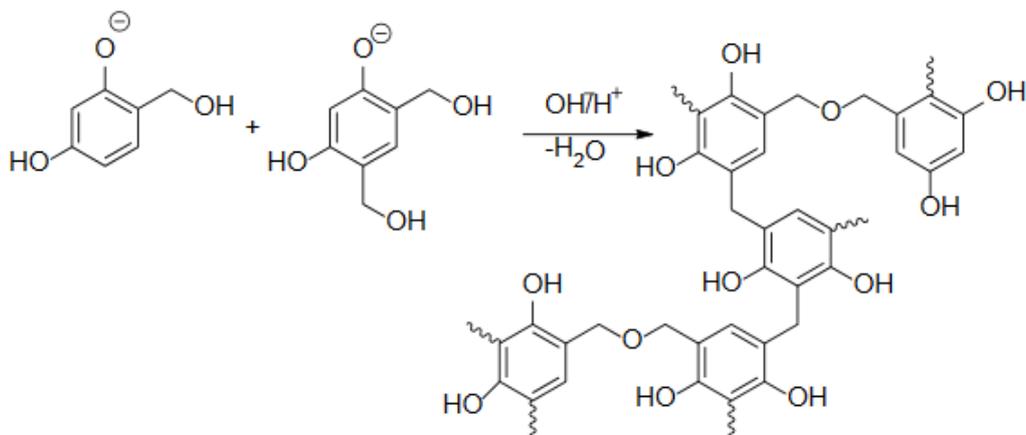


Abb. 2: Bildung einer Resol-Struktur mit Methylen- und Dimethylenetherbrücken in basischer Umgebung

Die Geschwindigkeit der Methylolbildung, Molekulargewicht und die Netzwerkstruktur des HF-Harzes variieren mit dem Verhältnis von Formaldehyd zu Resorcinol.

Eine Erhöhung der Formaldehydmenge erhöht die Geschwindigkeit und Menge der Methylolbildung. Aufgrund dieser Methylolfunktionalität kann die Reaktion mit einem anderen Resorcinol-Molekül erfolgen. Die Methylolfunktionalität erhöht ebenfalls die

Wechselwirkung des Dips zur Faser-Predip-Seite durch z.B. Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Erhöhung des Formaldehyd-Resorcinol-Verhältnisses erhöht sowohl den Grad der Kondensation als auch den Grad der Verzweigung. Dies führt zur Bildung von Produkten mit höherem Molekulargewicht.

Die Konzentration, die Reifezeit und Temperatur der Harzlösung, sowie die Aushärtezeit und Temperatur des RFL-Dips beeinflussen ebenfalls die Kondensationsrate.

b) Latexart

Erfahrungsgemäß erhält man die beste Verträglichkeit zwischen dem Polymer des Festkautschuks und dem Polymer im Latex bei den in Tabelle 1 aufgeführten Kombinationen.

Tabelle 1: Universelle Verträglichkeiten zwischen Kautschuk und Latex

Polymer des Festkautschuks	Polymer im Latex
Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Isopren-Kautschuk (IR)	Vinylpyridin-Kautschuk (VP und/oder SBR)
Naturkautschuk (NR), Butylkautschuk (BR)	VP
Chloropren-Kautschuk (CR)	CR
Acrylnitril-Butadienkautschuk (NBR)	NBR
Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)	bis heute keine universelle Lösung

Das am häufigsten verwendete Latex für die Ausrüstung von Polyamid, Polyester und Aramid basiert auf einem Terpolymer aus Styrol, Butadien und 2-Vinylpyridin (VP-Latex). Untersuchungen zeigten, dass ein VP-Gehalt von 15 Gew.-% im Latex der optimale Wert ist und zur höchsten Adhäsion führt.

Vorteile:

- Anwendung höherer Dip-Härtungstemperaturen als für SBR-Latex möglich
- die Polarität des VP-Monomeren ist hoch, dadurch wird die Interaktion mit der Faser erhöht

- bessere Wechselwirkung bzw. hohe Verträglichkeit mit dem Resorcin-Formaldehyd (RF)-Harz
- vulkanisierter VP-Latex weist eine hohe Festigkeit auf
- schnelle Aushärtung und sehr geringe Ablagerungen bei hohen Schichtgeschwindigkeiten möglich
- lange Topfzeiten

Allerdings können aufgrund des hohen Moduls des VP-Terpolymers die Ermüdungseigenschaften eines RFL-Dips, der VP-Latex enthält, schlechter sein.

c) Verhältnis Harz zu Latex

Wenn ein zu niedriger Harzgehalt verwendet wird, wird die Filmstärke aufgrund unzureichender Querverbindungen gering sein. Auch da das Harz bevorzugt an den Faseranteil des Gummiverbundes anbindet, wird eine Abnahme der Haftung festgestellt.

Wenn ein zu hoher Harzanteil verwendet wird, wird der getauchte Cord aufgrund des hohen Moduls des gehärteten RFL-Films sehr steif sein. Durch den geringeren Latexanteil, der bevorzugt an den Gummianteil anbindet, wird ebenfalls eine Abnahme der Adhäsion beobachtet.

d) Dip-Pickup (DPU)

Der Dip-Pickup beeinflusst die Haftung. Die Adhäsion nimmt in Abhängigkeit von der Dip-Aufnahme zu und erreicht einen Sättigungspunkt. In der Praxis wird ein Dip-Pickup von etwa $4,25 \pm 1,25$ % bevorzugt.

Appliziert werden die Dip-Formulierungen im Zuge eines Imprägnier-/Kondensationsprozesses (Pad-Dry-Cure), so wie dies für alle formaldehydbasierten Zumischungen in verschiedensten Teilbereichen der Produktion seit Jahrzehnten Stand der Technik ist.

Der Behandlungsprozess erfordert einen hohen Energieeinsatz für die wiederholte Trocknung der mehrstufig aufgetragenen Dips. Parameter, die während des Tauchvorgangs angepasst werden sind: Aushärtungstemperatur des Predips sowie des RFL-Dips, Zugkräfte auf den Cord beim Passieren der Öfen und Verweilzeiten in den

Trockenzonen. Diese Parameter müssen für jede Art von Verstärkungsfaser, RFL-Rezeptur und Elastomertyp optimiert werden.

Betrachtet man die Grenzschicht Dip/Gummi, so erfolgt die Verbindung mit der Matrix durch Covulkanisation mit der Latexkomponente. Die Haftung entsteht durch direkte Quervernetzung von Bestandteilen des Dips (Doppelbindungen, Hydroxylgruppen etc.) mit der Matrix des Kautschuks und hier im Wesentlichen den Schwefelbestandteilen. Dies erklärt den Einfluss von Vernetzungsmitteln auf die Haftfestigkeit und auch, dass schwefelarme oder gar schwefelfreie Systeme nur schwer hohe Haftungsniveaus erreichen. Ein Teil der Haftung rührt von dem verwendeten Harzsystem her. Denkbar ist Kondensation bzw. Addition vom Vorkondensat mit aktiven H-Atomen an Latexdoppelbindungen direkt unter Ausbildung von Chromanstrukturen. Aufgrund des relativ geringen Anteils des Harzes am Gesamtsystem (nur ca. 20% bezogen auf den Festkörperanteil) und der kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten kann aber nur ein vergleichsweise geringer Teil der Gesamthaftung auf das Harz zurückgeführt werden. Es wird angenommen, dass der größere Anteil durch die Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerkes zustande kommt.

Eine Übersicht über die RFL-Dip-Applikation und die Matrixanbindung ist in folgender Abbildung schematisch dargestellt.

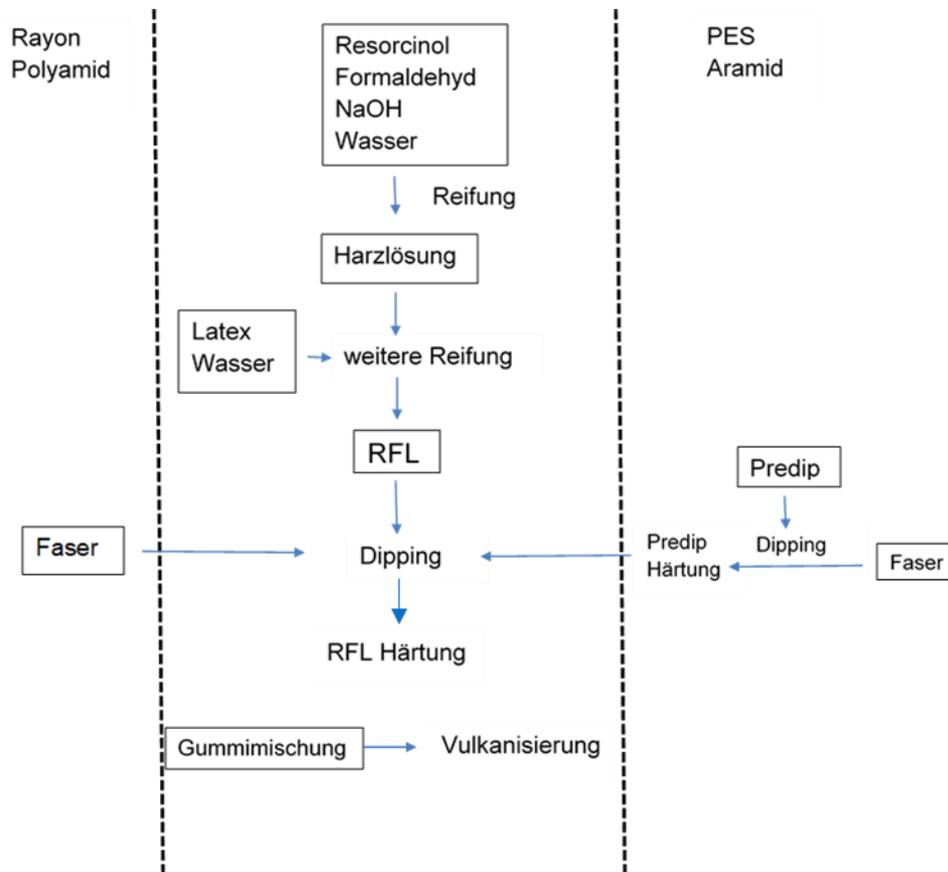


Abb. 5: Schematischer Überblick über die RFL-Dip Behandlung und Kautschukmatrixanbindung [20]

2.2 Faserbehandlung mit Plasmen

Es existieren umfassende Arbeiten und Untersuchungen zur Garn- bzw. Oberflächenbehandlung von Fasermaterialien mit Plasmen. Sämtliche bislang technisch realisierten Plasmaaktivitäten fokussieren sich aus Gründen der Umsetzbarkeit (Kontiprozess) auf die Koronabehandlung – mit all den bekannten Nachteilen (v.a. die Effektheterogenität und –instabilität). Es gibt jedoch durchaus lohnenswerte Neuentwicklungen im Bereich der wesentlich effizienteren Niederdruck(ND)-Plasmabehandlung. Es gibt mehrere Nachteile im Hinblick der ND-Behandlung als da sind:

- Batchprozess für Waren bis ca. 400 m Länge (je nach Flächengewicht)
- lange Abpumpzeiten zur Erzielung des notwendigen Vakuums (ca. 80 Pa)

- störender Einfluss von Wasser (v.a. bei hydrophilen Textilfasern, d.h. alle Naturfasern)
Gerade für die Behandlung von Garnen oder auch schmalen Bändern und Gurten im ND-Plasma zeichnen sich -auch von der Kostenseite her- interessante Möglichkeiten ab [22].
Arbeiten an den DITF beschäftigten sich zum Beispiel mit Luft- und Sauerstoffplasmabehandlungen im atmosphärennahen Druckbereich. Der Druckbereich lag oberhalb des Partialdrucks von Wasser von 17 hPa, was dahingehend wichtig ist, dass infolge des relativ „hohen“ Drucks kaum mehr mit Prozessstörungen durch austretenden Wasserdampf zu rechnen ist. Dieser könnte ansonsten erstens die Stabilität des Prozesses durch entstehende Druckschwankungen stören und zweitens, aufgrund des im Reaktorraum anwesenden Wasserdampfs, zur Zündung eines nichtthermischen Wasserplasmas führen (kenntlich an seiner charakteristischen rötlichen Farbe), anstelle des bekanntermaßen Oberflächen aktivierenden/funktionalisierenden Sauerstoffplasmas [23].

Insbesondere Predips auf Basis multifunktionaler Epoxide oder Isocyanate lassen sich durch eine Plasmabehandlung im Prinzip ersetzen. Eine Koronabehandlung von Teijin Twaronfasern (p-Aramid) führt nach [12] zu einer mindestens ähnlich guten Haftungsverbesserung wie Predips auf Basis von Epoxiden. Ein wichtiger Effekt der Plasmabehandlung ist die Reinigung der Faseroberfläche von Spinnpräparationen, die fast immer konträr auf die Haftung zwischen Faser und Matrix wirken (Ausnahme sind sog. Schichten bei Glas- oder C-Fasern). Plasmabehandlungen im Sinne einer Oberflächenaktivierung, -ätzung oder -funktionalisierung sind jedoch nicht geeignet ein wirksames Interface für cordfaserverstärkte Verbunde zu bilden. Als Ersatz für Predips könnten sie in Zukunft durchaus zum Einsatz kommen. In Kombination mit Sol-Gel-Ausrüstungen (s.u.) bietet sich durchaus ein großes Potenzial. Plasmabeschichtungsverfahren sind, insbesondere was den Aufbau reaktiver Systeme betrifft, kontinuierlich schwer zu handhaben, liefern bis dato nur wenig reproduzierbare Effekte und können in toxischer Hinsicht (je nach eingespeisten Prozessgasen) größte Probleme bereiten.

2.3 Chemische Alternativen

Die bislang in der Literatur genannten Alternativen auf rein chemischer Basis zielen darauf ab Systeme zu eruieren, die sich unter möglichst identischen Prozessparametern und auf vorhandenen Anlagen quasi äquivalent hinsichtlich ihrer Reaktivität, Ausbeute und des Effekts verhalten. In Bezug auf das Reaktionsverhalten heißt das, dass im Prinzip alle vernetzenden Substanzen in Frage kommen, die technisch derzeit (siehe REACH-

Konformität) noch verfügbar sind, also z.B. multifunktionelle (geblockte) Isocyanate, oligomere Polyurethane und v.a. Acrylate. Unklar ist jedoch im Moment, inwieweit sich solche „Acrylat-Dips“ universell einsetzen lassen (also, ob sie auch auf PA 6.6-Cord ähnliche Wirkung entfalten wie auf PET) und/oder ob die toxische Wirkung, die von ihnen ausgeht, bei genauerer Betrachtung nicht zumindest genauso hoch ist wie bei RF-Systemen.

Eine bereits oben genannte Alternative ist der Sol-Gel-Prozess. In der Textilchemie findet der Sol-Gel-Prozess eine immer stärkere Beachtung, da sich durch chemische und physikalische Modifizierung der Nanosole eine große Vielfalt an Funktionalisierungsmöglichkeiten eröffnet [24-27]. Im Gegensatz zur Plasmaaktivierung wird bei den heute üblichen Sol-Gel-Ausrüstungsverfahren ein ca. 50-300 nm dickes Netzwerk an der Werkstoffoberfläche ausgebildet, das, je nach Wahl des eingesetzten Präkursors, ein rein anorganisches oder aber -bevorzugt- ein anorganisch-organisches Hybridnetzwerk sein kann. Im Rahmen eines BMBF-Projekts an der Hochschule Niederrhein zusammen mit Continental und weiteren Verbundpartnern wurden mögliche Synergien aus Plasmaanwendung und Sol-Gel-Verfahren in Bezug auf den Ersatz von RFL-Dips für Reifencord untersucht [16].

Eine hochinteressante Alternative als Formaldehydersatz ist aus chemischer Sicht der Einsatz von Hydroxymethylfurfural (HMF). HMF ist aus toxikologischer Sicht völlig unproblematisch [28]. Die Verfügbarkeit von HMF steigt mittlerweile stetig. Wichtige potenzielle Einsatzbereiche für den biobasierten Rohstoff HMF in der Faserindustrie sind derzeit v.a. die Herstellung von Fasern aus PEF (Polyethylenfuranoat) sowie die zahlreichen möglichen Anwendungen als Klebstoffe beim Laminieren von Materialien. Wie neuere Untersuchungen an den DITF aufzeigen, ist es mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten (IL) möglich, Interfaces mit hohem Wechselwirkungspotenzial zwischen Cord und Matrix zu erzeugen. Hierbei wird auf das neue Prinzip zurückgegriffen, Cellulose als haftvermittelnde Zwischenschicht einzusetzen. Cellulose ist aufgrund der Vielzahl an Hydroxylgruppen bekanntermaßen für vielerlei Reaktionen geeignet. Problem ist die Schwerlöslichkeit der Cellulose in den meisten üblichen Lösungsmitteln. Seit nunmehr fast 20 Jahren ist bekannt, dass einige ILs hervorragende Lösemittel für Cellulose sind [29]. Auch an der antragstellenden Forschungsstelle beschäftigte man sich in diesem Zeitraum intensiv mit der Herstellung von Fasern und Beschichtungen aus IL [30,31]. In Bezug auf die Gestaltung eines Interfaces aus Cellulose kommt noch ein weiterer wichtiger Punkt hinzu: Werden synthetische Polymere – dies gilt v.a. für Polyamide und m-Aramid - mit einem in

IL gelösten Polymer beschichtet, so wird, aufgrund der partiellen Anlösung der Oberfläche des synthetischen Polymerträgers durch die IL, eine hervorragende Verbindung zwischen Träger und Beschichtungspolymer beobachtet.

3. Forschungsziel / Lösungsweg

Ziel des Vorhabens war es, mögliche Alternativen für die heute in der Industrie vielfach verwendeten Zumischungen aus Resorcinol/Formaldehyd/Latex zur Imprägnierung von Cord zu untersuchen und Vorschläge für die Praxis in Bezug auf deren Applikation zu geben. Prinzipiell kommen aus anwendungstechnischer und chemischer Sicht nur wenige Alternativen diesbezüglich in Betracht. Von der Chemie her betrachtet ist es wichtig, dass die applizierten Dip-Komponenten, die später das Interface ausbilden, im Sinne einer Addition reagieren (keine Substitution). Aus der Sicht des Anwenders ist die Realisierung eines kontinuierlichen Imprägnierprozesses sicher vorteilhaft. Die Projektbearbeitung sollte die Untersuchung, Ausgestaltung und Optimierung mehrerer vollkommen unterschiedlicher Funktionalisierungsmöglichkeiten (physikalisch und chemisch) beinhalten:

a) RFL-freie Haftsysteme

- Plasmabehandlung der Cordmaterialien in Kombination mit dem an den DITF entwickelten „AQUASOL“-Prozess [26] unter Abgrenzung zum Stand der Technik
- Beschichtung mit einem Polyethylenimin
- Ausbildung von Interface-Schichten aus Cellulose mittels ionischer Flüssigkeiten

b) RF-freie Haftsysteme auf Basis von funktionalisiertem Polybutadien

c) Formaldehydfreie Haftsysteme auf Basis 5-HMF

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Textile Verstärkungen werden als ein wesentliches Element zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils von technischen Elastomererzeugnissen betrachtet. Die Adhäsion zwischen den als textile Verstärkung eingebrachten Hochleistungsfasern bzw. Corden und den Gummimischungen ist ein Schlüsselparameter für die Verbundleistung in mechanischen Gummiwaren und Reifenanwendungen.

Seit mehreren Jahrzehnten bildet das Resorcin-Formaldehyd-Latex (RFL)-System die bewährte chemische Basis bei der Beschichtung textiler Festigkeitsträger. Mit der entsprechenden Technologie lässt sich eine quasi optimale Haftfestigkeit zwischen Fasern und Gummimischungen erreichen. Allerdings wurde Formaldehyd vor kurzem als

krebserzeugender Stoff der Kategorie 1B eingestuft, und auch Resorcin wird von einigen Behörden aufgrund möglicher Expositionsprobleme geprüft.

Im Vorhaben wurden die Leistungs- und Formulierungsdaten verschiedener Predip-Alternativen sowie Haftvermittlersysteme untersucht und bewertet, ebenso wie Möglichkeiten zur Optimierung der Adhäsionsleistung RF-freier sowie formaldehydfreier Dipbehandlungen.

Die Evaluierung alternativer, umweltfreundlicher Fasermodifizierungen auf technisch wichtigen Polymerecorden im Vergleich zu RFL-Interfaces ergab, dass einige Ansätze industrielle Standards im Hinblick auf die statische Haftfestigkeit zwischen Fasern und Gummimischungen, die entweder durch schwefelbasierte Systeme oder durch organische Peroxide vernetzt werden können, erfüllen und daher für innovative Lösungsansätze vielversprechend sind. Das Hauptziel, die Entwicklung eines formaldehydfreien Dipsystems für textile Festigkeitsträger, wurde erreicht.

Neue formaldehyd- und resorcinfreie (RF) Dip-Technologien können auf funktionalisierten Polybutadienen basieren. Eine entsprechende Alternative wurde beispielhaft anhand von Produkten von Total Cray Valley BU erarbeitet. Dispersionen, die ein funktionalisiertes Polybutadien mit niedrigem Molekulargewicht enthalten, können mit verschiedenen Latices kombiniert werden. Es wurde eine Bewertung von zwei Emulsionen durchgeführt.

Verwendet wurden drei sich in ihrem chemischen Charakter unterscheidende Cordfasern, nämlich PES, Nomex und PA 66 sowie als Matrixmaterialien zum einen eine schwefelvulkanisierte Gummimischung wie auch eine EPDM-Gummimischung, die durch organisches Peroxid vernetzt wird. Es zeigte sich, dass ein 1-stufiges Dip-Verfahren und die Nutzung eines gemeinsamen, einheitlichen Dips für die 3 textilen Substrate durch Zusatz eines geblockten Isocyanats im Dip möglich sind.

Das 2-stufige Dip-Verfahren erfordert einen kombinierten Isocyanat/Epoxy-Predip für PES und Nomex. Insgesamt wurden vielversprechende Haftergebnisse sowohl mit NR/SBR- als auch EPDM-Verbunden erzielt. Das Produkt Ricobond 7004 ist bereits kommerziell erhältlich und kann direkt zum Einsatz kommen.

Die Entwicklung formaldehydfreier Dipformulierungen auf Basis 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) ergab, dass mit einem 1-stufigen Verfahren für PA66 die geforderte Adhäsionsleistung erreicht wird. Der Einsatz eines Isocyanat/Epoxy-Predips ist für PES und Nomex empfehlenswert, um die Haftkräfte zu verbessern. Weitere Arbeiten im Nachgang zum Vorhaben müssen sich mit dem Ersatz von Resorcinol

beschäftigen. Eine neue Strategie kann die Entwicklung eines bioabbaubaren Harzes in Kombination mit Latex darstellen.

Danksagung

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 20207 N der Forschungsvereinigung
Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 14-16,
10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des
Programms zur Förderung der industriellen
Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
gefördert.

Folgenden Firmen gilt unser besonderer Dank für deren Unterstützung:

- AVA Biochem AG, CH-Zug
- C. Cramer GmbH & Co. KG, Heek
- Covestro AG, Leverkusen
- Gruschwitz Textilwerke AG, Leutkirch
- Heimbach GmbH & Co. KG, Düren
- Isochem Kautschuk GmbH, Udenheim
- Kindermann GmbH, Ibbenbüren
- Mehler AG, Fulda
- TOTAL Cray Valley BU

Der Abschlussbericht 20207 N ist an den Deutschen Instituten für Textil- und Faserforschung
Denkendorf, Körschtalstr. 26, 73770 Denkendorf erhältlich.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens 20207 N/1 ist an den Deutschen Instituten
für Textil- und Faserforschung Denkendorf (DITF) erhältlich.

Ansprechpartner

Dr. Frank Gähr

frank.gaehr@ditf.de

Literaturverzeichnis:

- [1] Ishida H, Koenig J L (eds.): Composite Interfaces. Elsevier Science Publishing Co., New York, 1986.
 - [2] Porter N K: "RFL Dip Technology", J. Coated Fabrics 21(4/1992), 230-239
 - [3] Valantin C et al.: J. Appl. Polym. Sci. 132, 2014
 - [4] Gillberg G, Sawyer L C: J. Appl. Polym. Sci. 28 (1983), 3723
 - [5] Cordenka: „Dipping of Tire Cord Fabrics“,Man-made Fibres Congress, 20.-22.09.2016, Dornbirn
 - [6] Cevahir N, Sun A: „Resorcinol-formaldehyde-free dip technology for adhesion“, European Rubber Journal 11/12 (2013), 14-15
 - [7] Shaikh Q: „Environment friendly resorcinol-formaldehyde free adhesive systems“, Man-made Fibres Congress, 20.-22.09.2016, Dornbirn
 - [8] Müller B: „Green dipping technologies – a case study how regulatory constraints influence motivation and its application“,Vortrag anlässl. Man-made Fibres Congress, 20.-22.09.2016, Dornbirn
 - [9] Statistisches Bundesamt: Die Kautschukindustrie – eine Branchenanalyse 02/2014
 - [10] N.N. in „Neue Reifenzeitung“ vom 29.05.2017
 - [11] Terschüren W: „Erhöhung der Lebensdauer von Zahnriemen durch Verbesserung der Glascordeigenschaften“, 10. Tagung Zahnradgetriebe, 13./14.09.2005, Dresden
 - [12] De Lange P, Mathew T, Akker P, v. d. Tweel M: „Adhesion and Activation of Twaron® Aramid Fibres – Comparison between Finish- and Plasma Treatment“, Man-made Fibres Congress, 20.-22.09.2016, Dornbirn
 - [13] Louis A, Noordermeer J W M, Dierkes W K, Blume A: „Technologies for Polymeric Cord / Rubber Adhesion in Tire Applications“, 186 th Technical Meeting of Rubber Division ACS, Nashville, Tennessee, 14.-16.10.2014
- Noordermeer J W M, Datta R N, Dierkes W K, Guo R, Mathew T, Talma A G, Tiwari M, v. Ooij W: "Surface Modification of Fillers and Curatives by Plasma Polymerizatio

- for Enhanced Performance of Single Rubbers and Dissimilar Rubber/Rubber Blends”,
Adv. Polym. Sci. 239 (2011), 167-218, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [14] WO 2014/0911376 A1: „A dipping material for cord fabrics and a production method thereof“, Kordsa, 06.12.2013
- [15] EP 3 103 915 A1: Adhesive Composition for Organic Fibers, and Methods for Treating Organic Fibers”, Nagase Chemtex Corp. Osaka, 06.08.2015
- [16] Klinkhammer K, Rohleder E, Rabe M, Janssen E:
„Combination of plasma treatment and sol-gel chemistry for enhanced rubber / fibre adherence”, Aachen-Dresden-Denkendorf Deutsches Fachkolloquium Textil & Aachener Innovationstag Textil 28.-29.3.2017, Aachen
- [17] Durairaj R B: „Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications“. Springer Verlag, New York, 2005.
- [18] Issel H-M: “Improved rubber to fabric bonding with Rhenosin® T”, Technical report No. 72, Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim
- [19] Anon.: “Ricobond® 7004 for Rubber to Textile Adhesion”, Presentation TOTAL (2016)
- [20] Vollaro, Paolo “Interaction among reinforcing fibres, adhesive layer and rubber in tyres”, Phd Thesis, Università degli Studi di Napoli Federico II (2011)
- [21] Schwan, M. (2018). Synthese und Eigenschaften flexibler Resorcin-Formaldehyd- und Kohlenstoffaerogele. PhD Thesis, RWTH Aachen
- [22] Gähr F: Abschlussbericht BMBF-Vorhaben „Grundlegende Untersuchungen zur kontinuierlichen Plasma-Vorbehandlung von Geweben aus Baumwolle und Synthesefasern und deren Mischungen“, FKZ 0330015 (2005)
- [23] Häußermann D, Gähr F, Buchmeiser M: “Plasma Surface Modification of High Performance Fibers for Fiber-Reinforced Composites”, Postervortrag, Uni Stuttgart, 2017
- [24] Brinker, C.J., Scherer, G.W.: Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc. New York (1989)

- [25] B. Mahltig, H. Haufe, H. Böttcher: „Functionalization of textiles by inorganic sol-gel-coatings“, J. Mater. Chem. 15 (2005), 4385-4398
- [26] Gähr F: „Entwicklung eines wasserbasierten Verfahrens zur permanenten Funktionalisierung von Textilien“, Vortrag anlässl. des BMBF-Technologiegesprächs zum BMBF-Projekt „AQUASOL“ FKZ 03X0148, 02.06.2016, Chemnitz.
Abschlussbericht BMBF-Projekt 03X0148A: „Entwicklung eines wasserbasierten Sol-Gel-Verfahrens zur Funktionalisierung von Technischen Textilien „AQUASOL“, ITCF Denkendorf, 2017
- [27] Amberg-Schwab S, Dietzel Y: „Multifunktionale Ausrüstung von Textilien mit wasserbasierten nanoskaligen Beschichtungssolen“, 11. ThGOT-Thementage Grenz- und Oberflächentechnik, 15.-17.09.2015, Zeulenroda
- [28] Kläussli, M: “5-HMF as key-enabler in bio-based industries”. Vortrag anlässl. Man-made Fibres Congress, A-Dornbirn, 13.-15.09.2017
- [29] Swatlowksi R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers D: J. Am. Chem. Soc. 124 (2002), 4974-4975
- [30] Hermanutz F, Gähr F, Uerdingen E, Meister F, Kosan B: “New Developments in Dissolving and Processing of Cellulose in Ionic Liquids”, Macromol. Symp. 262 (2008), 23-27
- [31] Spörl J, Batti F, Vocht M-P, Raab R, Müller A, Hermanutz F, Buchmeiser M R: „Ionic Liquid Approach Toward Manufacture and Full Recycling of All-Cellulose Composites“, Macromol. Mater. Eng. **2018**, 303, DOI 1700335 (in press).