

# KGK

**KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE**

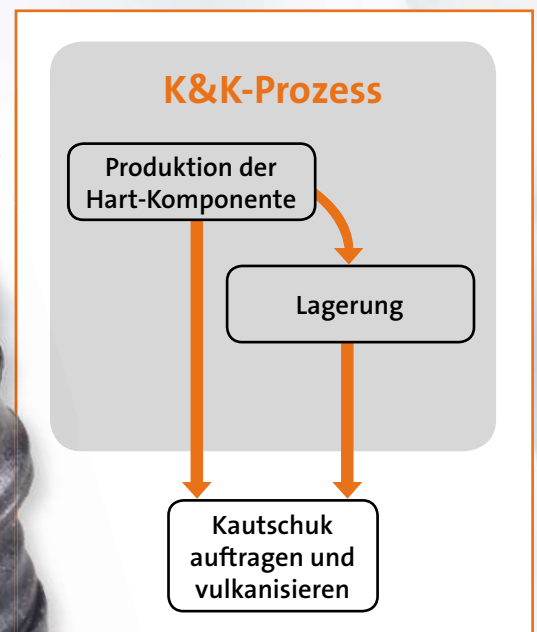
**ELASTOMERS** Oilfield Requirements

**SEALS** Developments in ACM Fluid Resistance Technology

[www.kgk-rubberpoint.de](http://www.kgk-rubberpoint.de)

## Fest verbunden ganz ohne Haftvermittler

Polyamide für neue Kunststoff-Kautschuk-Verbunde, Seite 12





**KGK** RUBBERPOINT

Discover more interesting articles  
and news on the subject!

[www.kgk-rubberpoint.de](http://www.kgk-rubberpoint.de)



Entdecken Sie weitere interessante  
Artikel und News zum Thema!

# RUBBER NAVIGATOR 2016

Wegweiser für die Gummi und Kautschuk verarbeitende Industrie



**Neuaufgabe 2016**

**DIN A5-Format**

**Verbreitung mit der  
Septemberausgabe  
von KGGK**

K 2016 – mehr als 3.000 Aussteller  
in 19 Messehallen!

Wo werden die angesagtesten Exponate  
und Produktlösungen der Kautschuk- und  
Gummi-Industrie präsentiert?

**Die Neuauflage des RUBBER NAVIGATOR  
schafft bereits im Vorfeld der Messe  
K 2016 Transparenz!**

Informationen zu den  
Präsentationsmöglichkeiten:

Klaus-Dieter Block

Tel.: +49 (0) 6221 489-301

[klaus-dieter.block@huethig.de](mailto:klaus-dieter.block@huethig.de)

Bilder: mattilda, Jörg Engel/beide fotolia.com



erfolgsmedien für experten

Hüthig GmbH  
Im Weiher 10  
D-69121 Heidelberg

Tel.: +49 (0) 6221 489-301  
Fax: +49 (0) 6221 489-481  
[www.huethig.de](http://www.huethig.de)

**ROHSTOFFE UND ANWENDUNGEN**  
**RAW MATERIALS AND APPLICATIONS**

Helmut G. Benning, Celle, Marcus Davidson, Aberdeenshire, United Kingdom <b>Oilfield Requirements and Drilling Fluid Influence on Elastomers</b>	<b>22</b>
André Louis, Jacques W.M. Noordermeer, Wilma K. Dierkes, Anke Blume, Enschede, The Netherlands <b>Technologies for Polymeric Cord / Rubber Adhesion in Applications</b>	<b>30</b>
M. Lückmann, Seelze, R. H. Schuster, U. Giese, Hannover <b>Customized Performance Modification of Special Rubbers Using Ionic Liquids</b>	<b>38</b>

**PRÜFEN UND MESSEN**  
**TESTING AND MEASURING**

Meng-Jiao Wang, Qingdao, China, Frank N. Kelley, Akron, USA <b>Effect of Crosslink Type on Tearing</b> <b>Part II. Carbon Black Filled Natural Rubber Vulcanizates</b>	<b>46</b>
--	-----------

**PRAXIS**  
**PRACTICE**

Märkte für die Automobilindustrie <b>Die globalen Automobilmärkte und Elektromobilität im Vergleich</b>	<b>8</b>
Hochleistungspolyamide für neue Kunststoff-Kautschuk-Verbunde <b>Fest verbunden ganz ohne Haftvermittler</b>	<b>12</b>
New Developments in ACM Fluid Resistance Technology <b>Consequences of less Space and higher Temperatures in the Engine Bay</b>	<b>16</b>
Grauer HNBR-Werkstoff für mehr Produktsicherheit <b>Unverwechselbar in Grau</b>	<b>20</b>



**TITELSTORY**

**Fest verbunden ganz ohne Haftvermittler**

Für weniger Gewicht werden immer mehr Metall- durch Kunststoff-Bauteile ersetzt. Das stellt Entwickler vor besondere Herausforderungen, wenn es sich um Bauteile im Verbund mit elastomeren Werkstoffen, wie Kautschuk, handelt. Üblicherweise kommt bei der Verwendung von Kautschuk ein Haftvermittler zum Einsatz. Mit neuen Kunststoffen lassen sich Kunststoff-Kautschuk-Verbunde dagegen ohne Haftvermittler und ohne besondere Vorbehandlungen realisieren. Das verkürzt den Produktionsprozess und spart damit dem Anwender Kosten.

**Evonik Resource Efficiency GmbH**  
Gebäude 1137 / Postbereich 16  
Paul-Baumann-Straße 1  
45772 Marl  
Tel. +49 2365 49-9878  
Fax +49 2365 49-809878  
E-Mail [ursula.keil@evonik.com](mailto:ursula.keil@evonik.com)  
[www.evonik.de](http://www.evonik.de)

**RUBRIKEN**

<b>Focus International</b>	<b>4</b>
<b>Veranstaltungen</b> <b>Events</b>	<b>7</b>
<b>Ausrüstungen und Materialien</b> <b>Equipments and Materials</b>	<b>53</b>
<b>Vorschau, Impressum</b> <b>Preview, Impressum</b>	<b>66</b>

## 14 Prozent Umsatzwachstum im Jahr 2015

**CONTINENTAL** Der Continental-Konzern, Hannover, hat laut den vorläufigen Eckdaten seinen Umsatz um rund 14 Prozent auf 39,2 Mrd. Euro gesteigert. Das bereinigte Ebit beträgt 4,4 Mrd. Euro, die bereinigte Ebit-Marge kommt auf 11,7 Prozent. Das Unternehmen

hat damit seine Jahresziele erreicht. Der Vorstandsvorsitzende des Konzerns, Dr. Elmar Degenhart, kommentierte: „Unseren profitablen Wachstumskurs haben wir 2015 in einem insgesamt anspruchsvollen Umfeld fortgesetzt. Dabei hat uns das Marktwachstum in Europa und den USA geholfen, die Wachstumsdelle in China, die schweren Rezessionen in Russland und Brasilien sowie das vor allem im Rohstoffbereich rückläufige Industriegeschäft zu kompensieren. Wir konnten uns dabei einmal mehr auf die engagierte Arbeit unserer mittlerweile mehr als 208.000 Beschäftigten weltweit verlassen.“ Degenhardt weiter: „Für 2016 rechnen wir mit einer leichten Steigerung der weltweiten Produktion von Pkw und leichten Nutzfahrzeugen bis sechs Tonnen Gesamtgewicht von rund 88 auf 89 Millionen Fahrzeuge weltweit. Wir gehen von einem Umsatzplus von etwa 5 Prozent auf rund 41 Milliarden Euro aus. Unsere bereinigte EBIT-Marge wollen wir sicher über 10,5 Prozent halten.“

[www.continental-corporation.com](http://www.continental-corporation.com)

Die Firmenzentrale des Continental-Konzerns in Hannover.



Bild: Continental

## Internationales Wachstum und Expansion in Norwegen

**REMA TIP TOP** erweitert seinen Konzernverbund und erwirbt mit Flexpro AS eines der führenden norwegischen Unternehmen in der Instandhaltung und Optimierung von Förderanlagen sowie im Handel von Anlagenkomponenten. Seit dem 1. Januar 2016 ist es Teil des Rema Tip Top Konzernverbundes. Das norwegische Unternehmen wurde 2012 gegründet und bietet auf dem heimischen Markt seitdem Produkte und Service rund um Gummi und Förderbänder. Dabei stehen die Branchen Sand und Schotter, Zement und Asphalt, Holz, Recycling und Hafen im Mittelpunkt. Über finanzielle Details der Übernahme haben beide Unternehmen Stillschweigen vereinbart. Die Übernahme stellt für beide Unternehmen einen konsequenten Schritt in der gemeinsamen Wachstumsstrategie dar, da Flexpro bereits seit seiner Gründung autorisierter Händler und norwegischer Partner für die Produkte von Rema Tip Top ist. Mit Niederlassungen in Oslo, Ålesund, Trondheim und Bergen befindet sich das Instandhaltungs-Unternehmen bereits zum Zeitpunkt der Übernahme in einer hervorragenden Lage, den norwegischen Markt zu versorgen. Durch Investitionen in weitere Stützpunkte und die Vergrößerung der Servicemannschaft wird es sein Service-Netzwerk weiter ausbauen. „Mit unserem gegenwärtigen Anteil am norwegischen Markt für Produkte und Services für Gummi und Förderbänder können



Thorsten Wach und Udo Zimmer

wir seit Firmengründung auf beständiges Wachstum zurückblicken“, so Øyving Gustavsen, Geschäftsführer von Flexpro. Patric Scheungraber, Vorstand von Rema Tip Top ergänzt. „Es war uns beim Erwerb des Unternehmens wichtig Herrn Gustavsen als Geschäftsführer sowie sein Führungsteam im Unternehmen zu halten.“ Die bereits in der Vergangenheit enge, partnerschaftliche Zusammenarbeit sei die ideale Voraussetzung für weiteres Wachstum.

Zudem berichtet der Konzern, dass der Aufsichtsrat mit Wirkung zum März 2016 den Vorstand von zwei auf vier Ressorts erweitert und Thorsten Wach und Udo Zimmer in den Vorstand berufen hat. Thorsten Wach wird die Funktion des Vorstandsvorsitzenden übernehmen, Udo Zimmer die des Finanzvorstands. „Die Erweiterung des Vorstands trägt der Entwicklung der REMA TIP TOP AG zum Ser-

vice-Komplettanbieter Rechnung sowie dem starken globalen Wachstum der letzten Jahre“ erklärt Heinz Reiner Reiff, Vorstand von Stahlgruber Otto Gruber und Aufsichtsratsvorsitzender der Rema Tip Top. Thorsten Wach kam 2006 als CEO des Clusters Afrika zu Rema Tip Top. Durch den Ausbau des Servicenetzes in afrikanischen Schlüsselstaaten sowie der Übernahme von Dunlop Industrial Products entwickelte er die Regionalorganisation innerhalb weniger Jahre zu einem der führenden Dienstleister in Afrika. 2014 übernahm er zusätzlich die Leitung des Clusters Asien-Pazifik, dessen Profitabilität er durch die Nutzung von Synergien und den Einsatz von Best-Practice Modellen steigerte. Der 49-jährige Diplom-Ingenieur verantwortet als Vorstandsvorsitzender zukünftig die Ressorts Vertrieb, Marketing, Compliance und Corporate Development. Udo Zimmer tritt die neugeschaffene Stelle des Finanzvorstands an. Er verfügt über langjährige Erfahrung als CFO sowie in der weltweiten Akquisition und Integration von Unternehmen. Der 53-jährige Betriebswirt verantwortet als Finanzvorstand zukünftig die Ressorts Finance, Investor Relations, Personal, IT und Internal Audit.

[www.rema-tiptop.de](http://www.rema-tiptop.de)

Bilder: Rema Tip Top

## VDMA-Einheitsblatt zur Energieeffizienz von Extrudern

**VDMA** Der VDMA, Frankfurt, stellt ein Einheitsblatt vor, das es ermöglicht, den Energieverbrauch des Extruders anhand von vergleichbaren Kriterien zu messen. Dieses enthält Vorgaben für das Messen des maschinen- und des produktbezogenen Verbrauchs. Bisher fehlte laut VDMA-Fachverband Kunststoff- und Gummimaschinen ein einheitlicher Messstandard, um die Energieeffizienz von Extrudern zu ermitteln. Diese Lücke schließt der Verband mit dem VDMA-Einheitsblatt 24474. Um den Forderungen nach vergleichbaren Messergebnissen auf der einen und der Variabilität der Maschinen und Prozesse auf der anderen Seite gerecht zu werden, teilte der Verband die Empfehlung in zwei Teile:

Der erste Teil behandelt den reinen Extrusionsprozess, bei dem der Extruder den Kunststoff durch Heiz- und Antriebsenergie aufschmilzt und homogenisiert, also noch ohne die Formgebung durch ein Werkzeug.

Auf diese Weise wird der Extruder klassifiziert. Dazu stehen mehrere Referenzpolymere zur Verfügung. Für diese ermittelte ein Labor die physikalisch notwendige Energie, um den Kunststoff zu erwärmen und zu schmelzen (Enthalpie). Der anhand der Messvorschrift ermittelte tatsächliche Energieverbrauch wird dazu ins Verhältnis gesetzt und damit eine Energieeffizienzklasse ermittelt.

**Doppel-schneckenextruder**

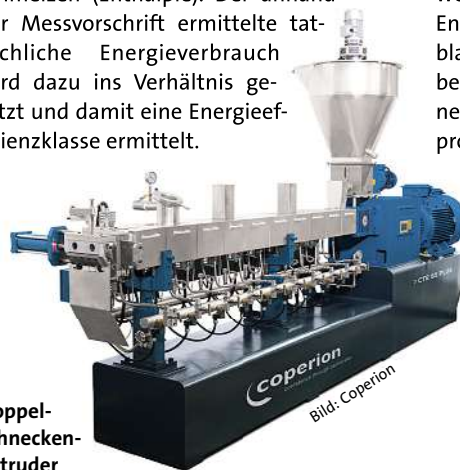


Bild: Coperion

Der zweite Teil des Einheitsblattes beinhaltet die primäre Formgebung und somit die Produkterstellung. Das umfasst alle Anlagenkomponenten nach der reinen Materialförderung bis zum Ausgang des Extrusionswerkzeuges. Die zu berücksichtigenden Energieverbraucher sind in dem Einheitsblatt inklusive Messmethode festgeschrieben. Das ermöglicht es, den produktbezogenen Energieverbrauch in Kilowattstunden pro Kilogramm verarbeitetem Kunststoff für einzelne Prozesse nach Kundenvorgaben transparent zu machen. Auf Wunsch stellt der VDMA dazu Vorlagen bereit, mit dem sich die Ergebnisse aus diesen Messungen einheitlich dokumentieren lassen. Mitgliedsunternehmen des Fachverbands Kunststoff- und Gummimaschinen können das Einheitsblatt kostenlos im Extranet herunterladen.

[www.kug.vdma.org](http://www.kug.vdma.org)

## Stuttgarter Standort wird für Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten erweitert

**TRELLEBORG** Trelleborg Sealing Solutions erweitert seinen Standort in Stuttgart mit einem Neubau. Dieser beherbergt die weltweite Konzernzentrale des Geschäftsbereichs Dichtungen, den Deutschlandsitz und diverse globale Support-Abteilungen sowie einen Forschungs- und Entwicklungsbereich. Durch diese Investition wächst die für Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten vorgesehene Fläche um 50 Prozent auf rund 3.000 m<sup>2</sup>, darunter 300 m<sup>2</sup> Ausstellungsfläche. Dieser Schritt soll den derzeitigen Standort in Stuttgart zu einem Innovation Center von Weltklasse entwickeln. Claus Barsøe, Präsident von Trelleborg Sealing Solutions Business Area, kommentiert: „Das Innovation Center in Stuttgart wird die Messlatte für Dichtungsmaterialien und Produktentwicklung höher setzen und ein ideales Umfeld für künftige gemeinsame Entwicklungsprojekte mit unseren Kunden schaffen.“ Carsten Stehle, General Manager von Trelleborg Sealing Solutions Germany, ergänzt:



Bild: Trelleborg

**Der Standort in Stuttgart beherbergt die weltweite Konzernzentrale des Geschäftsbereichs Dichtungen, den Deutschlandsitz und diverse globale Support-Abteilungen sowie einen Forschungs- und Entwicklungsbereich.**

„Das neue Gebäude, in dem sich das Konzept Arbeits- und Lebensraum verwirklicht, bietet ein perfektes Umfeld für unsere Prozesse und unsere Projektarbeit. Darüber hinaus wird das Gebäude, in Einklang mit unseren Corporate-Social-Responsibility-Richtlinien, die aktuellen Umweltstandards übertreffen.“ Das neue Gebäude entsteht in der Nähe des derzeitigen Firmensitzes in Stuttgart-Vaihingen. Das Unternehmen geht von einer Fertigstellung bis Mitte 2018 aus.

[www.tss.trelleborg.com](http://www.tss.trelleborg.com)

## Führungswechsel bei Advanced Industrial Intermediates

**LANXESS** Dirk Van Meirvenne übernimmt zum 1. Mai 2016 die Leitung des Geschäftsbereichs Advanced Industrial Intermediates bei Lanxess, Köln. Der bisherige Leiter des Geschäftsbereichs, Hubert Fink, wurde am 1. Oktober 2015 in den Vorstand von Lanxess berufen und führt sie seither kommissarisch. Fink heißt seinen Nachfolger willkommen und fügt hinzu: „Mit ihm haben wir einen Experten mit jahrelanger Erfahrung im Anlagenmanagement gewinnen können. Er hat damit die idealen Voraussetzungen, um die Geschäfte in diesem Bereich optimal weiterzuentwickeln.“ Der promovierte Chemiker Van Meirvenne wurde 1963 in Belgien geboren. Dort begann er seine berufliche Laufbahn bei Bayer Antwerpen. Nach einer Tätigkeit in Thailand kam Van Meirvenne zu Bayer Polymers in Krefeld, später zu Bayer Material Science in Leverkusen. Seine letzte Position im Bayer-Konzern war seit Mai 2010 die globale Leitung und Geschäftsführung von Bayer Technology Services. Der Schwerpunkt des Geschäftsbereichs Advanced Industrial Intermediates liegt auf aromatischen Verbindungen. Herzstück der Produktion ist der sogenannte Aromatenverbund, ein integrierter Cluster miteinander verbundener Produktionsanlagen. Abnehmerbranchen der Zwischenprodukte sind Hersteller von Agrowirkstoffen, Polymeren, Farben und Lacken sowie Pigmenten. Aber auch in Schmierstoffen, Reifen, technischen Gummiprodukten und Bauchemikalien kommen die Industriechemikalien zum Einsatz. Im Geschäftsjahr 2014 erzielte die Einheit mit derzeit rund 2.000 Mitarbeitern einen Umsatz von 1,6 Mrd. EUR.

[www.lanxess.de](http://www.lanxess.de)



Bild: Lanxess

**Dirk Van Meirvenne übernimmt zum 1. Mai 2016 die Leitung des Geschäftsbereichs Advanced Industrial Intermediates.**

## Weltmarkt für synthetische Elastomere wächst

**MARKTSTUDIE** Das Marktforschungs- und Beratungsunternehmen Ceresana, Konstanz, hat die Marktstudie ‚Synthetische Elastomere‘ überarbeitet und in der 2. Auflage vorgelegt. Die Nachfrage wächst vor allem in der Region Asien-Pazifik, die bereits heute mehr als die Hälfte aller produzierten Elastomere abnimmt. Im Detail betrachtet die Studie Styrol-Butadien-Kautschuk (E-SBR und S-SBR), Butadien-Kautschuk (BR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Butyl-Kautschuk (IIR), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) sowie Chlorbutadien und Polyisopren (CR & IR). Weltweit werden pro Jahr mehr als 12,6 Millionen Tonnen dieser Elastomer-Sorten verbraucht. Dabei entfällt auf Asien-Pazifik mehr als die Hälfte des globalen Verbrauchs. Aufgrund überdurchschnittlicher Wachstumsraten wird der Marktanteil dieser Region voraussichtlich auf rund 56 Prozent im Jahr 2022 steigen. Die Studie bietet umfassende Daten für die Jahre seit 2006 und macht Prognosen bis 2022. Der Einsatz von synthetischen Elastomeren wird in diesem Report untersucht für die Bereiche Reifen, Fahrzeuge, Industrie- & Bauprodukte, Modifikation von Werkstoffen (als die Beimischung zu anderen Materialien) sowie pauschal für sonstige Anwendungsgebiete. Der bedeutendste Absatzmarkt im Jahr 2014 war das Segment Reifen: Fast 60 Prozent des weltweiten Gesamtverbrauchs entfiel auf den Einsatz in Erst- und Ersatzreifen. Zusätzlich werden Elastomere für zahlreiche weitere Produkte



Bild: Ceresana

**Mit fast 60 Prozent des weltweiten Gesamtverbrauchs waren synthetische Elastomere für Erst- und Ersatzreifen der bedeutendste Absatzmarkt im Jahr 2014.**

in der Fahrzeugindustrie eingesetzt. Hierzu zählen unter anderem Schläuche, Kabel, Dichtungen sowie Fenster- und Türenprofile. Für diesen Bereich erwartet das Marktforschungsinstitut einen Anstieg der weltweiten Nachfrage von 2,4 Prozent jährlich bis zum Jahr 2022. Zweitgrößter Einsatzbereich für Elastomere ist die Herstellung von technischen Produkten wie Förderbändern, Walzenbezügen, Schläuchen, Profilen, Dichtungen, Kabeln, Klebstoffen, Formteilen und Dachfolien. Von der chemischen Industrie, dem Maschinenbau, der Bauindustrie bis hin zur Elektro- und Elektronikindustrie werden zunehmend elastische Produkte nach-

gefragt. Für den Zeitraum 2014 bis 2022 erwartet Ceresana, dass sich in den Bereichen Industrie und Bau die weltweite Nachfrage nach Elastomeren jährlich um 2,9 Prozent erhöhen wird. Der mit Abstand wichtigste Produkttyp ist SBR: mehr als 5,3 Mio. t wurden im Jahr 2014 verarbeitet. SBR wird durch Emulsionspolymerisation (E-SBR) oder durch Lösungspolymerisation (S-SBR) hergestellt. Während E-SBR etwa 73 Prozent des gesamten SBR-Verbrauchs ausmacht, zeichnet sich der Markt für S-SBR durch wesentlich dynamischere Wachstumsraten von jährlich über 5 Prozent aus. Bei diesen beiden Produkten, wie auch bei BR, IIR und IR, ist die Reifenindustrie der dominierende Absatzmarkt. Ein anderes Bild zeigt sich bei EPDM, CR und NBR. Bei diesen Produkttypen steht der Einsatz in Industrie- & Bauprodukten sowie Modifikation von Werkstoffen im Vordergrund. Die Studie verfügt zudem über ein ausführliches Herstellerverzeichnis mit den 70 bedeutendsten Elastomer-Produzenten mit Angaben zu Umsatz, Gewinn, Produktpalette, Produktionsstätten, Kurzprofil und Produktionskapazitäten. Zu den bedeutendsten Herstellern zählen: Bridgestone, ExxonMobil Chemical, Goodyear Tire & Rubber, Grupo KUO, SAB de CV, JSR, Kumho Polychem, Lanxess, LG Chem, Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Nizhnekamskneftekhim JSC (NKNK), PetroChina, Reliance Industries, Dow Chemical, TSRC, Versalis und Zeon.

[www.ceresana.com](http://www.ceresana.com)

## Kautschuk-Gemeinschaftsunternehmen startet unter dem Namen Arlanxeo

**LANXESS UND SAUDI ARAMCO** haben den Namen ihres neuen Gemeinschaftsunternehmens für synthetischen Kautschuk vorgestellt: Das Unternehmen wird Arlanxeo heißen. In den Namen und

das Logo fließen Elemente aus den Namen und Logos beider Partner ein. Das Logo wird ergänzt durch den Claim „Performance Elastomers“, der das Produktangebot des neuen Unternehmens herausstellt. Alle zuständigen Kartellbehörden haben die Freigabe für den Zusammenschluss erteilt. Das Gemeinschaftsunternehmen geht damit am 1. April 2016 als Arlanxeo an den Start. „Arlanxeo wird ein starkes Unternehmen zweier starker Partner – das spiegelt sich auch im neuen Namen des Unternehmens wider“, so Matthias Zachert, Vorstandsvorsitzender von Lanxess und künftiger Vorsitzender des Gesellschafterausschusses des neu gegründeten Unternehmens. Am 22. September 2015 hatten der Synthetik-Kautschuk-Produzent und Saudi Aramco eine Vereinbarung zur Gründung eines 50:50-Gemeinschafts-Unternehmens für die Entwicklung, Produktion, Vermarktung und den Vertrieb von synthetischem Kautschuk unterzeichnet. Arlanxeo wird seinen Hauptsitz in den Niederlanden haben. In Kürze werden die Partnerunternehmen die Führungsmannschaft für das Gemeinschaftsunternehmen benennen. Die Gremien werden je zur Hälfte mit Vertretern des jeweiligen Partners besetzt sein. Der CEO wird dabei von Lanxess und der CFO von Saudi Aramco gestellt werden.

[www.arlanxeo.com](http://www.arlanxeo.com)



Bild: Lanxess

**Matthias Zachert, Vorstandsvorsitzender der Lanxess (rechts), und Abdulrahman F. Al-Wuhaib, Senior Vice President Downstream von Saudi Aramco, unterzeichneten im September 2015 die Vereinbarung für das neue Gemeinschaftsunternehmen.**



## VERANSTALTUNG

### 4th Rubber Symposium of the Countries on the Danube

**SYMPOSIUM** The Hungarian Chemical Society and MAGUSZ Hungarian Rubber Association invite to participate at the 4th Rubber Symposium of the Countries on the Danube to be held in Hungary, at Szeged, 24-26 October 2016. The organizers also call for papers. The symposium supported by Deutsche Kautschuk-Gesellschaft (German Rubber Society) is dedicated to provide a scientific scene for the latest innovation in rubber industry and related fields. The main scope of the conference is to create an aspiring forum for exchanging knowledge and share ideas concerning research, developments, new technologies and industrial applications. A challenging task for Organizing Committee is to create a bridge between the scientific community and industry to establish friendly atmosphere for strengthening personal ties and to stimulate young scientists to present their work and interact with the community. The conference will be supplemented



Varoshaza, City House in Szeged, Hungary

with a post conference factory visit at ContiTech Rubber Industrial. The conference is going to cover major rubber related theme: Raw materials, Compounds, Processing, Application, Testing & Analysis, Ageing & Fatigue, Modelling & Simulation, Environmental aspects & Sustainability, Packing & Logistic.

The Scientific Committee invites the participants to submit abstracts for oral (30 min) or poster presentation on subjects within the scope of the Symposium using the on-line registration, abstract submission, and file upload system. Please follow this link to the homepage of the conference. Deadline for submission of abstracts is 30 April 2016. Notification of acceptance and selection for oral contribution will be done at 30 June 2016. The preliminary program will be published at 15 July 2016. An exhibition of rubber industry related producers is also planned to be organized.

[www.rubber2016.mke.org.hu](http://www.rubber2016.mke.org.hu)

Source: draganica - fotolia.com



## HOCHLEISTUNGSELASTOMERE FÜR DEN AUTOMOBILBAU



Gummierwerk KRAIBURG versteht sich als der Spezialist, der individuell und maßgeschneidert für eine Vielzahl automotiver und industrieller Anwendungen hochleistungsfähige Kautschuk-Mischungen entwickelt und produziert.

KRAIBURG ist Ihr kompetenter Partner für:

- Fundiertes technisches Know-How
- Umfangreiche Mischungsvielfalt auf Basis aller Kautschuktypen
- Über 60 individuelle Lieferformen für alle Verarbeitungsverfahren
- Innovative Entwicklungen
- Kurze Lieferzeiten mit zuverlässiger Termintreue Und mehr...

[www.kraiburg-rubber-compounds.com](http://www.kraiburg-rubber-compounds.com)



# Die globalen Automobilmärkte und Elektromobilität im Vergleich

**Märkte für die Automobilindustrie** Politische Spannungen und Unsicherheiten hinterlassen stets auch Spuren in der wirtschaftlichen Entwicklung der Märkte. Das Center of Automotive Management gibt eine Einschätzung dazu und vergleicht zudem die Potenziale für Elektromobilität in verschiedenen Ländern. Bemängelt wird das Fehlen eines Gesamtkonzepts für den nachhaltigen Erfolg dieser Antriebstechnik.

Für einen langfristigen Erfolg der Elektromobilität braucht es ordnungspolitische Rahmenbedingungen und finanzielle Anreizstrukturen.

Die Automobilindustrie konnte im Jahr 2015 den globalen Absatz um 1,3 Prozent auf 76 Mio. Pkw vor allem dank der Wachstumslokomotiven Europa und USA leicht steigern. Erstmals seit den letzten 10 Jahren kommen die BRIC-Märkte aufgrund schwieriger ökonomischer Rahmenbedingungen in Märkten wie Brasilien und Russland jedoch nur noch auf ein „Nullwachstum“. Brasilien und Russland befinden sich mit einem Minus von 25 bzw. 36 Prozent in 2015 praktisch im freien Fall. Auch der Kernmarkt China zeigte zwischen Frühjahr und Sommer enorme Absatzeinbrüche, die aufgrund staatlicher Fördermaßnahmen ab Oktober jedoch überkompensiert werden konnten. China kann damit seine Position als wichtigster Pkw-Markt auf rund 20 Mio. (+8,3%) in 2015 ausbauen gefolgt von den USA mit 17,3 Mio. (+4,7%) und Westeuropa mit 13,1 Mio. (+8,2%). Seit dem Jahr 2000 ist der Weltmarktanteil von China von 1 Prozent auf rund 26 Prozent gestiegen. Dagegen sank der Weltmarktanteil der USA im gleichen Zeitraum von 35 auf 22 Prozent, während sich dieser in Westeuropa von 30 auf jetzt 17 Prozent fast halbierte. Der Weltmarktanteil von Deutschland sank von 6,9 auf nur noch 4,2 Prozent.

## Autor

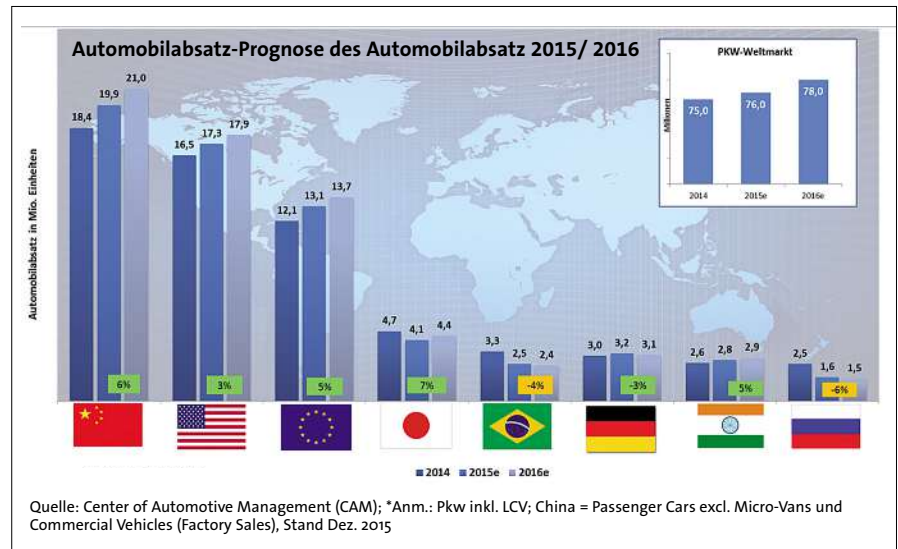
**Prof. Dr. Stefan Bratzel,**  
Center of Automotive Management (CAM), Bergisch Gladbach,  
stefan.bratzel@auto-institut.de

Bild: Luftbildfotograf – fotolia.com

Nach Prognosen des Center of Automotive Management (CAM) in Bergisch Gladbach wird der Pkw-Weltmarkt in 2016 auf rund 78 Mio. (+2,5%) wachsen. Allerdings steigen aufgrund zahlreicher politischer und wirtschaftlicher Unwägbarkeiten die Unsicherheiten für die globale Automobilindustrie. Die USA dürften angesichts weiterhin guter wirtschaftlicher Fundamentaldaten mit 17,9 Mio. (+3,5%) ein Allzeithoch der Neuzulassungen erreichen. Auch für Westeuropa wird ein Zuwachs von rund 5 Prozent auf dann 13,7 Mio. gerechnet aufgrund von Nachholeffekten in Kernmärkten wie Italien und Frankreich. Deutschland wird nach rund 3,2 Mio. Neuwagenzulassungen in 2015 einen leichten Rückgang verbuchen, aber im strukturellen Absatzkorridor von 2,9 bis 3,3 Mio. bleiben.

### Mehr politische und wirtschaftliche Unwägbarkeiten

„Die Automobilindustrie bleibt in 2016 auf Wachstumskurs, muss aber mit zunehmender Volatilität und vielen Unsicherheiten in verschiedenen Marktregionen sowie einer weiterhin hohen Wettbewerbsintensität rechnen,“ so Studienleiter Stefan Bratzel vom Center of Automotive Management (CAM) in Bergisch Gladbach. „Für Automobilhersteller und Zulieferunternehmen werden die globale Marktpositionierung als



auch hohe Flexibilität als Erfolgsfaktoren immer wichtiger“, so Bratzel weiter. „Einerseits, um Schwankungen von einem Markt durch Absatz in anderen Regionen auszugleichen, andererseits, um schnell auf Veränderungen, z.B. durch Anpassungen der Produktion, Modelle und Technologien reagieren zu können.“

Für die Absatzmärkte Brasilien und Russland wird in 2016 mit keiner Belegung gerechnet. Brasilien steckt in einem tiefgreifenden wirtschaftlichen Abschwung, während in Russland die politische Großwetterlage einer wirtschaftlichen Erholung im Wege steht.

Dagegen wirkt sich in Indien die wirtschaftliche Belebung auch auf die Pkw-Neuzulassungen aus, die sich in 2016 wieder der 3 Mio.-Grenze annähern könnten.

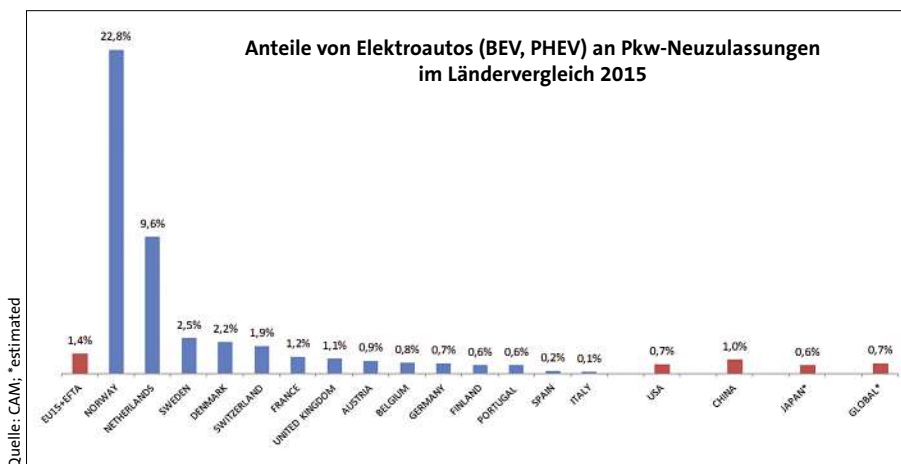
Das Wachstum des chinesischen Automarktes wird sich im nächsten Jahr zwar auf 6 Prozent abflachen. Trotz geringerem Wirtschaftswachstum dürfte die Pkw-Nachfrage vor allem in den Städten der 2. und 3. Ordnung jedoch anhalten. Allerdings steigen die politischen und ökonomischen Risiken: Insbesondere die Stau- und Luftprobleme in den Städten werden mittelfristig zu stärkeren regulatorischen Maßnahmen

www.compounds.ch

## RUBBER SOLUTIONS ARE OUR PASSION

- Diskontinuierlich im Dampf vulkanisierte Spezialprofile und Rundschnüre.
- Alle Profile und Rundschnüre werden kundenspezifisch gefertigt.
- Hohe Qualität und Präzision.
- Von der Mischungsentwicklung bis zur Profilextrusion – Alles aus einer Hand!

**Compounds AG**, Barzloostrasse 1, CH-8330 Pfäffikon/ZH, www.compounds.ch



führen. Insbesondere die Elektrifizierung der Fahrzeuge wird künftig erheblich an Bedeutung gewinnen. Vor Kurzem ist China bereits zum Leitmarkt für Elektromobilität aufgestiegen.

### Elektromobilität im Ländervergleich

Bislang kommen die Entwicklung der E-Mobilität nur in wenigen Ländern voran. Gemessen an den Marktanteilen von E-Autos liegen kleine Länder wie Norwegen und die Niederlande weit vorn, wo E-Autos in 2015 bereits rund 23 bzw. 10 Prozent an den Neuzulassungen ausmachen. Auch Schweden, Dänemark und die Schweiz liegen deutlich über dem E-Auto Mittelwert von Westeuropa (EU15+EFTA) von 1,4 Prozent. Unter den großen traditionellen Automärkten liegen Frankreich und Großbritannien vorn, bei denen sich in 2015 die E-Auto Marktanteile auf 1,2 bzw. 1,1 Prozent der Neuzulassungen fast verdoppeln. Deutschland liegt wie die USA im globalen Mittelfeld mit rund 0,7 Prozent neu zugelassener Elektrofahrzeuge. Rückläufig verlief die

Entwicklung in den USA und Japan. Während in den USA der E-Autoanteil an den Neuzulassungen von 0,73 auf 0,66 Prozent zurückging, kommt Japan nach vorläufigen Zahlen nur noch auf einen E-Autoabsatz von rund 25.000, was einem Marktanteil von 0,6 Prozent entspricht. Dagegen liegt der Anteil der E-Mobilität in China, dem größten Automarkt der Welt, bereits bei rund 1 Prozent und ist angesichts starker Förderkulissen bzw. Rahmenbedingungen in den letzten Monaten stark ansteigend.

### Niederlande als Vorreiter in Europa

Auffallend ist neben China im letzten Jahr die Entwicklung in den Niederlanden, die nicht nur hinsichtlich des Marktanteils zu den internationalen E-Auto Leitmärkten aufgestiegen sind. Mit einer Verdreifachung der Pkw-Neuzulassungen auf über 43.000 E-Autos liegen die Niederlande dank umfangreicher Anreizstrukturen nach China (207.000) und den USA (115.000) auf Rang 3 der Länder mit den meisten

Elektroauto-Neuzulassungen. Die Top-5 Länder komplettieren Norwegen und Großbritannien mit 34.000 bzw. 28.000 Neuzulassungen. Global ist der E-Automarkt (Pkw) nach vorläufigen Schätzungen des CAM vor allem dank China um rund 75 Prozent auf rund 560.000 Pkw gewachsen.

### Gesamtkonzept für nachhaltigen Erfolg fehlt

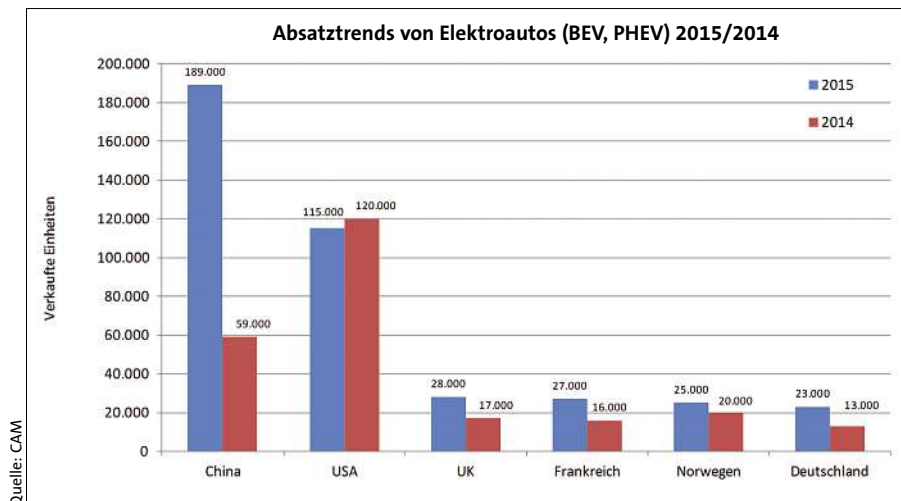
„Für ein nachhaltiges Wachstum der Elektromobilität braucht es vor allem eine Kombination von Innovationen im Bereich Elektromobilität der Automobilindustrie sowie ein Gesamtkonzept von ordnungspolitischen Rahmenbedingungen und finanziellen Anreizstrukturen“, so Studienleiter Stefan Bratzel. „Die viel diskutierten Kaufprämien in Deutschland greifen deutlich zu kurz.“ In erster Linie sind die Hersteller gefordert, die Wettbewerbsfähigkeit von Elektroautos im Vergleich zu konventionellen benzin- und dieselbetriebenen Fahrzeugen darzustellen. Hierzu müssen Innovationen zur Erhöhung der Reichweite und zur Reduzierung der (Batterie-)Kosten und damit des Endkundenpreises umgesetzt werden, die bei Kunden „Begehrlichkeit“ auslösen.

Zweitens wird sich die Elektromobilität nicht durchsetzen solange keine ausreichend dichte (Schnell)Ladeinfrastruktur existiert. Bislang fehlt es für mögliche Betreiber - wie Energieversorger - an soliden Geschäftsmodellen, die Investitionen rechtfertigen. Hier erscheinen öffentliche Förderungen im Verbund mit der Automobilindustrie als sinnvoll.

Drittens ergibt Elektromobilität im Vergleich zum Verbrennungsmotor ökologisch nur dann wirklich einen Mehrwert, wenn der Strom zur Ladung aus regenerativen Quellen stammt. Entsprechende Rahmenbedingungen sind auch staatlicherseits zu schaffen. Schließlich sind ordnungspolitische und finanzielle Anreizstrukturen zu schaffen, die umweltverträgliche (Auto-)Mobilität bevorzugen. Grundsätzlich können dabei auch Bonus-Malus-Systeme in Erwägung gezogen werden, sodass eine staatliche Ausgabenneutralität möglich ist. ■

### KONTAKT

Center of Automotive Management (CAM),  
Bergisch Gladbach,  
[www.auto-institut.de](http://www.auto-institut.de)





# WIR BEGLEITEN INNOVATIONEN

Als moderner Fachverlag richten wir uns an Fach- und Führungskräfte aus den verschiedensten Industriezweigen – immer kompetent und auf dem neuesten Stand des Wissens. Unser großes Medienangebot reicht von Print und Online über Veranstaltungen und Events bis hin zu speziellen Dienstleistungen. Das ermöglicht Ihnen eine erfolgreiche und zielgerichtete Kommunikation.

[www.huethig.de](http://www.huethig.de)

Fachwissen kompetent vermittelt.



**Hütthig**

erfolgsmedien für experten

Beispiele aus der Praxis:  
Teile im Kühlkreislauf aus  
Polyamid und HNBR.



Bilder: alle Evonik

## Fest verbunden ganz ohne Haftvermittler

**Hochleistungspolyamide für neue Kunststoff-Kautschuk-Verbunde** Für weniger Gewicht werden immer mehr Metall- durch Kunststoff-Bauteile ersetzt. Das stellt Entwickler vor besondere Herausforderungen, wenn es sich um Bauteile im Verbund mit elastomeren Werkstoffen, wie Kautschuk, handelt. Üblicherweise kommt bei der Verwendung von Kautschuk ein Haftvermittler zum Einsatz. Mit neuen Kunststoffen lassen sich Kunststoff-Kautschuk-Verbunde dagegen ohne Haftvermittler und ohne besondere Vorbehandlungen realisieren.

**L**eichtbau, Funktionalität, Downsizing und Kostenersparnis sind aktuell die größeren Herausforderungen im Automobilbau. Zunehmend komplexe Bauteile, oft hergestellt durch den Verbund ganz unterschiedlicher Materialien mit unterschiedlichen Ei-

genschaften werden benötigt. Vielfach wird dabei die Kombination einer flexiblen Weichkomponente, wie etwa Kautschuk, LSR oder TPE, mit einer steifen, mechanisch belastbaren Hartkomponente gefordert, beispielsweise Thermoplast oder Metall. Durch den Einsatz spezieller thermoplastischer Formmassen für die Hartkomponente und geeigneter Kautschukrezepturen gelingt es im nachfolgend beschriebenen K&K-Verfahren (Kunststoff-Kautschuk-Verbundprozess), einen dauerhaften, zu-

verlässigen Verbund zwischen dem elastomeren Werkstoff und dem Thermoplasten im Zweikomponenten-Verbundspritzguss herzustellen. Bei diesem Verfahren bildet der Kautschuk während der Vernetzung im entsprechend temperierten Spritzgießwerkzeug mit einem Vorspritzling einen sicheren stoffschlüssigen Hart-Weich-Verbund aus. Der Vorspritzling kann aus PA 612 (Typenreihe Vestamid D), mPPO (Typenreihe Vestoran) oder PPA (Typenreihe Vestamid HTplus) bestehen.

### Autor

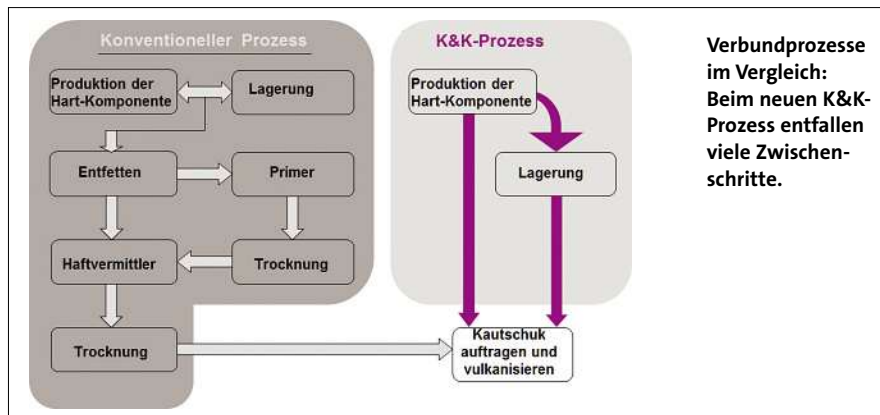
**Frank Lorenz**  
Evonik Resource Efficiency, Marl



ABSTRACT

**Firmly connected without bonding agent**

For less weight more and more metal will be replaced by plastic components. This provides developers with special challenges when it comes to components in combination with elastomeric materials such as rubber. Typically an adhesion promotor is used. With new plastics formulations plastics-rubber composites could be realized without adhesion promotor and without special pretreatments. Depending on the different materials on processing temperatures and other parameters the materials will be processed in one- or two-steps. The new polyamides enable combinations not only with X-NBR, HNBR, FKM and AEM rubbers, but also with EPDM and silicone rubbers.



**Verbundprozesse im Vergleich:**  
Beim neuen K&K-Prozess entfallen viele Zwischenschritte.

Überall dort, wo Funktionalitäten in Form von Dichtungen, Dämpfungselementen, Membranen, Abdeckungen oder aus haptischen Gründen erwünscht sind, werden unterschiedliche Elastomere verwendet.

**Hart-Weich-Verbunde**

Dort wo Gummiteile dauerhaft befestigt oder fixiert werden müssen, haben sich Verbundteile solcher Elastomere mit einer Hartkomponente bewährt. Traditionell bestand die Hartkomponente von Gummi-Verbundteilen aus Metall. Insbesondere um Leichtbau zu realisieren und das Gewicht deutlich zu senken, werden heute mehr Kunststoffteile eingesetzt. Kunststoffe sind leicht, korrodieren nicht und können im Spritzgießverfahren rationell zu sehr komplexen Formteilen verarbeitet werden. Sie müssen allerdings bei den übli-

chen Vulkanisationstemperaturen der Kautschukkomponente von 160 °C bis 200 °C formstabil sein. Für die dauerhafte Funktion von Verbundteilen, zu meist unter statischen und in neueren Anwendungen auch unter dynamischer Beanspruchungen, ist die unlös- bare Verbundhaftung zwischen harter und weicher Komponente ein wesentliches Qualitätskriterium. Sie wird im Fall der Gummiverbunde üblicherweise durch Haftvermittler erreicht.

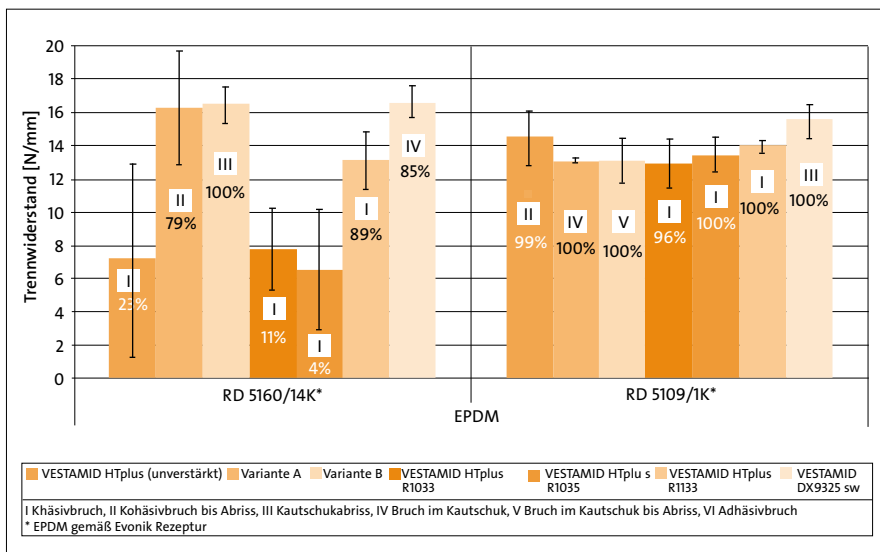
**Maschinen- und Werkzeugtechnik für Verbundteile**

Das Verfahren erfordert jedoch neben zusätzlichen, zum Teil komplexen Arbeitsschritten für das Aufbringen des Haftvermittlers auch Schutzmaßnahmen gegen Emissionen der in der Regel verwendeten Lösemittel und deren umweltgerechte Entsorgung. Der von Evonik patentierte K&K-Verbund kommt

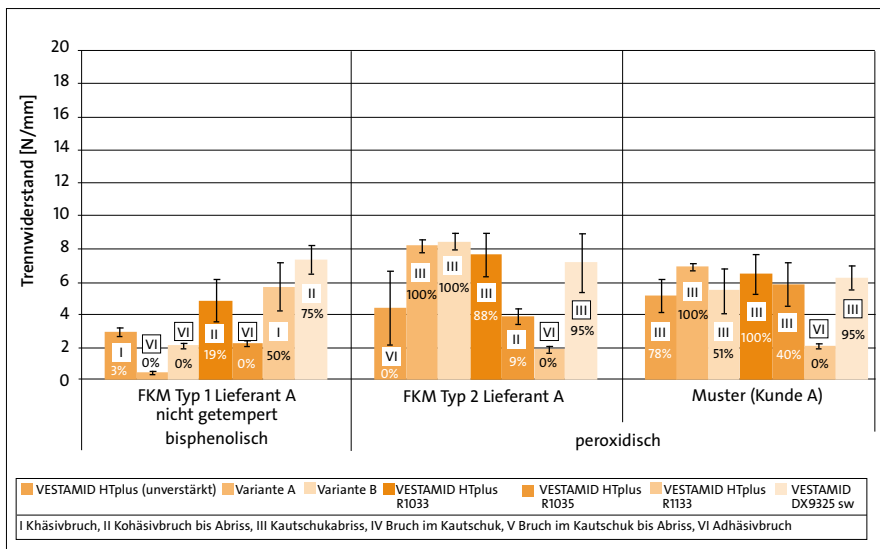
dagegen ohne Haftvermittler und ohne besondere Vorbehandlungen aus. Dies ist umweltschonend und reduziert die Herstellkosten. Für die Herstellung haftvermittlerfreier K&K-Verbundteile bieten sich grundsätzlich zwei Verfahren an: Das zweistufige Verfahren – ein Einlegeverfahren – und ein einstufiges Verfahren – der Mehrkomponentenspritzguss in einem Werkzeug. Das zweistufige Einlegeverfahren ist vor allem dann sinnvoll, wenn die Vulkanisationszeit des Kautschuks deutlich länger ist als die Kühlzeit der thermoplastischen Hartkomponente. Es ist mit der



Bruchbilder von Schälproben (Pressplatte) in Anlehnung an DIN 53531: Bilder 1 bis 4 zeigen die angestrebten Bruchbilder im K&K-Verbund, Bilder 5 und 6 zeugen von ungenügender Verbundhaftung.



Ergebnisse von Pressverbunden ohne Haftvermittler für neue PPA-Formmassen mit EPDM.



Ergebnisse von Pressverbunden ohne Haftvermittler für neue PPA-Formmassen mit FKM.

konventionellen Produktion von Gummi-Metall- und Gummi-Kunststoff-Teilen vergleichbar: Das Thermoplast-Formteil wird separat hergestellt und zugeliefert und in das Elastomerwerkzeug eingelegt. Dort erfolgt das Einspritzen und zum Teil Ausvulkanisieren der Kautschukmischungen. Der Zwischenschritt des Haftvermittlerauftrags entfällt bei den K&K-Systemen von Evonik. Investitionen in neue Maschinen sind nicht erforderlich.

Besteht zwischen Kühlzeit und Vulkanisationszeit kein oder nur ein geringer Unterschied, bietet sich das einstufige Verfahren an. Durch den Verzicht auf Haftvermittler können die Verbundteile in einem gemeinsamen Werkzeug ohne Zwischenschritte gefertigt werden: Die Kavitäten für Thermoplast-

und Kautschukkomponenten befinden sich jeweils in verschiedenen Bereichen eines gemeinsamen Spritzgießwerkzeugs. Im „kalten“ Bereich des Werkzeugs werden die thermoplastischen Vorspritzlinge hergestellt. Diese werden beispielsweise mit einer Indexplatte, einem Drehteller oder im Umsetzungsverfahren mit Handhabungsautomaten in der Regel aus der Auswerferseite entformt und in den heißen Werkzeugbereich transferiert. Dort wird nach dem Schließen des Werkzeugs die Kautschukmischung aufgespritzt und vulkanisiert. Gleichzeitig entstehen im kalten Bereich bereits neue Thermoplastvorspritzlinge. Für die vorgestellten hochtemperaturbeständigen PPA-Formmassen kann sogar die thermische Trennung im Werkzeug entfallen. Hier

kann der kalte Bereich der thermoplastischen Kavität die gleiche Werkzeugtemperatur wie der heiße Bereich haben. Möglich wird dies durch die hohe Glasübergangstemperatur von Vestamid HTplus, hier sind Werkzeugtemperaturen von 160 °C bis 180 °C üblich.

Bei der Werkzeugtechnik ist insbesondere eine gute Abdichtung der Elastomerseite unter Berücksichtigung der Schwindung der Vorspritzlinge zu beachten, damit kein Überspritzen aufgrund der niedrigen Kautschukviskosität erfolgt. Die thermische Trennung des heißen Werkzeugbereichs (Temperaturen circa 160 bis 200 °C für wirtschaftliche, vollständige Vernetzung) vom kalten Bereich ist für Vestamid D- und Vestoran-Formmassen dagegen notwendig und ein Kriterium für gute Fertigungsqualität. Der Fertigungsprozess lässt sich weitgehend automatisieren, eine mehrfache Handhabung der Teile entfällt. Dadurch werden etliche Fehlerquellen vermieden und die Ausschussquote sinkt.

### Materialkombinationen und Anforderungen

Für die Vernetzung des Kautschuks auf dem Vorspritzling ist es erforderlich, dass der Kunststoff eine möglichst hohe kurzzeitige Wärmeformbeständigkeit im Bereich von >150 °C, besser 180 °C aufweist. In einigen Fällen sind auch bis zu 200 °C gefordert, um nachgeschaltete Vernetzungsprozesse, beispielsweise im Ofen, ohne Deformationen zu überstehen. Die eingesetzten Thermoplaste müssen eine Modifizierung während der Polymerisation oder der Compounding gestatten. Insbesondere Hochtemperaturpolymere eignen sich in Summe gut für den K&K-Prozess. Sie erzielen mit radikalisch über Peroxid, Amin oder Schwefel vernetzenden Kautschuken hohe Verbundkräfte. Polare Kautschuke mit reaktiven Gruppen werden bevorzugt eingesetzt. Insbesondere für den einstufigen Prozess bieten sich Kautschukrezepturen mit kurzen Vulkanisationszeiten an. Die in der Tabelle aufgeführten K&K-Verbundsysteme stehen zur Verfügung.

Mit den aufgeführten Kombinationen können dauerhafte Verbunde erzielt werden, die zum Beispiel im Automobilbau auch den gebräuchlichen Temperatur- und Medieneinflüssen widerstehen. Teilweise ist die Anpassung von Kautschukrezepturen erforderlich. Im Rahmen der Formteilentwicklung

sollten stets entsprechende Vorversuche für die gewünschte Materialkombination erfolgen.

Die Werkstoffkombinationen werden im Rahmen der Entwicklung unter anderem in Zug- und Schälversuchen getestet. Je nach K&K-Variante werden Trennkräfte im Schälversuch zwischen 4 N/mm und 20 N/mm erzielt. Bei der Auslegung der Verbunde werden ein Bruch in der Kautschukmatrix und möglichst kein Bruch in der Trennfläche zwischen Kunststoff und Kautschuk angestrebt (100 % Kohäsivbruch). Ohne besondere Modifikationen auf der Elastomerseite sind Verbunde mit ACM, CR, NR oder EOS bisher schwer zu realisieren oder nur mit geringen Verbundkräften. Polyamid trifft EPDM

Waren bisher Verbundteile von Polyamid-Formmassen nur mit X-NBR-, HNBR-, FKM- und AEM-Kautschuken möglich, stehen inzwischen auch haftungsmodifizierte Polyamid 612-Formmassen wie Vestamid DX9325 für einen Verbund mit EPDM zur Verfügung. Weiterhin wurde festgestellt, dass auch Kombinationen mit guter Haftung zu VMQ mit diesen Formmassen möglich sind, die vor allem im Fahrzeugbau Interesse finden. So werden EPDM-Dichtungen beispielsweise im Brems- oder Kühlwasserkreislauf ebenso eingesetzt wie im Bereich der Türöffnungen, Kalebeldurchführungen oder der Lenkung.

Neu hinzugekommen sind Verbunde mit einem hochtemperaturbeständigen Polyphthalamid. Vorteile von Vestamid HTplus sind die kurzzeitig hohe Wärmeformbeständigkeit und Dimensionsstabilität sowie das günstige Preis/Leistungs-Verhältnis. Dadurch können weitere Kostenvorteile erzielt werden,

Werkstoffkombinationsmöglichkeiten für das K&K-Verfahren.

Thermoplast > Rubber v	mod. PPE VESTORAN®	PA612 VESTAMID® D	PPA VESTAMID® HTplus
SBR	S	–	–
NR/SBR	S	–	–
SBR/NBR	S	–	–
EPDM	P	P	P
XNBR	–	P	*
HNBR	–	P	P
AEM, ACM	–	A	A
VMQ	P	P	P
FKM	–	Bis/P/A	P/Bis/A

Vernetzungsadditive: S = Schwefel, P = Peroxide, Bis = Bisphenol, A = Amine  
\* = in Untersuchung/Entwicklung

insbesondere durch reduzierte Vulkanisationszeiten bei hohen Werkzeugwandtemperaturen bis 200 °C. Die haftungsmodifizierten PPA-Formmassen zielen auf Kombinationen insbesondere mit hochtemperatur- und chemikalienbeständigen Kautschuken wie FKM, HNBR oder AEM ab.

Aber auch EPDM kann durchaus ohne Haftvermittler angebunden werden. Die Kombinationsmöglichkeiten des K&K-Verbundes werden damit zukünftig deutlich erweitert und neue Anwendungsbereiche ermöglicht, die zuvor nicht denkbar oder nur durch komplexe Fertigungstechniken mit Haftvermittlerauftrag realisierbar waren. Bei der Auswahl der konkreten Formmassen und der Durchführung von Vorversuchen unterstützen die Techniker von Evonik den Anwender.

#### Erste Anwendungen mit PPA

Erste Applikationen wurden bereits mit PPA realisiert, zum Beispiel Bauteile im Kühlkreislauf namhafter Automobilhersteller. Hier kommt ein neu entwickelter HNBR der Firma Kaco, Heil-

bronn, zum Einsatz. Durch den Direktverbund wird verhindert, dass sich Dimensionen im Inneren des Bauteils durch den Auftrag von Haftvermittler undefiniert verändern. Bei geringen Toleranzen sind solche Veränderungen nicht akzeptabel. Dies bedeutet selbstverständlich, dass sich auch das Kunststoffteil im Kontakt mit Kühlmedien der verschiedenen Fahrzeughersteller, meist Glykol-Wasser-Gemische, in seinen Dimensionen nur sehr gering verändern darf. Auch muss die Haftung zum HNBR im Medienkontakt und unter Temperaturbelastung stabil bleiben. Für das eine steht die hohe Chemikalienbeständigkeit von PPA, für das andere die besondere Haftungsausrüstung. Eine reibungslose Funktion wird in Abhängigkeit vom Verfahrensweg somit für über eine Millionen Schaltzyklen ermöglicht. ■

#### KONTAKT

Evonik, Marl  
frank.lorenz@evonik.com

Anwendungsgebiete für  
KÖPP-Zellkautschuk:



W. KÖPP GmbH & Co. KG | GERMANY

**KÖPP**   
experts in foam

discover the difference!

**Zellkautschuk**

- ▶ Blöcke, Platten, Rollenware
- ▶ Konfektionen

**MADE BY KÖPP**

Unverwechselbar in seinen Eigenschaften.  
Unverzichtbar in vielen Anwendungen.  
Unvorstellbar in seiner Vielfalt.

www.koepp.de





# Consequences of less Space and higher Temperatures in the Engine Bay

**New Developments in ACM Fluid Resistance Technology** With the continued trend for ever decreasing space in the engine bay, temperatures continue to rise, placing ever more demanding requirements on the components operating in this environment. One consequence of this is the need for Elastomers capable of ever-greater long-term high temperature resistance. The superiority of high-temperature ACM (HT-ACM) elastomers over traditional ACM & other Acrylic elastomers with respect to heat and aggressive automotive lubricating oil resistance has been demonstrated in many applications including a variety of engine seals, oil pan and valve cover gaskets, hose and air ducts.

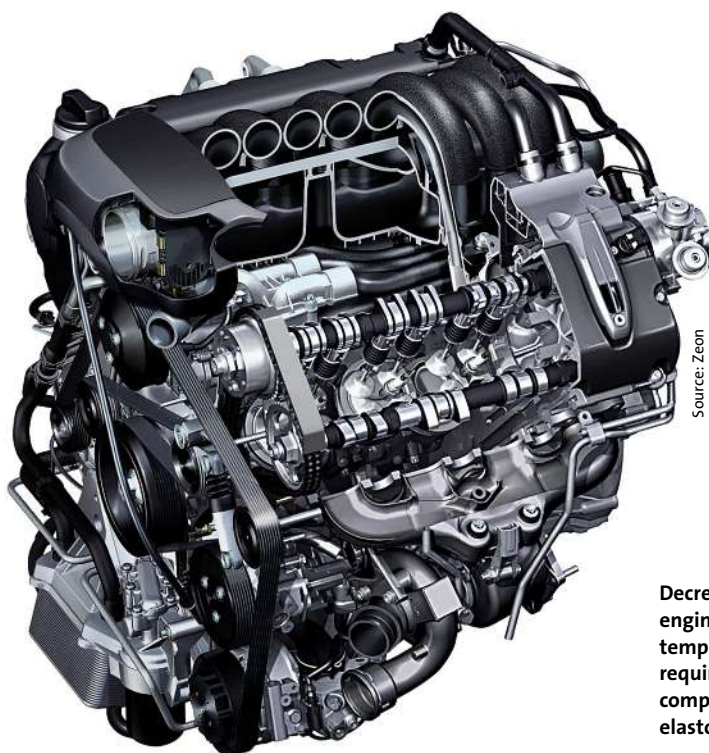
This paper describes the development of a new Zeon HyTemp ACM elastomer, HyTemp DP5238 (ACM-DP5238), which utilizes novel monomer technology giving improved sealing performance compared to existing ACM elastomers in aggressive contaminated engine lubricants. Included are comparisons of the ACM-DP5238 elastomer with the latest AEM acrylic sealing elastomer. The data demonstrates how the new technology has improved the properties of this ACM elastomer in applications where such aggressive contaminated engine oils (CEO) are encountered and cause traditional acrylic gaskets to severely harden & lose their elastomeric properties.

## Investigation

European Car Manufacturers (ECM's) have reported a hardening phenomenon with Acrylic gaskets, some of which have led to field failures. Analysis of the gaskets from these vehicles confirmed this hardening and further analysis of some of the used engine oils indicated contamination with acids, principally acetic, formic & oxalic acid together with alcohol, fuel and water. It was postulated that the most probable cause of the hardening of the gasket was due to hydrolysis reactions initiated by the acids in the oil generated from alcohol

## Authors

Peter J. Abraham, European Technical Service Manager, Zeon Chemicals Europe, UK, Ivan C. Burczak, Zeon Chemicals Europe, UK, Dr. David Tao, Zeon Chemicals, USA, Aaron Bressler, Zeon Chemicals, USA, Kazuhiro Ejiri, Zeon Corporation, JP



Source: Zeon

Decreasing space in the engine bay and rising temperatures are high requirements on the components made of elastomers.

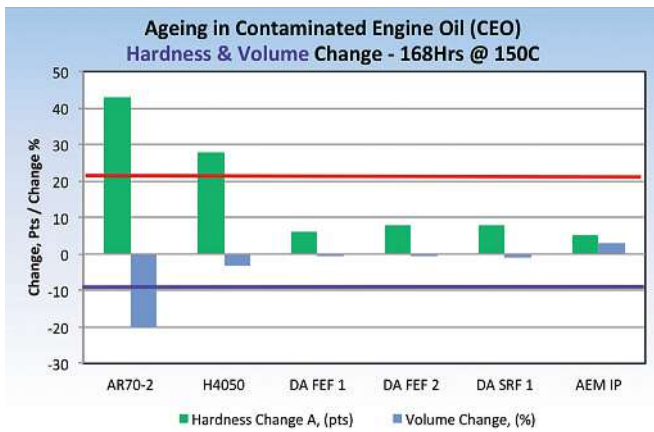
containing fuels in combination with water. Carboxylic acids identified via IR spectroscopy in the failed gaskets further supported this theory, a likely mechanism involving hydrogen abstraction creating free radicals which in turn led to further crosslinking of the rubber gasket resulting in its hardening.

To counteract this, Zeon Scientists considered that protection of the tertiary carbon atom in the polymer, through the use of novel monomers already under investigation, would more protect the polymer from the influence of attack by the complex chemical mixtures present in contaminated engine oil (CEO). This initiated a global Zeon research programme to develop a new ACM elastomer with improved perfor-

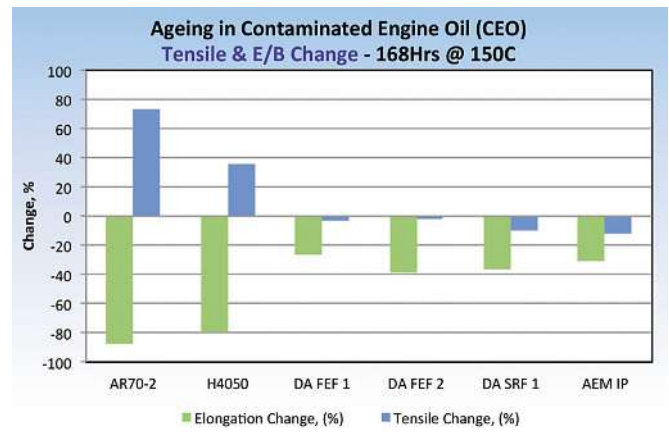
mance in such lubricating fluids and other aggressive automotive fluids as they become more and more contaminated during service life.

## New Development Elastomer

In order to demonstrate the improved performance seen with the ACM-5238 polymer after immersion in CEO, a range of compounds with differing filler and plasticiser levels were evaluated. In addition, a compound based on Vamac IP (AEM-IP) was used for comparison purposes. The recipe for this polymer was taken from the manufacturer's literature where studies had been conducted in the same CEO. Three ACM-5238 compounds are illustrated in this paper, identified respectively as: DA FEF1 (low



**Fig. 1: Property Change - Ageing in Contaminated Engine Oil at 150°C Upper Line (Hardness) & Lower Line (Volume) change Limits**



**Fig. 2: Property Change - Ageing in Contaminated Engine Oil at 150°C**

ester plasticiser level); DA FEF2 (increased carbon black & increased plasticiser level); DA SRF1 (less reinforcing carbon black at higher level & high ester plasticiser level), together with the representative AEM-IP sealing compound. Processing characteristics of each compound indicate similar properties, which are typical for HT-ACM elastomers.

### Thermal Stability

The automotive standard SAE J 2236 defines an elastomer compound's upper thermal aging limit as measured at 23°C by retention of at least 50% original elongation and tensile at break after 1008 hours of heat ageing. Using this definition, all three ACM-5238 compounds easily meet the requirements for 150°C. Similar performance is seen with the AEM-IP compound. Generally, both polymer types show comparable properties with the ACM-5238 showing benefits in lower elongation at break change, whilst AEM-IP shows a lower change in tensile strength and compound DA FEF1, the lowest hardness

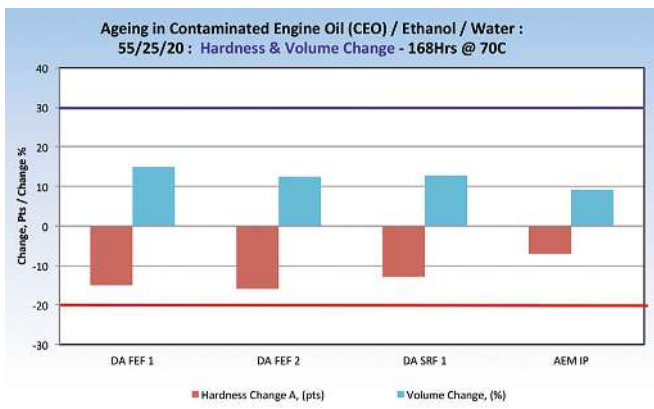
increase. Similar compression set performance in air is observed after 1008 hours heat ageing at 150°C, with compound DA FEF1 showing marginally improved performance versus the other ACM compounds and being comparative in performance to AEM-IP.

### Engine Oil Resistance

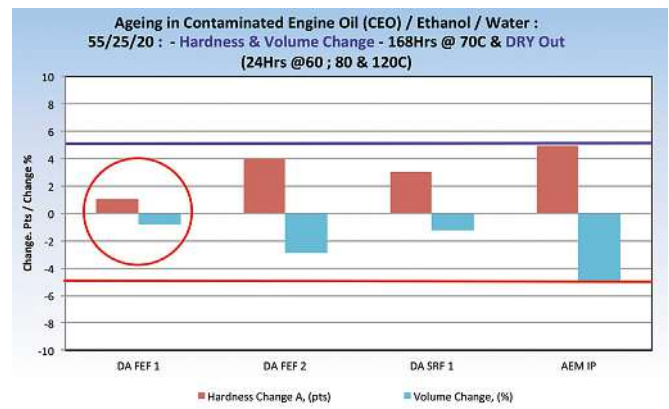
ACM elastomers are well proven in engine sealing having been the predominant elastomer of choice for engine sealing for many years, with lower fluid swell than other competitive Acrylic sealing elastomers, such as AEM. Polyacrylate materials are generally more polar than ethylene acrylate materials due to the ethylene content within the AEM polymer backbone structure. This gives ACM materials greater resistance to non-polar fluids such as engine oils, diesel fuels, automatic transmission fluids and other common oils and greases. As already described, improvements in emission reduction technologies are leading to the increased likelihood of contaminated engine oils being genera-

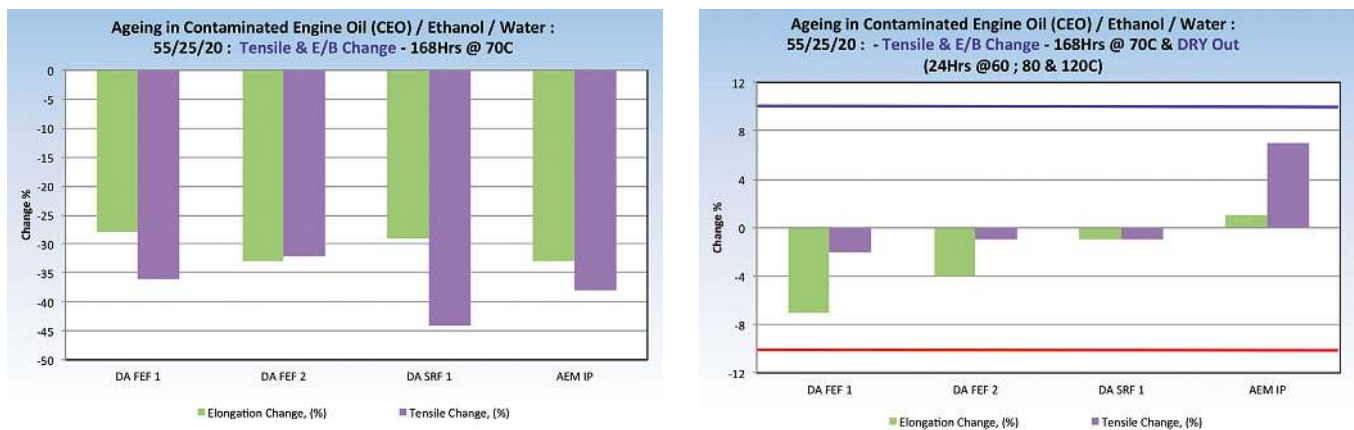
ted during the lifetime of automotive vehicles and so it is reasonable to conclude that seals & gaskets will also encounter these contaminated engine oils (CEO) during their service life.

Nevertheless, resistance to non-contaminated engine oil, example: first fill & new oil at service changes is also very important for effective overall long-term sealing performance. In order to demonstrate the performance of the ACM-5238, long term testing was conducted in European engine reference oil, Lubrizol OS 206304. It was found that the ACM-5238 compounds show minimal property change in this oil. With respect to swelling behavior, both compounds DA FEF2 and DA SRF1 contain more ester plasticiser than DA FEF1. Therefore, this allows for a greater oil exchange during immersion, giving lower swelling than DA FEF1, which was principally designed for optimum performance in the CEO. The AEM-IP compound contained a significantly higher level of ester plasticiser than the three ACM-5238 compounds,



**Fig. 3: Property Change - Ageing in blend of Contaminated Engine Oil / Ethanol / Water at 150°C Upper Line (Hardness) & Lower Line (Volume) change Limits**





**Fig. 4: Property Change - Ageing in blend of Contaminated Engine Oil / Ethanol / Water at 150°C Upper Line (Hardness) & Lower Line (Volume) change Limits**

however, still showed much higher swelling behaviour in the Lubrizol oil.

Both compression set and compressive stress relaxation (CSR) performance are well-established indicators of acceptable sealing performance for elastomeric components. Tests were completed for both typical compression set performance in air at an elevated temperature of 150°C and for compressive stress relaxation performance at intervals over a period of up to 1512 hours at 150°C. Compound DA FEF1, principally optimised for best performance in CEO shows directly comparable performance to AEM-IP. For these compounds, values approaching and exceeding 40% sealing force retention more than meet the greater than 10% requirement specified by many automotive manufacturers in their sealing specifications.

### Contaminated Engine Oil (CEO) Resistance

Having established via the initial screening evaluation that the HT-ACM polymer technology would provide the best opportunity for improvement in resistance to CEO, the resultant ACM-5238 polymer utilizing novel new monomers was compared with the existing standard ACM grades and AEM-IP. Figures 1 and 2 clearly demonstrate the significant improvements achieved with the new polymer in all three of the evaluated compounds, but especially in DA FEF1. Figure 1 shows the very low hardness & almost zero volume change with a similar trend in Figure 2 for tensile strength and elongation at break. In both cases, this compound shows better performance than the AEM-IP. Figures 3 and 4 show the performance of the

evaluated compounds in the blend of CEO with Ethanol & Water in the ratio: 55/25/20% immersed for one week at 70°C. This fluid combination was developed to recreate “Cold start” driving conditions. Figure 3 shows that all ACM-5238 compounds are well within the specified limits for both hardness and volume change in this fluid. However, an important consideration in tests of this nature is to quantify any change in properties after re-drying the samples in order to assess any potential permanent influence of the test media on the elastomeric component during service conditions. As can be clearly seen in Figure 3, following sequential dry out periods of 24 hours at 60°C, followed immediately by 24 hours at 80°C and finally 24 hours at 120°C, all three ACM-5238 based compounds are well within the +5 points (hardness) and -5% (volume) change requirements. In contrast, the AEM-IP compound is right on the limit of acceptance under these conditions, whilst the optimised DA FEF1 compound clearly shows the least effect after this dry out sequence, with almost no change in properties. Figure 4 shows the effect both with and without the dry out sequence on both tensile strength and elongation at break. Once again, the best overall performance is seen for the ACM-5238 based compounds, properties under both conditions being well within the specified limits, with compound DA FEF1 again showing best performance.

### Conclusion and Summary

The Automotive Industry is continuously refining emission control and other engine technologies. These in turn, are leading to ever more aggressive vehicle

engine conditions, including already heavily protected engine lubricants becoming contaminated during service. These new and refined technologies are proving extremely challenging for elastomeric seals, hoses and other components. Recent scientific developments in polyacrylate chemistry have improved HT-ACM performance and this has been demonstrated in this paper with the introduction of a new generation of HT-ACM elastomers meeting this challenge. HyTemp DP5238 (ACM-DP5238) has been shown to possess excellent resistance to the contaminated engine oil (CEO) developed by one major European car manufacturer to recreate these severe environments. It has been shown to be a viable alternative to other acrylic elastomers available in the market, specifically AEM-IP in this case. The ACM-5238 is now available for sampling and customer evaluation. As noted earlier in this paper, the name HyTemp DP5238 is the current development designation for this polymer and the final, commercialized product name will be announced following the customer evaluation period. ■

### KONTAKT

Zeon Europe, Düsseldorf, Germany  
zeinfo@zeon.eu



# WIR SCHAFFEN NETZWERKE

Als moderner Fachverlag richten wir uns an Fach- und Führungskräfte aus den verschiedensten Industriezweigen – immer kompetent und auf dem neuesten Stand des Wissens. Unser großes Medienangebot reicht von Print und Online über Veranstaltungen und Events bis hin zu speziellen Dienstleistungen. Das ermöglicht Ihnen eine erfolgreiche und zielgerichtete Kommunikation.

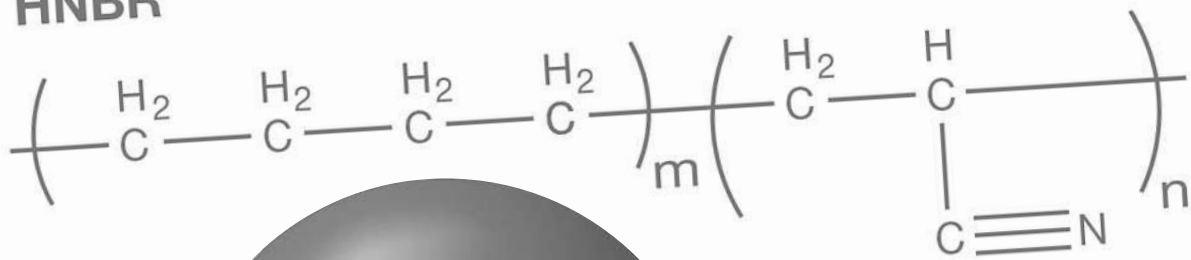
[www.huethig.de](http://www.huethig.de)

Fachwissen kompetent vermittelt.



**Hüthig**  
erfolgsmedien für experten

## HNBR




HNBR  
N9192

Bilder: alle Parker Hannifin

## Unverwechselbar in Grau

**Grauer HNBR-Werkstoff für mehr Produktsicherheit** Ein neuer universell einsetzbarer HNBR-Werkstoff eignet sich vor allem für Anwendungen im Automobilbereich. Er zeichnet sich durch gute Kälteflexibilität bis  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  und Beständigkeit gegenüber handelsüblichen Hydraulikmedien, speziell im Automobilbereich, aus. Weiterhin weist die Kautschuk-Rezeptur eine sehr gute Beständigkeit in Kühlflüssigkeiten und Motorölen auf. Die Verschleißfestigkeit konnte gegenüber Standard-HNBR-Werkstoffen um 30 Prozent verbessert werden.

**H**NBR-Polymere werden durch Hydrierung von NBR hergestellt und sind dadurch temperaturbeständiger sowie besser gegenüber oxidativen Angriffen geschützt. Im Vergleich zu konventionellen HNBRs konnte der neue Werkstoff N9192 nochmals durch

geschickte Rohstoffauswahl und Rezepturaufbau verbessert werden. Dank seiner grauen Farbe kann eine Verwechslungsgefahr verschiedener Dichtungen beziehungsweise Dichtungsmaterialien mit schwarzen Dichtungen (zum Beispiel auf Basis von EPDM, FKM, AEM und ACM) in Automobilen ausgeschlossen werden. Da Verwechslungen die Gefahr von Dichtungsversagen in wichtigen technischen Komponenten bergen, die hohe Kosten bis hin zu Rückrufaktionen mit dem damit verbundenen Risiko eines beträchtlichen Imageschadens für den Hersteller verursachen können, ist dies ein wesentlicher Zugewinn an Sicherheit.

### Sicherheitsgewinn für Anwender

Moderne Hochleistungsmotoren erfordern Dichtungen und Dichtungssysteme, die in puncto Betriebssicherheit

und Lebensdauer ebenfalls Höchstleistungen erbringen. Die dafür nötigen Voraussetzungen erfüllt der neue Werkstoff N9192-80. So konnten der Rezepturaufbau des peroxidisch vernetzten HNBR-Werkstoffs die Festigkeitswerte, das Abriebverhalten und die Rückstellgeschwindigkeit der Dichtung verbessern. Für hochbelastete dynamische Anwendungen bedeutet das einen enormen Sicherheitsgewinn.

### Beständigkeit gegen Öl und Kältemittel

Aufgrund der optimierten mechanischen Festigkeit, verbesserten dynamischen Eigenschaften und hervorragender Verträglichkeit mit vielen Medien ist N9192-80 für vielfältige Anwendungen geeignet. N9192 ist beständig in Mineralöl-basierten Hydraulikflüssigkeiten und vollsynthetischen Getriebe-

### Autoren

Rolf Kuschel, Dr. Maria Fleischer,  
Werkstoffentwicklung, Parker  
Engineered  
Materials Group, Prädifa  
Technology Division,  
Bietigheim-Bissingen

Vergleich der Eigenschaftsprofile von HNBR-Kautschuken				
Eigenschaft	Prüfmethode	Einheit	N3510-85	N9192-80
Elastomer-Basis			HNBR Standard	HNBR neu
Farbe			schwarz	grau
<b>Physikalische Daten</b>				
Härte Shore A	DIN ISO 7619-1	Punkte	85±5	80±5
Dichte	DIN EN ISO 1183-1	g/cm³	1,22	1,24
Reißfestigkeit	DIN 53504	MPa	25	20
Reißdehnung	DIN 53504	%	166	219
Weiterreißwiderstand	ISO 34-1/B/b	N/mm	16	10
Druckverformungsrest 24h/150°C	DIN ISO 815/7.5.2/A	%	15	24
Druckverformungsrest 24h/125°C	DIN ISO 815/7.5.2/B	%	53 <sup>1)</sup>	43 <sup>1)</sup>
Abrieb	ISO 4649:2014-03)	mm³	219	151
Ozonbeständigkeit	50pphm / 40°C / 96h 40%-60% Luftfeuchtigkeit 30%-Dehnung	Rissstufe 0 (keine Risse)	0	0
<b>Kälteeigenschaften</b>				
Tg / Glasübergangstemperatur	DSC / Midpoint	°C	-23	-36
<b>Alterung in Luft 168h/150°C</b>				
Änderung Härte Shore A	DIN 53508	Punkte	+8	+5
Änd. Reißfestigkeit	DIN 53508	%	-9	-9
Änd. Reißdehnung	DIN 53508	%	-51	-14
<b>IRM-901 / IRM-902 / IRM-903 (Standard-Prüföle auf Mineralölbasis)</b>				
Änd. Volumen	DIN ISO 1817	%	-1	-6
Änd. Volumen	DIN ISO 1817	%	+7	+4
Änd. Volumen	DIN ISO 1817	%	+14	+14

<sup>1)</sup> Im gespannten Zustand 2 Stunden in der Form abgekühlt auf Raumtemperatur.



GABO – now part of the NETZSCH Group

Most Trusted  
Dynamic Material  
Testing Equipment

ölen. Die verbesserte Dynamik ermöglicht einen sicheren Einsatz in anspruchsvollen Hydraulikanwendungen. Darüber hinaus eröffnen sich weitere Anwendungsgebiete im Bereich Kältetechnik und Kühlmittelkreislauf, da der Werkstoff sehr gut in Kühlmittelflüssigkeiten beständig ist. Zusätzlich bietet sich für den Werkstoff auch ein Einsatz als Dichtmaterial in der Diesellabortechnologie an, da der Werkstoff in 32,5-prozentiger Harnstofflösung (Ad-Blue) keine signifikanten Änderungen in seinen mechanischen Eigenschaften, insbesondere in der Volumenquellung, aufweist. Die wässrige Harnstofflösung wird bei der katalytischen Reduktion umweltgiftiger Stickoxide verwendet, die bei der Kraftstoffverbrennung in Dieselmotoren entstehen.

### Mensch und Umwelt

Die gesetzlichen Anforderungen (Reach, SVHC, RoHS usw.) werden erfüllt. Zusätzlich ist der Werkstoff frei von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs), die nachweislich eine krebserregende Wirkung haben und außerdem eine große Belas-

### TECHNIK IM DETAIL

- Eigenschaften des Werkstoffs
- Gutes Tief- und Hochtemperaturverhalten
- Sehr gute Rückstellung bei hoch belasteten Anwendungen
- Verschleißfest und abriebbeständig, verlängerte Lebensdauer
- Sehr gute Medienbeständigkeit
- beständig gegen Motoröl
- Keine verbotenen oder deklarationspflichtigen Inhaltsstoffe nach GADSL, SVHC, PFOS
- Entspricht RoHS, WEEE
- PAK-frei

tung für die Umwelt darstellen. Die Messwerte gemäß ZEK 01.4-08 (GS) QMA 2001.1284 liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) von 0,2 mg/kg, bestätigt durch das Labor für Umwelt- und Produktanalytik der Dekra in Stuttgart.

### KONTAKT

Parker Hannifin, Bietigheim-Bissingen  
christine.stehmans@parker.com



**NETZSCH® GABO**

NETZSCH GABO Instruments GmbH  
Schulstraße 6 · 29693 Ahlden  
Tel.: +49 5164 8019-0 · Fax: +49 5164 8019-30  
info@gabo.com · www.gabo.com

Drilling Fluids · Oilfield · elastomer degradation · HNBR · FKM

Operating environments during oil and gas applications compromise elastomer exposure to hydrocarbons and aqueous solutions at temperatures exceeding 150 °C at high pressure. Besides static seals like O-rings oilfield applications of elastomers contain dynamically strained bellows and Moineau motors. Elastomers show physical as well as chemical interaction with drilling liquids, which result in positive or in negative volume swelling caused by elution processes. Furthermore the elastomer network may be attacked chemically. Contact to acids results in embrittlement of hydrated nitrile rubber (HNBR) whereas alkaline solutions cause degradation of fluoro rubbers. This article describes the main functions of additives and reveals some information on the composition of drilling liquids and the effects on elastomer stability.

Ölfeldanforderungen und Einfluss von Bohrspülungen auf Elastomere

Bohrspülungen · Ölfeld · Elastomerschädigung · HNBR · FKM

Beim Bohren nach Öl und Gas herrschen für Elastomere besondere Bedingungen wie Kontakt mit Kohlenwasserstoffen und wässrigen Lösungen bei hohen Temperaturen oberhalb von 150 °C und hohem Druck. Neben statischen Anwendungen wie in O-Ringen werden Elastomere im Ölfeld auch als dynamisch belastete Faltenbälge oder Moineau Motoren eingesetzt. Elastomere können mit Bohrspülungen sowohl physikalisch als auch chemisch wechselwirken. Es kann zu hohen positiven als auch bedingt durch Elutionsprozesse zu negativen Volumenquellungen kommen. Weiterhin werden Netzwerkveränderungen durch chemischen Medienangriff beobachtet. Saure Lösungen können hydrierte Nitrilelastomere (HNBR) verspröden, während alkalische Lösungen Fluorkautschuk abbauen. Dieser Artikel beschreibt Zusammensetzungen von Bohrspülungen und untersucht, wie sie die Eigenschaften von Elastomeren beeinflussen.

Figures and Tables:  
By a kind approval of the authors.

# Oilfield Requirements and Drilling Fluid Influence on Elastomers

Drilling and completion fluids provide a number of vital functions while drilling and completing a well. Most prominent are removal of cuttings, cooling and lubrication of equipment and driving mud motors. The multiple functions of a drilling fluid are described in more detail elsewhere [1]. There are numerous different types of fluids and they are often categorized by their base fluid. Each type of fluid contains a complex mixture of soluble and insoluble components to provide a variety of vital functions.

Operating environments during oil and gas applications compromise exposure to hydrocarbons at high temperatures. Moreover exposure of elastomers to aqueous solutions at temperatures exceeding 150 °C at high pressure is not widespread outside the oilfield.

Besides static seals like O-rings oilfield applications of elastomers contain dynamically strained bellows and Moineau motors which have to cope with extreme stress amplitudes.

Elastomers may interact with drilling fluids both physically and chemically. Physical swelling is driven by the solubility of the liquid in the elastomer. Following the observation of early alchemists: that "like dissolves like" swelling increases if the molecular structures of the elastomer and solvent are similar [2]. Swelling decreases with increased filler concentration and network density as well as when leachable ingredients such as softeners are provided [3]. The latter may lead to negative swelling which is not always welcome.

After fluid molecules have entered the elastomer, reactions may take place. Acids or alkalinity may cause addition to double bonds, cleavage of ester bridges, elimination reactions, and therefore degradation of the network or embrittlement. If reactions take place while the elastomer is deformed, a permanent set results, which is detrimental to sealing.

Drilling fluids may be water- or oil based and often are emulsions containing two or more distinct liquid phases. Hydrocarbons do not show significant reactivity towards most elastomers.

Their solubility and amount of swelling depends on the amount of C=C-double bonds or aromaticity and chain length. The reactivity of aqueous fluids increases with temperature. Drilling fluid liquid phases may contain dissolved components including: emulsifiers, hydroxides, salts, corrosion inhibitors, sour gas scavengers and thixotropy enhancers. Often, additives influence pH. Acid solutions may cause brittleness of hydrogenated nitrile rubber (HNBR), while alkaline solutions deteriorate standard fluorinated rubber (FKM).

## Experimental

Standard elastomer samples (S2-dogbones according to DIN 53 504 for tensile tests, 2-mm-discs according to DIN 53 479 for swelling measurements and 6-mm-discs according to DIN 53 505 for hardness measurements) are immersed in the fluid of interest, separated by glass beads in a sealed autoclave and heated as specified. After cooling down the samples are wiped with a tissue and examined instantly. Original data are derived from samples from the same elastomer batch. The influence of the amount of air filling the space above the fluid is considered as negligible.

## Authors

Helmut G. Benning, Celle,  
Marcus Davidson, Aberdeenshire,  
United Kingdom

Corresponding author:  
Helmut G. Benning  
Baker Hughes  
Baker Hughes Straße 1,  
D-29221 Celle  
Email: helmut.benning@  
bakerhughes.com

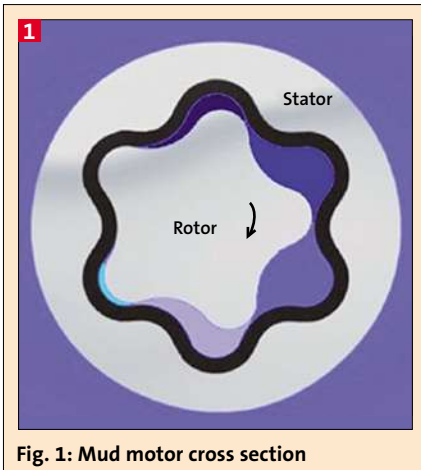


Fig. 1: Mud motor cross section

### Downhole conditions

While drilling for oil and gas materials used have to cope with various drilling and hydraulic fluids in a wide temperature range. Arctic winter conditions and downhole temperatures expand this range. Additionally, high pressures are faced downhole. This may cause increased moduli mainly by Tg impact [4]. As downhole temperature increases with depth and static pressure a combination of both makes sense. Temperature and pressure ranges were classified by Falcão [5]. Temperatures of up to 150°C and pressures of up to 69 MPa are considered standard. High pressure high temperature (HPHT) is defined as up to 175°C and 103 MPa, Extreme-HPHT up to 405°C and 138 MPa and Ultra-HPHT as up to 260°C and 241 MPa. 85% of new oil and gas wells are still within the standard definition [6]. Drilling for geothermal energy requires extreme or ultra conditions in many cases.

### Elastomer purposes while drilling

The highest amount of elastomers is needed for Moineau type mud motors or progressive cavity pumps [7]. A cross section of a mud motor is displayed in Figure 1. The different chambers between the rubber lined stator and the metal rotor carry different pressure, marked by color depth and therefore drive the rotor. Pressure differences are delivered by the drilling fluid and may provide up to 1000 horse power to the drill bit. As the whole torque is transferred to the rotor by the elastomer lining mechanical stress is extreme and occurs dynamically every time a rotor lobe is passing a stator lobe. Within 200 hours of operation at 200 rpm of a 5-lobe rotor this will add up to 12 million cycles. The stress equivalently must be survived by the rubber to metal bond.



Fig. 2: Standard FKM bellows before and after ageing in pure water at 200 °C.

Furthermore elastomers are used for O-rings, bellows, hydraulic reservoirs and damping elements. Most of these parts are exposed to the drilling fluid and/or hydraulic fluids.

### Results and discussion

#### Water based fluids

In waterbased muds the base fluid can either be fresh water, seawater, brackish water or brine. The reason for choosing one water phase over another is driven by many factors including availability, cost, inhibitive qualities, formation water compatibility and density. Table 1 contains a list of the most common water-based fluids. A primary driver is the brine chemistry, higher density brines allow muds to be made with lower solids concentration. This can be beneficial as removing solids increases the stability of the fluid and also reduces the likelihood of that fluid from plugging screens and other production systems. Some brines can be incompatible with the reservoir fluids, for example

brines with divalent cations such as calcium or zinc can cause scaling in some reservoirs. Some brines have a great influence on pH. Figure 2 shows what a bellow may look like after ageing in deionized water for 100 hours at 200°C. Obviously standard FKM is not the best material to choose if water is present at 200°C. At elevated temperatures water develops a significant extent of nucleophilicity that leads to an attack of the standard FKM polymer backbone and disintegrates the elastomer network. This is observed at 175°C and very pronounced at 200°C. At this temperature standard HNBR is attacked slowly by pure water, but the reaction rate increases rapidly after an induction period as outlined in Figure 3 and Figure 4.

After 72 hours volume swelling is below 5% and residual tensile strength above 90% but after 168 hours swelling is close to 70% and residual strength below 20%. Standard FKM exhibits a steadily increasing volume swelling from 25% after 72 hours to 60% after 240 hours, while residual tensile strength is

1 Brine ingredients		
Water Phase	Formula	Maximum Density, SG
Fresh Water		1.00
Sea Water		1.03
Potassium Chloride	KCl	1.14
Sodium Chloride	NaCl	1.20
Sodium Bromide	NaBr	1.50
Sodium Formate	NaCOOH	1.30
Potassium Formate	KCOOH	1.57
Calcium Chloride	CaCl <sub>2</sub>	1.36
Calcium Bromide	CaBr <sub>2</sub>	1.70
Zinc Bromide	ZnBr <sub>2</sub>	2.30
Cesium Formate	Cs(COOH) <sub>2</sub>	2.30



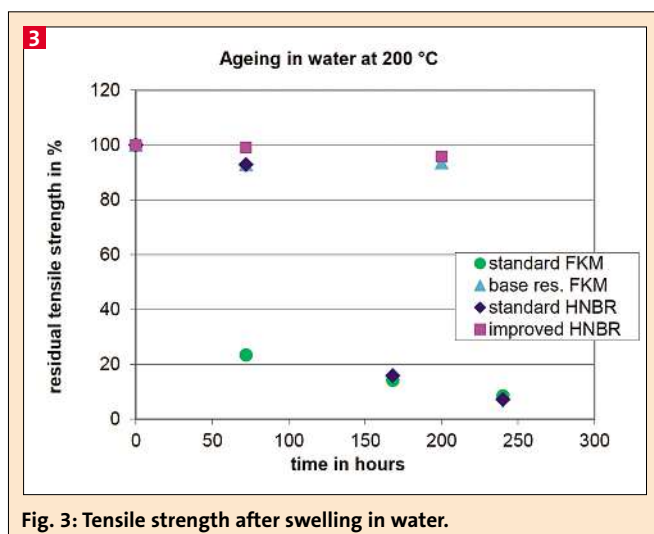


Fig. 3: Tensile strength after swelling in water.

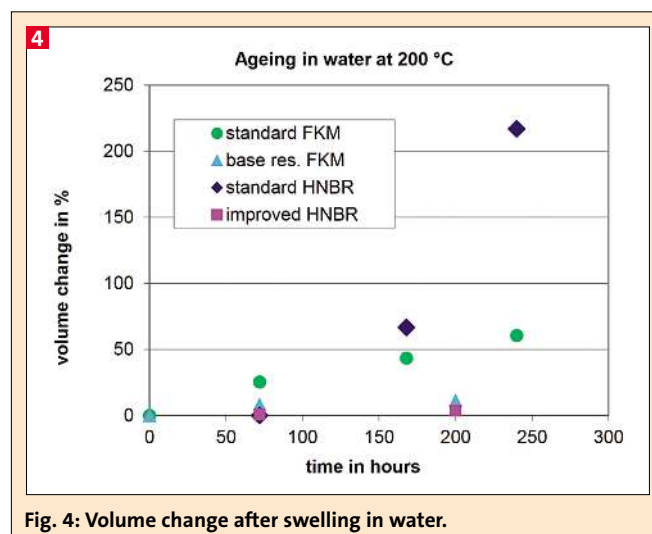


Fig. 4: Volume change after swelling in water.

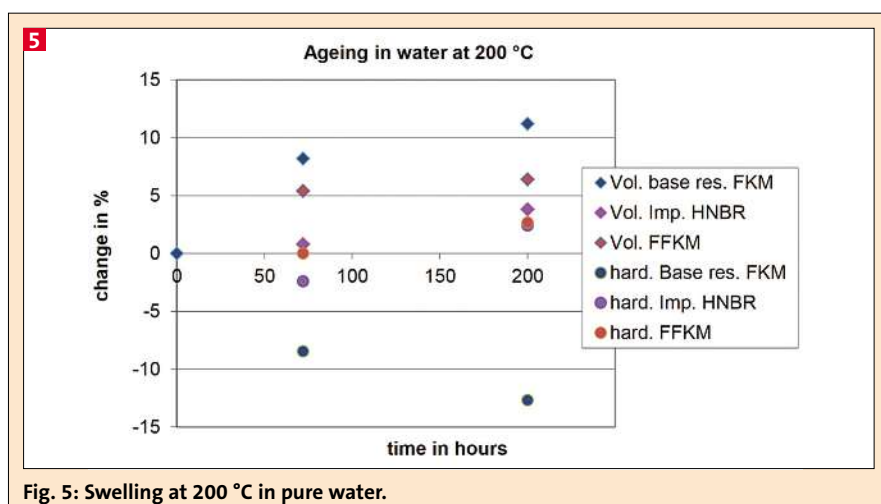


Fig. 5: Swelling at 200 °C in pure water.

Figure 5 shows swelling and hardness changes of base-resistant FKM, improved HNBR and FFKM for up to 200 hours in water at 200°C. Base resistant FKM is swelling by slightly more than 10 percent while hardness is reduced simultaneously. Improved HNBR is swelling by only 1 percent after 72 hours and 4 percent after 200 hours, hardness change is -3 and +3 percent respectively. The hardness decrease followed by increase while swelling remains positive indicates generation of additional crosslinks. FFKM takes up around 6% by volume while hardness rises by around 3 percent. As there is no softener ready for extraction there is no disruption of swelling outcome.

### Oil based fluids

Nonaqueous fluids also have a number of different types of base fluid. In the early days of drilling the natural crude oil would be used. This progressed to using diesel oils, mineral oils, lower toxicity mineral oils and more recently synthetic oils. Synthetic oils include linear paraffin, internal olefins, linear alpha olefins, poly alpha olefin, esters and gas to liquid oils. The properties of some typical non-aqueous fluids are given in Table 2. Hydrocarbons tend to interact with elastomers mainly physically, as chemical reactions are unlikely due to the nearly inert nature of hydrocarbons. Parts of the oil enter the elastomer network and lead to swelling. This happens against the elastic recovery of the elastomer [8]. Therefore swelling reaches equilibrium. The extent of swelling depends on the compatibility of the solvent and the polymer. "Like dissolves like" was already known by the alchemists. In Figure 6 the effect

at only 25% after 72 hours and as low as 9% after 240 hours.

Base resistant FKM keeps swelling below 10% and residual strength above 90%. This indicates that the attack observed at standard FKM may indeed start by abstracting a proton in neighborhood of two difluoromethylene groups. An

improved HNBR elastomer behaves even slightly better than base resistant FKM. It must be mentioned that 200 hours of service is sufficient for drilling but neither for oilfield completions nor for most other industrial applications. Elongation of necessary service time will reduce temperature limits.

### 2 Properties of non-aqueous base fluids

Base Fluid Type	Density (g/ml)	Flash Point (PMCC, °C)	KV (40 °C), cSt	Aromatics wt%	Aniline Point (°C)	Pour Point (°C)
Alpha Olefin	0.778	114	2.09	0.1	64	-12
Diesel	0.82-0.86	55 (min)	2-4.5	9-55%	40-81	-15
Fischer Tropsch branched paraffin	0.795	93.0	2.5	0.04	91	<-20
Internal Olefin	0.792	134	3.6			-10
Iso-Paraffin	0.828	135	3.8	< 0,01	92	-48
Low toxicity base oil	0.818	102	2.4	0.5	80	-29
mineral oil	0.830	126	3.4	< 2,2	79	-33
Paraffin	0.772	106	2.4	7	93	4
Refined Paraffin	0.811	101	2.28	0.0	80	-51

of the addition of an aromatic solvent to a hydrocarbon mixture on swelling of two nitrile types is displayed. As nitrile elastomers are partly polar, high aromatic content increases the compatibility of elastomer and solvent. At the same time, compounds which are not fixed to the network like softeners, anti-ageing compounds and fragments of crosslinking agents may leach out. Depending on the elastomer recipe and the swelling, leaching out may even be more pronounced than swelling, which leads to a negative volume difference. As the drilling fluid is abounding and is steadily exchanged, extraction of mobile ingredients will go on.

Figure 7 shows the devolution of volume swelling, hardness, tensile strength and ultimate elongation if the aromatic content of oil is increased. Volume swelling increases nearly linearly while hardness decreases progressively. Tensile strength and ultimate elongation are reduced in the first of the illustrated examples. The second example shows similar devolution of volume swelling and hardness with aromatic solvent content but tensile strength and elongation pass through a maximum. The evolution of a maximum may be explained by starting at negative volume swelling, which means that the elastomer chain molecules are compressed related to their position during crosslinking. By increasing the aromatic content of the oil the extraction of mobile compounds is surmounted by oil entering. Tensile strength and ultimate elongation do not need to show their maxima at the same extent of swelling versus extraction.

To predict the extent of swelling oil may cause in a polar elastomer, the oil's aniline point may be taken into account [9]. Aniline is used as a molecular model for fluids which combines polarity and aromaticity. The lower the temperature at which miscibility is observed the higher the capability of the oil to swell polar elastomers. Figure 8 shows swelling of two nitrile and one FKM elastomer in dependence on the aniline point of the oil. Predictions of swelling can be made for both nitrile elastomers based on the aniline point of the oil. The higher the aniline point the lower the swelling. FKM is neither swelling to a high extent even at very low aniline point nor are substances extracted to an extent which surpasses swelling at higher aniline points. These observations may be explained by the low lipo-

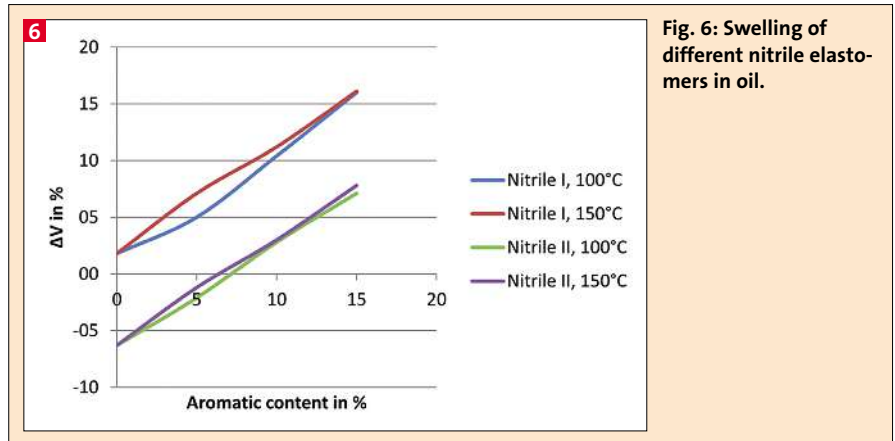


Fig. 6: Swelling of different nitrile elastomers in oil.

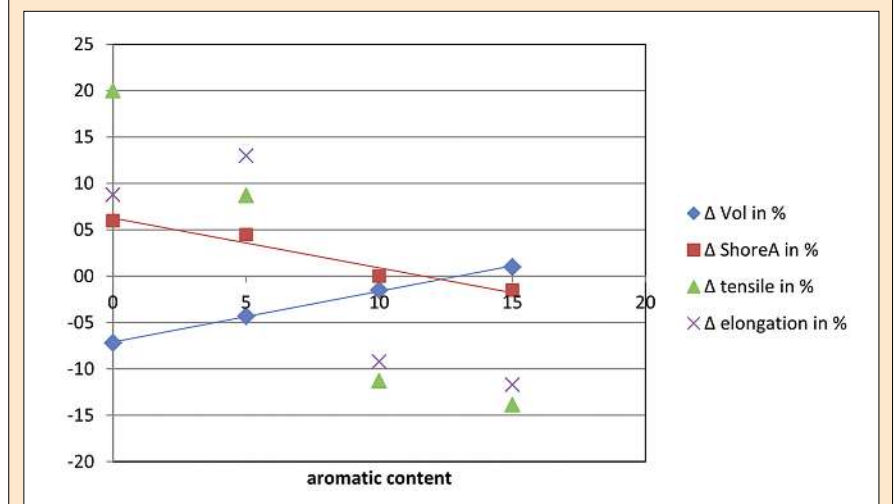
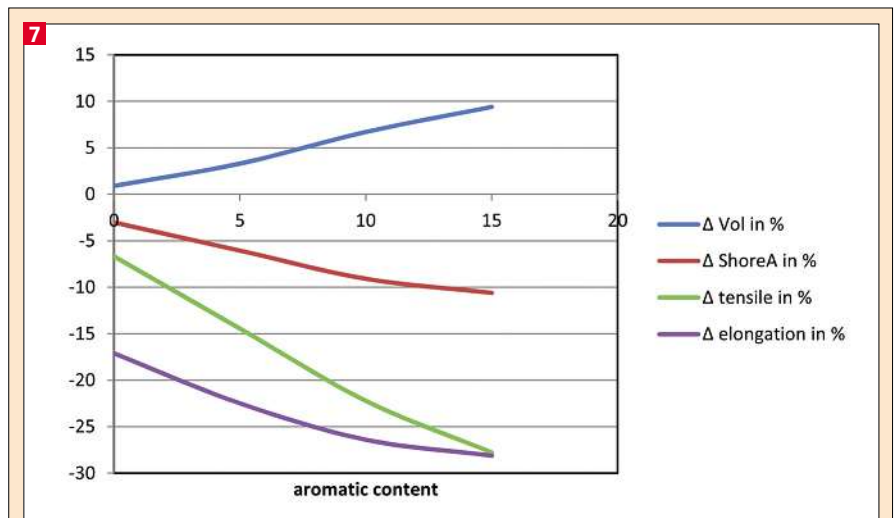


Fig. 7: Elastomer property changes by swelling of nitrile I (top) and nitrile II (bottom).

**3 Swelling of nitrile elastomer in different fluids, labeled with the same brand name**

Elastomer	Drilling Fluid	origin	T [°C]	Δ Vol in %	Δ Hardness in %
Nitrile II	obm I	USA	150	5.2	-2.9
Nitrile II	obm I	USA	141	8.4	-5.9
Nitrile II	obm I	Lybia	150	1.7	-4.4
Nitrile II	obm I	USA	150	5.1	-7.9

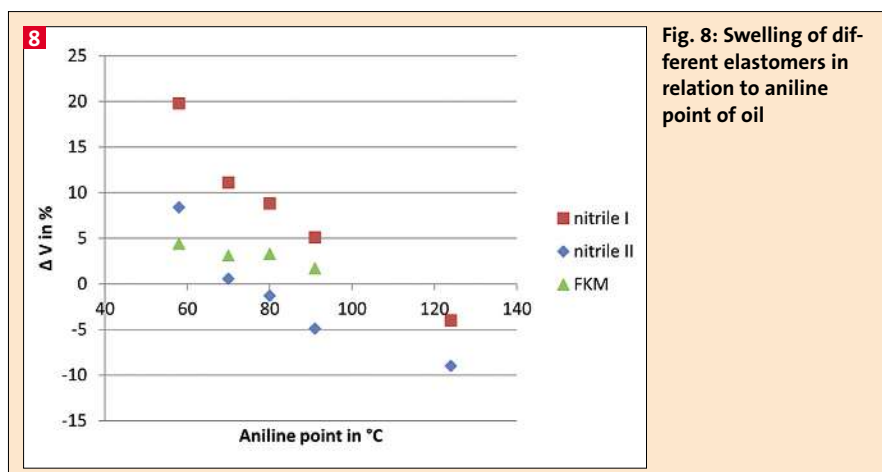


Fig. 8: Swelling of different elastomers in relation to aniline point of oil

components starting to change the elastomer network.

One brand of syntheticbased mud (SBM) from different locations shows very moderate influence on nitrile II as listed in Table 5. Extraction and swelling are nearly balanced. Here the differences from batches of different origin are small. This also applies to further SBM brands.

Table 6 shows a comparison of the influence of a single sbm on two nitrile and one FKM elastomer. The two nitrile types reveal 8.8% swelling and 1.3% shrinkage, while the FKM reaches 3.3% swelling. Hardness changes are as expected regarding swelling – higher swelling is accompanied by lower hardness, negative swelling by increased hardness.

In comparison to SBM, crude oil results in Table 7 exhibit the swelling of FKM staying at only 5.3% while nitrile II has passed to 6.6% and nitrile I even 16.3% volume swelling. This shows again that fluorinated elastomers experience only small interactions with non-fluorinated hydrocarbons, while nitrile elastomers interact with aromatic hydrocarbons and are swollen much more readily. Fluorinated elastomers are compounded without softeners, so negative volume swelling caused by extraction of softeners does not occur. Still there is a tendency of FKM to slightly increased swelling with high aromatic content of oil based fluids.

**Viscosifier**

One of the earliest types of viscosifier used in drilling fluids was natural clays

**4 Swelling of two nitrile elastomers in oilbased mud, same brand name, different origin**

Elastomer	Drilling Fluid	origin	T [°C]	Δ Vol in %	Δ Hardness in %
Nitrile I	obm II	Turkey	100	12.7	-8.8
Nitrile I	obm II	Kazakhstan	100	9.6	-7.4
Nitrile I	obm II	UK	100	7.8	-8.8
Nitrile II	obm II	Turkey	100	2.5	0.0
Nitrile II	obm II	Kazakhstan	100	-1.0	0.0
Nitrile II	obm II	UK	100	-3.9	-2.9

philicity of FKM and the absence of extractable softeners.

Drilling fluids sold with the same brand name may still be different due to base oil availability at different locations. Line two in Table 2 shows the variance of diesel properties which depend on the local feedstock. The outcome is illustrated by Table 3, where swelling of one nitrile elastomer is shown with oilbased mud from different locations. Volume swelling varies from 1.7 to 8.4 percent –

the latter even with slightly lower temperature. The hardness is reduced while the elastomer is swelling.

Two nitrile elastomers were immersed in a second oilbased mud brand from three different origins. Both show a wide variety of swelling while the hierarchy of elastomers as well as the different origin oils is maintained regarding swelling. Hardness does not follow as simple rules in this case as shown in Table 4. This indicates reactions of mud

**5 Nitrile elastomer in syntheticbased mud**

Elastomer	Drilling Fluid	origin	T in °C	time in h	Δ Vol in %	Δ Hardness in %	Δ Tensile strength in %	Δ longation in %
Nitrile II	sbm	UK	150	72	-1.3	1.5	1.5	8.8
Nitrile II	sbm	Venezuela	150	72	0.9	-1.5	-3.5	5.5
Nitrile II	sbm	USA	150	72	-2.5	-0.9	1.0	8.8
Nitrile II	sbm	USA	150	72	-1.6	-2.8	-8.0	6.7

**6 Different elastomers in syntheticbased mud**

Elastomer	Drilling Fluid	origin	T in °C	time in h	Δ Vol in %	Δ Hardness in %	Δ Tensile strength in %	Δ longation in %
Nitrile I	sbm	Norway	150	72	8.8	-13.4	4.6	-16.8
Nitrile II	sbm	Norway	150	72	-1.3	3.0	-11.2	-30.0
FKM I	sbm	Norway	150	72	3.3	-4.5	-6.0	3.0

**7 Different elastomers in crude oil**

Elastomer	Drilling Fluid	origin	T in °C	time in h	Δ Vol in %	Δ Hardness in %	Δ Tensile strength in %	Δ longation in %
Nitrile I	crude oil	Algeria	115	72	16.3	-11.9	-25.7	-20.8
Nitrile II	crude oil	Algeria	115	72	6.6	-1.5	-14.8	-24.0
FKM I	crude oil	Algeria	115	72	5.3	-7.5	-31.2	0.8

found in the formation being drilled. These imparted a viscosity to the fluid and it was found that wells could be drilled faster owing to the improved capacity for carrying rock cuttings. Rather than relying on formation clays to give fluid viscosity a number of products can be used to impart the desired rheological properties. Natural and processed clays are still used. These include swelling clays such as montmorillonite of which Wyoming bentonite is probably the most common. Other clays that can be used are attapulgite, sepiolite and hectorite. Attapulgite and sepiolite clays are useful in drilling fluids as they are not sensitive to electrolyte levels that would flocculate bentonite and hectorite suspensions.

Natural polymers including guar gum, xanthan gum, welan gum, diutan gum and scleroglucan. Xanthan gum is a long-chain anionic polysaccharide with molecular weight in excess of 2 million Daltons. Whelan gum is similar to xanthan but is more tolerant to higher pH and calcium ion environments. Guar gum is sourced from the ground endosperm of the guar bean. It is also a polysaccharide made up of the sugars galactose and mannose. It finds less use in drilling fluids than xanthan and other gums owing to the lower solid suspending properties.

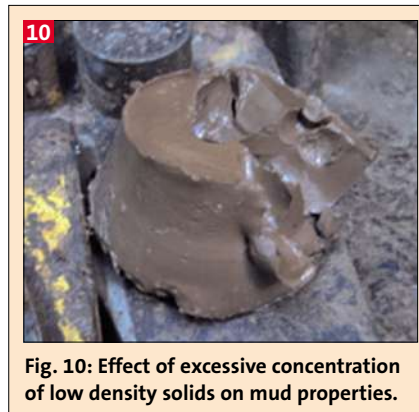
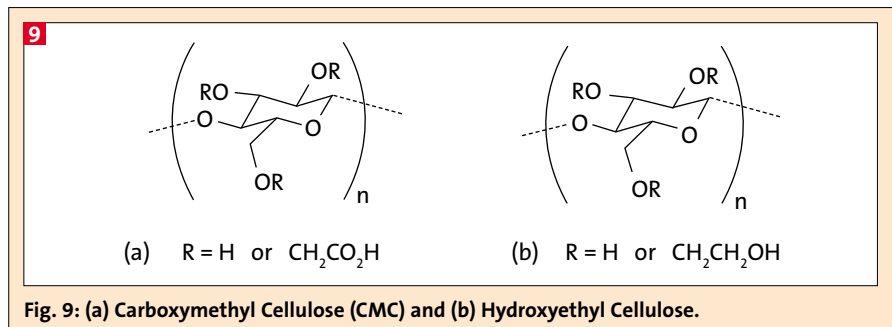
Synthetic and modified polymers form another family of viscosifiers for waterbased muds. These include hydroxyethyl cellulose (HEC) and carboxymethyl cellulose (CMC). These modified celluloses often used in their sodium salt form.

In oilbased fluids the viscosifier of choice is organophilic clay. This is a clay treated with a quaternary amine to render it hydrophobic and dispersible in oil. The amine with a fatty chain is covalently bonded to the clay platelet. Bentonite or hectorite are common clays to use but attapulgite and sepiolite are also used for applications where higher suspension characteristics are required. Polymer viscosifiers are also used, most often in combination with organophilic clay. These can include synthetic copolymers or modified tall oil fatty acids.

As these additives are high molecular weight materials or even polymers their influence on elastomers is generally low.

### Dispersants

One inevitable fact about drilling fluids is that over time they will become contami-



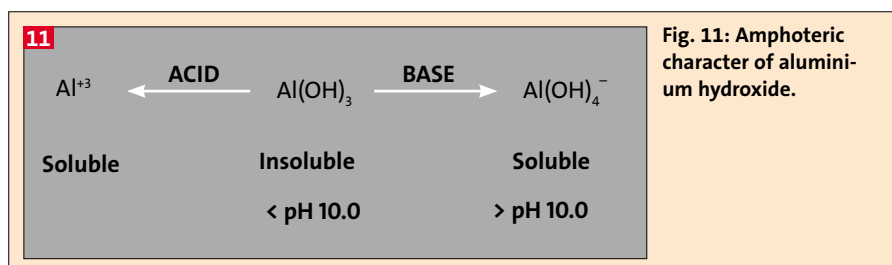
nated with solids. The mud circulating system will include equipment that can control the concentration of unwanted solids, a concentration of fine low-gravity solids will build up over time. Fine, low-density solids contribute to the viscosity of the mud and if the concentrations are high enough the mud can be excessively thick or prone to forming strong gels. A consequence of high low density solids is shown in Figure 10.

Dispersants can be used in water-based fluids or oil wetting agents are common in oilbased muds. Both types of chemicals have the same effect of reducing the association between the particles and mud components to lower the viscosity. Lignosulphonates, a byproduct of the paper industry, tannins or modified polyacrylates can be used in water-based muds. In oil muds, wetting agents are more commonly surface active molecules such as modified fatty acids. Phosphate esters and other surfactants are also used.

### Emulsifier

Oil muds are in most cases a water-in-oil emulsion. The internal, aqueous phase serves a number of purposes. It provides additional viscosity, acts like a solid in terms of helping to lower fluid loss and provides a place where water entering from the fluid can go. The internal phase is most often a brine, most commonly calcium chloride. The salinity is typically about 25 weight-percent and is usually higher than the salinity of the formation brine so that it provides osmotic control to prevent water from the mud going into the formation where it may cause swelling of mixed layer clays, etc. To stabilize the emulsion emulsifiers are necessary. The emulsifier is a surfactant with a hydrophilic lipophilic balance (HLB) of typically between 8 and 10. Being surface active with a more polar head and a non-polar tail, they will orient themselves at the interface between the aqueous phase and the oil or at the surface of hydrophilic solids. Modern emulsifiers use two types of chemistry to emulsify water or brine in oil, tall oil fatty acids (TOFA) and chemical reaction products of TOFA to form imidazolines or a complex polyamide mixture.

Tall oil fatty acids are a by-product of the Kraft Paper Process and are a cornerstone of oilbased fluids. To prepare the TOFA for use as an emulsifier it is first oxidized, which produces more complex acids. The functional components of TOFA are resin acids and fatty acids (oleic, linoleic and linolenic). When these acids are added to a fluid containing lime Ca(OH)<sub>2</sub> they are converted to calcium salts (soap).



8 Compounds used for pH-adjustment		
Additive	Formula	Comments ca. pH
Lime	Ca(OH) <sub>2</sub>	12.4
Caustic Soda	NaOH	14
Magnesium Oxide	MgO	10.5
Citric Acid	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	2.2
Potassium Hydroxide	KOH	12
Sodium Carbonate	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11.6
Sodium Bicarbonate	HNHCO <sub>3</sub>	8.4

Imidazolines and complex polyamide mixtures were developed. These emulsifiers are referred to as secondary because they historically played a supporting role in stabilizing oilbased drilling fluids. They are manufactured from TOFA, polyamine, and a polycarboxylic acid or anhydride. It is possible to make two different types of emulsifiers by modification of the manufacturing process. One type consists of a complex mixture is classified as imidazolines.

#### Fluid Loss Additive

When drilling through a permeable rock formation with a pressure overbalance, it is inevitable that fluid loss will occur. Large solids in the drilling fluid help bridge across the pore openings but smaller particles, resins and polymers fill the gaps and ensure that the fluid loss is low. Excessive fluid loss is undesirable as it can destabilize the formation and lead to the collapse of the wellbore and associated problems such as stuck pipe or loss of bottomhole assembly.

In oilbased drilling fluids the fluid loss additive can be selected from amine treated lignite, resins, synthetic copolymers such as those based on acrylate/styrene,

gilsonite, modified tall oil. In waterbased systems it is common to use polyanionic cellulose, CMC, starch, lignite, asphalt and sulphonated asphalt, gilsonite, modified lignites and synthetic copolymers.

#### Inhibitors

Owing to the high cost of oil, water-based muds tend to be cheaper and easier to dispose of. There are some applications where oilbased muds are preferred either due to their lower coefficient of friction or inhibitive qualities. Shale is a major problem when drilling and especially so with waterbased drilling fluids. In the past couple of decades a waterbased mud has been developed with similar inhibitive qualities to oil-based mud while retaining the benefits of a low-cost base fluid and relative ease of disposal. These mud systems, commonly referred to as high-performance waterbased muds contain a raft of inhibitive products designed to work together to prevent shale from swelling. The base fluid is typically a potassium chloride brine as potassium is well known for its inhibitive qualities. Further shale inhibition is achieved by the inclusion of some form of amine salt. The nitrogen groups on the amine are very effective at pairing with the negative charges found on the clay platelets. Aluminium complexes and silicates are particularly effective at reducing fluid loss into shale formations. At high pH (over 10.5) they are essentially soluble. When filtrate containing the aluminium complex enters the formation and mixes with the connate water the pH drops and the aluminium complex is no longer soluble. Precipitation occurs and the pore is effectively sealed.

Partially hydrated polyacrylamide is a cationic polymer that effectively bonds to the negative sites on the clay surface

encapsulating it and preventing water penetrating into the clay and causing swelling.

#### pH Control

It is desirable to control the pH of a waterbased drilling fluid to typically between 9 and 10 but some fluid systems such as silicate or aluminium complex fluids to over 11. The high pH in silicates and aluminium complex fluids maintains the solubility of the metal complex and allows it to be inhibitive. A pH higher than 8 or 9 is also useful for minimizing the corrosive effects on downhole tubulars especially as temperature may be elevated. The common products for modifying and maintaining drilling fluid pH are shown in Table 8. In waterbased mud the most commonly used is caustic soda and in oilbased muds, lime is the pH modifier of choice. Some pH control additives are used to treat contaminations of the mud, soda ash can be used to treat calcium contamination found when drilling cement for example.

Alkaline solutions attack standard FKM. Amines, sometimes used for corrosion protection, as well as oxides and hydroxides mentioned in Table 8 contribute to alkalinity. Basicity of amines added to oil has an influence on the reactivity towards FKM [10]. This leads to elimination of hydrofluoric acid, formation of a double bond in the polymer backbone and subsequently degradation of the elastomer network. At pH=10.5 peroxide-cured standard FKM is still applicable but above it will start being deteriorated. Temperature and required service life will move this to higher or lower values. Therefore applications in drilling services with some hundred hours of service life will be treated different to completions where several years are required. Table 9 illustrates the degradati-

9 Elastomers in alkaline solution							
Elastomer	Drilling Fluid	origin	T in °C	Δ Vol in %	Δ Hardness in %	Δ Tensile strength in %	Δ longation in %
Nitrile I	Formate Brine	UK	150	-2.0	-9.0	5.6	13.7
Nitrile II	Formate Brine	UK	150	-0.6	1.5	3.6	3.1
FKM II	Formate Brine	UK	150	0.2	4.7	-54.7	-36.8

10 Nitrile elastomer in aqueous acid solution							
Elastomer	Drilling Fluid	remark	T [°C]	Δ Vol in %	Δ Hardness in %	Δ Tensile in %	Δ longation in %
Nitrile II	Lewis acids in water	pH=2	135	7.2	25.0	8.2	-26.8
Nitrile II	Lewis acids in water	pH=2	135	11.2	44.6	—	—
Nitrile II	Lewis acids in water	pH=2	168	12.3	43.1	—	—
Nitrile II	Lewis acids in water	pH=2	200	10.2	50.0	—	—
Nitrile II	Lewis acids in water	pH=2	200	8.7	43.1	—	—

**11 Properties of solids**

Mineral	Density	Hardness (mohs)
Barite	3.8-4.5	3-3.5
Hematite	5-5.3	5.5-6.5
Calcium Carbonate	2.6-2.9	3-4
Dolomite	2.8-2.9	3.5-4
Ilmenite	4.7-4.8	5-6
Iron Carbonate	3.9-4.0	3.7-4.2
Manganese tetraoxide	4.7	5

on of standard FKM in alkaline brine at 150 °C while different nitrile types survive. Alternatives to standard FKM are base resistant FKM, FFKM and HNBR.

Very high acidity, pH values as low as 2, are detrimental to nitrile rubber. Table 10 shows that even after 25 hours at 135 °C a lot of damage is done. While volume swelling and change of tensile strength are still below 10% hardness and elongation have changed +25 and -27% respectively. After 72 hours hardness has increased by more than 40% and tensile data cannot be determined because samples break before the tensile test machine has reached initial stress. At higher temperatures the outcome stays the same.

### Weighting Material

One critical function of drilling fluids is to maintain downhole pressures. To do this the density of the drilling fluid must equal or exceed the pore pressure of the formation. Brine can provide some density but it is often more convenient or lower cost to use a high-density solid mineral. The type of mineral is usually chosen for its insolubility in the base fluid, the hardness, abrasiveness, availability, cost and so on. Suitable materials are listed in Table 11.

By far the most common mineral used to add weight to drilling fluids is barite. Barite for drilling fluids is typically a 200-mesh product with specific gravity of at least 4.2 (i.e., >90% Ba-SO<sub>4</sub>). Water-soluble alkaline earth metals are controlled so as not to interfere with drilling fluid rheology [12]. Calcium carbonate is used as either calcite or aragonite from natural limestone, marble and chalk sources. Aragonite is a modified calcite. Calcium carbonates are used in fluids for drilling the reservoir where a high degree of acid solubility can ensure no reduction in permeability that can impede oil or gas production or water injection. Weigh-

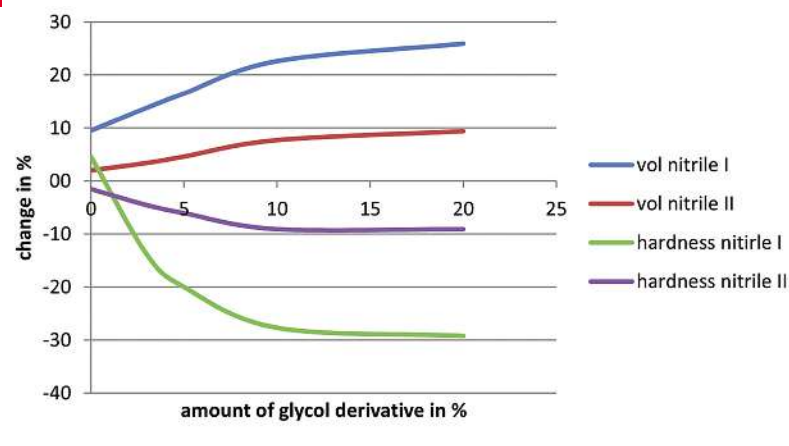
**12**


Fig. 12: Influence of addition of glycol derivative on nitrile elastomer.

ting materials may cause abrasion of elastomers as well as metal parts but should be chemically inert.

### Lubricating additives

Glycol derivatives are used to enhance the lubricating properties of water based drilling fluids.

Addition of glycol derivatives to aqueous drilling fluids results in increased swelling of nitrile elastomers, which is illustrated in Figure 12. As expected, hardness is reduced simultaneously. The extent of swelling depends on the percentage added and on the elastomer compound.

Furthermore, the rubber-to-metal bond may be weakened if glycol derivatives or other polar fluids like esters migrate to the rubber to metal bond [11].

### Conclusions

Drilling fluids are either water or oil/syntheticbased. Most oilbased muds are emulsions.

Hydrocarbons swell versatile NBR and HNBR elastomers, while softeners and other small molecules leach out. The aromatic content of the oil controls the balance from negative swelling in paraffinic oils to highly positive swelling in aromatic oil.

Due to low lipophilicity fluorinated elastomers tend to swell less than nitrile types and as they are composed without softeners negative swelling can be avoided.

In addition fluorinated elastomers are hydrophobic and show low swelling in waterbased mud as well.

At elevated temperatures standard FKM can be deteriorated by alkaline solutions. Above 175 °C pure water may at-

tack standard FKM and provide a recommendation.

HNBR may be a substitute for FKM in hot alkaline environments besides base resistant FKM and FFKM.

### Acknowledgements

We thank Baker Hughes for the approval to present and our coworkers: U. Cobley, S. van Delden, B. Richter, J. Seewald, S. Miller, N. Salazar.

This paper was presented at KHK 11th Fall Rubber Colloquium 2014, Hannover.

### References:

- [1] Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids (Sixth Edition), 2011, Pages 1-37 Ryen Caenn, H.C.H. Darley, George R. Gray.
- [2] Bruno Vollmert: Grundriss der makromolekularen Chemie, Band IV, 115 ff.
- [3] R. Hornig, K. Athanasopulu: GAK 3/2011, p 165 and GAK 4/2011, p 234.
- [4] P. C.-H. Pai, D. J. Meier: GAK - Gummi Fasern Kunststoffe 1992, 12.
- [5] FALCÃO, J. L., Curso de Perfuração de Poços HPHT, Universidade Petrobras, Salvador, outubro de 2007.
- [6] M. Howell: HPHT Completion Challenges, Baker Hughes internal presentation, 2013
- [7] US1892217 R.J.L. Moineau, 1931.
- [8] P.J. Flory, J. Rehner: J. Chem. Phys. 11 (1943) 521.
- [9] ASTM D611
- [10] C. Bergmann, J. Trimbach, W. Schmid: RFP - Rubber Fibres Plastics International 2013 1, 23ff.
- [11] J.R. Halladay, P.A. Warren: Rubber to Metal Bonding, in Handbook of Rubber Bonding, Rapra Technology Limited, 2001, p 66.
- [12] Industrial Minerals and Their Uses, A Handbook & Formulary, 1996, Ed.: P. A. Ciullo, ch. 2, p. 21.

## Technologien für Kord / Gummi - Adhäsion in Reifenanwendungen

Adhäsion · Resorcinol-Formaldehyd-  
latex · RFL · Plasma-Behandlung ·  
Reifen

Die Adhäsion zwischen Gummi-Matrix und verstärkendem Kord ist ein fundamentaler Faktor für die Leistungsfähigkeit und Sicherheit eines Reifens. Üblich ist eine Resorcin-Formaldehyd-Latex (RFL) Behandlung der Korde, um die benötigte Adhäsion zu erreichen. Oft wird dabei zusätzlich eine Epoxid-Behandlung angewandt, um beide Komponenten kompatibel zu machen. Ein Überblick über diese chemischen Verfahren wird gegeben und neue Entwicklungen in diesem Themengebiet werden aufgezeigt. Umweltbedenken und neue Gefahreinstufungen erfordern sinnvolle Alternativen, weshalb in diesem Artikel aufgezeigt wird, ob und welche Alternativen anwendbar sind. Die Plasmabehandlung der Kord-Oberfläche ist dabei eine vielversprechende Möglichkeit.

Adhesion · resorcinol formaldehyde  
latex · RFL · plasma treatment · tire

A good adhesion between the rubber of a tire and the reinforcing polymeric cord is crucial for the overall tire performance and safety. Polymeric cords are commonly treated by a resorcinol formaldehyde latex (RFL) coating to obtain the desired adhesion, often in combination with an epoxy coating in order to make the cord surface and the RFL coating compatible. An overview of these chemical treatments is given, and recent developments in this field are shown. Environmental and toxicity disadvantages are the driving forces to find suitable replacements; therefore, it is discussed if the RFL treatment can be replaced and which alternative technologies might be suitable. The plasma treatment of the cord surface is one of the most promising candidates in this field.

Figures and Tables:  
By a kind approval of the authors

# Technologies for Polymeric Cord/ Rubber Adhesion in Applications

## Introduction

Composites made from rubber and reinforcing cords are very common and versatile goods. Well-known examples of these are car- and bicycle-tires, as well as several types of belts and hoses. Clearly, car tires are by far the most important product group within all areas of application.

Key element is the reinforcement of the product with cords to prevent large deformations of the rubber and, therefore, loss of the actual product function when high loads are applied in demanding situations. In order to do so, sufficiently high adhesive forces between the composite materials are necessary. A reinforcing effect is only achievable if the load forces can efficiently be transferred from the rubber to the cord. The better the interfacial bond within the composite, the better the product properties will be. In case of lack of adhesion, the cord will not contribute to the composite performance, as it will simply slip within the rubber matrix with only minor work required. However, the adhesion phenomenon is affected by several different types of interfacial adhesion, which all have a certain contribution to the overall resultant adhesion.

In this review, it will be discussed which adhesion types contribute in case of polymeric reinforcing cords for rubber matrices with focus on application in car tires. Furthermore, the state of the art technology will be reviewed and possible alternatives will be introduced. A comparison of these techniques is made and based on the outcome, and a final conclusion is drawn.

## Requirements for adhesion

Polymeric cords and rubber are not well adhering as there is a lack of compatibility between them. In general, polymeric cords have a smooth and inert surface as well as a polar character. Therefore, the physical interactions with non-polar rubber are weak. The compatibility of both materials is important in order to enable a proper wetting of the cords with rubber, which is a necessary prerequisite for adhesion phenomena like physical surface interactions, mechanical interlocking and chemical bonding. None of the cords used

for reinforcing applications feature compatibility with rubber which is sufficient without prior treatment. Therefore, a treatment of the polymeric cord is performed in order to enhance the compatibility and form a physical or chemical bond. The most common technology is the RFL technique which will be discussed later on.

The best contribution to adhesion comes from chemical bonding. It provides the strongest and most reliable adhesion between the adherent layers. Covalent chemical bonds are the strongest bonds and highly durable as well. These bonds can be established across the interface of two composite layers and, therefore, form a stable connection. A requirement for chemical bonding is that appropriate functional groups are available on both surfaces and that reaction takes place.

Besides covalent chemical bonds, also ionic bonds can be very strong. They can occur in multiple forms like ion-ion, ion-dipole or dipole-dipole bondage. By far the highest contribution to adhesion can be reached by ion-ion interactions. This type can have bonding energies of up to 450 kJ/mol [1]. The other interaction variants have much lower bonding energies as can be seen in Table 1 [2]. Another bond type is hydrogen bonding that occurs between e.g. hydroxyl functional groups or water molecules. The strength of hydrogen bonds is relatively low with a bonding energy of 24 kJ/mol [1].

## Authors

André Louis, Jacques W.M.  
Noordermeer, Wilma K. Dierkes,  
Anke Blume, Enschede,  
The Netherlands

Corresponding author:  
Wilma K. Dierkes  
University of Twente  
Dept. of Elastomer Technology  
and Engineering  
P.O. Box 217  
7500 AE Enschede,  
The Netherlands  
E-Mail: w.k.dierkes@utwente.nl

Adhesion caused by interfacial diffusion is a surface interaction that can build up sufficient adhesion levels, if both materials are actually compatible and well in contact. The contact interface is then crossed by molecules of both sides diffusing into each other. Unlike rapid chemical reactions or van der Waals interactions, diffusion processes are rather slow with reaction times ranging from minutes to years [3]. In case of polymeric interactions, it is reported that long-chain molecules tend to adhere better because of their ability to be present in both materials by reptation. The interfacial depth can have a range of up to 100 nm [4].

Electrostatic effects are another surface interaction that can induce adhesion. The adhesive interface can allow electron transfer if there is a dissimilar electronic structure between the materials. In particular in metal-polymer systems, this phenomenon can be an explanation for adhesion and account for the resistance to separation. However, in pure polymer composites, this effect is very weak and negligible in comparison with covalent or ionic bonds [5].

Mechanical interlocking is an important factor for adhesion too. A good example is gluing of wooden pieces, where the adhesion is mainly realized by mechanical interlocking of the glue in the rough wooden structure. In such a case the bonding strength depends on the surface roughness and the mechanical properties of the glue. Polymeric cords typically have a highly orientated, inert surface. Therefore, the contribution of the filaments to the overall adhesion between cord and rubber is minor, as they tend to easily slip out of the interlocking if a force is applied. With a high degree of branching the situation is different, but this technique is not applied in the field of cord-rubber-adhesion. That being said with respect to the exception of older use of cotton, where the main contributing factor to adhesion came from fibrillation of the cotton-fibers.

### Resorcinol Formaldehyde Latex (RFL) Systems – State of the art

A lot of rubber articles for highly demanding applications are commonly reinforced rubber/cord or rubber/steel composite materials. The reinforcement effect comes from the combination of two very different materials: On one hand the highly elastic rubber and on the other hand a cord with high strength and low elongation properties. The adhesion

**1 Typical bond energies of common bonding types [2]**

Type	Example	E (kJ/mol)
Covalent	C-C	350
Ion-ion	Na <sup>+</sup> ...Cl <sup>-</sup>	450
Ion-dipole	Na <sup>+</sup> ...CF <sub>3</sub> H	33
Dipole-dipole	CF <sub>3</sub> H...CF <sub>3</sub> h	2
London dispersion	CF <sub>4</sub> ...CF <sub>4</sub>	2
Hydrogen bonding	H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O	24

**2 Typical recipe of RFL dip system for rayon cord in phr [8]**

Component	Parts (wet)	Parts (dry)
Resorcinol	9.4	9.4
Formaldehyde (37%)	13.8	5.1
Sodium hydroxide (10%)	7.0	0.7
Water	157.8	-
Vinyl-Pyridine-SBR-latex (40%)	212.0	84.8
Water	100.0	-
<b>TOTAL</b>	<b>500.0</b>	<b>100.0</b>

between both components of the composite is thereby the critical parameter for gaining the best overall performance from such products. The main function of a composite adhesive is to gradually transfer the load stress from the rubber matrix to the reinforcing cord. A blend of casein and natural rubber latex was the first adhesive system, which gave acceptable levels of adhesion for rayon [6]. The introduction of stronger rayon cords and full-synthetic cords like polyester led to increased adhesion requirements and therefore to the development of new adhesives. The resorcinol formaldehyde latex (RFL) dip is a common industrial standard for about 75 years [7] already based on an aqueous dip system. The resin which is formed by the resorcinol and formaldehyde provides bonding to the cord. The latex component bonds to the rubber compound due to co-vulcanization. The term "RFL-treatment" covers a large variety of treatments. They share the same technique but differ in formulation and application. The system is adjusted to be suitable for the materials used for a specific composite, as each cord type and rubber may require different treatment conditions.

Multiple steps are required for the application of a RFL dip system. A typical recipe for such an adhesive dip is shown in Table II [8]. These values may vary within certain limits, but to simplify procedures it is convenient to use standard recipes which maintain adequate adhesion levels in several applications. Before the actual treatment of a cord can be

executed, the preparation of the RFL dip system has to be done. It consists of two major production steps; in a first step resorcinol is dissolved in water to obtain an aqueous solution. Subsequently formaldehyde and sodium hydroxide as condensation catalyst are added with the aim to form methanol groups (resole) on the resorcinol.

This mixture is stirred for 6 hours at room temperature to form a resin solution. The second step is the introduction of the latex: Under gentle stirring the resin is added to the latex to ensure good mixing of the dip system [8]. Finally this "dip solution" is allowed to mature for 24 hours before further use. The final dip properties are shown in Table III. An increase of formaldehyde concentration increases the rate of methanol-group formation. The optimal formaldehyde to resorcinol ratio is about 2 to 1, and yields a complete methanol reaction. Furthermore, the formaldehyde concentration increases the viscosity of the resin because of the formation of higher molecular weight products [6].

In the case of polyamide or rayon cords, a standard treatment with RFL dip is sufficient, as the reactivity of these cords is high enough. A condensation reaction between the resin (resole) and the polymeric cord takes place, see Figure 1 for an example with nylon cord. The dipping process is straight forward, as the cords are dipped with the RFL solution and the deposited layer is then dried and cured by exposure to heat. Commonly, a treatment time of 1 to 2 minutes at a temperature in



3 Final dip properties of a typical formulation [6]		
Properties	Value	Parts (dry)
Dip solids (%)	18-26	9.4
pH	9 to 10	5.1
Formaldehyde/resorcinol molar ratio	2/1	0.7
Resin/latex ratio	15-20/100	-

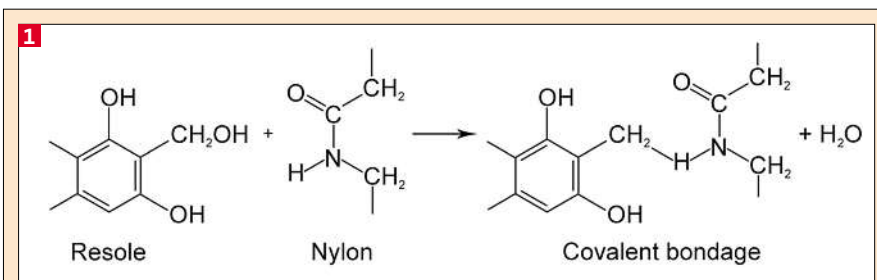


Fig. 1: Reaction scheme of a resole and nylon molecule forming a covalent bond [6].

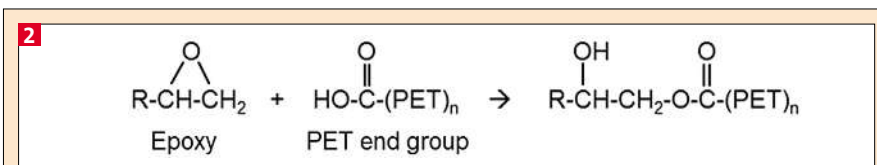


Fig. 2: Reaction scheme of a resole and nylon molecule forming a covalent bond [6].

the range between 130 °C and 150 °C is sufficient to achieve good adhesion levels.

In general it can be said, that the RFL dip systems still deliver a very good performance for adhesion promotion between rubber and reinforcing cords. That is the main advantage of this treatment, but it also shows some drawbacks, which are the driving forces to substitute the RFL treatment by alternative techniques. These drawbacks are in first instance environmental and health aspects caused by the use of toxic chemicals, as well as the multistep processing that is costly and requires time and effort. In particular formaldehyde is a problematic key ingredient, as it is now reclassified by the European Committee of Risk Assessment (RAC) to be carcinogenic (1B) and mutagenic (2) [9]. A restriction on the use of formaldehyde might be possible within Europe in the future.

Most polymeric cords feature a highly inert surface which makes them unreactive - not only towards rubber, but also towards the RFL coating. In such a case no adhesion promotion is observed. An intermediate layer – a sub-coating – is necessary, that reacts during the drying process with the cord surface and later on in a second step with the RFL top coating.

In case of polyester (PET) and aramid cords, the use of epoxides as intermediate layer is common as it results in sufficient adhesion. The epoxy-group reacts with the functional groups on the polymer backbone of e.g. aramid, or with the end groups of a polymer chain in polyester. A schematic drawing of such a reaction is shown in Figure 2.

If these reactions occur with the end groups of the polymer chains of the cord, the molar mass of the chains affects the

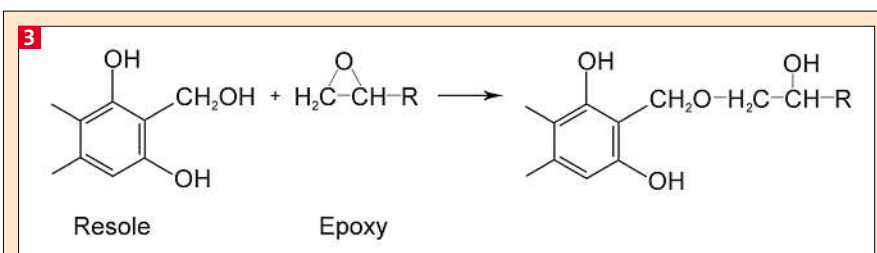


Fig. 3: Reaction scheme of a resole and nylon molecule forming a covalent bond [6].

adhesion between cord and subcoating: the molar mass determines the number of end groups which are available for such a reaction. However, there is an excess of epoxy groups in the sub coating compared to the number of reactive functional groups on the cord surface. The unreacted epoxy groups react later on with the RFL top coating. The reaction is shown in Figure 3.

The epoxy groups may form hydroxy-ether structures with the resorcinolic hydroxyl groups of the RFL. Via this approach, the epoxy groups form chemical bonds with both, the cord surface and the RFL-coating. This is followed by the reaction of the RF-resin with the rubber compound (Figure 4). Overall, this system creates good adhesion levels with chemical bonds through three different interfaces.

A very interesting aspect of the cross-linking between rubber matrix and the RFL latex is the high affinity of the RFL dip towards the sulfuric accelerator molecules. This was demonstrated by Wennekes [7], who did SEM-EDX linescans of the RFL-rubber-interface. A high number of sulfur counts was found in the latex phase of RFL: The accelerator migrates from the rubber phase during vulcanization (Figure 5) as the RFL initially does not contain any sulfuric components. The adhesion is significantly influenced by these migrating accelerator components of the rubber compound. The affinity towards polymeric or cyclic sulfur molecules is only moderate. Furthermore, an inverse correlation between the atomic sulfur content in the RFL dip near the actual interface and adhesion was observed.

### Alternative Techniques

A detailed understanding of the RFL-technique raises the question, which kind of alternatives may be of interest for a potential replacement. Clearly, modification of the cord surface properties is the key element here with the aim to establish a method which enables covalent bonds between cord and rubber matrix. This can be done during the production of the cord in such a way, that functional groups become available on the cord surface, or via chemical post-production treatments. Such a treatment should not affect the bulk properties of the cord and, to be a valid alternative, should preferably add a significant advantage over the existing state of the art technology.

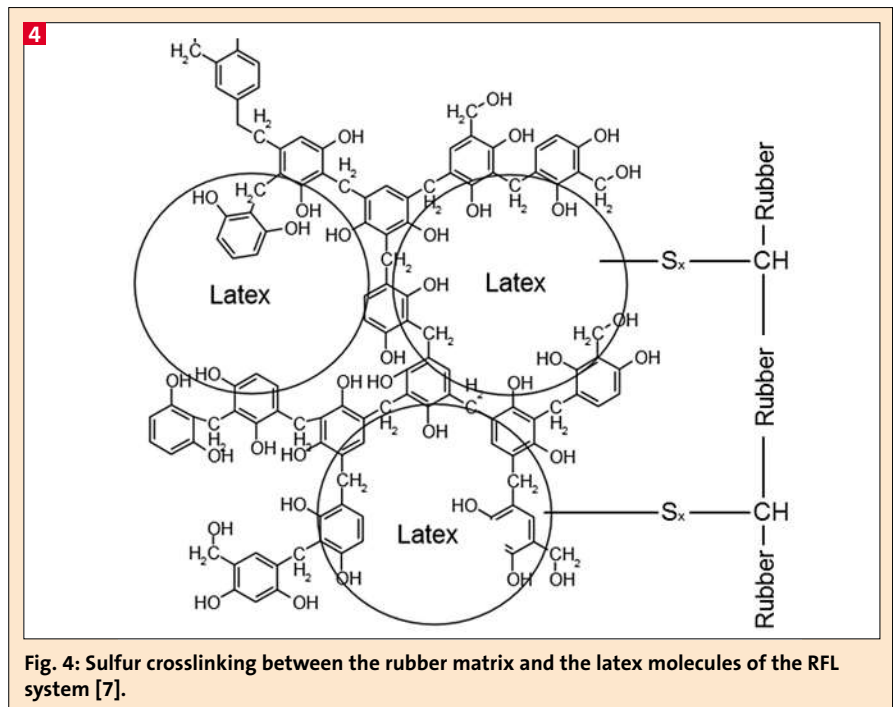
### Alternative dipping systems

A first approach to find alternative solutions within the field of chemical treatments is in fact the use of similar treatments like RFL, but using alternative chemicals. The difficulty of this approach is to replace the problematic chemicals by health- and environmentally-friendly ones. Doing so has the advantage, that the existing processing equipment could be used without major investment costs. However, besides tailored variants of the RFL technique for each cord or application, no major innovations were introduced in this field. Attempts were taken to reduce the amount of resorcinol and formaldehyde in the resin [6]. The problem thereby is that these measures negatively affect the adhesion strength, which of course is not desired.

Recently, a RF-free dip solution for nylon cords was introduced onto the market [10]. The intention is to completely avoid the classical resorcinol formaldehyde chemistry, but still use the established dipping bath concept. Therefore, the processing steps are similar and an aqueous system, which has the advantage of good wetting ability of the cord, is used too. According to the corresponding patent [11], an acrylic resin is dissolved in water and a certain pH-value is set. The following components are added stepwise: epoxy, polyisocyanate and latex. The result is a dipping solution, which can be applied in the usual way. This dip-type is claimed to be not as hazardous as RFL for human health and to be more environmentally friendly. Clearly, the epoxy and isocyanate groups are responsible for the interaction with the cord, while the latex responds to the vulcanization process of the rubber matrix. In fact, the acrylic-resin takes over the role of the RF resin. Instead of the typical brownish finish of RFL, the RF-free dipping has a whitish appearance. In general, the mechanical properties of the RF-free dipped materials are comparable or higher than RFL-treated ones, but in particular the fatigue adhesion performance is reported to be improved [10].

### Modified fibre-polymers

Using unsaturated bonds within the chain backbones of the cord-polymer, which can form covalent bonding between the cord and the rubber matrix, was recently patented [12]. The unsaturated moieties are added during the synthesis of the polymer. The condensation comprises the reaction of diamines and dicarboxylic (nylon) or dihydroxylic acids

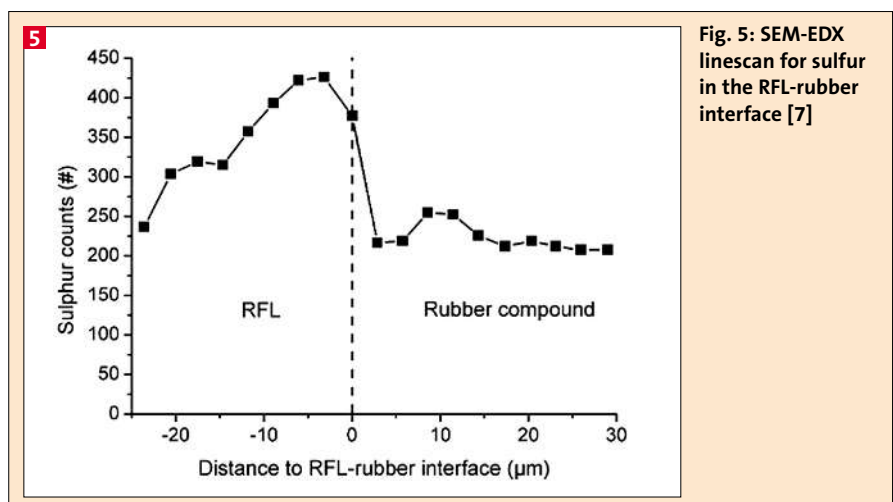


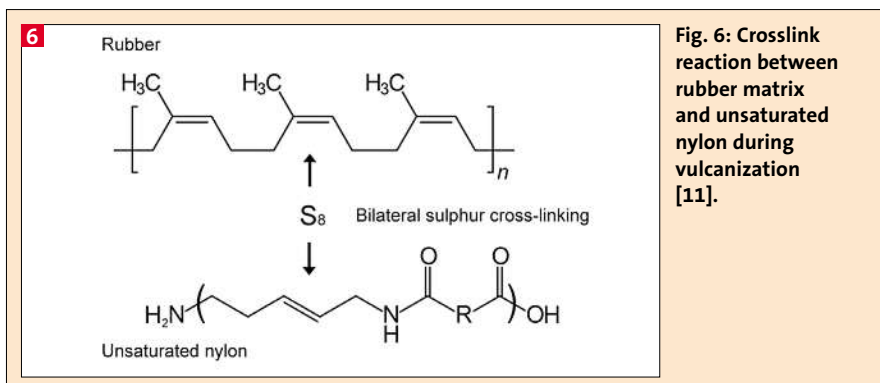
(polyester), in which unsaturated bonds are added in each case through linear or cyclic dicarboxylic acids. According to the patent, the amount of unsaturation can be scaled freely and, therefore, be adjusted to the amount necessary for the application. However, unlike chemical surface treatments, this method definitely changes the material properties of the polymeric cord. This significant disadvantage is counteracted by the fact, that this method makes dipping processes completely unnecessary. Besides, as it can reduce production time and effort and doesn't require expensive chemicals for the dipping process, an introduction into the market is probable. In contrast to the traditional RFL technique, this adhesion system misses the intermediate layer of a

dipped resin, and the transition of forces from the stiff cord material to the elastic rubber compound is much steeper. The chemical reaction between rubber matrix and the cord is shown Figure 6.

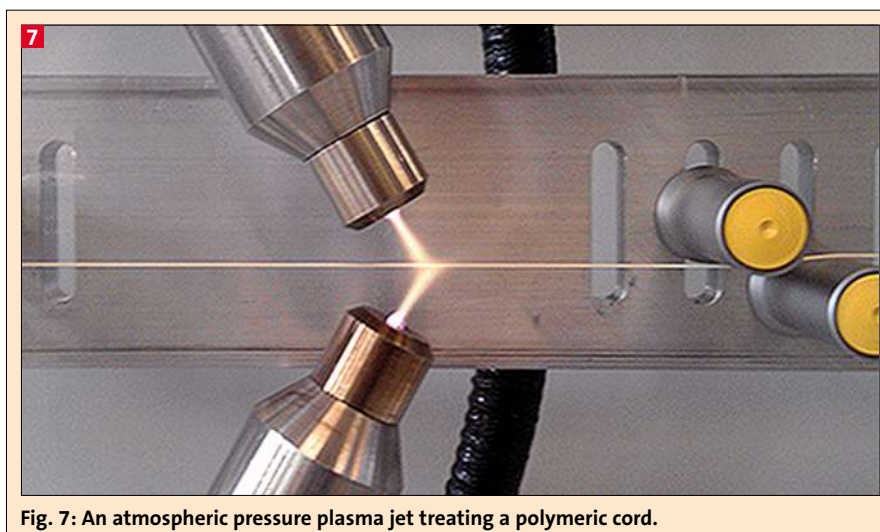
### Plasma treatment

Another interesting alternative is plasma treatment. It is the subject of many articles nowadays, covering a large variety of possible applications. There have been numerous attempts to improve the adhesion between cord and rubber matrix; many of them more or less successful. However, first trials based on vacuum systems require batch-wise treatment cycles, which are not desirable for industrial purposes. That is the reason why the focus shifted to atmospheric plasma sys-





**Fig. 6: Crosslink reaction between rubber matrix and unsaturated nylon during vulcanization [11].**



**Fig. 7: An atmospheric pressure plasma jet treating a polymeric cord.**

The first possibility is the use of plasma in a cleaning and activation step to enhance the reactivity of the cord surface towards a dipping step. Surface cleaning is a process that is commonly performed with inert gases, as chemical modification of the surface is not desired. The aim is to remove contaminants from the substrate surface. Possible contaminants are for example oil, dust, oxides, biological and chemical agents. Metastable energetic particles are suspected to be responsible for the destruction process of contaminants. Surface cleaning is an important factor and in most cases necessary before proceeding with additional steps.

In the case of surface activation, the aim is to modify the surface energy of a substrate in order to reach a specific surface property and thus make it receptive for a certain reaction. Usually this is done with oxygen groups as they introduce polar and hydrophilic moieties which increase the material's surface energy. This effect is used for painting, printing, coating or bonding processes. Another possibility is a surface modification in which fluorination of the substrate surface creates anti-adherence properties by lowering the surface energy [15].

Another possibility is a plasma surface coating. This is a deposition process, which adds a new surface layer to the substrate and thereby changes the functionality of the substrate surface while the bulk properties remain unchanged. Of particular interest is plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), as it allows plasma polymerization. A precursor is vaporized and then fed into a plasma chamber, where the substrate's surface is treated with the precursor in the plasma stream. The plasma acts here as a chemically active media and activates coating reactions. The activated precursor molecules get in contact with the substrate surface and react with it to form a coating layer. Two modes of introducing the precursor are possible. In the direct mode, the precursor is mixed with a carrier gas before being fed into the plasma chamber. This can cause a complete atomization of the precursor molecules, as the high energy particles of the plasma separate the molecules into ions. In the remote mode, the precursor is fed inside a reaction chamber into the afterglow of the plasma, which contains less reactive particles. The partially (but randomly) broken precursor is then able to introduce new functional groups onto the substrate surface [16].

tems, which can be installed in a continuous line similar like a dipping bath in case of dipping systems.

The application of plasma treatment within the field of adhesion und coating technology is well known and subject of many research projects. Plasma is an extremely high energy state of a gas, in which a variety of oppositely-charged particles caused by ionization is present, while it has an overall electrically quasi-neutral charge. It is considered as a state of matter, which is much higher activated than a solid, liquid or gas state. Sir William suggested in 1879, that this state is the 'fourth state of matter' [13]. The term 'plasma' was first used by Irving Langmuir in 1929 to denote this state in an article about gases in electrical discharge tubes [14]. An ionization process can be established, when gas particles are subjected to high energy radiation, electrical fields or high caloric energy. The energy level in a gas increases significantly by external excitation, and ionization can take place. As a result, electrons of the gas atoms are released and positively charged heavy particles are produced. Thus plasma contains free charge carriers and is an electri-

cally conductive as well as chemically active media. The number of free electrons per unit volume is defined as the electron density and refers also to the term "plasma density". The degree of ionization of a plasma is the proportion of atoms that have been converted to ions by excitation.

While in the past the focus was on vacuum plasma that was actively used by scientists, the focus shifted in the last decade to atmospheric plasma that made in particular industrial applications possible. It is a versatile tool which can be used for cleaning, etching, activating and coating applications. Plasma devices are available in several configurations, best known are atmospheric pressure plasma jets (APPJ) or dielectric barrier dischargers (DBD). An example for an APPJ treating polymeric cord is shown Figure 7. Common for these technologies is the use of air as ionization gas, because it is inexpensive, safe, easy to supply and suitable for most industrial applications. However, other ionization gases can be hydrogen, oxygen and nitrogen, as well as noble gases.

For the improvement of adhesion between polymeric cords and a rubber matrix, two plasma approaches are of interest.

In literature, the aim of using the plasma technique is twofold: either the ambition is to replace RFL completely or to reduce the number of dipping steps by replacing the epoxy sub-coating by a plasma surface activation. Van Ooij et al. [17] applied plasma treatment to untreated aramid and polyester cords. The ionization gas was argon and the precursors were pyrrole and acetylene. Enhancements of the H-pullout forces as well as improved adhesion to rubber compounds and epoxy adhesives were found, in particular if acetylene as precursor was used. Only activating these cords was not successful and did not improve the adhesion, but it was not harmful either. Huddec et al. [18 - 23] worked with untreated polyester cords and a plasma reactor using nitrogen as ionization gas. Cleaning of the cord with acetone before the plasma treatment was found to be beneficial for the adhesion. Overall, the plasma surface activation with nitrogen was reported to be very successful and the adhesion level was comparable to the level of RFL-coating. The plasma modified surface did not undergo aging when it was exposed to air before further processing. The use of a maleic acid bath after the treatment to establish grafting onto the polyester surface had no significant effect, neither had the addition of butadiene to the nitrogen ionization gas a significant effect on the adhesion.

De Lange et al. [24] compared oxygen and nitrogen plasma versus chemical treatment with the aim to replace the epoxy coating by plasma in the case of aramid cord. It was concluded, that the introduction of hydroxyl-groups was the key element for the adhesion with the resin of RFL. The number of hydroxyl-groups created by both plasma treatments was lower than in case of an epoxy-layer. Therefore, plasma treatment could not generate an improved adhesion level.

The industry contributed as well to the developments in the field of plasma treatment with focus on reinforcing cords for rubber reinforcement. Back in the 1990's, different studies were carried out to enhance the adhesion of the RFL-coating by a CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> plasma treatment [25, 26]. Another approach was to use a vinyl-compound in combination with a plasma treatment [27] followed by a RFL dip. Currently the aim is clearly to use a plasma treatment alone as a replacement for the RFL technique. Examples are the application of an atmospheric plasma with a gas mixture of propane,

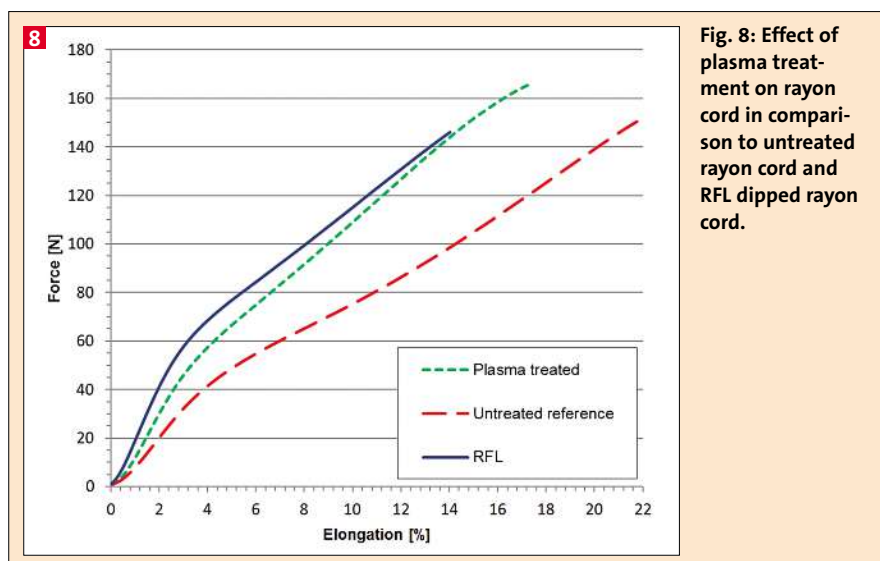


Fig. 8: Effect of plasma treatment on rayon cord in comparison to untreated rayon cord and RFL dipped rayon cord.

butane and nitrogen [28] or the plasma treatment with an atomized mixture comprised of a polymerizable monomer, a halogenated saturated hydrocarbon and a carrier gas [29]. All these approaches show that plasma treatment has the potential to be a suitable solution for the replacement of the RFL treatment.

#### Comparison and Outlook

Each type of adhesion promotion technique has its advantages and disadvantages, in particular the RFL industrial standards. The RFL-coating is well established and delivers a good adhesion performance resulting in high quality products. Therefore, it fulfills the main requirements and justifies its position in the market, even though the disadvantages are significant. The dipping process itself is here the main issue: The production requires a relatively high effort, as two dipping steps are necessary, which means that high costs for equipment and production have to be taken into account. Furthermore, the health issues of the resins used nowadays require an extra effort in terms of protective measures in the production facilities. Disposal of chemical waste is another major cost factor due to their environmental burden. However, RFL-coatings are still mainly used due to the fact that almost all current products on the market are based on the properties defined by RFL-coated reinforcing cords.

The application of RF-free dips has one significant advantage over RFL: As described above, the acrylic resin recipe is less toxic and therefore much less critical to be used in production. This simplifies production procedures as less pre-

caution measures are necessary. However, besides reducing this specific health risk, the RF-free dip technology is comparable to the RFL-technique and is still using problematic chemicals which cause an environmental burden. Besides, a significant reduction in the product price is not expected, and it is likely that RF-free cords need to match the properties of the RFL-treated cords closely. Otherwise, a direct replacement would not be possible, as e.g. the construction of the tire needs to be adjusted as well.

A no-dip solution is a radically different approach compared to the two previous ones. In fact it is an innovative solution, as it solves the problem at its origin. While using a multiple dip system is rather a work-around solution to gain adhesion, the idea of adding unsaturated monomers in the cord-polymers is a direct way of getting adhesion. Therefore, it will be a major simplification as it reduces the number of processing steps and completely avoids additional chemicals. Therefore, less energy is used and there is no health issue or environmental burden. However, it is a question how complicated it is to add unsaturated bonds to the polymer. This has to be balanced against the advantages of less processing steps. A disadvantage of this technology is, that the cord-rubber-interface is completely different from the RFL-treated one: The resin-latex coating is missing, which results in a steep transition from the stiff cord to the highly elastic rubber. The RFL-coating with its intermediate properties forms a good transition zone, and there is no equivalent when applying a non-dip adhesion technology. The added unsaturated bonds will also affect the cord pro-

erties, as they are attached to the main chains of the polymer. This change in cord properties will most likely make adjustments necessary to the material specifications by the manufacturers.

Plasma treatment is an innovative way to promote adhesion. The application of this technique is efficient and compact in size, compared to a double dipping process. Due to the high temperature in the plasma zone it is possible to create a similar effect on the bulk cord properties as the drying step of the RFL dip coatings has. This effect is shown in Figure 8 which was obtained after an APPJ-treatment of rayon cord [30]. Clearly, the plasma treated rayon cord has an increased stiffness compared to an untreated one. It is likely that this effect can be used in a tailored way in an industrial plasma setup to achieve the desired bulk properties of the cord. The additional stiffness at lower elongation of RFL-treated rayon cord compared to the plasma treated one is also defined by the properties of the RFL-dip, where the resin affects the behavior of the cord as well.

Taking this into account, the plasma treatment technology has the potential to simplify the production process as well. However, it still generates exhaust gases, in particular when precursors are used for plasma coatings. The use of these chemicals requires proper venting systems and filters. An advantage is that a significantly reduced amount of chemicals can be used in a very efficient way and, therefore, the environmental burden is reduced.

Similar to the no-dip solution, the intermediate RFL-coating layer is missing in case of plasma treatment. The plasma polymerized coating layer is in fact only a few micrometers thick and cannot act as a transition zone between cord and rubber properties. A schematic drawing of the different coating types achieved by RFL and plasma technique is shown in Figure 9. When the plasma coating reacts with the rubber matrix, the bond is rather

a direct bond between cord and rubber. It is to note, that the plasma treatment only affects the surface which is accessible by the plasma. Therefore, an untreated zone inside the cord remains where single filaments of the cord fail to participate in crosslink reactions during vulcanization. The response of a plasma coated composite will differ in properties, caused by the above-mentioned lack of a transition layer with intermediate properties. Another difference is that filaments are only partly plasma coated which is caused by the twisted structure of the cord and results in different properties in the finished composite. Due to the twist of the cord, the filaments are only partly present on the surface over the whole distance. As a consequence, filaments of the cord are not completely plasma treated and later on do not entirely adhere to the rubber matrix by crosslinks. This results in a higher mobility of the single filaments alongside the cord when forces are applied. As a matter of fact, the properties of such a plasma treated cord differ in comparison to dipped cord. Further research has to determine, if this is acceptable and how this may affect aging behavior.

#### References

[1] W.D. Callister, *Material Science and Engineering – An Introduction* (2007), John Wiley & Sons, New York, NY, USA.  
 [2] S. Ebnesajjad, C. Ebnesajjad, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding* (2nd Edition) (2014), Elsevier Inc, Norwich, NY, USA.  
 [3] D.Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.* **33** (2008) 479.  
 [4] E.M. Petrie, *Plastics and Elastomers as Adhesives* (1975), Handbook of Plastics and Elastomers, McGraw-Hill, New York, NY, USA.  
 [5] A.D. Roberts, *Adhesion* **1** (1977) 207.  
 [6] R.B. Durairaj, *Resorcinol - Chemistry, Technology and Applications* (2005), Springer, Berlin, Heidelberg, Germany.  
 [7] W. B. Wennekes, J. W. M. Noordermeer, *Rubber Chemistry and Technology* **80** (4), 545 (2007).

[8] C. Crowther, *Handbook of Rubber Bonding* (Revised Edition) (2003), Rapra Technology Limited, Shropshire, UK.  
 [9] RAC adopts seventeen scientific opinions, European Chemicals Agency (2012), 14 December 2012, [http://echa.europa.eu/view-article/-/journal\\_content/c89bdb13-09e9-497c-8e73-ddae13a842c8](http://echa.europa.eu/view-article/-/journal_content/c89bdb13-09e9-497c-8e73-ddae13a842c8), Helsinki, Finland.  
 [10] N. Cevahir, A. Sen, *Global Tire Report* **28** (2013) 115.  
 [11] WO Pat. 091376A1 (2014) to Kordsa Global Industry, Istanbul, Turkey, inv.: A.F. Mahalleli, S. Cadeddi.  
 [12] WO Pat. 020570A2 (2014) to Kordsa Global Industry, Istanbul, Turkey, inv.: A.F. Mahalleli, S. Cadeddi.  
 [13] S. Eliezer, Y. Eliezer, *The Fourth State of Matter: An Introduction to Plasma Science* (2nd Edition) (1989), The Institute of Physics, London, UK.  
 [14] I. Langmuir, L. Tonks, *Phys. Rev.* **34** (1929) 876.  
 [15] M. Schwartzman, S.J. Wind, *Nanotechnology* **20** (2009) 145306.  
 [16] U. Kogelschatz, *Plasma Phys. Control. Fusion* **46** (2004) B63–B75.  
 [17] W.J. van Ooij, S. Luo, S. Datta, *Plasmas and Polymers* **4** (1999) 33.  
 [18] H. Krump, I. Hudec, M. Jasso, E. Dayss, P. Crimmann, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **54** (2004) 662.  
 [19] Jasso, M., Hudec, I., Alexy, P., Kovacic, D., Krump, H., *International Journal of Adhesion & Adhesives* **26** (2006) 274.  
 [20] H. Krump, I. Hudec, M. Jasso, E. Dayss, A.S. Luyt, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 4264.  
 [21] M. Jasso, H. Krump, I. Hudec, P. Stahel, D. Kovacic, M. Sira, *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 57.  
 [22] H. Krump, M. Simor, I. Hudec, M. Jasso, A.S. Luyt, *Applied Surface Science* **240** (2005) 268.  
 [23] I. Hudec, M. Jasso, M. Cernak, H. Krump, E. Dayss, V. Suriova, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **58** (2005) 525.  
 [24] De Lange, P.J., Akker, P.G., *J. Adhesion Sci. Technol.*, 26 (2011) 827.  
 [25] US Pat. 5053246 (1990) to The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, USA, inv.: D. Shuttleworth,  
 [26] US Pat. 5283119 (1991), The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, USA, inv.: D. Shuttleworth.  
 [27] US Pat. 5501880 (1994) The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, USA, inv.: D. Parker.  
 [28] P. Janyпка, WO Pat. 135347A1 (2006) to Matador A.S., Púchov, Slovakia.  
 [29] F. Siffer, J. Gillick, US Pat. 0241269A1 (2011) The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, USA.  
 [30] A. Louis, W.K. Dierkes, J.W.N. Noordermeer, unpublished results.

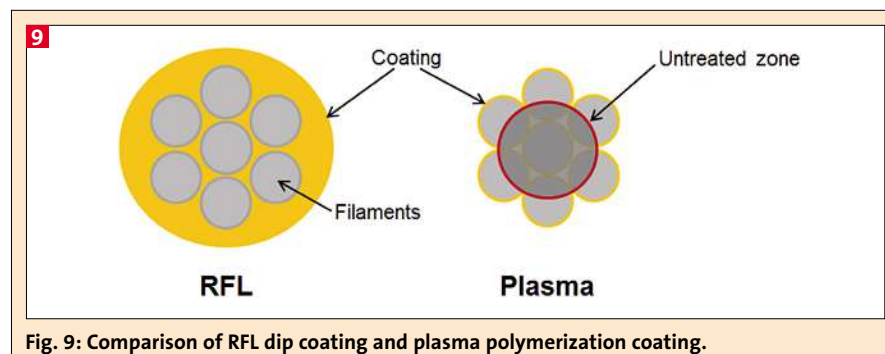


Fig. 9: Comparison of RFL dip coating and plasma polymerization coating.

NEUE TECHNOLOGIEN · KOSTENEFFIZIENZ · ERHÖHTE MARKTCHANCEN

# MED PLAST

EINE SONDERAUSGABE DES FACHMAGAZINS PLASTVERARBEITER

## VERMISCHEN

Extrudieren und Dosieren im Labormaßstab  
14

## COMPOSITE

Menschliche Ersatzteile in Leichtbauweise  
24

SCHNELL-SPANNSYSTEME  
Werkzeuge im Reinraum schnell und sauber spannen  
50

**Aktuelle  
Ausgabe  
2016**

TITELTHEMA

S.06

## Kunststoffe in der Medizin

SCHWEIZ  
SPEZIAL  
34

www.plastverar

Erscheinungstermin: 14. Juni 2016

Anzeigenschlusstermin: 20. Mai 2016

**Vorbestellungen und Anzeigenplatzierungen:**

Tel.: +49 (0) 6221 489-230, -301

E-Mail: ludger.aulich@huethig.de



erfolgsmedien für experten

Hüthig GmbH  
Im Weiher 10  
D-69121 Heidelberg

Tel. +49 (0) 6221 489-230  
Fax +49 (0) 6221 489-481  
www.huethig.de

Ionic liquid (IL) · fluorinated rubber (FPM) · hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber (HNBR) · free volume · glass transition temperature ( $T_g$ )

For the improvement of properties ionic liquids (IL) in different concentrations were incorporated in fluorinated rubber (FPM) and hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber (HNBR). Different types of ILs were used based on imidazolium and pyrrolidinium cations. The scope of this work was to identify structure-property relationships. Compared to the raw polymer significant lower glass transition temperatures ( $T_g$ ) and lower viscosity were observed for FPM / IL – and HNBR / IL - systems in dependency of the IL- structure. Stress-strain measurements on elastomers with IL result in solely minor reduced values of tensile strength.

### Anforderungsgerechte Modifizierung von Spezialkautschuken durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (IF) · Fluorkautschuk (FKM) · hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) · freies Volumen · Glasübergangstemperatur ( $T_g$ )

Zur Eigenschaftsverbesserung wurden ionische Flüssigkeiten (IF) in verschiedenen Konzentrationen in Fluorkautschuk (FKM) und hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) eingearbeitet. Für die Untersuchungen wurden verschiedene IFs, basierend auf Imidazolium und Pyrrolidinium Kationen, eingesetzt. Das Ziel dieser Arbeit war die Identifizierung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Im Vergleich zum Rohpolymer bewirken die IF eine signifikante Erniedrigung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und der Viskosität in Abhängigkeit der Struktur der IF. In Zug-Dehnungsmessungen zeigen Elastomere mit IF eine nur leicht erniedrigte Reißfestigkeit.

Figures and tables:  
By a kind approval of the authors.

# Customized Performance Modification of Special Rubbers Using Ionic Liquids

## Introduction

Specialty rubbers like fluoroelastomers based on copolymers of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene (FPM) or total hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber (HNBR) exhibit excellent heat and oil resistance compared to hydrocarbon rubbers like e.g. natural rubber. [1, 2] Besides these unique resistance properties, the polymers demonstrate insufficient low temperature flexibility. The improvement of low temperature properties would extend the range of applications of these important polymers. The low temperature properties can be expanded by incorporating of low molecular substances with plasticizing properties. Requirements for substances to be used as plasticizers in polymers are on the one hand solubility in a given concentration range.[3] On the other hand, they should exhibit high boiling points and low vapor pressure and at least no toxic effects should be attributed to plasticizing additives. Furthermore, adding plasticizers to polymer compounds results normally in a shift of the glass transition temperature ( $T_g$ ). The full effect of low molecular substances with plasticizing properties is only achieved in homogenous (molecular dispersive) compositions. Thus, polar substances have to be used as plasticizers in FPM and HNBR to ensure sufficient solubility. Several organic esters are used as plasticizers for HNBR compounds like e.g. phthalates or sebacates. [4, 5] However, these substances exhibit high volatility under service temperatures and tend to thermal decomposition and hydrolysis. To date, no substances are known with sufficient plasticizing effects in FPM that fulfill the requirements regarding thermal stability and low volatility.

A few publications indicate that ionic liquids (IL) have the potential to be used as plasticizers in FPM and HNBR. [6-12] Amongst others, ionic liquids were used to study the plasticizing effect in polyvinylchloride and polyurethane. [6, 7] Sekitani et. al found a plasticizing effect of ILs in a vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer. [8] Priority of this work was not to study ILs as plasticizers,

but to incorporate single walled carbon nano tubes (SWCNT) in the aforementioned copolymer. Accordingly, the plasticizing effect was observed as an inferior result. Nevertheless, these publications consider no systematic investigation of the plasticizing efficiency as a function of the IL structure. In addition, ILs should be used to improve the dispersion of multiwalled carbon nano tubes (MW-CNT) in polymers. [13]

In the last decade, ionic liquids have become a fixture of academic and industrial research endeavors. The number of publications and patents has risen exponentially since the beginning of the millennium. [14, 15] However, ILs are no new substances and molten salts have been a familiar subject in scientific literature as far back as 1914. [16]

By definition, ILs are salt melts with low melting points – as a rule below 100 °C. [17] The properties of ILs include very low vapor pressure, thermal stability, electric conductivity, high thermal capacity and a large liquid range (-50 °C – 400 °C). [14]

## Authors

M. Lückmann, R. H. Schuster,  
U. Giese  
Deutsches Institut für Kautschuk-  
technologie e. V., Eupener Straße  
33, 30519 Hannover  
Corresponding authors:  
Matthias Lückmann, Alfred-Wilke-Str. 9, 30926 Seelze,  
matthias.lueckmann@web.de  
Prof. U. Giese, Deutsches Institut  
für Kautschuktechnologie e. V.,  
Eupener Straße 33,  
30519 Hannover, ulrich.giese@  
dikautschuk.de

The aim of this work is to investigate the influence of ionic liquids with defined structures of cation and anion in FPM and HNBR. Two cations were combined with four anions, so that eight substances in all were available. After the ILs have been incorporated into the polymer matrix, calorimetric measurements have been conducted to check the  $T_g$  and the influence of the ILs on the low temperature flexibility of FPM and HNBR. For good compatibility to FPM, solely substances with perfluorinated alkyl remainder were used on the anion. After that, rheological analyses were executed and the vulcanization process and the mechanical properties were investigated. Subsequently, the influence of filler addition was observed.

## Experimental

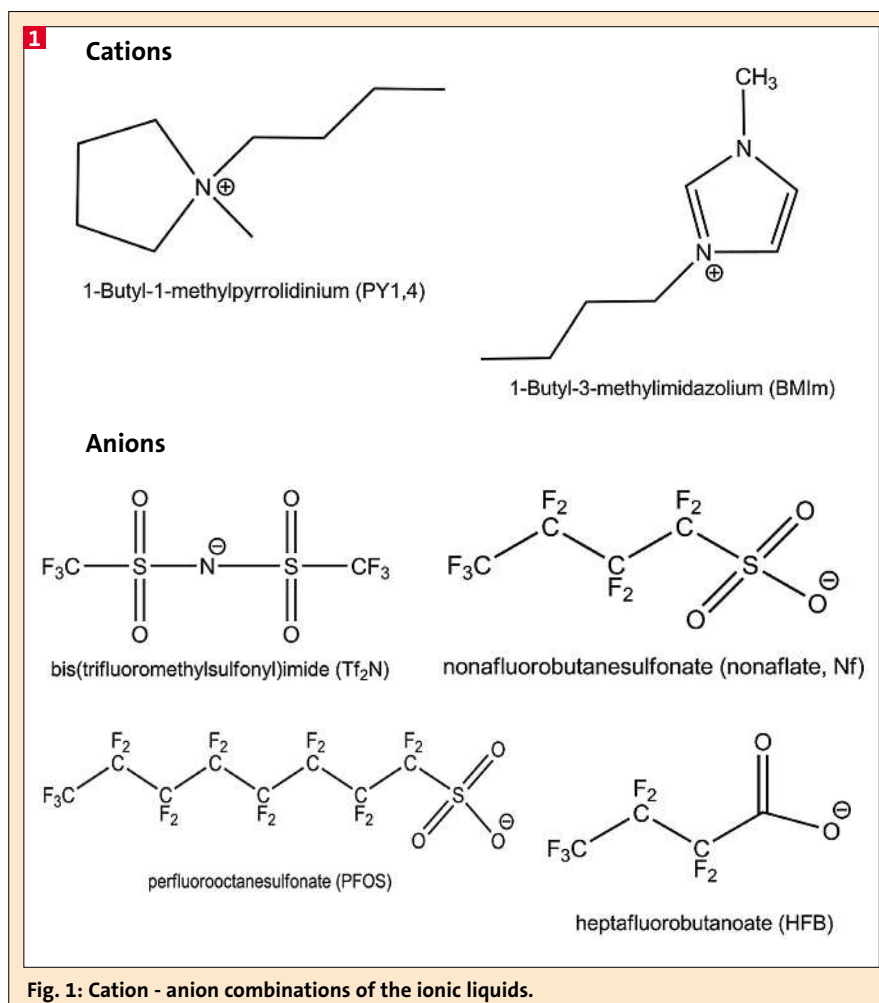
### Materials

A copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene (DAI-EL G-7400BP, Daikin Chemical Europe GmbH) and a total hydrogenated butadiene acrylonitrile copolymer (Therban 3407, Lanxess Germany GmbH) were used to establish the concentration series. Various ILs have been incorporated into the polymers. A selection was made based on two cations – 1-butyl-1-methylpyrrolidinium (PY1,4) and 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIm) – combined with four anions – bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Tf<sub>2</sub>N), nonafluorobutane sulfonate (nonaflate, Nf), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and heptafluorobutanoate (HFB) – making a total of eight substances available. Figure 1 shows the structures of the individual ions.

All substances came from Ionic Liquids Technologies GmbH and were made available at a purity of > 99%.

Table 1 summarizes the properties of the ionic liquids.

All compounds were established using a laboratory internal mixer (Haake Rheomix 600, tangential rotors) at constant speed (50 U min<sup>-1</sup>), constant temperature of the mixing chamber (40 °C), at a filling degree of 70% and at concentrations of ILs up to 80 mmol. After adding the vulcanization chemicals, the vulcanization process was characterized using a MDR 2000 moving die rheometer (Alpha Technologies). The cure properties were measured under isothermal test conditions and the vulcanization was carried out by using compression molding.



### 1 Properties of the ionic liquids

Ionic Liquid	Molecular Weight (g mol <sup>-1</sup> )	Melting Point (°C)	Glass Transition Temp. (°C)	Density (g cm <sup>-3</sup> )
PY-Tf <sub>2</sub> N	422.21	-17.5 <sup>#</sup>	-86.6 <sup>#</sup>	1.40
BMIm-Tf <sub>2</sub> N	419.36	0.0 <sup>#</sup>	-86.0 <sup>#</sup>	1.44
PY1,4-Nf	441.35	92.4 <sup>#</sup>	-87.2 <sup>#</sup>	1.50 <sup>#</sup>
BMIm-Nf	438.31	21.4 <sup>#</sup>	-86.5 <sup>#</sup>	1.47
PY1,4-PFOS	641.38	106.5 <sup>#</sup>	-	1.08 <sup>#</sup>
BMIm-PFOS	638.34	48.5 <sup>#</sup>	-	1.51 <sup>#</sup>
PY1,4-HFB	355.29	17.0 <sup>#</sup>	-85.5 <sup>#</sup>	1.33 <sup>#</sup>
BMIm-HFB	352.25	-	-82.7 <sup>#</sup>	1.35 <sup>#</sup>

<sup>#</sup>obtained by own measurements

### Rheological Properties

The viscosity of the compounds was determined using a shearing disc viscosimeter (Mooney MV 2000E, Alpha Technologies) according to ASTM – Norm D 1646. The FPM / IL systems were measured by using ML 1+10 at 121 °C whereas the HNBR / IL systems were measured by using ML 1+4 at 100 °C test conditions. The rubber process analyzer (RPA 2000, Alpha Technologies) was used for determining the viscoelastic properties of the

polymer / IL - samples in torsional shear and a strain range from 0.28 to 400%, at constant temperature of 60 °C and a frequency of 1 Hz.

### Low Temperature Flexibility

Thermo analytical analyzes were obtained using heat flow DSC (Differential Scanning Calorimetry, TA Instruments, Type 2920CE), in a temperature range of -120 °C to 150 °C and at a constant heating range of 10 K min<sup>-1</sup>.



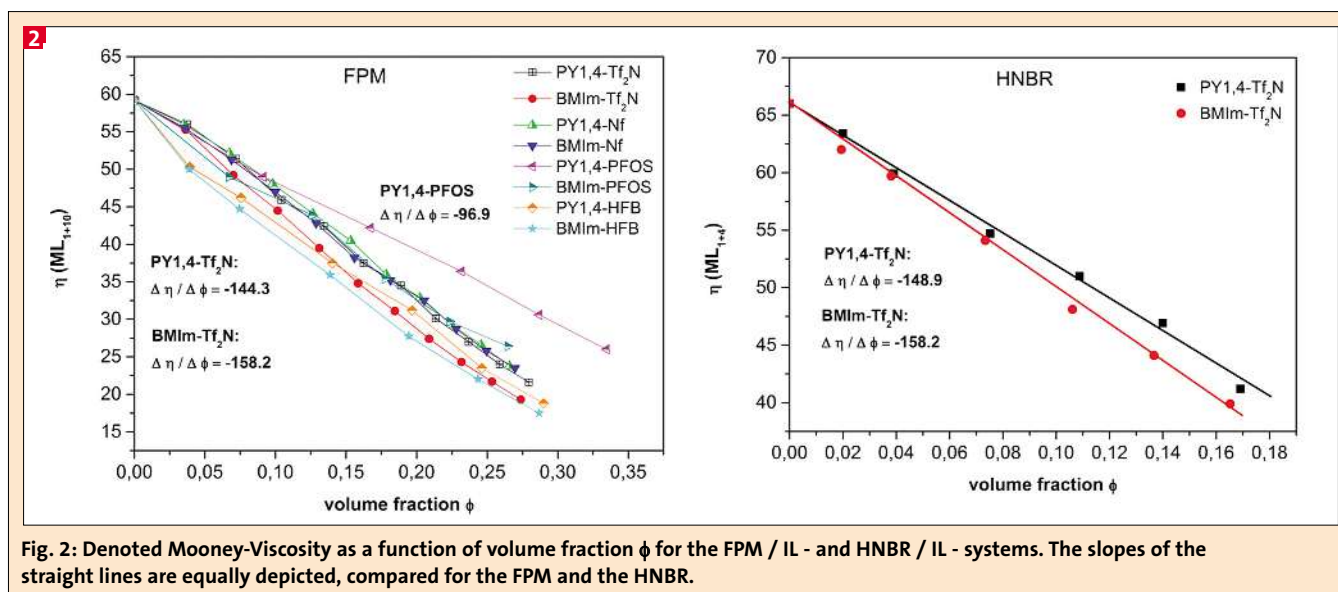


Fig. 2: Denoted Mooney-Viscosity as a function of volume fraction  $\phi$  for the FPM / IL - and HNBR / IL - systems. The slopes of the straight lines are equally depicted, compared for the FPM and the HNBR.

### Stress-Strain Behavior

The tensile tests were conducted by using a universal testing machine (Zwick Z010) at ambient temperature with S3A dumb-bell test specimen, according to DIN 53504. Tensile strength, elongation at break and stress values at various elongations were obtained by applying a preload of 0.5 N and a test speed of 200 mm/min.

## Results and Discussion

### Rheological Behavior

#### Viscosity

In order to investigate the plasticizing effect of the ILs in the polymers, the viscosity was determined. For all systems a linear dependency between viscosity and IL concentration could be observed (Fig. 2).

The slope  $\Delta\eta/\Delta\phi$  of the straight lines represents the plasticizing efficiency, in other words a higher slope corresponds to a higher reduction of viscosity per volume fraction. By adding the IL PY1,4-PFOS to the FPM a slope of -96.7 was calculated. In comparison, by adding the IL PY1,4-Tf<sub>2</sub>N a slope value of -144,3 was calculated. Taking the size of the anions into account, smaller ions provide a higher reduction of viscosity. Comparable results were obtained for the systems consisting of the same anion but the imidazolium cation. The IL BMIm-Tf<sub>2</sub>N provides a higher reduction of viscosity compared to the IL BMIm-PFOS. In addition, the plasticizing efficiency of the imidazolium systems is higher compared to the pyrrolidinium sys-

tems. This is verified by the slope values of -158.2 for BMIm-Tf<sub>2</sub>N and -144.3 for PY1,4-Tf<sub>2</sub>N.

Moreover, the plasticizing effect of the ILs is polymer independent (Fig. 2). This is confirmed by the slope of the straight lines denoted in the HNBR diagram. The estimated slopes for the ILs BMIm- and PY1,4-Tf<sub>2</sub>N in the HNBR (BMIm-Tf<sub>2</sub>N = -158.2; PY1,4-Tf<sub>2</sub>N = -148.9) are coincident, compared to the aforementioned slope values of the same ILs in the FPM.

Summarizing the results for the viscosity, it was ascertained that at constant anion, the BMIm-cation provides superior plasticizing efficiency compared to the PY1,4-cation and at constant cation, the smaller anions provide enhanced plasticizing efficiency.

#### Viscoelastic Properties

The viscoelastic properties of the IL / polymer mixtures were investigated using a rubber process analyzer. The storage modulus  $G'$  was determined at variable strains and decreases with increasing IL concentration (Fig. 3).

The flow process in polymers corresponds to the translational displacement of the polymer coils and disentanglements. Accordingly, the storage modulus decreases with increasing strain values. Furthermore,  $G'$  decreases with increasing IL concentration due to a larger spacing between the entanglements. The number of entanglements per volume unit in the measurement volume decreases simultaneously with the resistance to deformation. This leads to a lower storage modulus as

well as a lower viscosity with increasing IL concentration.

To compare the results of the viscoelastic properties and the corresponding effects of the ILs in the FPM and the HNBR, the normalized storage modulus is plotted in Figure 4 as a function of IL concentration at a frequency of 1 Hz.

The normalized storage modulus decreases linearly with increasing IL concentration. Considering the slope  $(1/G'_0)(\Delta G')/(\Delta\phi)$  of the straight lines, the efficiency of the  $G'$  reduction was calculated for the ILs. The minimum efficiency was obtained by adding the IL PY1,4-PFOS with a slope of -0.8. Addition of the IL PY1,4-Tf<sub>2</sub>N leads to a significantly higher slope value of -2.0 and the corresponding efficiency of  $G'$  reduction. Hence, we obtained similar results as for the viscosities, smaller anions provide a higher reduction of  $G'$  and the viscosity. Systems with the imidazolium cation verify these results, Tf<sub>2</sub>N anions originate higher reduction of  $G'$  compared to PFOS anions. Another comparability to the viscosity was found for the cations. The imidazolium cation originate pronounced effects compared to the pyrrolidinium cation. Slope values of -2.0 (PY1,4-Tf<sub>2</sub>N) and -2.5 (BMIm-Tf<sub>2</sub>N) confirm this assumption.

Possible causes could be found by considering the melting points and the molecular weight of the ILs. Systems with PFOS-anions exhibit highest molecular weight and melting points up to 105 °C. In the case of ILs with Tf<sub>2</sub>N - anions, melting points of approx. -17 °C and 0 °C, respectively, were determined and the molecular weight is significantly lo-

wer compared to PFOS-anions. Accordingly, the dilution effect caused by ionic liquids depends on size and weight of the anions.

Moreover, improved chain mobility and superior plasticizing efficiency of the  $Tf_2N$  containing ILs could be derived from polarity and solvation, assuming that higher polarity and solvation will lead to better compatibilities to polar polymers. Prior studies showed relationships between solvation and corresponding polarity. [11, 18] Effective polarity of solvent's consists of complex force interactions including Coulombic and hydrogen bond interactions, ionic / charge transfer and hydrophobic interactions, cation- $\pi$ , van der Waals inductive and dispersion interactions. [19, 20] With pyrene using fluorescence probe studies, it was found that imidazolium- $Tf_2N$  ionic liquids exhibit fluorescence spectrums close to that of ethanol, considering the  $I_1/I_3$  emission band ratio. [11, 19] Therefore higher polarity of the solvents / additives, here ionic liquids, will lead to higher chain mobility, due to higher solvation in polar polymers like HNBR and FPM.

As already established by measuring the viscosity, the efficiency of  $G'$  reduction is polymer independent. This is confirmed by nearly the same slope values after plotting the normalized storage modulus as a function of volume fraction (Fig. 4). By addition of the ILs BMIm- and PY1,4- $Tf_2N$  to the HNBR, slope values of -2.3 (BMIm- $Tf_2N$ ) and -2.1 (PY1,4- $Tf_2N$ ) were calculated. These values are comparable to the values calculated in the course of the FPM measurements (BMIm- $Tf_2N$  = -2.5; PY1,4- $Tf_2N$  = -2.0).

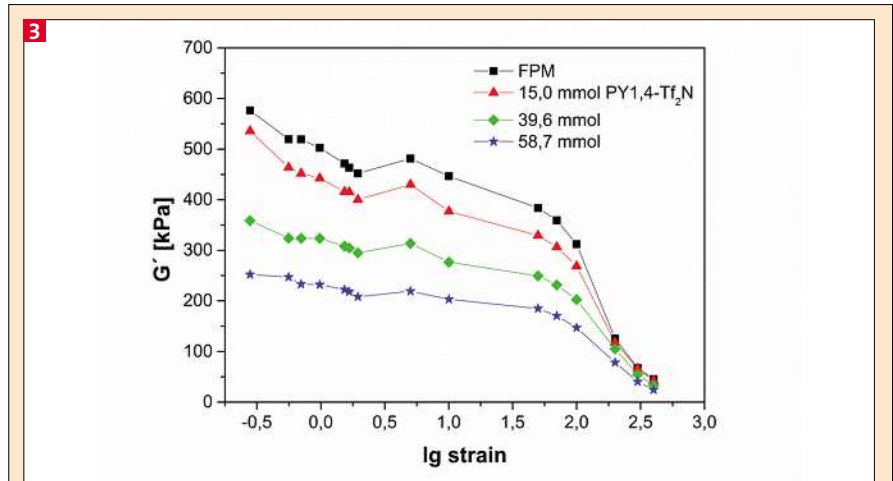


Fig. 3: Development of the storage modulus  $G'$  as a function of strain for the FPM and the FPM systems involving different contents of the IL PY1,4- $Tf_2N$ . Variable strains, up to 400 %, were applied in the course of the measurements.

It should be emphasized that polymer independency is no conventional effect for common plasticizers. Due to compatibility problems, common plasticizers for HNBR, e.g. organic esters or aromatic compounds, cannot be applied in the case of FPM. Therefore ILs exhibit benefits compared to common plasticizers: The usage is not confined to one group of polymers.

#### Influencing Low Temperature Flexibility

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the influence of the ILs to the low temperature flexibility. The  $T_g$  was measured as a subject of IL concentration and Figure 5 shows the dependency of  $T_g$  in relation to the volume fraction.

In the case of FPM, it was possible to distinguish 3 groups of ILs and the corresponding effect to the  $T_g$ . The first group (PY1,4-Nf; PY1,4-PFOS; BMIm-PFOS) generates no drop in  $T_g$ , the glass transition temperature remains initially constant or even rises. In addition, these substances exhibit the highest molecular weight and the highest melting points, from 60 °C to over 100 °C.

Related to the second group (PY1,4- $Tf_2N$ ; PY1,4-HFB; BMIm-Nf), the  $T_g$  remains constant in a low concentration range and drops not until a minimum concentration is reached. An explanation for the effects mentioned for the first and the second group of ILs could be found in a gelling effect of the ILs in the rubber matrix due to far reaching electrostatic interactions. It is assumed that

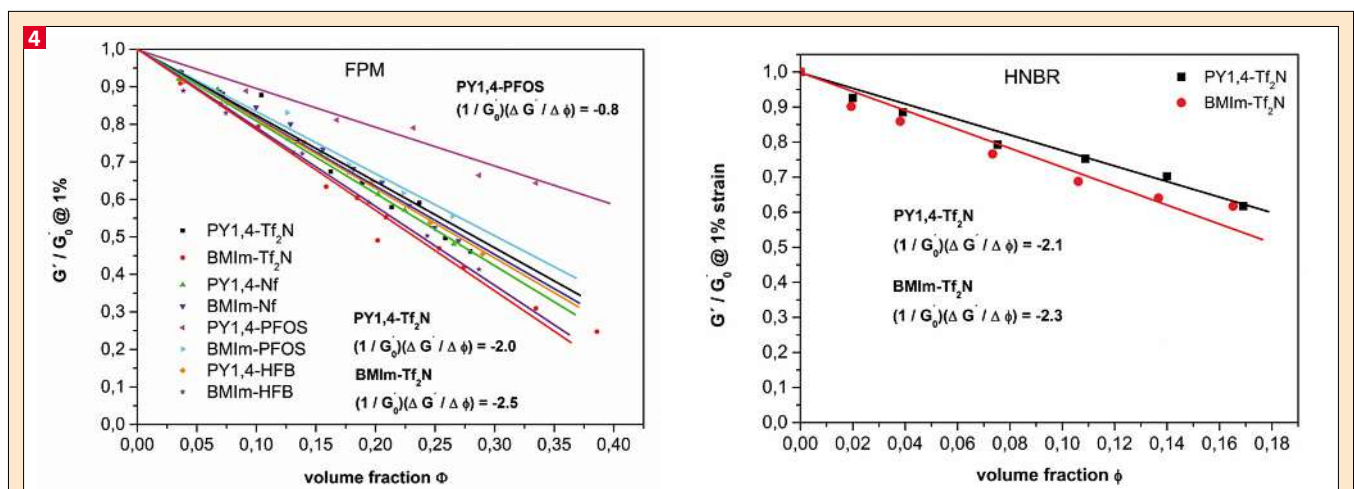


Fig. 4: Depiction of the normalized storage modulus  $G'$  of the FPM / IL- and HNBR / IL- systems related to the original values  $G'_0$  of the samples without IL, plotted as a function of volume fraction  $\phi$ . The slopes of the straight lines are equally depicted, comparing the effects in the FPM and the HNBR.

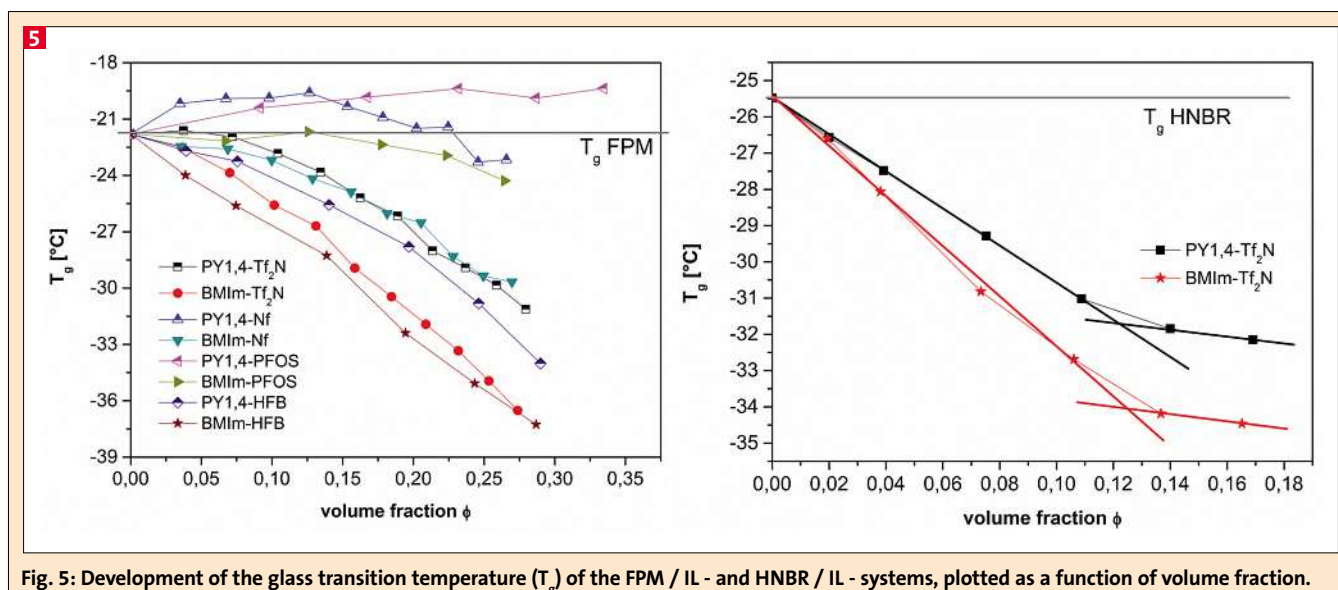


Fig. 5: Development of the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the FPM / IL - and HNBR / IL - systems, plotted as a function of volume fraction.

at low concentrations, the ILs can form a kind of ionic network, which, for its part, results in a constant or slightly higher  $T_g$  at low concentrations.

Referring to prior studies, gelling effects of ionic liquids were found to be feasible. Gilardi et al investigated supra-molecular assembly of ammonium dinitramide.<sup>21</sup> It seems to be possible, that the nitrogen containing cations might be involved in hydrogen bonds to the oxygen atoms of surrounding anions. In addition, ion gels have recently been reviewed, as well as gelation of ILs by physical or chemical gelation. [20, 22] It has been shown that aromatic - ionic liquid systems are able to form liquid clathrate phases. [20, 23] Separating anion – cation packing interactions, due to associative interactions between aromatic molecules and salt ions, results in forming some kind of cage structures.

Moreover, ionic liquids are qualified to develop hydrogen bonds between the ring system of cations and the H-atoms of halide consisting environments. Furthermore, interactions between the acidic H-atoms of the ring systems and halide atoms of the environment will lead to liquid – liquid structuring effects. [20, 23] Considering the possibilities of ionic liquids to form some kind of self-assembling structures, it seems to be feasible that facilities are proved to arrange far reaching electrostatic interactions that result in a gelling effect of ILs in polar polymers.

The third group in Figure 5 (BMIm-Tf<sub>2</sub>N and BMIm-HFB) exhibit, above all, a very strong influence to  $T_g$ , with a drop from -22 °C at the outset to as low as

-36 °C. In these cases, it was possible to establish a linear dependency between  $T_g$  and IL concentration. The smaller IL molecules are positioned between the polymer chains. Like aforementioned for the measurements of rheological behavior or a diluting is observable. Hence, increased presence of free chain ends in the measurement volume is assignable demanding more free volume. As a result, cooperative transposition incidents, in polymers rotations of the C-C bonds, occur more quickly because there is more free volume available. [24] Thus, a  $T_g$  – shift to lower temperatures was obtained.

The glass transition temperature of the HNBR drops by adding the ILs PY1,4- and BMIm-Tf<sub>2</sub>N even at low concentrations. Two regions of low temperature flexibility have to be distinguished. The first region, up to a volume fraction of approximately 0.12, corresponds to the aforementioned behavior caused by the third group of ILs in the case of FPM, the  $T_g$  drops linearly by adding IL. Related to the second region at higher concentrations ( $\phi > 0.12$ ), the slope of the straight lines descends into a plateau region. The HNBR is nearly saturated with IL and a two phase system is suggested. Adding more IL to the polymer induces no further  $T_g$  drop.

With respect to a linear dependency of IL - content and  $T_g$ , previous publications observed common results. Choi et. al found a  $T_g$  shift of approx. 40 °C, from 90 °C to as low as 50 °C, by adding ILs to poly(vinyl chloride). In addition they found a linear dependency between  $T_g$  and IL concentration.<sup>11</sup>

Summarizing the results for the rheological behavior and low temperature flexibility, following sequential arrangement can be made, including structure – property – relationships:

At constant anion:

*Imidazolium* > *Pyrrolidinium*

At constant cation:

*HFB* ≥ *Tf<sub>2</sub>N* > *Nf* > *PFOS*

This leads to the assumption that smaller ions occur pronounced effects compared to larger ions. The size of the ions, used in this work, can be verified considering prior publications.

With literature we are able to distinguish volumes of used anions and cations, respectively. Some of the volume parameters were calculated, using X-ray crystal structures. [25] If no crystal structure data's were available, volume parameters of ions could be determined by summing up volume contributions of each atom. [26] This describes a quiet simple possibility determining the volume of ions, but might be helpful finding first indications between ion size and appropriate effects. Thus, following ion volumes should be mentioned:[25-29]

cations: *BMIm* = 196 Å<sup>3</sup>; *PY1,4* = 221 Å<sup>3</sup>  
 anions: *HFB* = 193 Å<sup>3</sup>; *Tf<sub>2</sub>N* = 232 Å<sup>3</sup>;  
*Nf* = 230 Å<sup>3</sup>; *PFOS* = 378 Å<sup>3</sup>

As a result, smaller ions exhibit pronounced effects, including structure – property – relationships. Defining more detailed explanations of the effects caused by ILs in polymers, the size of the ions is insufficient, e.g. the difference of

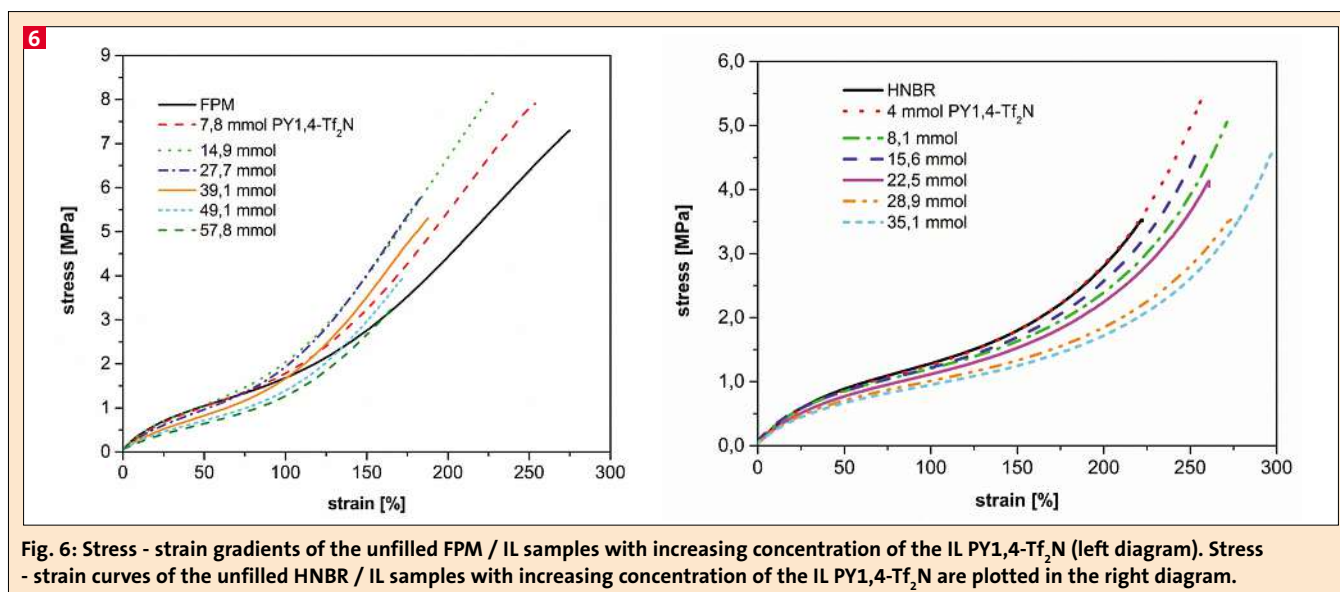


Fig. 6: Stress - strain gradients of the unfilled FPM / IL samples with increasing concentration of the IL PY1,4-Tf<sub>2</sub>N (left diagram). Stress - strain curves of the unfilled HNBR / IL samples with increasing concentration of the IL PY1,4-Tf<sub>2</sub>N are plotted in the right diagram.

the caused effects by adding Tf<sub>2</sub>N and Nf consisting ILs is in general not defined by anion size. The nature of IL structures exhibit more interaction possibilities.

The strength of hydrogen bonds, which can be originated for example in water contenting IL systems, increases from sulfonates with appended perfluorinated alkyl rests over Tf<sub>2</sub>N to at least the heptafluorobutanoate anion. [30] Hence, polarity becomes higher and the corresponding property modification caused by the ILs (Tf<sub>2</sub>N > Nf).

Concerning cations, the imidazolium - cation exhibit a highly polarized hydrogen atom attached to C(2) of the imidazolium ring. [23, 31] Compared to the pyrrolidinium - cation, the imidazolium - cation offers higher polarity. Therefore, concerning the sequential arrangement specified by anions and cations, higher polar ions induce higher appropriate effects.

Further interaction possibilities of ILs are irrevocable connected to bearings of ILs in polymers. Besides polarity, the possible ionic / charge transfer, cation- $\pi$  and van der Waals inductive and dispersion interactions of ILs, seems to be a possible fountain to explain conspicuous higher impact of the Tf<sub>2</sub>N anion compared to the Nf anion consisting of same size or to explain the comparable impact of the Tf<sub>2</sub>N anion compared to the smaller and more polar anion HFB.

### Stress-Strain Behavior

The physical properties were detected by means of stress - strain measurements. Figure 6 shows the resulting gradients of

the unfilled FPM / IL and HNBR / IL systems with PY1,4-Tf<sub>2</sub>N.

A striking aspect of the stress - strain curves is the rise of the stress values in the mid elongation range, concerning the FPM systems. The tension values at 100% elongation rise up to a concentration of 28 mmol, before dropping again with further increase of the IL content. Higher values at 100% elongation might be induced due to higher crosslinking density because of the characteristic influence of the ILs to the vulcanization process. With addition of 39 mmol IL a stress value reading comparable to that for the material without IL at 100% elongation was obtained. Further IL addition leads to slightly lower stress values.

The tensile strength becomes slightly higher in comparison to the specimens without IL up to a concentration of 15 mmol. Above this IL concentration tensile strength values drop with increasing concentration – the tensile strength decreases from 7 MPa (without IL) to approximately 3 MPa (at highest IL concentration). On the contrary, the elongation at break decreases with any addition of IL.

The stress – strain gradients of the HNBR / IL samples are likewise plotted in Figure 6. A different effect was achieved after IL addition compared to the FPM / IL samples. Addition of IL leads to higher tensile strength values compared to the original value, as well as the elongation at break increases. Nevertheless, the stress values in the mid elongation range decreases by adding IL to the polymer. This can be dedicated to the plasticizing effect of the ILs in the HNBR rubber matrix.

### Filler Effect

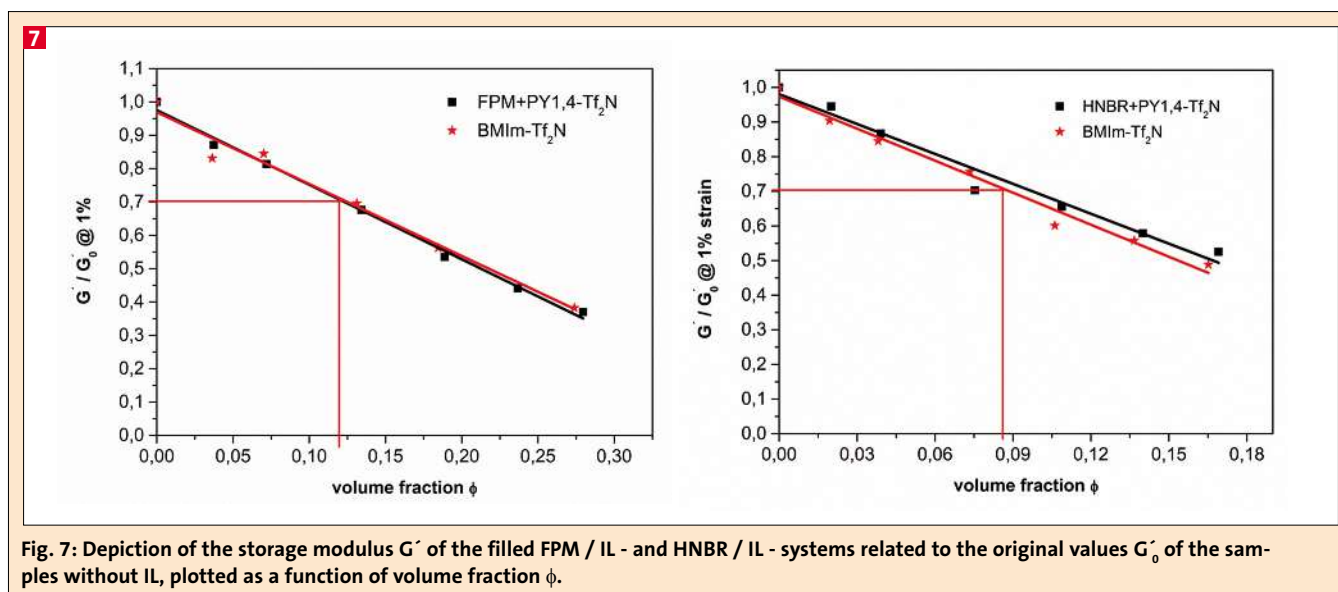
On the basis of the results obtained for the unfilled systems, further experiments with the addition of filler were conducted for the ILs PY1,4-Tf<sub>2</sub>N and BMIm-Tf<sub>2</sub>N. These substances were used as they pointed the most promising results in the case of the unfilled systems. All FPM systems were filled by adding carbon black N990 and the HNBR systems by adding N550.

### Rheological Behavior – Viscoelastic Properties

Just like the determination of viscoelastic properties of the unfilled systems, these measurement results were likewise obtained using the aforementioned rubber process analyzer. The normalized storage modulus is plotted as a function of volume fraction. Figure 7 shows the corresponding results.

In general similar results were obtained compared to the unfilled systems, the normalized storage modulus decreases linearly with increasing IL content, showing the plasticizing effect of the ILs.

An important fact is mentioned with the red lines in Figure 7. These lines designate a reduced normalized storage modulus of 0.3 to a value of 0.7 by adding the IL BMIm-Tf<sub>2</sub>N, in relation to the original value of 1 and the attendant volume fraction. Nearly the same volume fractions were observed for the unfilled systems as well as for the filled systems. In other words, a reduction of the normalized storage modulus by 0.3 corresponds to a volume fraction of 0.15 (FPM) and 0.11 (HNBR) in the case of the unfilled systems. In comparison, regar-



ding the filled systems, a reduction of  $G'$  by 0.3 corresponds to a volume fraction of 0.12 (FPM) and 0.09 (HNBR). These values are comparable and this leads to the assumption that no negative effects of ionic liquids to the viscoelastic properties were determined after filler addition.

### Stress-Strain Behavior

Especially in the case of HNBR, determination of stress - strain properties after filler addition, leads to significantly higher tensile strength values. Figure 8 shows the results of the stress - strain gradients of the filled systems by adding the IL PY1,4-Tf<sub>2</sub>N.

As already mentioned, a striking aspect of the stress - strain curves of the FPM systems is the rise of the stress values in the mid elongation range. The tension values at 100 % elongation increases compared to the original value of the sample without IL up to an IL concentration of 42 mmol, before dropping again with further increase of the IL content. With the addition of 71 mmol IL, a stress value comparable to that of the material without IL was obtained. The tension values at 100% elongation of the filled systems are higher compared to the stress values of the unfilled systems even though the filler N990 represents an inactive carbon black, so that a certain reinforcement level could be attributed despite its anergic state. Summarizing the results for the FPM stress strain measurements, it was ascertained that the tensile strength decreases from 13 MPa to 8 MPa and the elongation at break levels

from 225 % to approximately 150 %. It should be emphasized that the tensile strength and elongation at break levels remain nearly constant up to an IL volume fraction of 0.2. This IL concentration corresponds to a lower  $T_g$  of 5 °C in the case of PY1,4-Tf<sub>2</sub>N and 9 °C by adding BMIm-Tf<sub>2</sub>N.

For the filled HNBR / IL systems higher tension values in the mid elongation range were observed up to a concentration of 6 mmol. Further IL addition leads to lower stress values at 100% elongation. Nevertheless, significantly higher stress values were achieved, concerning a magnitude of 6, by comparing filled and unfilled systems. The higher stress values correspond to the reinforcing effect of the added filler. The tensile strength value at the highest IL concentration only drops by a value of 2, compared to the original value of 27 MPa for the sample without IL. The enhancement of elongation at break is slightly lower compared to the unfilled systems. However, we were able to observe increased elongation at break levels from 220 % up to 280 %, showing the plasticizing effect of the ILs in the HNBR.

### Conclusions

The presented results show that ionic liquids are suited to decisively influence the properties of highly resistant elastomers (here: fluororubber and total hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber). Without arousing any signs of compatibility problems, it was possible to incorporate all substances into the polymer matrix. The addition of IL results in an improvement of the insufficient low

temperature flexibilities of FPM and HNBR. It was possible to lower the glass transition temperature by nearly 15 °C in the case of FPM and approximately 10 °C in the case of HNBR. By means of RPA - measurements and Mooney-Viscosity, it was possible to demonstrate the plasticizing effect of the ILs, due to higher chain mobility and a dilution effect. Regarding the IL - structure and the received properties for the aforementioned investigations, following sequential arrangement was established:

At constant anion:

imidazolium > pyrrolidinium

At constant cation:

HFB ≥ Tf<sub>2</sub>N > Nf > PFOS

In particular no negative effect to viscoelastic properties was observed caused by the ILs after filler addition. The values of the normalized storage modulus are nearly the same compared to the values of the unfilled systems.

With respect to the stress strain measurements, it was shown that the stress values in the mid elongation range decreases by adding IL to the HNBR systems. This effect can be dedicated to the plasticizing effect of the ILs in the HNBR rubber matrix. Equally, the same observation was made after filler addition, apart from higher tensile strength values involving a magnitude of 6. It was found, that the tensile strength of the filled HNBR specimens only drops by a value of 2.

Concerning the FPM systems, the stress values in the mid elongation range firstly increased until a minimum IL

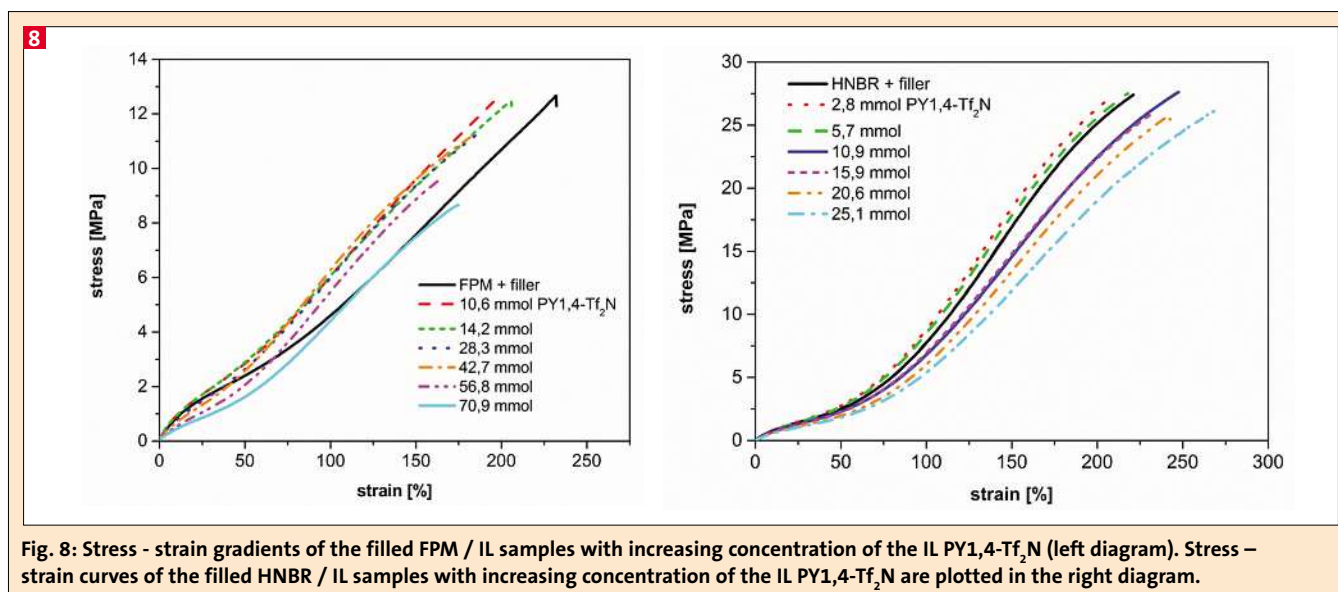


Fig. 8: Stress - strain gradients of the filled FPM / IL samples with increasing concentration of the IL PY1,4-Tf<sub>2</sub>N (left diagram). Stress - strain curves of the filled HNBR / IL samples with increasing concentration of the IL PY1,4-Tf<sub>2</sub>N are plotted in the right diagram.

concentration was reached. Further IL addition leads to even lower stress values. This effect could be verified after filler addition. In general, filler addition originates higher stress values or tensile strength. The tensile strength of the FPM samples remains even constant up to concentrations of 40 mmol and this correspond to a lower T<sub>g</sub> of 9 °C. Furthermore it is to note, that because of the extreme low volatility ILs guarantee a long term stable effect on the elastomer properties.

### Acknowledgments

The project was funded by Federal Ministry of Economics and Technology – Central Innovation Program (ZIM) (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM) des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi)

### References

- [1] A. L. Moore, In Fluorelastomers Handbook; William Andrew Publishing; Norwich; 2006.
- [2] F. Röthemeyer, F. Sommer, In Kautschuktechnologie; Carl Hanser; München; 2001.
- [3] R. H. Schuster, H. Geisler, G. Scholz, Kautschuk Gummi Kunststoffe 2002, **55**, 653.
- [4] G. Wypych, In Handbook of Plasticizers, ChemTec Publishing, Toronto, 2004.
- [5] W. Kleemann, K. Weber, In Elastomer Provesing, Formulas and Tables; Carl Hanser Verlag, München, 1998.
- [6] B. Berns, H. Deligöz, B. Tieke, Kremer, F. Macromol. Mater. Eng. 2008, **293**, 409.
- [7] L. X. Hou, S. Wang, Polym. Bull. 2011, **67**, 273.
- [8] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, T. Someya, Science 2008, **321**, 1468.
- [9] A. Sankri, A. Arhaliass, I. Dez, A. Gaumont, C. Grohens, Y. Lourdin, D. Pillin, I. Rolland-Sabaté, A. Leroy, E. Carbohydrate Polymers 2010, **82**, 256.
- [10] C. Xie, H. Li, L. Yu, S. Liu, F. Haz, J. J. Mat., 2008, **151**, 847.
- [11] S. Y. Choi, H. Rodríguez, A. Mirjafari, D. F. Gilpin, S. McGrath, K. R. Malcolm, M.M. Tunney, R. D. Rogers, T. McNally, Green Chem. 2011, **13**, 1527.
- [12] L. Guo, Y. Liu, C. Zhang, J. J. Chen, Mem. Sci. 2011, **372**, 314.
- [13] A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, J. Fritsche, M. Klüppel, G. Heinrich, Carbon 2009, **47**, 3313.
- [14] P. Wasserscheid, T. Welton, In Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [15] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Chem. Soc. Rev. 2008, **37**, 123.
- [16] P. Walden, Bul. Acad. Impér. Sci. St. Petersburg 1914, **8**, 405.
- [17] RÖMPP Online., Enzyklopädie der Chemie. <http://www.roempp.com/prod/>; Thieme Verlag; 2012.
- [18] N. J. Winterton, N. J. Mater. Chem. 2006, **16**, 4281.
- [19] S. Pandey, S. N. Baker, S. Pandey, G. A. J. Baker, Fluoresc. 2012, **22**, 1313.
- [20] T. Ueki, M. Watanabe, Macromolecules 2008, **41**, 3739.
- [21] R. Gilardi, J. Flippen-Anderson, C. George, R. J. J. Butcher, Am. Chem. Soc. 1997, **119**, 9411.
- [22] J. Lu, F. Yan, J. Texter, Progress in Polymer Science 2009, **34**, 431.
- [23] T. Ueki, M. Watanabe, Langmuir 2007, **23**, 988.
- [24] C. Wrana, In Introduction to Polymer Physics, Lanxess AG, Leverkusen, 2009.
- [25] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguene, P.J. Dyson, A. Oleinikova, H. J. Weingärtner, Am. Chem. Soc. 2006, **128**, 13427.
- [26] D. W.M. Hofmann, Acta Cryst. 2002, **B57**, 489.
- [27] H.D.B. Jenkins, J. Passmore, L. Glasser, Inorg. Chem. 1999, **38**, 3609.
- [28] H.D.B. Jenkins, J. F. Liebmann, Inorg. Chem. 2005, **44**, 6359.
- [29] C. Ye, J.M.J. Shreeve, Phys. Chem. A 2007, **111**, 1456.
- [30] L. Cammarata, S.G. Kazarian, P. A. Salter, Welton, T. Phys. Chem. Chem. Phys. 2001, **3**, 5192.
- [31] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Inorg. Chem. 1996, **35**, 1168.

Carbon black-filled NR · Crosslink structure · Time-dependent tearing · Tear energy

The tear states and tear energies of carbon black-filled NR vulcanizates with different crosslink structures have been investigated over a large range of temperatures and tear rates. Compared to the vulcanizates containing mainly monosulfide or C-C crosslinks, the unstable tearing is more developed for the vulcanizate having mainly polysulfide linkages, showing a larger unstable region in temperature-tear rate plots of tearing state and higher stick-slip index in relation to monosulfide and C-C-vulcanizates. The measured tear energies of these vulcanizates demonstrate the polysulfide crosslinks also being advantageous to the enhancement of tear resistance.

## Einfluss der Vernetzungsart auf das Weiterreißen Part II. Rußgefüllte Naturkautschuk Vulkanisate

Rußgefüllter NR · Vernetzungsstrukturen · Zeitabhängiges Weiterreißen · Reißenergie

Es wurde der Risszustand und die Reißenergie von rußgefüllten NR-Vulkanisaten mit unterschiedlichen Vernetzungsstrukturen über einen großen Temperaturbereich und Risswachstumsraten untersucht. Im Vergleich zu Vulkanisaten, die überwiegend monosulfidische oder C-C-Vernetzungsstellen enthalten, zeigen Vulkanisate mit hauptsächlich polysulfidischen Netz-knotenstrukturen ein ungleichmäßigeres Weiterreißen, im Verhältnis zu monosulfidischen oder C-C haltigen Vulkanisaten zeigen diese auch einen größeren ungleichmäßigen Bereich im Temperatur – Weiterreißen-Diagramm des Risszustandes und des „Stick-Slip“ Index. Die gemessenen Weiterreißenenergien zeigen, dass polysulfidische Vernetzungsstellen vorteilhaft sind für die Verbesserung des Weiterreißenwiderstands.

Figures and Tables:  
By a kind approval of the authors.

# Effect of Crosslink Type on Tearing Part II. Carbon Black Filled Natural Rubber Vulcanizates

In a previous paper [1], the effects of crosslink type, polysulfidic, monosulfidic or carbon-carbon, on the tear state and tear energy of N330 carbon black filled amorphous SBR vulcanizates were studied over a large range of tear rates and temperatures. It was found that both stick-slip behavior and tear resistance were affected by the change of crosslink type. At about the same crosslink density, unstable tearing could occur at lower temperatures and at higher tear rates for the vulcanizate containing primarily polysulfidic crosslinks in contrast to those containing monosulfidic or carbon-carbon crosslinks. A stick-slip index (SSI) calculated from maxima and minima of the tear force showed marked stick-slip behavior for the polysulfidic crosslinked vulcanizate under certain experimental conditions.

It was also found that the measured tear energy of all the SBR vulcanizates demonstrated the influence of viscoelasticity by showing the equivalence between changes in rate and temperature. The master curves superimposed by the use of the temperature related shift factors showed that over the entire rate scale, with the exception of the very high rate ranges where tear energies of the polysulfide vulcanizate are comparable with those for the other two vulcanizates, polysulfide crosslinked SBR showed statistically higher tear energy. Orientation of the polysulfidic cross-linked polymer chains and/or hysteresis caused by the fracture and subsequent rearrangements of weak polysulfidic crosslinks are believed to contribute to high stick-slip characteristics and the high tear energy.

This paper reports the experimental relationships for carbon black filled natural rubber vulcanizates with different types of crosslinks. It is known that natural rubber is a crystallizing elastomer and its tear strength is greatly enhanced over the range of tear rates and temperatures at which crystallization occurs. The results show about the same effect of crosslink type on the tearing for NR vulcanizates as that for SBR even though the stick-slip character of the former is more developed.

## Experimental

### Materials and Sample Preparation

The samples used in this work were N330 carbon black (Vulcan 3, Cabot) filled natural rubber (SMR 5) networks having predominantly polysulfide, monosulfide and carbon-carbon crosslinks produced by the use of conventional accelerated sulfur, high accelerator-low sulfur (EV system) and dicumyl peroxide (DCP) cure systems respectively.

When a comparison is made between the different types of crosslinks, it is preferable to hold the crosslink densities constant. The conventional method to obtain a constant degree of cure for the different cure systems is to change the level of accelerator of the EV system (at low levels of sulfur) and DCP to reach the same crosslink density, since it is known that the crosslink degree increases with accelerator or peroxide content.

In the compounding procedure the secondary ingredients (zinc oxide, stearic acid and antioxidant) were held at the same proportion to the rubber content throughout the series.

The compounding was carried out using a two stage mixing process, involving the addition of the cure system to portions of master batches on a 6" mill at 50° -60°C. The master batches were prepared in a Banbury mixer and cured to an optimum state at 140°C.

The compound formulas are shown in Table 1.

## Authors

Meng-Jiao Wang, Qingdao, China,  
Frank N. Kelley, Akron, USA

Corresponding author:  
Meng-Jiao Wang  
EVE Rubber Institute  
No. 43 Zhengzhou Road  
Qingdao, China  
E-mail: wangmj@everi.com.cn

### Characterization of Network Structure

The crosslink densities and the distributions of different crosslink types were determined using the same method as that for SBR [1]. Swelling methods were used for determining the crosslink densities of the filled vulcanizates and an estimation of the relative proportion of mono-, di- and polysulfide crosslinks in the sulfur vulcanizates was made by means of chemical probes, i.e., piperidine-propane-2-thiol and LiAlH<sub>4</sub>. The network features of the three vulcanizates are shown in Table 2.

1 Compound Formulas			
	PS	MS	CC
NR (SMR 5)	100	100	100
Zinc oxide	5	5	5
Stearic acid	2	2	2
AgeRite Resin D <sup>a</sup>	1	1	1
Carbon black HAF	50	50	50
Sulfur	2.8	0.6	-
CBS <sup>b</sup>	0.6	9.0	-
DCP <sup>c</sup>	-	-	3.0

a - Polymerized trimethyl dihydroquinoline (R.T.Vanderbuilt Co.)  
b - N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide  
c - Dicumyl peroxide

### Tear Test

Tear tests were carried out using the trouser tear geometry. Specimens (about 2 cm wide and 15 cm long) were cut from molded sheets of the vulcanizates that were backed with cloth [1] to minimize the deformation of the legs. The 1 mm thick samples were scored with a razor blade along the center line to a depth of about one-third of the original thickness on both sides so that 0.3-0.4 mm thickness remained. A preliminary experiment showed that the arrest value of the tear energy was not affected by a tear path thickness change in the range of 0.25 to 0.50 mm (Figure 1) and the razor blade scores effectively guided the tear path. However, to obtain comparable results of the stick-slip index, the tear path thickness of the specimens was controlled carefully since the SSI indicated some thickness dependence (Figure 2).

The specimens were torn at temperatures ranging from -75°C to 90°C. At each temperature the tear resistance was measured at 10 rates spanning three logarithmic decades and the tear energy, G, was calculated from the force, F, required to propagate a tear in the test piece according to equation (1) [2,3].

2 Crosslink Density and Distribution of Crosslink Types			
	PS	MS	CC
Crosslink density x 10 <sup>4</sup> , mole/g	0.62	0.63	0.62
- S - Sx - S -, %	83.3	13.0	-
- S - S -, %	15.6	3.3	-
- S -, %	1.1	83.7	-
- C - C -, %	-	-	100

$$G = 2F/t \quad (1)$$

The thickness, t, torn through was measured with a cathetometer after the test was completed. The tear propagation rate was one-half that of the separation rate of the Instron clamps, even though the significance of a continuous rate was somewhat obscured when the tearing fell into the unstable (stick-slip) region.

### Results and discussion

#### Tear State

As in the case of SBR [1], there are two types of tear behavior associated with NR vulcanizates, stable and unstable tearing. During stable tearing, the tear propagation is essentially continuous and

the torn surface is quite smooth. However, during unstable tearing, also referred to as stick-slip tearing, the tear growth arrests and reinitiates at fairly regular intervals and the tear force varies widely from a minimum at tear arrest to a maximum at tear initiation. This type of tearing corresponds to a surface with regular „knotty“ type features.

Figure 3 shows the stick-slip region in a temperature – tear rate plot for the vulcanizates having polysulfide (PS), monosulfide (MS) and carbon-carbon (CC) crosslinks. The stick-slip phenomenon occurs in the region of lower tear rates and higher temperatures. It can be seen that the MS and CC vulcanizates show about the same boundary position between stable and unstable tearing behavior. However, this boundary position shifts to lower temperatures for the PS samples. Further, all NR vulcanizates extend the unstable region to much lower temperatures (ca. 80°-90°C lower) than the SBR vulcanizates.

The stick-slip index (SSI) has been used as a measure of relative, unstable tearing. SSI is defined as the relative standard deviations (i.e., coefficient of variation) of the maxima and minima of the tear force that correspond to tear initiation and arrest respectively. If stick-slip behavior becomes more predominant, the extent of a knotty surface topography increases and so does SSI. The SSI also relates to the distance between knot formations which subsequently gives information about the relative diameter of the tear tip.

The SSI as a function of both temperature and tear rate for the three samples is represented in Figure 4-6. Comparisons of the SSI for each of the three vulcanizates are shown in Figure 7-9. Here, again as with the SBR vulcanizates, the PS vul-

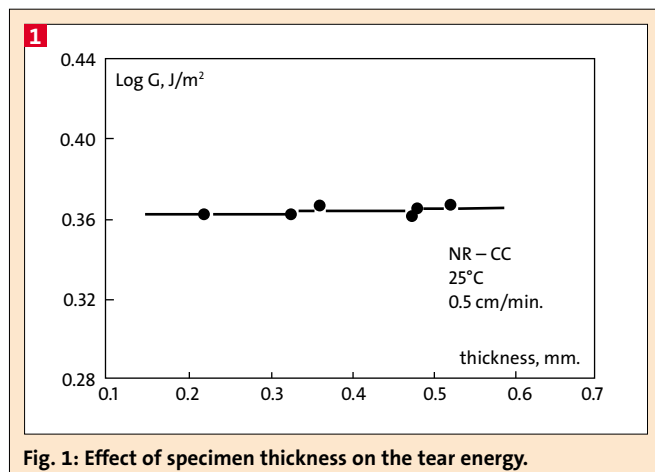


Fig. 1: Effect of specimen thickness on the tear energy.

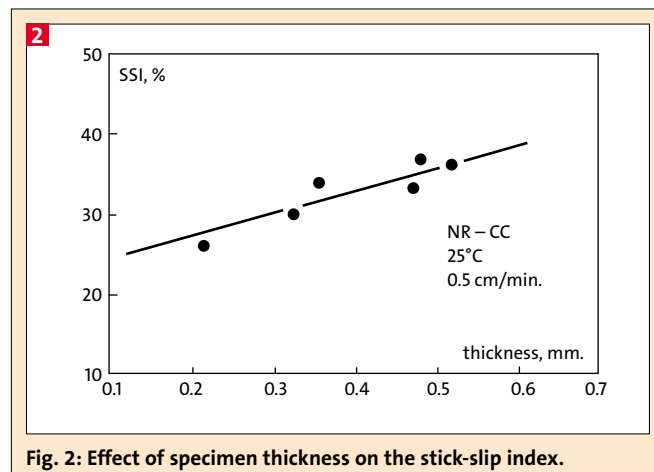


Fig. 2: Effect of specimen thickness on the stick-slip index.



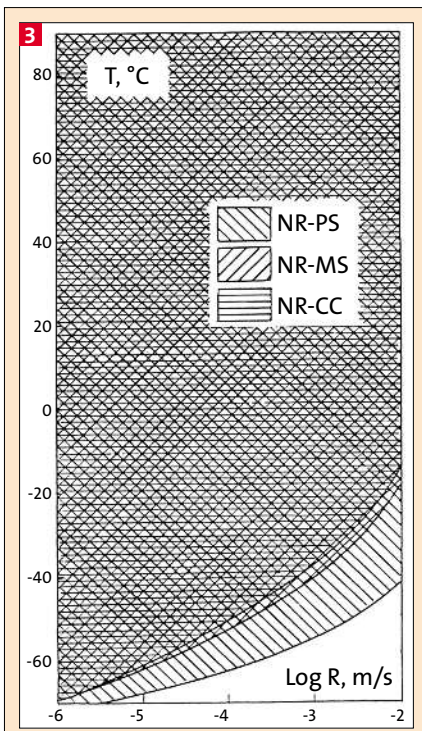


Fig. 3: Schematic illustration of stick-slip region ruled areas for vulcanizate PS, MS and C-C.

canizate has a higher SSI than the MS and CC samples. All the vulcanizates exhibit a maximum on the SSI surface diagram. Above this maximum, the SSI decreases with the temperature. This is similar to the observations for carbon black filled SBR vulcanizates [1].

The SSI also shows a tear rate-dependence. At lower temperatures, the SSI decreases with tear rate and at moderate to high temperatures, the SSI increases slightly with rate and then decreases, exhibiting a maximum at moderate tear rates.

An unstable tear mechanism associated with the existence of an anisotropically reinforced structure at the tear tip and energy dissipation is postulated [3, 4]. As stress is applied, an oriented structure is created in the region of the tear tip due to a large, local deformation. This oriented structure in the tear tip web is parallel to the direction of applied stress and perpendicular to the direction of tear growth. Since greater energy is required to propagate a tear perpendicular to the orientation direction [5], the onset of the tear process is retarded until the force reaches a high value. Catastrophic failure then occurs and the crack advances quite rapidly around the reinforced region until the highly strained web becomes small and the propagation rate of the tear then drops to zero. During this process a knot is formed on the torn surface. Consequently, stick-slip behavior depends on the formation of a reinforced structure which is time and temperature dependent. In the case of natural rubber vulcanizates, the reinforced structure at the tear tip is, no doubt, the result of strained-induced crystallization which is easier to create and more highly developed, making the stick-slip region extend to much lower temperatures. As a result the SSI is much higher for the NR vulcanizates than for the amorphous SBR.

At very low temperatures and high tear rates, the molecular reorganization into anisotropic crystallites cannot take place in the short times during which the rubber is stretched as the tear tip advances, thereby producing a smooth tear surface.

As found in the case of SBR the more labile polysulfidic crosslinks are favorable to the formation of an oriented structure, and for NR, the extent of strain-in-

duced crystallization. Therefore, the stick-slip region is extended to lower temperatures and shorter times, enhancing the extent of stick-slip behavior. Moreover, the breakage and reformation of the low energy polysulfidic crosslinks during tear or at the high temperature of vulcanization can release some of the stress concentrations in the network, making the crystallization process much easier in the highly strained region.

Rivlin and Thomas [6] considered the effect of stress relaxation on the tearing of vulcanizates, with respect to understanding unstable tearing. They supposed, as did Green and Tobolsky [7], that when an elastomer is held in the deformed state some of the crosslinks breaks and new crosslinks may form in such a way that the resulting vulcanizate consists of two coexisting networks. For one of these, the original configuration of the polymer is its state of ease. For the other, the state of deformation in which the new crosslinks are formed is considered the state of ease. When the deforming forces are removed the composite network will adopt a shape which is different from the initial undeformed shape and is intermediate between the states of ease of the two component networks. From this two-network model, they calculated the characteristic initiation tear energy. According to their calculation, if the stress relaxation occurs in the immediate neighborhood of the region of high stress, the incipient tearing will take place parallel to the direction of overall extension of the test piece, rather than transversely to it. As the tearing proceeds the high extension at the tip of the tear becomes transverse to the direction of the overall extension of the test piece,

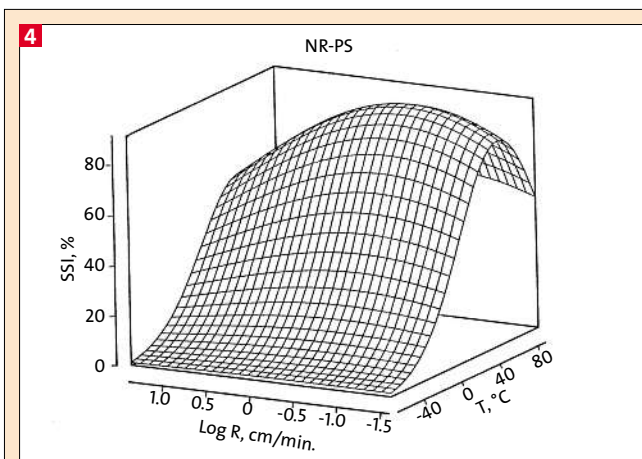


Fig. 4: Dependence of SSI for PS vulcanizate on the tear rate and temperature.

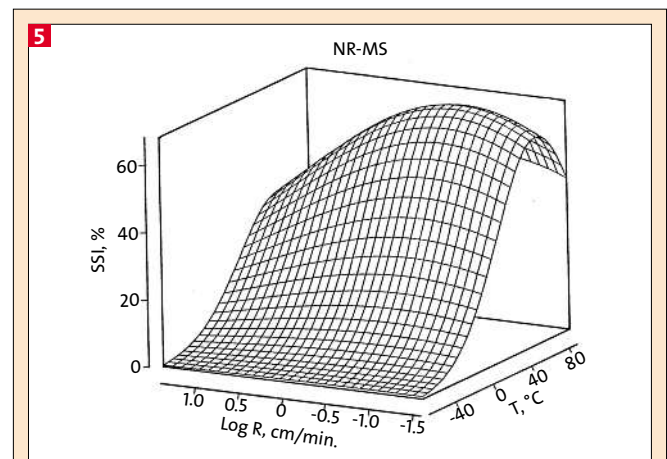


Fig. 5: Dependence of SSI for MS vulcanizate on the tear rate and temperature.

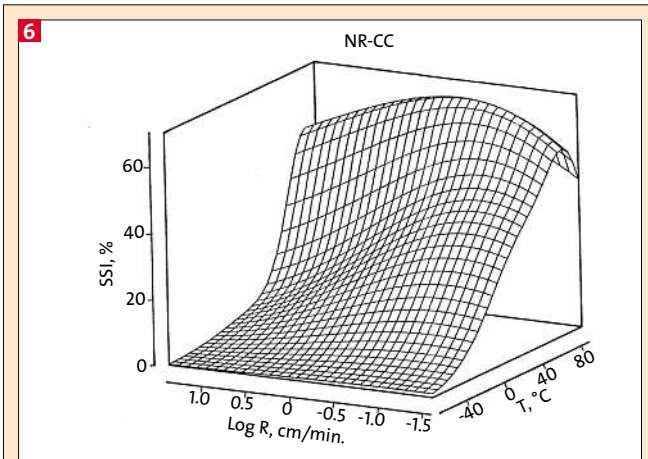


Fig. 6: Dependence of SSI for CC vulcanizate on the tear rate and temperature.

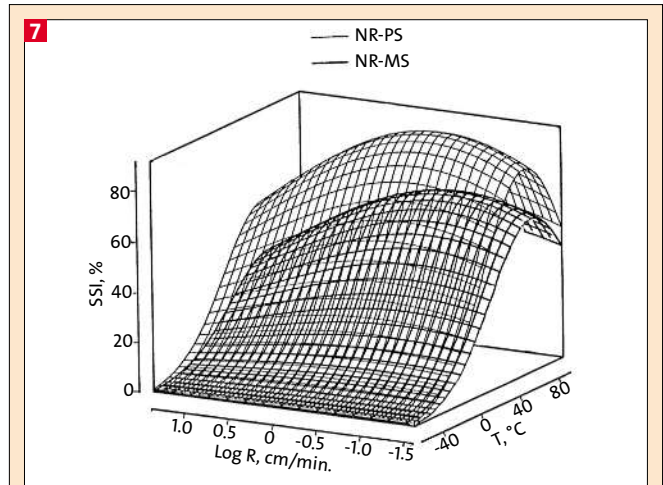


Fig. 7: Comparison between SSI of PS and MS vulcanizates.

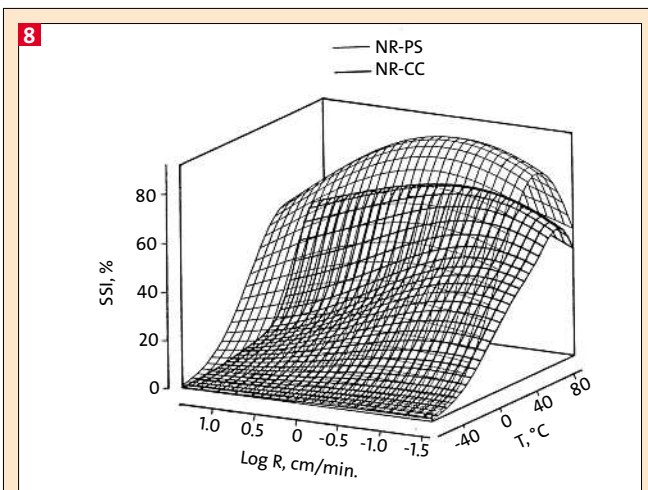


Figure 8. Comparison between SSI of PS and CC vulcanizates.

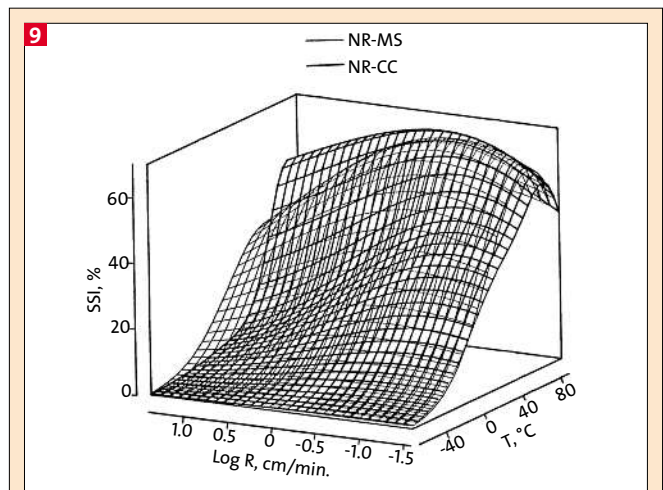


Figure 9. Comparison between SSI of MS and CC vulcanizates.

corresponding to a knotty tearing process. From this point of view, whatever processes are responsible for stress relaxation will enhance the anisotropic tearing or stick-slip behavior. It is probably for this reason that the stick-slip phenomenon is more enhanced for carbon black reinforced rubber than it is for the gum, and is more prominent for strain induced crystallizing rubbers than for amorphous elastomers. It is speculated that the ease of breakage and recombination of the weak polysulfidic crosslinks will show a large stick-slip region and a high stick-slip index.

On the other hand, when the web is formed during tearing it can be considered that at the middle of the web the deformation state is simple extension and at the side of the web the deformation state is pure shear. Of course, the orientation of the molecules or the crystallization at the tip near the middle of the web is much more prominent than that at the

side of the web. Thus, the tearing is initiated at the side of the web and propagates through to the center line of the web formation and then continues on the path until arrest occurs (Figure 10). This can be confirmed from the microscopic observation of the actual tear path.

The slightly lower SSI for the low tear rate in the high SSI region is probably

due to the effects of stress relaxation and crystallization. During slow tear, stress relaxation makes the force peak recorded lower than it should be (see Figure 11) and crystallization can take place at the tip when the tear arrests at lower tear rates (see Figure 10) which raises the minimum. Both of them are a parallel effect to lower the SSI.

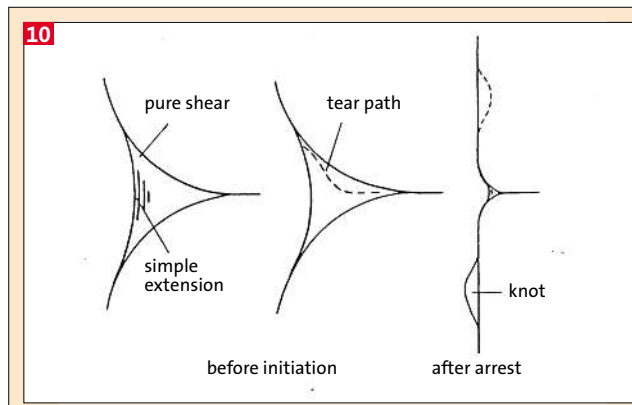


Fig. 10: Schematic diagram showing tear propagation and arrest for unstable tearing.

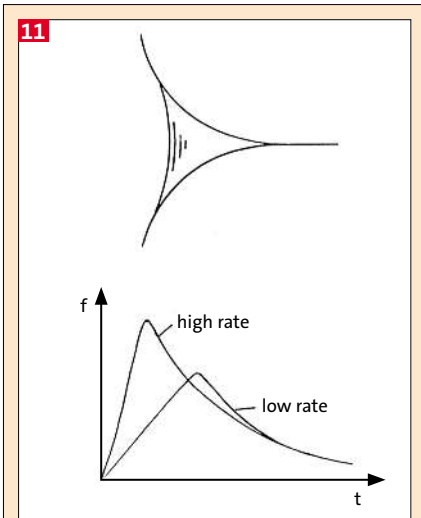


Fig. 11: Schematic illustration of the effect of stress relaxation on the recorded tear force.

### Tear Energy

For calculating the tear energy, the average force values were taken in the stable

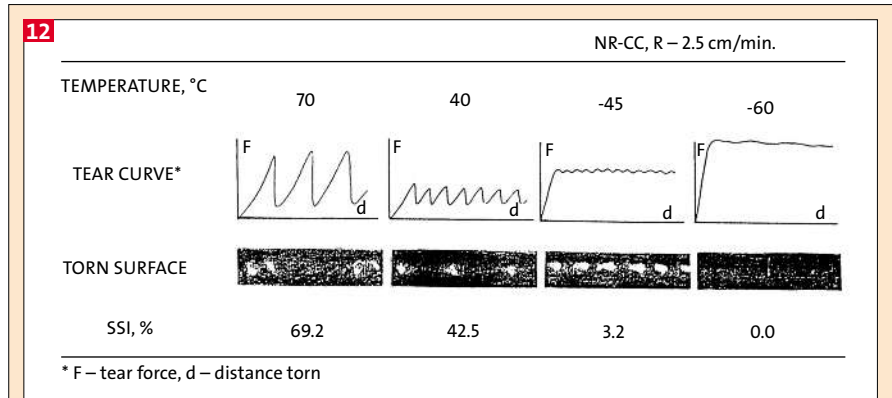


Fig. 12: Temperature dependence of arrest tear energy, initiation energy and SSI at tear rate of 2.5 cm/min for CC vulcanizates.

tearing region since the forces varied slightly with the tear propagation. For the reason described by Stacer, Yanyo and Kelley [3], the arrest values were used in the region of unstable tearing. Even though the arrest value is considered to be an unbiased estimator of inherent material tear

strength, the initiation value is a practical feature of the material since the crack does not develop below this energy. The initiation energy can be estimated from both the arrest tear energy and stick-slip index. Figure 12, as an example, illustrates the relationship among them.

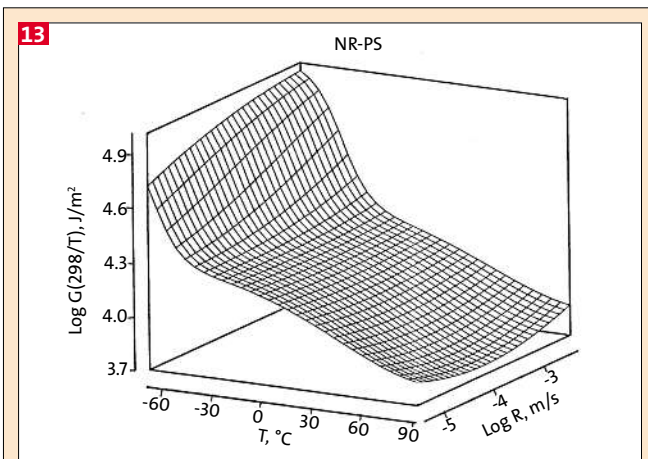


Fig. 13: Dependence of tear energy for PS vulcanizate on the tear rate and temperature.

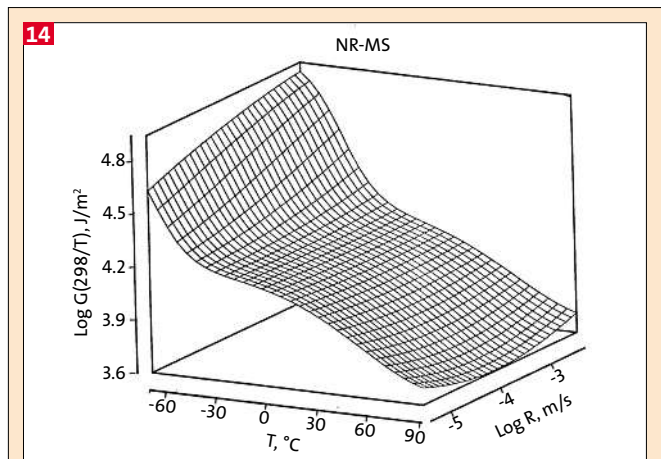


Fig. 14: Dependence of tear energy for MS vulcanizate on the tear rate and temperature.

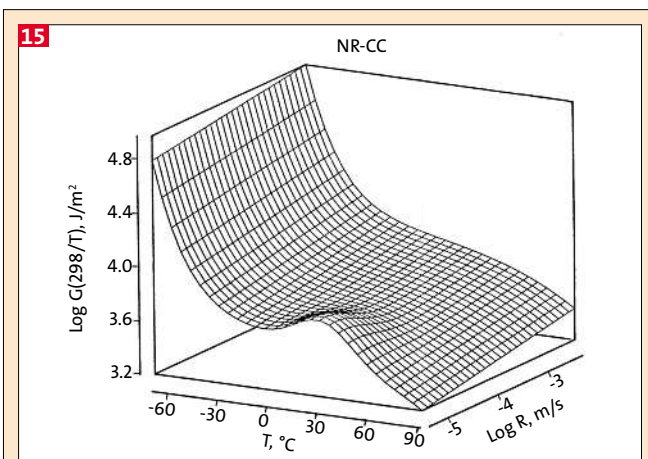


Fig. 15: Dependence of tear energy for CC vulcanizate on the tear rate and temperature.

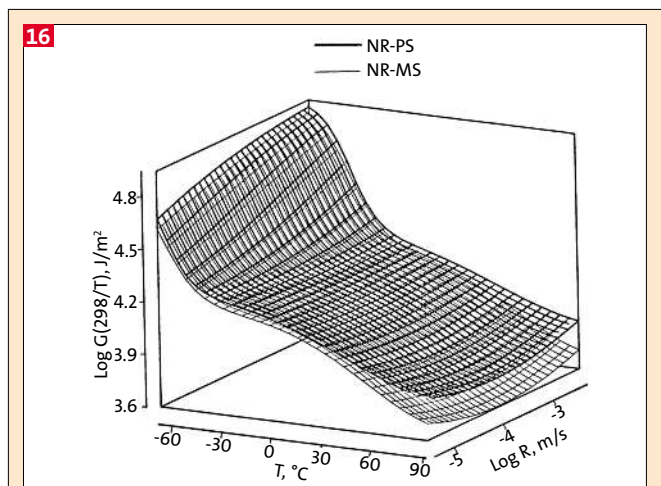


Fig. 16: Comparison between tear energy of PS and MS vulcanizates.

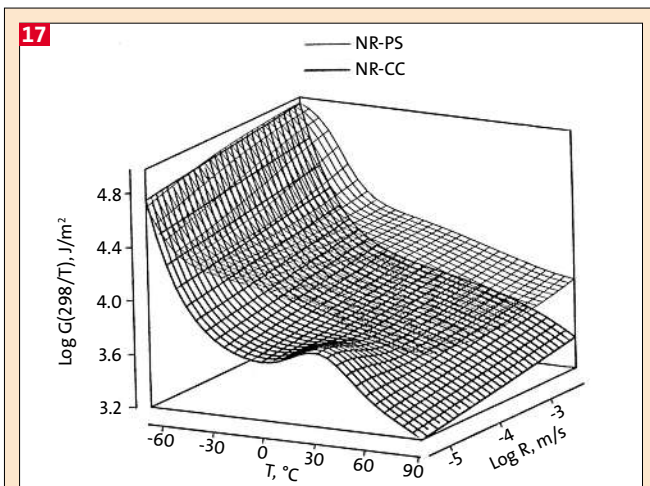


Fig. 17: Comparison between tear energy of PS and CC vulcanizates.

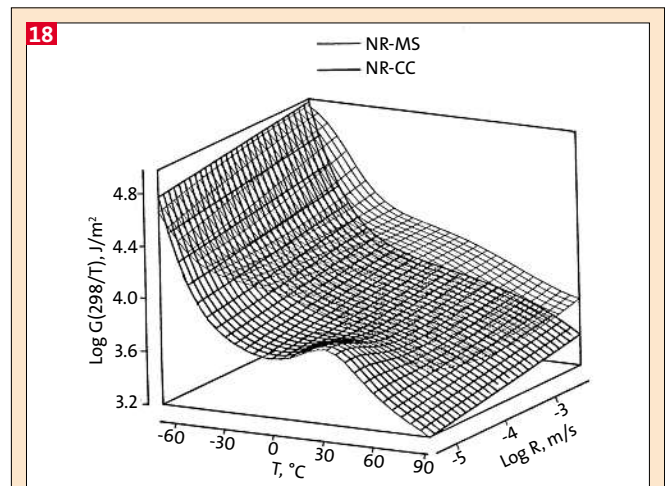


Fig. 18: Comparison between tear energy of MS and CC vulcanizates.

The experimental relations for the tear energy,  $G$ , of the three vulcanizates with different network structures as a function of the tear rate and test temperature are presented as three dimensional diagrams in Figures 13-15 and comparisons are made in Figures 16-18. It can be seen that all the vulcanizates display the same general features. When the temperature is near the glassy region, the vulcanizates are found to approach a tear energy of about  $120 \text{ kJ/m}^2$ , which is about the same as that of filled SBR. At much higher temperatures the tear energy drops rapidly, and between these two extremes there is a plateau. In this region the tear energy obtained from the arrest values is approximately the same as SBR, but the initiation tear energy is much higher. On the other hand, in the entire range of tear rate and temperature, the tear energy decreases as  $\text{PS} > \text{MS} > \text{CC}$ . It should be pointed out that in the unstable tearing region, the rate used is one-half of the separation rate of the clamps rather than tear propagation rate because in this case the tear propagation arrests and reinitiates repeatedly so that it is not clear what the actual tear propagation rate is (see Figure 19).

Figure 20 presents the experimental tear energies plotted against tear rate for the CC vulcanizates.

At low temperatures where the tearing is in the stable or a slightly unstable state, the tear energy relations at different temperatures can be superimposed to form a single master curve. The temperature related horizontal shift factors,  $a_T$ , were fitted to from the WLF rate-temperature equivalence relation [8],

### 3 WLF Constants

	$C_1$	$C_2$
PS	15.0	88.0
MS	14.2	85.6
C-C	16.8	90.2
Average	15.3	88.6

$$\text{Log } a_T = -C_1 (T - T_s) / [C_2 + (T - T_s)] \quad (2)$$

where  $C_1$  and  $C_2$  are experimental constants for the reference temperature  $T_s$ . Constants were obtained by fitting the WLF equation with a  $a_T$  obtained from the best superposition of the data in the stable and slightly unstable region, using  $-40^\circ\text{C}$  as the reference temperature. The experimental shift factors for the three vulcanizates are shown in Figure 21. The constants  $C_1$  and  $C_2$  obtained by shifting the data from  $-40^\circ\text{C}$  to  $-70^\circ\text{C}$  are presented in Table 3.

An attempt to shift the data in the entire temperature range by use of the calculated average  $C_1$  and  $C_2$  from the lower temperature was not successful.

As shown in Figure 22, in the high rate range or at low temperature, the superposition can form a single master curve. At the low rate range where stick-slip tear takes place, the shifted data is highly scattered. These data are unshiftable, since the tear energy at lower tear rates is slowly increasing. The same results are also shown in Figure 20 and in the three dimensional diagrams for the three vulcanizates.

Two reasons may be considered for this kind of data scatter. One is that the stick-slip propagation of the tear makes the tear rate meaningless (see Figure 19). Another reason may be that there is a parallel effect of strain induced crystallization on the viscoelastic tearing. At a lower separation rate of the clamps, there is still some strain-induced crystallization at the tear tip when the tear slip arrests (see Figure 10), which makes the arrest value higher. The superimpose curves of the three vulcanizates with different network structures, referenced to  $-40^\circ\text{C}$ , are presented in Figure 23, in

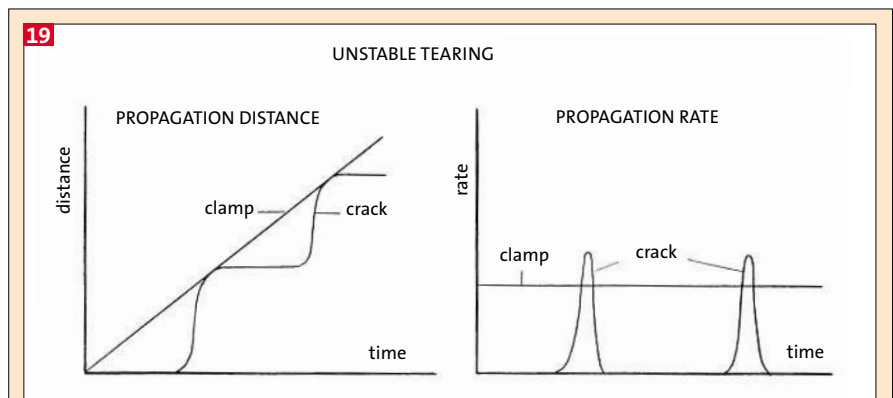


Fig. 19: Schematic diagram showing the relationship between the tear propagation rate and the separation rate of the clamps in the unstable tearing region.

20

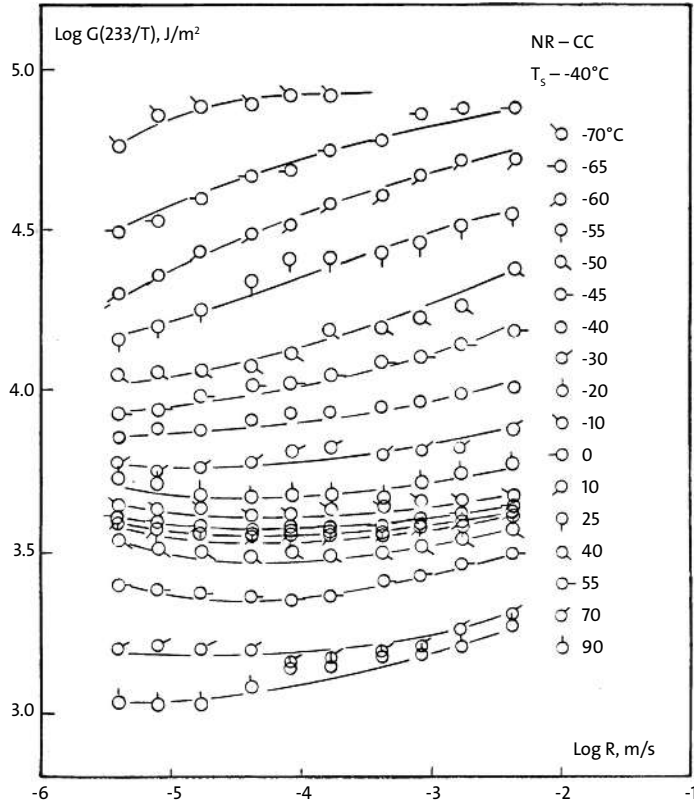


Fig. 20: Tear energy, G, for CC vulcanizate as a function of tear rate at different temperatures.

which the solid lines indicate the single master curves and the dashed lines are the averages of the scattered data at the low rates. Since the average shift factors of the three samples were used to shift the tear energy data, the shifted curves

are comparable, because at the same reduced rate, the tear energies were obtained from the same experimental conditions.

As can be seen, all curves show a qualitative similarity, with small glassy pla-

21

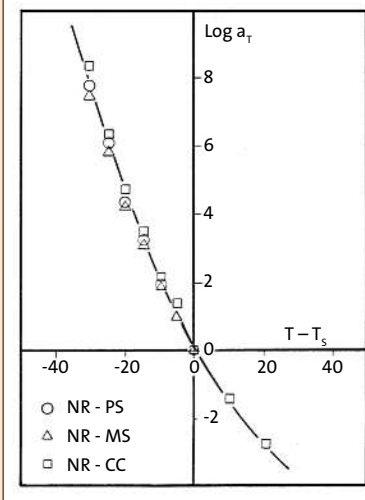


Fig. 21: Experimental WLF shift factors for PS, MS and CC vulcanizates as a function of temperature.

teau in the high rate region and another plateau in the intermediate rate region. Over the entire time scale the tear energy decreases as PS > MS > CC, as shown in the three dimensional diagrams.

The high tear energy for the vulcanizates with weak crosslinks may be due to the ease of breakage under stress, which causes internal energy dissipation, and ease of orientation near the tear tip, thereby increasing the arrest forces.

It was found for all samples, when the temperature was -75°C and the rubber was in the glassy state, the tear resistance was high at the beginning of tear and then dropped sharply. At the same

22

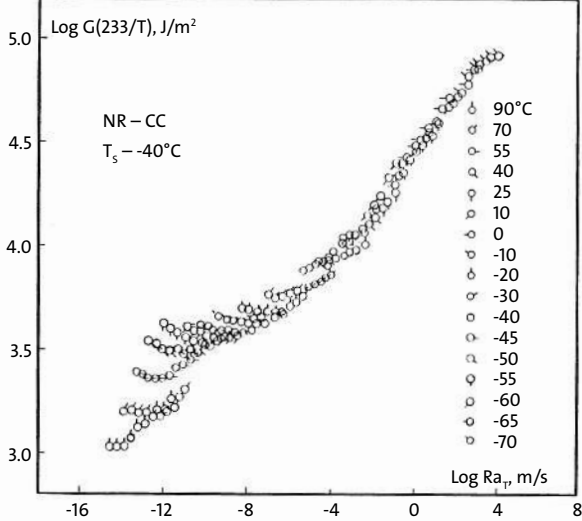


Fig. 22: Tear master curve for CC vulcanizates referenced to -40°C.

23

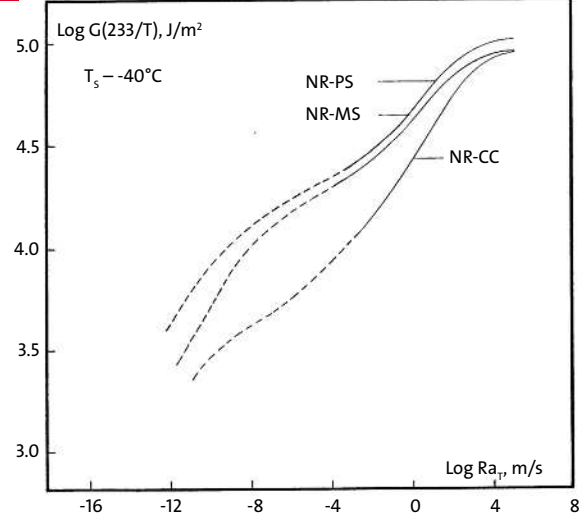


Fig. 23: Comparison of tear master curves referenced to -40°C for PS, MS and CC vulcanizates.

time, the crack propagated very rapidly to the end of the specimen, termed a running crack, resembling the fracture of typical polymeric glasses, even though the clamps separated only a small distance. This process also occurred at  $-70^{\circ}\text{C}$  at the higher tear rates.

### Conclusions

The tear state and tear energy have been investigated in a series of filled, crystallizing natural rubbers. In the case of SBR, there are two types of tearing found in the tear test of carbon black filled vulcanizates, stable and unstable tearing. Compared with the SBR vulcanizates, the unstable tearing region of NR extends to much lower temperatures and the stick-slip index, calculated from the maxima and minima of the tear force, is significantly higher. This is clearly due to strain-induced crystallization of natural rubber resulting in a highly anisotropic tear tip structure during tearing. It was also found that monosulfidic and C-C vulcanizates show about the same boundary positions between stable and unstable tear regions whereas this boundary position shifts to lower temperatures for the PS vulcanizates. In addition, the PS has a higher stick-slip index than the MS and CC samples. It is considered that the more

flexible polysulfidic crosslinks, the ease of breakage and recombination of the bonds which can enhance the formation of the reinforced structure, and the stress relaxation phenomenon are probably responsible for the greater stick-slip behavior of PS vulcanizates.

The measured tear energies are presented in three dimensional diagrams over a broad tear rate and temperature range. The diagrams of all vulcanizates display the same general features. Near the glassy region, the tear energy was found to approach a tear energy value of about  $120\text{ kJ/m}^2$  which is about the same as that for filled SBR. At much higher temperatures the tear energy drops rapidly. Between these two extremes, there is a plateau in which the tear energy calculated from the arrest value is on the same order as that of filled SBR, but the initiation tear energy is much higher. For the different network structures, the PS vulcanizate shows higher tear energies and the CC vulcanizate has the lowest values.

Single time-dependent tear energy master curves could be obtained only at the lower temperatures where tearing was in the stable or slightly unstable state. An attempt to shift the data at high temperatures and low tear rates where stick-slip behavior was prominent

by using the WLF constants obtained from the tear behavior at low temperature was not successful. This was probably due to the undefined tear rate in the high stick-slip region and also the crystallization phenomenon involved in the tear process.

When the temperature was decreased to  $-75^{\circ}\text{C}$  where the elastomer is in the glassy region, the crack propagates very rapidly, forming a running crack.

### References

- [1] M. -J. Wang and F. N. Kelley, Effect of Cross-link Type on the Time Dependent Tearing, Part I. Carbon Black Filled SBR Vulcanizates. Submitted to KGK.
- [2] A. N. Gent, in „Science and Technology of Rubber“, Edited by F.R. Eirich, Academic Press, Inc., New York, 1978.
- [3] R. S. Rivlin and A. G. Thomas, J. Polym. Sci., **10**, **291** (1953).
- [4] R. G. Stacer, L. C. Yanyo and F. N. Kelley, Rubber Chem. Technol., **58**, **421** (1985).
- [5] A. N. Gent and H. J. Kim, Rubber Chem. Technol., **51**, 35 (1978).
- [6] R. S. Rivlin and A. G. Thomas, Engineering Fracture Mechanics, **18**, **389** (1983).
- [7] M. S. Green and A.V. Tobolsky, J. Chem. Phys., **14**, **80** (1946).
- [8] M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3701 (1955).

## Wirkt auch bei sehr niedriger Luftfeuchte

**MASTERBATCH** ST7505HP ist ein neuentwickeltes, für Polypropylen optimiertes Antistatik-Masterbatch von Tosaf, Afula,

Israel, das seine hohe Wirksamkeit auch bei sehr geringer Luftfeuchte behält. Bereits geringe Anteile von nur 1 bis 5 Prozent

in der Extrusion und 3 bis 5 Prozent im Spritzguss bewirken eine signifikante Verringerung des hohen elektrischen Oberflächenwiderstands, der für Produkte aus PP typisch ist. Dadurch können elektrische Ladungen auch in Regionen mit trockenem Klima in sehr kurzer Zeit von Formteilen, Hohlkörpern oder Folien abfließen. Das Masterbatch hat keinen Einfluss auf die Farbe und Transparenz des Materials und erfüllt die Anforderungen der FDA und der EU für den Kontakt mit Lebensmitteln. In Labortests hat es seine

sehr gute Antistatikwirkung unter Beweis gestellt und gezeigt, dass diese auch bei nur 12 % rF langfristig erhalten bleibt. Herkömmliche Additive dieser Art, wie beispielsweise Wasseranziehende Tenside, benötigen dem gegenüber eine sehr viel höhere Luftfeuchte, um wirksam zu sein. So sorgt das Antistatik-Additiv dafür, dass sich keine elektrischen Ladungen auf der Oberfläche sammeln.

### KONTAKT

Tosaf, Afula, Israel,  
Tel. +972-9-8984640

**Auch noch nach 3 Monaten und darüber hinaus wurden gute Werte gemessen.**

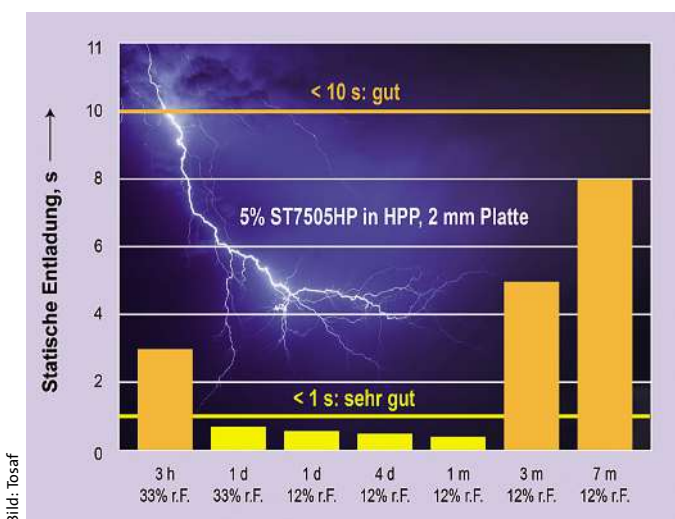


Bild: Tosaf

## Hochleistungsfähiges PEEK für Öl-Ablasseleitung im Kfz-Projekt



Bild: Solvay

Halbzeug aus hochleistungsfähigem PEEK

**PEEK** Das Polimotor 2-Projekt hat zur Fertigung einer Ölablassleitung für das modulare Trockensumpf- und Ölpumpensystem des Kfz-Motors das Polyetheretherketon Ketaspire von Solvay, Georgia, USA, gewählt. Ziel des Projekts ist die Entwicklung und Fertigung eines Vollkunststoffmotors, der auch 2016 bereits im Rennsport eingesetzt werden soll. Das Unternehmen aus Georgia ist einer der Hauptmaterialiensponsoren dieser technischen Herausforderung. Allegheny Performance Plastics fertigte die 45 cm lange Ölablassleitung aus einem Halbzeug von Drake Plastics. Das Halbzeug wurde aus Ketaspire KT-820 CF30 PEEK extrudiert, ei-

nem 30 Prozent carbonfaserverstärkten Typ, der die Ermüdungsbeständigkeit auch bei Dauergebrauchstemperaturen bis 240 °C beibehält. Das liegt weit über den Spitzentemperaturen von 138 °C, die das Öl bei der Trockensumpfschmierung des Polimotors erreicht. Als teilkristalline Materialklasse verfügen die PEEK-Polymere des Unternehmens aus Georgia über eine hohe Hochtemperaturbeständigkeit gegen Kraftstoffe, Ethylen-glycol, Automatikgetriebeöle und andere typische Chemikalien im Umfeld von Kfz-Motoren.

### KONTAKT

Solvay, Georgia, USA,  
Tel. +1 770 772 8200

## Für sichere Anwendungen mit Lebensmittelkontakt

**TPU** BASF, Ludwigshafen, erweitert das Elastollan-Portfolio um spezielle Food-Contact-Typen, die für Lebensmittelkontaktanwendungen geeignet sind. Das Portfolio umfasst zahlreiche Ether- und Ester-Varianten. Diese können in einem breiten Spektrum an Spritzguss- und Extrusionsanwendungen eingesetzt werden – von Förderbändern über Folien und Geweben bis hin zu Schläuchen. Die neuen Typen entsprechen sowohl den Richtlinien der EU-Verordnungen zu Lebensmittelkontaktanwendungen als auch den amerikanischen FDA-Standards. Zudem erfüllen Sie die Sicherheitsanforderungen des GMP – einer Verordnung zur Qualitätssicherung der Produktionsab-

läufe und -umgebung zur Herstellung von Lebensmittelkontaktmaterialien. Das Unternehmen setzt zusätzlich Maßnahmen im Rahmen von GMP um. Wichtige Bestandteile von GMP umfassen unter anderem Eignungsprüfungen von Anlagen, die Durchführung von Risikoanalysen, eine umfangreiche Dokumentation von Prozess- und Qualitätskontrolldaten und die Einhaltung von definierten Reinigungszyklen sowie die spezialisierte Freigabe von Lieferanten und Rohstoffen.

### KONTAKT

BASF, Ludwigshafen,  
Tel. +49 621 60 0

## Compounds für LED-Lichtanwendungen

**THERMOPLASTE** Albis, Hamburg, präsentiert sein Portfolio an lichttechnischen Compounds auf der Light + Building 2016 in Frankfurt am Main und stellt spezielle Compounds der Eigenmarke Alcom vor. Damit bietet das Unternehmen maßgeschneiderte Lösungen für LED-Licht-Anwendungen und wirtschaftlich effiziente Alternativen für Kunststoff-Komponenten. Hier einige Beispiele: Die Produkte der Linie Alcom LB stehen für eine hohe Lichtdichte bei gleichzeitig hohem Reflexionsgrad zur Erhöhung der Lichtausbeute. Alcom LB PC 1000 14073 WT 1164-14, ein hochreflektierendes Polycarbonat mit einem Reflexionsgrad von 95 Prozent, eignet sich nicht nur für PVD-

Beschichtungen, sondern aufgrund der sehr guten Fließfähigkeit und Oberflächengüte vor allem auch zur Herstellung dünnwandiger, unbeschichteter Reflektoren. Darüber hinaus bieten die LB-Portfolio-Typen aufgrund ihrer hohen Flammwidrigkeit und Glühdrahtbeständigkeit einen idealen Gehäusewerkstoff für Sicherheitsleuchten und Notlichtsysteme. Der Typ TC steigert aufgrund seiner verbesserten Wärmeleitfähigkeit die Effizienz von LEDs und trägt somit zur Verlängerung der Lebensdauer elektronischer Komponenten bei.

### KONTAKT

Albis, Hamburg,  
Tel. +49 40 78 10 50

## Energiesparen mit dynamischem Energiespeicher



Bild: Michael Koch

**Puffermodul mit rund zwei Kilojoule Speichervolumen ohne Netzrückwirkung.**

**ROBOTIK** Die Ergebnisse der neuen Studie der Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften, Wolfenbüttel, belegen, dass der Einsatz des DES Dynamischen Energiespeichers von Michael Koch, Ubstadt-Weiher, an einem 6-Achs-Handlingsroboter bis zu 21 Prozent Energie sparen. Ziel der Untersuchung war die Abschätzung des Einsparpotenzials

durch die Nutzung eines dynamischen Zwischenspeichers. Eingesetzt wurde ein Energiespeicher mit einer Speicherkapazität von 20,4 mF. Die Testmessungen wurden an einem Handlingsroboter mit einer dazu passenden Steuerung durchgeführt, bei einem Werkzeuggewicht von 140 kg. Insbesondere wurden originale Geoschweiß-, Klebe- und Handlingprogramme aus dem Karosseriebau der Automobilbranche durchgeführt. Die Messungen mit einem Messkoffersystem wurden insgesamt an 20 Programmen, jeweils mit und ohne DES gemessen und verglichen. Das Ergebnis war eindeutig. Die Energieeinsparungen mit dem Einsatz des dynamischen Energiespeichers lagen durchschnittlich bei 15,12 Prozent. Insgesamt lagen die Einsparungen in einem Bereich von mindestens 7 Prozent bis hin zu 21 Prozent.

### KONTAKT

Michael Koch, Ubstadt-Weiher,  
Tel. +49 72 51 96 26 20

## Hygienische Unterlegscheiben

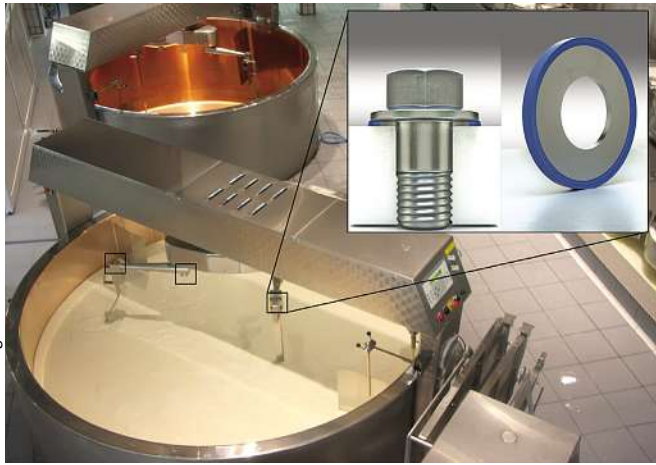


Bild: Freudenberg

**DICHTUNG** Milch ist ein sensibler Rohstoff, aus dem eine ganze Reihe weiterer Lebensmittel hergestellt werden. In den Produktionsanlagen, Rührwerken und Behältern kommen dabei je nach Anlagengröße mehrere hundert Schraubverbindungen zum Einsatz, die potenzieller Angriffspunkt für Verunreinigungen und Bakterien sind. Denn zwischen Schraubkopf

und Unterlegscheibe sowie zwischen Gehäuse und Unterlegscheibe können sich sogenannte Toträume bilden, in denen sich Mikroorganismen festsetzen. Die Spaltmaße wirken dabei als Kapillarräume und saugen Flüssigkeiten regelrecht an. Haben sich einmal dort Bakterien und Keime angesiedelt, dann können sie von außen nicht mehr aus dem Spalt entfernt

Die Dichtungen bestehen aus einer metallischen Flachdichtung und einem trapezförmigen, anvulkanisierten Elastomerwulst.

werden. Um das zu verhindern, hat Freudenberg, Weinheim, die Unterlegscheibe Hygienic Usit entwickelt. Sie verfügt über einen Elastomerwulst aus dem Hochleistungswerkstoff 70 EPDM 291 und ermöglicht dadurch eine tottraumfreie, statische Abdichtung, so dass sich zwischen Schraubkopf und Kontaktfläche keine Mikrofilme bilden können. In Bereichen mit direktem Produktkontakt, etwa bei Verschraubungen von Rührwerksflügeln, werden die Dichtungen in Kombination mit polierten Spezialschrauben verwendet, was die Reinigung deutlich erleichtert. Es gibt aber auch Bereiche, in denen diese Dichtungen bereits mit weitaus kostengünstigeren, polierten

Standardschrauben die Hygieneanforderungen nach gängigen Standards der Lebensmittelindustrie erfüllen. Dazu gehört zum Beispiel der Spritzbereich von Molkereien; hier verhindert die Unterlegscheibe die beschleunigte Korrosion durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen unter dem Schraubkopf, etwa bei Maschinenfüßen oder Gestellschrauben. In nicht einsehbaren Bereichen kann schnell voranschreitende Korrosion mit Hilfe der Dichtungen komplett ausgeschlossen werden. Der Hygienic Usit-Dichtring ist eine Weiterentwicklung der im Maschinenbau eingesetzten metallischen Ringdichtungen, die ruhende Maschinenteile auf einfache und wirtschaftliche Weise gegen flüssige und gasförmige Medien abdichten.

### KONTAKT

Freudenberg, Weinheim,  
Tel. +49 6201 80 0

## Digital angesteuerter Mechatronikgreifer mit Vielzahnführung

**GREIFER** Über drei technische Neuerungen verfügt der Greifer PGN-Plus-P von Schunk, Lauffen. Erstens, eine verbesserte Vielzahnführung. Indem das Stützmaß zwischen den sechs lasttragenden Schultern der patentierten Vielzahnführung vergrößert wurde, können höhere Momente aufgenommen und damit längere Finger eingesetzt werden. Um die Passgenauigkeit zu gewährleisten, wird auch bei der neuen Greifergeneration jede einzelne Grundbacke aufwändig manuell geschliffen und individuell an das jeweilige Gehäuse angepasst. Zweitens, eine Dauerschmierung über durchgängige Schmierstofftaschen in der Führung. Gerade bei kurzen Hüben bewirkt das Prinzip der Minimalmengenschmierung eine besonders schnelle und gleichmäßige Schmierstoffverteilung, so dass der Greifer an-

nähernd wartungsfrei ist und sich die Lebensdauer weiter verlängert. Drittens schließlich verfügt der Greifer über eine vergrößerte Fläche des Antriebskolbens, wodurch die Greifkraft steigt und höhere Werkstückgewichte gehandhabt werden können. Im ersten Schritt gibt es den neuen Greifer-Benchmark in den Baugrößen 50 bis 125. Eine Erweiterung auf alle bestehenden Größen ist geplant. Mit dem PGN-Plus-E wiederum ist der weltweit erste digital angesteuerte Mechatronikgreifer mit Vielzahnführung. Wie die Version Plus-P verfügt er über eine modifizierte Vielzahnführung zur Aufnahme hoher Momente, über durchgängige Schmierstofftaschen in der Führungskontur sowie über die bewährte Schrägzugkinematik mit einer hohen Flächenabdeckung in allen Hublagen. Ange-

### Mechatronikgreifer

trieben wird der mechatronische Universalgreifer von einem bürstenlosen DC-Servomotor. Damit sind eine dauerhaft hohe Prozessstabilität und eine lange Lebensdauer bei minimalem Wartungsaufwand gewährleistet. Den Wechsel von pneumatischen auf elektrische Komponenten macht der mechatronische Universalgreifer besonders leicht: Zum einen verfügt er über das identische Anschraubbild, zum anderen wird der 24-V-Greifer einfach über digitale I/O angesteuert.

### KONTAKT

Schunk, Lauffen,  
Tel. +49 7133 103 0



Bild: Schunk



## Leicht und antistatisch - mehr Komfort im Sicherheitsschuh

**TPU** Das weltweit erste expandierte thermoplastische Polyurethan von BASF, Ludwigshafen, kommt nun erstmals in Sicherheitsschuhen zum Einsatz. Der geschlossenzellige, elastische Partikelschaumstoff verfügt über eine geringe Dichte, hohe Elastizität, hohe Abriebbeständigkeit, Zugfestigkeit und eine hohe Dauerbelastbarkeit in einem breiten Temperaturfenster – bis minus 20° C – sowie eine gute Chemikalienbeständigkeit. Die Materialeigenschaft von Infinergy ist allerdings seine hohe Rückstellkraft. Bei der Prüfung der Rückprall-Elastizität nach ISO 8307 beziehungsweise nach DIN 53512 zeigt sich, dass das Material eine Rücksprunghöhe von über 55 Prozent erreicht. Es liegt somit deutlich über vergleichbaren Schaumstoffen wie EPP mit 30 Prozent, EVA mit 37



Bild: BASF

Neue Materialien sorgen für mehr Komfort in Sicherheitsschuhen.



Prozent oder EPE mit 50 Prozent. Mit Elastopan Light Safe bietet das Unternehmen ein System mit niedriger Dichte an. Es ist ein wassergetriebenes Polyurethan und hoch antista-

tisch. Dabei sind Zwischensohlen aus diesem neuen Material bis zu 40 Prozent leichter als Standard PU-Systeme für Zwischensohlen in Sicherheitsschuhen. Es kann in Kombinati-

on mit TPU- oder Gummi-Außensohlen zu einer Dual-Density-Sohle verarbeitet werden, die dem ISO-Standard EN20344:2011 entsprechen. Das Material braucht dabei keine spezielle Produktionstechnologie, sondern kann in standardmäßigen Gieß- und Direktschuhmaschinen hergestellt werden. Speziell für sehr tiefe Außentemperaturen wird die PU-System-Familie Elastopan Extreme Frost angeboten. Im Gegensatz zu Standard-Systemen zeigen Sohlen aus diesem Material bei minus 45°C eine Biegefestigkeit von mehr als 50.000 Zyklen im Canadian-Ross-Flex-Test und mehr als 8.000 Zyklen bei Russian-GOST-Bedingungen.

### KONTAKT

BASF SE, Ludwigshafen,  
Tel. +49 621 60 42242

## Langlebige Metallsatzlösungen verkürzen Markteinführungszeit

**PEEK** Um die Vision eines sicheren, kostengünstigen, komfortablen und umweltfreundlichen Zivilflugzeugs zu verwirklichen, arbeiten die Ingenieure des chinesischen Flugzeugbauers Comac unter anderem mit Beijing Feihang, Peking, China, und Victrex, Thornton Cleveleys, Großbritannien, zusammen. Victrex-PEEK-Rohre erfüllen vollständig die Anforderungen des Flugzeugbauers in Bezug auf Festigkeit und mechanische Beanspruchung über einen breiten Temperaturbereich und unter verschiedenen Umwelteinflüssen. So ist es gelungen, ein leichtes und robustes Schutzsystem für Hochspannungskabel in einem sehr kurzen Entwicklungszyklus zu konzipieren. Die Technologien des britischen Unternehmens haben sich in der Luftfahrtindustrie bereits be-

währt und gelten als Alternative zu konventionellen Systemen aus Metall. Die Rohre haben beträchtliches Potenzial, Aluminium-, Titan- und Edelstahlrohrsysteme im Flugzeugbau zu ersetzen. Für diesen speziellen Einsatzbereich wurden die PEEK-Rohre getestet und validiert. Sie erzielten gegenüber vergleichbaren Rohren aus Titan Gewichtseinsparungen von bis zu 45 Prozent. Das widerstandsfähige Rohrsystem dient außerdem als Stoßdämpfer zum Schutz der Kabel. Victrex hat so die Konstrukteure bei der Systementwicklung unterstützt und geholfen, Fertigungsprozesse zu vereinfachen. Die Herstellung erfordert weder spanende Nachbearbeitungen noch Korrosionsschutzbehandlungen, wie dies bei Metallen der Fall wäre. Durch die Verkürzung des Entwicklungszyklus konnten die beteiligten Unternehmen die Gesamtsystemkosten senken. Ein Beleg für die gleichbleibende Qualität der Produkte ist die Zertifizierung der PEEK-Rohrfertigung nach AS9100C/ISO 9001:2008. Dem liegt ein Qualitätsmanagementsystem aus dem Flugzeugbau zugrunde, dass die Produktqualität entsprechend den Anwenderanforderungen sowie den geltenden gesetzlichen und behördlichen Anforderungen sicherstellt.

### KONTAKT

Victrex, GB-Thornton Cleveleys,  
Tel. +49 6192 96490

## Für biologisch abbaubare Produkte

**BIOKUNSTSTOFFE** Das ganze Jahr über werden pro Minute 1 Million Kunststoffbeutel benutzt. Viele davon landen in der freien Natur und bleiben dort. Werden sie mit erneuerbarem Capa von Perstorp Malmö, Schweden, für Biokunststoffe hergestellt, können sie sich künftig biologisch abbauen. Das Konzept basiert auf der Capa-Lactidtechnologie, die einen hohen erneuerbaren Materialanteil gestattet und ein hohes Potenzial zur Entwicklung von Produkten mit optimierten Leistungseigenschaften für unterschiedliche Biokunststoffanwendungen bietet. Das Konzept lässt viel Spielraum zur Formulierung elastischer oder starrer, zäher oder steifer Polymere mit gezielter Schmelztemperatur und Polarität.

### KONTAKT

Perstorp Malmö, Schweden  
Tel. +46 435 380 00



Bild: Victrex

Schutzrohr für Hochspannungskabel

## Neue multiaxial verstärkte thermoplastische Composites

**FVK** Lanxess, Köln, bietet Materialien für den strukturellen Leichtbau, die LED-Lichttechnik, elektrische und elektronische Anwendungen und für Karosserieaußenteile an. Bestens geeignet für die Anforderungen der kunststoffverarbeitenden Industrie sind die multiaxial verstärkten Varianten der thermoplastischen Hochleistungsverbundwerkstoffe Texpex Dynalite. In den Verbundhalbzeugen, auch Organobleche genannt, können die einzelnen Endlosglasfaserlagen nicht nur wie bisher in Produktionsrichtung und senkrecht dazu, sondern auch in weitgehend frei

wählbaren Winkeln angeordnet werden. Dadurch lassen sich multiaxial verstärkte Lamine aufbauen, die genau an die lastspezifischen Bauteilanforderungen angepasst sind. Das Ausnutzen der Faserrichtung ergibt dünnere und daher leichtere Konstruktionen bei gleicher Belastbarkeit. Für die LED-Lichttechnik sind neue, verstärkte Polyamid 6-Compounds der Marke Durethan erhältlich. Sie leiten die Wärme effizient ab und wirken elektrisch isolierend. Ihre Wärmeleitfähigkeiten liegen zwischen 0,8 und 3 W/mK. In Entwicklung sind hochverstärkte,

weiße und lichtreflektierende sowie halogenfrei flammgeschützte Materialvarianten. Für Pkw- und Lkw-Außenteile hat das Unternehmen eine breite Palette an Polyamiden und Polyester der PA6- und PA 66-Marken Durethan und dem PBT Pocan aufgebaut. Sie umfasst etwa Hochmodul-Typen für hochsteife Komponenten, online-lackierbare PBT-Varianten, verzugsarme Materialien für maßgenaue Bauteile und schlagzähe Werkstoffe für stoßempfindliche Teile wie Frontgrills. Die Materialien ermöglichen im Vergleich zu Duroplast-Systemen wie Sheet-Mol-

ding-Compounds größere Formgebungsfreiheiten, sie sind leichter als Metalle und ergeben nacharbeitsfreie Bauteile mit sehr guter Oberfläche und Lackierbarkeit. Highlights sind etwa das glaskugelgefüllte PBT Pocan B 5220 XF für online-lackierbare, maßhaltige Tankdeckel und das unverstärkte PC+PET-Blend Pocan C 1206 für dünnwandige Frontgrills mit Class A-Hochglanz.

### KONTAKT

Lanxess, Köln,  
Tel. +49 221 8885 5041

## Angusstrennung leicht gemacht

**SCHNEIDZANGEN** Einer der ersten Arbeitsschritte nach der Kunststoffspritzgussmaschine ist das Trennen von Produkt und Anguss. Die meisten Kunststoffprodukte aus der Spritzgussmaschine haben Angüsse, Laschen, Überlaufkavitäten oder Stege. In dem weiteren Produktionsprozess werden die Angüsse in der Regel entfernt. Hierfür stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Zum Beispiel scharfe Messer, beheizte Drähte oder Klingen, Lasertechnik oder mechanische Lösungen wie eine Separiertrommel. Ein großer Teil der Angusstrennung wird jedoch von Angusschneidzangen übernommen. ASS, Overath, bietet dazu eine breite Palette an Schneidzangen und Schneideinsätzen an, um die verschiedenen Aufgabenstellungen zu lösen. Die Schneidzangen sind in verschiedenen Ausführungen verfügbar: Automatisch oder



Schneideinsatz mit magnetischer Rückstellung und mit Federrückstellung.

handbetätigt, einfach- oder doppeltwirkend, rund oder quadratisch, normal oder kraftverstärkt. Die stärkste Schneidzange erzielt ein Höchstmaß der Kraftentfaltung und hat eine Schneidkraft von 7700 N bei 0,6 MPa, für leichte Aufgaben ist auch ein Model mit knapp 150 N verfügbar. Die erreichbare tatsächliche Schneidkraft ist immer abhängig von dem verwendeten Schneideinsatz. Die Schneideinsätze sind in

den unterschiedlichsten Geometrien verfügbar: gerade Ausführungen SEG, SEK Einsätze zum Kneifen sowie verschiedene SES-Standard-Einsätze mit Winkelstellungen von 15° bis 40°, um 90° abgewinkelte Einsätze SEW und Z-förmige Schneideinsätze SEZ. Um die Einsatzgebiete im Kunststoffspritzguss optimal abzudecken haben die Schneideinsätze Schneiden mit Stahllegierung oder mit Hartmetalleinsatz für besonders feste Materialien und verschiedene Schneidlängen von zehn bis 50 mm. Auch kundenspezifische Sonderschneideinsätze sind möglich.

### KONTAKT

ASS, Overath,  
Tel. +49 2206 90547 0

## Besondere Materialstruktur sorgt für Anti-Rutsch-Eigenschaften

**TPE** Elasto UK, Manchester, Großbritannien, – ein Unternehmen von Hexpol TPE – hat das besondere thermoplastische Elastomer Dryflex entwickelt, das die erforderliche Anti-Rutsch-Wirkung der preisgekrönten Grip-It-Max-Handschuhe von Polyco zu erzielt. Die Handschuhe mit gestricktem Futter sind zu drei Vierteln mit einer injektionsgeformten TPE-Beschichtung bedeckt. Das ergonomische Design mit un-



Handschuhe mit Anti-Rutsch-Eigenschaften.

terbautem Daumen entspricht der natürlichen Handposition in Ruhestellung und ermöglicht komfortable Bewegungen während die spitz zulaufenden Finger sicherstellen, dass auch Aufgaben, die hohe Fingerfertigkeit erfordern, bequem ausgeführt werden können. Die dreiviertel-Beschichtung wurde in besonders kritischen Bereichen verstärkt und bietet einen außerordentlich guten Abriebchutz. An Handfläche und Fin-

gerkuppen wurde eine speziell entwickelte Profilstruktur eingesetzt, die zur einzigartigen Griffigkeit beiträgt. Die Materialstruktur der TPE-Komponenten trägt entscheidend zur Schaffung der für die Anti-Rutsch-Eigenschaften dieser Produkte erforderlichen hohen Oberflächenreibung bei.

### KONTAKT

Elasto UK, GB-Manchester,  
Tel. +46 532 607500

## Verbesserte Dehnungsmessstreifen für Faserverbundwerkstoffe

Die DMS sind in verschiedenen Geometrien, Messgitterlängen und Temperaturanpassungen erhältlich.

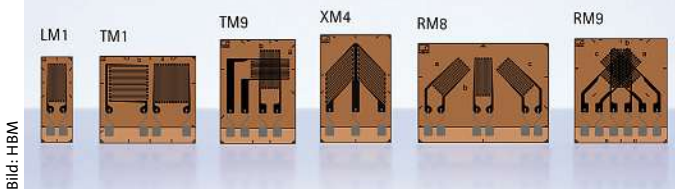


Bild: HBM

**WERKSTOFFPRÜFUNG** Neue Materialien wie Faserverbundwerkstoffe ermöglichen im Vergleich zur Verwendung von Stahl stabilere Konstruktionen bei zeitgleicher Reduzierung des Gewichts. Gerade wenn diese Materialien bis an ihre Leistungsgrenzen ausgelegt werden, versagen übliche Dehnungsmessstreifen. Die neue M-Serie von HBM, Darmstadt,

jedoch erreicht mehr Lastzyklen auf einem höheren Dehnungsniveau als herkömmliche. So waren bei Lebensdaueruntersuchungen 10 Millionen Lastwechsel auf einem Dehnungsniveau von 2.000 µm/m möglich.

### KONTAKT

HBM Hottinger Baldwin Messtechnik, Darmstadt, Tel. +49 6151 803 0

## Optimale Restfeuchtebestimmung für jedermann

**GRANULATAUFBEREITUNG** „Viel hilft viel“ ist bei der Kunststofftrocknung ein viel zu oft beobachtetes Phänomen. Die meisten Spritzgießer verwenden heute moderne Trocknungsgeräte, die das Granulat vor der Verarbeitung bei 80 °C für mehrere Stunden trocknen. Doch die wenigsten können den Restfeuchtegehalt des Granulats und damit den optimale Verarbeitungszustand des Materials exakt bestimmen. Doch wie kann verhindert werden,

dass das Granulat zu trocken gerät und zudem die unnötige Verschwendung von Energie für den zu langen Trocknungsprozess eingebremst wird? Akro Plastik, Niederzissen, führt aktuell gemeinsam mit Mettler-Toledo, Gießen, Vergleichsmessungen zur Bestimmung der Restfeuchte zwischen der KF-Methode und dem thermogravimetrischen Verfahren mittels eines Halogen-Trockners durch. „Die bisherigen Versuchsergebnisse sind vielversprechend und wir gehen davon aus, dass es eine gute Korrelation zwischen den Methoden gibt“, so die Qualitätssicherung bei Akro-Plastic. „Die Halogen-Methode wäre somit eine sehr einfache und leicht zu bedienende Alternative, mit der Prozesse optimiert werden können.“

### KONTAKT

Akro Plastik, Niederzissen, Tel. +49 175 268 09 37

Das Feuchtemessgerät lässt sich bequem handhaben.



Bild: K. D. Fejersden

## Mehr Zeit für große Schaumrohre

**ANLAGEN** Das neue Paternostersystem von Krauss Maffei Berstorff, Hannover, bietet eine wirtschaftliche Alternative zu herkömmlichen Kühlsystemen. Es verfügt über ein umlaufendes Kettensystem mit 126 Transportschalen. Nach dem Vorschritt werden die Schaumrohre mit etwas Überlänge automatisch in die Schalen eingeworfen und nach dem Durchlauf durch den Paternoster wieder ausgekippt. 104 Schalen sind mit Rohren befüllt, was einer Kühlstreckenlänge von mehr als 200 Metern entspricht. „Bei einer typischen Produktionsgeschwindigkeit von 20 m/min beträgt die Verweilzeit im Paternoster rund 10 Minuten“,

erklärt Matthias Reimker, Produktmanager Schaumrohranlagen des Unternehmens. „Im Vergleich zur Standardproduktion wird die Kühlzeit damit um bis zu zehn Mal verlängert“. Zusätzlich werden die Rohre durch ein Kühlluftsystem längs angeströmt und somit auch von innen gekühlt. Nach dem Durchlauf fallen die PE-Schaumrohre jetzt nahezu vollständig abgekühlt in den Karton. Das platzsparende System ist für die Schaumex- und Schaumtandex-Anlagen ISO-Tube verfügbar.

### KONTAKT

Krauss Maffei Berstorff, Hannover, Tel. +49 511 57 02 0



Bild: Krauss/Maffei Berstorff

Das Paternostersystem verfügt über ein umlaufendes Kettensystem mit 126 Transportschalen.

## Metall und Kunststoff dauerhaft kennzeichnen

**LASERBESCHRIFTER** Mit dem REA Jet FL hat REA Elektronik, Mühlthal, einen Faserlaser entwickelt, der Metall und Kunststoff fälschungssicher markiert. Die hohe Auflösung ermöglicht die Applikation kleinster Zeichen sowie maschinenlesbarer Codes und damit die Rückverfolgung von Waren. Das verbrauchsmittelfreie, wartungsarme Kennzeichnungssystem hat eine Lebensdauer von etwa 100.000 Betriebsstunden und bietet da-

her große Investitionssicherheit. Zu den typischen Anwendungsbereichen gehören die Markierung von Verbundfolien, die Prägung und Farbumschlagsbeschriftung von Metallen, die Farbbeschriftung unbehandelter und mit Laseradditiven versetzter Kunststoffe sowie die Kennzeichnung mittels Lasertransferfolien.

### KONTAKT

Rea Elektronik, Mühlthal, Tel. +49 6154 6380

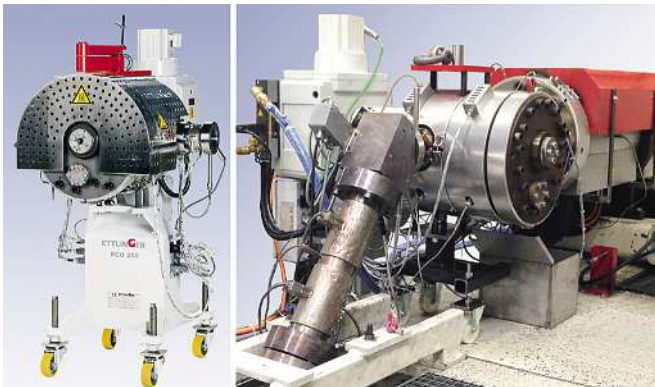


Bild: Ettlinger

Schmelzefilter

## Systemwechsel erhöht Produktivität

**SCHMELZEFILTER** Ein Baufolienanbieter hat seine Extrusionslinie zur Produktion von Feuchtigkeitssperrfolien auf Polyolefinbasis jetzt mit einem Eco-Schmelzefilter von Ettlinger, Königsbrunn, ausgerüstet. Zuvor kam ein Doppelkolben-Siebwechsler für die Schmelzefiltration vor der Flachfoliendüse zum Einsatz. Pro Schicht mussten allerdings zwei- bis drei Siebwechsel durchgeführt werden; Folienabriss und hohe Ausschussraten waren häufig die dabei nicht vermeidbaren, negativen Begleiterscheinungen. Mit dem speziell für die Extrusion von Folien, Platten und anderen Halbzeugen konzipierten neuen Filter werden

jetzt störungsfreie Standzeiten von gut vier Wochen erreicht. Für die Sperrfolien, produziert in unterschiedlichen Dicken von 0,1 bis 0,2 mm, kommt eine Materialmischung aus LDPE und einem elastischen Thermoplast auf Polyolefinbasis zum Einsatz. Der Hersteller hatte sich zum Ziel gesetzt, hierfür hochwertiges Material einzusetzen, aber aus ökologischen Gesichtspunkten als ausgewähltes Industrieregnerat. In der bisherigen Anlagenkonfiguration war dies nur bedingt umsetzbar.

### KONTAKT

Ettlinger, Königsbrunn,  
Tel. +49 8231 34908 0

## Neue Baugröße mit 82 mm Schnecken- durchmesser

### DOPPELSCHNECKENEXTRUDER

Feddem, Sinzig, hat sein FED-MTS-Maschinensortiment ergänzt und bietet nun von 26 bis 82 mm Schneckendurchmesser für jeden Compoundiereinsatz passenden Extruder. Die neue Baugröße hat ein neues Getriebe mit einer Drehmomentdichte von über 16 Nm/cm<sup>3</sup> sowie einer Antriebsleistung von 800 kW. Damit eignet sich der Compounder besonders zur Herstellung größerer Produktionschargen von technischen Kunststoffen; je nach Produktrezeptur ist ein Durchsatz von 2 bis 4 t/h möglich. Der Aufbau gleicht dem Prinzip aller anderen Maschinen der Produktfamilie und verfügt ebenso über knetblockfreie Schnecken

für die schonende Verarbeitung von technischen Kunststoffen. Die erste Maschine der Baureihe wurde kürzlich bei Akro-Plastic, Niederzissen, in Betrieb genommen. „Mit einer Verfahrenslänge von 32 L/D zeigt dieser neue Extruder sehr gute Scale-up-Resultate. Auch die bisher produzierten hochverstärkten Compounds, mit einem Glasfasergehalte bis zu 50 Prozent, haben auf dieser Maschine eine hervorragende Produktqualität“, so Thorsten Cöln, Leitung Verfahrenstechnik des Niederzisser Unternehmens.

### KONTAKT

Feddem, Sinzig,  
Tel. +49 2642 9078 144



Bild: Feddem

Doppelschneckenextruder

## Hohe Pelletwirkung, maximale Reinigungsaggression



Bild: Cold Jet

Trockeneisreinigungssystem mit Roboter

**WERKZEUGREINIGUNG** Die neuen Aero-Plastics-Edition-Systeme von Cold Jet, Weinsheim, sind Trockeneisreinigungssysteme mit vollem Druckbereich inklusive Zubehör. Sie verwenden die Sureflow-Pellet-Technologie. Ausgestattet mit kunststofffreundlichem Zubehör verfügen Sie über einen isolierten, gedämmten, entleerbaren Trichter mit einer erweiterten Trichteraktivität, interne Druckregler, Dosiereinheit mit vollem Druckbereich und einen Edelstahlrotor oder Aluminium-beschichteten Rotor. Damit garantieren die Maschinen eine hohe Pelletwirkung, maximale Reinigungsaggression und einen zuverlässigen Strahl-

fluss. Zusätzliche Funktionen und Zubehör enthalten einen XP-Performance-Applikator für Sturzschutz, versiegelte elektrische Schalter, harte äußere Schale, zwei Leuchten in Industriequalität und ein ergonomisches Design. Ein Elastomerstrahlschlauch wurde entwickelt, um Verstopfungen und Einfrierungen zu verhindern. Ultra-leichte und aerodynamische Sureflow-Schnellkupplungen gewährleisten einen vollen Partikelstrom.

### KONTAKT

Cold Jet, Weinsheim,  
Tel. +49 6551 9606 0

# Markt & Kontakt/Market & Contact

## KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe

### Wie kommen Ihre Produkte und Dienstleistungen jeden Monat ins Bezugsquellenverzeichnis?

#### Hauptgruppe ankreuzen

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Rohstoffe und Compounds     | <input type="checkbox"/> Verfahren, Maschinen und Werkzeuge |
| <input type="checkbox"/> Hilfs- und Zusatzstoffe     | <input type="checkbox"/> Mess-, Steuer- und Prüfgeräte      |
| <input type="checkbox"/> Halb- und Fertigerzeugnisse | <input type="checkbox"/> Dienstleistungen, Institute        |

#### Untergruppe, Stichwort angeben (mehrere Einträge möglich)

_____	_____
_____	_____
_____	_____

#### Tragen Sie Ihren Text ein. Denken Sie bitte auch an Ihre Online-Anschrift:

1. Zeile

2. Zeile

3. Zeile

4. Zeile

5. Zeile

(Millimeterzeile = 41 mm. Preis pro Millimeterzeile s/w € 1,50, 4-c € 2,25 jeweils zuzgl. MwSt.)  
Der Auftrag erstreckt sich auf mind. 10 aufeinanderfolgende Eintragungen, danach läuft er bis auf Widerruf.  
Kündigungen mit 6-wöchiger Frist möglich.

Ort/Datum

Firmenstempel/Unterschrift

#### ...und ab ins Fax oder in die Post:



Fax-Nummer  
+49 (0) 6221 489-481



Rückfragen:  
Tel. +49 (0) 6221 489-301



**KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe,**  
Anzeigenabteilung Postfach 10 28 69,  
D-69018 Heidelberg

Ihre freiwilligen Angaben werden zusammen mit den für die Vertragsabwicklung erforderlichen Daten von uns und den Unternehmen der Süddeutscher Verlag Mediengruppe, unseren Dienstleistern sowie anderen ausgewählten Unternehmen verarbeitet und genutzt, um Sie über Produkte und Dienstleistungen zu informieren. Wenn Sie dies nicht mehr wünschen, schreiben Sie bitte an: **Hüthig GmbH, KGK, D-69121 Heidelberg, Im Weiher 10, Fax 06221/489-481, E-Mail: klaus-dieter.block@huethig.de**

**A Rohstoffe und Compounds**

**Elastomere**



Biesterfeld Plastic GmbH  
Geschäftssegment Küttner  
Werkstraße 1  
67354 Römerberg  
Telefon: 06232/60049-0  
Telefax: 06232/60049-99  
E-Mail: kuettner@biesterfeld.com  
Internet: www.biesterfeld-plastic.com/kuettner

**Kabel- und Kautschukcompounds**



Hansestraße 68  
38112 Braunschweig  
Telefon (0531) 21024-0  
Telefax (0531) 21024-38  
Internet:  
www.condorcompounds.de



Melos GmbH  

- Granules
- Cable Compounds
- Customer Solutions

 Bismarckstraße 4-10  
49324 Melle [Germany]  
Phone 0 54 22 . 94 47-0  
Fax 0 54 22 . 59 81  
info@melos-gmbh.com  
www.melos-gmbh.com

**Kautschuk-Mischungen**



ARTEMIS Kautschuk- und Kunststoff-Technik GmbH  
Rothwiese 4  
30559 Hannover  
Telefon +49(0)511-959 280  
Telefax +49(0)511-959 2855  
info@artemis-kautschuk.de  
www.artemis-kautschuk.de

**Compounds**  
rubber solutions

**Compounds AG**  
Barzloostrasse 1  
CH-8330 Pfäffikon ZH  
Telefon +41 44 953 34 00  
Telefax +41 44 953 34 01  
info@compounds.ch  
www.compounds.ch



Manfred Hoffmann GmbH & Co. KG  
Gummitechnik  
Marie-Curie-Straße 2,  
Postfach 12 29  
42477 Radevormwald  
Telefon (0 21 95) 70 73,  
Fax 4 06 97

**PTE** Polymer-Technik Elbe GmbH  
Competence in Compounding

Heuweg 5  
06886 Lutherstadt Wittenberg  
Telefon: (03491) 659-0  
E-Mail: info@polymertechnik

**Jiving**

Gebr. Schmidt,  
Gummiwarenfabrik,  
Postf. 19 43,  
21659 Stade/Elbe  
Telefon (0 41 41) 4035-0  
Telefax (0 41 41) 4035-12



Pekstraat 13  
8211 AB Lelystad - Holland  
telefon +31-320-227290  
telefax +31-320-232248  
info@rubbercompounding.nl  
www.rubbercompounding.nl

Service • Expertise • Flexibility

**SEC**  
special elastomer compounds

SEC Gummimischungen GmbH  
Karl-Arnold-Straße 28  
D-73230 Kirchheim/Teck  
Telefon 07021/9448 0  
Telefax 07021/9448 99  
info@secgummi.de



**WAGU Gummitechnik GmbH**  
Friedrich-Harkort-Str. 17  
D-59581 Warstein-Belecke  
info@wagu-rubber.com  
www.wagu-rubber.com  
Fon (+49) 0 29 02-97 39-0,  
Fax (+49) 0 29 02-97 39-79

**Kautschuk- und Silikon-Mischungen**



Gummiwerk KRAIBURG GmbH & Co. KG  
**Gummiwerk KRAIBURG GmbH & Co. KG**  
Teplitzer Straße 20  
84478 Waldkraiburg  
Telefon: 0 86 38 / 61-0  
Telefax: 0 86 38 / 61-310  
info@kraiburg-rubber-compounds.com  
www.kraiburg-rubber-compounds.com



**LTE Srl**  
Via Lama 10  
I-25033 Cologne (BS)  
Telefon: +39 030 366 2411  
Telefax: +39 030 366 0389  
info@lte-srl.com  
www.lte-srl.com



**MESGO**  
S.p.A.  
Compounding Solutions

**FPM Silicone Standardmischungen**  
MESGO S.p.A.  
Via Virgilio, 16  
I-24060 Gorlago (BG)  
Telefon: +39 035 953441  
Telefax: +39 035 952131  
E-mail: commerciale.sil@mesgo.it  
Internet: http://www.mesgo.it

**Naturkautschuke**

**Naturkautschuk – direkt vom Produzenten**  
Rohstoffagentur  
**ANEXA Aktiengesellschaft**

Dipl. oec. Christian Knödel  
Reichsstraße 2, 04109 Leipzig  
+49-871-966 92-0  
+49-176-50 97 60 69  
christian.knoedel@anexa-ag.eu  
**www.anexa-ag.eu**

**Ruße**



Biesterfeld Plastic GmbH  
Geschäftssegment Küttner  
Werkstraße 1  
67354 Römerberg  
Telefon: 06232/60049-0  
Telefax: 06232/60049-99  
E-Mail: kuettner@biesterfeld.com  
Internet: www.biesterfeld-plastic.com/kuettner

**Silikonkautschuk-Mischungen**



Gebr. Schmidt,  
Gummiwarenfabrik,  
Postf. 19 43,  
21659 Stade/Elbe  
Telefon (0 41 41) 4035-0  
Telefax (0 41 41) 4035-12



**RADO**  
Silicon • Fluor • Elastomer  
Uelfe-Wuppertal-Straße 17-19  
42477 Radevormwald  
Tel. (02195) 674-0 • Fax (02195) 674-159



Kompetenz-Center  
Silikonkautschuk

Bluestar Silicones Germany GmbH  
Borsigstraße 1  
D-51381 Leverkusen  
Telefon: +49(0)21 71-9 13 49 15  
Fax: +49(0) 21 71-9 13 49 10  
http://www.bluestarsilicones.com

**HTV** Silikonkautschuk  
**Vor- und Fertigmischungen** für Kabel,  
Schläuche, Profile, Formartikel...

**Thermoplastische Elastomere**



Biesterfeld Plastic GmbH  
Geschäftssegment Küttner  
Werkstraße 1  
67354 Römerberg  
Telefon: 06232/60049-0  
Telefax: 06232/60049-99  
E-Mail: kuettner@biesterfeld.com  
Internet: www.biesterfeld-plastic.com/kuettner

**B Hilfs- und Zusatzstoffe**

**Beschichtete technische Textilien**

**SI-KA-TEC®**  
engineering coating GmbH

SI-KA-TEC GmbH®  
Ascher Straße 26  
95100 Selb  
Tel: ++49 (0) 9287-9963-0  
Fax: ++49 (0) 9287-9963-99  
office@si-ka-tec.de  
www.si-ka-tec.de  
zertifiziert nach DIN EN ISO 9001:2008

**Dry Liquids**

Sourcing · Customizing · Manufacturing  
**LUVOMAXX®**  
SOLUTIONS FOR RUBBER  
Lehmann & Voss & Co. KG  
20354 Hamburg  
Telefon 040/44 19 70  
Fax 040/44 19 73 47  
luvomaxx@lehvoss.de  
www.luvomaxx.de

**Füllstoffe**

ALPHA CALCIT  
Füllstoff GmbH & Co. KG  
Postfach 11 06, D-50971 Köln  
Tel. (02236) 89 14-0,  
Fax (02236) 4 0644,  
e-mail: info@alphacalcit.de

**Füllstoffe mineral**

**HOFFMANN  
MINERAL**

HOFFMANN MINERAL GmbH  
P.O. Box 1460  
86619 Neuburg (Donau), Germany  
Phone +49 (0) 8431-53-0  
Fax +49 (0) 8431-53-330  
info@hoffmann-mineral.com  
www.hoffmann-mineral.com

**Glasfaserprodukte**

SCHULLER GMBH  
Faserweg 1, 97877 Wertheim,  
Telefon 093 42/80 10,  
Fax 093 42/80 11 40  
Fasern, Vliese, Garne, Matten,  
Roving, Gewebe

**Glimmerpulver**

Mahlwerk Neubauer –  
Friedrich Geffers GmbH, Hamburg  
Tel.: 040-7121045 · Fax: 040-7135871

**Hartgummistaub aus EU-Produktion**

**G-W-R**  
Gunnar Wewer, Rohstoffe GmbH  
Alsterblick 71, D-22397 Hamburg  
Tel. (040) 60 76 10 - 70, Fax -71

**Harze**

Sourcing · Customizing · Manufacturing  
**LUVOMAXX®**  
SOLUTIONS FOR RUBBER  
Lehmann & Voss & Co. KG  
20354 Hamburg  
Telefon 040/44 19 70  
Fax 040/44 19 73 47  
luvomaxx@lehvoss.de  
www.luvomaxx.de

**Kaoline+Calciumcarbonate**

**IMERYS**  
IMERYS Minéraux Belgique S.A.  
Rue du Canal, 2  
4600 Visé (Lixhe) Belgium  
Tel.: +32(0)4 379 98 11  
Fax: +32(0)4 379 86 98  
Internet: www.imerys.com

**Kautschukchemikalien**

Sourcing · Customizing · Manufacturing  
**LUVOMAXX®**  
SOLUTIONS FOR RUBBER  
Lehmann & Voss & Co. KG  
20354 Hamburg  
Telefon 040/44 19 70  
Fax 040/44 19 73 47  
luvo@maxxlehvoss.de  
www.luvomaxx.de

**Kreide**

**Vereinigte Kreidewerke Dammann KG**

 Hildesheimer Str. 3  
31185 Söhlde  
☎ (051 29) 78-0  
Fax: (051 29) 78-611

**Ruße**

Sourcing · Customizing · Manufacturing  
**LUVOMAXX®**  
SOLUTIONS FOR RUBBER  
Lehmann & Voss & Co. KG  
20354 Hamburg  
Telefon 040/44 19 70  
Fax 040/44 19 73 47  
luvomaxx@lehvoss.de  
www.luvomaxx.de



**MAKROchem®**  
Carbon Black Only

ul. Bursaki 19, 20-150 Lublin, Poland  
Tel: +48 81 747 88 19  
Email: marketing@makrochem.com  
www.makrochem.com

**Silane**

Deolink®-Silanpräparationen  
Deolink®-Flüssigsilane

**D.O.G.**  
ADD EFFICIENCY

**D O G Deutsche Oelfabrik  
Ges.f.chem.Erz.mbH&Co.KG**

Ellerholzdamm 50 Tel. + 49 40 311 805-0  
20457 Hamburg Fax + 49 40 311 805-88  
www.dog-chemie.de info@dog-chemie.de

**Trennmittel/Formen-  
beschichtungsmittel**

**PROMOL**  
ANTIADHESIVES

Hans W. Barbe  
Chemische Erzeugnisse GmbH

Alte Schmelze 2 · 65201 Wiesbaden  
Tel. 0611 18292-0 · Fax 0611 18292-92  
info@barbe.de · www.barbe.de



SEC Gummimischungen GmbH  
Karl-Arnold-Straße 28  
D-73230 Kirchheim/Teck  
Telefon 07021/9448-0  
Telefax 07021/9448-99  
info@secgummi.de



SCHILL + SEILACHER  
**STRUKTOL**  
GmbH

Moorfleeter Str. 28  
22113 Hamburg  
Telefon (0 40) 7 33 62-0  
Telefax 7 33 62-1 94  
Internet: struktol.de  
e-mail: info@struktol.de

**Verarbeitungs-Wirkstoffe**

**D.O.G.**  
ADD EFFICIENCY

**D O G Deutsche Oelfabrik  
Ges.f.chem.Erz.mbH&Co.KG**

Ellerholzdamm 50 Tel. + 49 40 311 805-0  
20457 Hamburg Fax + 49 40 311 805-88  
www.dog-chemie.de info@dog-chemie.de



SCHILL + SEILACHER  
**STRUKTOL**  
GmbH

Moorfleeter Str. 28  
22113 Hamburg  
Telefon (0 40) 7 33 62-0  
Telefax 7 33 62-1 94  
Internet: struktol.de  
e-mail: info@struktol.de

Vernetzungsmittel

**GUMMI-MISCHUNGEN GMBH**  
**SEC**  
special elastomer compounds

SEC Gummimischungen GmbH  
Karl-Arnold-Straße 28  
D-73230 Kirchheim/Teck  
Telefon 07021/9448-0  
Telefax 07021/9448-99  
info@secgummi.de

Zinkoxid

**Metaleurop GmbH**  
**Niederlassung Harzer Zinkoxide**  
Landstraße 93, 38644 Goslar  
Tel. 05321/684-0  
Fax 05321/684-111

Zinkweiß, Zinkoxid

**Metaleurop GmbH**  
**Niederlassung Harzer Zinkoxide**  
Landstraße 93, 38644 Goslar  
Tel. 05321/684-0  
Fax 05321/684-111

**C** Halb- und Fertigerzeugnisse

EVA-Chemikalienbeutel + Folien, sehr niedrigschmelzend

**G-W-R**  
Gunnar Wewer Rohstoffe GmbH  
Alsterblick 71, D-22397 Hamburg  
Tel. (040) 60 76 10-70, Fax -71

Folienverpackungen

**REBEL-KUNSTSTOFFE GMBH**  
Postfach 15 16  
37145 Northeim  
Tel. 05551/9911-0, Fax 05551/9911-31  
e-mail: verkauf@rebel.de

Gummierte Walzen

**ahauser®**  
**GUMMIWALZEN**  
Den Schritt voraus!

Ahauser Gummiwalzen Lammers GmbH & Co. KG  
Heisenbergstraße 8 • D-48683 Ahaus  
Tel: 0 25 61 - 93 85 - 0 • Fax: 0 25 61 - 93 85 - 500  
hello@ahauser.com • www.ahauser.com

Gummi-Formartikel  
Maßfertigung von  
Qualitätsgummi

**AMITY POLYMERS**  
Chennai, Indien  
Tel.: 0091 93828 84394  
Fax: 009144 5201 5698  
e-mail: amitypolymers@vsnl.net

Gummiformteile aller Art

**LAYER**  
Flexible Technology  
Layher AG  
Kalkwerkstraße 23  
71737 Kirchberg/Murr  
Telefon 071 44/32 04  
Telefax 071 44/3 43 07  
e-mail: info@layherag.de  
www.layherag.de

Wilh. Kerspe GmbH + Co. KG  
Gummi- und Kunststoffwerk  
51688 Wipperfürth – Ohl

Präge-/Kalandermitlauffolien

**G-W-R**  
Gunnar Wewer Rohstoffe GmbH  
Alsterblick 71, D-22397 Hamburg  
Tel. (040) 60 76 10-70, Fax -71

Rollen und Walzen

  
TYP/TGW und TGW Technisches  
Gummi-Walzen GmbH  
Technical rollers and cylinders  
Am Elzdamm 38, DE-79312 Emmendingen  
Tel. 0049 (0) 7641 91660  
www.typ-gummi-tgw.com

**D** Verfahren, Maschinen und Werkzeuge

Bürst- und Entformsysteme

  
DESIGN for AUTOMATION

Automatisierungstechnik GmbH  
Inkustraße 1-7, Objekt 4, Top 2  
A-3400 Klosterneuburg  
Tel.: ++43/22 43/2 85 34-20  
e-mail: office@robotix.at  
www.robotix.at

Compoundiertechnologie

  
excellence in compounding

Buss AG  
Pratteln/Schweiz  
Tel. 0041 61 825 66 00  
Mail info@busscorp.com  
Web www.busscorp.com

Elektromotoren



Menzel-Elektromotoren GmbH  
Neues Ufer 19/25, 10553 Berlin  
Telefon 030/344 50 51,  
Fax 030/344 50 68

  
Elektromotoren  
20.000 Motoren ab Lager  
An- und Verkauf  
Reparaturwerk  
**Sondermeier**  
Sondermeier Elektromotoren Handels GmbH  
Schloßstraße 2 • 86641 Rain/Lech  
Tel. 09090/96 70-0 • Fax 09090/96 70-50

Entgratung

  
**ECO**  
Entgratungs-Center Olpe GmbH  
Entgratung von  
Gummi- und  
Kunststoffformteilen  
ECO TÜV CERT DIN EN  
ISO 9001 : 2000 QA-Nr. 0410011604/01  
Zu Hildringhausen 35, 57462 Olpe/Bigges  
Tel. 0 27 61/9 45 30 - Telefax 0 27 61/9 45 329

Entgratungsanlagen

  
**MASCHINENFABRIK**  
Entgratungs-  
maschinen  
für Gummi- und  
Kunststoffformteile  
MEWO TÜV CERT DIN EN  
ISO 9001 : 2000 QA-Nr. 0410011604  
**Erwin Wacker**  
Bilsteiner Str. 12 • 57462 Olpe/Bigges  
Tel. 0 27 61/9 45 30 • Telefax 0 27 61/9 45 329

Extruder  
(Schnecken-Pressen)

Leistritz GmbH, 90459 Nürnberg

Farbdosiergeräte

SIMAR Fördertechnik GmbH  
Am Fuchslotch 7  
71665 Vaihingen/Enz  
Tel. 070 42/903-0, Fax 903 39

Gebrauchte Kunststoff-  
Maschinen

An- und Verkauf  
Spritzguss – Extrusion – Blasen

  
**PLAMA**

500 gebrauchte Kunststoff-  
maschinen ab Lager lieferbar

PLAMA Plastik-Maschinen GmbH  
Postfach 1528, D-42759 Haan  
Bergische Str. 15, D-42781 Haan  
Telefon 021 29/5 1055,  
Fax 021 29/4555  
e-mail: PlamaGmbH@aol.com

Getriebe

**BRAUER**

Maschinentechnik AG

D-46395 Bocholt-Industriepark  
Fon: 02871 / 7033 Fax: 7036

Industriegetriebe

Getriebereparaturen  
Leistungssteigerungen  
Neue Sondergetriebe

für:

- Walzwerke
- Kalander
- Extruder

www.brauer-getriebe.de



**Gummi- und Kunststoff-entgratung  
Endbearbeitung und  
Versand  
Mattieren und Gleitschleifen  
Entgummieren und  
Entschichten**

Zertifiziert nach DIN EN ISO 9002

**EHP – Gebr. Plömacher GmbH**

Industriestraße 7  
51709 Marienheide  
Tel. (02264) 7018 + 4576-0, Fax 7016

Werk Nord: EHP – Gebr. Plömacher  
GmbH Quarrendorfer Weg 12  
21442 Toppenstedt  
Tel. (04173) 8188

Werk Süd: EHP-HW-Oberflächen-  
bearbeitung GmbH  
Robert-Bosch-Str. 5  
72124 Pliezhausen  
Tel. (07127) 890400

**Heizelement-  
Schweißmaschinen**



KVT Bielefeld GmbH, Rabenhof 18 A  
Tel. (0521) 932070, Fax 9320711

**Hydraulische Pressen**



**SASPOL S.R.L.**

Corso Torino, 98  
I-27029 Vigevano  
Tel.: +39-(0)381-329648  
Fax: +39-(0)381-329647  
E-Mail: saspol@mbox.vol.it



**Wickert Maschinenbau GmbH**  
Wollmersheimer Höhe 2, 76829 Landau  
Tel.: 06341/9343-0, Fax: 06341/9343-30  
Internet: www.wickert-presstech.de  
E-Mail: info@wickert-presstech.de

**Hydraulische Stanzen**



**SASPOL S.R.L.**

Corso Torino, 98  
I-27029 Vigevano  
Tel.: +39-(0)381-329648  
Fax: +39-(0)381-329647  
E-Mail: saspol@mbox.vol.it

**Innenreinigung Walzen**

- Innenreinigung wassergekühlter Walzen
- Innenreinigung Kühlsysteme  
UGT 2000 GmbH  
www.ugt.2000.de  
Tel.: 034345/20629

**Kunststoff-  
Schweißmaschinen**

KVT Bielefeld GmbH, Rabenhof 18 A  
Tel. (0521) 932070, Fax 9320711

**Laborgeräte**

**Gummi-Prüfinstrumente**  
Rheometer, Viskometer,  
Dichte- u. Zugprüfung,  
PC-Einzel- u. Netzversionen

**GTI Gummi-Test-Instrumente  
Vertriebs GmbH**  
Uelfe-Wuppertal-Str. 17-19  
42477 Radevormwald  
Tel. 02195/5020  
Fax 02195/5080

**Laborpressen**

SERVITEC GmbH  
14641 Wustermark  
www.servitecberlin.de

**Laborwalzwerke**

SERVITEC GmbH  
14641 Wustermark  
www.servitecberlin.de

**Laser-Schweißmaschinen**



KVT Bielefeld GmbH, Rabenhof 18 A  
Tel. (0521) 932070, Fax 9320711

**Misch-, Silier-, Förder- und  
Dosier-Anlagen**

SIMAR Fördertechnik GmbH  
Am Fuchsloch 7  
71665 Vaihingen/Enz  
Tel. 07042/903-0, Fax 90339

**Mischwalzwerke**



Mischwalzwerke, Innenmischer  
Kalander und Extruder für Gummi  
In Labor und Produktion  
ITALMEC SRL  
Via Saronnese, 60  
**20027 RESCALDINA (MI) Italy**  
Tel.: 0039(0)331 469022  
Fax: 0039(0)331 469075  
e-mail: info@italmecsr.com  
Internet: www.italmecsr.com

**Pneumatische Förder-,  
Dosier- und Verwiege-  
anlagen für Ruße und helle  
Stoffe**

Prof. Dr. Bruckschen & Partner GmbH  
Ingenieure; Kranzer Hof, 47447 Moers  
Tel. 02841/61074 o. 61075, Fax 66481

**Spritzgieß-Maschinen**



**SASPOL S.R.L.**

Corso Torino, 98  
I-27029 Vigevano  
Tel.: +39-(0)381-329648  
Fax: +39-(0)381-329647  
E-Mail: saspol@mbox.vol.it

**Stanzanlagen/Sägeanlagen**



**Sondermaschinen**

Ablängautomaten, Sägemaschinen  
Stanzanlagen, Sonderanfertigungen  
D. Beller Feurenmoos 18,  
88069 Tettmang, Tel. 07542/7050,  
Fax 07542/52700

**Verarbeitungsmaschinen**

**EHVOWEST**

Development – Consulting – Service  
Converting & Finishing process  
special: **adhesive – tape – application**  
+492166132766-www.ehvwost.com

**Vibrations-Reib-  
Schweißvorrichtungen**

KVT Bielefeld GmbH, Rabenhof 18 A  
Tel. (0521) 932070, Fax 9320711

**Vorwärme-, Temper- und  
Trockenöfen**

**ELIOT therm** Industrieofenbau GmbH

Käthe-Kollwitz-Straße 10  
D 98631 Römhild  
Tel: (036948) 80283, Fax: 80287

**Walzen**

**LKS KRONENBERGER GmbH**

Metallveredelung  
Friedrich-Ebert-Str. 1-5  
63500 Seligenstadt  
Tel.: 06182-801-0  
Fax: 06182-801-300  
Hartchrom, Präz.-Rundschleifen  
Spiegelhochglanz,  
Reparatur u. Aufarbeitung



**drink & schlössers  
walzen  
technik**

Mühlenweg 21-37 · D-47839 Krefeld-Hülse  
Tel. 02151/74669-0 · FAX 02151/74669-10  
Internet: http://www.ds-walzen.de  
e-mail: info@ds-walzen.de

**Wärmekammern**



**Will &  
Hahnenstein GmbH**

D-57562 Herdorf  
Tel.: 02744/9317-0,  
Fax: 9317-17  
info@will-hahnenstein.de  
www.will-hahnenstein.de

**Wärmeschutz-Platten**

**Brandenburger**  
**Brandenburger-Isoliertechnik**  
GmbH & Co. KG  
Taubensuhlstraße 6  
76829 Landau/Pfalz  
Tel. 063 41/51 04-0,  
Telefax 063 41/51 04-155  
info@brandenburger.de  
www.brandenburger.de

**DOTHERM Isolierwerkstoffe**  
**GmbH & Co. KGk**  
Heßlingsweg 65-67  
44309 Dortmund  
Tel. 02 31-92 50 00-0, Fax: 02 31-92 50 00-80  
E-Mail: info@dothem.de, Web: www.dothem.de

**Werkzeug- und Formenbau**

FRANCIACORTA  
STAMPI SRL

FRANCIACORTA  
**STAMPI**

Entwicklung, Beratung, Projektierung und Bau  
von Formen und Werkzeugen für Gummi,  
Silikon- und Thermoplastikformteilen.

ufficiocommerciale@franciacortastampi.it  
info@fcs-formenbau.de

Via Marco Biagi 14-16  
25040 Corte Franca (Bs) - Italy

www.franciacortastampi.it  
www.fcs-formenbau.de

**E Meß-, Steuer-  
und Prüfgeräte**

**Automatisierungs- und  
Steuersysteme MTS-  
Systeme**

Automatisierungs- und Steuerungssysteme,  
Rohstoffrückverfolgung, Qualitätssicherung

CT Datentechnik GmbH  
Eschenstr. 2  
31582 Nienburg a.d. Weser  
Tel.: +49 (0) 5021-9724-0  
Fax: +49 (0) 5021-9724-18  
http: www.ctdatentechnik.de  
e-mail: mbox@ctdatentechnik.de



**Feuchtemessung**

aboni GmbH  
Telefon 07 00-2266 4366  
www.aboni.de

**Härteprüfgeräte**

Zwick GmbH & Co., Materialprüfung  
August-Nagel-Str. 11, D-89079 Ulm  
Tel. 0 73 05-1 00, Telex 7 12 830

**Ozonprüfschränke und  
Ozonanlagen**



ARGENTOX Ozone Technology GmbH  
Humboldtstraße 14, 21509 Glinde  
Tel. 0 40/728 162-0,  
Fax 0 40/728 162-28  
e-mail: mail@argentox-ozone.de  
Internet: www.argentox-ozone.de

**F Dienstleistungen**

**Wasserstrahlschneiden  
in 2- und 3-D**

**WASSER in 2-D  
und 3-D STRAHL  
SCHNEIDEN**

W.P. Hydroschneide Technik  
Tel. 08389 - 92397-0  
Fax 08389 - 92397-20  
info@wpfi.de www.wpfi.de

# SCHLAUCHBEU TELVERPACKU NGSMASCHINE

Wir machen komplexe Sachverhalte regelmäßig transparent. Zuverlässig und mit höchster redaktioneller Qualität. Deshalb sind die Fachzeitschriften und Online-Portale von Hüthig in vielen Bereichen von Wirtschaft und Industrie absolut unverzichtbar für Fach- und Führungskräfte.



erfolgsmedien für experten

Hüthig GmbH  
Im Weiher 10  
D-69121 Heidelberg  
Tel. +49 (0) 6221 489-0  
Fax +49 (0) 6221 489-279  
www.huethig.de

## VORSCHAU

### KGK KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE 4-16

■ Roxana Figuli, Lukas Schwab, Manfred Wilhelm, Karlsruhe, Jorge Lacayo-Pineda, Hannover, Horst Deckmann, Ahlden  
**Combined Dielectric (DEA) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DM-TA) in Compression Mode**

■ Dipl.-Ing. (FH) Jan Hempel, Prof. Dr. Christian Oertel, Brandenburg  
**Parameter Optimization of Finite Element Tire Models**

■ Ondřej Kratina, Radek Stoček, Zlin, Czech Republic, Eric Euchler, Chemnitz, Germany  
**The Influence of Thermal Ageing of Natural Rubber/Styrene Butadiene Rubber Vulcanizates on Steady state and Dynamic Wear Behaviour**

## IMPRESSUM



www.kgk-rubberpoint.de  
69. Jahrgang 2016  
ISSN 0948-3276

### IHRE KONTAKTE:

Redaktion: Telefon: 06221/489-272, Fax: -481  
Anzeigen: Telefon: 06221/489-301, Fax: -481  
Abonnement- und Leser-Service:  
Tel.: 08191/125-777, Fax: 08191/125-799  
E-Mail: [leserservice@huethig.de](mailto:leserservice@huethig.de)



**Hüthig**

erfolgsmedien für experten

### REDAKTION

Dipl.-Ing. Harald Wollstadt (v.i.S.d.P),  
Tel.: 06221/489-347, Fax: 06221/489-481,  
Dr. Etwina Gandert, Redakteurin  
Tel.: 06221/489-246,  
Fax: 06221/489-481  
E-Mail: [etwina.gandert@huethig.de](mailto:etwina.gandert@huethig.de)  
Diana Bönning, (Assistenz), Tel.: 06221/489-272,  
E-Mail: [diana.boenning@huethig.de](mailto:diana.boenning@huethig.de)

### Beirat

Prof. Dr. Anke Blume, Evonik Industries, Wesseling  
Prof. Dr. Maurizio Galimberti, Politecnico di Milano, Milano (Italien)  
Prof. Dr. Ivan Hudec, Slovak University, Bratislava (Slowakei)  
Prof. Dr. Jörn Ihlemann, TU Chemnitz, Chemnitz  
Prof. Dr. Seiichi Kawahara, Nagaoka University, Niigata-Ken (Japan)  
Prof. Dr. Liqun Zhang, Beijing University, Beijing (China)  
Dr. Ernst Osen, Freudenberg Sealing Technologies, Weinheim  
Dr. Georges Thielen, Goodyear, Colmar-Berg (Luxemburg)

### Organ

Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e.V.  
Normenausschuss im DIN Anzeigen

### ANZEIGEN

#### Anzeigenleitung:

Ludger Aulich, Tel.: 06221/489-230, Fax: 06221/489-481,  
E-Mail: [ludger.aulich@huethig.de](mailto:ludger.aulich@huethig.de)

#### Mediaberater:

Klaus-Dieter Block, DW-301,  
E-Mail: [klaus-dieter.block@huethig.de](mailto:klaus-dieter.block@huethig.de)

#### Anzeigendisposition:

Ulrike Ruf, DW-379, E-Mail: [ulrike.ruf@huethig.de](mailto:ulrike.ruf@huethig.de)

#### Sonderdruckservice:

Diana Bönning, E-Mail: [diana.boenning@huethig.de](mailto:diana.boenning@huethig.de)  
Zurzeit gilt Anzeigenpreisliste Nr. 49 vom 01.10.2015

### VERTRIEB

Vertriebsleitung: Hermann Weixler

#### Abonnement:

<http://www.kgk-rubberpoint.de/kontakt/abo>  
Bezugspreis Jahresabonnement:

Inland € 339,00 (zzgl. € 11,00 Versand & MwSt. = € 374,94)  
Ausland € 339,00 (zzgl. € 22,00 Versand & MwSt. = € 386,71)  
Einzelverkaufspreis € 45,- (inkl. MwSt. & zzgl. Versand)  
Der Studentenrabatt beträgt 35%.  
Alle Preise verstehen sich inkl. MwSt.

#### Kündigungsfrist:

Jederzeit mit einer Frist von 4 Wochen zum Monatsende.

#### Abonnement- und Leserservice:

Hüthig GmbH  
Leserservice, 86894 Landsberg  
E-Mail: [leserservice@huethig.de](mailto:leserservice@huethig.de)  
Tel.: 08191/125-777, Fax: 08191/125-799

### Erscheinungsweise

9 x jährlich

### VERLAG

Hüthig GmbH, Im Weiher 10, 69121 Heidelberg,  
[www.huethig.de](http://www.huethig.de)  
Amtsgericht Mannheim HRB 703044

### Geschäftsführung:

Fabian Müller

### Verlagsleitung:

Rainer Simon

### Herausgeber:

Prof. Dr. Ulrich Giese, DIK Hannover

### Produktmanager Online:

Philip Fischer

### Leitung Herstellung:

Horst Althammer

### Art Director:

Jürgen Claus

### Satz und Layout:

JournalMedia GmbH, Richard-Reitzner-Allee 4,  
85540 München-Haar

### Druck:

Kessler Druck + Medien, Michael-Schäffer-Str. 1,  
86399 Bobingen

### © Copyright

Hüthig GmbH, 2016, Heidelberg. Eine Haftung für die Richtigkeit der Veröffentlichung kann trotz sorgfältiger Prüfung durch die Redaktion, vom Verleger und Herausgeber nicht übernommen werden. Die Zeitschriften, alle in ihr enthaltenen Beiträge und Abbildungen, sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung in dieser Zeitschrift geht das umfassende, ausschließliche, räumlich, zeitlich und inhaltlich unbeschränkte Nutzungsrecht auf den Verlag über. Dies umfasst insbesondere das Printmedierecht zur Veröffentlichung in Printmedien aller Art sowie entsprechender Vervielfältigung und Verbreitung, das Recht zur Bearbeitung, Umgestaltung und Übersetzung, das Recht zur Nutzung für eigene Werbezwecke, das Recht zur elektronischen/digitalen Verwertung, z.B. Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen, zur Veröffentlichung in Datennetzen sowie Datenträger jedweder Art, wie z. B. die Darstellung im Rahmen von Internet- und Online-Dienstleistungen, CD-ROM, CD und DVD und der Datenbanknutzung und das Recht, die vorgenannten Nutzungsrechte auf Dritte zu übertragen, d.h. Nachdruckrechte einzuräumen. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dergleichen in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zur

Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen. Für unverlangt eingesandte Manuskripte wird keine Haftung übernommen. Mit Namen oder Zeichen des Verfassers gekennzeichnete Beiträge stellen nicht unbedingt die Meinung der Redaktion dar. Es gelten die allgemeinen Geschäftsbedingungen für Autorenbeiträge.

### AUSLANDSVERTRETUNGEN

**Belgien, Frankreich:** Agence Eychemme, Carolyn Eychemme, 27 chemin des Sablons de la Montagne, F-78160 Marly-le-Roi  
Tel.: +33-139581401, Fax: +33-971705241,  
E-Mail: [carolyn@eychemme.me](mailto:carolyn@eychemme.me)

**Dänemark, Finnland, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Slowakei, Spanien, Tschechien, Ungarn, USA/Kanada:**

Publimedia GmbH, Peter Wokurka, Leondingerstr. 27,  
A-4020 Linz, Tel.: +43-70-668876, Fax: +43-70-612783,  
E-Mail: [peter@wokurka.at](mailto:peter@wokurka.at)

**Großbritannien:** Richard H. Thompson, 38 Addison Avenue,  
GB-London W11 4QP Tel.: +44-20 76-02 10 65, Fax: +44-20 76-02 21 98, E-Mail: [richardmedia@yahoo.com](mailto:richardmedia@yahoo.com)

**Italien, Schweiz, Liechtenstein:** interpress,  
Katja Hammelbeck, Bahnhofstr. 31, CH-8280 Kreuzlingen,  
Tel.: +41 71 55202-12, Fax: +41 71 55202-10,  
E-Mail: [kh@interpress-media.ch](mailto:kh@interpress-media.ch)



Angeschlossen der Informationsgemeinschaft zur Feststellung der Verbreitung von Werbeträgern (IVW), Printed in Germany

**Datenschutzhinweis:** Ihre Angaben werden von uns für die Vertragsabwicklung und für interne Marktforschung gespeichert, verarbeitet und genutzt und um von uns und per Post von unseren Kooperationspartnern über Produkte und Dienstleistungen informiert zu werden. Wenn Sie dies nicht mehr wünschen können Sie dem jederzeit mit Wirkung für die Zukunft unter [leserservice@huethig.de](mailto:leserservice@huethig.de) widersprechen.



# WIR SIND NÄHER AM MARKT

Als moderner Fachverlag richten wir uns an Fach- und Führungskräfte aus den verschiedensten Industriezweigen – immer kompetent und auf dem neuesten Stand des Wissens. Unser großes Medienangebot reicht von Print und Online über Veranstaltungen und Events bis hin zu speziellen Dienstleistungen. Das ermöglicht Ihnen eine erfolgreiche und zielgerichtete Kommunikation.

[www.huethig.de](http://www.huethig.de)

Fachwissen kompetent vermittelt.



**Hüthig**

erfolgsmedien für experten

# Ankündigung und Einladung zur DKG-Jahrestagung 2016

# Treffpunkt

der Kautschukbranche  
mit Fachvorträgen und Mitgliederversammlung

1. - 2. Juni 2016

Hotel Sheraton Carlton Nürnberg

Informationen  
erhalten Sie hier

[www.dkg-rubber.de/de/Termine.html](http://www.dkg-rubber.de/de/Termine.html)

**DKG** |

Deutsche Kautschuk-  
Gesellschaft e.V. | Zeppelinallee 69  
60487 Frankfurt

Tel.: 069 / 7936-154  
Fax: 069 / 7936-155

info@dkg-rubber.de  
www.dkg-rubber.de