



## Projektvorschlag

### Entwicklung von nachhaltigen Elastomeren durch den Einsatz von Lignin

#### Ausgangssituation

Die bereits heute diskutierten Auswirkungen des Klimawandels werden sich ohne Gegenmaßnahmen in absehbarer Zukunft vermutlich verstärken, so dass Veränderungen im Sinne der Nachhaltigkeit auch im Bereich der Elastomere zwingend erforderlich sind. (s. z. B. REACH, EU-Richtlinien 1222/2009, - 510/2011,- 443/2009) Der Einsatz von natürlichen, nachwachsenden und umweltschonenden Rohstoffen ist hier von weitreichender Bedeutung. Elastomerprodukte bestehen aus chemisch vernetztem Kautschuk (Polymerbasis), Füllstoffen sowie weiteren Additiven. Diese Additive werden zum einen zugesetzt um die Verarbeitung zu erleichtern und/oder die Kosten zu minimieren, zum anderen, um das Eigenschaftsprofil des Produktes anforderungsgerecht zu verbessern. Zum Einsatz kommen hier z. B. aktive und inaktive Füllstoffe, Alterungs- oder/und Flammschutzmittel, Weichmacheröle, Verarbeitungshilfsmittel und Vulkanisationschemikalien. Diese Additive sind aktuell weitestgehend erdölbasiert und z. T. unter ökologischen und toxischen Aspekten kritisch, so dass nicht nur im Zuge der Nachhaltigkeit und künftiger Verfügbarkeit sondern auch im Sinne des Gesundheits- und Umweltschutzes zwingend Alternativen zu diesen Stoffen gefunden werden müssen. Unter diesen Aspekten besitzt der Einsatz von Lignin als möglichst verstärkender Füllstoff ein hohes Potential. Lignin ist ein wesentlicher Bestandteil in pflanzlichem Gewebe und nach Cellulose die häufigste organische Verbindung der Erde. Es fällt in der Papier- und Zellstoffherstellung als Nebenprodukt an und ist damit nicht nur ein natürlicher, nachwachsender und gesundheitlich unbedenklicher Rohstoff, sondern zudem eine kostengünstige und weit verfügbare Ressource. Chemisch ist Lignin ein Polymer auf Basis der Monomere Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol, welche ein 3-dimensionales polymeres Netzwerk mit einem hohen Anteil an phenolischen Strukturen und hoher Molmasse bilden. Je nach Vorbehandlung und Herstellungsverfahren liegt Lignin partikelförmig, kompakt oder in alkalischer Lösung vor, aus der es gefällt werden kann. Bisherige Forschungsarbeiten zeigen, dass in Elastomere eingebrachtes Lignin nicht nur den Werkstoff verstärken [1-3] sondern auch zum Alterungsschutz und Flammschutz [2,4-6] beitragen kann. Zudem besitzt Lignin eine für viele Füllstoffe vergleichsweise geringe Dichte von ca. 1,3 g/cm<sup>3</sup> (Ruß 1,8 g/cm<sup>3</sup>, Silica 2,0 g/cm<sup>3</sup>), so dass bei entsprechender verstärkender Wirkung in Elastomeren ein effektiver Beitrag zur Gewichtseinsparungen an Elastomerprodukten und folglich zu Emissionseinsparung und Schadstoffreduktion in mobilitätsbezogenen Anwendungen zu erwarten ist. Weiterhin zeichnet sich Lignin durch eine extrem hohe Druckfestigkeit aus. Der Ersatz bestehender Werkstoffe bzw. deren Weiterentwicklung ist jedoch immer vor dem Hintergrund gleichbleibender oder gar gesteigerter Funktionalität zu betrachten und nicht ohne weiteres durch den bloßen Austausch von Rohstoffen möglich. So ist der Erhalt oder Verbesserung physikalischer Eigenschaften wie Festigkeit, Reißdehnung und Medien- sowie Permeationsbeständigkeit bei der Materialentwicklung relevant und von hoher Priorität. Um dies zu gewährleisten, ist die effektive Einarbeitung von Lignin als alternatives Additiv von entscheidender Bedeutung, da dessen optimale Dispersion die Grundvoraussetzung zur Entfaltung seines Potentials darstellt.

- [1] B. Kosikova, A. Gregorova, J. Appl. Polym. Sci. 97 (2005) 924
- [2] D. K. Setua, et al., Polym. Compos. 21 (2000) 988
- [3] P. Alexy, et al., KGK 61 (2008) 26
- [4] P. Yu, et al., Polymer Testing 54 (2016) 176
- [5] C. Pouteau, et al., Polym. Degrad. Stab. 81 (2003) 9
- [6] A. Gregorova, et al., Polym. Degrad. Stab. 89 (2005) 553 und 91 (2006) 229

### **Ziel des Projektes**

Ziel des geplanten Projektes ist es, geeignete Verfahren zu entwickeln, um den Einsatz von Lignin als Komponente mit guter Verstärkungswirkung (aktiver Füllstoff) für nachhaltige Elastomere mit vergleichsweise geringer Dichte (Leichtbau) zu ermöglichen und somit erdöl-basierte sowie ökologisch oder toxisch bedenkliche Additive ersetzen zu können. Dabei soll das Eigenschaftsprofil der entwickelten Komposite im Vergleich zu derzeit verwendeten Materialien mindestens gleichwertig sein bzw. dieses in Eigenschaften wie Gewicht, Alterungsbeständigkeit, Flammschutz oder Medienbeständigkeit sogar übertreffen. Die Herausforderung besteht dabei darin, der Agglomeration von Lignin sowie der mangelnden Kompatibilität zwischen Polymer und Lignin auf Grund von Polaritätsunterschieden durch geeignete Strategien entgegen zu wirken, um eine adäquate Dispersion zu erreichen. Daneben ist es erforderlich, eine gute Anbindung des Füllstoffes an die elastomere Matrix zu gewährleisten, um hohe mechanische Festigkeiten zu erreichen. Für entsprechende ggf. notwendige chemische bzw. Oberflächenmodifizierungen bietet die hohe Anzahl an aliphatisch gebundenen OH-Gruppen und die phenolischen Strukturen eine gute Ausgangsbasis. Das Verfahren selbst soll letztlich großtechnisch umsetzbar und an gängige industrielle Verfahren angelehnt sein, um eine wirtschaftlich Realisierbarkeit zu gewährleisten.

### **Lösungsweg**

Da die technischen Merkmale eines Werkstoffs maßgeblich von denen der Additive beeinflusst werden und sich die Eigenschaften des Lignins in Abhängigkeit der Herkunft und des Gewinnungsverfahrens unterscheiden, sollen verschiedene Lignin-Varianten (Kraft-Lignin und Lignin-Sulfonat unterschiedlicher Hersteller) eingesetzt und grundlegend charakterisiert werden. Um die Übertragbarkeit des Compoundings auf industrielle Verfahren sowie eine wirtschaftliche Herstellung von Lignin-Elastomerkompositen zu gewährleisten, soll auf aufwändige chemische Aufschluss- und Aufarbeitungsschritte nach Möglichkeit verzichtet werden. Da der Erhalt von maßgeblichen Kennwerten (wie z. B. Härte, Abriebbeständigkeit, Zug-Dehnungsverhalten, Weiterreißfestigkeit) bestehender Werkstoffe zwingend erforderlich ist, sollen auch Hybridwerkstoffe in Kombination des Lignins mit Ruß und Silica untersucht werden. Als elastomere Matrices ist vorzugsweise im Sinne der Nachhaltigkeit Naturkautschuk (NR) sowie zusätzlich NBR als eher polarer Kautschuk vorgesehen. NBR lässt auf Grund seiner Konstitution höhere Füllstoff- Polymer-Wechselwirkungen mit Lignin erwarten. Bezüglich einer optimalen Dispersion und guten Polymer-Füllstoffanbindung sollen folgende Strategien verfolgt werden:

*Latex-Compounding (statisch, dynamisch), Variante 1:* Ausgehend von Ligninsulfonatsuspensionen werden Gemische mit z. B. NR- bzw. NBR-Latex hergestellt, aus denen Lignin/Kautschuk-Komposite co-koaguliert werden. Für eine dynamische Co-Koagulation wird

ein spezieller Strömungsreaktor eingesetzt (Erfahrung und Reaktor bestehen im DIK), welcher eine zusätzlich optimale Dispersion des „in situ“ co koagulierten Systems ermöglicht.

*Latex-Compounding (statisch, dynamisch), Variante 2:* Ausgehend von verschiedenen festen partikelförmigen Formen des Lignins wird eine Lignin-/Kautschuk-Suspension (Latex) hergestellt, welche analog Variante 1 koaguliert wird. Im Unterschied zu Variant 1 erfolgt hier keine Partikelbildung des Lignins während des Koagulationsvorgangs.

Zur Realisierung des Latexcompoundings (Variante 1 und 2) werden Prozessparameter wie Emulgatoren, pH-Wert, Konzentration, Art des Lignins und das Koagulationsverhalten der Latices bzw. der Latex/Lignin-Suspensionen (Koagulationsmittel, Konzentration, Zugabezeitpunkt) variiert und optimiert. Die hergestellten Komposite können direkt als auch als Masterbatch für nachgeschaltete Schmelzmischverfahren zur Herstellung von Ruß-Lignin bzw. Ruß-Silika -Compounds genutzt werden. Ein weiterer zentraler Aspekt ist die Optimierung des Vulkanisationsverhaltens.

#### *Schmelzmischverfahren mit chemisch modifizierten Lignin:*

Für die erfolgreiche Anwendung des Schmelzmischens im Knetter ist die Überwindung des Polaritätsunterschied Polymer/Lignin sowie die Partikel-Partikel-Wechselwirkung des Lignins zu überwinden. Zu diesem Zweck sollen chemische Modifizierungserfahren wie die Acetylierung, die Methylierung sowie die Syllierung (Bildung von Trimethylsilylphenoleinheiten) eingesetzt werden. Dabei werden phenolische oder/und aliphatisch OH-Gruppen hydrophobiert mit dem Effekt der Erhöhung der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung. Diese Vorbehandlungsmethoden werden dem Mischvorgang vorgeschaltet. Alternativ wird die im Reifenbereich übliche in situ Silanisierung im Mischprozess für Lignin eingesetzt.

Letztlich werden alle Komposite unvulkanisiert und vulkanisiert ausführlich physikalisch und chemisch analysiert.

#### **Organisation:**

- Förderung durch Industriepartner (Konsortium)
- Laufzeit von 2,5 Jahre.
- Gesamtprojekt für 2,5 Jahre: 320.000 EUR
- **Kosten: max. 20.000 EUR zzgl. Mwst. pro Teilnehmer/Jahr**

#### **Termine / Kontakt:**

Bei Interesse bitte kurzfristige **Rückmeldung bis zum 30.4.2023.**

Deutsches Inst. für Kautschuktechnologie DIK e. V. Prof. Dr. U. Giese, Eupener Straße 33 30 519 Hannover Email: <a href="mailto:ulrich.giese@DIKkautschuk.de">ulrich.giese@DIKkautschuk.de</a>
--