

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az 28942-21/0		Referat	Fördersumme 719.384,00 Euro		
Antragstitel		Reaktivierung und Kompatibilisierung von vulkanisierten Ethylen-Propylen-Dien-Kautschukabfällen durch Quellung mit komplementären Reaktivkomponenten (QREAKT)			
Stichworte		Kautschukabfälle, Recycling			
Förderbereich		Umwelttechnik/ Emissionsminderung und Ressourceneffizienz			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
3 Jahre	01.04.2011	31.03.2014	1		
Zwischenberichte		15.06.2011	15.01.2012	15.06.2012	15.01.2013
Bewilligungsempfänger	M.D.S. Meyer GmbH Hansatal 2 49456 Bakum		Tel 04446-9677-0		
			Fax 04446-9677-10		
			Projektleitung:		
Kooperationspartner	Universität Osnabrück Neuer Graben, 49074 Osnabrück		Bearbeiter		
			Projektleitung:		
			Prof. Dr. U. Beginn Dr. habil. S. Asaftei		
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Unter den synthetischen Elastomeren ist Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) Kautschuk gegenwärtig das Material mit den höchsten jährlichen Zuwachsraten; mit 7% Anteil an der gesamten Gummierzeugung ist es das am häufigsten verwendete Vulkanisat. EPDM Kautschuk wird in der Bundesrepublik Deutschland in großen Mengen (> 100.000 t / Jahr) zu flexiblen Folien, Schläuchen und Dichtungen verarbeitet. Da das stoffliche Recycling von EPDM-Produktionsabfällen bisher impraktikabel ist, werden die Abfälle entweder entsprechend der bestehenden gesetzlichen Vorgaben deponiert oder thermisch verwertet. Das Ziel des Projektes war die Entwicklung eines lösungsmittelfreien Reaktivierungsverfahrens von Mahlgut aus EPDM-Kautschuk durch Anwendung von flüssigen Polymeren (LP), sowie die Untersuchung der Verarbeitung des modifizierten Mahlguts als Rohstoffsubstitut, in hohen Massenanteilen (bis zu 50 wt%) mit EPDM-Kautschuk. Das Vorhaben hat das Ziel mit so einen Verfahren Kosteneinsparungen durch Rohstoffeinsparung und weniger Deponie- und Entsorgungskosten zu erreichen; somit wird ein Beitrag zur Umweltentlastung durch einen geschlossenen Stoffkreislauf geleistet. Die erste primäre Ökobilanz stellt sich positiv dar.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Das Projekt bestand aus zwei Arbeitsbereichen, die parallel und weitgehend unabhängig voneinander zu bearbeiten waren. Im Arbeitsbereich 1 untersuchten wir viele Aspekte der Reaktivierung und Kompatibilisierung der EPDM-Kautschukabfallpartikel mit reaktiven Chemikalien und Flüssigpolymeren, wie z.B.: (i) Quellungskinetik/Benetzungsgrad an EPDM-Modellkörpern und EPDM-Mahlgut; (ii) optimales Verhältnis von EPDM-Kautschukabfall zu flüssigem EPDM-Polymer; (iii) Wirkung der unterschiedlichen Mengen an Beschleunigern, Aktivatoren und Vernetzern auf das fertige Material; (iv) Art des Vulkanisationssystems; (v) Einfluss des Grades an ungesättigten Ethylidennorboren-Dien-Termonomeren (ENB), in LP; (vi) Einfluss des Ethylen-Propylen-Verhältnisses auf die mechanischen Eigenschaften der Proben; (vii) Einfluss des Gehalts an aktivierten Partikeln, die das Rohmaterial ersetzen, auf die Eigenschaften des Endmaterials.</p> <p>Das zeitliche Quellungsverhalten sowie das Quellungsgleichgewicht wurden an EPDM-Modellkörpern (Platten, Kugeln) mit flüssigen Reaktivchemikalien wie: Hexen, Hexadien oder Styrol untersucht. Es gelang mittels „Lag-Time“-Experimenten, den effektiven Diffusionskoeffizienten ($4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ bis $2,29 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) in EPDM- und EPDM-P-Gummimassen zu ermitteln. Weiterhin wurde ein mathematisches Modell zur Beschreibung des Quellungs- und Diffusionsverhaltens der Reaktivchemikalien in vernetztem EPDM aufgestellt. Man kann daher abschätzen, dass bereits 10 Sekunden Kontaktzeit zwischen Reaktivchemikalie und EPDM-Proben genügen sollten, um eine Eindringtiefe von ca. 60 μm zu erreichen was im Rahmen des Projekts ausreichend sein sollte. Mit diesen Kenntnissen wurden analoge Untersuchungen an EPDM-Mahlgut (EPDM-P) und oligomere Ethylen-</p>					

Propylen-Ethyliden-Norbornen („Flüssig EPDM“) LP in einem Laborextruder durchgeführt. LP wurden als umweltfreundliche Alternative zur Aktivierung von EPDM-Mahlgut ausgewählt. Die Vulkanisationscharakteristik, die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften des neuen LP/EPDM-P-Materials wurden durch rheometrische Untersuchungen, NMR-Messungen, Raman-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie ermittelt. Die Vernetzungsdichte des EPDM-P/LP Vulkanisats wurde durch Quellungsmessungen und Temperatur Scanning Stress Relaxation (TSSR) untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die LP an der Vernetzungsreaktion von EPDM-P teilnehmen. Der Grad an ungesättigtem Ethylidennorbornen-Dienmonomer in den flüssigen Polymeren spielt eine wichtige Rolle bei der Aktivierung. Er beeinflusst die mechanischen Eigenschaften und die Vernetzungsdichte der reaktivierten EPDM-P-Vulkanisate. Basierend auf den in Arbeitsbereich 1 erhaltenen Ergebnissen können wir schlussfolgern, dass das optimale Volumenverhältnis des EPDM-Kautschukabfalls zu flüssigem EPDM-Polymer 0,8 v/v% beträgt und das optimale im Vorbatch zur Aktivierung der Abfallpartikel verwendete Vulkanisationssystem das Minimum ist, d.h. 2:1:3:1,2 (ZnO:Stearinsäure:CBS:S). Das Vulkanisationssystem, das gute Ergebnisse erbrachte, war dasjenige, in dem als Aktivator CBS statt MBT verwendet wurde. Von allen zum Einsatz gebrachten Flüssigpolymeren mit unterschiedlichem Grad an ungesättigtem ENB und unterschiedlichem Gehalt an Ethylen war Trilen 67 (mit 9,5% ENB und 45/55 Ethylen/Propylen-Verhältnis) das geeignetste Flüssigpolymer für die Aktivierung der EPDM-P-Kautschukabfallpartikel. Im letzten Schritt von Arbeitsbereich 1 kamen wir zu dem Schluss, dass man bis zu 50% der aktivierten EPDM-P verwenden kann, um den Rohkautschuk zu ersetzen, bei einer minimalen Verschlechterung der Eigenschaften des Endmaterials. Im Arbeitsbereich 2 wurde die Optimierung der aktivierten EPDM-P und ihre Anwendung im technischen Maßstab durchgeführt. Das Ersetzen des Rohmaterials durch die aktivierten EPDM-P wurde in einem Co-Knetter durchgeführt. Die Versuche wurden mit 25% und 50% der aktivierten Partikel gemacht und führten zu einem Produkt von guter Qualität, entsprechend der Norm für „Elastomer-Dichtungen“. Die erste primäre Ökobilanz stellt sich positiv dar. Bei einer Beimischung von 25 Gew.% Recyclat treten nur 75 % dieser CO₂ Emissionen auf. Dies entspricht einer CO₂-Emission von 96,8 g ausgerechnet pro 38,64 g EPDM-Kautschuk/1 Stück O-Ring mit Außendurchmesser 248,3 mm und 30% EPDM Inhalt. Die Vermeidung der CO₂-Emission beträgt beim Einsatz von 25 % Recyclat pro 1 Stück O-Ring mit Außendurchmesser 248,3 mm 32,3 g CO₂.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentationen

Die Ergebnisse wurden auf dem PhD Workshop, University Twente, Enschede, Holland, 13.-15 Juni 2012 als Vortrag, zu dem Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Hannover, Deutschland, 7.-9. November, 2012 als Vortrag, zu dem Elastomer-Forum, Hochschule Osnabrück, Deutschland, 28. Februar 2013 als Vortrag und zur „29th International Conference of the Polymer Processing Society“, Nürnberg, Deutschland, 15-19 Juli, 2013 als Poster dargestellt. Die erste Teil unseren Ergebnisse wurden bereit in der internationalen Fachzeitschrift für polymere Werkstoffe, „Kautschuk Gummi Kunststoffe“ (KGK) im Januar/Februar 2014 publiziert.

Fazit – Perspektiven nach Ende der Förderung durch die DBU

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein neues Verfahren zur Aufarbeitung von ausvulkanisierten Gummiabfällen zu chemisch aktiven Gummimehlen - sogenannte Rohstoffsubstitute - entwickelt wurde. Die aktiven Rohstoffsubstitute können ohne mechanischen Kennwerteverlust der Originalrezeptur in größeren Mengen wieder zugeführt werden. Die erste primäre Ökobilanz stellt sich positiv dar. Die Wirtschaftsbilanz zeigt, dass das Ersetzen des Rohmaterials durch 25% der aktivierten EPDM-P die Gesamtkosten für 1 Tonne des Endprodukts um 12,16% und bei Ersetzen durch 50% aktivierter EPDM-P sogar um 23,93% senkt. Den im Projekt erarbeiteten Kenntnissen und Erfahrungen können künftig auf weitere Kautschuktypen (z.B. SBR oder ABS) oder in Verbindung mit anderen Polymeren wie PP zu neuen Verbundmaterialien erweitert werden. Hierin liegt auch eine ökonomische Chance. Unsere Veröffentlichung in der Fachzeitschrift für polymere Werkstoffe „KGK“, 2014, hat ein positives Echo gefunden. Firmen wie Henkel haben Interesse für solche Rohstoffsubstitute gezeigt. Es gab Nachfrage, ob solche Rohstoffsubstitute kommerziell erhältlich sind. Nach Abschluss der Förderung durch die DBU soll das Projekt weitergeführt werden, dass entweder über eine weitere Förderung oder durch Kooperationen mit anderen Unternehmen Rohstoffsubstitute in Granulat/Schlauch Form als kommerzielle Produkte auf dem Markt gebracht werden können.



**Institut für Chemie neuer Materialien
Organische Materialchemie**

**Reaktivierung und Kompatibilisierung von
vulkanisierten Ethylen-Propylen-Dien-Kautschukabfällen durch
Quellung mit komplementären Reaktivkomponenten
(QREAKT)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 28942-21/0 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr. Uwe Beginn, Dr. habil. Simona Asaftei
Dipl.-Ing. Ana-Maria Lepadatu

März 2014
Osnabrück

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	8
Einleitung.....	10
Reaktivierung und Kompatibilisierung von vulkanisierten Ethylen-Propylen-Dien-Kautschukabfällen durch Quellung mit komplementären Reaktivkomponenten	14
Umweltaspekte beim Recycling von EPDM CO ₂ -Ausstoß.....	43
Fazit.....	46
Literaturverzeichnis	48

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen und Tabellen

Abbildung 1	Quellungsverhalten an zylindrischer EPDM-Probe in verschiedenen Monomeren bei verschiedenen Zeitintervallen nach Massenzunahme	13
Abbildung 2	Quellungsverhalten an zylindrischer EPDM-Probe in verschiedenen Monomeren bei verschiedenen Zeitintervallen nach Veränderung des Durchmessers	13
Tabelle 1	Diffusionszeiten von Styrol in EPDM60-Proben von 13,60 mm Durchmesser und 1 mm Dicke mit 0%, 10%, 25% und 100% EPDM-P-Anteilen	14
Tabelle 2	Ergebnisse der mechanischen Analyse an S:lp/EPDM-Proben P1-P4	15
Abbildung 3	Vulkameterkurve 180°C	16
Tabelle 3	Ergebnisse der mechanischen Analyse von Proben T1-T5	16
Abbildung 4	Mikroskopieaufnahmen (10X) von Proben: a) P4-T67 (EPDM-P 66%) und b) P10-T67 (EPDM-P 84%)	17
Schema 1	Schematische Darstellung der chemischen Modifikation von EPDM-P	18
Abbildung 5	Vulkameterkurven für die Proben mit Trilen 67	18
Abbildung 6	Vulkameterkurven für die Proben mit Trilen 66	19
Abbildung 7	Härte im Verhältnis zum Volumenanteil an EPDM-P aus LP-A und B/EPDM-P Kompositen	20
Abbildung 8	Zugfestigkeit im Verhältnis zum Volumenanteil EPDM-P von LP-A und B/EPDM-P Kompositen	20
Abbildung 9	Dehnung im Verhältnis zum Volumenanteil an EPDM-P aus LP-A und B/EPDM-P Kompositen	21
Tabelle 4	Vulkanisations-Charakteristik von LP/EPDM-P Kompositen mit unterschiedlichem Inhalt von Quervernetzungssystem und konstantem Volumenanteil an EPDM-P	23
Tabelle 5	Mechanische Eigenschaften von LP/EPDM-P mit unterschiedlichem Inhalt von Quervernetzungssystem und konstantem Volumenanteil an EPDM-P	23
Abbildung 10	SEM Aufnahmen von Proben: a) Vulkanisiertes EPDM – Anfangsmaterial; b) EPDM-P; c) EPDM-P aufgepresst um 180 °C; d) LP-A vulkanisiert; e) LP-A/EPDM-P (20/80, v/v) vulkanisiert ohne Vulkanisationssystem; f) LP-A/EPDM-P (20/80, v/v) mit Vulkanisationssystem	24
Abbildung 11	Quervernetzungsdichte bestimmt durch Quellmessungen von LP/EPDM-P mit unterschiedlichem Volumenanteil von EPDM-P und konstantem Quervernetzungssystem-Verhältnis	25
Abbildung 12	Quervernetzungsdichte bestimmt durch Quellmessungen und TSSR Messungen von LP/EPDM-P mit konstantem Volumenanteil von EPDM-P und unterschiedlichem Quervernetzungssystem-Verhältnis	26

Abbildung 13	Rheometerkurven der Referenzmischungen mit CBS und MBT bei 180°C	28
Abbildung 14	Härte der Kautschukmischungen mit CBS/MBT/EPDM-P a) ohne Vulkanisationsmittel (V.M.) im Vorbatch (Vb.); b) mit Vulkanisationsmitteln im Vorbatch	29
Abbildung 15	Bruchdehnung der Kautschukmischungen mit CBS/MBT/EPDM-P a) ohne Vulkanisationsmittel (V.M.) im Vorbatch (Vb.); b) mit Vulkanisationsmitteln im Vorbatch	29
Abbildung 16	Zugfestigkeit der Kautschukmischungen mit CBS/MBT/EPDM-P a) ohne Vulkanisationsmittel (V.M.) im Vorbatch (Vb.); b) mit Vulkanisationsmitteln im Vorbatch	30
Abbildung 17	Druckverformungsrest der Kautschukmischungen mit CBS/MBT/EPDM-P a) ohne Vulkanisationsmittel (V.M.) im Vorbatch (Vb.); b) mit Vulkanisationsmitteln im Vorbatch	30
Abbildung 18	Rheometerkurven der Referenzrezeptur (R) im Vergleich zu Kautschukmischungen RA; RB; RC; RD mit: (a) mit 25% Vb.; (b) mit 50% Vb.; (c) mit 75% Vb. (LP/EPDM-P)	32
Abbildung 19	Mechanische Eigenschaften von Referenzrezeptur und Kautschukmischungen RA; RB; RC; RD mit 25; 50 und 75% Vb. (LP/EPDM-P); (a)-Härte, (b)- Zugfestigkeit, (c)- Dehnung, (d)- Druckverformungsrest bei 70 °C	33
Tabelle 6	Druckverformungsrest von Referenzrezeptur und Kautschukmischungen RA; RB; RC; RD mit 25, 50 und 75% Vb. (LP/EPDM-P) bei verschiedenen Temperaturen	34
Abbildung 20	Vernetzungsdichte bestimmt durch TSSR-Messungen von Referenzrezeptur und Kautschukmischungen RA; RB; RC; RD mit 25, 50 und 75% Vb. (LP/EPDM-P)	35
Abbildung 21	Vulkanisat -Eigenschaften versus Volumenbruch Vorbatch (RB)	36
Tabelle 7	Mischungskomponenten der Extruder-Rezeptur mit 25% aktiviertem EPDM-P	37
Abbildung 22	Rheometerkurven der Extruder-Rezeptur mit 25% aktiviertem EPDM-P	37
Tabelle 8	Mechanische Eigenschaften des extrudierten recycelten Materials	38
Tabelle 9	Mischungskomponenten der Extruder-Rezeptur mit 50% aktiviertem EPDM-P	39
Abbildung 23	Rheometerkurven der Extruder-Rezeptur mit 50% aktiviertem EPDM-P	39
Tabelle 10	Mechanische Eigenschaften des extrudierten recycelten Materials	40
Tabelle 11	Einfluss der Alterung auf die mechanischen Eigenschaften des extrudierten recycelten Materials	40
Tabelle 12	Zusammensetzung des Referenzrezeptur	44

Abkürzungen

ABS	Acrylonitrile butadiene styrene
EPDM	Ethylen- Propylen-Dien-Kautschuk
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
S	Schwefel
TMDT	Tetramethylthiuram Disulfid
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
MBT	2-Mercaptobenzothiazol
GM	EPDM-Gummimehl
BPO	Di-Benzoylperoxid
Trilene66	Flüssiges Polymer; 4,5% Dien-Etyliden Norbornen; Ethylen/Propylen 45/55; Molekulargewicht 8.000Da
Trilene67	Flüssiges Polymer; 9,5% Dien-Etyliden Norbornen; Ethylen/Propylen 45/55; Molekulargewicht 7.700Da
BR	Polybutadien-Kautschuk
EPDM-Mahlgut	EPDM-P
EPDM-P	Ethylen- Propylen-Dien-Kautschuk Partikel
LP	Polymer mit niedrigem Molekulargewicht (Flüssiges Polymer)

Zusammenfassung

In der Produktion bei der Firma M.D.S. Meyer GmbH werden jährlich ca. 2.500 t Kautschuk-Rohmaterial eingesetzt, wobei ca. 500 t (ca. 20%) Produktionsabfall entsteht. Bei kleinen Formteilen kann der spezifische Anteil an unverwertbarem EPDM-Vulkanisat sogar 50% übersteigen.

Die M.D.S. Meyer GmbH hat die Wiederverwendung von EPDM-Kautschukabfällen durch Vermahlung zu Gummipulver bisher auf zwei Arten umgesetzt:

Zunächst wurde das Gummipulver an Rohstofflieferanten übergeben, die es in Mischungen eingearbeitet haben.

Eine weitere Vorgehensweise war die direkte Zugabe des Gummipulvers an der Spritzgießmaschine.

Bei beiden Verfahren ist jedoch nur eine Beimischung in Höhe von ca. 10% möglich, da es sonst zu Qualitätseinbußen bei den Produkten kommt.

Im Jahre 2012 betrug die jährliche Produktionsmenge technischer Elastomere (EPDM-Kautschuktypen) der Firma MDS Meyer ca. 1.600 t.

In unserem Projekt wurden Polymere mit niedrigem Molekulargewicht mit der Handelsbezeichnung Trilen® erfolgreich in der Aktivierung der EPDM-Abfallpartikel verwendet und ersetzen das Rohmaterial zu einem Anteil von 25% bis zu 75%. Mit niedriger Viskosität und niedrigem Molekulargewicht hat diese Art von Polymeren den Vorteil, hoch kompatibel mit den EPDM-Partikeln und dadurch in der Lage zu sein, die Partikeloberflächen chemisch zu aktivieren. Um diese Anwendung auf Industriebene fortzusetzen wurden viele Versuche zunächst im Labor durchgeführt, wie z.B.: Herausfinden des optimalen Verhältnisses zwischen LP und EPDM-P, Optimierung der Menge und der Typen von zu verwendenden Vulkanisationsmitteln und Feststellen des Anteils an aktivierten Partikeln, die zur Gewinnung von qualitativ hochwertigen Produkten das Rohmaterial ersetzen sollen.

Die Herstellung neuer, industriell anwendbarer Kautschuk-Rezepturen mit verschiedenem Anteil an aktiviertem EPDM-P und ökologischem Beschleuniger wurde entwickelt und mit Erfolg in der Firma MDS Meyer im technischen Maßstab eingesetzt.

Der erste Versuch, der im technischen Maßstab durchgeführt wurde, war das Ersetzen des Rohmaterials durch **25% an aktivierten Partikeln**, wodurch Produkte mit sehr guten mechanischen Eigenschaften (Härte 50.9 Shore A, Dehnung 453%, Zugfestigkeit 8.53 MPa, Druckverformungsrest 19.5 (bei 70 °C) und 8.6 (bei 23 °C)) erhalten wurden.

Im zweiten Versuch wurde das Rohmaterial durch **50% an aktivierten Partikeln** ersetzt, wodurch man erhielt: Härte 50 Shore A, Dehnung 390%, Zugfestigkeit 9.2 MPa, Druckverformungsrest 23.2 (bei 70 °C) und 8.2 (bei 23 °C). Die erhaltenen Produkte stimmen mit der EN 681-1:1996 + A1:1998 + A2:2002 + AC:2002 (D) Norm für "Elastomer-Dichtungen" überein.

Das Recyclingprinzip von Kautschuk unter Verwendung unterschiedlicher Typen von Flüssigpolymeren, ähnlich wie bei der Gummipulverzusammensetzung, kann auch für andere Kautschuktypen (z.B. SBR oder Acrylonitril-Butadien-Copolymere)

angewandt werden. Die aktivierten Partikel können auch in Verbindung mit anderen Polymeren verwendet werden, um neue Verbundmaterialien zu erhalten (z.B. in Mischungen mit PP).

Die Gesellschaft erwartet ökologische Verantwortung von den Unternehmen und ihren Produkten. Die Verantwortung der Unternehmen soll nicht nur auf die Rohmaterialien und Halbzeuge, die Nutzungsphase und die Verwertungsphase, sondern auch auf das Recycling und die Entsorgung ausgedehnt werden.

Als Unternehmensziel soll bei der Entwicklung und Herstellung neuer Produkte der Einsatz von Recyclaten als gleichwertigen Rohstoff verstanden werden. Alle Wechselwirkungen mit der Umwelt werden in einer **primären Ökobilanz** zusammengefasst.

Wir haben versucht, anhand einer Dichtung der Firma MDS Meyer die Ökobilanz darzustellen. Da für die einzelnen Kautschuktypen nicht alle ökologischen Daten bekannt sind, soll das folgende Beispiel an einem **O-Ring Modell: MDW OD250 MDS** dargestellt werden.

Als Bilanzobjekt wurde ein **O-Ring** mit Außendurchmesser **248.3 mm** (30% EPDM Inhalt, 60 Shore) betrachtet, der ein Gewicht von **128.88 g** besitzt.

Bei der Verbrennung von **1 g EPDM - Kautschuk** (53% Ethylen, 41.5 % Propylen und 6.5 % Dien) werden **3,34 g CO₂** freigesetzt. Bei der Verbrennung von **38.64 g EPDM** entsprechend **1 Stück O-Ring** werden **129,1 g CO₂** freigesetzt. Bei einer Beimischung von **25 Gew.% Recyclat** treten nur 75 % dieser CO₂ Emissionen auf. Dies entspricht einer **CO₂-Emission** von **96,8 g** ausgerechnet pro 38,64 g EPDM-Kautschuk. Die **Vermeidung** der **CO₂-Emission** beträgt beim Einsatz von **25 % Recyclat** pro **1 Stück O-Ring** Produktion mit Außendurchmesser **248.3 mm** (30% EPDM Inhalt) **32,3 g CO₂**.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein neues Verfahren zur Aufarbeitung von ausvulkanisierten Gummiabfällen zu chemisch aktiven Gummimehlen entwickelt wurde. Bei diesen aktiven Gummimehlen handelt es sich nicht um die bisher bekannten Regenerate, sondern um echte Rohstoffsubstitute. Die aktiven Rohstoffsubstitute können ohne mechanischen Kennwerteverlust der Originalrezeptur in größeren Mengen wieder zugeführt werden. So ein Verfahren führt zu Kosteneinsparungen durch Rohstoffeinsparung und weniger Deponie- und Entsorgungskosten; somit wird ein Beitrag zur Umweltentlastung durch einen geschlossenen Stoffkreislauf geleistet. Die erste primäre Ökobilanz stellt sich positiv dar.

Ein Teil dieser Projektarbeit wurde auf dem 10. Kautschuk-Herbst-Kolloquium im November 2012 in Hannover präsentiert. Auf Wunsch von Prof. Dr. Ulrich Giese wurde die dort präsentierte Arbeit anschließend in der internationalen Fachzeitschrift für polymere Werkstoffe, „Kautschuk Gummi Kunststoffe“ (KGK) im Januar/Februar 2014 publiziert.

Die Publikation in einer Fachzeitschrift bietet die Möglichkeit, dass über die Arbeit gelesen wird und sie in weiteren Firmen angewandt wird, was die Abfallmenge, die Kosten des Produkts und den negativen Einfluss auf die Umwelt verringert.

Einleitung

Ethylen-Propylen-Dien-modifizierter (=EPDM) Kautschuk ist ein physikalisches Gemisch aus Ruß, Mineralöl und einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer, welches nach Zumischung von Vernetzern, Beschleunigern und Aktivatoren chemisch vernetzt (=vulkanisiert) wird. EPDM Kautschuk wird in der Bundesrepublik Deutschland in großen Mengen (> 100.000 t / Jahr, bei einer Weltjahresproduktion von über 1.2 Millionen Tonnen) zu flexiblen Folien, Schläuchen, Kabelisolationen und Dichtungen verarbeitet [1]. Unter den synthetischen Elastomeren ist EPDM gegenwärtig das Material mit den höchsten jährlichen Zuwachsraten; mit 7% Anteil an der gesamten Gummierzeugung ist es das am häufigsten verwendete Vulkanisat, welches nicht zur Herstellung von Autoreifen verwendet wird [1,2]. EPDM ist sehr beständig gegen Ozon, Sauerstoff, Witterung und zahlreiche Lösungsmittel, es weist eine hohe dynamische Alterungsbeständigkeit auf, ist leicht zu verarbeiten und kann darüber hinaus zu sehr hohen Anteilen mit Füllern und Weichmachern gemischt werden [1, 3].

Zur Verarbeitung wird das unvernetzte Material per Schmelzextrusion in eine Form gepresst und anschließend durch Wärmebehandlung ausgehärtet. Bei diesem Prozess härtet auch das Material in mitbeheizten Zu- oder Verteilungsleitungen der Form aus, des Weiteren entstehen Grate am Formteil. Dieses ungewollt ausgehärtete Material wird vom Formteil abgeschnitten und als Produktionsabfall behandelt, weil es nach der chemischen Härtung nicht mehr aufgeschmolzen und in den Produktionsprozess zurückgeführt werden kann. Naturgemäß ist der Anteil dieses Abfalls umso größer, je kleiner die hergestellten Formteile sind. Insbesondere bei der Herstellung von Dichtungen mit kleinen Abmessungen (< 5 cm) entstehen so bis zu 50% Produktionsabfall; hinzu kommt der Produktionsausschuss, der aus misslungenen Formteilen besteht.

Die meisten Forschungsarbeiten, die sich mit der Wiederaufarbeitung und Recyclierung von ausvulkanisiertem Gummiabfall beschäftigen, beziehen sich auf Dien-Kautschuktypen, d.h. Copolymerisate aus Butadien, Isopren, Acrylnitril und Styrol – (ABS, SBR). Zur Wiederverwendung von EPDM-Produkten liegen deutlich weniger Untersuchungen vor, was einen spezifischen Forschungsbedarf begründet.

Umweltrelevanz des Vorhabens

Im Jahre 2008 betrug die jährliche Produktionsmenge technischer Elastomere (incl. EPDM-Kautschuktypen) in Deutschland ca. 770.000 t [4]. Die jährlich anfallende Produktionsabfallmenge von vulkanisierten technischen Elastomeren wird nicht statistisch erfasst. Nach einer Schätzung des Fraunhofer-Instituts für Umwelt, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT) liegt diese Abfallmenge in Deutschland in der Größenordnung von ca. 125.000 t/Jahr [5], d.h. ca. 14% des insgesamt eingesetzten Rohmaterials. Dabei hängt die anfallende, nicht mehr verwertbare Abfallmenge stark vom Produktionsprozess ab und kann in Einzelfällen bis zu 50% des Rohmaterials betragen. Bei Rohstoffpreisen von ca. 1.000 €/t summiert sich der Wert der so verlorenen Rohstoffe auf ca. 125 Millionen € pro Jahr. Gegenwärtig wird EPDM-Mahlgut für weniger als 500 €/t auf dem Markt angeboten, entsprechend hoch sind die Kosten der Abfallproduktion.

Da das stoffliche Recycling von EPDM-Produktionsabfällen bisher impraktikabel ist, werden die Abfälle entweder entsprechend der bestehenden gesetzlichen Vorgaben deponiert oder thermisch verwertet.

Durch die Wiederverwendbarkeit von EPDM-Kautschukabfällen werden folglich die Abfallmengen erheblich (im Idealfall zu 100%) reduziert, die Ressourcen geschont und die Umweltbelastung durch Deponierung oder Verbrennung gemindert.

Zur stofflichen Weiterverwertung kann man Kautschuk devulkanisieren, wodurch ein Teil der Vernetzungspunkte durch chemische [6,7], thermo-chemische [8,9,10], thermo-mechanische [11,12,13,14], biologische [15,16,17,18], oder strahlenchemische Verfahren aufgebrochen wird [19,20,21,22,23,24,25,26,27]. Die bisher bekannten Verfahren haben den Nachteil, dass sie nicht nur die Vernetzungspunkte, sondern auch teilweise die Polymerketten spalten, was zu verzweigten Makromolekülen mit breiteren Molekulargewichtsverteilungen als das ursprüngliche Elastomer führt und somit die mechanischen Eigenschaften der Substanzen verschlechtert. Hinzu kommt, dass derartige Verfahren typischerweise nicht von reinen Kunststoffverarbeitern angewendet werden können, bei denen aber die EPDM-Produktionsabfälle zuerst entstehen.

Intensives Zermahlen in Gegenwart von Sauerstoff oder „Reclaiming Agents“ (Devulkanisationsmittel) führt zu Gummipulvern, deren Oberflächen zum Teil chemisch reaktiviert sind [28,29].

Zum physikalischen Recycling von EPDM-Abfällen findet man in der zugänglichen Literatur neben Untersuchungen zum Hochdruck-Sintern [30] vor allem Arbeiten zum effizienten Zermahlen des Gummiabfalls zu Gummipulver, wobei man zwischen Kalt- und Warm-Mahlverfahren unterscheidet [31,32,33,34,35,36]. Energieeffiziente Mahlverfahren für Gummiabfälle sind technisch fest etabliert und stehen gummiverarbeitenden Betrieben zur Verfügung; es entstehen dabei Korngrößen zwischen 50 – 300 µm (Kryomahlung) bzw. 50 – 1000 µm (Warmvermahlung). Ein erst kürzlich entwickeltes Warmmahlverfahren erzeugt Gummipulver mit Korndurchmessern um 10 – 100 µm, welches aufgrund seiner geringen Größe sogar chemisch bindungsfähig ist [37,38]. Das Zermahlen von EPDM-Kautschukabfällen ist allerdings nur eine Teillösung, denn das Mahlgut stellt kein besonders gutes Material für die Weiterverarbeitung dar: Zwar kann EPDM-Pulver unvernetztem EPDM-Rohmaterial vor der Vernetzungsreaktion zugegeben werden, allerdings ist die Zuschlagsmenge auf etwa 10-15 wt% begrenzt, weil dieses Additiv die mechanischen Eigenschaften des entstehenden EPDM-Vulkanisats massiv verschlechtert [39,40].

Gummipulver und Granulate – auch aus anderen Gummisorten – werden daher nur zur Herstellung einfacher Gummiprodukte geringer Qualität eingesetzt [41]. Auch die Verwendung von Gummipulver als Zuschlagsstoff in Zement [42] oder Asphalt ist eher als Notlösung anzusehen, wobei die letzte Anwendung mit EPDM-Vulkanisaten noch nicht systematisch untersucht wurde [43]. Tatsächlich wurde nicht sehr viel zum Recycling von EPDM veröffentlicht, denn die meisten publizierten und patentierten Arbeiten zur Wiederverwertung von Gummi(pulvern) beziehen sich auf andere, z.B. auf Styrol-Dien-Kautschuktypen [z.B.44,45,46,47].

Es wurde von Versuchen berichtet, die Verarbeitbarkeit und Kompatibilität von Gummipulvern durch z.B. Plasmabehandlung [48] oder durch mikrobielle Verfahren [49] zu verbessern, doch sind diese Ansätze bislang in der Technik nicht etabliert. Ein vielversprechender Ansatz ist die Pfropfung von feingemahlenem ($d < 0.63$ mm) EPDM mit polaren Monomeren wie Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid oder Vinylacetat/Styrol. Das Verfahren benötigt allerdings eine aufzupfropfende makromolekulare Gegenkomponente, die als Kopplerkomponente an der Gummimehl-Matrixgrenzfläche wirkt. Es ist ein inhärenter Nachteil dieses Verfahrens, dass reaktive Monomere auch in die unvernetzte Gummimischung

eingearbeitet werden müssen [50,51]. Weitere Vorschläge für die Anwendung von EPDM Gummimehl sind Dachbeschichtungen aus EPDM-gefüllten Silikonharzen (15-30 wt% EPDM) [52], EPDM-Recyclat-gefüllte EPDM-Produkte, die in Gegenwart chemisch vernetzender Kupplungsprodukte [53] oder aus feinstvermahlenem, anoxidiertem EPDM-Recyclat erhalten wurden [54], sowie EPDM-Recyclat-gefülltes Polyethylen [55,56] oder Polypropylen [57] als thermoplastisches Elastomer.

Bisher wurden keine wirklich guten Verwertungsmöglichkeiten für EPDM-Vulkanisate gefunden, folglich verursachen EPDM-Abfälle neben den zusätzlichen Materialkosten ein Entsorgungsproblem. Da sie beim gegenwärtigen Stand der Technik nicht effizient weiter- / wiederverwendet werden können, ist nur die wenig umweltfreundliche Deponierung oder die Verbrennung großer Abfallmengen möglich.

Das Projekt hat als Lösungsweg vor, die Entwicklung eines Reaktivierungsverfahrens von EPDM-Kautschukabfällen durch Anwendung von flüssigen Polymeren zu ermöglichen, so dass eine Wiederverwendung für Produkte mit hoher Wertschöpfung möglich wird.

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines lösungsmittelfreien Reaktivierungsverfahrens von Mahlgut aus EPDM-Kautschuk durch Anwendung von flüssigen Polymeren (LP), ihre vollständige Reaktion zu kompatibilitätsfördernden Grenzflächen, sowie die Untersuchung der Verarbeitung des modifizierten Mahlguts als Systemkomponente in hohen Massenanteilen (bis zu 50 wt%) mit EPDM-Kautschuk.

Durch die Grenzflächenreaktivierung soll die Wiederverwertbarkeit von vernetztem EPDM-Kautschukabfall hergestellt und die Herstellung von Produkten ermöglicht werden, deren Eigenschaftsprofile mit denen von Neuwaren vergleichbar sind. Insbesondere gilt die Anstrengung der Vermeidung von EPDM-Deponiemüll bzw. dem Hinausschieben der thermischen Verwertung, was zur Verringerung der Umweltbelastung und einer Verbesserung der CO₂-Bilanz beiträgt.

Das Projekt bestand aus zwei Arbeitsbereichen, die parallel und weitgehend unabhängig voneinander zu bearbeiten waren:

Arbeitsbereich 1: Studium der Kompatibilisierung des EPDM-Kautschukabfalls mit Reaktivchemikalien bzw. flüssigen Polymeren (LP)

Task 1: Untersuchung der Quellungskinetik an EPDM-Modellkörpern und EPDM-Mahlgut (s.h. Bericht 1, April-Mai 2011)

Task 2a: Untersuchung der Reaktionskinetik der im EPDM eingedrungenen Reaktivchemikalien (s.h. Bericht 2, Juni-Dezember 2011)

Task 2b: Alternative Aktivierung von EPDM-Mahlgut mit oligomerem Ethylen-Propylen-Ethyliden Norbornen - "Flüssig-EPDM" (s.h. Bericht 2, Juni-Dezember 2011)

Task 3: Untersuchung der Korn-Morphologie gequollener und reaktiv-modifizierter EPDM-Körner mit flüssigen Polymeren - "LP" (s.h. Bericht 3, Januar–Juni 2012)

Task 4: Untersuchung der Kompatibilität des reaktivierten EPDM zu EPDM-Kautschuk (s.h. Bericht 4, Juli-Dezember 2012)

Task 4a: Mischung aus modifiziertem EPDM-Mahlgut und EPDM mit anschließender Vulkanisation zu EPDM-gefülltem EPDM (s.h. Bericht 4, Juli-Dezember 2012)

Task 4b: Herstellung neuer, industriell anwendbarer Kautschuk-Rezepturen mit aktiviertem EPDM-P und ökologischem Beschleuniger (s.h. Bericht 5, Januar-Juni 2013)

Arbeitsbereich 2: *Entwicklung von Kautschukrezepturen mit aktivierten EPDM-Partikeln und technische Umsetzung des Verfahrens im Betrieb der Firma MDS Meyer*

Task 5a: Optimierung des Modifizierungsprozesses von EPDM-Mahlgut im technischen Maßstab (s.h. Bericht 6, Juli-Dezember 2013)

Task 5b: Optimierung der Einarbeitung von modifiziertem EPDM-Mahlgut im technischen Maßstab (Januar-März 2014)

Reaktivierung und Kompatibilisierung von vulkanisierten Ethylen-Propylen-Dien-Kautschukabfällen durch Quellung mit komplementären Reaktivkomponenten

Arbeitsbereich 1: Studium der Kompatibilisierung des EPDM-Kautschukabfalls mit Reaktivchemikalien bzw. flüssigen Polymeren (LP)

Task 1: Untersuchung der Quellungskinetik an EPDM-Modellkörpern und EPDM-Mahlgut (s.h. Bericht 1, April-Mai 2011)

Ziel dieser Untersuchungen war die Ermittlung der benötigten Kontaktzeit zwischen EPDM-Partikeln und Reaktivchemikalien, um eine hinreichend große Eindringtiefe der Chemikalien in das EPDM-Netzwerk zu erzielen. Dazu wurden zunächst vernetzte EPDM-Modellkörper (Platten, Kugeln) in flüssige Reaktivchemikalien getaucht, um die zeitliche Massenzunahme zu bestimmen (1, 2, 4, 16, 32, 64 min), des Weiteren wurden die Modellkörper aufgeschnitten und die Eindringtiefe der Reaktionschemikalie mikroskopisch vermessen. Durch Vergleich der Eindringprofile mit Modellrechnungen konnte der effektive Diffusionskoeffizient der Reaktivchemikalie im untersuchten EPDM ermittelt werden. Mit diesen Kenntnissen wurden analoge Untersuchungen an EPDM-Mahlgut (EPDM-P) in einem Laborextruder durchgeführt, dazu wurde die Quellung des Mahlguts gravimetrisch verfolgt. Diese Untersuchungen waren mit den folgenden Reaktivchemikalien durchzuführen:

Task 1a: Quellung mit 2-Methylbutadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Hexen, 1,5-Hexadien und Styrol

Task 1b: Quellung mit Dodecyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)-acrylat, Hexandioldimethacrylat und Dodecyldioldimethacrylat

Die Bestimmung des Quellungsgrads, der Eindringtiefe der Reaktionschemikalien sowie die Modellierung mittels „Lag-Time“-Experiment für die effektive Diffusionskoeffizientenermittlung wurden in **Bericht 1** ausführlich beschrieben.

Die Quellexperimente an den zylindrischen Proben ergaben, dass Hexen, Styrol, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 1,5-Hexadien zu großen Massenanteilen vom Kautschuk aufgenommen werden (**Abb. 1** und **Abb. 2**).

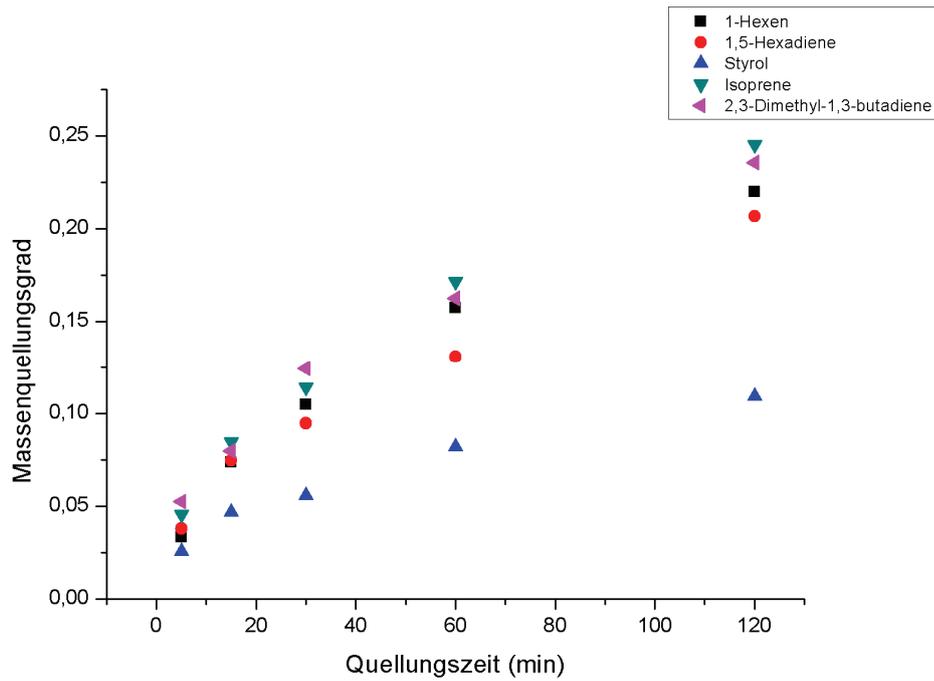


Abb. 1 Quellungsverhalten an zylindrischer EPDM-Probe in verschiedenen Monomeren bei verschiedenen Zeitintervallen nach Massenzunahme

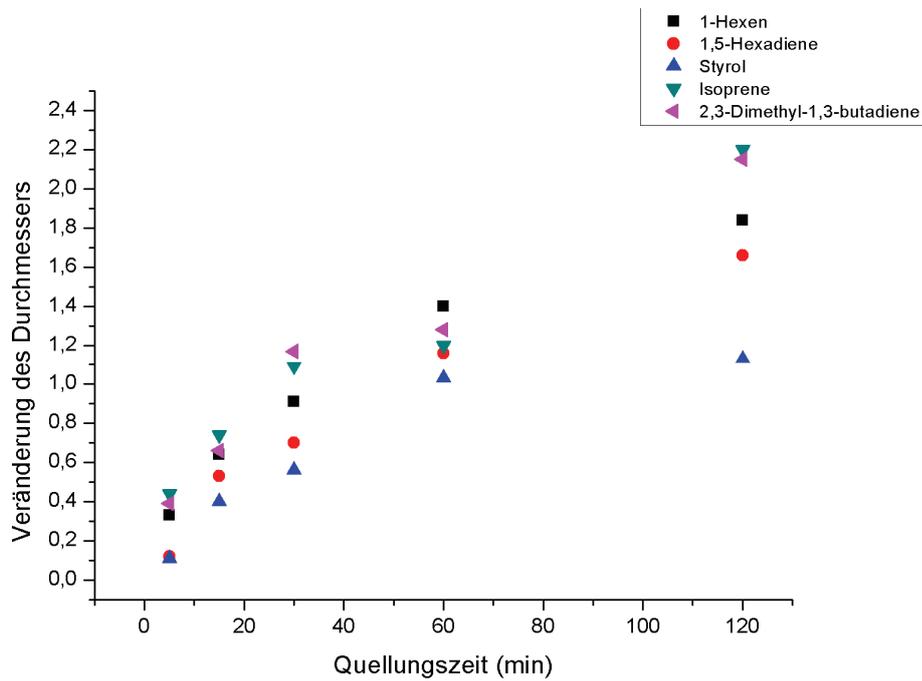


Abb. 2 Quellungsverhalten an zylindrischer EPDM-Probe in verschiedenen Monomeren bei verschiedenen Zeitintervallen nach Veränderung des Durchmessers

Aus der Quellungskinetik geht hervor, dass Quellungsmittel wie Styrol mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten von etwa $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ bis $2,29 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ in das Material eindringen.

Man kann daher abschätzen, dass bereits 10 Sekunden Kontaktzeit zwischen Reaktivchemikalie und EPDM-Proben genügen sollten, um eine Eindringtiefe von ca. 60 μm zu erreichen (**Tabelle 1**), was im Rahmen des Projekts ausreichend sein sollte.

Tabelle 1. Diffusionszeiten von Styrol in EPDM60-Proben 13.60 mm Durchmesser und 1 mm Dicke mit 0%, 10%, 25% und 100% EPDM-P-Anteilen

Proben	Diffusionszeiten [Min.]			
EPDM60 100%	42	46	40	42.66
EPDM60 + 10% EPDM-P	44	42	40	42.00
EPDM60 + 25% EPDM-P	50	55	55	53.33
EPDM-P 100%	75	73	70	72.66
EPDM-P 100% (vulkanisiert 0.3% S und 3% TMDT)	50	60	65	58.33

S-Schwefel; TMDM –Tetramethylthiuram disulfide

Im Rahmen von Task 1 wurden das zeitliche Quellungsverhalten sowie das Quellungsgleichgewicht an den Monomeren Hexen, Hexadien, Styrol, Isopren und Dimethylbutadien untersucht. Es gelang mittels „Lag-Time“-Experimenten, den effektiven Diffusionskoeffizienten von Styrol in EPDM- und EPDM-P-Gummimassen zu ermitteln. Weiterhin wurde ein mathematisches Modell zur Beschreibung des Quellungs- und Diffusionsverhaltens der Reaktivchemikalien in vernetztem EPDM aufgestellt, die zur Lösung der Gleichungen erforderlichen Programme geschrieben und das Modell auf das System EPDM / Styrol angewandt.

Task 2a: Untersuchung der Reaktionskinetik der in das EPDM eingedrungenen Reaktivchemikalien

In diesem Arbeitspaket wurden Reaktivchemikalien in das EPDM-P durch Quellung eingebracht und die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Dazu wurden im Falle des Arbeitsbereiches „Kompatibilisierung zu EPDM-Kautschuk“ Gemische aus den jeweiligen Monomeren und Radikalinitiatoren (Benzoylperoxid, t-Butylperoxid, AIBN) in das EPDM eingequollen und auf Polymerisationstemperatur erhitzt. Der Monomerumsatz wurde mittels IR-Spektroskopie sowie durch Extraktion der Polymerisate und kernresonanzspektroskopische Analyse der Extrakte verfolgt. Eine weitere Untersuchungsmethode stellte die *in situ* Polymerisation im Schwingungsrheometer dar, mit welchem die Schermoduli der Probe zeitabhängig verfolgt werden können.

Die radikalischen Polymerisationsverfahren unter Verwendung von: (a) 2-Methylbutadien (Isopren), (b) 2,3-Dimethylbutadien, (c) 1-Hexen, (d) 1,5-Hexadien, (e) Styren, Allylacrylat in bulk und Paraffinöl sowie oligomeren Ethylen-Propylen-Ethyliden-Norbornen („Flüssig EPDM“=LP) sind in **Bericht 2** zu finden.

Das Copolymersystem Styren:Isopren (1:9) erwies sich als geeignet für die Aktivierung von EPDM-Mahlgut (GM). Im Verhältnis Copolymer:GM = 1:45 zeigte es gute mechanische Eigenschaften; das Problem bestand aber in der langen

Reaktionszeit. Die Reaktionskinetik der radikalischen Copolymerisation Styren:Isopren ist zu langsam. Im Vergleich zum vulkanisierten EPDM-Mahlgut (P4) besitzen die Proben mit höherem Styrenanteil (P1, P2) geringere Zugfestigkeiten, während die Probe mit höherem Isoprenanteil (P3) gute mechanische Eigenschaften aufweist (**Tabelle 2**).

Tabelle 2 Ergebnisse der mechanischen Analyse an Styren:Isopren/EPDM-Proben P1-P4

Eigenschaften	Einheit	Soll-Werte	P 1	P 2	P 3	P 4 EPDM-P vulk.
Härte	IRHM-M	60±5	67.4	59.4	69.6	65.1
Zugfestigkeit	N/mm ²	≥ 9	6.25	5.82	11.91	12.34
Reißdehnung	%	≥ 300	680	612	470	485

Messungen nach EN 10204 3.1; ^{a)} (MDS-Meyer)

Das Verhältnis Styren:Isopren (1:9) zeigt sich geeignet für die Aktivierung von EPDM-P, das Problem besteht aber in der langen benötigten Reaktionszeit. Die Reaktionskinetik ist sehr langsam, im Extruder kann kein vollständiger Umsatz erhalten werden.

Acrylate polymerisieren wesentlich schneller als Styren und Isopren, daher wurde damit begonnen, ein neues (Co)-Polymerisationssystem auf Basis von Allylacrylat (AIIA) zu entwickeln. Die Selbstvernetzung des Monomers ist für die gegenwärtige Anwendung sogar vorteilhaft, weil sie in EPDM-P zur Bildung des erwünschten interpenetrierenden Netzwerks führt, welches in hohem Maße mit Allylgruppen funktionalisiert ist. Die Polymerisation von Allylacrylat verläuft fast 10³ mal schneller als im Copolymerisationssystem Styren:Isopren. Der Nachteil dieses Polymers ist die Härte des Produktes durch höhere Quervernetzungsgrade des Polymers. Dieser Nachteil wurde mittels Durchführung der Polymerisationsreaktion in Paraffinöl beseitigt. Es entstanden weiche, gelartige Produkte. Die Polymerisation konnte nicht bis zum vollständigen Umsatz des Monomers durchgeführt werden, der Geruch von monomerem AIIA blieb wahrnehmbar, d.h. diese Reaktion kann nicht industriell angewandt werden.

Task 2b: Alternative Aktivierung von EPDM-Mahlgut mit oligomerem Ethylen-Propylen-Ethyliden-Norbornen-“Flüssig EPDM“

Als umweltfreundliche Alternative zur Aktivierung von EPDM-Mahlgut können oligomere Ethylen-Propylen-Ethyliden-Norbornen („Flüssig EPDM“) angewandt werden. Flüssige EPDM-Polymere mit niedrigem Molekulargewicht mit verschiedenen Graden des Gehalts an ungesättigtem Ethylidennorbornen können eingesetzt werden für die Aktivierung der Gummipartikeloberfläche, da sie eine höhere Kompatibilität mit dem vulkanisierten EPDM aufweisen. Der Grad des ungesättigten Ethylidennorbornen-Dienmonomers in den flüssigen Polymeren spielt eine wichtige Rolle bei der Aktivierung. Er beeinflusst die mechanischen

Eigenschaften und eine höhere Vernetzungsdichte der reaktivierten Materialien ist zu erwarten.

Die **Abb.3** zeigt, dass die Vulkanisationszeit mit steigenden Anteilen EPDM-P zunimmt, außerdem werden die mechanischen Eigenschaften verbessert (**Tabelle3**).

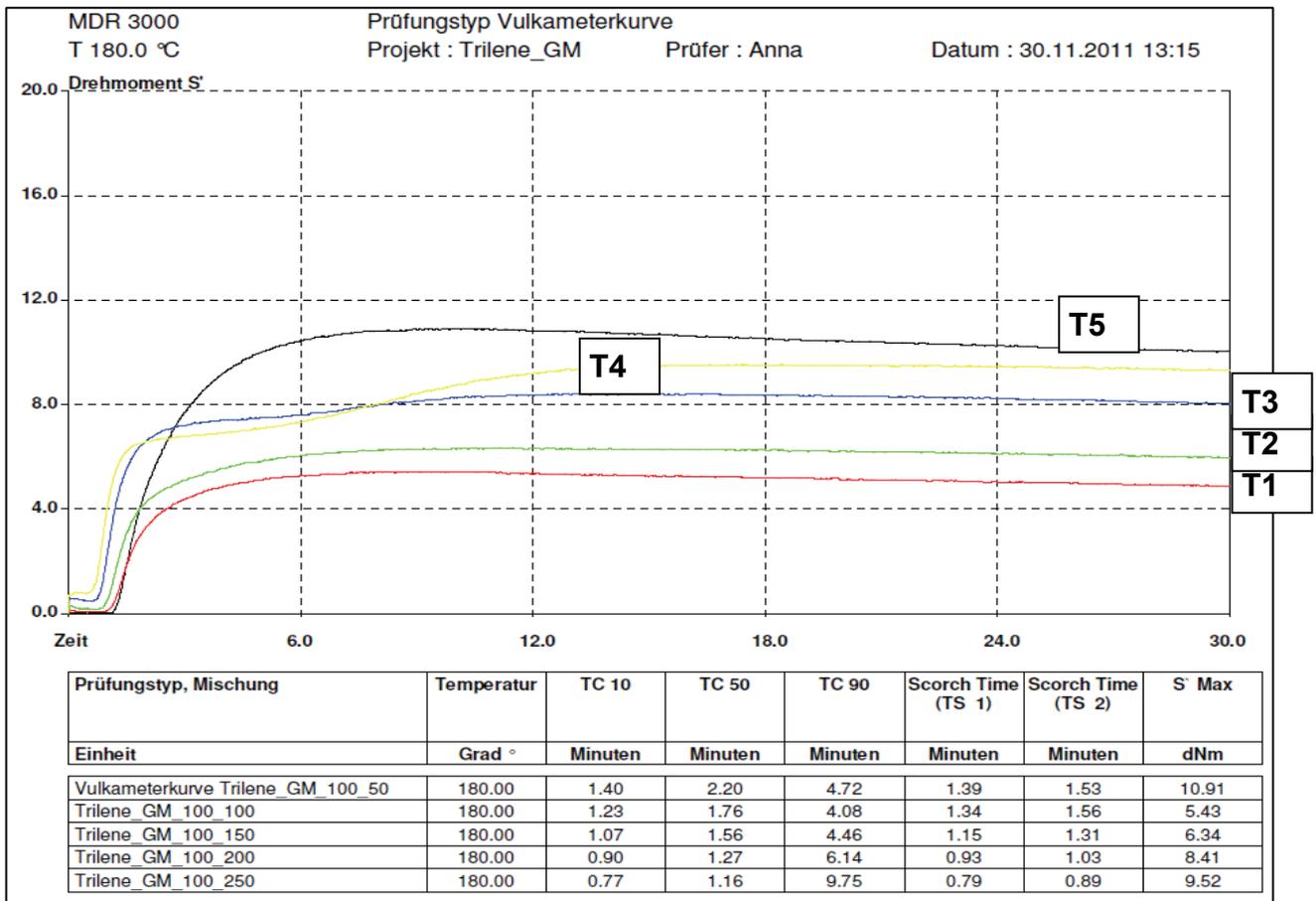


Abb.3 Vulkameterkurve 180°C

Tabelle 3 Ergebnisse der mechanischen Analyse der Proben T1-T5 ^{a)}

Eigenschaften	Einheit	Soll-Werte	T1	T2	T3	T4	T5
Härte	IRHM-M	60±5	43.7	32	42.7	43,6	48
Zugfestigkeit	N/mm ²	≥ 9	1.51	1.55	1.93	2.15	2.31
Dehnung	%	≥ 300	130	155	182	205	220

^{a)} (MDS-Meyer)

Die beste Härte, Zugfestigkeit und Dehnung wurden bei Probe **T5** mit **250 Teilen EPDM-P** gefunden. Das Gummimehl wirkt in dem Fall als Füllmaterial.

Task 3: Untersuchung der Korn-Morphologie gequollener und reaktiv-modifizierter EPDM-Körner mit flüssigem Polymer –“LP“ (s.h. Bericht 3, Januar–Juni 2012)

Task 4: Untersuchung der Kompatibilität des reaktivierten EPDM zu EPDM-Kautschuk (s.h. Bericht 4, Juli-Dezember 2012)

Task 4a: Mischung aus modifiziertem EPDM-Mahlgut und EPDM mit anschließender Vulkanisation zu EPDM- gefülltem EPDM (s.h. Bericht 4, Juli-Dezember 2012)

Die Aktivierung von EPDM-Kautschukabfällen mit flüssigen Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht wie Trilen ®, (unterstützt von Lion Copolymer, LLC. USA) wurde durchgeführt. Der Einfluss der Menge des EPDM-Partikelanteils und des Quervernetzersystem-Verhältnisses in LP / EPDM-P Kompositen auf die Vulkanisationgeschwindigkeit und die mechanischen Eigenschaften mit konstantem Quervernetzersystem wurden untersucht. Die Charakterisierung der Oberflächen von Kompositen durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde durchgeführt und die Vernetzungsdichte durch Quellen und TSSR-Messungen bestimmt.

In einer detaillierten Studie (**s.h. Bericht 3** und **Bericht 4**) wurden zwei Aspekte untersucht:

- 1) das optimale Verhältnis der EPDM-Kautschukabfälle und des flüssigen EPDM-Polymers;
- 2) die Wirkung der verschiedenen Mengen an Beschleunigern, Aktivatoren und Vernetzern auf das fertige Material.

Aus den Mikroskopie-Untersuchungen der Proben P4 bzw. P10 mit niedrigem und höherem Anteil an aktivierten EPDM-Partikeln (EPDM-P) 66% und 84% mit Trilen 67 geht hervor, dass das Gemisch bei Verwendung eines hohen Anteils an EPDM-Partikeln im flüssigen Polymer Trilen 67 einen besseren Dispergierungsgrad der EPDM-Partikel in der flüssigen Polymermatrix und Morphologie hat (**Abb. 4**).

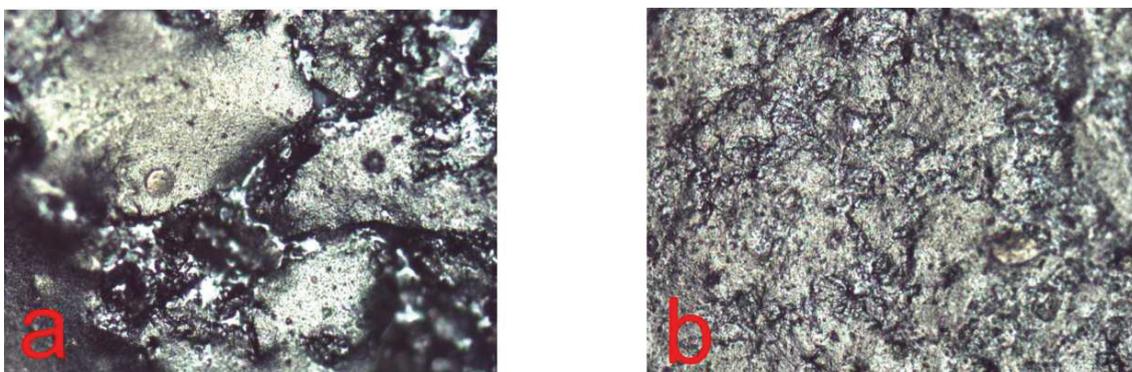
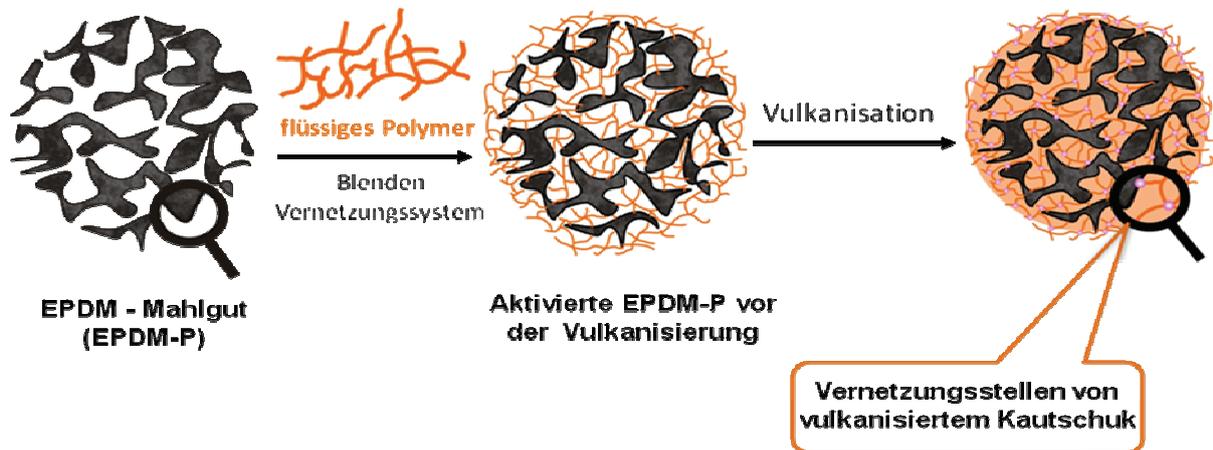


Abb. 4 Mikroskopieaufnahmen (10X) von Proben: a) P4-T67 (EPDM-P 66%) und b) P10-T67 (EPDM-P 84%)

Eine gebräuchliche Methode, die vulkanisierten Abfall-Gummipartikel chemisch zu aktivieren, ist die Behandlung des EPDM-P mit einem quervernetzungsfähigen Polymer, verbunden mit einem Mischprozess und einem Vulkanisationssystem (**Schema 1**).

Schema 1 Schematische Darstellung der chemischen Modifikation von EPDM-P



Zum ersten Mal wurde der Einfluss des Gummipartikel-(EPDM-P)Anteils mit flüssigem Polymer Trilen 67 (9,5% Ungesättigkeit) und Trilen 66 (4,5% Ungesättigkeit) untersucht. Der EPDM-P-Gehalt von 0,5 bis 0,9 Volumenanteilen EPDM-P variiert.

Die Kurven, die aus den Rheometer-Messungen erhalten wurden, zeigen das Ansteigen der Vernetzungsdichte - gemessen durch ein Ansteigen der Drehmoment als Funktion der Zeit (**Abb. 5 und Abb. 6**).

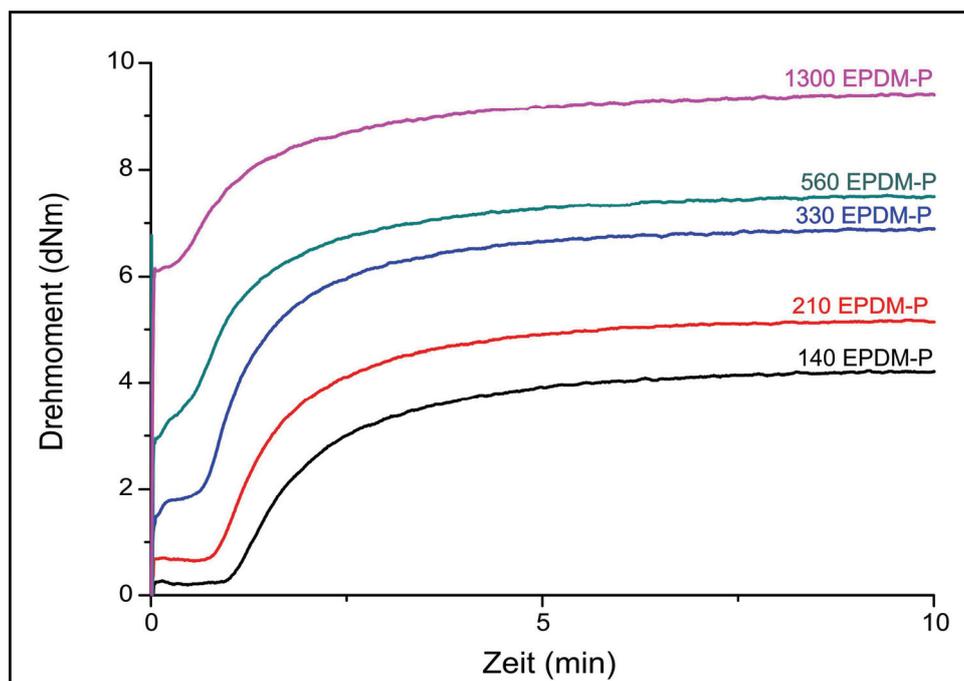


Abb. 5 Vulkameterkurven für die Proben mit Trilen 67

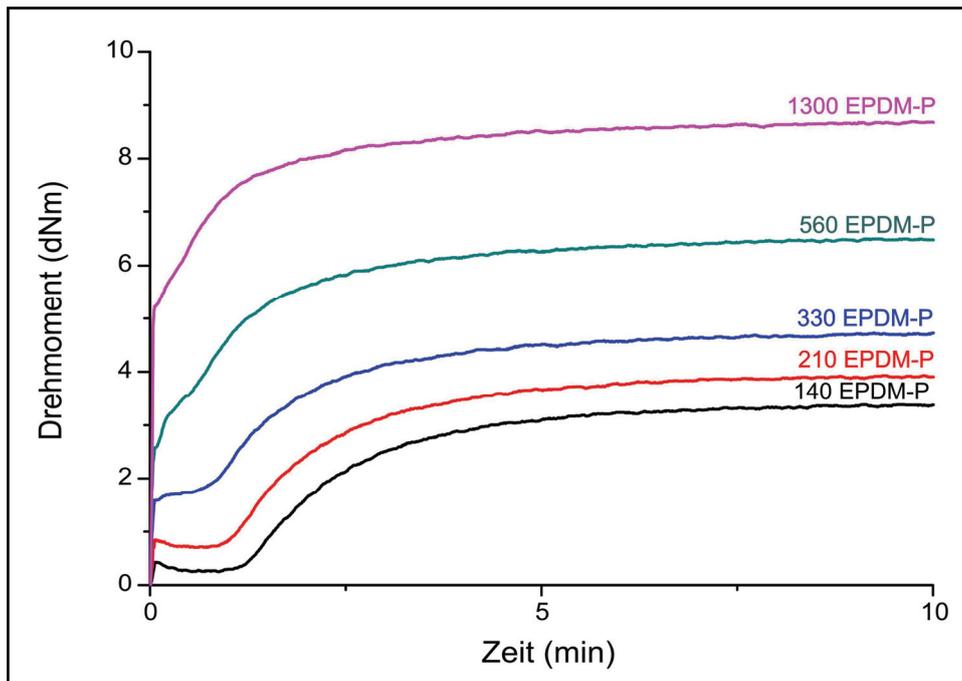


Abb. 6 Vulkameterkurven für die Proben mit Trilen 66

Auf den Vulkameterkurven hat das Drehmoment einen hohen Wert wenn der Gummipartikelgehalt ansteigt. Wie erwartet ist das Drehmoment der Proben mit Trilen 67 (Ungesättigkeit 9,5%) auch höher als das von Trilen 66 (Ungesättigkeit 4,5%). Dieses Verhalten kann dem Gehalt an Doppelbindungen im flüssigen Polymer zugeschrieben werden, die einen wichtigen Einfluss auf die Quervernetzungsdichte haben.

Das Ansteigen des maximalen Drehmoments kann daher in der guten Interaktion zwischen LP und EPDM-P begründet sein. Die t_{90} Vulkanisationszeit steigt mit dem Ansteigen des EPDM-P-Gehalts im Gemisch, was darauf hindeutet, dass noch aktive Vernetzer in den Partikeln vorhanden sind, die am Vulkanisationsprozess teilnehmen.

Die mechanischen Eigenschaften des vulkanisierten Gemisches werden ebenfalls vom EPDM-P-Inhalt beeinflusst. Die Härte (**Abb. 7**) nimmt mit Zunahme des EPDM-P-Inhaltes zu.

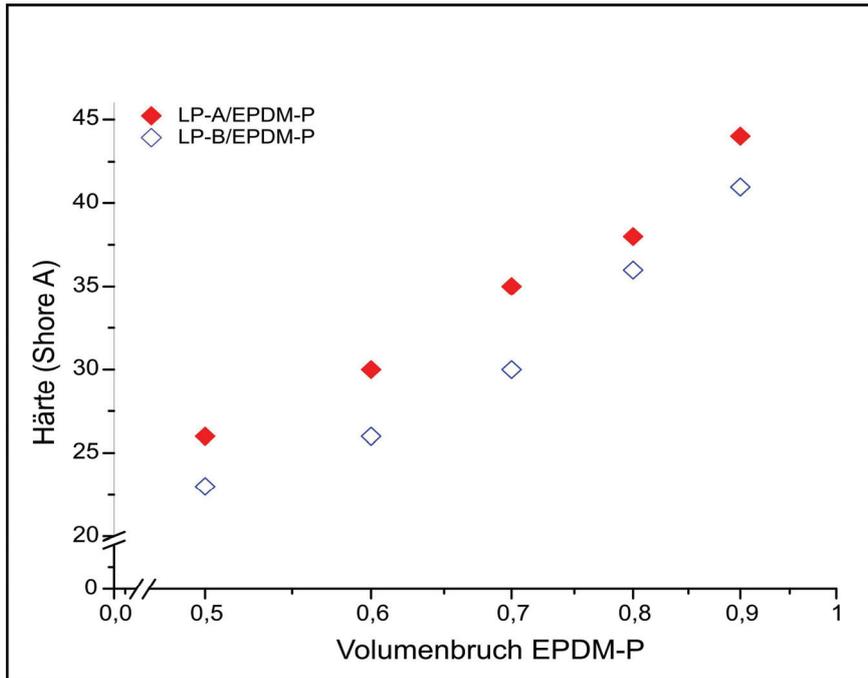


Abb. 7 Härte im Verhältnis zum Volumenanteil an EPDM-P aus LP-A und B/EPDM-P Kompositen

In **Abb. 8** ist die Zugfestigkeit im Verhältnis zum Volumenanteil des Gemisches dargestellt. Bei den Proben mit einem höheren Gehalt an Doppelbindungen (LP-A) steigt die Dehnbarkeit mit Erhöhung des EPDM-P-Anteils an. Ein ähnliches Verhalten kann bei den Proben mit weniger Doppelbindungen beobachtet werden (LP-B).

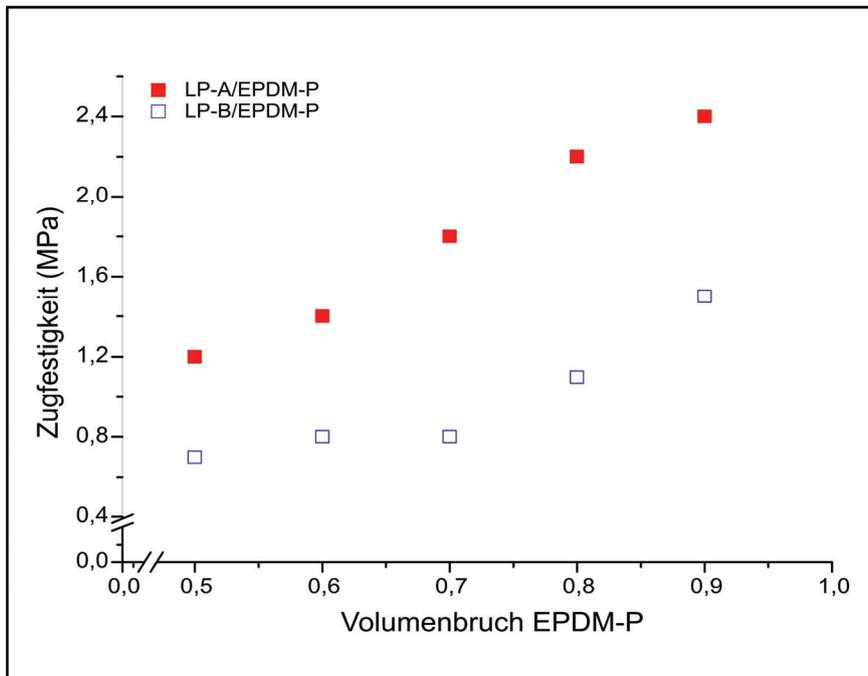


Abb. 8 Zugfestigkeit im Verhältnis zum Volumenanteil EPDM-P von LP-A und B/EPDM-P Kompositen

Bezüglich der Abhängigkeit der Dehnung vom Volumenanteil (EPDM-P) kann bei den 80% EPDM-P enthaltenden LP-A-Proben eine schnelle Erhöhung, gefolgt von einem maximalen Wert beobachtet werden. Die LP-B-Proben zeigen eine stetige Erhöhung der Dehnung mit einem Minimum bei 70% EPDM-P-Gehalt.

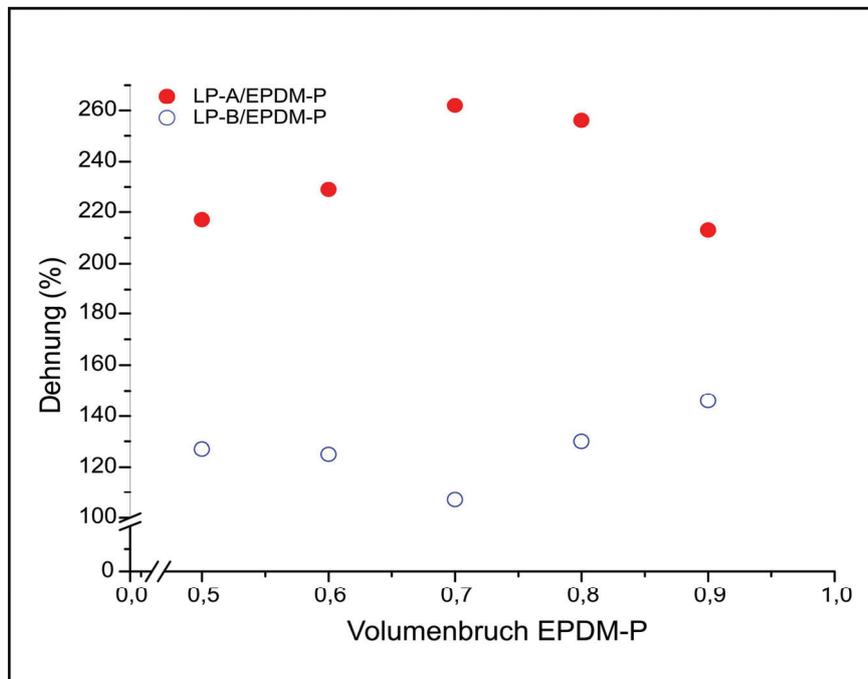


Abb. 9 Dehnung im Verhältnis zum Volumenanteil an EPDM-P aus LP-A und B/EPDM-P Kompositen

Die Anwesenheit von LP mit unterschiedlichem Grad an Ungesättigtheit (9,5% bei LP-A und 4,5% bei LP-B) spielt eine wichtige Rolle in den Vulkanisationsprozessen und den mechanischen Eigenschaften. Diese Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kann dem im EPDM-P enthaltenen Füllstoff zugeschrieben werden.

Der Anteil an Aktivatoren und Beschleunigern in einer Rezeptur hat einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des EPDM-Vulkanisats. Als zweiter Aspekt wurde der Einfluss des Quervernetzungssystems (Aktivatoren-Beschleuniger-Vernetzungsmittel) auf die aktivierten Gummipartikel mit flüssigem Polymer Trilen 67 (9,5% Ungesättigtheit) und Trilen 66 (4,5% Ungesättigtheit) untersucht.

Um den Einfluss der Aktivatoren, Beschleuniger und Vernetzungsmittel auf die Mischung zu untersuchen, wurden Proben mit konstantem Gehalt an Trilen/EPDM-P und verschiedenen Aktivator-Beschleuniger-Vernetzungsmittel-Verhältnissen (phr) hergestellt.

Der Einfluss der verschiedenen Verhältnisse Aktivatoren-Beschleuniger-Vernetzungsmittel auf die Vulkanisationszeit des EPDM-Vulkanisats ist in **Tabelle 4** dargestellt.

Bei den Proben ohne Aktivatoren und Quervernetzungssystemen wurden unterschiedliche Werte im Vulkanisationsverhalten festgestellt. Die Proben A4a und B4a ohne Vulkanisationssystem wurden ebenfalls in kleinem Maße vulkanisiert, wahrscheinlich bedingt durch Abfall-Vulkanisationsmaterial, das vom EPDM-P in die flüssige EPDM-Phase gewandert ist. Die Probe mit LP-A zeigt eine kleine Differenz zwischen maximalem und minimalem Drehmoment und einen sehr hohen Wert der Vulkanisationszeit. Nichtsdestotrotz ist der Wert des Δ -Drehmoments bei den LP-B-Proben (die Differenz zwischen maximalem (M_H) und minimalem (M_L) rheometrischem Drehmoment) sehr niedrig und die Vulkanisationszeit hat einen niedrigeren Wert. Das Δ -Drehmoment des Gemisches stieg stark an, was beweist, dass das Vulkanisationssystem einen großen Einfluss auf die Vernetzungsreaktionen zwischen EPDM-P und LP als auch auf LP hat. Die Unterschiede bei den Proben mit LP-A und LP-B können der Konzentration von Doppelbindungen in den flüssigen Polymeren zugeschrieben werden. Offensichtlich können die Doppelbindungen zusammen mit einem passenden Vulkanisationssystem die Oberfläche des Partikels aktivieren und ihm dadurch höhere Quervernetzungswerte verleihen. Durch systematisches Erhöhen der Aktivatoren und des Vulkanisationssystems (Proben 0 – 4.8 phr Schwefel) kann ein lineares Ansteigen des Minimum- und des Maximum-Drehmoments beobachtet werden, während die Scorch-Zeit abnimmt. Proben mit einem hohen Gehalt an Aktivatoren (6.0 phr Schwefel), Beschleunigern und Schwefel weisen eine höhere Vulkanisationszeit t_{90} auf.

Es kann geschlussfolgert werden, dass Beschleuniger von den Abfall-Gummipartikeln zur Matrix abwandern, dass aber Aktivatoren und Schwefel für die Vervollständigung der Vulkanisationsreaktion benötigt werden.

Das Hinzufügen von Aktivatoren erhöht die Effizienz des Vulkanisierens und der Vulkanisationseigenschaften durch Reduzierung der Vulkanisationszeit. In diesem Fall ist durch Anwenden ausschließlich von Gummiabfallpartikeln und Flüssigem Polymer, ohne Hinzufügen von Rohkautschuk EPDM die Konzentration der Aktivatoren generell höher.

Tabelle 4 Vulkanisations-Charakteristik von LP/EPDM-P Kompositen mit unterschiedlichem Inhalt von Quervernetzungssystem und konstantem Volumenanteil an EPDM-P

Vulkanisations- charakteristik	Probe Nr.											
	A4						B4					
	a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e	f
Min. Drehmoment (M_L), dN·m	2.86	3.53	3.19	2.58	2.41	2.45	3.65	3.48	3.23	3.00	2.76	2.49
Max. Drehmoment (M_H), dN·m	4.73	7.55	10.51	12.32	13.49	14.12	4.00	6.54	8.01	9.52	10.28	10.71
Δ drehmoment ($M_H - M_L$), dN·m	1.87	4.02	7.32	9.74	11.08	11.67	0.35	3.06	4.78	6.52	7.52	8.22
Optimale Härungszeit (t_{90}), min	6.08	4.04	2.87	2.79	2.83	3.26	1.59	4.45	4.23	4.97	4.70	5.70
Scorch Zeit, min	1.01	0.77	0.68	0.67	0.71	0.75	0.00	0.92	0.91	0.93	0.94	0.97

Der Einfluss der verschiedenen Verhältnisse Aktivatoren-Beschleuniger-Vernetzungsmittel auf die mechanischen Eigenschaften des EPDM-Vulkanisats ist in **Tabelle 5** dargestellt.

Tabelle 5 Mechanische Eigenschaften von LP/EPDM-P mit unterschiedlichem Inhalt von Quervernetzungssystem und konstantem Volumenanteil an EPDM-P

	Probe Nr.											
	A4						B4					
	a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e	f
Härte, Shore A	31	38	44	48	50	53	16	36	39	43	46	48
Zugfestigkeit, MPa	0.7	2.2	5.1	6.0	6.3	6.0	0.2	1.1	2.2	3.2	3.9	4.6
Dehnung, %	80	256	309	323	298	275	14	130	181	227	246	253

Die mechanischen Eigenschaften der Proben sind in Abhängigkeit von den Anteilen im Quervernetzsystem sowie vom Grad der Ungesättigtheit des LP, das für die Aktivierung von EPDM-P benutzt wird.

Für alle Proben gilt, dass die Härte, die Zugfestigkeit und die Dehnung mit Ansteigen des Aktivatoranteils, des Vulkanisationssystems und des Gehalts an Doppelbindungen zunehmen. Die Proben, die das flüssige Polymer mit einem höheren Grad an Ungesättigtheit enthalten (A4), zeigen bessere mechanische

Eigenschaften verglichen mit den Proben, welche weniger Doppelbindungen enthalten (B4). Der beste Wert wurde bei Probe **A4d** erzielt. Somit kann geschlussfolgert werden, dass ein hoher Gehalt an Vulkanisationssystem zu einer beträchtlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Offensichtlich wird dies durch eine hohe Vernetzungsdichte während der flüssigen EPDM-Phase begünstigt und möglicherweise durch Graftreaktionen zwischen dem flüssigen EPDM und den Abfall-EPDM-P verstärkt.

Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden angewandt, um die Morphologie von EPDM – als Startmaterial vulkanisiert – sowie der EPDM-P-Partikel, der LP und der neuen Verbindungen (LP/EPDM-P) zu untersuchen, **Abb. 10**.

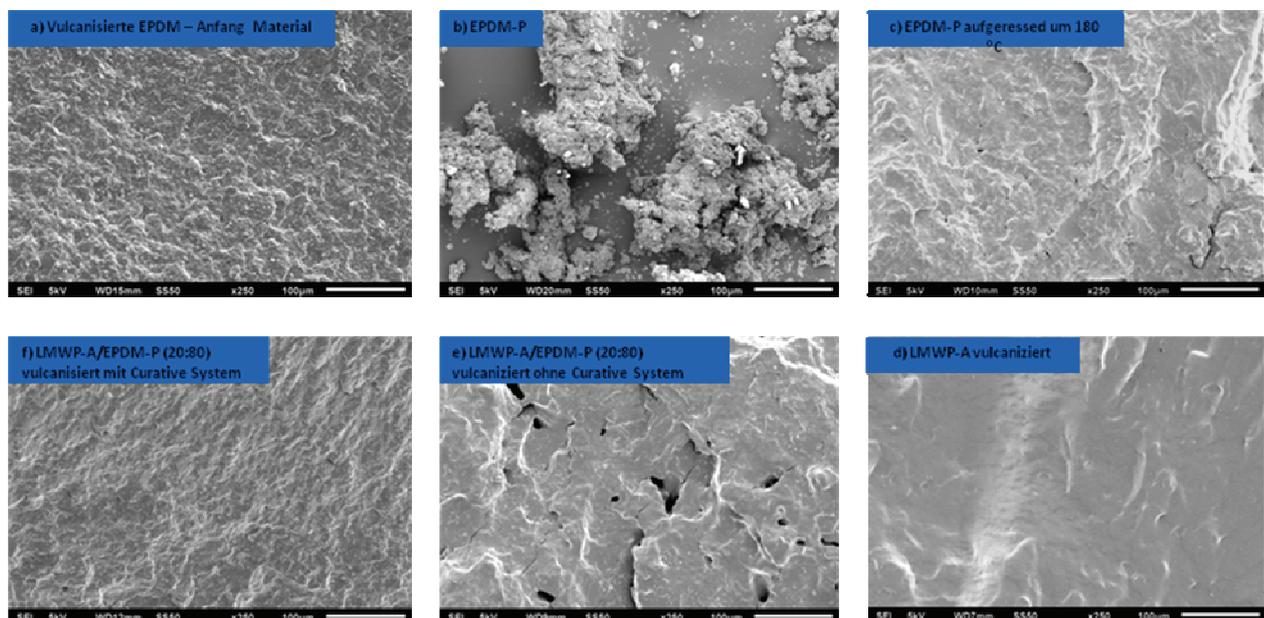


Abb. 10 SEM Aufnahmen von Proben: a) Vulkanisiertes EPDM – Anfangsmaterial; b) EPDM-P; c) EPDM-P aufgepresst um 180 °C; d) LP-A vulkanisiert; e) LP-A/EPDM-P (20/80, v/v) vulkanisiert ohne Vulkanisationssystem; f) LP-A/EPDM-P (20/80, v/v) mit Vulkanisationssystem

Die REM-Bilder zeigen eine gute Kompatibilität zwischen EPDM-P und LP. Man erhält ununterscheidbare Phasen mit einer einheitlichen und homogenen Oberfläche, ähnlich der Morphologie des Anfangsmaterials.

Das neue Gemisch, das 80% (v/v %) EPDM-P enthält, zeigte im Beisein des Vulkanisationssystems: ZnO/Stearinsäure/CBS/Schwefel 6/3/9/3.6 ununterscheidbare Phasen mit guter Einheitlichkeit und Homogenität, ähnlich der Morphologie des vulkanisierten EPDM als Startmaterial (**f, a**).

Die Quervernetzungsdichte gegenüber dem Volumenanteil von EPDM-P wird in **Abb. 11** dargestellt.

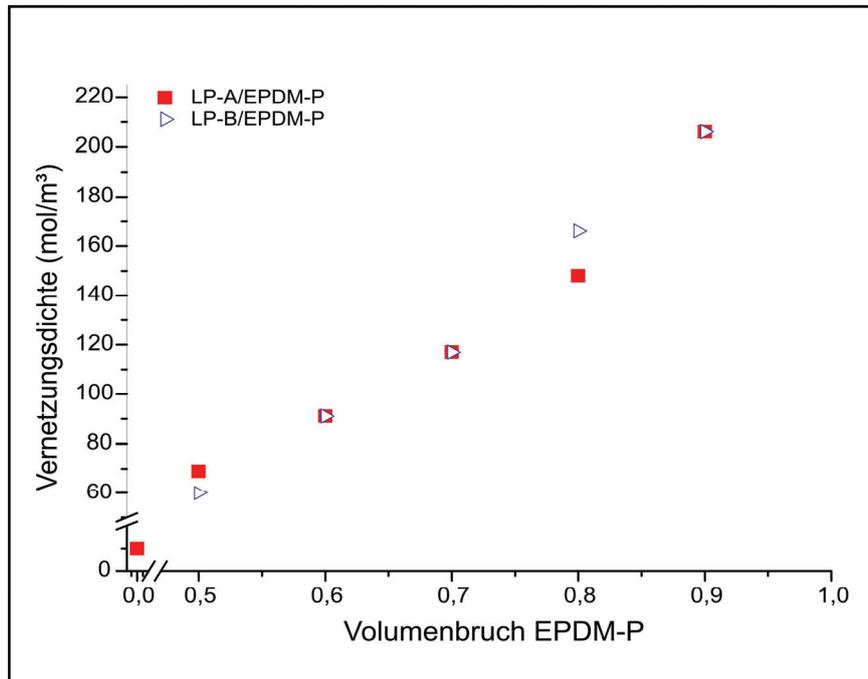


Abb.11 Quervernetzungsdichte bestimmt durch Quellmessungen von LP/EPDM- P mit unterschiedlichem Volumenanteil von EPDM-P und konstantem Quervernetzungssystem-Verhältnis

Das Ansteigen des EPDM-P-Gehalts führt zu einem deutlichen Ansteigen der Quervernetzungsdichte, was der guten Interaktion zwischen der Partikeloberfläche und dem flüssigen Polymer zuzuschreiben ist und zeigt, dass das Pulver in das dreidimensionale Netzwerk eingebaut wurde.

Wie aus der Graphik ersichtlich ist, ist die Quervernetzungsdichte des flüssigen Polymers allein, mit dem gleichen Vulkanisationssystem wie es für das Gemisch benutzt wurde, sehr niedrig im Vergleich zu den Proben mit EPDM-P-Gehalt. Allem Anschein nach ist das flüssige Polymer durch seine niedrigere Viskosität in der Lage, die Oberfläche der Partikel zu benetzen und als Brücke zu dienen, die die Partikel an die Elastomer-Matrix bindet.

Die Quervernetzungsdichte im Verhältnis zum Schwefelgehalt (phr) wurde bestimmt durch Quell- und TSSR-Messungen (**Abb. 12**). Sie wächst mit dem Ansteigen des Vulkanisationssystem-Anteils. Dies kann der Tatsache zugeschrieben werden, dass die Aktivatoren eine große Rolle bei der Festigung der Netzwerkstrukturen spielen, indem sie die Effizienz des Vulkanisationsnetzwerks steigern, was zu einem Ansteigen der Quervernetzungsdichte führt.

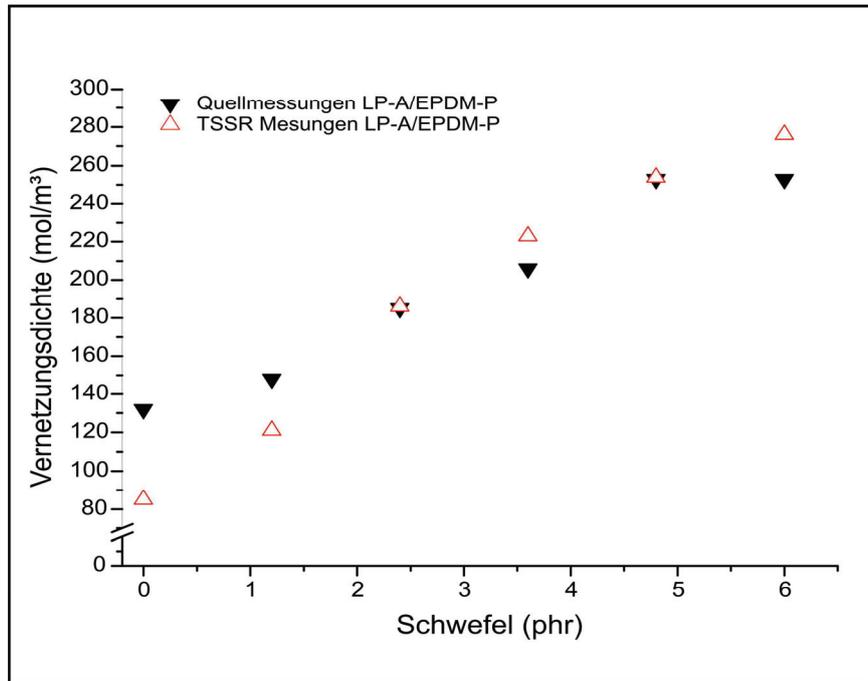


Abb. 12 Quervernetzungsichte bestimmt durch Quellmessungen und TSSR Messungen von LP/EPDM-P mit konstantem Volumenanteil von EPDM-P und unterschiedlichem Quervernetzungssystem-Verhältnis

Die Ergebnisse aus Lösungsmittel-Quellversuchen sind vergleichbar mit den Drehmoment-Änderungen in den rheometrischen Kurven. Die Zahlen, die aus den Quellversuchen erhalten wurden, entsprechen den Werten aus den TSSR-Messungen.

Die Vulkanisationscharakteristik, die Quervernetzungsichte, die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften des neuen LP/EPDM-P-Materials wurde im Hinblick auf EPDM-P-Ladung, auf die Abweichung des Dien-Gehalts im LP und auf die unterschiedlichen Anteile im Vulkanisationssystem untersucht.

Die Aktivierung von EPDM-Kautschukabfällen mit flüssigen Polymeren wurde mit niedrigem Molekulargewicht wie Trilen durchgeführt. Die durch die Mischung unterschiedlicher Anteile an EPDM-Kautschukabfällen (50% bis 90%) und Trilen (phr) mit Aktivator-Beschleuniger-Vernetzungsmittel erhaltenen Mischungen erzielten gute Werte in Bezug auf mechanische Eigenschaften, Vulkanisierzeit und Vernetzungsdichte. In der ersten Versuchsreihe (EPDM-P von 50% bis 90%) hat die Probe A4 das optimale Verhältnis der EPDM-Kautschukabfälle und des flüssigen EPDM-Polymeres zusammen mit einem optimalen Verhältnis an Beschleunigern, Aktivatoren und Vernetzern gezeigt, mit 80% Anteil an Gummimehl und Trilen 67 (Ungesättigtheit 9,5%) und ZnO:StS:CBS:S im Verhältnis 2:1:3:1.2 ohne Füllstoff (Ruß).

Das Hinzufügen von EPDM-P zum LP/EPDM-P-Komposit resultiert in einem Ansteigen der Quervernetzungsichte, in maximalem Drehmoment und guten mechanischen Eigenschaften, aber einem Sinken der Scorch-Zeit.

Als die Anteile Aktivator-Beschleuniger-Vernetzungsmittel systematisch abgewandelt wurden, zeigte die Probe **A4d (Tabelle 5)** die besten Werte bezüglich der

mechanischen Eigenschaften. Durch Anwendung von EPDM-P mit einem Volumenanteil von 0.8, aktiviert mit LP und einem guten Vulkanisationssystem (ZnO:StS:CBS:S im Verhältnis 6:3:9:3.6) sowie ohne Hinzufügen von Roh-EPDM, wurde aus den Werten des Anfangsmaterials ein Gemisch mit **80% Härte**, **66% Zugfestigkeit** und **58% Dehnung** erhalten.

Der Prozentsatz an Dien spielt eine wichtige Rolle bezüglich der Vulkanisationscharakteristik und der mechanischen Eigenschaften.

Task 4b: Herstellung neuer, industriell anwendbarer Kautschuk-Rezepturen mit aktiviertem EPDM-P und ökologischem Beschleuniger (s.h. Bericht 5, Januar-Juni 2013)

Die häufigsten Vulkanisationsmethoden für Kautschuk stützen sich auf Schwefel. Schwefel an sich ist ein langsames Vulkanisationsmittel, das eine lange Erwärmungsdauer benötigt und eine unbefriedigende Vernetzungseffizienz aufweist. Durch das Anwenden von Beschleunigern im Vulkanisationsverfahren kann das Endprodukt eine hohe Qualität und gute Eigenschaften erreichen.

Während des Vulkanisationsverfahrens verflüchtigen sich die in der Kautschukrezeptur verwendeten Inhaltsstoffe und steigen als Rauch und Dampf in die Luft. Die Beschleuniger wie z.B. Dithiocarbamat und Thiuram stehen unter dem Verdacht, für Menschen krebserregend zu sein.

Aus Gründen der Ökologie und der Gesundheitssicherheit wurden in den letzten Jahren Nitrosamin-freie Verbindungen entwickelt, die jene Vulkanisationsmittel ersetzen sollten, die im Laufe des Verfahrens krebserregendes Nitrosamin absondern. Die in der Kautschukrezeptur verwendeten Beschleuniger sind Nitrosamin-freie Verbindungen.

Diese Tatsache ist extrem wichtig, nicht nur im Hinblick auf die menschliche Gesundheit, sondern auch im Hinblick auf die Umwelt.

In dieser Studie wurde die Entwicklung zweier Rezepturen mit möglicher Anwendung in der Industrie erforscht, wobei zwei unterschiedliche Arten von Vulkanisationsmitteln verwendet wurden. Beide Referenzrezepturen zeigten eine gute Vulkanisationscharakteristik und gute mechanische Eigenschaften. Die Probe, in der CBS als Beschleuniger verwendet wurde, wies bessere Werte auf als die Probe, die MBT beinhaltete.

Im ersten Schritt schlugen wir zwei EPDM Kautschukrezepturen vor, die auf Industriebene mit zwei Arten von Vulkanisationsmitteln angewandt werden können. Um den Einfluss der Vulkanisationsmittel in den vorgestellten Proben zu untersuchen, wurden Rheometer-Messungen durchgeführt. Die entsprechenden

Rheometer Diagramme der beiden Referenz-EPDM-Verbindungen bei 180°C sind in **Abb. 13** dargestellt.

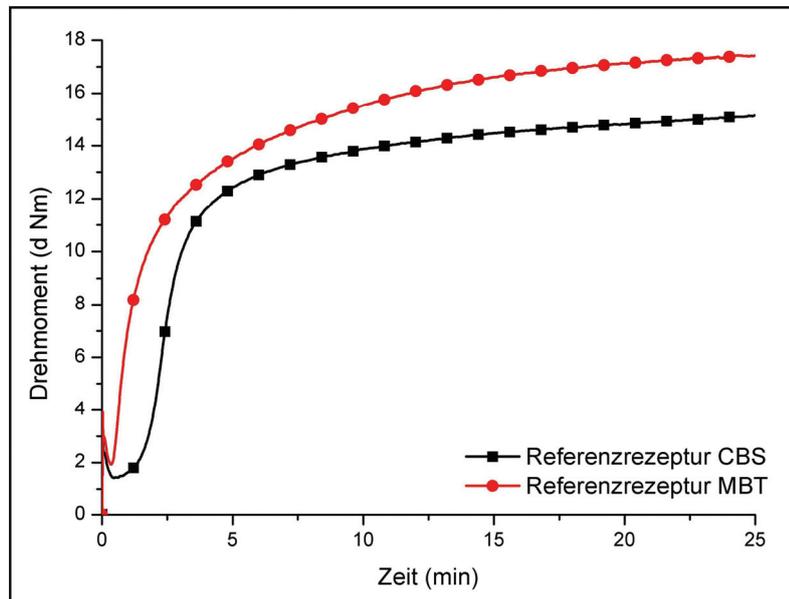


Abb. 13 Rheometerkurven der Referenzmischungen mit CBS und MBT bei 180 °C

Faktoren, die im Herstellungsprozess wichtig sind, sind die Viskosität und die Scorch-Zeit. Aus **Abb. 13** geht hervor, dass die Probe mit CBS bessere Werte im Bereich des Minimum-Drehmoments und der Scorch-Zeit hat als die Probe mit MBT. Δ Drehmoment und die optimale Vulkanisationszeit sind bei beiden Proben annähernd gleich.

Zweitens untersuchten wir die Wirkung der aktivierten/unaktivierten Kautschukabfallpartikel in Anteilen von 25%, 50% bzw. 75%.

Die Eigenschaften der resultierenden Verbindungen wurden mittels physikalischer, chemischer und mechanischer Methoden untersucht.

Mechanische Eigenschaften der Proben sind in **Abb. 14-17** dargestellt. Das Ansteigen von EPDM-P in der Zusammensetzung führt zu einem Abnehmen der Härte und des Druckverformungsrests sowie zu einem Ansteigen der Dehnung und der Zugfestigkeit. Die Proben mit Vulkanisationsmitteln im Vorbatch **Abb. 14-17 (b)** – weisen bessere Werte auf als die Proben ohne Vulkanisationsmittel im Vorbatch **Abb. 14-17(a)**.

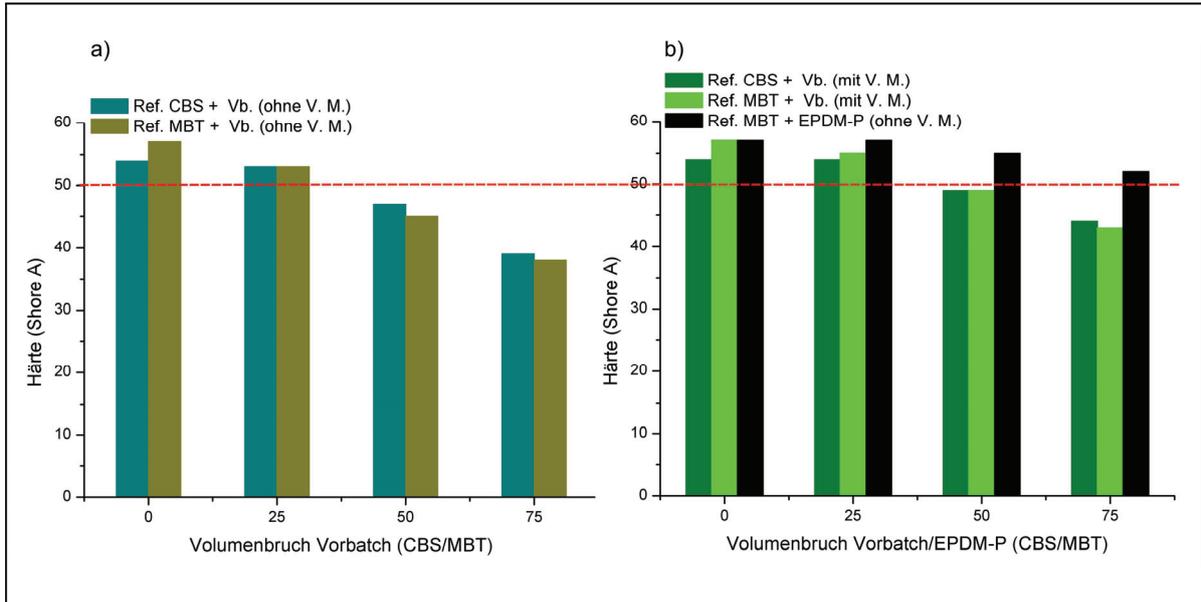


Abb. 14 Härte der Kautschukmischungen mit CBS/MBT/EPDM-P a) ohne Vulkanisationsmittel (V.M.) im Vorbatch (Vb.); b) mit Vulkanisationsmitteln im Vorbatch

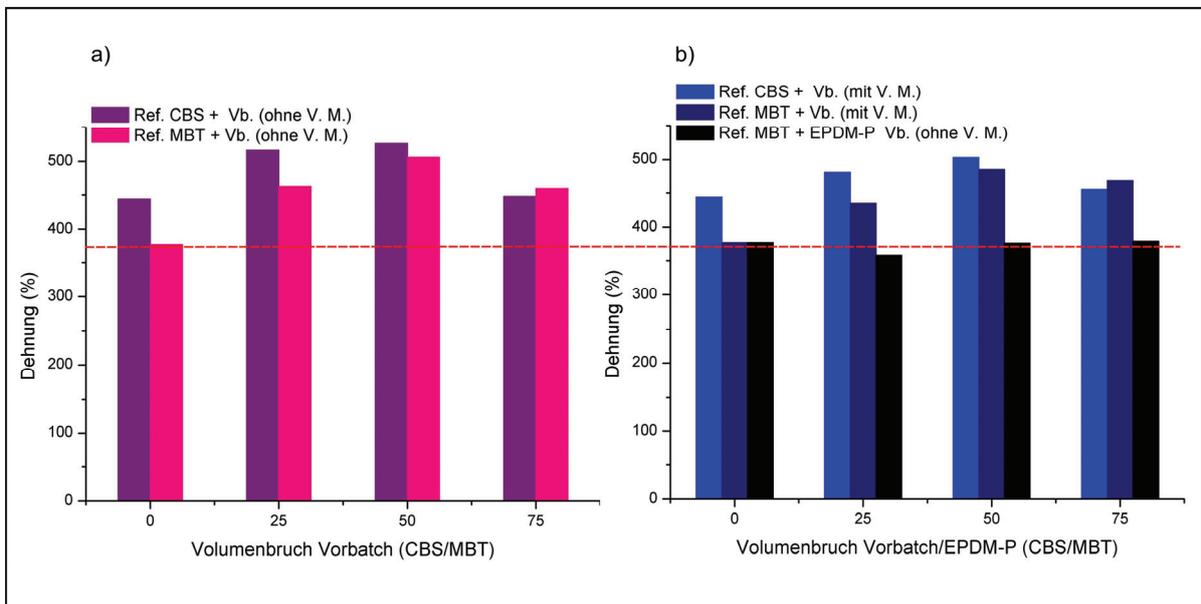


Abb. 15 Bruchdehnung der Kautschukmischungen mit CBS/MBT/EPDM-P a) ohne Vulkanisationsmittel (V.M.) im Vorbatch (Vb.); b) mit Vulkanisationsmitteln im Vorbatch

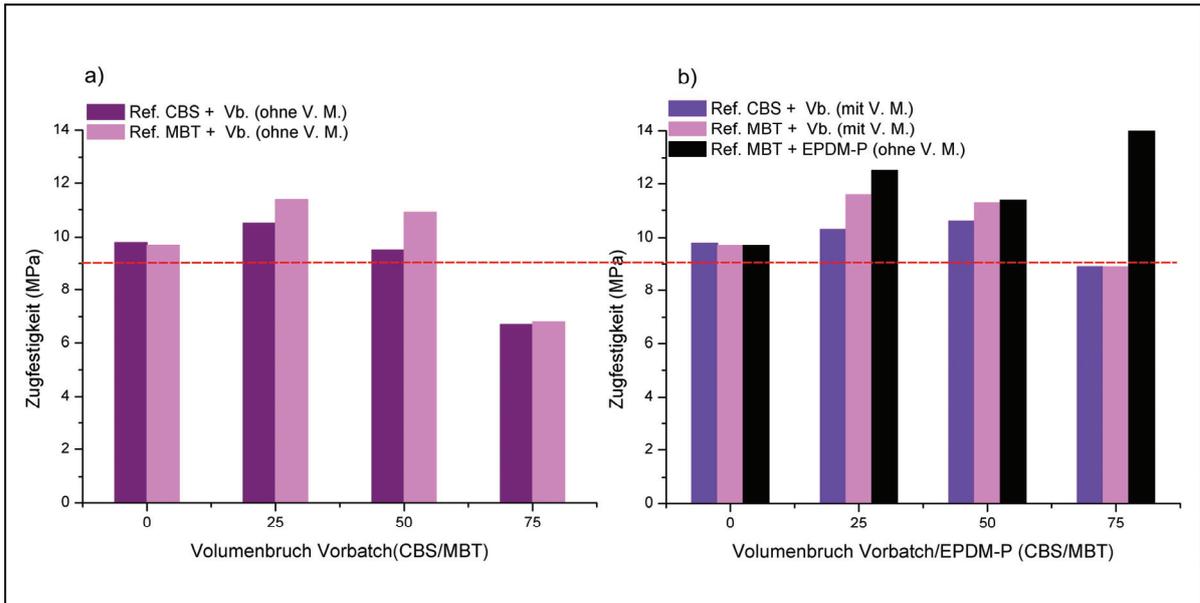


Abb. 16 Zugfestigkeit der Kautschukmischungen mit CBS/MBT/EPDM-P a) ohne Vulkanisationsmittel (V.M.) im Vorbatch (Vb.); b) mit Vulkanisationsmitteln im Vorbatch

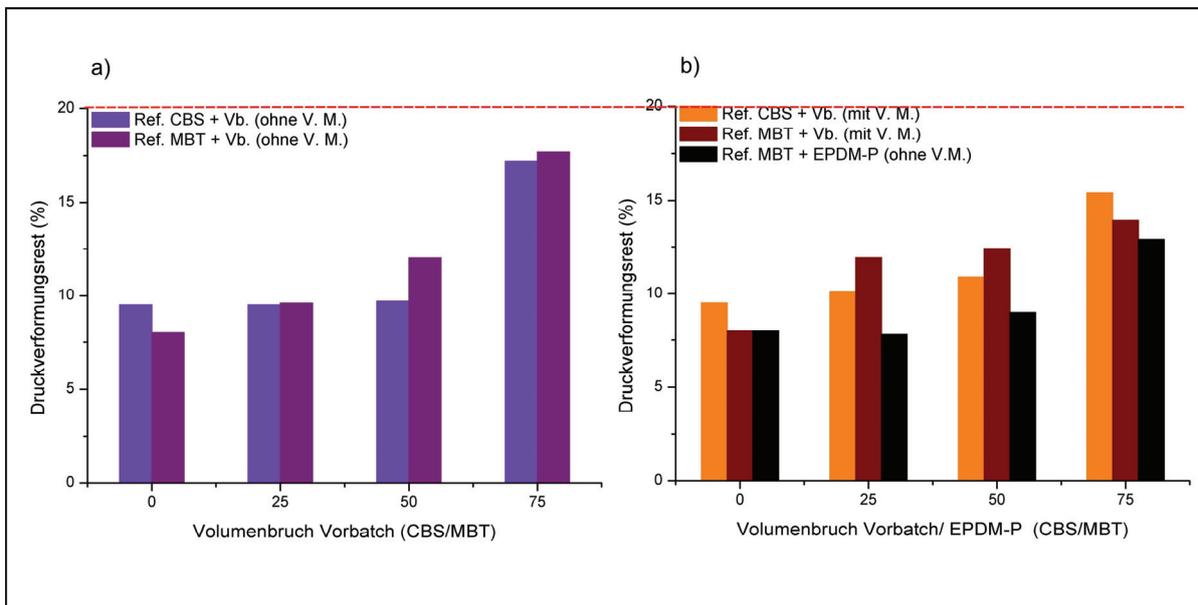


Abb. 17 Druckverformungsrest der Kautschukmischungen mit CBS/MBT/EPDM-P a) ohne Vulkanisationsmittel (V.M.) im Vorbatch (Vb.); b) mit Vulkanisationsmitteln im Vorbatch

Alle Gemische mit 25% bis zu 75% des aktivierten/unaktivierten EPDM-P als Zusatz zu dem Roh-EPDM-Kautschuk zeigen im Vergleich zu den Werten der Referenzrezepturen gute mechanische Eigenschaften wie: Zugfestigkeit,

Bruchdehnung, Druckverformungsrest. Die erhöhte Bruchdehnung und Zugfestigkeit sind Hinweise auf die verstärkende Wirkung des im EPDM-P enthaltenen Rußes.

Der wesentliche Nachteil bei Verwendung unaktivierter Partikel statt aktivierter EPDM-P besteht in der Viskosität der Probe. Bei einem höheren Gehalt an unaktivierten Partikeln (über 15%) steigt die Viskosität der Probe stark an, was die weitere Verarbeitung der Mischung verhindert. Bei höherem Gehalt an aktiviertem EPDM-P sinkt das maximale rheometrische Drehmoment, was auf eine abnehmende Vernetzungsdichte der Matrix hinweist, möglicherweise verursacht durch die Wanderung des Schwefels vom Roh-EPDM zum EPDM-P. Dieses Phänomen tritt nicht auf, wenn nur EPDM-P und LP verwendet wird.

Die Scorch-Zeit der Gemische sinkt mit Zugabe von EPDM-P als Folge der Abwanderung der Beschleuniger vom EPDM-P zum EPDM-Rohmaterial.

Die Verwendung von aktiviertem EPDM-P mit Flüssigpolymeren ist eine einfache und machbare Methode, die auch in industriellem Maßstab angewandt werden kann. Durch die Verwendung großer Mengen aktivierter Partikel als Ersatz für das Rohmaterial können neue Produkte mit wünschenswerten Merkmalen erhalten werden.

Im Vergleich zu anderen Methoden des Kautschuk-Recyclings bietet die chemische Aktivierung der Kautschukabfallpartikel unter Verwendung von Flüssigpolymeren ein hohes Potential beim Wiederverwerten von Kautschukabfall sowohl unter Umweltschutz- als auch unter wirtschaftlichem Aspekt.

Arbeitsbereich 2: *Entwicklung von Kautschukrezepturen mit aktivierten EPDM-Partikeln und technische Umsetzung des Verfahrens im Betrieb der Firma MDS Meyer*

Task 5a: Optimierung des Modifizierungsprozesses von EPDM-Mahlgut im technischen Maßstab (s.h. Bericht 6, Juli-Dezember 2013)

EPDM-Kautschukabfälle, durch Spritzgießen von EPDM-Kautschukmassen entstanden, können mit mehreren Monomeren oder flüssigen EPDM-Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht mit verschiedenen Gehalten an ungesättigtem Ethylidennorboren aktiviert werden und in Rezepturen den Rohstoff ersetzen. Es ist zu erwarten, dass sie die mechanischen Eigenschaften und die Vernetzungsdichte der reaktivierten Materialien beeinflussen.

Die Herstellung von Rohmaterial/EPDM-P/LP-Kompositen mit unterschiedlichem Ungesättigtheitsgrad und unterschiedlichem Gehalt an Ethylen sowie deren Vulkanisationsverfahren wurde beschrieben.

Der Gehalt an 5-Ethyliden-2-Norboren sowie der Anteil an Ethylengehalt wurden bei vier verschiedenen LPs variiert. Das EPDM-P und das Vulkanisationssystem wurden konstant gehalten. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl der ENB- als auch der Ethylengehalt die mechanischen Eigenschaften und die Vernetzungsdichte der

Verbindungen stark beeinflussen. Die Eigenschaften des resultierenden Verbundmaterials wurden mittels physikalischer, chemischer und mechanischer Methoden untersucht.

Mit Rheometeruntersuchungen wurde der Einfluss von ENB- und Ethylengehalt auf das Vulkanisationsverhalten des Rohmaterial/LP/EPDM-P-Gemisches untersucht. Die Vulkanisationscharakteristik der Mischungen wurde mittels Einsatz eines Dynamic Moving Die Rheometers (D-MDR-3000) bei 180°C festgestellt.

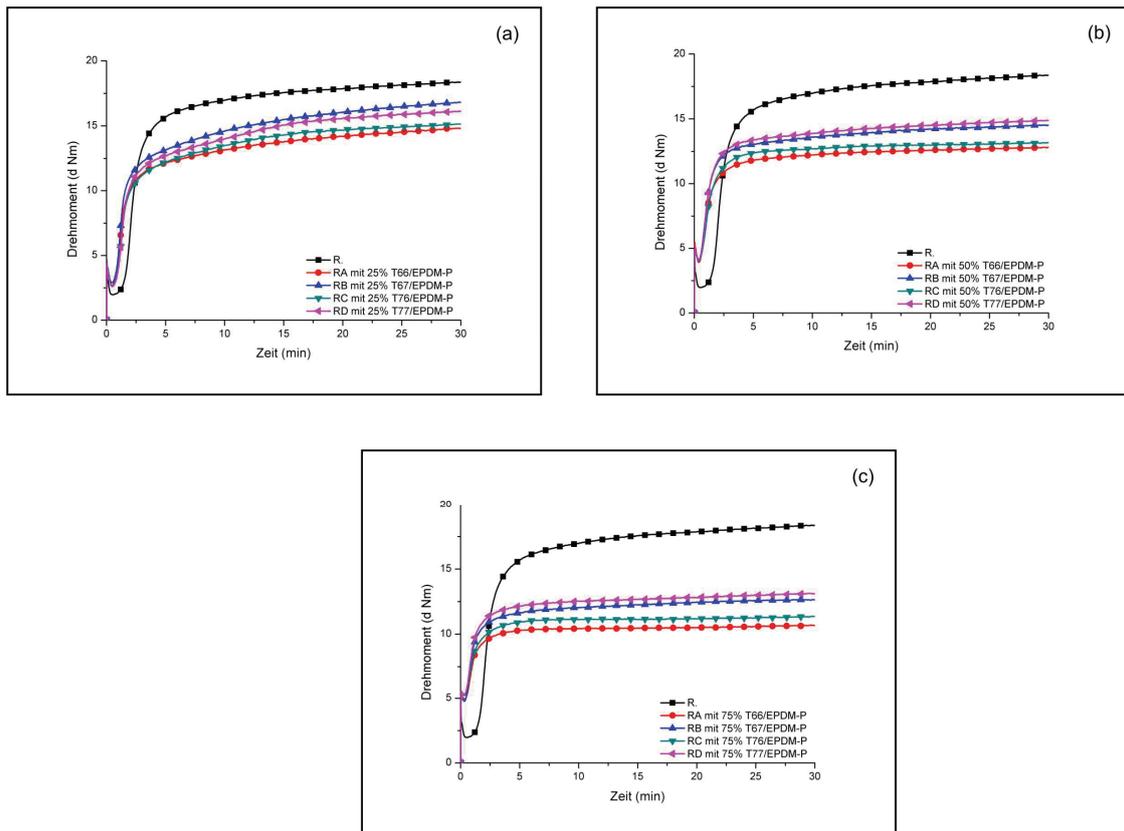


Abb. 18 Rheometerkurven der Referenzrezeptur (R) im Vergleich zu Kautschukmischungen RA; RB; RC; RD mit: (a) mit 25% Vb.; (b) mit 50% Vb.; (c) mit 75% Vb. (LP/EPDM-P)

Die Mischungen, die Polymere mit weniger Doppelbindungen enthalten (RA und RC) benötigen weniger Zeit zum Vulkanisieren. Dieses Verhalten ist erwartungsgemäß, da das Vorhandensein weniger Doppelbindungen bedeutet, dass die Vernetzungsreaktionen schneller geschehen als im Fall der Mischungen mit mehr Doppelbindungen (RB und RD). In allen Fällen sank t_{90} mit dem Erhöhen des Volumenanteils des aktivierten EPDM-P. Das Minimum-Drehmoment stieg mit dem Ansteigen der Menge der aktivierten Partikel, was sich auf die Viskosität der Komposite auswirkte. Während in diesem Fall die Anzahl der Doppelbindungen keine große Rolle spielt, ist der Gehalt an Ethylen wichtig. Die Mischungen mit einem

höheren Ethylengehalt (RC und RD) haben höhere maximale Drehmomente im Vergleich zu den Mischungen mit weniger Ethylengehalt (RA und RB). Das Maximum-Drehmoment und Δ Drehmoment sinken bei Erhöhen des Gehalts an aktiviertem EPDM-P. Die Scorch-Zeit sinkt leicht bei Erhöhen des Anteils an aktivierten Partikeln in den Probengemischen. Alle Proben zeigen niedrigere Werte als in der Referenzrezeptur; allerdings scheint dieser Parameter nicht durch den Dien- und Ethylen-Gehalt beeinflusst zu werden. Bezüglich der Scorch-Zeit kann kurz zusammenfassend gesagt werden, dass die Erhöhung des Gehalts an aktivierten Partikeln im Gemisch die Migration eines höheren Gehalts an Beschleunigern ermöglicht und dadurch den Start der chemischen Reaktionen während des Vulkanisationsprozesses beschleunigt und die Scorch-Zeit verkürzt. Eine Lösung könnte die Reduzierung der Beschleunigermenge im Vorbatch sein, was die Möglichkeit der Migration einer großen Menge von Beschleunigern einschränkt.

Die mechanischen Eigenschaften der Rohmaterial/LP/EPDM-P-Komposite sind in **Abbildung 19** und **Tabelle 6** dargestellt. Die Veränderungen in Härte, Zugfestigkeit, Dehnung und Druckverformungsrest wurden vom ENB- und Ethylengehalt beeinflusst.

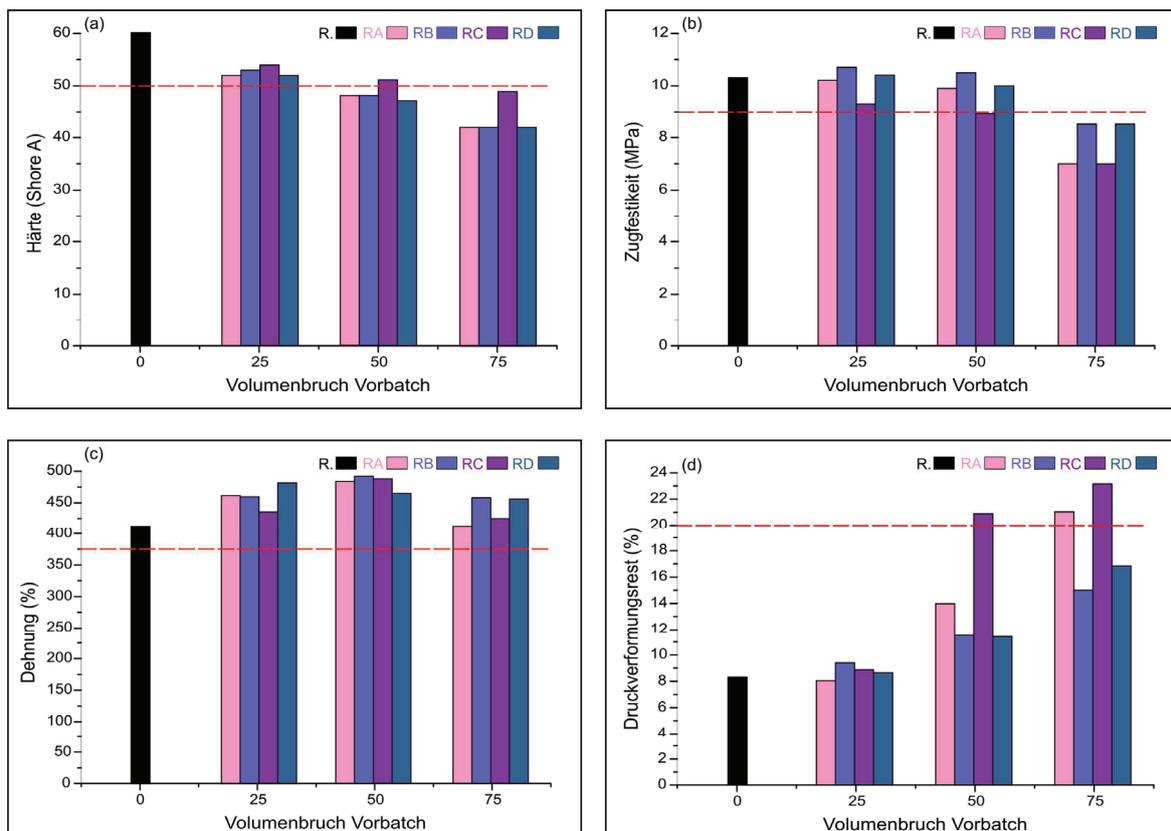


Abb. 19 Mechanische Eigenschaften von Referenzrezeptur und Kautschukmischungen RA; RB; RC; RD mit 25; 50 und 75% Vb. (LP/EPDM-P); (a)-Härte, (b)- Zugfestigkeit, (c)- Dehnung, (d)-Druckverformungsrest bei 70°C

Die Härte (**Abb.19a**) sinkt leicht bei Ansteigen der Menge der aktivierten Partikel. Dieses Verhalten wird erwartet, da die niedrigere Viskosität der Flüssigpolymere, die zur Aktivierung der Partikel verwendet werden, die Härte beeinflusst. Das Erhöhen der Menge der aktivierten Partikel in den Kompositen führt zu niedrigeren Härtewerten im Vergleich zur Referenzrezeptur (unten 50 Shore A).

Die Zugfestigkeit sinkt mit der Erhöhung der Menge der aktivierten Partikel. Jedoch wurden für die Proben RB und RD gute Werte erhalten, wenn bis zu 75% der aktivierten Partikel verbraucht wurden (**Abb. 19b**).

Die in **Abb. 19c** gezeigte Dehnung erbrachte exzellente Werte für alle Mischungen mit bis zu 75% an aktiviertem EPDM-P-Gehalt. Der Druckverformungsrest der Kompositen ist in **Abb. 19d** und **Tabelle 6** dargestellt.

Der Druckverformungsrest der Verbindungen steigt mit dem Erhöhen der Partikelmenge (**Abb. 19d**). Bei Einsatz von 25% der aktivierten Partikel in den Kompositen werden leichte Differenzen der Druckverformungsrestwerte festgestellt. Bei Einsatz von 50% bzw. 75% der aktivierten Partikel sind die Unterschiede in den Werten beträchtlich. In diesem Fall spielt der Dien-Anteil eine wichtige Rolle, indem er in den Proben mit höherem Ethylen-Norbornen-Gehalt – RB und RD - bessere Werte bewirkt. Das Entstehen dieser besseren Werte in den genannten Kompositen wird erwartet, da hier eine bessere Vernetzung das Material nach dem Verformen wieder in seine Originalform zurückzieht. Die Werte, die bei 23 °C bzw. bei -10 °C erhalten werden, stellen gute Ergebnisse für die Proben mit einem niedrigeren Ethylengehalt dar (**Tabelle 6**).

Tabelle 6 Druckverformungsrest von Referenzrezeptur und Kautschukmischungen RA; RB; RC; RD mit 25, 50 und 75% Vb. (LP/EPDM-P) bei verschiedenen Temperaturen

Proben	Druckverformungsrest (%)		
	70 °C, 24h (maximum 20%)	23 °C, 72h (maximum 12%)	-10 °C, 72h (maximum 40% - 50 Shore A)
R.	8.3	13.01	23.66
RA mit 25% Vb.	8.04	13.09	28.28
RA mit 50% Vb.	13.98	10.03	28.29
RA mit 75% Vb.	21.04	11.21	32.47
RB mit 25% Vb.	9.40	10.15	23.03
RB mit 50% Vb.	11.55	10.68	29.81
RB mit 75% Vb.	15.04	10.63	30.59
RC mit 25% Vb.	8.88	13.16	41.55
RC mit 50% Vb.	20.89	19.08	66.55
RC mit 75% Vb.	23.16	23.02	68.96
RD mit 25% Vb.	8.65	9.87	31.49
RD mit 50% Vb.	11.41	12.96	54.10
RD mit 75% Vb.	16.84	17.67	70.00

Die Proben mit einem Verhältnis von 75/25 Ethylen-Propylen (RC und RD) ergeben Druckverformungsrestwerte, die nicht für unsere Materialien verwertbar sind, da sie nicht mit der DIN-Norm für Elastomer-Dichtungen konform sind. Dieses Verhalten kann man mit dem in den Mischungen enthaltenen Ethylen erklären, das bei Absenken der Temperatur härter wird und das Material daran hindert, sich in seine ursprüngliche Form zurückzubilden.

Als kurze Schlussfolgerung kann festgestellt werden: Sollen neue Materialien entstehen, in denen bis zu 75% des Rohmaterials durch aktiviertes EPDM-P ersetzt wird, muss neben den technischen Parametern auch die Art und die Menge der im Aktivierungsprozess der Partikel eingesetzten Flüssigpolymere berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse der TSSR-Messungen bezüglich der Vernetzungsdichte der Mischungen sind in **Abb. 20** dargestellt. Die Werte der Kompositen mit aktiviertem EPDM-P (RA, RB, RC und RD) zeigen einen leichten Rückgang der Vernetzungsdichte im Vergleich zu den Referenzrezepturen. Diese Werte stimmen mit jenen aus den Quellungsmessungen und den Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften überein.

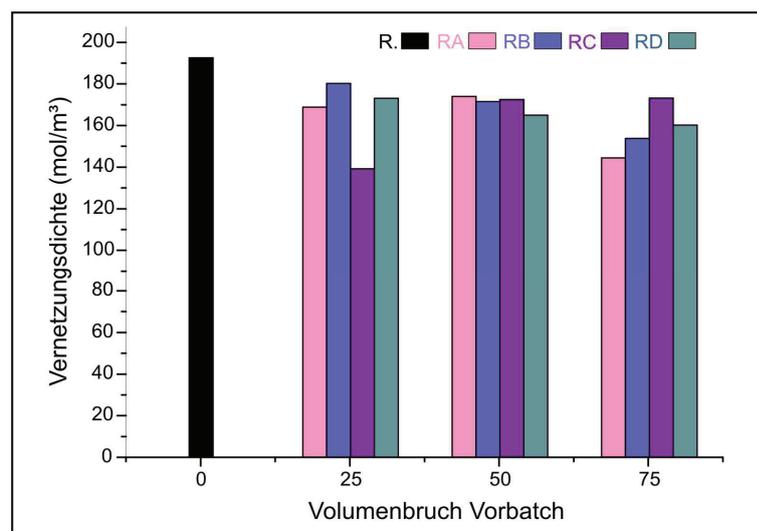


Abb. 20 Vernetzungsdichte bestimmt durch TSSR-Messungen von Referenzrezeptur und Kautschukmischungen RA; RB; RC; RD mit 25, 50 und 75% Vb. (LP/EPDM-P)

Die durch TSSR-Messungen (**Abb. 20**) erhaltenen Werte der Vernetzungsdichte stimmen mit den aus dem Quelltest erhaltenen Werten überein und entsprechen den Veränderungen des Drehmoments in den rheometrischen Kurven (**Abb. 18**). Die Vernetzungsdichte sank leicht mit dem Ansteigen der Menge an aktivierten Partikeln in den Kompositen und ließ damit die Werte für den Druckverformungsrest bei hohen Temperaturen (70° C) ansteigen. Mit diesem Sinken der Vernetzungsdichte zeigten auch die Werte für Härte und Zugfestigkeit die gleiche Tendenz. Auf der anderen Seite führt das Vermindern der Vernetzungsdichte zu einem Erhöhen der Dehnung

(bis zu 50% Ersatz der aktivierten Partikel), indem die Menge der aktivierten Partikel in den Proben erhöht wird.

In **Abbildung 21** sind die Eigenschaften des Vulkanisats gegenüber dem Volumenanteil der aktivierten Partikel dargestellt. Das zur Aktivierung der Partikel verwendete Polymer ist Trilen 67 (RB-Proben).

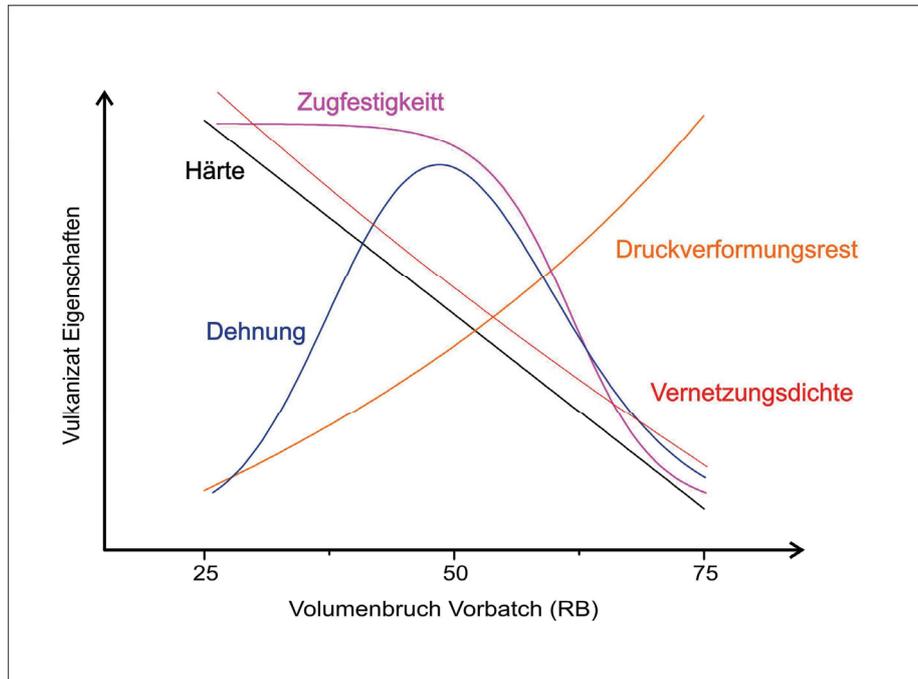


Abb. 21 Vulkanisat-Eigenschaften versus Volumenbruch Vorbatch (RB)

Das Ziel dieses Projekts ist die Aufstockung der Produktion von der Herstellung geringer Mengen im Gramm-Bereich im Labor zur Produktion von Mengen in der Größenordnung Kilogramm bis Tonnen in einer Fabrik - dies unter Beibehaltung einer hohen Qualität und Reproduzierbarkeit zu niedrigsten Kosten.

Der erste Versuch wurde bei der Firma MDS Meyer durchgeführt. Dabei kamen ein Einschnecken-Extruder und eine Spritzgießmaschine zum Einsatz. In dieser Versuchsreihe wurden 25% des Rohmaterials durch aktiviertes EPDM-P ersetzt, extrudiert und danach vulkanisiert, um Produkte von guter Qualität zu erhalten, z.B. Sättel, die als Verbindungsstücke in geriffelten Rohrverbindungssystemen verwendet werden.

Die Eigenschaften der Verbundmaterialien entsprechen den DIN-Normen, die für diese Art von Materialien in Rohrverbindungssystemen vorgeschrieben sind.

Die aktivierten Partikel wurden mit dem Rohmaterial, den Füllstoffen und Additiven gemischt, wonach extrudierte Kautschukprofile (Strips) entstanden, die weiter vulkanisiert werden sollten. Das Rezept dieser Mischung wird in **Tabelle 7** dargestellt.

Tabelle 7 Mischungskomponenten der Extruder-Rezeptur mit 25% aktiviertem EPDM-P

Inhaltstoffe	Vorbatch	Rezept Extruder
	Anteile [phr]	
Keltan 9650Q		100
Trilen67	100	
EPDM-P	560	
Vorbatch		112
ZnO	4	4
St.säure	2	2
Paraffinöl MSN 500		118
Ruß N550		103
TMTD		0.3
PEG 4000		4.0
ZBEC		0.4
CBS	6	2.0
S	2.4	1.2

Die Vulkanisationskurven des extrudierten Materials werden in **Abb. 22** dargestellt. Alle Parameter wie Scorch-Zeit, t_{90} , Minimum- und Maximum-Drehmoment entsprechen den Parametern des Rezeptes, in dem keine aktivierten Partikel verwendet wurden. Die für die Vulkanisation verwendete Temperatur betrug 180 °C.

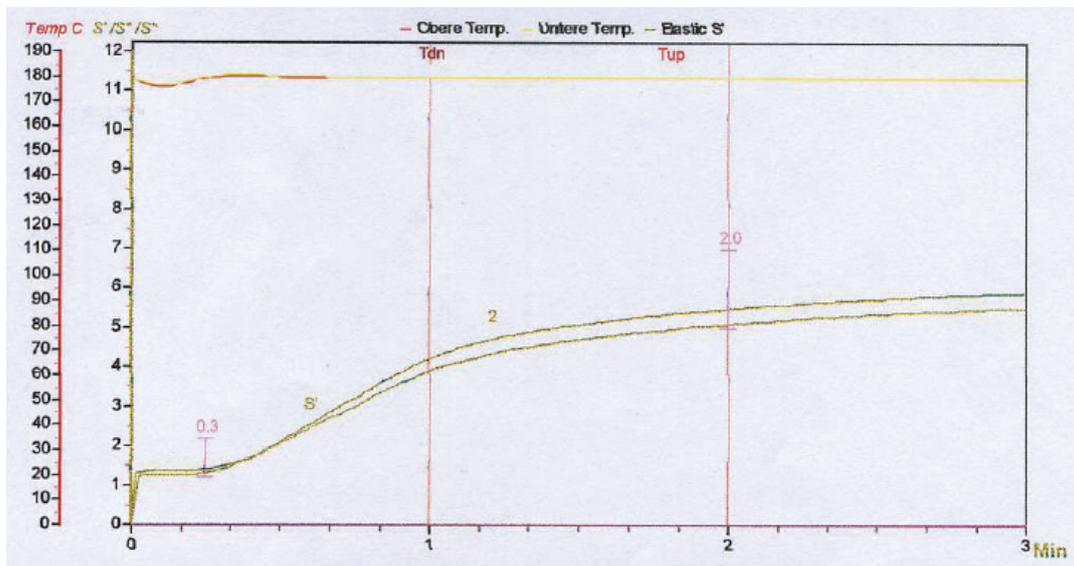


Abb. 22 Rheometerkurven der Extruder-Rezeptur mit 25% aktiviertem EPDM-P
 In **Tabelle 8** werden die mechanischen Eigenschaften des extrudierten Materials dargestellt. Nach dem Extrudieren wurden zwei Proben entnommen, um die mechanischen Eigenschaften des Materials zu untersuchen, das 25% an aktivierten Partikeln enthält. Zuerst wurde eine Platte aus diesem Material vulkanisiert, im zweiten Schritt wurde eine Spritzgießmaschine verwendet, um das Endprodukt, also den Sattel zu erhalten. Die Proben wurden bei 180 oC vulkanisiert.

Tabelle 8 Mechanische Eigenschaften des extrudierten recycelten Materials

Mechanische Eigenschaften	Plate	Artikel aus Betrieb	EN 681-1 Normen *
Härte, Shore A	47	50.9	50
Dehnung, %	446	453	375
Zugfestigkeit, MPa	8.63	8.53	9
Druckverformungsrest bei 70°C, %	19.8	19.5	20
Druckverformungsrest bei 23°C, %	13	8.6	12

*EN 681-1:1996 + A1:1998 + A2:2002 + AC:2002 (D)

Alle mechanischen Eigenschaften entsprechen der europäischen Norm für "Elastomer-Dichtungen". Die Vulkanisation des extrudierten Materials mit 25% aktivierten Partikeln war erfolgreich und erbrachte Produkte von guter Qualität, entsprechend der Norm DIN EN681-1, die für Elastomerdichtungen gültig ist.

Das letzte Ziel dieses Projekts war die Anwendung des recycelten Materials aus dem Labor im industriellen Maßstab durch Ersetzen des Rohmaterials durch die aktivierten Partikel, um eine hohe Qualität und Reproduzierbarkeit zu vorteilhaften Kosten zu erzielen.

Im Zeitraum Januar - März 2014 wurde ein letzter Versuch bei der Firma MDS Meyer GmbH durchgeführt.

Dabei kamen ein Einschnecken-Extruder und eine Spritzgießmaschine zum Einsatz. In dieser Versuchsreihe wurden **50% des Rohmaterials durch aktiviertes EPDM-P ersetzt**, extrudiert und danach vulkanisiert, um Produkte von guter Qualität zu erhalten. Die Eigenschaften der Verbundmaterialien entsprechen den DIN-Normen, die für diese Art von Materialien erforderlich sind.

Das Rezept dieser Mischung wird in **Tabelle 9** dargestellt.

Tabelle 9 Mischungskomponenten der Extruder-Rezeptur mit 50% aktiviertem EPDM-P

Inhaltstoffe	Rezept Extruder
Keltan 9650Q	100
Vorbatch (Trilene67/EPDM-P)	342.5
ZnO	6.12
St.säure	3.06
Paraffinöl MSN 500	118
Ruß N550	103
TMTD	0.3
PEG 4000	4.0
ZBEC	0.4
CBS	5.18
S	2.47

Die Vulkanisationskurven des extrudierten Materials werden in **Abb. 23** dargestellt. Alle Parameter wie Scorch-Zeit, t_{90} , Minimum- und Maximum-Drehmoment entsprechen den Parametern des Rezeptes, in dem keine aktivierten Partikel verwendet wurden. Die für die Vulkanisation verwendete Temperatur betrug 180 °C.

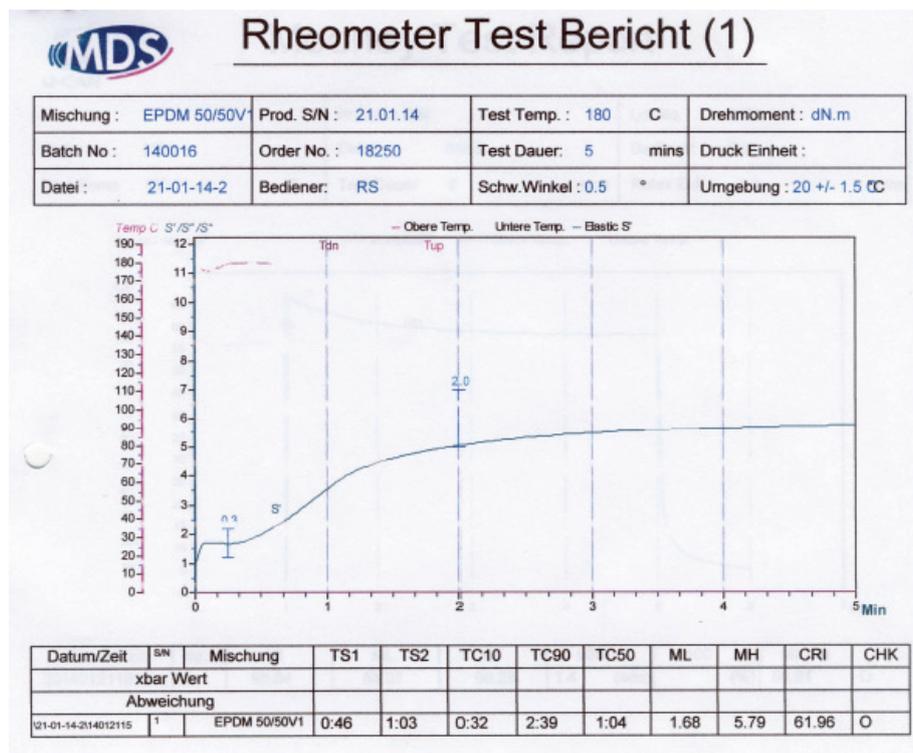


Abb. 23 Rheometerkurven der Extruder-Rezeptur mit 50% aktiviertem EPDM-P

In **Tabelle 10** werden die mechanischen Eigenschaften des extrudierten Materials dargestellt. Nach dem Extrudieren wurden zwei Proben entnommen, um die mechanischen Eigenschaften des Materials zu analysieren, das 50% an aktivierten Partikeln enthält. Zuerst wurde eine Platte aus diesem Material vulkanisiert, im zweiten Schritt wurde eine Spritzgießmaschine verwendet, um das Endprodukt, also eine Standard-Lippendichtung (*Model DN/OD 400 EN681-1 WC/50EPDM*) zu erhalten. Die Proben wurden bei 180 °C vulkanisiert.

Tabelle 10 Mechanische Eigenschaften des extrudierten recycelten Materials

Mechanische Eigenschaften	Platte	Artikel aus Betrieb	EN 681-1 Normen *
Härte, Shore A	45	50	50
Dehnung, %	400	390	375
Zugfestigkeit, MPa	8.3	9.2	9
Druckverformungsrest bei 70°C, %	19.9	23.2	20
Druckverformungsrest bei 23°C, %	12.8	8.2	12

*EN 681-1:1996 + A1:1998 + A2:2002 + AC:2002 (D)

Tabelle 11 Einfluss der Alterung auf die mechanischen Eigenschaften des extrudierten recycelten Materials

Mechanische Eigenschaften	Platte	Artikel aus Betrieb	EN 681-1 Normen *
Härte, Shore A	3	0	-5/+8
Dehnung, %	-6.94%	-4.41%	+10/-30
Zugfestigkeit, %	0,72%	-7.18%	-20

*EN 681-1:1996 + A1:1998 + A2:2002 + AC:2002 (D)

Alle mechanischen Eigenschaften und die Alterungseigenschaften entsprechen der europäischen Norm für "Elastomer-Dichtungen". Die Vulkanisation des extrudierten Materials mit 50% aktivierten Partikeln war erfolgreich und erbrachte Produkte von guter Qualität, entsprechend der Norm DIN EN681-1, die für Elastomerdichtungen gültig ist.

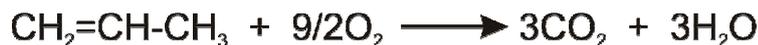
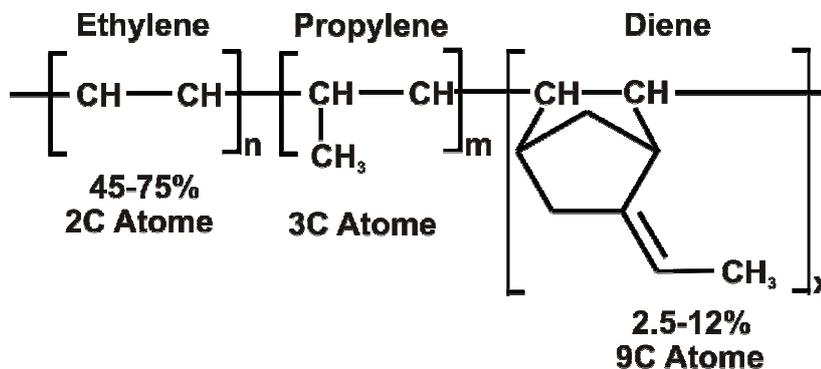
Umweltaspekte beim Recycling von EPDM CO₂-Ausstoß

Ökobilanz

CO₂ Rechnung wurde anhand eines Beispiels veröffentlicht bei K. Thiele, A. Porst und U. Winkler: „**Hochwertige Elastomere – Rückführung in den Produktionsprozess**“ Gummirecycling, GAK 10/2005 – Jahrgang 58.

Allgemeine CO₂-Berechnung

bei der Verbrennung einen 1 g/EPDM- Kautschuk mit 53% Ethylene = E,
41.5 % Propylene = P und 6.5 % Diene = D



Der Elastomeranteil besteht aus

53 % *Ethylene = E,*
41.5 % *Propylene = P*
6,5 % *Diene = D.*

1g EPDM besteht somit aus **0.53g E** (0.020 Mol) + **0.415 g P** (0.010 Mol) + **0.065 g D** (0.0006 Mol).

Wenn alle enthaltenen C-Atome bei der Verbrennung CO₂ bilden, entstehen

E	2 x 0,020 mol	→ 0,040 mol
P	3 x 0,010 mol	→ 0,030 mol
D	9 x 0,00054 mol	→ 0,006 mol

zusammen also 0,076 mol CO₂. Bei einer Molmasse von 44 g/mol ergibt das eine Masse von 0,076 mol * 44 g/mol = 3,34 g CO₂

Bei der Verbrennung von **1 g EPDM - Kautschuk** (53% E, 41.5 % P und 6.5 % D) werden **3,34 g CO₂** freigesetzt.

Beispiel O-Ringe Model: MDW OD250 MDS

Als Bilanzobjekt wurde ein **O-Ring** mit Außendurchmesser **248.3 mm** (30% EPDM Inhalt, 60 Shore) betrachtet, der ein Gewicht von **128.88 g** besitzt.

1 Stück O-Ring wiegt **128.88 g** und beinhaltet von **38.66g** EPDM Kautschukanteil (30%)

Bei der Verbrennung von **1 g EPDM** (53% E, 41.5 % P und 6.5 % D) Kautschukmischung werden **3,34 g CO₂** freigesetzt.

Bei der Verbrennung von **38.64 g EPDM** (53% E, 41.5 % P und 6.5 % D) entsprechen **1 Stück O-Ring** (Model: MDW OD250 MDS) werden **129,1 g CO₂** freigesetzt.

Bei einer Einmischung von **25 Gew.% Recyclat** treten nur 75 % dieser CO₂ Emissionen auf. Dies entspricht einer **CO₂-Emission** von **96,8 g** ausgerechnet pro 38,64 g EPDM-Kautschuk

Die **Vermeidung der CO₂-Emission** beträgt beim Einsatz von 25 % Recyclat pro **1 Stück O-Ring** Produktion Model: MDW OD250 MDS mit **Außendurchmesser 248.3 mm** (30% EPDM Inhalt) **32,3 g CO₂**

2 t O-Ringe (Model: MDW OD250 MDS) beinhaltet **0.6 t EPDM** (30%). Bei der Verbrennung von **0.6 t EPDM - Kautschuk** (53% E, 41.5 % P und 6.5 % D) werden **2 t CO₂** freigesetzt.

2 t O-Ringe (Model: MDW OD250 MDS) mit **25 Gew.% Recyclat** beinhaltet **0.45 t EPDM**. Bei der Verbrennung von **0.45 t EPDM - Kautschuk** (53% E, 41.5 % P und 6.5 % D) werden **1,5 t CO₂** freigesetzt.

Die **Vermeidung** der **CO₂-Emission** beträgt beim Einsatz von 25 % Recyclat pro **2 t O-Ring** Produktion Model: MDW OD250 MDS mit **Außendurchmesser 248.3 mm** (30% EPDM Inhalt) $2t\ CO_2 - 1.5t\ CO_2 =$ **0,5 t CO₂**

Die **Vermeidung** der **CO₂-Emission** beträgt beim Einsatz von 50 % Recyclat pro **2 t O-Ring** Produktion Model: MDW OD250 MDS mit **Außendurchmesser 248.3 mm** (30% EPDM Inhalt) **1 t CO₂**

Wirtschaftsbilanz

Für die Wirtschaftsbilanz nahmen wir als Beispiel die in unserer Studie verwendete Referenzrezeptur. Die Zusammensetzung der Referenzrezeptur besteht aus den in **Tabelle 12** aufgeführten Stoffen.

Tabelle 12 Zusammensetzung des Referenzrezeptur

Inhaltstoffe	Menge (phr)
Keltan 9650Q	100
Ruß N550	120
Paraffinöl	100
ZnO	4.0
Stearin säure	2.0
CBS	3.0
Schwefel	1.5
Gesamtmenge	330,50

Für die Herstellung von **1 Tonne Kautschuk** mit den in der Referenzrezeptur verwendeten Inhaltsstoffen werden **1.538 Euro** benötigt.

Wenn das Rohmaterial der Referenzrezeptur zu **25%** durch **aktivierte EPDM-P** ersetzt wird, werden die Kosten für das Endprodukt um **12.16% gesenkt**.

Wenn das Rohmaterial der Referenzrezeptur zu **50%** durch **aktivierte EPDM-P** ersetzt wird, werden die Kosten für das Endprodukt um **23.93% gesenkt**.

Fazit

Das Hauptziel des Projekts war das Recycling von vulkanisiertem Produktionsabfall des EPDM-Kautschuks, wobei die endgültige Zielsetzung die Verwendung des recycelten Materials im Produktionsmaßstab ist, die hohe Qualität und Reproduzierbarkeit zu niedrigsten Kosten gewährleisten soll.

Der Zweck des Projekts war eine neue Methode zur Reaktivierung der EPDM Kautschukabfallpartikel zu entwickeln, indem kompatible Lösungsmittel in Quellversuchen und Polymerisationsreaktionen verwendet werden sollten. Die im experimentellen Teil der Arbeit verwendeten Monomere funktionierten sehr gut und konnten auch im Produktionsmaßstab angewandt werden. Jedoch konnte die Anwendung letztendlich in der Produktion aufgrund wichtiger Faktoren wie langsame Reaktionskinetik, niedrige Siedepunkte der Lösungsmittel und spezielle Anforderungen bezüglich Ausrüstung und Handhabung der Monomere und der in der Polymerisation angewandten Initiatoren nicht durchgeführt werden.

Ein ursprüngliches Wunschziel in diesem Projekt war die Möglichkeit, das Abfallmaterial als Rohmaterial in der Produktion von EPDM-Vulkanisaten wiederzuverwerten. Um diese Anforderung zu erfüllen und das Projektziel zu erreichen, wurden Polymere mit niedrigem Molekulargewicht mit der Handelsbezeichnung Trilen® erfolgreich in der Aktivierung der EPDM-Abfallpartikel verwendet und ersetzen das Rohmaterial zu einem Anteil von bis zu 75%. Mit niedriger Viskosität und niedrigem Molekulargewicht hat diese Art von Polymeren den Vorteil, hoch kompatibel mit den EPDM-Partikeln und dadurch in der Lage zu sein, die Partikeloberflächen chemisch zu aktivieren. Um diese Anwendung auf Industriebene fortzusetzen wurden viele Versuche zunächst im Labor durchgeführt, wie z.B.: Herausfinden des optimalen Verhältnisses zwischen LP und EPDM-P, Optimierung der Menge und der Typen von zu verwendenden Vulkanisationsmitteln und Feststellen des Anteils an aktivierten Partikeln, die zur Gewinnung von qualitativ hochwertigen Produkten das Rohmaterial ersetzen sollen. Ergänzende Charakterisierungsmethoden wurden angewandt, um die Qualität der neuen Materialien sowie deren mechanische Eigenschaften festzustellen: TSSR zusammenhängend mit Quelltests, NMR-Messungen, Raman-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie.

Basierend auf den in Arbeitsbereich 1 erhaltenen Ergebnissen können wir schlussfolgern, dass der optimale Volumenverhältnis des EPDM-Kautschukabfalls zu flüssigem EPDM-Polymer 0.8 v/v% beträgt und das optimale im Vorbatch zur Aktivierung der Abfallpartikel verwendete Vulkanisationssystem das Minimum ist, d.h. 2:1:3:1.2 (ZnO:Stearinsäure:CBS:S). Das Vulkanisationssystem, das gute Ergebnisse erbrachte, war dasjenige, in dem als Aktivator CBS statt MBT verwendet wurde. Von allen zum Einsatz gebrachten Flüssigpolymeren mit unterschiedlichem Grad an ungesättigtem ENB und unterschiedlichem Gehalt an Ethylen war Trilen 67 (mit 9.5% ENB und 45/55 Ethylen/Propylen-Verhältnis) das geeignetste Flüssigpolymer für die Aktivierung der EPDM-P-Kautschukabfallpartikel. Im letzten Schritt von Arbeitsbereich 1 kamen wir zu dem Schluss, dass man bis zu 50% der aktivierten EPDM-P verwenden kann, um den Rohkautschuk zu ersetzen, bei einer minimalen Verschlechterung der Eigenschaften des Endmaterials.

Das Wunschziel, das im technischen Maßstab durchgeführt wurde, war das Ersetzen des Rohmaterials durch **50% an aktivierten Partikeln**, wodurch Produkte mit sehr guten mechanischen Eigenschaften (**Härte 50.9** Shore A, **Dehnung 390%**, **Zugfestigkeit 9.2** MPa, **Druckverformungsrest 23.2** (bei 70°C) und **8.2** (bei 23°C))

erhalten wurden, die mit den EN 681-1:1996 + A1:1998 + A2:2002 + AC:2002 (D)Normen für "Elastomer-Dichtungen " übereinstimmen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein neues Verfahren zur Aufarbeitung von ausvulkanisierten Gummiabfällen zu chemisch aktiven Gummimehlen entwickelt wurde. Bei diesen aktiven Gummimehlen handelt es sich nicht um die bisher bekannten Regenerate, sondern um echte Rohstoffsubstitute. Die aktiven Rohstoffsubstitute können ohne mechanischen Kennwerteverlust der Originalrezeptur in größeren Mengen wieder zugeführt werden. So ein Verfahren führt zu Kosteneinsparungen durch Rohstoffeinsparung und weniger Deponie- und Entsorgungskosten, womit ein Beitrag zur Umweltentlastung durch einen geschlossenen Stoffkreislauf geleistet wird. Die erste primäre Ökobilanz stellt sich positiv dar.

Die Wirtschaftsbilanz zeigt, dass das Ersetzen des Rohmaterials durch 25% der aktivierten EPDM-P die Gesamtkosten für 1 Tonne des Endprodukts um 12.16% und bei Ersetzen durch 50% aktivierter EPDM-P sogar um 23.93% senkt.

Das Recyclingprinzip von Kautschuk unter Verwendung unterschiedlicher Typen von Flüssigpolymeren, ähnlich wie bei der Gummipulverzusammensetzung, kann auch für andere Kautschuktypen (z.B. SBR oder Acrylonitril-Butadien-Copolymere) angewandt werden. Die aktivierten Partikel können auch in Verbindung mit anderen Polymeren verwendet werden, um neue Verbundmaterialien zu erhalten (z.B. in Mischungen mit PP).

Literaturverzeichnis

1. J. W. M. NOORDERMEER, "Ethylene-Propylene Elastomers", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (H. F. Mark, Hrsg.), 3. Aufl., Bd. 6, S. 176-193, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, USA, **2003**.
2. Burridge E., *Europ. Chem. News* **2005**, 82, 2137.
3. Morton M. (ed.) "Rubber Technology", 3th ed., Kluwer Academics, Amsterdam **2009**.
4. Wirtschaftsverband der Deutschen Kautschukindustrie e.V. (wdk), Broschüre: „Die Kautschukindustrie 2008“, S. 25, Frankfurt a.M. **2009**.
5. RECHBERGER, M., MICHAEL, H., Abschlussbericht zum AIF-Projekt 13676BG/2 „Weiterentwicklung und Optimierung kryogener Mahlverfahren zur effizienten Herstellung thermoplastischer und elastomerer Pulver“, Fraunhofer Institut für Umwelt, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen, 31.05.2006.
6. M. van DUIN, J. W. M. NOORDERMEER, M. A. L. VERBRUGGEN and L. van der DOES., US Pat. 2003/0013776 A1 **2003**.
7. M. van DUIN, J. W. M. NOORDERMEER, M. A. L. VERBRUGGEN and L. van der DOES., US Pat. 6,956,065 B2 **2005**.
8. M. A. L. VERBRUGGEN, L. van der DOES, J. W. M. NOORDERMEER, M. van DUIN, H. J. MANUEL, *Rubber Chem. Technol.*, 72(4), **1999**, 731-740.
9. M. A. L. VERBRUGGEN, L. van der DOES, J. W. M. NOORDERMEER, M. van DUIN, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, **2008**, 976-986.
10. K. A. J. DIJKHUIS, I. BABU, J. S. LOPULLISSA, J. W. M. NOORDERMEER, and W. K. DIERKES, *Rubber Chem. Technol.*, 81(2), **2008**, 190-208.
11. M. MOURI, N. SATO, H. OKAMOTO, M. MATSUSHITA, H. HONDA, K. NAKASHIMA, Y. SUZUKI, M. OWAKI, *Int. Polym. Sci. Tech.*, 27(2), **2000**, T/12-T/16.
12. M. MOURI, N. SATO, H. OKAMOTO, M. MATSUSHITA, H. HONDA, K. NAKASHIMA, K. TAKEUSHI, Y. SUZUKI, M. OWAKI, *Int. Polym. Sci. Tech.*, 27(2), **2000**, T/17-T/22.
13. P. SUTANTO, Ph.D. Thesis, University of Groningen, Groningen, The Netherlands, **2006**.
14. A. R. JALILVAND, I. GHASEMI, M. KARRABI, H. AZIZI, *Iranian Polym. J.* 16 (5), **2007**, 327- 335.
15. M. LÖFFLER, W. NEUMANN, E. STRAUBE, G. STRAUBE, *KGK*, 48(6), **1995**, 454-457.
16. O. HOLST, B. STENBERG, M. CHRISTIANSSON, *Biodegradation*, 9, 3-4, **1998**, 301-310.
17. M. CHRISTIANSSON, B. STENBERG, L. R. WALLEMBERG, O. HOLST, *Biotechnology Letters*, 20(7), **1998**, 637-642.
18. G. JIANG, S. ZHAO, J. LUO, Y. WANG, W. YU, C. ZHANG, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, **2010**, 2768-2774.
19. A. H. PELOFSKY, US Patent 3, 725,314, **1973**.

20. M. OKUDA AND Y. HATANO, Japanese Patent Application 62,121,741, **1987**.
21. A. ISAYEV, US Patent 5, 258, 413, **1993**.
22. J. YUN, V.V. YASHIN, A. I. ISAYEV, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **91**, **2004**, 1646-1656.
23. D. S. NOVOTNY, R.L. MARSH, F.C. MASTERS, D.N. TALLY, US 4, 104,205, **1978**.
24. S. R. FIX, *Elastomerics*, **112(6)**, **1980**, 38–40.
25. A. ZANCHET, L. N. CARLI, M. GIOVANELA, J. S. CRESPO, *Journal of Elastomers and Plastics*, **41**, **2009**, 497-507.
26. V. PISTOR, A. J. ZATERRA, *Journal of elastomers and plastics*, **46(1)**, **2014**, 69-83.
27. DIERKES W., *Dissertation*, Universität Twente / NL **2006**.
28. W. C. WARNER, *Rubber Chem. Technol.* **1994**, **67**, 559.
29. J. CHOI, S. KIM, K. CHUNG, J. CHUNG, T. YOO, J. YANG, *Elastomer* **2007**, **42**, 249.
30. J. E. MORIN, R. J. Farris, *Ann. Tech. Conf. Soc. Plastics Engin.* **2001**, **3**, 2758.
31. SHIH C.-K., *Trans. Soc. Rheol.* **1971**, **15**, 759.
32. BRICHTA A. M., *Plast. Rubber Process.* **1977**, **2**, 49.
33. LANG W. C., *Amerikanische Patentschrift US 4404364 (General Tire and Rubber Co., USA), Priorität: 23.01.1978, CAS-Nr.: 1983:559762*
34. MAYER D., SCHUPPENER R., VARGA F. *Deutsche Patentschrift DE 4130315 C1 19930114 (Berstorff H., Maschinenbau GmbH, Deutschland), Priorität: 14.01.1993, CAS-Nr.: CAN 119:182627.*
35. CHEN F., CEN L., LEI C. *Polym. Compos.*, **2007**, **28**, 667.
36. KUMAR N. R., BHOWMICK A. K., GUPTA B. R., *Plast. Rubber Process. Applicat.*, **1990**, **14**, 119.
37. K. THIELE, A. PORST, U. WINKLER, *GAK-Gummi, Fasern, Kunststoffe* **2005**, **58**, 640.
38. K. THIELE, U. WINKLER, *GAK-Gummi, Fasern, Kunststoffe* **2004**, **57**, 779.
39. YEHIA A. A., *Polym. Plast. Technol. Engin.*, **2004**, **43**, 1735.
40. S. MEYER, private Mitteilung **2008**.
41. DIERKES W., *Recent Res. Develop. Macromol.* **2003**, **7**, 265.
42. PINTO C. A., JOSE C. L. V., VIANNA M. M. G. R., KOZIEVITCH V. F. J., HAMASSAKI L. T., WIEBECK H., BUCHLER P. M., VALENZUELA D. F. R., *Mater. Sci. Foru*, **2003**, **416-418**, 720.

43. H. J. BECKEDAHL, L. NEUTAG, Berg. Universität Wuppertal, private Mitteilung **2009**.
44. ISHIAKU U. S., CHONG C. S., ISMAIL H., *Poly. Test.*, **1999**, 18, 621.
45. YAMAGISHI K., NOHARA D., Japanische Patentschrift JP 2006348179 A 20061228 (Bridgestone Corp., Japan), Priorität: 28.12.**2006**, CAS-Nr.: 2006:1350885.
46. SHINKURA T., Japanische Patentschrift JP 2000191838 A 20000711 (Bridgestone Sports Co., Ltd., Japan), Priorität: 11.07.**2000**, CAS-Nr.: CAN 133:90613.
47. SCHOLZ H., POETSCHKE P., MICHAEL H., "Characterization of the phase structure in dynamically stable compounds from old tire dust and plastics", in TECHNOMER 99 (Mennig G., Meyer F. Hrsg.), **1999**, 1, C1/1.
48. BAEK J. M., LEE G. H., LEE G. H., SIM Y. G., YANG C. N., Koreanische Patentschrift KR 2003060645 A 20030716 (Inst. Adv. Engin., S. Korea), Priorität: 16.07.**2003**, CAS-Nr.: 2004:987286.
49. ISHINO Y., Japanische Patentschrift JP 2006182952 A 20060713 (Bridgestone Corp., Japan), Priorität: 13.07.**2006**, CAS-Nr.: CAN 145:104997.
50. K. THIELE, U. WINKLER, Deutsches Patent DE 102007011825 B3 (Deutsche Gumtec AG), Priorität: 15.05.**2008**, CAN 148:539318.
51. K. D. THIELE, C. ROM, U. WINKLER, GAK **2007**, 60, 284.
52. R. A. WEST, US Patent US 2009169813 A1 (USA), Priorität: 02.07.**2009**, CAN 151:103011.
53. J. M. SEOK, S. T. NA, B. S. JUN, Koreanisches Patent KR723352 B1 (Polyone Co., Ltd., S. Korea; Korea Chemical & Green Corporation), Priorität 30.05.**2007**, CAN 148:123110.
54. C. JACOB, A. K. BHOWMICK, P. P. DE, S. K. DE, *Rubber Chem. Technol.*, **2003**, 76, 36.
55. Y. P. MAMUNYA, I. N. BEY, A. L. TOLSTOV, A. M. FAINLEIB, E. P. GLADKIY, *Polim. Zhur.* **2005**, 27, 117.
56. X. WANG, X. ZENG, Y. ZHOU, J. ZUO, J. ZHAO, *Suliao Gongye* **2006**, 34, 8.
57. J. K. KIM, Koreanisches Patent KR2002038052 A (South Korea), Priorität: 23.05.**2002**, CAN 142:156917
58. K. THIELE, A. PORST, U. WINKLER, GAK **10/2005**, Jahrgang 58.