

# **GAK** *Gummi* *FASERN* **Kunststoffe**

**Fachmagazin für die Polymerindustrie**

**K. Takamoto: Septon V – ein HSBC (hydrogenated styrenic block co-polymer) mit reaktiven Hart-Blöcken**

# **kuraray**

# Septon V – ein HSBC (hydrogenated styrenic block co-polymer) mit reaktiven Hart-Blöcken

K. Takamoto\*

*Die Kuraray-Gruppe stellt in Japan und in den USA Styrol-Blockcopolymere her. Ihre Styrol-Elastomere, insbesondere Septon und Hybrar, sind in einem breiten Anwendungsbereich einsetzbar. Mit ihren Produkten decken sie die Bereiche der TPE-Compounds, Polymermodifizierung, Haftvermittler, flexible Ersatzstoffe für PVC, Erzeugnisse zur Schwingungsdämpfung etc. ab.*

*Bei der Versorgung des Marktes mit Standard-HSBC-Sorten (hydriertem Styrol-Blockcopolymer) hat Kuraray viele unterschiedliche Produkte kontinuierlich weiterentwickelt, indem die Mittelblockstruktur modifiziert, funktionelle Gruppen eingebaut und die Molekularmasse auf ein ultrahohes Niveau gesteigert wurde.*

*Vor kurzem begann Kuraray mit der Modifizierung der Struktur der harten Blocks von Styrol-Blockcopolymeren und hat nunmehr die Septon V-Serie eingeführt. Anders als die früheren Septon-Produkte enthält die Septon V-Serie vernetzbare harte Blöcke, die sie reaktionsfähig machen. Kuraray hat außerdem eine spezielle Compoundierungstechnologie entwickelt, die es ermöglicht, während der Compoundierung sowohl die harten Blöcke als auch die weichen Blöcke zu vernetzen. Dies schafft Compounds mit höherer Öl- und Wärmebeständigkeit (insbesondere mit niedrigen Werten des Druckverformungsrestes bei erhöhten Temperaturen), was diese für den Einsatz auf Märkten geeignet macht, in denen vulkanisierter Kautschuk zum Einsatz kommt, wie z. B. Dichtungs- und Konstruktionsmaterialien für Kraftfahrzeuge. Septon V besitzt außerdem ausgezeichnete Werte des Langzeit-Druckverformungsrestes (nach 1000 Stunden und mehr).*

*Kuraray group produces styrenic block co-polymers in Japan and in the US. Its styrenic elastomers, namely, Septon and Hybrar cover a wide range of applications, including TPE-S compounds, polymer modification, adhesives, flexible PVC substitutes, vibration damping goods etc., with a wide range of products. Providing the market with standard HSBC (hydrogenated styrenic block co-polymer) grades, Kuraray has been developing many differentiated products continuously by modifying the middle block structure, introducing functional groups, and increasing the molecular weight to a ultra high level.*

*Recently Kuraray started to modify the hard block structure of styrenic block co-polymers, and now has introduced the Septon V series. Unlike earlier Septon products, the SeptonV series contains cross-linkable hard blocks which make it reactive. Kuraray has also developed special compounding technology, which makes it possible to cross-link the hard blocks as well as the soft block during compounding. This provides compounds with higher oil and heat resistance (especially low compression set values at elevated temperatures), which makes them suitable for use in markets in which vulcanized rubber is used such as automotive sealing materials and construction materials. Septon V also has the very unique property of excellent long term (1000 hrs+) compression set values.*

Die Kuraray Co. Ltd., ist in diesen Markt eingetreten und hat im Jahre 1990 ihr Styrol-Blockcopolymer „Septon“ kommerzialisiert, bei dem an Stelle von Butadien das Isopren als Dienmonomer eingesetzt wird. Seitdem hat Kuraray sich mit Ausnahme einiger Hybrar-Sorten auf hydrierte Styrol-Blockcopolymerentypen (HSBC-Typen) konzentriert.

Kuraray hatte Erfolg bei der Entwicklung unterschiedlicher HSBC-Typen wie der Blockcopolymeren des Seeps-Typs und der Blockcopolymeren des Hybrar-Typs durch Modifizierung der Struktur der Mittelblöcke. Außerdem hat man Sorten mit superhoher Molekularmasse, die für harte Einsatzbedingungen sehr gut geeignet sind, sowie einige funktionalisierte Sorten, die als Verträglichkeitsmacher etc. eingesetzt werden, entwickelt und auf den Markt gebracht.

Heute werden Styrol-Blockcopolymere in Japan (Kuraray Co. Ltd.) und in den Vereinigten Staaten (Septon Company of America) hergestellt.

Eine neue Sorte, bei der die Struktur der harten Blöcke des Styrol-Elastomeren so modifiziert wurde, dass die höheren Anforderungen des TPE-Marktes erfüllt werden wurde vor kurzem eingeführt.

## 2. Marktanforderungen an TPE-S

TPE-S, d. h. eine Serie von Compounds auf Basis von HSBC werden aufgrund ihrer ausgezeichneten elastischen Eigenschaften wie Weichheit, Dauerbeständigkeit, Färbbarkeit usw. in breitem Umfang in verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt. Aber der Markt fordert und benötigt TPE-Typen, die sich für harte Einsatzbedingungen, wie z. B. bei hohen Temperaturen, eignen. Für einige Anwendungsfälle ist die Ölbeständigkeit von TPE-S nicht ausreichend genug.

Als Antwort hierauf entwickelte Kuraray eine dynamische Vulkanisationstechnologie unter Verwendung konventioneller Septon-Typen und eines aus Peroxid und einem Coagens bestehenden Systems.

## 1. Einleitung

Seit der ersten Einführung von Styrol-Butadien-Styrol-Copolymerem als Rohmaterial für ein thermoplastisches Styrol-Elastomer (TPE-S) im Jahre 1960 sind die TPE-Typen deutlich verbessert worden.

\* Katsunori Takamoto  
Kuraray Co. Ltd. Tokyo  
Jörg Oertel, Sales + Marketing Manager  
oertel@kuraray.de  
Ralph Böhm, Produkt Manager  
boehm@kuraray.de

Weiterhin wurde das Septon V entwickelt, zur Erzielung einer höheren Temperaturbeständigkeit, eines deutlich geringeren Druckverformungsrestes in Hochtemperaturbereichen und einer besseren Ölbeständigkeit.

### 3. Die dynamische Vulkanisation von Septon – Weichblock-Vulkanisation

Kuraray entwickelte anfangs die Technologie der dynamischen Vulkanisation von (konventionellem) „Septon“ mit hoher Molekularmasse unter Verwendung eines aus einem Peroxid und einem Coagens bestehenden System für TPE-S mit höherer Leistungsfähigkeit.

Diese Technologie wird realisiert durch

1. dynamische Vulkanisation mit *einem* Peroxid/Coagens und SBS
2. eine einfache Einstufenverarbeitung unter Einsatz eines gewöhnlichen Doppelschnecken-Extruders, was zu einer hohen Produktivität führt.

Das Ziel ist ein Material mit besserer Temperaturbeständigkeit (niedrigere Werte des Druckverformungsrestes bei hoher Temperatur) und besserer Ölbeständigkeit im Vergleich zu dem herkömmlichen TPE-S. Typische Rezepturen werden im Folgenden beschrieben:

#### 3.1 DV-Compound auf Basis von Septon – Weichblock-Vulkanisation

#### Verfahren zur Herstellung eines DV-Compounds auf Basis von Septon:

##### Materialien

- Septon 4077 (o. 4099) (hohe Molekularmasse, SEEPS)
- SBS
- Paraffinöl
- HDPE (Schmelzindex  $\geq 20\text{g}/10\text{ min}$  bei  $190\text{ }^\circ\text{C}$ )
- Block-PP (Schmelzindex  $\geq 5\text{g}/10\text{ min}$  bei  $230\text{ }^\circ\text{C}$ )
- Füllstoff (Calciumkarbonat, etc.), falls erforderlich

##### Additive

- organisches Peroxid (2,5-Dimethyl-2,5-di(t-Butylperoxy)-hexan 40 Masse-% Kiesel-säure 60 Masse-%)
- Vernetzungshilfsmittel (Triallyl-Isoocyanurat 60 Masse-%/Diatomeen-Erde 40 Masse-%)
- Antioxidans (Irganox 1010)

##### Rezepturen (Beispiele):

Zielwert für die Härte	30A	60A
Septon 4077	21,90	24,86
SBS (D1101-CM) <sup>1)</sup>	2,43	2,76
Paraffinöl <sup>2)</sup>	49,88	41,44
HDPE <sup>3)</sup>	1,46	2,76
Block PP <sup>4)</sup>	4,38	8,29
Calciumkarbonat	19,95	19,89

##### Additive

organisches Peroxid	1,0	1,0
Vernetzungs-Hilfsmittel	1,5	1,5
Antioxidans	0,1	0,1

<sup>1)</sup>Produkt von Kraton/JSR Elastomers

<sup>2)</sup>Viskosität beträgt 90 cps bei  $38\text{ }^\circ\text{C}$

<sup>3)</sup>sein MFR beträgt  $20\text{g}/10\text{ min}$  bei  $190\text{ }^\circ\text{C}$

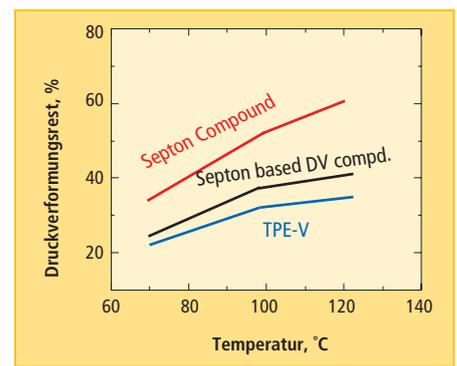
<sup>4)</sup>sein MFR beträgt  $5\text{g}/10\text{ min}$  bei  $230\text{ }^\circ\text{C}$

Bei Anwendung dieser Technologie besitzen dynamisch vulkanisierte (DV-)Compounds eine gute Formbarkeit und ein gutes Farbgebungsverhalten und lassen sich mit niedrigen Härtewerten herstellen, wie sie bei dem herkömmlichen TPE-S zu beobachten sind.

##### Typische Eigenschaften:

<b>Härte (Typ A)</b>	–	35	56
<b>Zug-Dehnungs-Eigenschaften</b>			
Spann.wert 100 % (MPa)	0,81	1,5	
Zugfestigkeit (MPa)	2,3	4,1	
Bruchdehnung (%)	420	490	

**Abb. 2:** Färbbarkeit Dynamisch vulkanisierter Septon-Compound; Bilder von mittels Spritzguss hergestellter Platten aus DV-Compound und TPE-V



**Abb. 1:** Zusammenhang zwischen Temperatur und Druckverformungsrest nach 22 h – herkömmlicher Compound im Vergleich zu DV-Compound auf Basis von Septon

##### Druckverformungsrest

100 °C/22 h (%)	37	42
120 °C/22 h (%)	43	48

**Schmelzfluss (g/10min)** 17 3,7

##### Prüfmethode:

##### Zugversuch

<sup>1)</sup>ISO 37, Probestab Nr. 5, Geschwindigkeit der beweglichen Klemme 500 mm/min

##### Druckverformungsrest

<sup>2)</sup>ISO 815, 25 % Kompression, 22 h

##### Schmelzfließrate

ISO 1137,  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , 49,0 N

<sup>1)</sup> Probekörper aus der Mitte spritzgegossener Platten ausgeschnitten

<sup>2)</sup> Herstellung der Probekörper mittels Spritzguss.

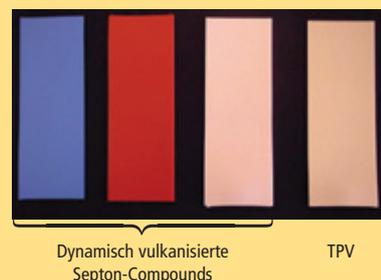
Die Verwendung von Septon 4099 ergibt einen niedrigeren Druckverformungsrest.

##### Die Merkmale dieses Compounds sind:

- Einfacher Prozess zur Compound-Herstellung

#### DV-Compound auf Basis von Septon-Weichblock-Vulkanisation Eigenschaften des DV-Compounds auf Septon-Basis

Vorteile des DV-Compounds auf Septon-Basis im Vergleich zu TPE-V  
2. Färbbarkeit



Dynamisch vulkanisierte Septon-Compounds TPV



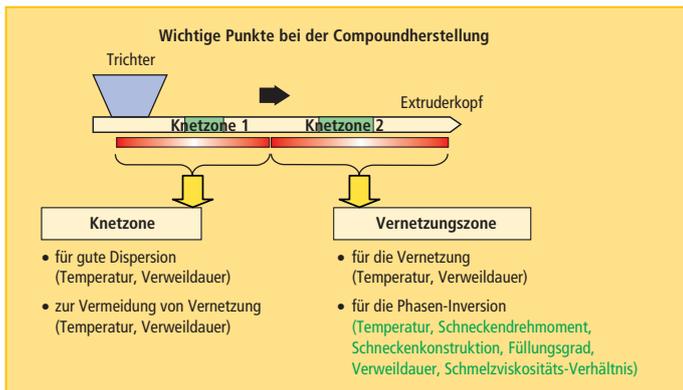


Abb. 7: Septon V – dynamische Vulkanisation

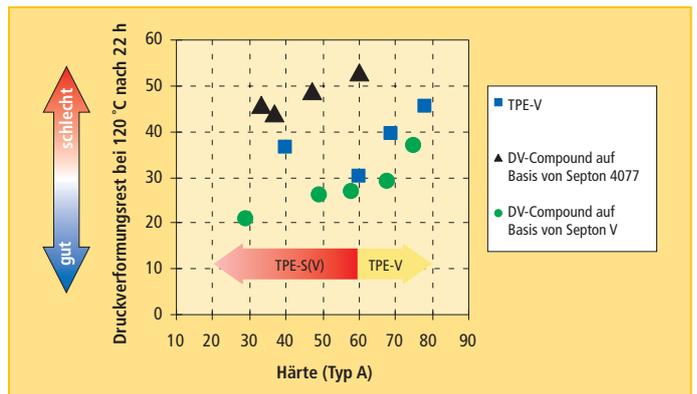


Abb. 8: Wärmebeständigkeit

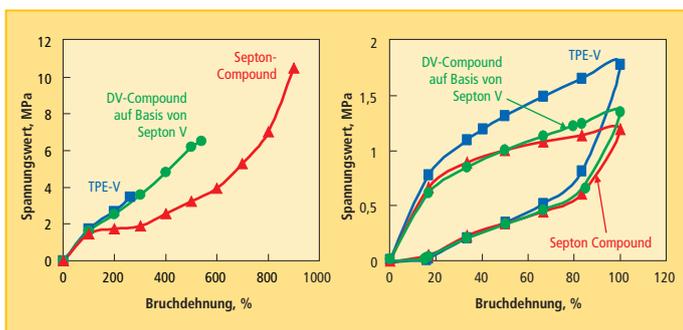


Abb. 9: Gummielastizität

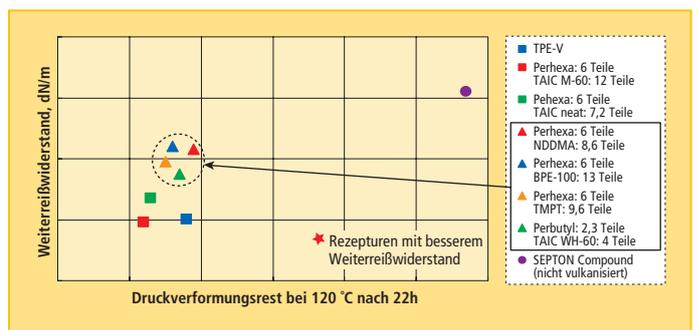


Abb. 10: Weiterreißwiderstand aufgetragen gegen den Druckverformungsrest



Abb. 11: Färbbarkeit

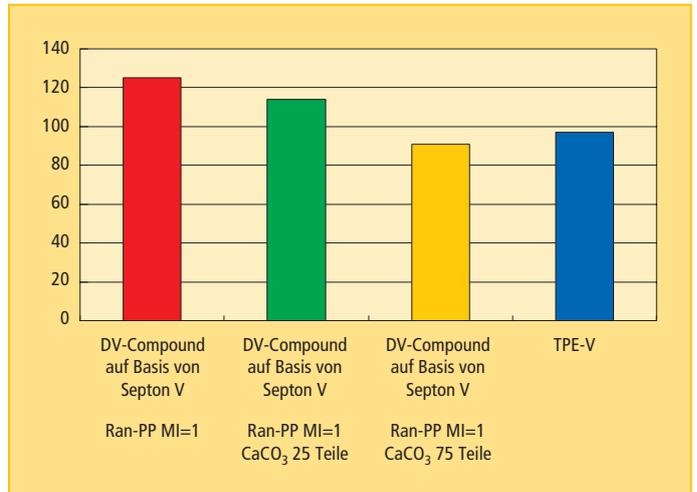


Abb. 12: Ölbeständigkeit

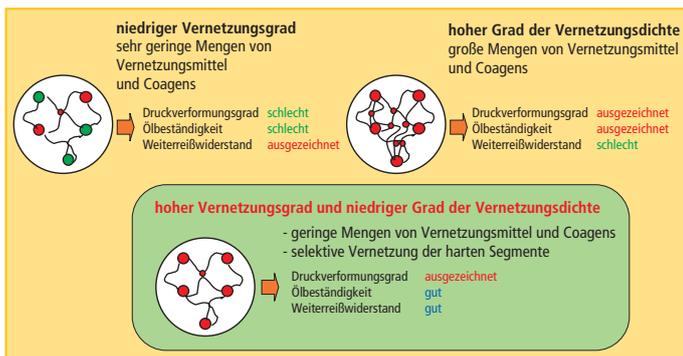


Abb. 13: Auswirkungen der Vernetzung auf die Eigenschaften des Compounds

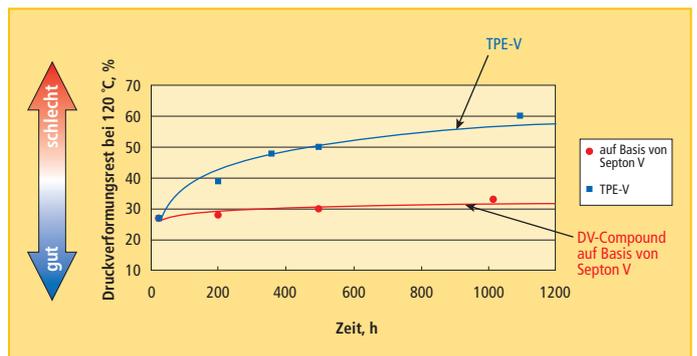


Abb. 14: Langzeit-Wärmebeständigkeit

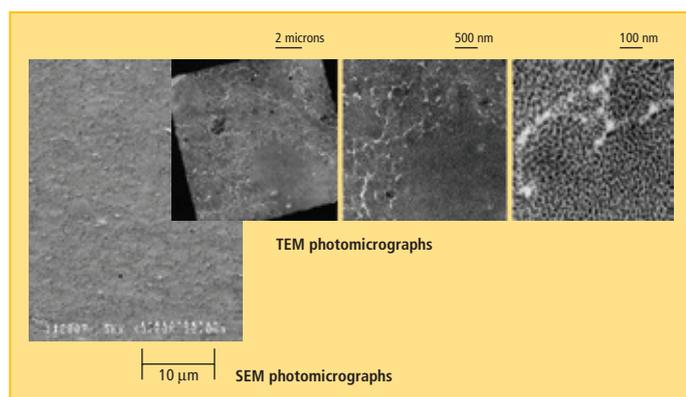


Abb. 15: Morphologie eines DV-Compounds auf Basis von Septon V

bei einem DV-Compound auf Basis von herkömmlichem Septon zu beobachten sind.

Wie bei TPE-V oder herkömmlichem DV-Septon kommt ein Doppelschnecken-Extruder zum Einsatz (Abb.7).

Die Tabellen 1 und 2 zeigen einige Beispiele für DV-Compounds auf Basis von Septon V und ihre Eigenschaften. DV-Compounds auf Basis von Septon V mit verschiedenen Peroxiden und Coagenzien weisen gute Werte des Druckverformungsrestes bei 120 °C und eine gute Ölbeständigkeit auf.

Man kann gewisse Unterschiede erkennen: so weisen allylhaltige Compounds bessere Werte des Druckverformungsrestes auf als Methacrylate. Methacrylate wiederum besitzen bessere Werte des Weiterreißwiderstandes als allylhaltige Compounds, und ein TAIC-System weist eine bessere Ölbeständigkeit auf als Methacrylate und andere.

Ein CV-Compound auf Basis von Septon V kann einen weiten Bereich an Härtewerten überspannen, einen guten Druckverformungsrest besitzen und dabei eine gute Färbbarkeit und eine Gummielastizität wie TPE-S besitzen (Abb. 8–13).

Wie beim DV Septon beobachtet, besitzt ein DV-Compound auf Basis von Septon V einen sehr guten Langzeit-Druckverformungsrest. Dies hat einen erheblichen Vorteil im Vergleich zu Standard-TPE-V-Materialien zur Folge (Abb. 14).

Beigefügte Mikroskopaufnahmen zeigen die feine Morphologie dieses DV-Compounds auf Basis von Septon V (Abb. 15).

#### 4. Zusammenfassung

Um die Vernetzbarkeit von HBSC-Materialien zu verbessern, hat Kuraray das Septon V entwickelt, das vernetzbare harte Blöcke besitzt.

Das Septon V weist Möglichkeiten für den Einsatz bei vielen anspruchsvollen Anwendungen von TPE-S auf, da ein DV-Compound auf Basis von Septon V eine höhere Temperaturbeständigkeit (niedrigere Werte des Druckverformungsrestes bei hohen Tem-

Septon V 9461	100	100	100	100
Öl (PW-380)	100	100	100	100
PP (B221,random MFR=1)	27,3	27,3	27,3	27,3
Perbutyl P-40	2	2	2	2
Coagens	TAIC (WH-60)	TAIC	TAIC	TMPT
	4	2,4	2,4	2,85
Irganox 1010	0,23	0,23	0,23	0,23
Druckverformungsrest bei 120 °C, 22 h in %	32	33	33	36
Härte Shore A	58	55	55	58
MFR (bei 210 °C, 10 kgf), g/10 min	0,9	1,8	2,0	0,3
Zugfestigkeit, MPa	6,7	8,9	9,0	9,0
Bruchdehnung, %	440	650	620	620
Weiterreißwiderstand, kN/m	29	30	31	38
Ölbeständigkeit ΔM (100 °C, 70 h, IRM 903), %	150	196	182	196

Tab. 1: Rezepturbeispiele und Eigenschaften von DV-Compounds auf Basis von Septon V

Septon V 9461	100	100	100	100	100	100
Öl (PW 380)	100	100	100	100	100	100
PP (B221, random MFR=1)	27,3	27,3	27,3	27,3	27,3	27,3
Perhexa 25B-40	6	6	6	6	6	6
Coagens	NDDMA	EGDMA	TEGDMA	BPE-100	TMPT	TAIC <sup>1)</sup>
	8,6	5,7	8,1	13	9,6	7,2
Irganox 1010	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Druckverformungsrest (120 °C, 22 h), %	29	29	29	26	25	23
Härte Shore A	56	61	61	63	63	60
MFR (210 °C, 20 kgf), g/10 min	0,7	0,8	kein	kein	1,2	24,5
			Fließen	Fließen		
Zugfestigkeit, MPa	7,2	8,1	7,0	7,6	6,9	6,4
Bruchdehnung, %	560	520	480	450	410	300
Weiterreißwiderstand, kN/m	33	36	34	34	32	23
Ölbeständigkeit ΔM (100 °C, 70 h, IRM 903)	150	140	152	129	126	112

Wert des Druckverformungsrestes: Allylcompounds (besser) <Methacrylate(schlechter)  
 Weiterreißwiderstand: Methacrylate > Allylcompounds  
 Ölbeständigkeit: TAIC (besser) > Methacrylate und andere

Tab. 2: Rezepturbeispiele und Eigenschaften von DV-Compounds auf Basis von Septon V

peraturen) und eine bessere Ölbeständigkeit aufweist als herkömmliches TPE-S.

Das Niveau des Kurzzeit-Druckverformungsrestes von DV-Compounds auf Basis von Septon V wird als gleich oder besser als das von Standard-TPE-V angesehen, aber die Compounds besitzen ausgezeichnete Werte des Langzeit-Druckverformungsrestes. Das Niveau der Ölbeständigkeit des DV-Compounds auf Basis von Septon V ist dem des Compounds auf Basis von TPE-V äquivalent. Außerdem besitzen DV-Compounds auf Basis von Septon V gute Elastizität und gute Färbbarkeit, wie dies (schon) bei dem Standard-TPE-S festgestellt wurde. Durch die Dosierung von Peroxid und Coagens lässt sich ein Ausgleich zwischen Weiterreißwiderstand und Druckverformungsrest erzielen.

Das Septon V weist auch gute Einsatzmöglichkeiten bei der Herstellung von Leitun-

gen und Kabeln auf, da es unter Einsatz der Elektronenstrahl-Technologie vernetzt werden kann, und weist darüber hinaus gute Einsatzmöglichkeiten für den Einsatz bei

Haftvermittlern, Beschichtungen und Dichtungen auf, da es sich unter Anwendung der UV-Technologie vernetzen lässt (Tab. 3).

**Tab.3:** Zusammenstellung typischer Eigenschaften

	DV-Compound auf Basis von Septon V	TPE-V	TPE-S HSBC-Compound	vulkanisierter EPDM-Kautschuk
Wärmebeständigkeit	gut	gut	schlecht	ausgez.
Langzeit-Wärmebeständigkeit	ausgez.	schlecht	schlecht	schlecht
Kautschuk-Elastizität	gut	schlecht	ausgez.	ausgez.
Weiterreißwiderstand	gut	schlecht	ausgez.	ausgez.
Färbbarkeit	gut	schlecht	ausgez.	schlecht
Ölbeständigkeit	gut	gut	schlecht	gut
Formbarkeit (mittels Spritzguss)	gut	gut	gut	unmöglich
Formbarkeit (mittels Extrusion)	gut	gut	gut	unmöglich
Formgebungskosten	gut	gut	gut	schlecht
Recycling	gut	gut	gut	schlecht