

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

Fachmagazin für die Polymerindustrie

D. Kilian, R. Boehm, M. Maeda: Funktionalisierte flüssige Kautschuke



kuraray

63. Jahrgang, September 2010
GFKUED 2 63 (9) 513–588 (2010)
ISSN 0176-1625

Funktionalisierte flüssige Kautschuke

D. Kilian, R. Boehm, M. Maeda*

Die Herstellung von Gummiwaren ist immer eine Gratwanderung zwischen Kosten und Leistung. Um dem Verarbeiter in diesem Spektrum eine Hilfestellung zu geben, stellt Kuraray eine Reihe von funktionalisierten Flüssigkautschuken (Kuraray Liquid Rubber KLR) mit verschiedenen Molekulargewichten (5 000–70 000) zur Verfügung, die als vulkanisierbare Weichmacher für feste Kautschuke entwickelt wurden. KLRs bestehen aus Isopren, Butadien und Styrol in der Polymerhauptkette und weisen an den Seitenketten unterschiedliche Schnittstellen zu polaren Phasen auf. Die ungesättigten CC-Bindungen im Polymer bieten vernetzbare Anknüpfungspunkte. Deshalb spricht man hier auch von reaktiven oder co-vernetzbaaren Weichmachern. Die KLRs sind als Homopolymer- (Standardtyp) und Copolymer-Typ sowie als modifizierte Typen verfügbar. Der Einsatz dieser funktionalisierten Flüssigkautschuke bietet Verarbeitern wesentliche Vorteile in einem breiten Spektrum von Anwendungen: Bei Gummierzeugnissen (Reifen, Riemen), Klebstoffen (Lösungskleber, Hotmelts, Latex, UV-härtende Kleber), Dichtstoffen für die Automobilindustrie, im Baubereich und anderen Anwendungen wie Druckplatten und Beschichtungen. Die polar modifizierten KLR-Typen LIR-403 und LIR-410 bieten neben der Plastifizierungswirkung und Vulkanisierbarkeit einen zusätzlichen Nutzen: Mit der Carboxylfunktion kann die Haftung von Kautschuken auf Metall und die Verteilung von Füllstoffen in Kautschuken verbessert werden.

Production of rubber goods is always a tightrope walk between costs and performance. In order to support processors to achieve a maximum of advantages Kuraray has developed a series of functionalised low and high molecular weight (5 000–70 000) liquid rubbers. Kuraray liquid rubbers (KLR) are designed to have plasticising effect and vulcanisability with solid rubbers. They consist of isoprene, butadiene, and styrene at the polymer backbone and partly vary at the side chains for interface to polar phases. The unsaturated CC-bond in the backbone provides crosslinkable points. Therefore, they are called reactive or co-curable plasticisers. The KLRs are available as homo polymer type (standard grade), copolymer type, and modified type. Their use leads to improvements in a wide range of applications: rubber goods (tyres, belts), adhesives (solution, hotmelt, latex, UV-cured), automotive sealants, construction and other applications (printing plates, coatings). LIR-403 and LIR-410, the polar-modified types of KLR, have additional function besides plasticising effect and vulcanisability. The carboxylated function can improve adhesion of rubber to metal and dispersion of filler in rubbers.

1. Einleitung

Polymere Weichmacher spielen in der Gummiindustrie eine wichtige Rolle zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit einer Mischung. Der Gummierstellung haftet immer noch ein Hauch von Alchemie an, und so ist die

Auswahl der optimalen Rohstoffe nicht immer eine leichte Aufgabe. Die in diesem Artikel beschriebenen Weichmacher von Kuraray verwendet man zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit; mit ihrer Hilfe lässt sich eine Reduzierung der Mooney-Viskosität unter Erhalt der übrigen physikalischen Eigenschaften erzielen (Abb. 1). Sie sind sogar in der Lage, die Materialkosten im Hinblick auf den gesamten Prozess einschließlich der Kosten für Ausschuss und Verbesserung der Effizienz zu senken. Dies widerspricht bisheriger Erfahrung, wonach die mechanischen Eigenschaften durch den Zusatz von Weichmachern verschlechtert werden. Insbesondere niedermolekulare Weichmacher sind dafür bekannt, dass sie einen negativen Einfluss auf die Ei-

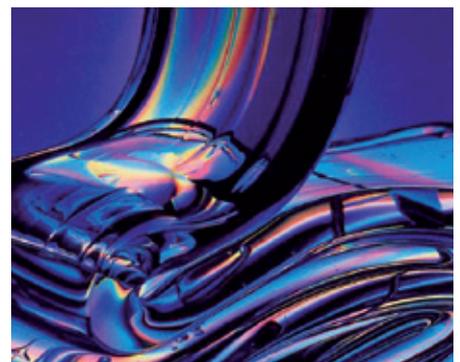
genschaften des Endprodukts ausüben. Darüber hinaus kann es zu Flecken oder Beschlag der Produktoberfläche durch Migration oder Ausbluten kommen. Zusätzlich wurde kürzlich die Verwendung insbesondere von Phthalatweichmachern und Ölen mit Aromatenanteil kritisiert, da diese ökologische und gesundheitliche Fragen aufwerfen. Bei den hier vorgestellten Kuraray Flüssigkautschuken (Liquid Polybutadiene Rubber LBR; Liquid Polyisoprene Rubber LIR) handelt es sich hingegen um Weichmacher, die mit dem Kautschuk vernetzbar sind. Das Problem der Migration oder des Ausblutens stellt sich damit nicht. Aufgrund dieses positiven Eigenschaftsprofils sieht Kuraray für seine Flüssigkautschuke ein hohes Wachstumspotenzial.

Das Molekulargewicht des flüssigen Kautschuks ist einerseits am unteren Grenzwert des Festkautschuks und andererseits am oberen Grenzwert von weichmachenden Zusatzstoffen wie Ölen ausgerichtet. Deshalb wirkt der Flüssigkautschuk als reaktiver Weichmacher. Bei der Anwendung von KLR in Gummimischungen hat sich gezeigt, dass mit höherem Molekulargewicht des Flüssigkautschuks aufgrund des höheren Vernetzungsgrades höhere Härten bewahrt und bessere mechanische und physikalische Eigenschaften erreichen werden. Bei angemessenem gleichen Anteil des Vernetzungssystems in der Gummimischung ist der niedermolekulare KLR eher für weiche Gummiprodukte geeignet, da der Vernetzungsgrad vergleichsweise geringer ist (Abb. 2).

2. Produktübersicht

Kuraray Flüssigkautschuke (KLR) werden aus Isopren, Butadien und Styrol syntheti-

Abb. 1: KLR vor polarisiertem Licht



* Dr. Dirk Kilian, Development Manager
dirk.kilian@kuraray.eu
Ralph Boehm, Product Manager
Kuraray Europe GmbH, Frankfurt a. M.
Mizuho Maeda, Sales Manager
Kuraray Co., Ltd, Tokio, Japan

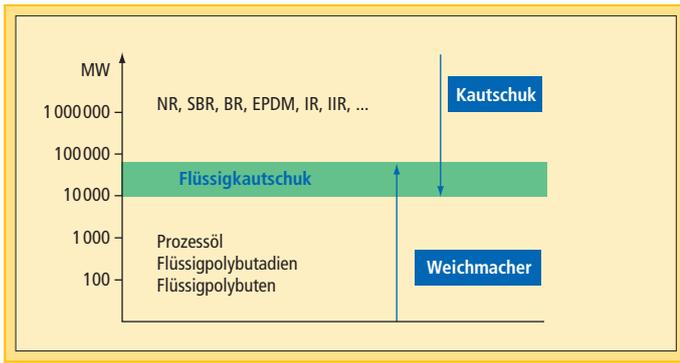


Abb. 2: Molekulargewicht von Kautschuken und Weichmachern

siert. Ein Überblick über die aktuellen Typen ist in **Abbildung 3** dargestellt. Wie bereits in einer früheren Veröffentlichung dargestellt [1], gibt es grundsätzlich drei Arten von Polymeren:

- der Homopolymer-Typ
- der Copolymer-Typ (Block- und Random) und
- der modifizierte Typ (hydriert, carboxyliert, methacryliert, epoxidiert).

Kürzlich haben wir mit KL-352 eine neue Klasse von KLRs speziell für EPDM-Mischungen mit hoher Härte eingeführt. Weiterhin wurde die Produktreihe um die epoxidierten Entwicklungstypen KL-610, KL-613 und KL-630T erweitert.

3. Vernetzungsmethoden

Ein entscheidender Faktor für die Haltbarkeit und das Alterungsverhalten der Produkte wird durch die Vernetzung oder Vulkanisation erreicht. Zur Vernetzung mit KLR kann nahezu jede Methode angewendet werden, bei der ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eingegangen werden. Dies ist z. B. durch Schwefel oder Peroxide möglich. Wenn Carboxylgruppen verfügbar sind, kann die Vernetzung mit Isocyanaten, Bisphenol-A-Harzen oder Metallverbindungen (ZnO, CaO, MgO, Zn(OH)₂, Ca(OH)₂ etc.) erfolgen.

Tabelle 1 enthält einige nützliche Rezepturen mit LIR-403 und LIR-410 für Klebstoffe, die oberhalb von 120 °C vernetzen (Rez. 1–4). Durch Zusatz von Bisphenol-A wird die Vernetzung sogar bei Raumtemperatur erreicht (Rez. 5, 6). Diese Formulierungen haften aufgrund der Carboxylierung von KLR auf Metallen und Textilien. **Abbildung 4** zeigt die chemische Struktur auf.

4. Dichtungen für den Automobilbereich

Neuere Entwicklungen im Automobilbau haben dazu geführt, dass in der Konstruktion pro Fahrzeug bis zu 15 kg von speziellen Klebstoffen eingesetzt werden [2]. Ein Teil dieser Klebstoffe entfällt auf NVH-Anwen-

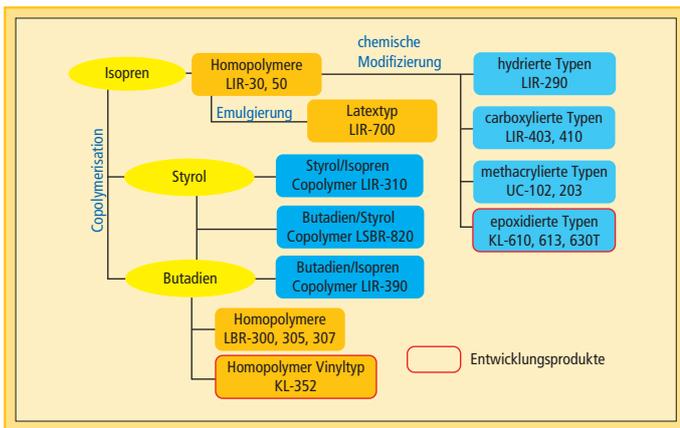


Abb. 3: Produktübersicht der Kuraray Flüssigkautschuke

Typ	Chemische Struktur	Schmelzviskosität bei 38 °C (Pa.s)	Molekulargewicht* (g/mol)	Anzahl der funktionellen Gruppen (pro Kette)
LIR-403	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_m \left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right) \right]_n$	200	34000	3
LIR-410	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_m \left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH} \left(\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O}=\text{C} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right) \right]_n$	430	30000	10

*Mittleres Molekulargewicht (berechnet gegenüber Standardpolystyrol)

Abb. 4: Carboxylierte LIR-Typen

Tab. 1: Klebstoffrezepturen für LIR-403 und LIR-410

Rezeptur	1	2	3	4	5	6
LIR-403	100	–	100	–	100	–
LIR-410	–	100	–	100	–	100
Stearinsäure	2	2	2	2	–	–
ZnO	5	5	–	–	–	–
Ca(OH) ₂	–	–	5	5	–	–
Propylenglycol	3,3	3,3	2,5	2,5	–	–
Bisphenol-A-Harz	–	–	–	–	10	10
tert-Amin*	–	–	–	–	1	1
Vernetzungsbedingungen						
25 °C, 1 Woche	unvernetzt	unvernetzt	unvernetzt	unvernetzt	ausgezeichnet	unvernetzt
120 °C, 30 min.	gut	gut	gut	gut	ausgezeichnet	ausgezeichnet
150 °C, 30 min.	ausgezeichnet	ausgezeichnet	ausgezeichnet	ausgezeichnet	ausgezeichnet	ausgezeichnet

*Tris(dimethylaminomethyl)phenol
LIR-403 und LIR-410 können mit Metalloxid, Metallhydroxid oder Epoxidharz vernetzt werden

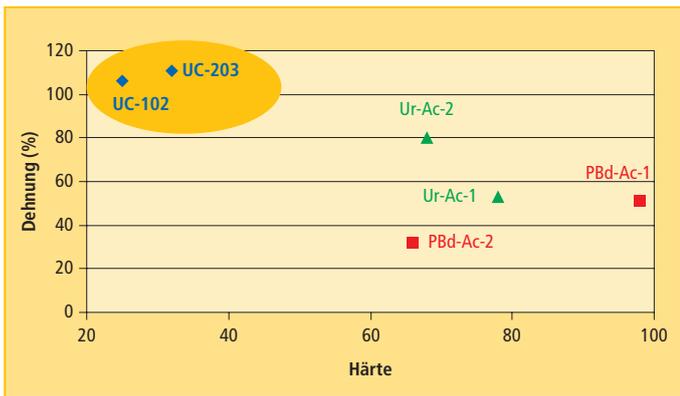


Abb. 8: Dehnung und Härte anhand der Modellmischung (Polymer/Darocure 1173–100:3)

wird in den kleinen Hohlraum mit den Abmessungen 25 x 25 x 1,5 mm gefüllt. Nach dem Aushärten wird der überschüssige Teil des Materials mit einem scharfen Messer abgeschnitten, bevor man mit der Zugprobe beginnt.

In **Tabelle 4** zeigen wir einige Daten zum Leistungsvergleich von funktionalisiertem LIR-403 gegenüber nicht funktionalisiertem LIR-30. Grundsätzlich haben LIR-403 und LIR-30 in etwa dasselbe Molekulargewicht. Das Ergebnis zeigt, dass das von der Automobilindustrie geforderte Profil für Kohäsionsversagen mit LIR-403 und auch mit LIR-410 möglich ist. Auch zu Aluminium, das im Automobilbau zur Gewichts- und Verbrauchsreduktion eingesetzt wird, zeigt die Formulierung sehr gute Haftung.

6. Elektronik und weitere Anwendungen

Eine andere Reihe von funktionalisierten KLR-Typen wird unter der Bezeichnung UC-Typen geführt (**Tab. 5**); ihre Struktur ist in **Abbildung 7** dargestellt. Neben der Reaktivität der Carboxylgruppen verstärkt deren eingebaute Polarität die Dispersionswirkung dieser Materialien. Sie können auch mit Acrylmonomeren und/oder -oligomeren gemischt und durch UV- oder Elektronenbestrahlung gehärtet werden.

Elektronische Vergussmassen sind ein weiteres Einsatzfeld für Flüssigkautschuke. Diese Anwendungen erfordern eine vergleichbar niedrige Viskosität verbunden mit hoher Wärmebeständigkeit. Die mit höherem Molekulargewicht ausgestatteten UC-Typen besitzen im Vergleich zu Acrylaten und Urethanwerkstoffen bessere Dichtungseigenschaften.

Ein grundsätzlicher Vorteil in elektronischen Anwendungen ist die sehr geringe Schrumpfrate. Vergleichswerte sind in **Tabelle 6** dargestellt. **Abbildung 8** zeigt das Dehnungsverhalten im Vergleich zur Härte der Materialien auf. Aus diesem Diagramm kann die Materialauswahl leicht abgeleitet und im Bedarfsfall durch Zugabe von entsprechenden Acrylmonomeren oder -oligomeren angepasst werden. Im Gegensatz zu

Rezeptur*	1	2
BR	40	40
LIR-30	60	–
LIR-403	–	60
Naphthenisches Prozessöl	50	50
Aktiviertes CaCO ₃	200	200
Vernetzungsbedingungen	140 °C, 20 min.	140 °C, 15 min.
Aluminiumplatte		
Max. Abzugskraft (N)	82	721
Zugdehnung (mm)	1,8	4,4
Bemerkung	Grenzflächenversagen	Kohäsionsversagen
Stahlplatte		
Max. Abzugskraft (N)	77	650
Zugdehnung (mm)	0,9	4,1
Bemerkung	Grenzflächenversagen	Kohäsionsversagen

*Aktiviertes Zinkoxid (4 Teile); Stearinsäure (0,5 Teile); Schwefel (5 Teile); Vernetzungsbeschleuniger Noccelar DM (3 Teile), Noccelar DT (2 Teile); Antioxidans NS-6 (1 Teil)

Tab. 4: Verbesserung der Haftung auf Metall

Typ	UC-203	UC-102
Molekulargewicht	36 000	19 000
Methacryloyl-Gruppe	3 Einheiten/Kette	2 Einheiten/Kette
Methacrylat-Äquivalent (g/eq)	6700	5900
Schmelzviskosität (Pa·s 38 °C)	160	30
Aussehen	Transparent, leicht gelblich	Transparent, leicht gelblich

Tab. 5: Charakteristik der UC-Typen

Tab. 6: Vergleich der physikalischen Eigenschaften anhand der Modellmischung (Polymer/Darocure 1173–100:3)

	Mn	Viskosität	T _g	Schrumpfrate	Zugfestigkeit	Zugdehnung	Härte
Typen	(g/mol)	(Pa·s: 38 °C)	(°C:DSC)	(%)	(MPa)	(%)	(Typ-A)
UC-203	36000	160	– 60	0,5	0,4	111	32
UC-102	19000	30	– 61	1,2	0,3	106	25
Acrylat-1	1000–5000	700	– 15	3,4	10,9	51	98
PBd Acrylat-2	1000–5000	3	– 72	2,6	1,1	32	66
Urethanacrylat-1	5000–1000	50	– 30	2,2	2,5	53	78
Urethanacrylat-2	5000–1000	110	– 36	1,5	2,1	80	68

Rezeptur: Polymer (Oligomer) / Darocure 1173 = 100:3), Lampe: Hochdruckquecksilberlampe
 Vernetzungsbedingungen: Lichtintensität 64 mW/cm²; Förderstrecke 1 m/min= 670 mJ/cm², Anzahl der Bestrahlungsdurchgänge 4,
 Zugprüfung: Testkörpergröße 50 x 6 x 0,8 mm, Zuggeschwindigkeit 10 mm/min, Härte Typ A (ASTM D 2240)

herkömmlichen Gummimischungen für härtere Dichtstoffe sind zum G-Shock-Schutz von elektronischen Geräten sehr weiche Mischungen erforderlich. Diese können mit den UC-Typen hergestellt werden.

In elektronischen Anwendungen ist die Beständigkeit der Dichtstoffe in Bezug auf die niedrige Feuchtigkeitsabsorption (Schwellung) und geringe Feuchtigkeitsdurchlässigkeit (Korrosionsschutz) ebenfalls von großer Bedeutung. In unserem experimentellen Vergleich verwendeten wir eine Modellmischung aus dem reinen Polymer und Darocure 1173 im Verhältnis 100:3. Hierbei zeigte sich eine eindeutige Verbesserung der Beständigkeit gegenüber Feuchte und Wasserdampfbarriere für weiche Vergussmassen. Die gewonnenen Daten zeigen das bereitgestellte Leistungsvermögen der Rohstoffe im Einsatz für weiche Materialien. Des Weiteren unterstützen diese Daten die Entwickler bei ihrer Formulierungsarbeit (Abb. 9).

7. Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurde die Erweiterung des Produktspektrums und speziell die funktionalisierten vernetzbaren Flüssigkau-

tschuke KLR (Kuraray Liquid Rubber) präsentiert. Bei den technischen Beschreibungen konzentrierten wir uns mit Versiegelungen im Automobilbau auf Anwendungen mit besonders hohem Wachstumspotenzial. Dazu wurde eine Reihe von Formulierungen getestet. Die Ergebnisse und Daten wurden beschrieben und diskutiert. Darüber hinaus wurden Potenziale und Vorteile für die Dispersion von Füllstoffen, die Haftung auf Metall und im Korrosionsschutz neben Anti-Flatter- und Vibrationsdämpfungsanwendungen aufgezeigt. Ebenfalls beschrieben

wurden Anwendungen in Dichtstoffen für Elektronikbauteile.

8. Literatur

- [1] GAK Gummi Fasern Kunststoffe, 62, 6, 2009, 372-376
- [2] Weigel, Gudrun: Epoxidharzklebstoffe zum Verbinden von Metallen können Schweißen ersetzen, Konstruktionspraxis.de, 05.03.2008

Abb. 9: Feuchtigkeitsabsorption und Feuchtigkeitspermeation für die Modellmischung (Polymer/Darocure 1173–100:3)

