

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

Fachmagazin für die Polymerindustrie

J. K. Hirata, S. Kuwahara, B. K.
Chapman, D. Kilian

Effekte von co-vulkanisierbaren
Weichmachern

kuraray



Effekte von co-vulkanisierbaren Weichmachern

J. K. Hirata, S. Kuwahara, B. K. Chapman, D. Kilian*

Die Vermeidung von Migration und die Reduzierung des Einsatzes von Mineralöl sind aktuelle Themen in der Entwicklung von Gummimischungen, und das nicht nur in Bezug auf Reifen. Wie bereits früher berichtet wurde [1], hat Kuraray eine Reihe von Flüssigkautschuken mit Molekulargewichten im Bereich von 5000–70000 entwickelt. Diese Polymere, die aus Isopren, Butadien und Styrol bestehen, können in der Gummierstellung verwendet werden, um Verbesserungen der Eigenschaften des Gummis und seiner Verarbeitung zu erreichen. Die Flüssigkautschuke wurden entwickelt, um plastifizierende Wirkung mit Vulkanisierbarkeit zu vereinen. Deshalb werden diese Materialien als reaktive oder co-vulkanisierbare Weichmacher verwendet. Die Kautschuke sind als Homopolymer (Standardqualität), Co-Polymer und in abgewandelten Formen verfügbar. Eingesetzt werden die Flüssigkautschuke für eine breite Palette von Anwendungen, darunter Gummiwaren (Reifen, Keilriemen), Klebstoffe (Lösung, Hot-Melt, Latex, UV-härtende), Dichtstoffe für den Automobil- und Baubereich und anderes (bspw. Druckplatten, Beschichtungen). Die weiterveredelten Flüssigkautschuke bieten zusätzliche Funktionalitäten. Mit den carboxylierten Typen können z. B. die Gummihaftung auf Metall oder die Dispersion von Füllstoffen in Gummimischungen verbessert werden.

1. Einleitung

Die Verwendung von Weichmachern ist eine Schlüsselfunktion in der Gummi- und Klebstoffindustrie. Meist werden Weichmacher eingesetzt, um die Härte zu vermindern, die Verarbeitbarkeit zu verbessern und die Rohstoff- und Energiekosten zu reduzieren. In Abhängigkeit vom Weichmachergehalt geht dies oft zu Lasten der mechanischen

Eigenschaften. Darüber hinaus führt der Einsatz von Weichmachern mit der Zeit zu Veränderungen wie Verfärbungen oder Ausbluten. Aus jüngerer Sicht problematisch sind bspw. Phthalatweichmacher und aromatische Öle, die aus Umweltschutz- und Gesundheitsgründen rechtlich reguliert werden. Die flüssigen Kuraray Kautschuke (KLR Kuraray Liquid Rubber) sind Weichmacher, die mit Festkautschuken co-vulkanisierbar sind. Es ist somit sehr unwahrscheinlich, dass die KLR ausbluten oder migrieren. Dieser Aspekt lässt für umweltfreundliche Weichmacher wie die KLR ein Wachstumspotenzial erwarten. Eine

Produktübersicht mit den charakteristischen Eigenschaften und Anwendungen wurde bereits beschrieben [2] und soll mit **Tabelle 1** kurz zusammengefasst werden.

2. KLR als Modifikator für Naturkautschuke

Die typischen Eigenschaften von KLR sind in **Tabelle 2** dargestellt. Im Test wurden die Polymere mit Naturkautschuk, Ruß und Vulkanisationsmittel in einem Banbury Mischer und einem Laborwalzwerk nach der Formulierung in **Tabelle 3** gemischt und verarbeitet.

Die Eigenschaften der vulkanisierten und unvulkanisierten Verbindungen sind in **Tabelle 4** zusammengefasst. Es zeigt sich, dass in Naturkautschukformulierungen die plastifizierende Wirkung von aromatischem Öl besser ist als die von naphthenischem Öl (Nr. 2, 3). Daneben zeigen die niedermolekularen KLR im Vergleich zu aromatischen Ölen (Nr. 4, 5, 7, 9) ein ähnliches Maß an verflüssigendem Effekt. Als wichtige Voraussetzung für den Einsatz in technischen Gummiprodukten konnte nachgewiesen werden, dass alle KLR-Formulierungen im Vergleich zu den mit Öl verarbeiteten Formulierungen ihre Zugfestigkeit, Dehnung und Härte bewahren.

Auch wurden die Eigenschaften in dem wichtigsten Gummiprodukt, dem Reifen, betrachtet. Durch das Gewicht des Fahrzeugs erfährt der Reifen beim Fahren in Zyklen immer wieder eine Verformung und Erholung

* John K. Hirata
Researcher
Kuraray Co. Ltd.,
Tokyo, Japan

Dr. Brian K. Chapman
Technical Service and Development Manager
Kuraray America Inc.,
Pasadena, TX, USA

Shigenao Kuwahara
Technical Manager
Dr. Dirk Kilian
dirk.kilian@kuraray.eu
Development Manager
Kuraray Europe GmbH,
Frankfurt/Main

Tab. 1:
Anwendungsbeispiele für KLR

Kategorie	Anwendung
Gummiartikel	Reifen, Keilriemen, Schläuche, Schuhe, Rollen
Klebstoffe	Lösung, Hot-Melts, Latex, UV-härtende Typen
Dichtstoffe	Automotive, Baubereich, Elektronik
Andere	Druckplatten, Beschichtungen, Schmierstoffe

Tab. 2:
Typische Eigenschaften von KLR (Molekulargewichte und chemische Struktur)

KLR Type	Struktur	Mn	Schmelzviskosität bei 38 °C (Pa·s)	T _g (°C)
LIR-50	Poly-IP	54000	500	-63
LIR-30	Poly-IP	28000	70	-63
KL-15	Poly-IP	20000	15	-62
LBR-300	Poly-BD	44000	225	-95
LBR-305	Poly-BD	26000	40	-95
LBR-307	Poly-BD	8000	1,5	-95
L-SBR-820	SBR	8300	350	-14

und wandelt dabei Energie in Wärme um. Dieses Phänomen wird Hystereseverlust genannt und ist in der Hauptsache für die mit dem Rollwiderstand verbundenen Energieverluste verantwortlich. Auch beim Bremsen und Gleiten auf der rauen Fahrbahn wird der Reifen dynamisch verformt, und verliert dabei dementsprechend Energie. Dieser Hystereseverlust korreliert mit der Reibungskraft zwischen Reifen und Fahrbahn. Allgemein werden die Hystereseverluste den viskoelastischen Eigenschaften der Elastomere zugeschrieben und sind mit dem Verlustfaktor $\tan \delta$ messbar.

Die Messung des $\tan \delta$ bei -20 °C , 0 °C , 25 °C und 60 °C und bei 10 Hz (Abb. 1) wird modellhaft verwendet, um simulierend die Eigenschaften des Reifens hinsichtlich der Spurtreue auf vereister, nasser und trockener Fahrbahn und den Rollwiderstand zu beschreiben.

In dieser Arbeit wurde der Verlustfaktor $\tan \delta$ und der Speichermodul E' bei hohem Drehmoment in einer dynamisch-mechanischen Analyseeinheit (Eplexor, Gabo Qualimeter (Testanlagen GmbH) unter den Bedingungen einer statischen Belastung von 2%

und einer dynamischen Belastung von $0,2\%$ gemessen und auf die mit Naphthenöl hergestellten Mischungen normiert (Abb. 2).

Erhöhte Werte des $\tan \delta$ wurden an den Rezepturen mit LBR-307 und L-SBR-820 gegenüber denen mit Naphthenöl festgestellt. Somit ist zu erwarten, dass diese flüssigen Polymere die Traktionskontrolle bei trockenen, nassen und winterlichen Bedingungen verbessern, obwohl sie nicht zu einer Ver-

besserung des Rollwiderstands beitragen. Die Speichermoduli E' in den KLR enthaltenden Formulierungen waren viel geringer als die mit Prozessöl hergestellten Formulierungen, v. a. dann, wenn KL-15 aufgenommen wurde (Abb. 3). Dementsprechend können vulkanisierte Naturkautschukcompounds mit KLR besser als mit Prozessöl plastifiziert werden.

Die beobachteten Phänomene können folgendermaßen interpretiert werden: Die auf

Tab. 3: Rezeptur, Mischungs- und Vulkanisationsbedingungen

Rezeptur	phr	Mischungsbedingungen	
NR (RSS#3)	100	Phase 1: Banbury Mischer	
Öl/Flüssigkautschuk	6	0,00 min	NR (85 °C)
Ruß (N330)	50	0,30 min	Ruß, Öl/Flüssigkautschuk, Antiox.
Zinkoxid	3	1,30 min	Zinkoxid, Stearinsäure
Stearinsäure	2	7,00 min	Ausstoß
Schwefel	2	Phase 2: Walzwerk	
Beschleuniger NS ¹	1,5	0,00 min	Compound (55–60 °C)
Antioxidans 6C ²	1	1,00 min	Schwefel, Beschleuniger
		7,00 min	Auswalzen
		Vulkanisationsbedingungen	
		145 °C, 20 min	

¹ N-tert-Butyl-2-benzothiazolsulfonamid
² N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin

Tab. 4: Eigenschaften von Naturkautschukmischungen

Formulierung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Weichmacher	---	Napht. Öl	Arom. Öl	KL-15	LIR-30	LIR-50	LBR-307	LBR-305	LBR-300	L-SBR-820
Mooney-Viskosität, ML_{1+4} (100 °C)	80	69	64	65	65	66	64	65	67	66
Mooney Scorch-Zeit, 125 °C, T_5 (min)	22,0	24,4	26,3	25,1	24,9	23,2	25,8	25,9	25,2	25,4
Curelastometer, 145 °C, T_{90} (min)	9,3	10,1	11,2	9,7	9,5	9,5	10,3	10,6	9,6	9,8
Mechanische Eigenschaften										
M300 (MPa)	23,1	20,2	20,4	21,2	21,6	21,9	20,6	20,2	21,8	20,0
Zugfestigkeit (MPa)	30,5	29,4	30,8	30,1	29,1	30,3	30,5	28,3	30,6	29,8
Zugdehnung (%)	410	430	440	410	405	410	430	410	415	440
Härte (JIS Typ A)	75	73	73	72	74	74	72	71	73	74

Abb. 1: Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors $\tan \delta$ und Reifenkenngrößen

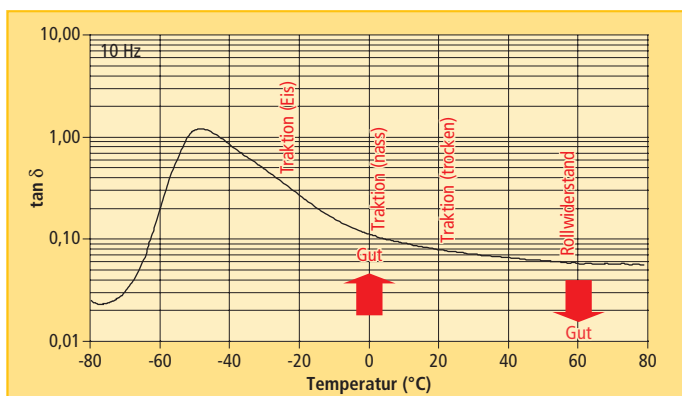
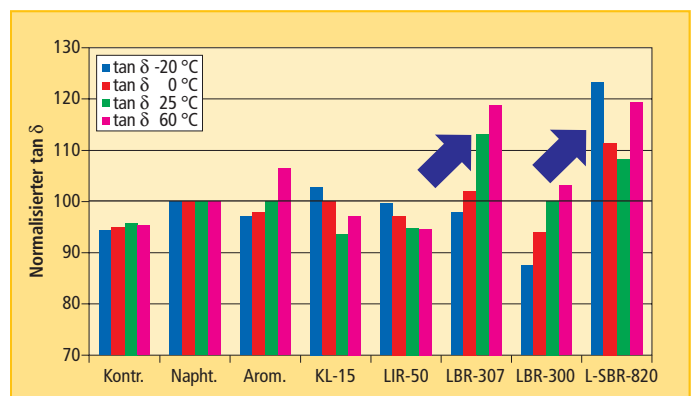


Abb. 2: Normalisierte $\tan \delta$ -Werte von NR/KLR-Rezepturen



der Oberfläche von Ruß gebildeten KLR-Aggregate hemmen den Verstärkungseffekt durch die Bindung zwischen Ruß und Naturkautschuk. Dies führt zu einer Verringerung des Speichermoduls E' . Der an den LBR-307 und L-SBR-820-Formulierungen gemessene Hystereseverlust $\tan \delta$ wurde insbesondere an der Schnittstelle zwischen Ruß und Kautschuk verstärkt, da der dort vorhandene, nur teilweise vulkanisierte Kautschuk mit niedrigerem Molekulargewicht die Mobilität der Kautschukmoleküle erhöhte.

Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse des Toluol-Extraktionstests für jede der untersuchten vulkanisierten Mischungen. Dabei waren die

Auszüge aus den Formulierungen mit hochmolekularem KLR fast identisch mit der Kontrollprobe weil diese sehr gut mit Naturkautschuk co-vulkanisieren. Auf der anderen Seite wurden die Prozessöle fast vollständig extrahiert, während das LBR-307 und L-SBR-820 nur teilweise extrahiert werden konnten.

Die Extraktionstests zeigen aber auch noch einen weiteren Vorteil der KLR. Die KLR sind in der Lage, die Flexibilität in den vulkanisierten Mischungen für lange Zeit zu erhalten, weil sie nicht ausbluten. Dies ist gegensätzlich zu dem Verhalten im Falle der Verwendung von Prozessölen. Gerade diese Eigenschaften sind wichtig für Winterreifen,

bei denen hohe Traktionsstabilität und langfristige Flexibilität in stärkerem Maße gefordert sind als bspw. bei Ganzjahresreifen, bei denen die Kraftstoffeffizienz im Vordergrund steht.

3. Vorteile von KLR für die Reifenproduktion

Neben den Auswirkungen auf das Leistungsvermögen der Reifen haben wir die Auswirkungen auf den Herstellungsprozess [6] mittels einfacher Modellformulierungen durch die Aufnahme von mechanischen Daten untersucht und die Ergebnisse in **Tabelle 5** dargestellt. Bei den Mischungen konnte durch Austausch von 4 phr LIR-50 als Ersatz in der Kautschukmatrix die Anzahl der Mischstufen von 4 auf 3 reduziert werden. Diese Verbesserung mündet in der Verkürzung der Mischzeit und letztendlich in der Einsparung von elektrischer Energie. In **Abbildung 5** werden die Auswirkungen im Kalandrierschritt dargestellt. Durch den Einsatz von KLR konnte bspw. eine glatte Oberfläche verbunden mit einem verminderten Schrumpfverhalten erreicht werden. Bei NR/BR-Mischungen wurde durch Ersatz von 4 phr LIR-50 in NR das Schrumpfverhalten um mehr als 15 % verbessert, während bei NR/SBR-Mischungen die gleiche Maßnahme zu immerhin etwas mehr als 10 % Verbesserung führt (**Tab. 6**).

Im Prozessschritt der Extrusion wurden durch den Einsatz von KLR in den LIR-50-reichen Formulierungen eine relativ hohe Extrusionsgeschwindigkeit und ein gutes Profilbild mit sehr guter Formbeständigkeit

	1	2	3
NR (RSS#1)	100	98	96
LIR-50	–	2	4
ISAF-HS (N285)	45	45	45
Anzahl der Mischstufen	4	2	2
Mischzeit (min)	4	4	3
Energieverbrauch (KW)			
Stufe 1	5,2	5,2	5,2
Stufe 2	6,2	–	–
Stufe 3	6,3	–	–
Letzte Stufe	6,3	6,6	6,3
Mooney-Viskosität (ML_{1+4r} , 100 °C)	76	75	75

Mischen		
Equipment	BR Banbury Mischer	
Procedere		
	NR	NR/LIR-50
1 Mastikation	1 min	1 min
2 Einmischen von 2/3 Ruß	1 min	Ges. Ruß 2/3 min
3 Einmischen von 1/3 Ruß	1 min	
4 Nachmahlen	1 min	

Tab. 5: Effekte von LIR-50 im Mischprozess
Reduzierung der Mischzeit und Mischstufen

Abb. 3: Normalisierte Speichermoduli E' von NR/KLR-Formulierungen

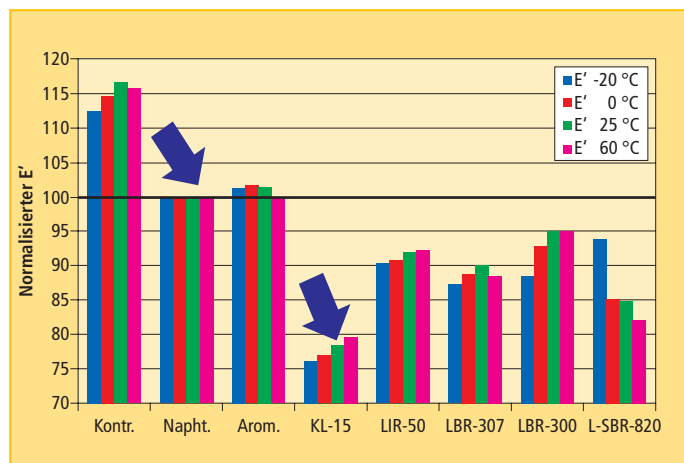
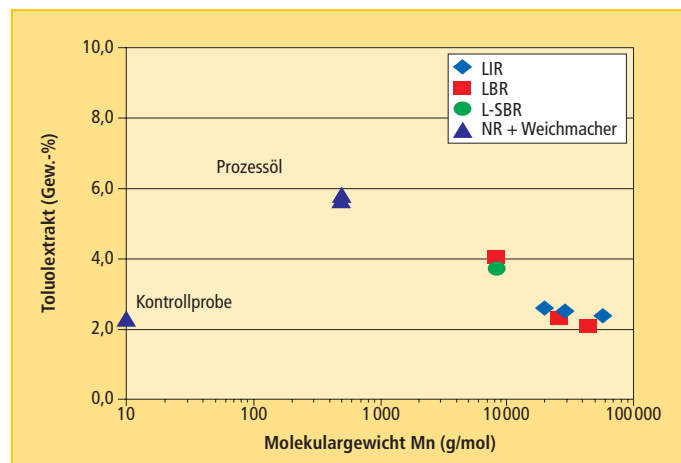


Abb. 4: Ergebnisse des Toluol-Extraktionstests



erzielt. Dieser Effekt unterstützt v. a. im Reifenbau und auch bei technischen Gummiartikeln mit einer angemessenen und stabilen Klebrigkeit. Alle Testformulierungen wiesen eine Beibehaltung der ursprünglichen mechanischen Eigenschaften auf.

Eine Verbesserung der Verarbeitung führt zu höherer Uniformität der hergestellten Reifen und kann damit viele positive Effekte erzielen. Die potenziellen Vorteile von LIR-50 Mischungen in den einzelnen Reifenbestandteilen sind in **Abbildung 6** zusammengefasst. Dies zielt zum einen auf die Verbesserung in der Verarbeitbarkeit, was sehr hilfreich bei der Verarbeitung von hochharten Gummimischungen für sogenannte Beadfiller ist. Andererseits verbessert eine glattere und manchmal sogar glänzende Oberfläche nicht nur das Aussehen der Seitenwände. Die ausreichende Kontrolle der Klebrigkeit sowie die Formtreue oder Verminderung des Schrumpfes sind die Steuerungsgrößen im Aufbau der Karkassen. Eine optimale Extrudierbarkeit und Profilausformung sind wichtige Kriterien in der modernen Reifenherstellung.

4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Flüssigkautschuke von Kuraray die Verarbeitbarkeit verbessern können ohne dabei die mechanischen Eigenschaften zu beeinträchtigen. Im Falle der Anwendung in Reifenlaufflächen können KLR den Speichermodul E' verringern und den Verlustfaktor $\tan \delta$ erhöhen. Dies bedeutet, dass Gummimischungen weich eingestellt werden können und damit die Griffigkeit verbessert werden kann.

Darüber hinaus können die KLR dazu beitragen, die Weichheit in Gummimischungen für längere Zeit zu erhalten, da sie aufgrund der Co-Vulkanisation mit der Gummimatrix nicht ausbluten. Eine Verbesserung in der Uniformität kann durch teilweisen Ersatz mit KLR in der NR-Matrix erreicht und dabei die Mischgüte verbessert werden. Zudem können Verbesserungen in der Verarbeitung hin zu glatterer Oberflächenbeschaffenheit, höherer Extrudierbarkeit, Schrumpfminderung und Energieeinsparungen erreicht werden.

5. Literatur

[1] M. Maeda, R. Böhm, GAK Gummi Fasern Kunststoffe, 62, 06/2009.
 [2] D. Kilian, R. Böhm, M. Maeda, GAK Gummi Fasern Kunststoffe, 63, 09/2010.
 [3] R. Matsumura, H. Takahashi, Journal of the Society of Rubber Industry, Japan, 73, 2, 65, 2000.
 [4] H. Kaito, F. Yatsuyanagi, Journal of the Society of Rubber Industry, Japan, 74, 3, 65, 2001.
 [5] Y. Ozawa, K. Akutagawa, K. Yanagisawa, Y. Hirata, Journal of the Society of Rubber Industry, Japan, 77, 6, 39, 2004.
 [6] M. Maeda, Vortrag, Tire Technology Expo 2008, Köln

Tab. 6: Effekte von LIR-50 Verbesserung des Schrumpfverhaltens

	1	2	3	4	5	6
NR (RSS#1)	50	48	46	70	68	66
BR-01	50	50	50	-	-	-
SBR (1502)	-	-	-	30	30	30
LIR-50	0	2	4	0	2	4
HAF (N330)	50	50	50	50	50	50
Schrumpf %						
0 min	32,6	27,1	27,1	22,4	21,0	19,9
5 min	36,5	31,3	30,1	25,7	24,0	22,7
10 min	37,3	32,6	30,3	25,9	24,3	22,7
30 min	37,3	32,6	30,6	26,0	24,3	23,0
60 min	37,3	32,6	30,7	26,0	24,5	23,0
180 min	37,3	32,6	30,9	26,0	24,5	23,0
300 min	37,3	32,6	30,9	26,2	24,6	23,2

Abb. 5: Effekte von LIR-50 im Kalandrierschritt Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit

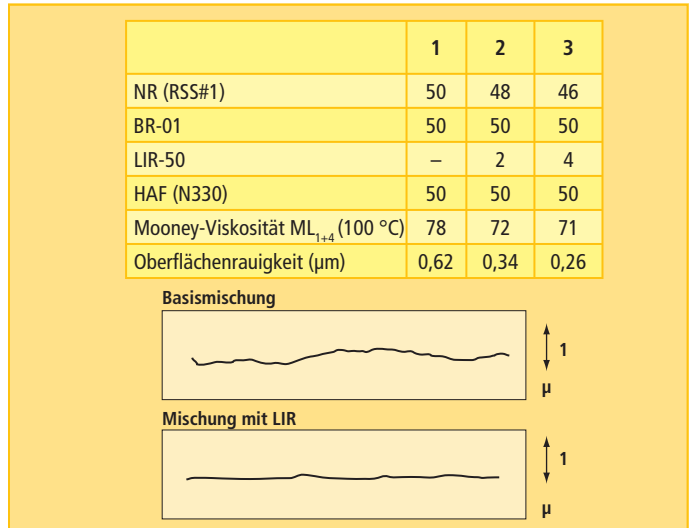


Abb. 6: Effekte von KLR in Reifenbestandteilen

