

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

*Fachmagazin für die Polymerindustrie*

*M. Maeda, R. Böhm: Flüssigkautschuke (LIR) als vernetzbare Weichmacher*



# **kuraray**

# Flüssigkautschuke (LIR) als vernetzbare Weichmacher

M. Maeda, R. Böhm\*

Die Flüssigkautschuke (LIR) von Kuraray sind Polydiene mit niedrigem Molekulargewicht und bestehen aus Isopren, Butadien, Styrol oder sind jeweils entsprechende Copolymere. Die Molekulargewichte der LIR sind so eingestellt, dass sie mit Festkautschuken vulkanisierbar sind und zudem als Weichmacher fungieren können. Deshalb bezeichnet man Flüssigkautschuke als „reaktionsfähige oder co-vernetzbare Weichmacher“. Es gibt drei Typen von Kuraray LIR: Homopolymere (Standardsorte), Copolymere und modifizierte Varianten. LIR haben ein weites Anwendungsgebiet, das Gummiwaren (Reifen, Transportbänder), Klebmittel (lösemittelbasierte, Schmelz-, Dispersions- und UV-härtende Klebstoffe), Dichtungen im Automobil-, Bausektor und andere Bereiche (Druckplatten, Beschichtungen) umfasst. Die modifizierten LIR-Typen haben zusätzliche Funktionen außer dem Weichmachereffekt und der Vulkanisierbarkeit. LIR-403 und -410 sind carboxylierte flüssige Polyisoprene und können die Gummi-Metallhaftung und die Dispergierung von Füllstoffen in Kautschuken verbessern.

Kuraray liquid rubbers (LIR) are low molecular weight polydienes which consist of isoprene, butadiene and styrene. The molecular weight of LIR is designed to have plasticising effect and vulcanisability with solid rubbers. Therefore we call our liquid rubbers "reactive plasticiser" or "co-curable plasticiser". There are three types in LIR that is homo polymer type (standard grade), copolymer type and modified type. LIR can be used for wide applications, rubber goods (tyre, belt), adhesives (solution, hot melt, latex, UV cure), sealant for automotive or construction and others (printing plate, coating). Modified types of LIR have additional function besides plasticising effect and vulcanisability. LIR-403 and 410, which are carboxylated types, can improve adhesion to metal of rubbers and dispersion of filler in rubbers.

## 1. Einleitung

Weichmacher gehören zu den Schlüsselkomponenten der Gummi- und Klebstoffindustrie; sie werden zur Verminderung der Härte, zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, zur Reduzierung der Rohstoffkosten usw. eingesetzt. Andererseits können sich mechanische Eigenschaften mit dem Weichmachergehalt verschlechtern und des Weiteren zu zeitabhängigen Eigenschaftsänderungen wie z. B. zu Flecken auf Oberflächen wegen Flüchtigkeit oder Ausschwit-

zen beitragen. Hinzu kommt, dass in letzter Zeit die Verwendung von Weichmachern, insbesondere von Phthalaten und aromatenhaltigen Mineralölweichmachern aus Gesundheits- und Umweltgesichtspunkten in zunehmendem Maße gesetzlichen Restriktionen unterliegt.

Die Flüssigkautschuke von Kuraray können sich wie Weichmacher verhalten, die mit Festkautschuken vulkanisierbar sind. Deshalb ist es sehr unwahrscheinlich, dass die o. g. Probleme bei Verwendung solcher LIR auftreten können.

## 2. Kenngrößen der Kuraray Flüssigkautschuke

Die flüssigen Polyisoprene LIR von Kuraray sind Polydiene mit niedrigen Molekulargewichten. Diese liegen, wie es in **Abbildung 1** dargestellt ist, zwischen denen von Festkautschuken und Weichmachern, deshalb haben

LIR beiden Stoffen ähnliche Eigenschaften. LIR wirken gegenüber Festkautschuken weichmachend und sind mit ihnen vulkanisierbar. Wir bezeichnen unsere Flüssigkautschuke als „reaktionsfähige Weichmacher“.

**Abbildung 2** zeigt für NR/LIR-Vulkanisate die funktionale Abhängigkeit des Vernetzungsgrades vom Molekulargewicht. Die Molekulargewichte der LIR-Standardtypen LIR-30 und LIR-50 sind so eingestellt, dass sie, wie oben erwähnt, mit Schwefel vernetzbar sind.

Die Molekulargewichtsverteilung verschiedener Flüssigkautschuke ist in **Abbildung 3** wiedergegeben. LIR hat hier die engste Molekulargewichtsverteilung; es wird durch anionische Polymerisation hergestellt. Die grafische Darstellung zeigt außerdem, dass LIR keine niedermolekularen, migrationsfähigen Anteile mit Molekulargewichten kleiner als 1000 enthält.

In **Abbildung 4** wird der Weichmachereffekt von LIR-50 im Vergleich zu Weichmacheröl dargestellt. Die Mooney-Viskosität nimmt mit zunehmendem Weichmachergehalt ab. Aus **Abbildung 5** ist zu entnehmen, dass aufgrund der gefundenen Werte für die Extraktion mit Benzol keine großen Unterschiede im Weichmachereffekt bei NR/LIR-50 Vulkanisaten mit differierendem LIR-50 Gehalt bestehen. Die benzolextrahierbaren Anteile nehmen dagegen für Vulkanisate aus NR und Weichmacheröl enthaltenden Mischungen mit steigendem Ölgehalt deutlich zu. Das bedeutet, dass NR mit LIR-50 vulkanisiert werden kann.

## 3. Schematische Übersicht über die Flüssigkautschuke von Kuraray

Es gibt drei Basistypen von Kuraray Flüssigkautschuken: Homopolymere, Block- und Random-Copolymere sowie modifizierte Varianten, die entweder hydriert, carboxyliert oder methacryliert sein können. Diese Flüssigkautschuke werden auf Basis von Isopren, Butadien und Styrol synthetisiert. Zur Zeit haben wir ein Entwicklungsprodukt im Programm, nämlich die Vinyltype KL-352 (**Abb. 6**).

\* Mizuho Maeda

Manager Elastomer R&D Group

Ralph Böhm

Produkt Manager

Ralph.Boehm@kuraray.eu

Kuraray Europe GmbH, Frankfurt a. M.

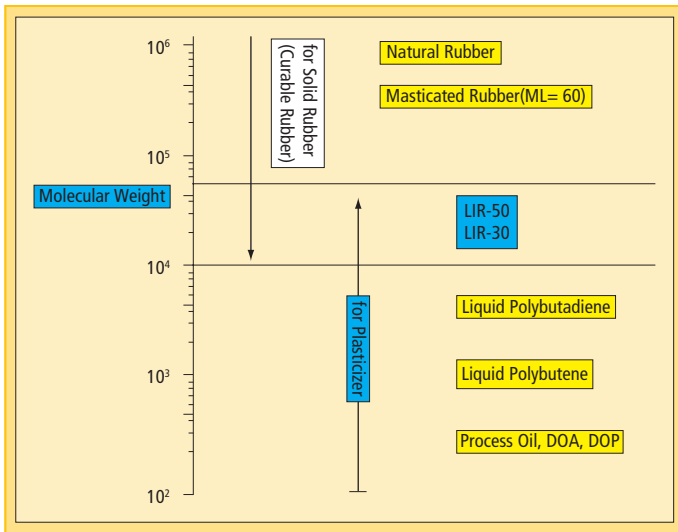


Abb. 1: Molekulargewichte der Kuraray Flüssigkautschuke

Abb. 2: Vernetzungsgrad von NR/LIR Vulkanisaten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

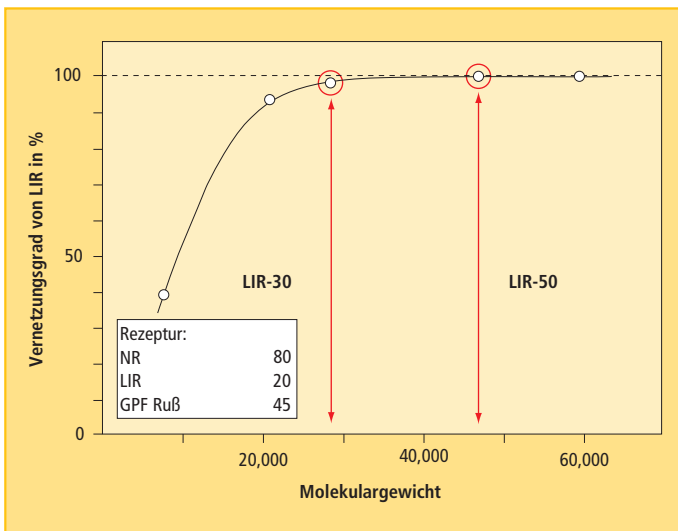


Abb. 3: Molekulargewichtsverteilung verschiedener Flüssigkautschuke

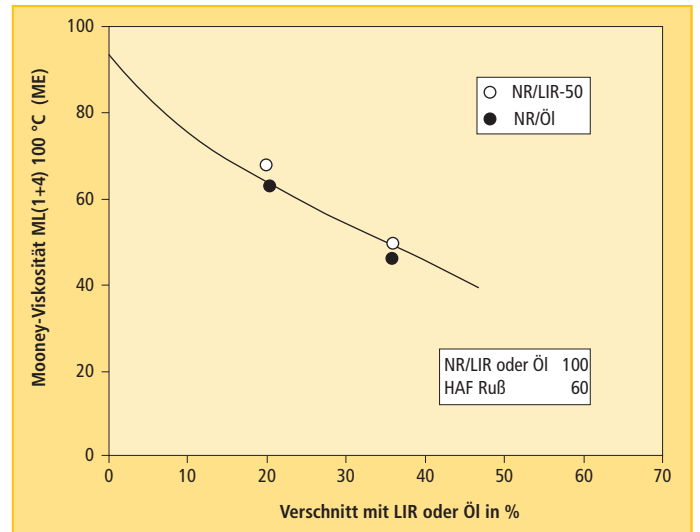
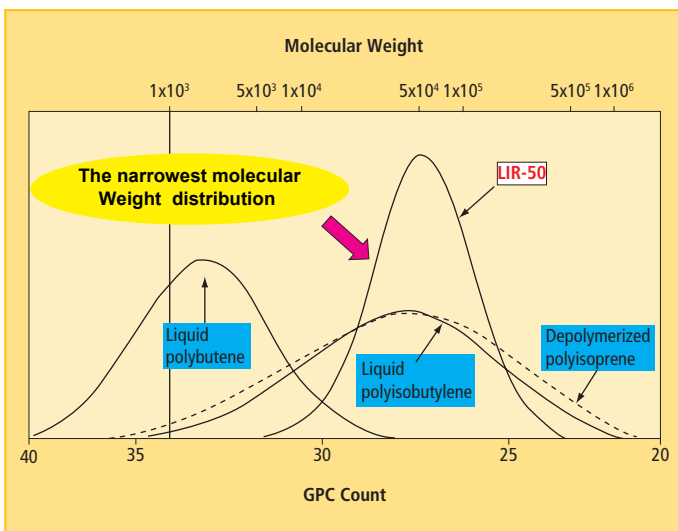


Abb. 4: Weichmachereffekt von LIR-50

Abb. 5: Mit Benzol extrahierbare Anteile von NR/LIR-50 Vulkanisaten

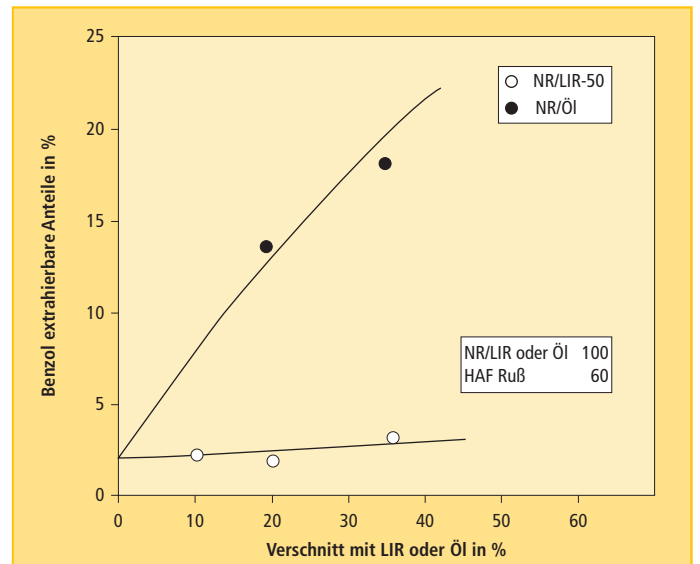
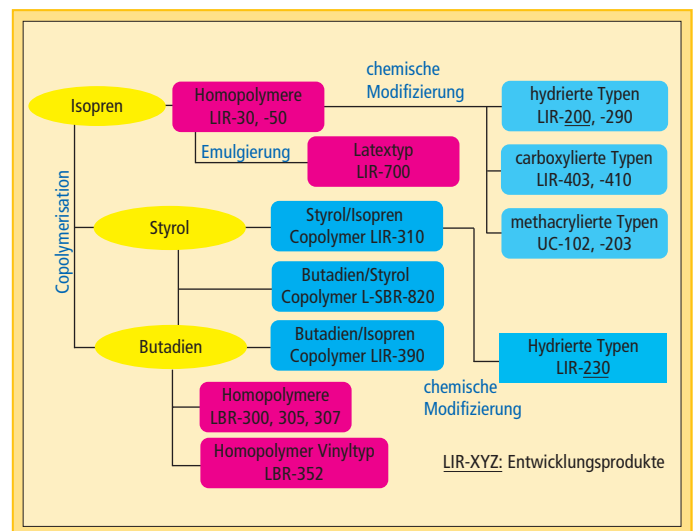


Abb. 6: Typenpalette der Kuraray Flüssigkautschuke



#### 4. Einsatzgebiete der Kuraray Flüssigkautschuke

Wie **Abbildung 7** zeigt, haben die Flüssigkautschuke von Kuraray vielfältige Anwendungsbereiche. LIR werden hauptsächlich zur Herstellung von Gummiwaren, insbesondere von verschiedenartigen Reifenmischungen eingesetzt, z. B. für Laufflächen-, Karkassen-, Seitenwand- und Wulstmischungen. Darüber hinaus finden sie Verwendung für Klebstoffe, Dichtungsmittel, Druckplatten usw.

Die Klebstoffindustrie setzt LIR als Klebrigmacher und Weichmacher ein.

##### 4.1 Anwendung von LIR-50 für NR

In **Abbildung 8** sind typische Eigenschaften von LIR-30 und LIR-50 wiedergegeben. Beide LIR sind Isopren-Homopolymere, deshalb sehr gut mit Naturkautschuk mischbar

und wirken in diesem wie reaktionsfähige Weichmacher. Die Eigenschaften von NR/LIR-50 Vulkanisaten sind in **Tabelle 1** dargestellt. Die Zugabe von LIR-50 ermöglicht eine Verringerung der Mooney-Viskosität ohne Veränderung der Härte.

##### 4.2 Verwendung von LIR-403 und LIR-410 in NR (Gummi-Metallhaftung)

Typische Eigenschaften von LIR-403 und LIR-410 sind in **Abbildung 9** dargestellt. Beide Flüssigkautschuke sind carboxylierte Varianten. Stoffe mit Carboxylgruppen zeigen im Allgemeinen ein Reaktionsvermögen mit und eine Affinität zu polaren Stoffen, deshalb haben die o. g. Flüssigkautschuke außer dem Weichmachereffekt und der Vulkanisierbarkeit noch eine zusätzliche Funktion.

**Tabelle 2** gibt Eigenschaften von NR/LIR-403 und NR/LIR-410 Vulkanisaten wieder. Es

zeigt sich, dass beide LIR-Typen außer ihren Funktionen als reaktive Weichmacher die Haftung zwischen Gummi und verzinktem

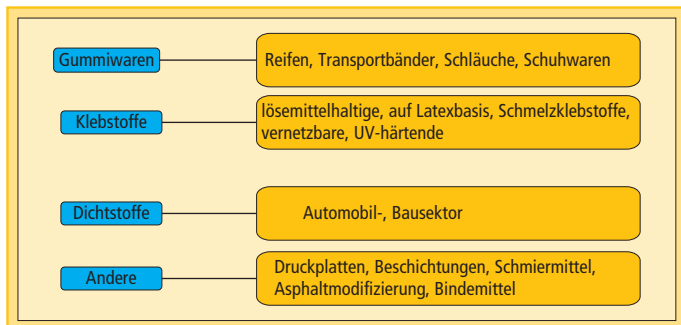
Abb. 8: Typische Eigenschaften von LIR-30 und LIR-50

$\left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_m$		
	<b>LIR-30</b>	<b>LIR-50</b>
Molekulargewicht	29 000	47 000
Schmelzviskosität bei 38 °C	74 Pas	480 Pas
T <sub>g</sub>	-63 °C	
Mikrostruktur	Vinylgehalt ~ 10 %	

Abb. 9: Typische Eigenschaften von LIR-403 und LIR-410

$\left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_m \left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \underset{\text{HC}-\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_n$ <div style="text-align: center;"> <math>\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}</math> </div>		
<b>LIR-403</b>		
$\left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_m \left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \underset{\text{HC}-\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_n$ <div style="text-align: center;"> <math>\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO} \quad \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}</math> </div>		
<b>LIR-410</b>		
	<b>LIR-403</b>	<b>LIR-410</b>
Molekulargewicht	25 000	25 000
Schmelzviskosität bei 38 °C	98 Pas	180 Pas
T <sub>g</sub>	-60 °C	-59 °C
Anzahl der funktionellen Gruppen je Molekül	3	10

Abb. 7: Anwendungsgebiete von Kuraray Flüssigkautschuken



	1	2	3
<b>Rezeptur</b>			
NR RSS#3	100	90	100
LIR-50	10	10	
ISAF-HS Ruß	90	90	90
ZnO #1	5	5	5
Stearinsäure	2	2	2
Schwefel	5	5	5,5
CBS <sup>1)</sup>	1,5	1,5	1,65
Alterungsschutzmittel	1	1	1
<b>Mooney-Viskosität</b>			
ML (1+4) 100 °C (ME)	150	133	127
t <sub>90</sub> (140 °C)	13,0	12,0	10,9
Mechanische Eigenschaften, Modul 50 %	5,7	6,2	5,6
Zugfestigkeit (MPa)	20,6	18,8	21,4
Dehnung (%)	150	140	170
Weiterreißfestigkeit (kN/m)	26	24	29
Härte (JIS A)	85	87	85

<sup>1)</sup> N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid; Vulkanisation: in der Presse bei 140 °C, 20 min

Tab. 1: Eigenschaften vulkanisierter NR/LIR-50 Mischungen

Abb. 10: Typische Eigenschaften von LIR-290

$\left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_m \left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	
	<b>LIR-290</b>
Molekulargewicht	25 000
Schmelzviskosität bei 38 °C	1 000 Pas
T <sub>g</sub>	-59 °C
Mikrostruktur	Vinylgehalt ~ 10 % Hydrierungsgrad 90 % (Jod-Zahl 40 g/100 g)



Stahlcord verbessern. Die Hafteigenschaften bleiben auch nach Hitzealterung im Wesentlichen erhalten.

### 4.3 Anwendung von LIR-410 in IR/Kieselsäuremischungen

Wie **Tabelle 3** zeigt, hat ein IR/LIR-410/Silica-Vulkanisat verglichen mit einem IR/Silica-Vulkanisat höhere Härte und bessere Werte für Zug- und Weiterreißfestigkeit. Diese Ergebnisse lassen sich als Folge einer durch LIR-410 verbesserten Dispersion von Kieselsäure in der Kautschukmischung erklären.

### 4.4 Einsatz von LIR-290 in EPDM

**Abbildung 10** gibt typische Eigenschaften von LIR-290 wieder. Dieser Flüssigkautschuk

stellt ein weitgehend hydriertes Polyisopren niedrigen Molekulargewichts dar, bei dem noch etwa 10 % der Doppelbindungen vorhanden sind und für eine Vernetzung zur Verfügung stehen. LIR-290 ist insbesondere auf gesättigte Kautschuke wie EPDM und IIR ausgelegt.

In **Tabelle 4** sind Eigenschaften von EPDM/LIR-290 Vulkanisaten aufgeführt. Hier hat LIR-290 vergleichbare Vorteile gegenüber einem Weichmacheröl, ähnlich wie LIR-50 in NR/LIR-50 Vulkanisaten.

### 4.5 Einsatz von KL-352 in EPDM

KL-352 ist ein Polybutadien niedrigen Molekulargewichts mit hohem Vinylgehalt. Dieses Polymer ist ein Entwicklungsprodukt, das für EPDM-Mischungen hoher Härte geeignet

ist. Typische Eigenschaften von KL-352 finden sich in **Abbildung 11**.

Aus **Tabelle 5** ist ersichtlich, dass ein EPDM/KL-352 Vulkanisat höhere Härte und besseren Druckverformungsrest als andere Vulkanisate aufweist.

Abb. 11: Typische Eigenschaften von KL-352

$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right] \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{CH} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	
	<b>KL-352</b>
Molekulargewicht	10 000
Schmelzviskosität bei 38 °C	6 Pas
T <sub>g</sub>	- 60 °C
Mikrostruktur	Vinylgehalt 56 %

Rezeptur	1	2	3	4
NR RSS#1	100	100	90	90
LIR-403	–	–	10	–
LIR-410	–	–	–	10
GPF Ruß	45	45	45	45
ZnO #1	5	5	5	5
Stearinsäure	1	1	1	1
Schwefel	2,2	2,2	2,2	2,2
MSA <sup>1)</sup>	1	1	1	1
Alterungsschutzmittel	1	1	1	1
Cobalt-Naphthenat	3	5	3	3
Mooney-Viskosität ML(1+4) 100 °C (ME)	60	61	58	59
<b>Mechanische Eigenschaften [145 °C, 20 min]</b>				
Modul 100 % (MPa)	2,3	2,4	2,4	2,5
Zugfestigkeit (MPa)	28,0	27,8	25,8	25,6
Dehnung (%)	570	590	600	580
Weiterreißfestigkeit (kN/m)	52	48	54	46
Härte (JIS A)	58	58	58	60
<b>Hafteigenschaften [145 °C, 50 min]</b>				
auf verzinktem Stahlcord (kg)	210	225	359	343
Befund Cordoberfläche nach Zugtest <sup>2)</sup>	B	B	A	A
Härte (JIS A)	55	54	56	58
<b>Wärmebeständigkeit [140 °C, 50 min]</b>				
Haftung auf verzinktem Stahlcord (kg)	149 (71 %)	154 (68 %)	345 (96 %)	312 (91 %)
Befund Cordoberfläche nach Zugtest <sup>2)</sup>	C	C	A	A
Härte (JIS A)	54 (- 1)	55 (+ 1)	56 (+/-0)	59 (+ 1)

<sup>1)</sup> N-Oxidethylen-2-benzothiazylsulfenamid ·  
<sup>2)</sup> A: viel Gummireste; B: ein wenig Gummi bleibt zurück; C: keinerlei Gummireste

Tab. 2: Eigenschaften von NR/LIR-403 und NR/LIR-410 Vulkanisaten

Tab. 3: Eigenschaften von IR/LIR-410 Silica Vulkanisaten

Rezeptur	1	2
IR-10	100	90
LIR-410	–	10
Nipsil VN3	45	45
ZnO #1	5	5
Stearinsäure	3	3
Schwefel	2	2
MBTS <sup>1)</sup>	1	1
DOTG <sup>2)</sup>	0,3	0,3
DHA <sup>3)</sup>	3	3
Alterungsschutzmittel	1	1
Mooney-Viskosität ML (1+4) 100 °C (ME)	99	81
<b>Mechanische Eigenschaften</b>		
Modul 300 % (MPa)	3,1	6,3
Zugfestigkeit (MPa)	26,8	30,0
Dehnung (%)	800	720
Weiterreißfestigkeit (kN/m)	77	87
Härte (JIS A)	60	66

<sup>1)</sup> 2,2'-Dibenzothiazylsulfid · <sup>2)</sup> Di-o-tolylguanidin · <sup>3)</sup> Aktivator DHA

## 5. Zusammenfassung

- LIR wirken als „reaktionsfähige Weichmacher“; sie sind „mitvernetzbar Weichmacher“.
- LIR zeigen Weichmachereffekte, die mit Mineralölweichmachern vergleichbar sind; der Verlust mechanischer Eigenschaften der relevanten Vulkanisate ist jedoch deutlich geringer.
- LIR finden vielfältige Verwendung, z. B. für Gummiwaren, Klebstoffe, Dichtungsmittel usw.

- LIR können wegen ihrer guten Kompatibilität in Mischungen mit verschiedenartigen Kautschuken eingesetzt werden.
- Carboxylierte LIR können die Hafteigenschaften von Gummi auf polaren Materialien, wie Metallen und, in anderen Fällen die Dispersion von Kieselsäure in Kautschukmischungen, in Ergänzung ihrer Funktion als reaktionsfähige Weichmacher, verbessern.

Rezeptur zu Tabelle 5	
EPDM	100
KL-352, LBR-307 und/oder LIR-290	20
FEF Ruß	100
Paraffinöl	10
ZnO	5
Stearinsäure	1
Schwefel	6
CBS-80 <sup>1)</sup>	2,3
TMTD-80 <sup>2)</sup>	0,6
ZDBC-80 <sup>3)</sup>	1,3
<sup>1)</sup> N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamid	
<sup>2)</sup> Tetramethyl-thiuramdisulfid	
<sup>3)</sup> Zink-N-dibutyl-dithiocarbamat	
(alle: polymergebunden, Dispersionsmittel)	
Mischungsbedingungen: Mischwalzwerk, Walzen 8"	
Mischtemperatur: 55 ± 5 °C	
Vulkanisationstemperatur: 150 °C	

	1	2	3	4	5	6	7
EPDM	100	95	90	85	80	100	100
LIR-290	–	5	10	15	20	–	–
Naphthenisches Öl	–	–	–	–	–	10	20
HAF Ruß	50	50	50	50	50	50	50
ZnO #1	5	5	5	5	5	5	5
Stearinsäure	1	1	1	1	1	1	1
Schwefel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
DPTT <sup>1)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Verarbeitbarkeit	+/- 0	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2
Oberflächenglätte	+/- 0	+ 1	+ 4	+ 5	+ 5	+ 1	+ 1
Rohmischungs-klebrigkeit	+/- 0	+/- 0	+ 1	+ 2	+ 4	+/- 0	+ 3
Mooney-Viskosität ML (1+4) 100 °C (ME)	82	70	62	53	45	57	43
Curelastmeter 150 °C t <sub>10</sub> (min)	3,6	3,4	4,0	4,2	4,0	4,2	4,8
t <sub>90</sub> (min)	11,6	12,6	13,6	13,4	14,0	13,3	14,0
Modul 100 % (MPa)	5,6	5,4	5,3	4,9	4,6	4,1	3,1
Modul 300 % (MPa)	20,2	19,6	18,5	17,7	17,1	15,2	11,7
Zugfestigkeit (MPa)	22,8	23,3	21,2	20,8	20,4	21,5	18,3
Dehnung (%)	340	360	350	340	350	370	420
Weiterreißfestigkeit (kN/m)	35,3	34,3	39,2	36,3	35,3	37,2	33,3
Härte (JIS A)	76	76	76	75	74	71	66
Extrahierbarkeit (%), Benzol, 2 Tage, RT	2,8	2,9	3,0	3,1	3,3	8,6	13,7

<sup>1)</sup> Dipentamethylen-thiuramtetrasulfid

Tab. 4: Eigenschaften von EPDM/LIR-290 Vulkanisaten

Tab. 5: Eigenschaften eines EPDM/KL-352 Vulkanisats

	KL-352	LBR-307	LIR-290
Mooney-Viskosität ML(1+4) 100 °C (ME)	60	57	62
Mooney-Scorch 125 °C V <sub>m</sub>	67,3	66,1	67,8
t <sub>5</sub> (min)	7	6,3	7,3
t Δ 30	1,46	0,9	2,8
Curelastmeter 150 °C t <sub>10</sub> (min) 1,6	1,6	1,2	1,8
t <sub>90</sub> (min)	4	2,6	10,2
Mechanische Eigenschaften			
Modul 100 % (MPa)	10,1	8,6	10,9
Zugfestigkeit (MPa)	14	10,8	14,2
Dehnung (%)	290	310	260
Härte (JIS A)	90	87	85
Weiterreißfestigkeit (N/mm)	40	39,5	39,5
Wärmebeständigkeit (100 °C, 168 h)			
Zugfestigkeit (MPa)	15,5	11,1	13,9
Dehnung (%)	260	250	220
Härte (JIS A)	91	90	84
Retention TB (%)	10,7	2,8	- 2,1
FB (%)	- 10	- 19	- 15
Δ HS	1	3	- 1
Druckverformungsrest (%) (70 °C, 22 h)	21,5	29	42,1
(70 °C, 96 h)	38,2	46,2	63,2