

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

Fachmagazin für die Polymerindustrie

S. Kuwahara, M. Gründken,
R. Böhm

Neue Polymere für
nachhaltigere Produkte



kuraray

Neue Polymere für nachhaltigere Produkte

Vorteile von Flüssigkautschuk in Reifenmischungen

S. Kuwahara, M. Gründken, R. Böhm

Kuraray hat eine Serie von Flüssigkautschuken mit Molekulargewichten zwischen 5 000 und 70 000 entwickelt. Die aus Isopren, Butadien und Styrol aufgebauten Polymere lassen sich bei der Kautschukverarbeitung einsetzen, um verbesserte Verarbeitungs- und Endigenschaften zu erreichen. Sie haben einen Weichmachereffekt und sind mit Festkautschuken covulkanisierbar. Diese Eigenschaften machen die Materialien zu „reaktiven“ oder „covulkanisierbaren Weichmachern“. Flüssigkautschuke lassen sich für zahllose Anwendungen heranziehen; dazu zählen Gummiartikel (Reifen, Gurte), Kleber (Hotmelts, Lösungs-, Latex- und UV-härtende Klebstoffe), Dichtungen für die Automobilindustrie und das Bauwesen u.v.a.m. (z. B. Druckplatten und Beschichtungen). Von besonderem Interesse ist die Anwendung von Kuraray Liquid Rubber (KLR) in Reifenmischungen. Dort ist KLR für vielfältige Einsatzzwecke geeignet, so in Laufflächen-, Karkassen-, Seitenwandmischungen und Wulstfüllern.

Kuraray has developed a series of liquid rubbers with molecular weights ranging from 5,000 to 70,000. These polymers, which consist of isoprene, butadiene and styrene, can be used by rubber processors to achieve improvements in properties and processing. These liquid rubbers are designed to have a plasticizing effect and offer vulcanizability with solid rubbers. These properties allow these materials to act as "reactive plasticizers" or "co-vulcanizable plasticizers". Liquid rubbers can be used for a wide range of applications including rubber goods (tires, belts), adhesives (solution, hot melt, latex, UV curable), automotive/construction sealants and others (printing plate, coating). The main application of Kuraray Liquid Rubber (KLR) is in rubber goods, particularly in tire compounds. KLR can be used for various parts of the tire, including tread, carcass, side wall, and bead filler.

1. Einführung

Weichmacher sind einer der wichtigsten Zusatzstoffe in der Gummi- und Klebstoffindustrie. Sie werden dazu eingesetzt, die Härte zu verringern, die Verarbeitbarkeit zu verbessern und auch Kosten zu reduzieren. Allerdings können mit zunehmendem Weichmacherzusatz mechanische Eigenschaften beeinträchtigt werden. Daneben können Weichmacher durch Verflüchtigung und Ausbluten mit der Zeit oft Eigenschafts- und Farbänderungen hervorrufen. Phthalatweichmacher und aromatische Öle unterliegen heute schon oder

in naher Zukunft Beschränkungen im Hinblick auf Umwelt- und Gesundheitsprobleme. Die KLR stellen mit Festkautschuken covulkanisierbare Weichmacher dar. Es ist daher eher unwahrscheinlich, dass sie mit derartigen Migrationsproblemen in Zusammenhang gebracht werden. Demzufolge sehen wir für die KLR als umweltfreundliche Weichmacher ein erhebliches Wachstumspotenzial.

2. Eigenschaften von Kuraray Liquid Rubber (KLR)

KLR stellt ein Polydien mit niedrigem Molekulargewicht dar, das sich zwischen einem typischen Festkautschuk und üblichen Weichmachern einordnen lässt (Abb. 1). Daher weisen die KLR Merkmale sowohl von Kautschuken als auch von Weichmachern auf, einerseits die Covulkanisierbarkeit mit Festkautschuken und andererseits die ausgezeichnete Wirkung als Weichmacher. Aufgrund dieses Eigenschaftsprofils können diese Flüssigkautschuke als „reaktive Weichmacher“ bezeichnet werden. KLR ist als Homopolymer (Standardtype), als Copolymer sowie in modifizierten Qualitäten (hydriert, carboxyliert, methacryliert) verfügbar. Die Polymere sind grundsätzlich aus Isopren, Butadien und Styrol aufgebaut (Abb. 2).

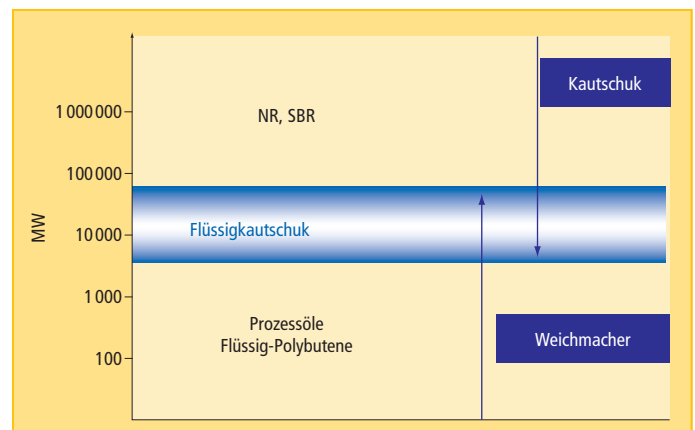


Abb. 1: Molekulargewicht von Flüssigkautschuk

Flüssigkautschuk	Struktur	M _n	Schmelzeviskosität bei 38 °C / Pa·s	Glasübergangstemperatur / °C
LIR-30	IR	28 000	70	-63
LIR-50	IR	54 000	500	-63
LBR-300*	BR	44 000	225	-95
LBR-305	BR	26 000	40	-95
LBR-307	BR	8 000	1,5	-95
L-SBR-820	SBR	8 300	350	-14
L-SBR-841*	SBR	10,000	130 / 60 °C	-6

*Markteinführung läuft derzeit

Tab. 1: Typische Eigenschaften von KLR

Shigenao Kuwahara
shigenao.kuwahara@kuraray.eu
Marcel Gründken, Ralph Böhm
Kuraray Europe GmbH, Hattersheim am Main

3. Wirkungsweise in Naturkautschuk/Rußmischungen

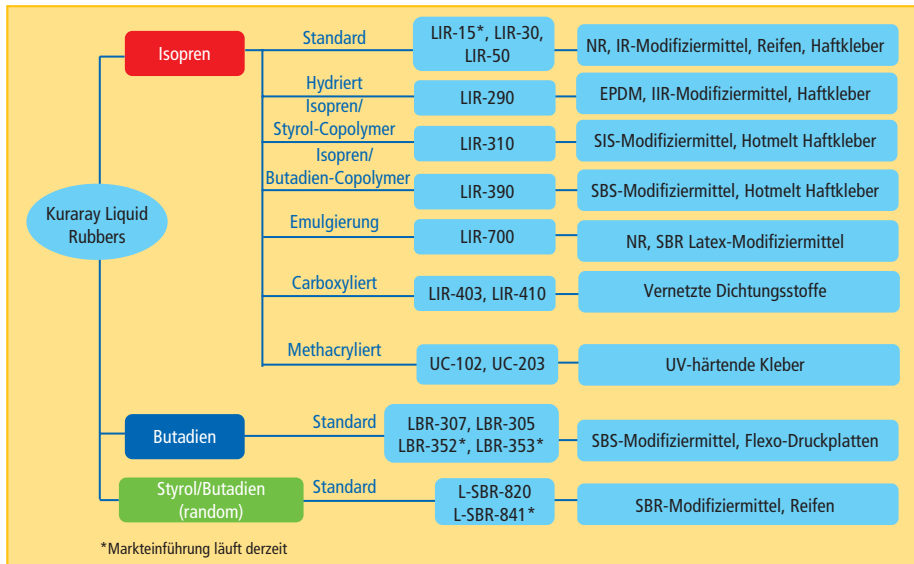
Typische Merkmale von KLR sind in **Tabelle 1** zusammengestellt. Die KLR-Polymere wurden mit Naturkautschuk, Ruß und Vulkanisationsmitteln in einem Banbury und

dann auf Laborwalzen nach zwei Rezepturen gemischt, die NR, Ruß und Weichmacher im Verhältnis 100:50:10 bzw. 100:50:6 enthielten.

Die Werte für die Mooney-Viskosität der Mischungen sind in **Abbildung 3** Mitte ver-

zeichnet. Der weichmachende Effekt von KLR war in NR-Rezepturen dem von TDAE gleichwertig. Niedermolekulares KLR zeigte sogar eine bessere Weichmacherwirkung als TDAE, und alle KLR-Mischungen lagen in der Zugfestigkeit und Reißdehnung gleichauf mit TDAE-Ansätzen.

Abb. 2: Das KLR-Portfolio



Die Ergebnisse für den DIN-Abrieb, wie sie in **Abbildung 3** rechts gezeigt werden, gaben ein günstigeres Verschleißverhalten als mit TDAE zu erkennen.

3.1 Verhalten in Reifen

Die Kennzeichnung von Reifen wurde in der EU im November 2012 eingeführt und ist in der Folgezeit auch von außereuropäischen Ländern wie Japan und Südkorea übernommen worden. Die hauptsächlich aufzuführenden Merkmale sind die Kraftstoffeffizienz, das Geräuschniveau und die Bremsicherheit. Üblicherweise werden diese Eigenschaften mit physikalisch zu messenden Werten wie dem Verlustwinkel ($\tan \delta$) und dem Speichermodul E' in Zusammenhang

Abb. 3: Allgemeine Eigenschaften (NR)

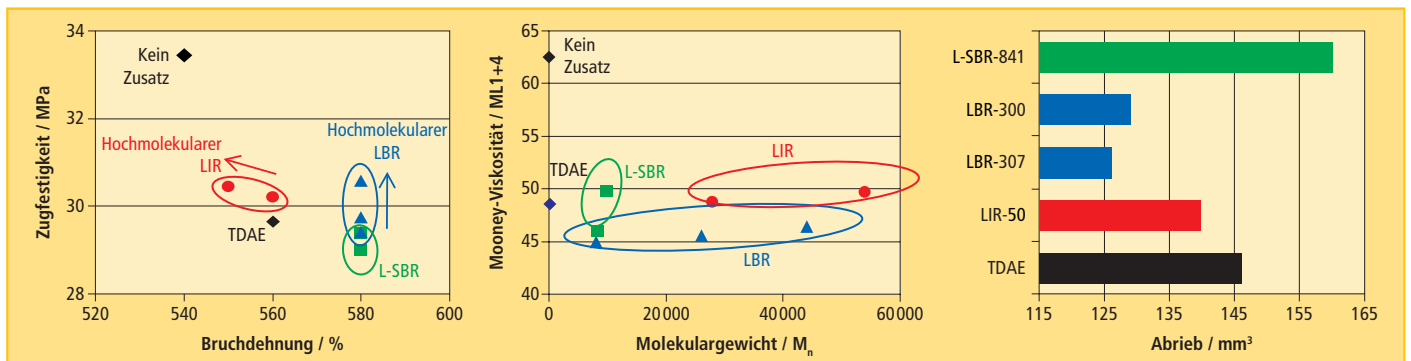


Abb. 4: Viskoelastische Eigenschaften

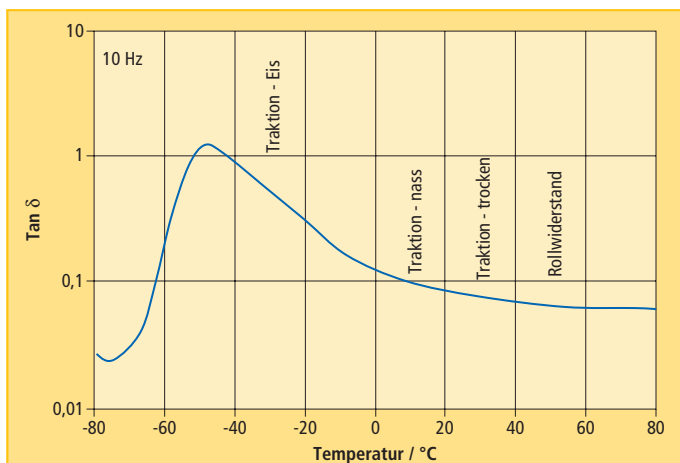
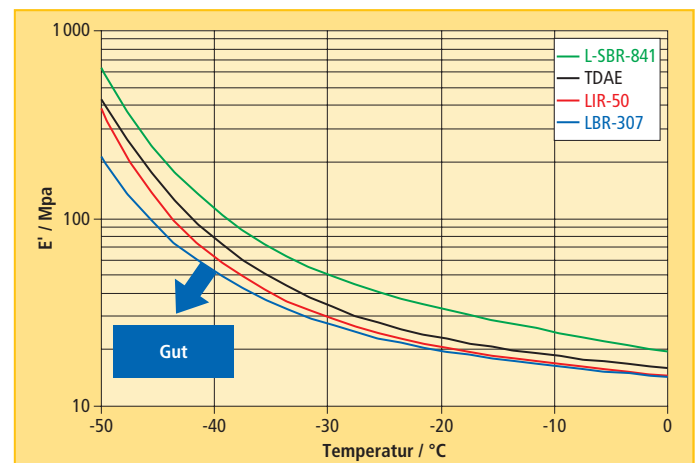


Abb. 5: Speichermodul E'



gebracht. Wenn sich der Reifen unter dem Gewicht des Fahrzeugs dreht, unterliegt er wiederholten Zyklen von Verformung und Erholung, und Energie wird als Wärme abgeleitet. Diese als Hysterisisverlust bezeichnete Erscheinung ist der maßgebliche Vorgang für den Energieverlust, wie er den Rollwiderstand bestimmt. Andererseits wird der Reifen auch während Brems- und Rutschvorgängen auf der rauen Straßenoberfläche verformt und gibt Energie ab. Dieser Hysterisisverlust steht in Zusammenhang mit der Reibungskraft zwischen dem Reifen und der Straßenoberfläche.

Der Hysterisisverlust wird den viskoelastischen Eigenschaften der Gummimischung zugeschrieben. Die Tangenten des Verlustwinkels ($\tan \delta$) bei $-20, 0, 25$ und 60°C werden herangezogen, um die Traktion auf Eis, auf feuchter bzw. auf trockener Oberfläche sowie den Rollwiderstand anzugeben, wobei die Messungen bei 10 Hz durchgeführt werden (Abb. 4).

Der Speichermodul (E') wird mit einem durch hohes Drehmoment gekennzeichneten DMA-Analysegerät Eplexor (Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH) bei einer statischen Verformung von $0,5\%$ und dynamischen Verformung von $0,1\%$ gemessen (Abb. 5). Der Modul E' von LBR war wesentlich niedriger als mit TDAE, weil LBR eine niedrigere Glasübergangstemperatur T_g besitzt. Wir gehen davon aus, dass LBR daher die niedrige Härte von vulkanisierten Naturkautschukmischungen bei tieferen Temperaturen aufrechterhalten und die Traktion auf Eis verbessern sollte.

Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse von Extraktionstests mit Toluol für alle Vulkanisa-

te der Grundformel NR/CB/Weichmacher = $100:50:6$. Die Extrakte der Mischungen mit KLR hohen Molekulargewichts waren nahezu gleich hoch wie für die Kontrollmischung, weil die Flüssigkautschuke mit dem Naturkautschuk covulkanisierten. Andererseits wurden Prozessöle vollständig extrahiert. Die Extraktionsprüfung deutete auch einen weiteren Vorteil von KLR an: KLR hält, anders als Prozessöle, die Flexibilität von vulkanisierten Mischungen über lange Zeiten aufrecht, weil es nicht migriert. Solche Eigenschaften sind günstig für Winterreifen, bei denen hohe Traktion und lang anhaltende Flexibilität gefragt sind, während bei Ganzjahresreifen eher eine Kraftstoffersparnis im Vordergrund steht.

4. Wirkungsweise in SBR/Kieselsäuremischungen

KLR-Typen wurden mit SBR, Kieselsäure und Vulkanisationsmitteln im Banbury und auf der Laborwalze im Verhältnis SBR/SiO₂/Weichmacher $100:50:10$ gemischt.

Die Mooney-Viskosität der Mischungen ist in Abbildung 7 Mitte gezeigt. In den SBR-Rezepturen war der Weichmachereffekt von KLR nahezu ebenso groß wie für TDAE. Vor allem LBR ließ eine ausgezeichnete Weichmachereffekt erkennen, und Mischungen mit LBR-307 ergaben eine höhere Reißdehnung als mit TDAE aufgebaute Vulkanisate. Ergebnisse für den DIN-Abrieb finden sich in Abbildung 7 rechts. LBR beeindruckte mit besserer Verschleißbeständigkeit als TDAE und sogar als die NR/Rußmischung.

4.1 Verhalten in Reifen

Verlustwinkel ($\tan \delta$) und Speichermodul (E') wurden wiederum mit dem gleichen Analysegerät Eplexor bei statischer Verformung von 10% und dynamischer Verformung von 5% gemessen (Abb. 8). Der $\tan \delta$ -Wert für den L-SBR bei 0°C war wesentlich höher als mit TDAE, doch L-SBR gab auch einen etwas höheren $\tan \delta$ bei 60°C , wohl weil L-SBR eine höhere T_g besitzt. Demnach ist mit L-SBR eine verbesserte Nässehaftung, aber auch ein leicht verschlechterter Rollwiderstand zu erwarten.

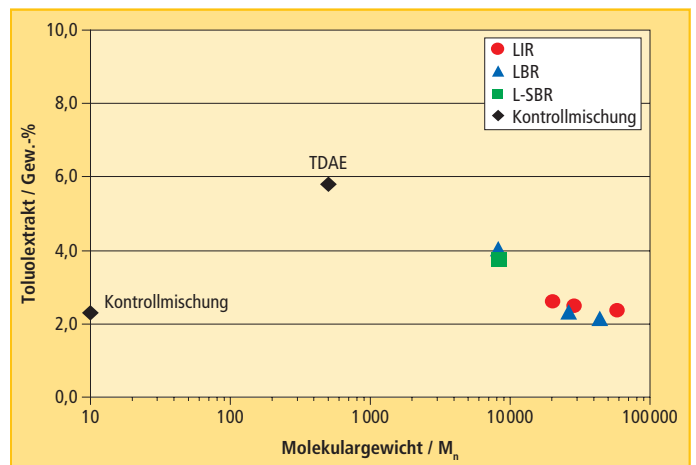


Abb. 6: Toluol-Extraktionstest

Abb. 7: Allgemeine Eigenschaften (SBR)

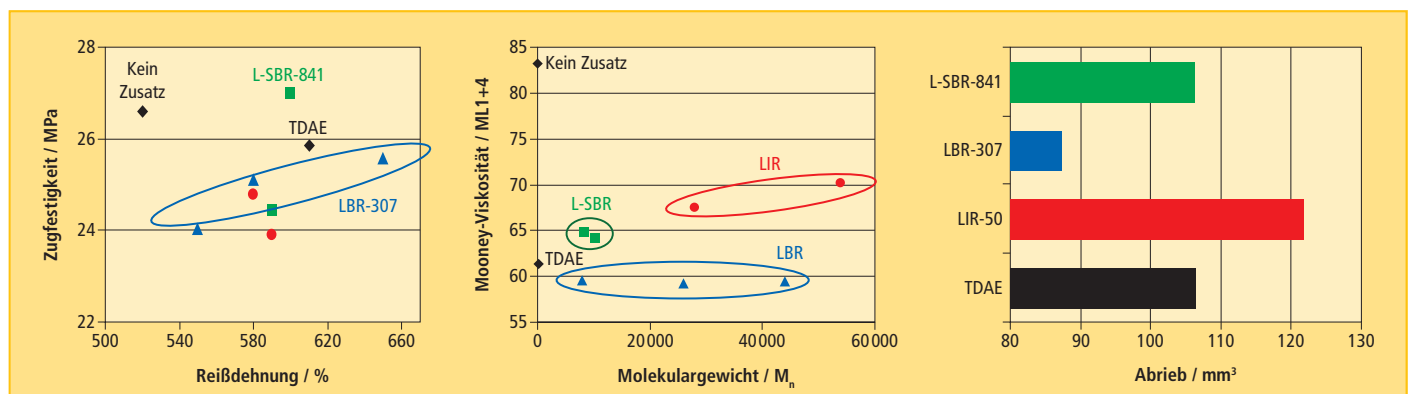
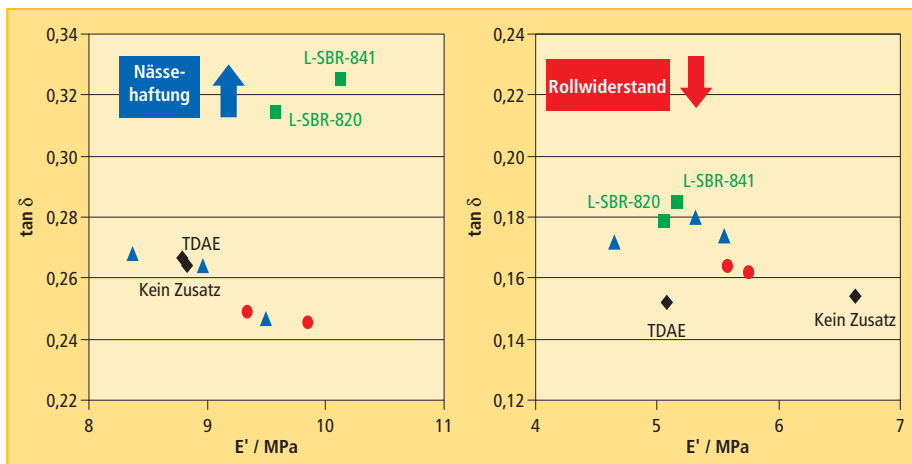


Abb. 8: Analyse der Viskoelastizität



5. Zusammenfassung

Bei der Entwicklung von Polymeren für die Herstellung nachhaltiger Produkte ist es gelungen, Vorteile aus der besonderen Technologie von Flüssigkautschuken als reaktive Weichmacher zu bündeln. Das Ergebnis ist eine einzigartige Polymerstruktur mit hohem Weichmachereffekt. Die Covulkanisierbarkeit, wie sie mit höherem Molekulargewicht einhergeht, bedingt bei allen Typen eine im Vergleich zu Standardprozessölen wie TDAE niedrigere Migrationsneigung und hilft damit, Forderungen nach verbessertem Umweltschutz und längerer Lebensdauer zu begegnen.