

Verfasser: Siegfried Heckl
Hubert Oggermüller
Petra Zehnder

Freigabe: März 2009



VM / Dr. Alexander Risch

**Rheologiesteuerung
mit Aktisil PF 777 in
einem Epoxy-System**

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Füllstoffmorphologie und Kennwerte
 - 2.2 Rezeptur
 - 2.3 Versuchsparameter Rheologie

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Rheologie
 - Viskosität
 - Fließgrenze
 - Strukturholung
 - 3.2 Lagerstabilität

- 4 Zusammenfassung

1 Einleitung

Ziel der vorliegenden Untersuchung war das Aufzeigen der Möglichkeit zur Rheologie-steuerung durch die guten thixotropierenden Eigenschaften von Aktisil PF 777.

2 Experimentelles

Als Referenz wurde eine pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 100 m²/g gewählt, die mit Polydimethylsiloxan nachbehandelt war.

Aus der Produktreihe der Neuburger Kieselerde wurden das hydrophobierte Aktisil PF 777 und zum Vergleich das unbehandelte Basismaterial Sillitin Z 86 verwendet.

2.1 Füllstoffmorphologie und Kennwerte

Pyrogene Kieselsäure

Die Abbildung zeigt die verwendete pyrogene Kieselsäure mit einer mittleren Primärteilchengröße von 14 nm.

	<h2>Füllstoffe</h2> 
<p>GLIEDERUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> RHEOLOGIE ZUSAMMEN- FASSUNG</p>	<h3>REM-Aufnahme pyrogene Kieselsäure</h3> <p>ca. 2.000-fache Vergrößerung</p> 
	

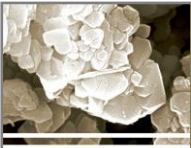
Neuburger Kieselerte

Die Neuburger Kieselerte, die nahe Neuburg an der Donau abgebaut wird, ist ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskularer, kryptokristalliner und amorpher Kieselsäure und lamellarem Kaolinit: ein loses Haufwerk, das durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist. Der Kieselsäureanteil weist durch die natürliche Entstehung eine runde Kornform auf und besteht aus ca. 200 nm großen, aggregierten kryptokristallinen Primärpartikeln, die mit amorpher Kieselsäure opalartig überzogen sind.


Die Morphologie der Neuburger Kieselerte wird in der folgenden Abbildung anschaulich dargestellt:



Die Tabelle zeigt die charakteristischen Kennwerte der funktionellen Füllstoffe:




Füllstoffe



Charakteristische Kennwerte

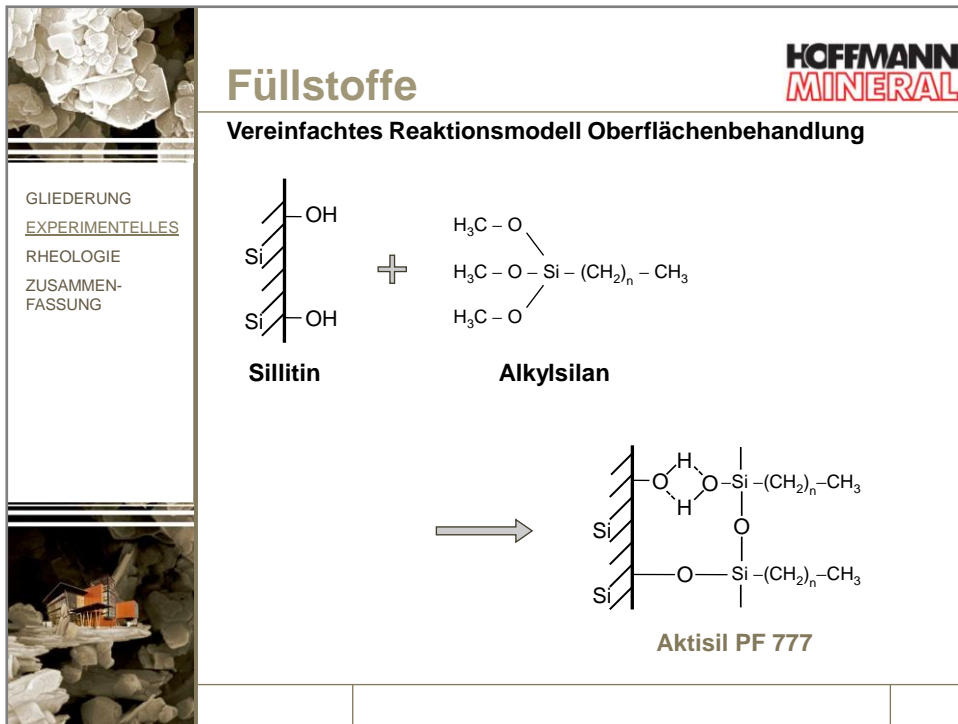
Bezeichnung	Referenz	Neuburger Kieselerte (NKE)	
		Aktisil PF 777	Sillitin Z 86
Korngröße d50 [µm]	-	2,2	1,9
Korngröße d97 [µm]	-	10	8
BET-Oberfläche [m ² /g]	100 *	8	11
Oberflächenbehandlung	Polydimethylsiloxan *	Alkylsilan	keine

* Herstellerangabe



Die Grafik zeigt in einem vereinfachten Modell die Oberflächenbehandlung des Füllstoffs mit einem Alkylsilan.


Entscheidend ist hierbei die Reaktion des Silans mit der Füllstoffoberfläche und damit die kovalente Fixierung des Silans am Füllstoff.




2.2 Rezeptur

Die gewählten Dosierungen von 4,5 Gewichtsteilen Kieselsäure bzw. 50 Gewichtsteile Aktisil PF 777 ergeben als Gesamtformulierung mit Härter ähnliche rheologische Eigenschaften.

Das Mischungsverhältnis für alle Versuche war 14,5 Gewichtsteile TETA bezogen auf 100 Gewichtsteile Epoxidharz (entsprechend 104,5 Gewichtsteile A-Komponente mit Kieselsäure bzw. 150 Gewichtsteile A-Komponente mit Neuburger Kieselerde).






Rezeptur

	pyrogene Kieselsäure	Neuburger Kieselerde
Bakelite EPR 161 flüssiges, unmodifiziertes Epoxidharz auf Basis Bisphenol F, EEW ca. 170	100	100
Rheologieadditiv / Füllstoff	4,5	50
Summe (Gewichtsteile)	104,5	150

Der Füllstoff wurde in das Epoxidharz eingerührt und mittels Planetendissolver 20 Minuten bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 17 m/s unter Vakuum dispergiert.

Härter: TETA (Triethylentetramin)
Mischungsverhältnis: 14,5 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Epoxidharz



2.3 Versuchsparemeter Rheologiemessungen

Für jede Messung wurde das Messsystem neu befüllt.

Bei Versuchen mit der Gesamtformulierung (mit Härter) wurde für jede Messung ein neuer Batch hergestellt, die Ansatzgröße betrug dabei ca. 8g A-Komponente plus die entsprechende Härtermenge.

Das Einrühren des Härters erfolgte per Hand für 1 Minute, anschließend wurde die Formulierung in das Messsystem eingebracht und die Messung nach insgesamt 3 Minuten gestartet.

 <p>GLIEDERUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> RHEOLOGIE ZUSAMMEN- FASSUNG</p>	<h3>Versuchsparemeter</h3> 
	<h4>Rheologiemessungen</h4> <ul style="list-style-type: none">• Rheometer: MCR 300 der Fa. Anton Paar GmbH<ul style="list-style-type: none">– Platte/Platte-Messsystem mit 50 mm Durchmesser– Spalt 1 mm– Temperatur 23 °C• Viskosität<ul style="list-style-type: none">– Vorscherung 30 s bei 50 s⁻¹– 20 s Ruhephase– logarithmische scherraten-gesteuerte Aufwärtsrampe von 0,01-1000 s⁻¹– logarithmische scherraten-gesteuerte Abwärtsrampe von 1000-0,01 s⁻¹– ausgewertet wurde Abwärtsrampe im Bereich von 0,05-200 s⁻¹• Fließgrenze<ul style="list-style-type: none">– Vorscherung 10 s bei 5 s⁻¹– 20 s Ruhephase– lineare Schubspannungsrampe mit einer Steigerung von 1,5 Pa/s• Strukturholungsversuch<ul style="list-style-type: none">– Vorscherung in Rotation zur Strukturzerstörung bei 200 s⁻¹ für 100 s– Strukturholung in Oszillation bei konstanter Deformation von 0,01 % und konstanter Frequenz von 1,59 Hz (im linear-viskoelastischen Bereich)
	

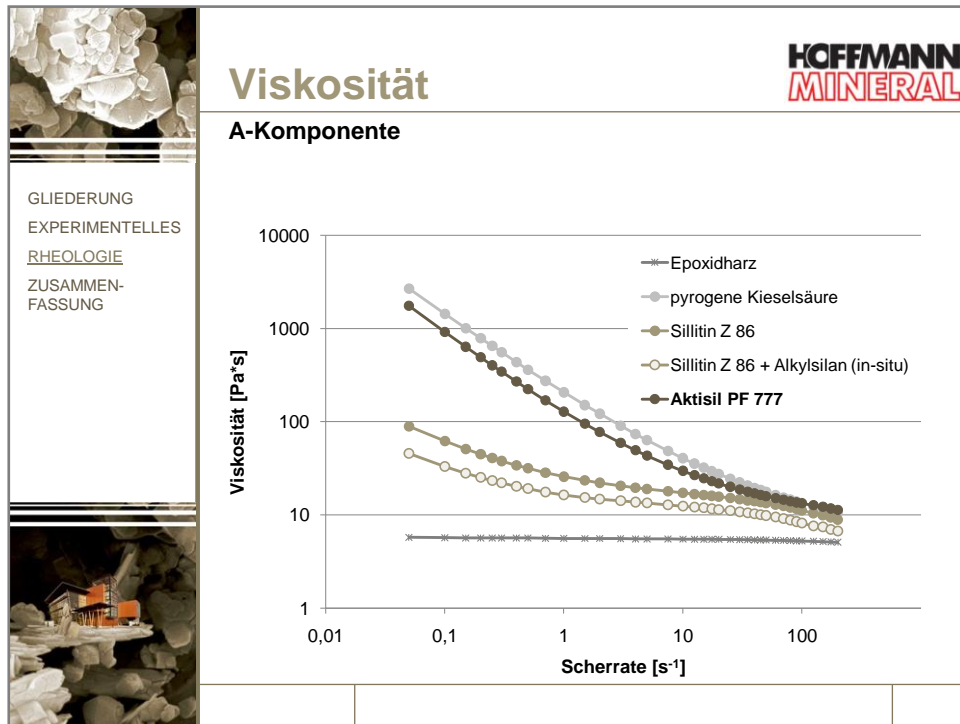
3 Ergebnisse

3.1 Rheologie

Viskosität

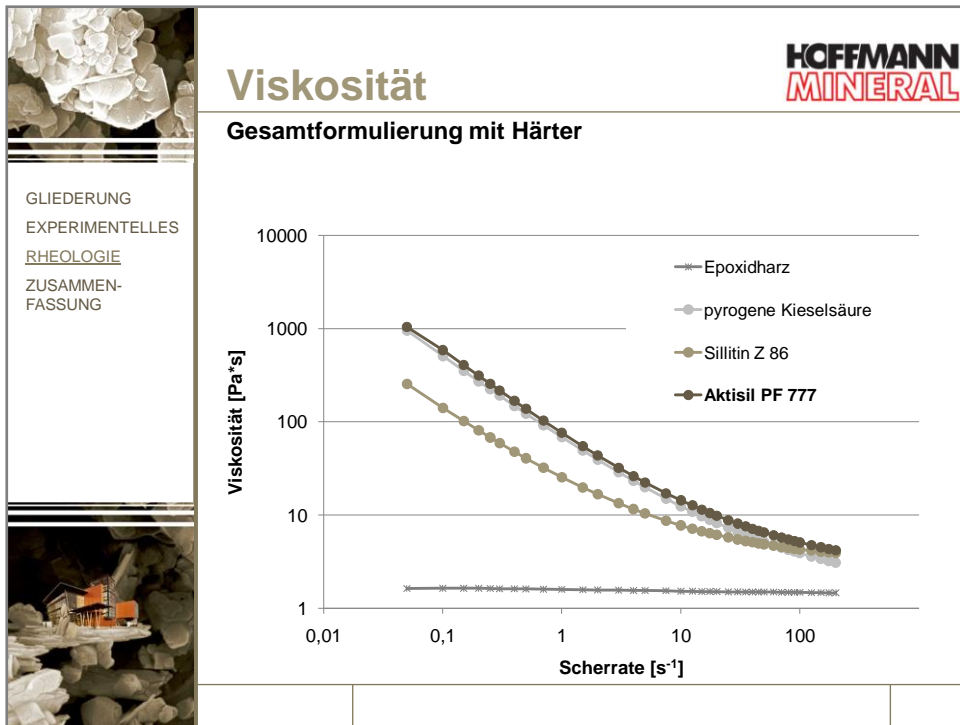
Um die gewünschte hohe Niedrigscherviskosität zu erreichen, ist die Zugabe des flüssigen Alkylsilans (in-situ) zur Formulierung mit Sillitin Z86 nicht zielführend. Nur mit Aktisil PF 777, bei dem das Silan durch die Oberflächenbehandlung an den Füllstoff fixiert ist, ergibt sich dieser Effekt.

Aktisil PF 777 erzielt bei gegebener Dosierung in der A-Komponente nicht ganz die hohe Niedrigscherviskosität wie pyrogene Kieselsäure. Mit höheren Scherraten werden die Kurven immer ähnlicher.



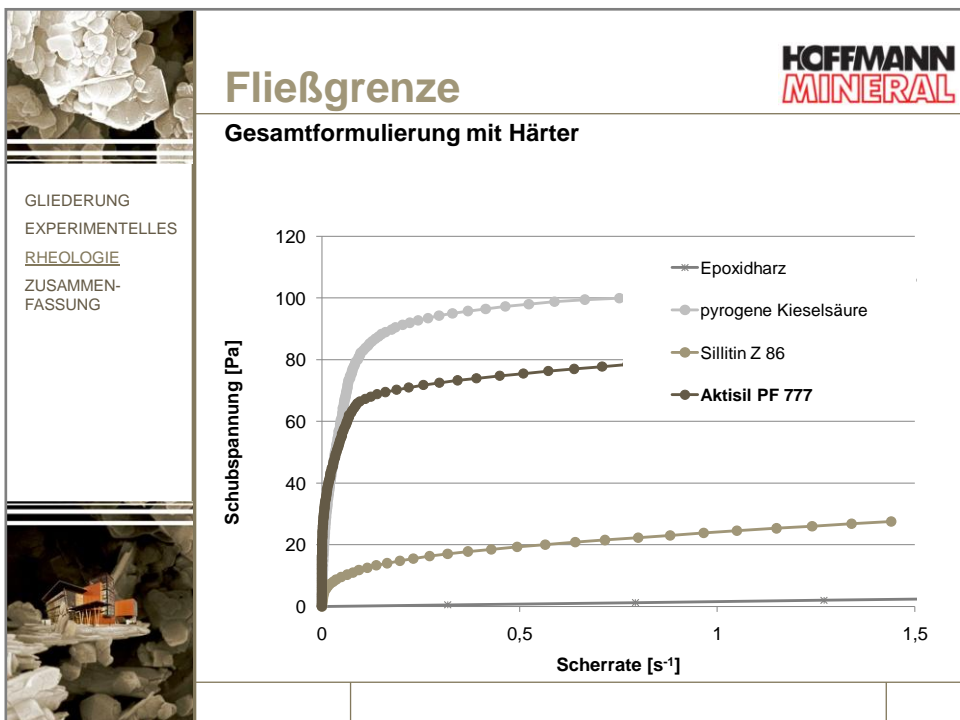
Die weiteren Rheologiemessungen wurden praxisgerecht nur noch am Gesamtsystem (mit Härter) durchgeführt.

Nach der Härterzugabe sind die Viskositätskurven mit Aktisil PF 777 und mit pyrogener Kieselsäure praktisch deckungsgleich.



Fließgrenze

Trotz vergleichbarer Viskositätskurven liegt die Fließgrenze mit Aktisil PF 777 etwas niedriger als mit pyrogener Kieselsäure. Das ungefüllte Epoxidharz und die Formulierung mit Sillitin Z 86 zeigen keine bzw. nur eine sehr geringe Fließgrenze.



Strukturerholung

Nach der Strukturzerstörung durch rotierende Scherbelastung wird die Strukturregeneration in Oszillation bestimmt. In der Grafik dargestellt sind der komplexe Schubmodul G^* und auf der zweiten Y-Achse der Verlustfaktor $\tan \delta$ über der Zeit.

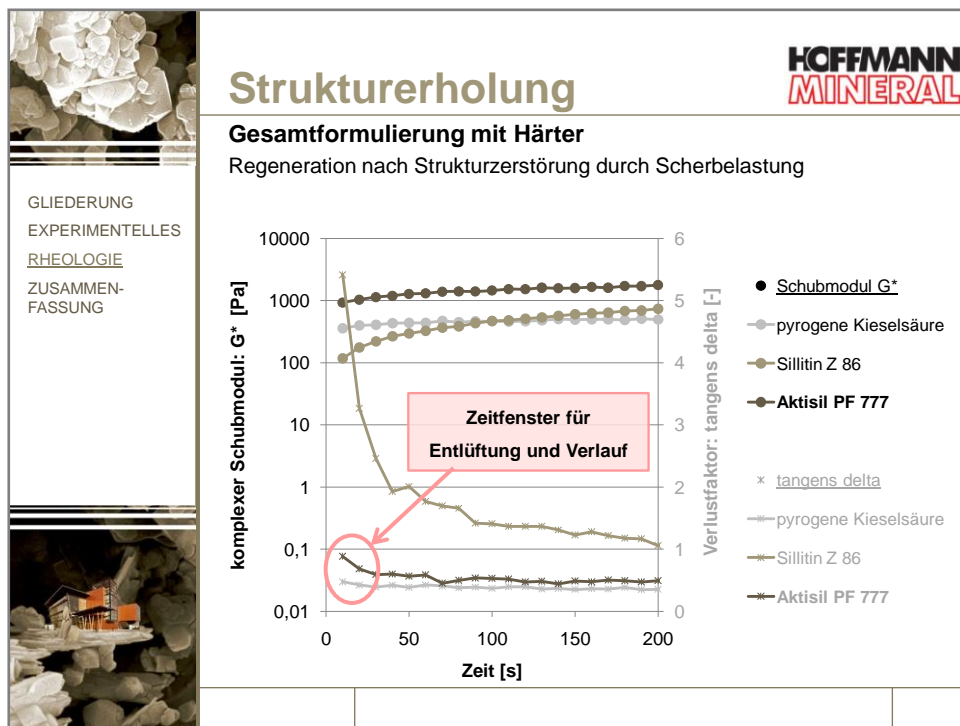
Der komplexe Schubmodul setzt sich zusammen aus einem elastischen und einem viskosen Anteil und repräsentiert die Gesamtsteifigkeit der Probe bei oszillierender Verformung.

Aktisil PF 777 zeigt hier höhere Schubmodulwerte als pyrogene Kieselsäure.

Der Verlustfaktor ist der Quotient aus viskosem zu elastischem Anteil und charakterisiert somit die Struktur der Probe. Bei Werten größer als 1 überwiegt der viskose Anteil und die Substanz verhält sich wie eine Flüssigkeit. Dagegen beschreiben Werte kleiner als 1 Substanzen mit höherem elastischen Anteil und somit Feststoffcharakter. Je niedriger der Wert, desto mehr dominiert der Feststoffcharakter.

Wie am Verlauf des Verlustfaktors erkennbar ist, bewirkt Aktisil PF 777 im Gegensatz zur pyrogenen Kieselsäure unmittelbar nach der Vorschichtung (Strukturzerstörung) keinen sprunghaft starken Strukturaufbau und bietet dadurch ein ausreichendes Zeitfenster für gute Entlüftung der Beschichtung. Insgesamt wird eine ähnliche Struktur erreicht wie mit pyrogener Kieselsäure.

Mit Sillitin Z 86 ist der Strukturaufbau deutlich schwächer und auf niedrigerem Niveau bzw. überwiegend viskoser Natur.



3.2 Lagerstabilität

Die A-Komponente wurde 6 Monate bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden erneut Rheologiemessungen durchgeführt.

Im Laufe der Lagerung wurde eine geringe Einbuße beim Strukturerholungsvermögen mit Aktisil PF 777 beobachtet.

Dies konnte durch den Zusatz von 1% Hexadecyltrimethoxysilan, bezogen auf den Anteil von Aktisil PF 777, kompensiert werden.¹

¹ Hexadecyltrimethoxysilan: z.B. Dynasylan 9116 von Evonik Degussa GmbH.
Prinzipiell sollten auch andere Alkylsilane mit entsprechend langem Alkylrest geeignet sein.

4 Zusammenfassung

Im Gegensatz zu oberflächenbehandelter pyrogener Kieselsäure bietet Aktisil PF 777:

- einfachere und genauere Dosierung aufgrund der höheren Einsatzmenge
- deutlich geringere Tendenz zur Staubbildung
- durch die verzögerte Strukturholung nach Scherbelastung ein ausreichendes Zeitfenster für gute Entlüftung

In weiteren Untersuchungen zeigt Aktisil PF 777 neben der rheologischen Aktivität folgende Vorteile:

- durch die Hydrophobie gute Benetzung und leichte Dispergierung in Bindemitteln geringer Polarität
- Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften
- reduziertes Quellverhalten
- Erhöhung der Chemikalien- und Feuchtigkeitsbeständigkeit
- sehr geringe bis keine Sedimentationsneigung

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.