

Verfasser: Siegfried Heckl
Hubert Oggermüller
Petra Zehnder

Freigabe: August 2008



VM / Dr. Alexander Risch

Neuburger Kieselerte
in elastischen Klebstoffen
auf Basis MS-Polymer

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Füllstoffmorphologie und Kennwerte
 - 2.2 Rezeptur
 - 2.3 Herstellung

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Rheologie
 - Viskosität
 - Fließgrenze
 - 3.2 Härtung
 - 3.3 Mechanische Prüfungen
 - Probekörperherstellung
 - Härte
 - Zugversuch
 - Zugscherversuch
 - Warmwasserbeständigkeit

- 4 Kosten

- 5 Zusammenfassung

1 Einleitung

MS-Polymere gehören zur Klasse der reaktiven 1K-Systeme. Das Polymer wurde Mitte der Siebziger Jahre in Japan entwickelt und fand bisher vorwiegend Anwendung in elastischen Dichtstoffen. Seit einigen Jahren werden MS-Polymere auch zur Formulierung von Klebstoffen eingesetzt und bieten dabei folgende Vorteile:

- sehr emissionsarm
- frei von Isocyanaten, Lösemitteln, Silikon und PVC
- umweltfreundlich und geruchsneutral
- schnelle, blasenfreie Aushärtung bei Umgebungstemperatur
- Reaktion im pH-neutralen Bereich
- hervorragende Tieftemperaturelastizität
- gute Eigenhaftung auf verschiedenen Untergründen
- gute Anstrichverträglichkeit


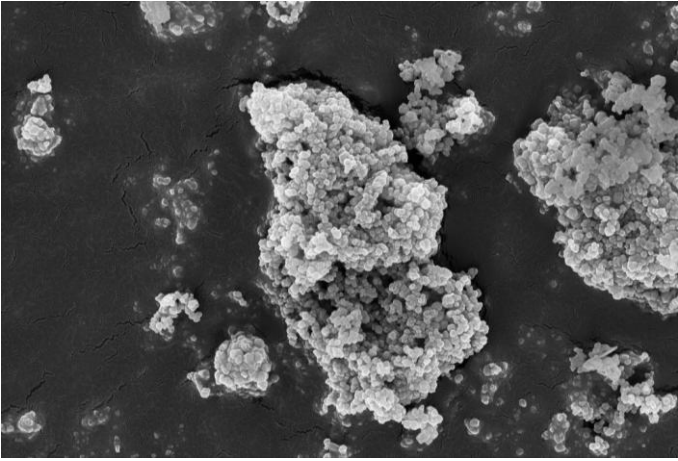


Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Einführung von Neuburger Kieselerde in entsprechenden Rezepturen als teilweiser oder vollständiger Ersatz der herkömmlichen Füllstoffe. Dabei wurde die übliche Präparations- und Applikationsmethodik beibehalten und die Formulierungen wurden den einschlägigen Prüfungen unterworfen.

2 Experimentelles

2.1 Füllstoffmorphologie und Kennwerte

Gefälltes Calciumcarbonat (PCC)

Als stearatbehandeltes gefälltes Calciumcarbonat wird eine ultrafeine Type verwendet, woraus eine hohe spezifische Oberfläche resultiert.

	<h3>REM-Aufnahmen</h3> <p>PCC, ca. 10.000-fache Vergrößerung</p> 	
<ul style="list-style-type: none">GLIEDERUNG<u>EXPERIMENTELLES</u>RHEOLOGIEHÄRTUNGMECHANISCHE PRÜFUNGENKOSTENZUSAMMENFASSUNG		
		

Natürliches Calciumcarbonat (NCC)

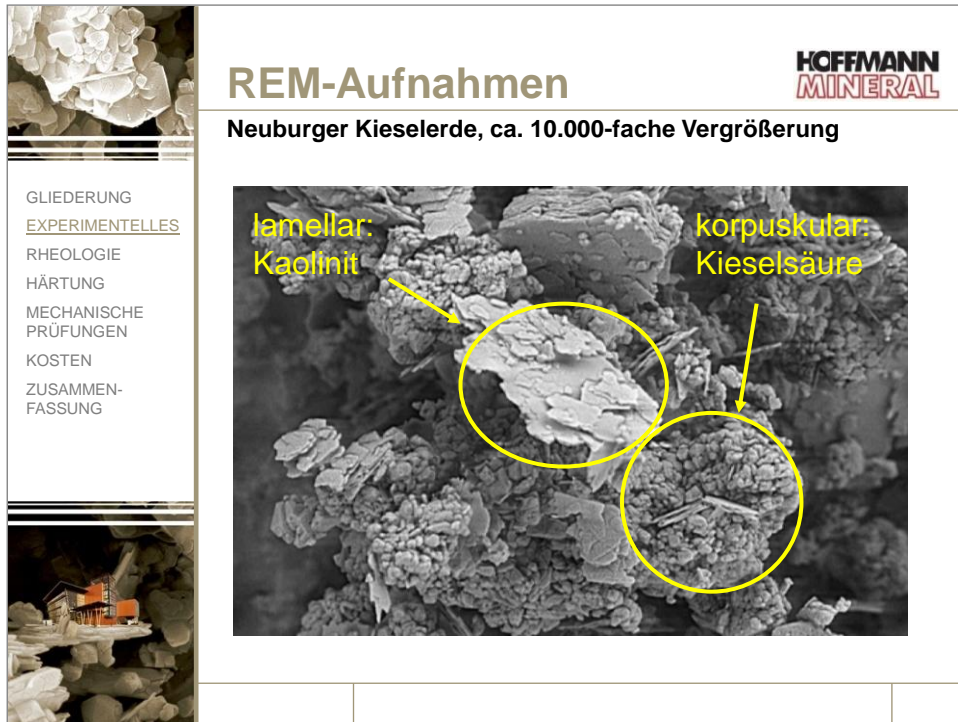
Das verwendete natürliche Calciumcarbonat ist eine mit Stearat oberflächenbehandelte Kalksteinmodifikation mit kompakter Kornform, niedriger Ölzahl und geringer spezifischer Oberfläche.

	<h3>REM-Aufnahmen</h3> <p>NCC, ca. 10.000-fache Vergrößerung</p> 	
<ul style="list-style-type: none">GLIEDERUNG<u>EXPERIMENTELLES</u>RHEOLOGIEHÄRTUNGMECHANISCHE PRÜFUNGENKOSTENZUSAMMENFASSUNG		
		

Neuburger Kieselerde

Die Neuburger Kieselerde, 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. Durch diese Struktur ergeben sich eine relativ hohe spezifische Oberfläche und Ölzahl, woraus neben rheologischer Aktivität auch gute mechanische Eigenschaften resultieren.

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



Die Tabelle zeigt die Kennwerte der funktionellen Füllstoffe:

GLIEDERUNG
EXPERIMENTELLES
RHEOLOGIE
HÄRTUNG
MECHANISCHE PRÜFUNGEN
KOSTEN
ZUSAMMENFASSUNG

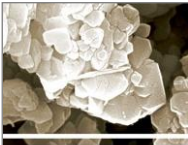

Füllstoffkennwerte

**HOFFMANN
MINERAL**

Bezeichnung	Referenz Calciumcarbonat		Neuburger Kieselerde (NKE)	
	gefällt	natürlich	Sillitin Z 86 Sillitin Z 86 puriss	Aktisil PF 777
Korngröße d50 [µm]	0,07 *	1,3	1,9	2,2
Korngröße d97 [µm]	-	13	8	10
Ölzahl [g/100g]	39	20	55	35
BET-Oberfläche [m²/g]	20	ca. 8	11	8
Oberflächenbehandlung	Stearat	Stearat	keine	Alkylsilan

* Herstellerangabe

2.2 Rezeptur

		PCC		NCC	NKE
 GLIEDERUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> RHEOLOGIE HÄRTUNG MECHANISCHE PRÜFUNGEN KOSTEN ZUSAMMENFASSUNG 	MS Polymer (hochmodulig)	100	100	100	100
	Weichmacher (DIUP)	55	55	55	55
	Titandioxid	20	20	20	20
	Rheologieadditiv (RA) Crayvallac SLX (mikronisiertes Amidwachs)	2	2	5	5
	Lichtstabilisator / UV-Absorber	2	2	2	2
	PCC	120	180		
	NCC			180	
	NKE				180
	Trocknungsmittel	2	2	2	2
	Haftvermittler (AS) (3-Aminopropyltriethoxysilan)	3,5	3,5	3,5	5
	Katalysator	2	2	2	2
	Summe (Gewichtsteile)	306,5	366,5	369,5	371

Ausgehend von der Referenzrezeptur mit 120 Gewichtsteilen gefälltem Calciumcarbonat sollte die Dosierung von Neuburger Kieselerde etwa viskositätsgleich erfolgen. In Vorversuchen wurde hierfür eine Dosierung von 180 Gewichtsteilen ermittelt, welche dann auch für die weiteren Formulierungen mit den Calciumcarbonaten gleich gehalten wurde.

Neben Sillitin Z 86 wurden als Vertreter der Neuburger Kieselerde die physikalisch nachbehandelte Type Sillitin Z 86 puriss und die mit Alkylsilan oberflächenbehandelte Variante Aktisil PF 777 eingesetzt.

In den kieselerdehaltigen Formulierungen wird der eingesetzte Haftvermittler Aminosilan zum Teil von der silikatischen Füllstoffoberfläche adsorbiert und somit immobilisiert, so dass zumindest ein Teil nicht mehr zur Haftungsverbesserung beitragen kann. Deshalb erfolgte eine Erhöhung des Haftvermittleranteils von 3,5 auf 5 Gewichtsteile.¹

Zur Steigerung der Standfestigkeit wurde der Anteil an Rheologieadditiv sowohl für Neuburger Kieselerde als auch für das natürliche Calciumcarbonat auf 5 Teile erhöht.

Die übrigen Rezepturbestandteile wurden für alle Versuche gleich gehalten.

¹ In der ursprünglichen Basisrezeptur waren 3 Gewichtsteile DAMO (Diaminosilan mit primären und sekundären Gruppen) als Haftvermittler enthalten. Die Erhöhung des Haftvermittleranteils für die Kieselerde-Rezepturen hätte zu einer Kennzeichnung der Formulierung als Xi = reizend geführt (DAMO ist ab einer Konzentration von 1% kennzeichnungspflichtig).

Alternativ wurde A 1100 (primäres Aminosilan; auch in höherer Dosierung ohne Kennzeichnungspflicht) verwendet und der Anteil für die Formulierungen mit Calciumcarbonat geringfügig auf 3,5 Teile erhöht, um die Eigenschaften auf dem Niveau der ursprünglichen Basisrezeptur zu halten.

Eine weitere Möglichkeit zur Umgehung der Kennzeichnungspflicht aufgrund des Haftvermittleranteils besteht in der Verwendung der oberflächenbehandelten Kieselerde-Type Aktisil AM bei unverändertem DAMO-Gehalt. Die Ergebnisse dieser Formulierung sind vergleichbar zur Kombination Sillitin Z 86 mit 5 Gewichtsteilen A 1100.

2.3 Herstellung



GLIEDERUNG
EXPERIMENTELLES
RHEOLOGIE
HÄRTUNG
MECHANISCHE PRÜFUNGEN
KOSTEN
ZUSAMMENFASSUNG



Mischungsherstellung



Für die Herstellung wurde ein Planetenmischer mit einer Kombination von Dissolverscheibe, Balkenrührer und Abstreifer verwendet.



Die Füllstoffe wurden zusammen mit dem Titandioxid vorgetrocknet.²

Bindemittel, Weichmacher, Rheologieadditiv und Lichtschutzmittel wurden vorgelegt.

Der Füllstoff und Titandioxid wurden eingerührt und unter Vakuum 45 Minuten dispergiert. In dieser Zeit wurde die Temperatur der Mischung für 30 Minuten zwischen 60 und 90°C gehalten, um das Rheologieadditiv ausreichend zu aktivieren.

Nach Abkühlen der Formulierung auf 50°C wurden in 5-minütigem Abstand nacheinander Trocknungsmittel, Haftvermittler und Katalysator zugegeben und eingemischt.

Die Formulierung wurde nach kurzer Entlüftung in eine Kartusche abgefüllt.

Bei der Formulierung mit 180 Gewichtsteilen gefälltem Calciumcarbonat konnte der Füllstoff nur sehr langsam und in kleinen Portionen eingearbeitet werden. Die Formulierung ließ sich nur sehr schwer aus der Kartusche auspressen. Nachdem die Herstellung im Labor bereits problematisch war (und unter Produktionsbedingungen wahrscheinlich nicht möglich ist), wurde auf die weitere Prüfung dieser Formulierung verzichtet.

² Es wurden auch Versuche ohne vorherige Füllstofftrocknung bei ansonsten gleichen Herstellbedingungen durchgeführt. Dabei konnte weder bei Neuburger Kieselerde noch bei den Calciumcarbonaten bzgl. Lagerstabilität ein Unterschied zu den Formulierungen festgestellt werden, bei denen die Füllstoffe vorgetrocknet wurden. Offensichtlich reicht das in der Formulierung enthaltene Trocknungsmittel Vinylsilan zur Bindung der Füllstofffeuchtigkeit aus. Erst bei reduziertem Trocknungsmittelgehalt begannen die Formulierungen vorzeitig in der Kartusche auszuhärten.

3 Ergebnisse

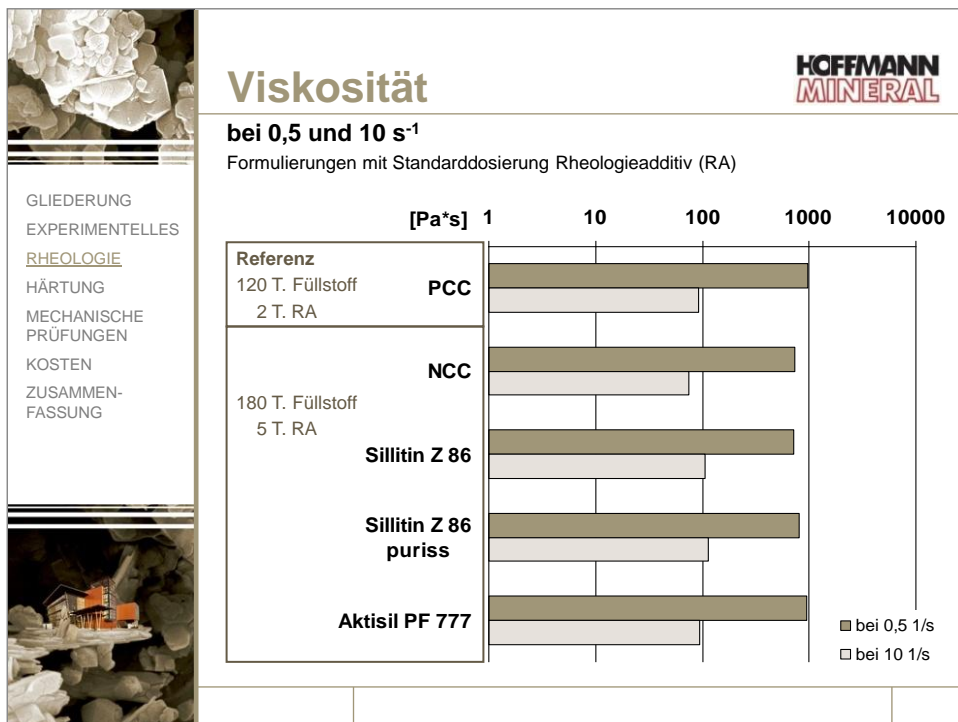
3.1 Rheologie

Für die Rheologiemessungen wurde ein Platte/Platte-System mit einem Durchmesser von 25 mm gewählt, der Spaltabstand betrug 1 mm. Für jede Messung wurde das Messsystem neu befüllt. Die Messungen erfolgten in Rotation.

Viskosität

Die Viskositätswerte wurden aus einer scherraten gesteuerten Fließkurve (0,1 bis 100 s⁻¹ mit logarithmischer Steigerung) für die angegebenen Scherraten interpoliert. Verglichen wurde die Viskosität der Formulierungen bei 0,5 und 10 s⁻¹.

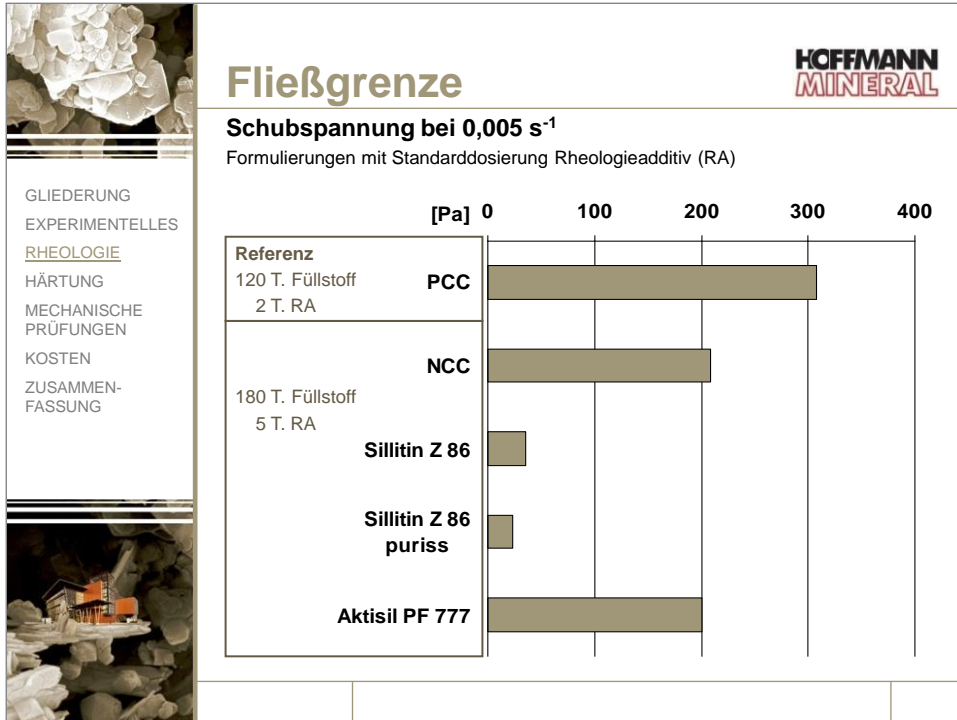
Wie angestrebt liegt die Viskosität bei 180 Gewichtsteilen natürlichem Calciumcarbonat oder Neuburger Kieselerde auf ähnlichem Niveau wie die Referenzrezeptur mit 120 Gewichtsteilen gefälltem Calciumcarbonat.



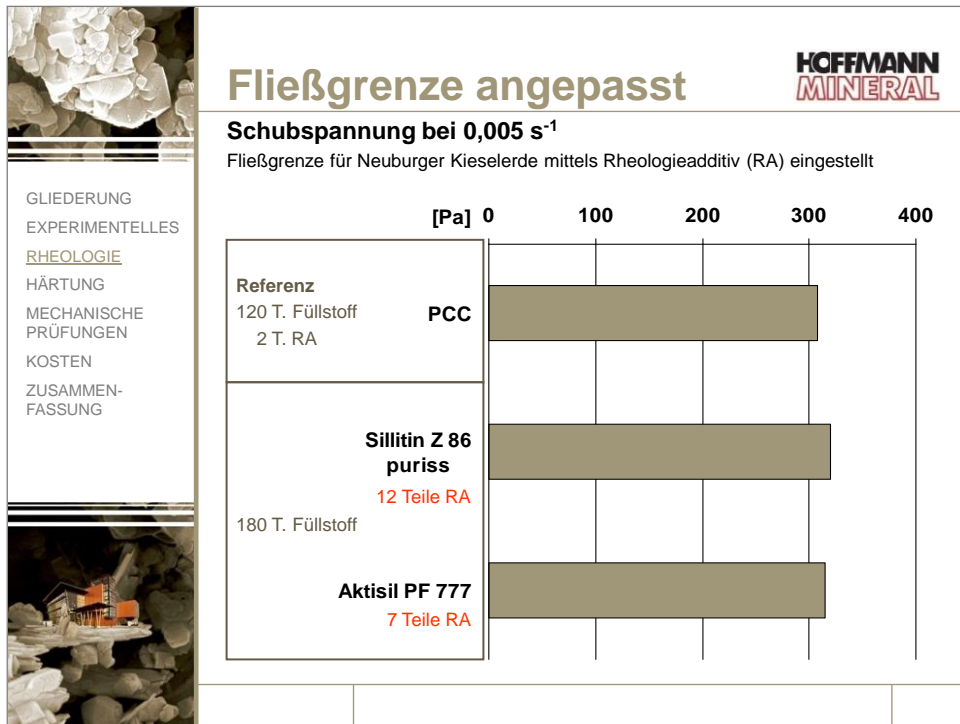
Fließgrenze

Die Fließgrenze wurde durch lineare Steigerung der Schubspannung von 2,5 bis 1000 Pa mit einer Rate von 2,5 Pa pro Sekunde bestimmt. Als Ergebnis wurde die Schubspannung bei einer Scherrate von $0,005 \text{ s}^{-1}$ ausgewertet.

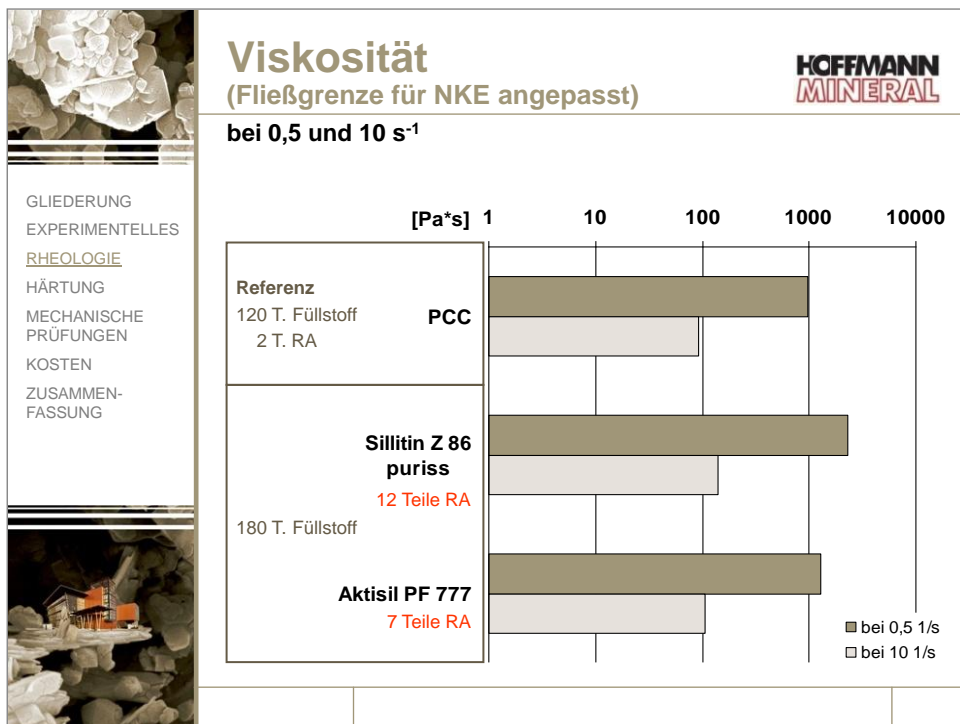
Mit Sillitin Z 86 und Sillitin Z 86 puriss, zwei Varianten der Neuburger Kieselerde ohne Oberflächenhandlung, wird die Fließgrenze der Formulierungen trotz des bereits auf 5 Teile erhöhten Rheologieadditivanteils deutlich reduziert. Dagegen verhält sich das mit Alkylsilan modifizierte Aktisil PF 777 ähnlich wie natürliches Calciumcarbonat.



Um die Fließgrenze auf das Niveau der Referenz (gefälltes Calciumcarbonat / 2 Gewichtsteile Rheologieadditiv) einzustellen, werden bei Verwendung von Sillitin – in der Grafik am Beispiel Sillitin Z 86 puriss dargestellt – ca. 12 Gewichtsteile Rheologieadditiv benötigt; mit der hydrophobierten Type Aktisil PF 777 genügen ca. 7 Gewichtsteile.



Bei angepasster Fließgrenze neigt Sillitin Z 86 puriss zu höherer Viskosität, Aktisil PF 777 bleibt deutlich näher an der Referenz.

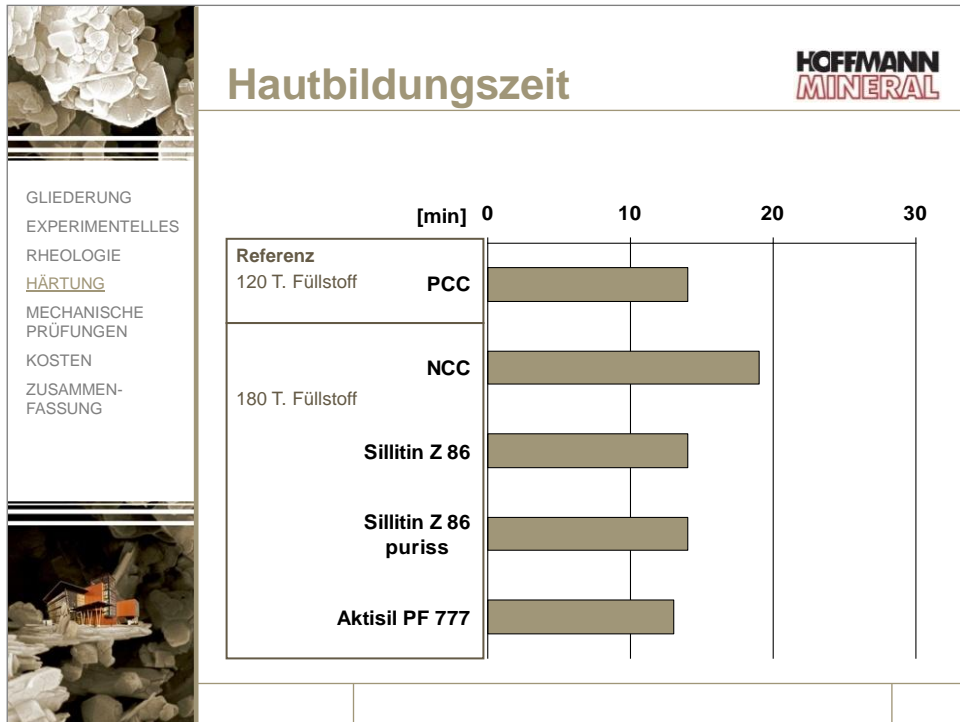


3.2 Härtung

Für die Prüfung der Härtungsgeschwindigkeit wurde die Formulierung aus der Kartusche gespritzt. Die Lagerung der Proben während der Prüfung erfolgte bei Normklima (23°C / 50% relative Luftfeuchtigkeit).

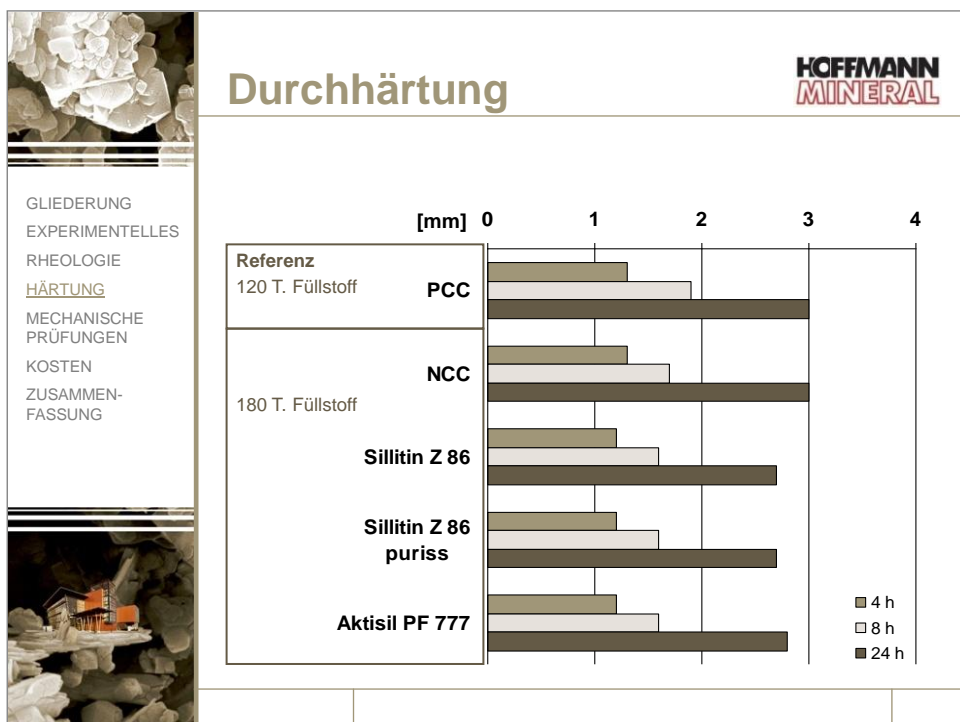
Als Hautbildungszeit wurde die Zeit betrachtet, nach der die Raupe berührt werden kann, ohne dass Reste der Formulierung am Finger haften.

Neuburger Kieselerde ergibt nahezu keine Veränderung der Hautbildungszeit, das natürliche Calciumcarbonat dagegen zeigt eine etwas verminderte Anreaktion.



Zur Beurteilung der Durchhärtung wurde die Raupe nach der entsprechenden Zeit aufgeschnitten und die Dicke der ausreagierten Schicht mittels Schieblehre gemessen.

Hier können keine gravierenden Unterschiede festgestellt werden.



3.3 Mechanische Prüfungen

Die Variation des Rheologieadditivanteils bewirkt nahezu keine Veränderung der mechanischen Eigenschaften und der Haftung. Deshalb werden im Folgenden nur die Ergebnisse für die Formulierungen mit der Standarddosierung Rheologieadditiv dargestellt.

Probekörperherstellung

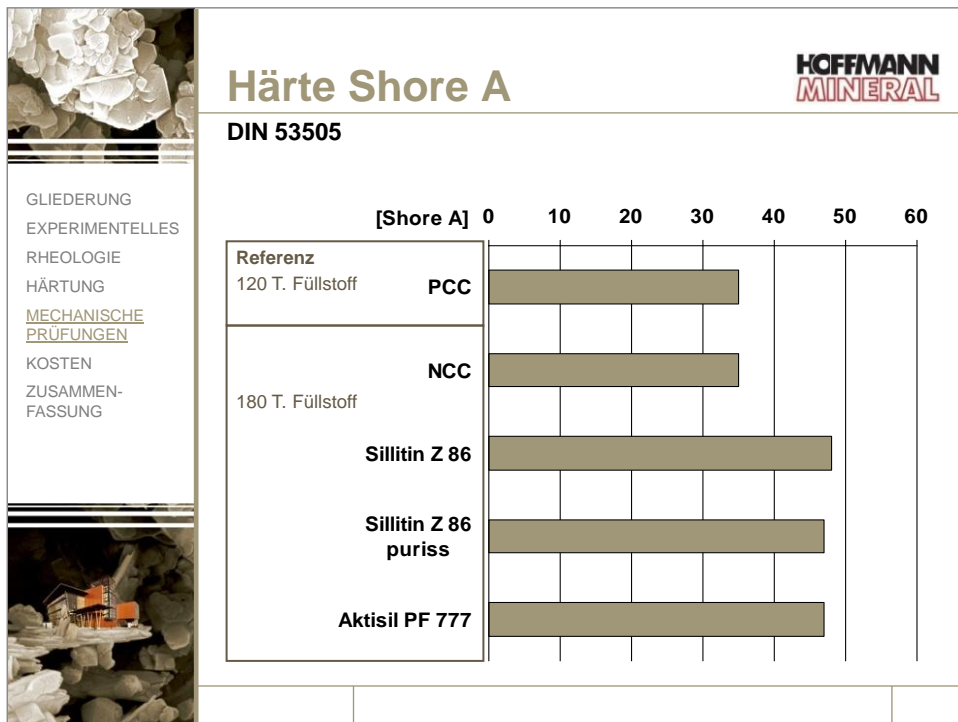
Zur Prüfung von Härte und Zugversuch wurden ca. 2 mm dicke Platten hergestellt. Nach Aushärten der Probepplatten für 14 Tage bei Normklima (23 °C / 50% rel. Luftfeuchtigkeit) wurden S2-Schulterstäbe nach DIN 53504 ausgestanzt und geprüft.

Für den Zugscherversuch wurden Probekörper aus Reinaluminium-Fügeteilen angefertigt, die überlappende Klebefläche betrug dabei 12,5 x 25 mm mit einer Klebschichtdicke von 2 mm. Geprüft wurde nach einer 14-tägigen Aushärtungszeit bei Normklima.

Härte nach DIN 53505

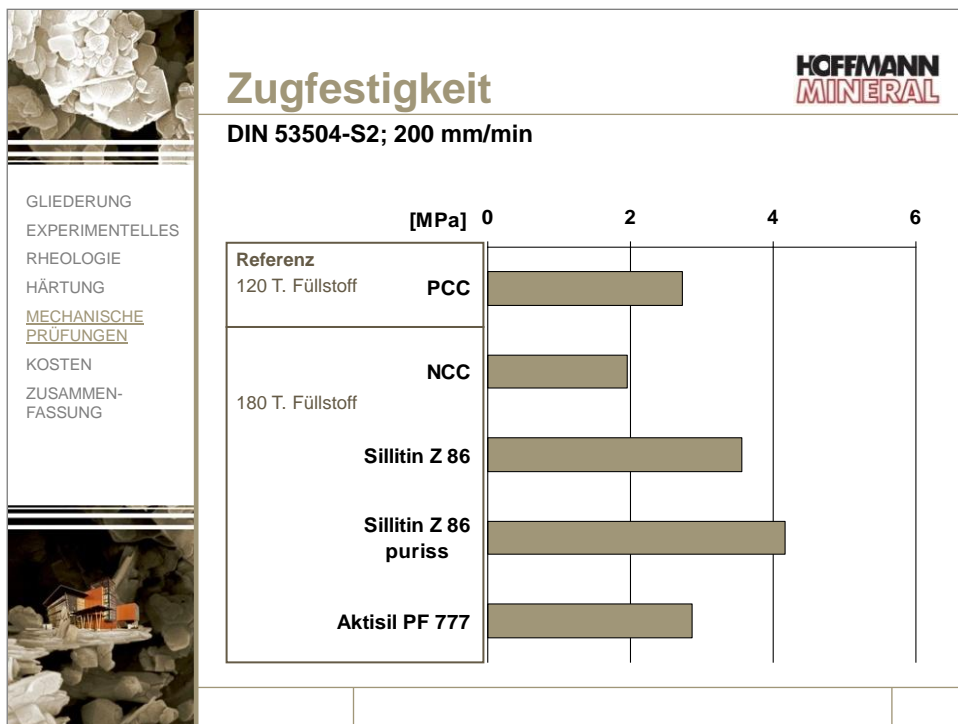
Die Härte wurde an gestapelten Abschnitten der Probepplatte (Gesamthöhe ca. 6 mm) bestimmt.

Neuburger Kieselerte bewirkt eine signifikant höhere Härte nach Shore A als die eingesetzten Calciumcarbonate.

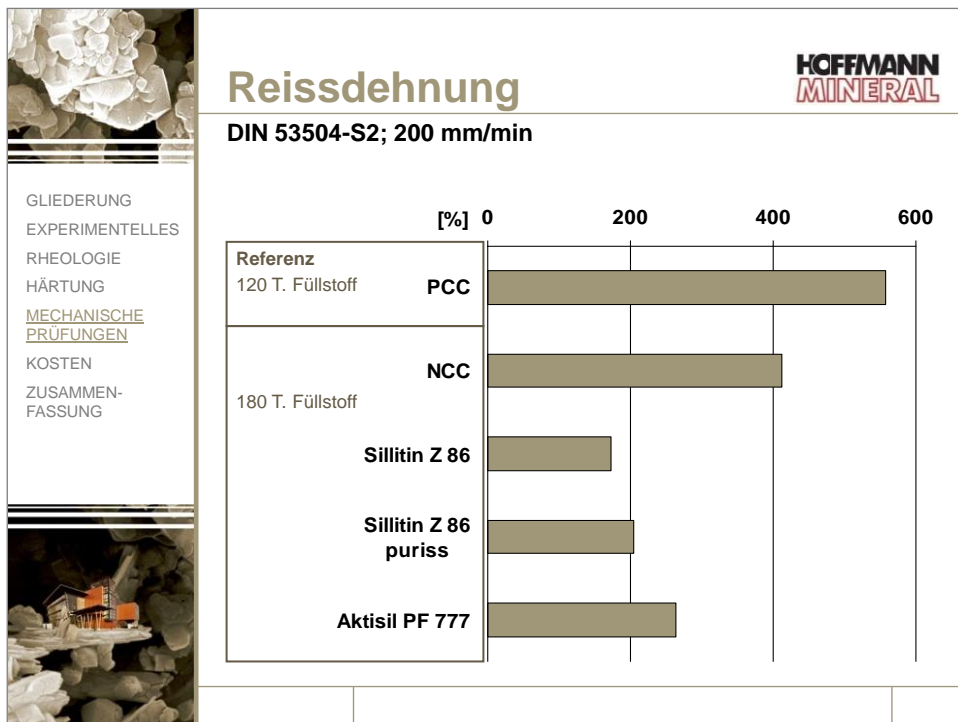


Zugversuch nach DIN 53504

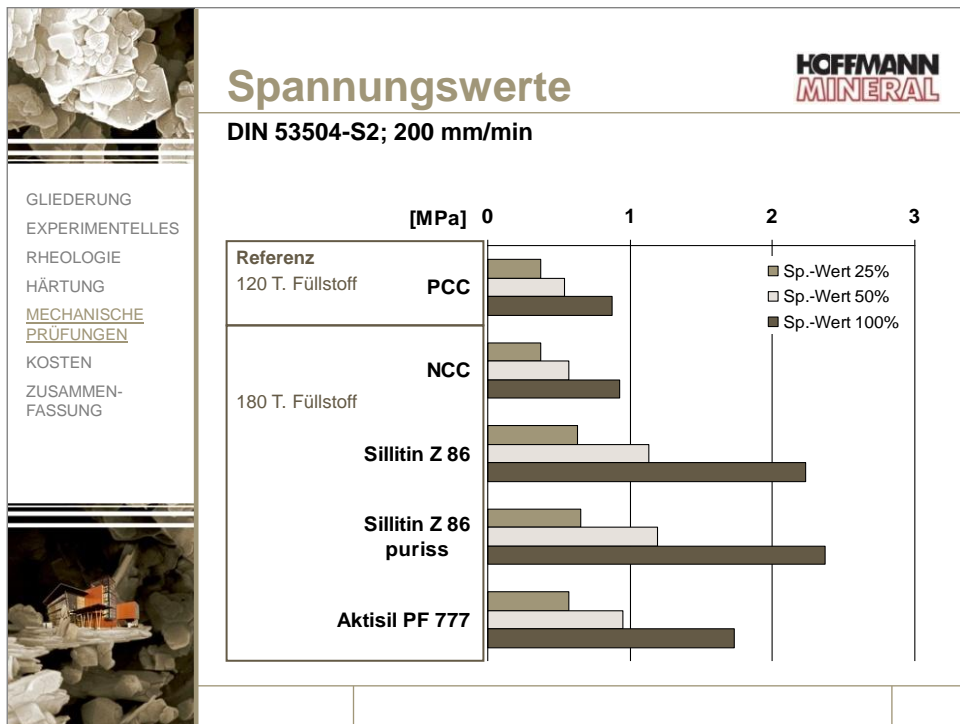
Neuburger Kieselerde ohne Oberflächenmodifizierung, speziell die physikalisch nachbehandelte Puriss-Variante mit verbesserten Dispergiereigenschaften, zeigt eine deutliche Festigkeitszunahme gegenüber den beiden Calciumcarbonaten. Das hydrophobierte Aktisil PF 777 bleibt auf Referenzniveau.



Die hohe Reißdehnung der Calciumcarbonate wird mit Neuburger Kieselerde jedoch nicht erreicht. Innerhalb der Kieselerdetypen tendiert Aktisil PF 777 zu höherer Reißdehnung.

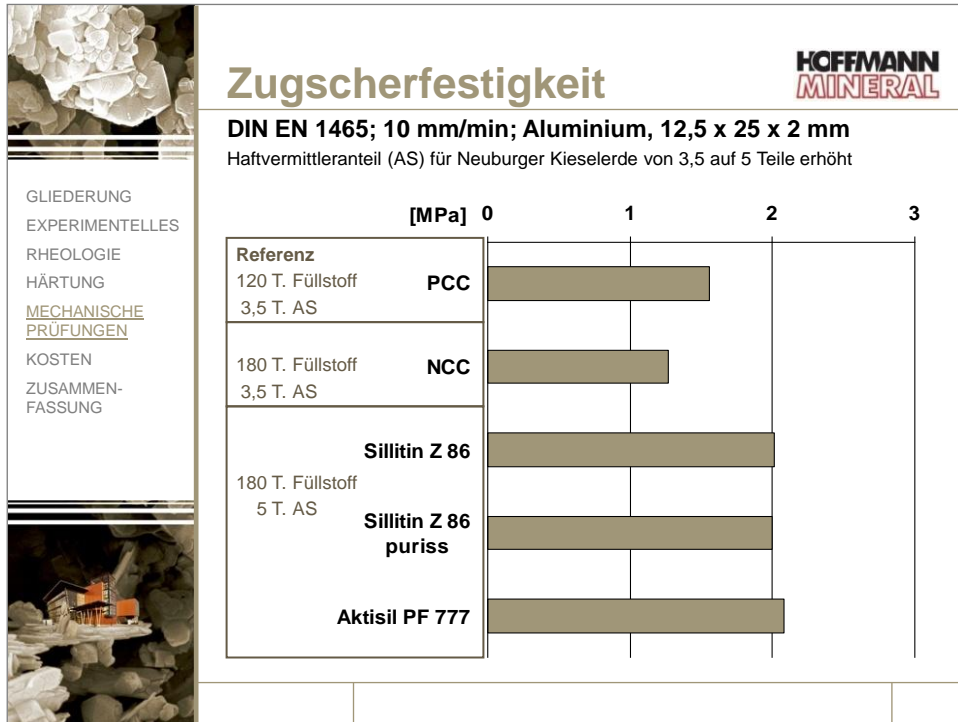


Typisch für Neuburger Kieselerde werden vergleichsweise hohe Spannungswerte erzielt. Im konkreten Beispiel kommt es mit Sillitin Z 86 und Sillitin Z 86 puriss zu einer Verdoppelung der Spannungswerte, Aktisil PF 777 verhält sich etwas moderater.



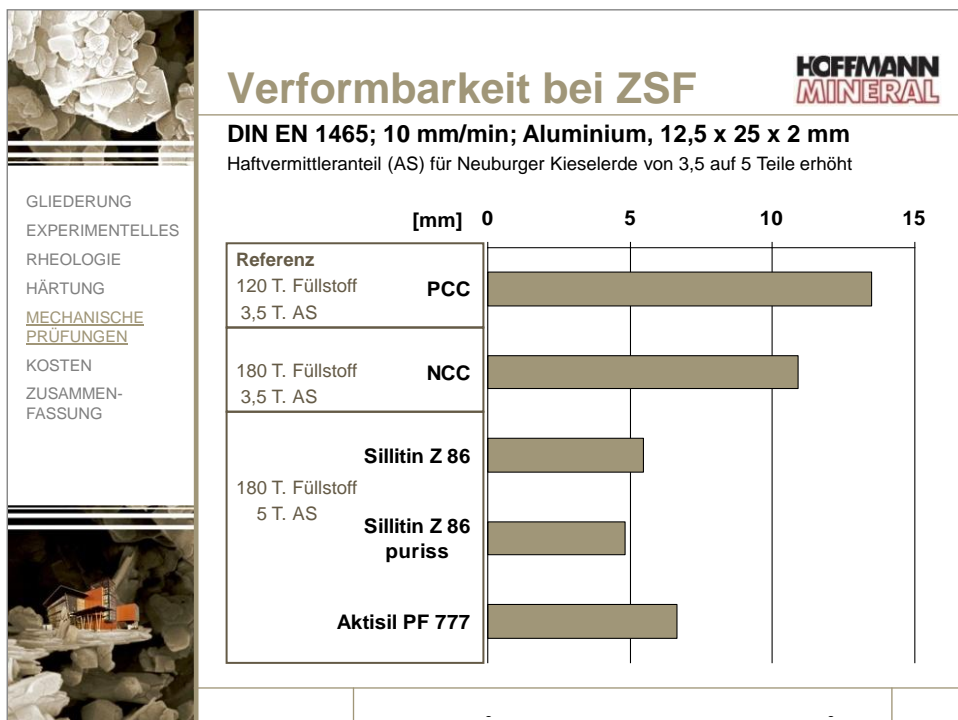
Zugscherversuch nach DIN EN 1465

Mit Neuburger Kieselerde lässt sich die Zugscherfestigkeit deutlich steigern. Aktisil PF 777 zeigt hierbei (im Gegensatz zum Zugversuch) auch das hohe Ergebnissniveau der Kieselerde-Typen ohne Oberflächenmodifizierung.



Zur Beurteilung der Verformbarkeit der Klebung wurde die erreichte Verschiebungsstrecke bei Zugscherfestigkeit gemessen. Neuburger Kieselerde bedingt eine stark veränderte Kraft-/Verformungskurve mit einer deutlich geringeren Verschiebungsstrecke.

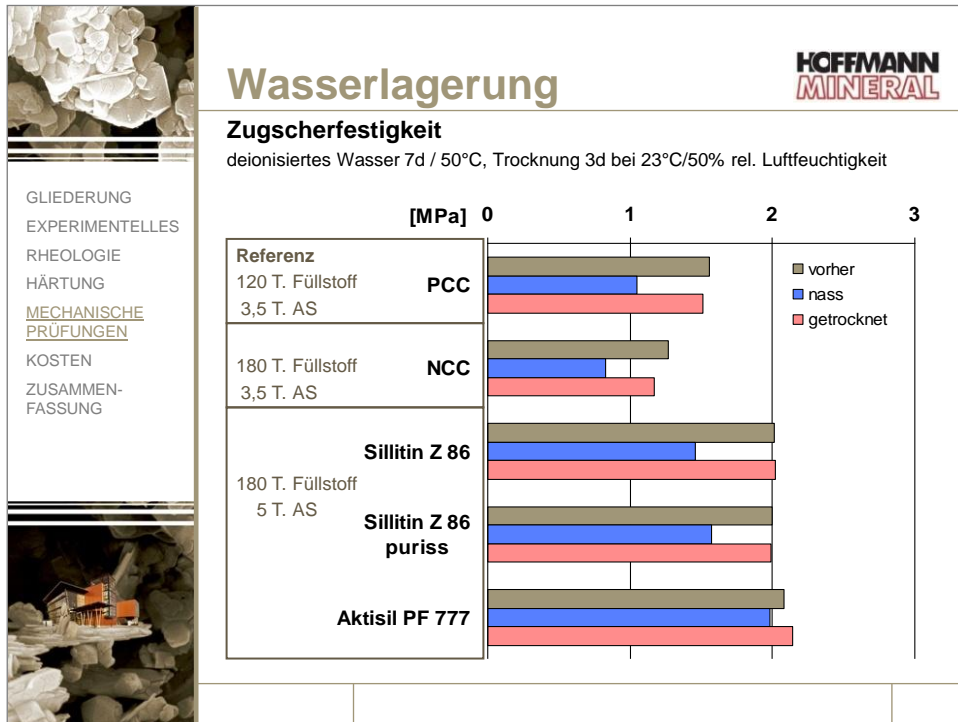
Jedoch entspricht die gemessene Strecke von 5 mm bei einer Klebschichtdicke von 2 mm immer noch einer möglichen Verformbarkeit von umgerechnet 250%.



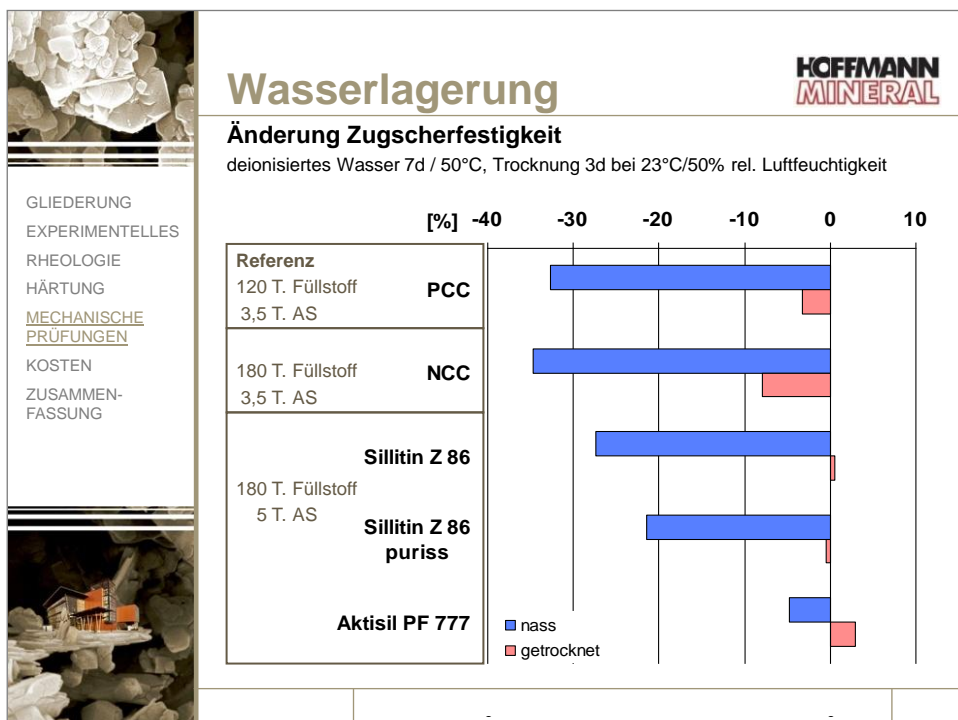
Warmwasser-Beständigkeit

Die Beständigkeit gegen Warmwasser wurde anhand des Zugscherversuchs beurteilt. Nach der 14-tägigen Aushärtung folgte für die Proben die Wasserlagerung für 7 Tage bei 50°C. Geprüft wurde unmittelbar nach der Entnahme aus dem Wasserbad und nach 3-tägiger Rücktrocknung der Proben bei Normklima.

Alle Formulierungen zeigen einen Rückgang der Zugscherfestigkeit im nassen Zustand und erreichen nach der Rücktrocknung wieder das Ursprungsniveau. Aktisil PF 777 erweist sich dabei als deutlich stabiler als die restlichen Füllstoffe.



Vor allem bei Gegenüberstellung der prozentualen Änderungen wird dies deutlich: Aktisil PF 777 erhöht die Beständigkeit gegenüber Warmwasser im nassen Zustand erheblich.



5 Zusammenfassung

Neuburger Kieselerde bietet im Vergleich zu Calciumcarbonat:

- helle Farbtöne können mit Sillitin Z 89 bzw. Sillitin V 88 dargestellt werden
- keine Änderung der Lagerstabilität (6 Monate bei Raumtemperatur)
- ähnliche Viskosität bei niedrigerer Fließgrenze für Sillitin, Aktisil PF 777 ist vergleichbar zu natürlichem Calciumcarbonat
- Fließgrenze frei einstellbar über den Anteil an Rheologieadditiv
- geringere Reißdehnung
- **verbesserte Zugfestigkeit mit Sillitin, Aktisil PF 777 bleibt auf Referenzniveau**
- **höhere Spannungswerte**
- **höhere Zugscherfestigkeit**
- **deutlich höhere Härte**
- **bessere Warmwasser-Beständigkeit, speziell mit Aktisil PF 777**
- **möglicher Kostenvorteil**

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.