

Neuburger Kieselerte in Kombination mit ATH Flammhemmung von Silikonkautschuk

Verfasser: Hubert Oggermüller
 Nicole Holzmayr

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Rezeptur
 - 2.2 Füllstoffe und Mischungsherstellung

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Brandverhalten
 - 3.2 Viskosität, Anvulkanisation und Vulkanisationsverhalten
 - 3.3 Mechanische Eigenschaften
 - 3.4 Heißluftalterung

- 4 Zusammenfassung

1 Einleitung

Die klassische Neuburger Kieselerde ist ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskularer Neuburger Kieselsäure und lamellarem Kaolinit: ein loses Haufwerk, das durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist.

Aktisil Q ist eine mit einer methacryl-funktionalen Gruppe behandelte Variante der Neuburger Kieselerde, die hervorragend für den Einsatz in Silikonkautschuk geeignet ist. Die daraus resultierenden Vulkanisate verfügen über extrem niedrige Druckverformungsrestwerte, sowie eine hervorragende Ölbeständigkeit. Außerdem ergeben sich Extrudate mit stark verbesserter Standfestigkeit, die nicht zum Kleben neigen. Die Verwendung von allen gängigen Peroxydtypen ist problemlos möglich. Hier zeigt sich noch ein weiterer Vorteil von Aktisil Q: die Ausblühungen, die der Vernetzer Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxyd typischerweise verursacht, können mit Aktisil Q, abhängig vom Füllgrad, reduziert bzw. gänzlich vermieden werden.

Durch die thermische Behandlung der Neuburger Kieselerde entsteht die kalzinierte Variante Silfit Z 91. In Silikonkautschuk eingesetzt, bietet Silfit Z 91 bereits in geringen Dosierungen neben dem Kostenvorteil auch eine erhöhte Farbneutralität im Gegensatz zu z. B. Aktisil Q, da durch seinen optimierten Produktionsprozess der für die Neuburger Kieselerde typische Gelbstich eliminiert wird.

Aluminiumhydroxid – kurz ATH – findet als Füllstoff häufig Verwendung für flammhemmende Anwendungen, da bei der thermischen Zersetzung des ATH Al_2O_3 und Wasser entstehen. Durch diese endotherme Reaktion wird Wärmeenergie entzogen, das Wasser kühlt die Oberfläche und verdünnt brennbare Gase. Die Al_2O_3 -Schicht adsorbiert Ruß und seine Vorprodukte. Außerdem fungiert sie als Schutzschicht, die niedermolekulare, brennbare Zersetzungsprodukte am weiteren Austritt hindert, sowie als Hitzeschild, das ungeschädigtes Elastomer schützt.

Neuburger Kieselerde trägt bei steigendem Füllgrad lediglich zur Verdünnung der Brandgase durch Reduzierung des Polymeranteils bei, weswegen sie nicht aktiv am Flammenschutz beteiligt ist.

Ziel dieser Untersuchung ist es, Synergien aufzuzeigen, die sich im Hinblick auf Flammhemmung, sowie rheologische und mechanische Eigenschaften aus der Kombination von Neuburger Kieselerde und ATH in Silikonkautschuk ergeben.

2 Experimentelles

2.1 Rezeptur

		HOFFMANN MINERAL			
Rezeptur					
in phr	ATH	ATH silanisiert	ATH Aktisil Q	ATH Silfit Z 91	
ATH	100	-	70	70	
ATH silanisiert	-	100	-	-	
Aktisil Q	-	-	30	-	
Silfit Z 91	-	-	-	30	
Elastosil AUX Vernetzer E	1,5				
Elastosil R 401/40	100				

VM-2/1212/02.2013

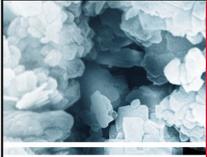
Elastosil AUX Vernetzer E: Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-eroxid
Elastosil R 401/40: Silikonkautschuk, Härte: 40 Shore A
Füllstoff: siehe 2.2 " Füllstoffe und Mischungsherstellung"

Das nicht oberflächenbehandelte ATH wurde sowohl pur, als auch im 70 : 30-Blend mit Aktisil Q bzw. Silfit Z 91 geprüft. Des Weiteren wurde eine silanisierte Variante des ATH zur Bewertung herangezogen.

Als Polymer wurde ein Silikonkautschuk mit 40 Shore A Ausgangshärte ausgewählt, auf dessen Basis schon sehr viele Untersuchungen bei Hoffmann Mineral durchgeführt wurden.

Beim verwendeten Peroxid Elastosil AUX Vernetzer E handelt es sich um das Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid, welches bevorzugt für Extrusionsartikel Gebrauch findet.

2.2 Füllstoffe und Mischungsherstellung

		Benchmark		Neuburger Kieselerte		
		ATH	ATH silanisiert	Silfit Z 91	Aktisil Q	
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 	Korngröße d ₅₀	[µm]	1,7 ⁽¹⁾	1,4 ⁽¹⁾	2,0	4,9 ⁽¹⁾
	Korngröße d ₉₇	[µm]	6,1 ⁽¹⁾	3,7 ⁽¹⁾	9,7	18 ⁽¹⁾
	Ölzahl	[g/100g]	29	33	59	40
	Spezifische Oberfläche BET	[m ² /g]	3,5 ⁽²⁾	3,5 ⁽²⁾	7,0	6,5
	Funktionalisierung		-	Vinyl	-	Methacryl
	Kalzinierung		-	-	ja	-
			(1) in Isopropanol gemessen		(2) Herstellerangaben	
VM-2/1212/02.2013					7	

Die Neuburger Kieselerten sind gröber als ATH, v. a. das Aktisil Q, welches auf dem grobkörnigen V-Material basiert. Die spezifischen Oberflächen der Neuburger Kieselerte sind etwa doppelt so hoch, was sich auch in den Ölzahlen bemerkbar macht.

Das silanisierte ATH ist mit Vinylsilan behandelt, Aktisil Q trägt eine methacryl-funktionale Gruppe auf der Oberfläche und Silfit Z 91 ist kalziniert.

Die Compoundierung erfolgte auf einem Laborwalzwerk (Schwabenthan Polymix 150 L). Der Kautschuk wurde bei 20 °C auf die Walze gegeben und zu einem gleichmäßigen Fell gewalzt. Anschließend wurde der Füllstoff eingearbeitet. Das pastöse Peroxid wurde mit einem Spatel auf das Mischungsfell gestrichen.

Die typische Mischzeit betrug 10 Minuten.

Die Vulkanisation in der Presse wurde 5 Minuten bei 115 °C durchgeführt.

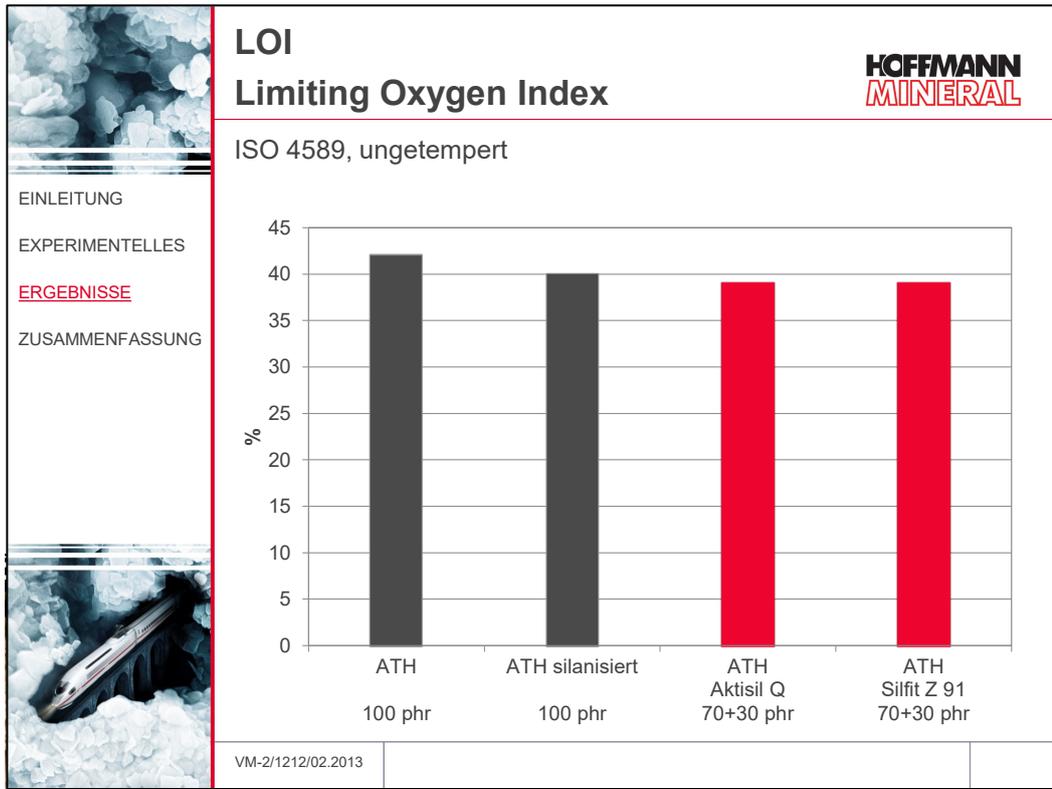
Tempnern fand 4 Stunden bei 200 °C statt.

Beim Mischen fiel auf, dass die ATHs sich schwer in die Polymermatrix einarbeiten ließen. Mit der Vinylsilanbehandlung war die Einarbeitung etwas weniger schwierig als ohne Oberflächenbehandlung. Außerdem neigten die Mischungen, die nur mit ATH gefüllt waren, zu starkem Kleben auf der Walzenoberfläche, im Vulkameter und in der Presse. Durch die Kombination mit Silfit Z 91 oder Aktisil Q konnten diese Verarbeitungsprobleme behoben werden.

3 Ergebnisse

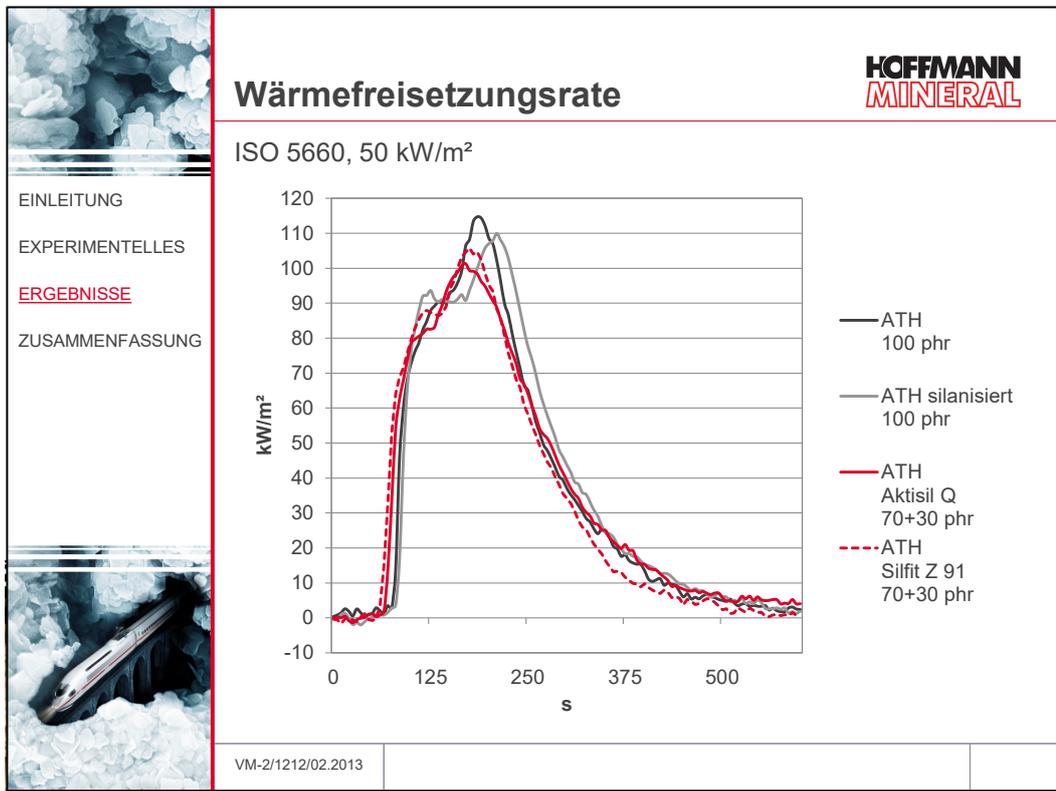
3.1 Brandverhalten

Die Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit der Nabaltec AG in Schwandorf durchgeführt, die auch die Prüfungen des Brandverhaltens übernahm.



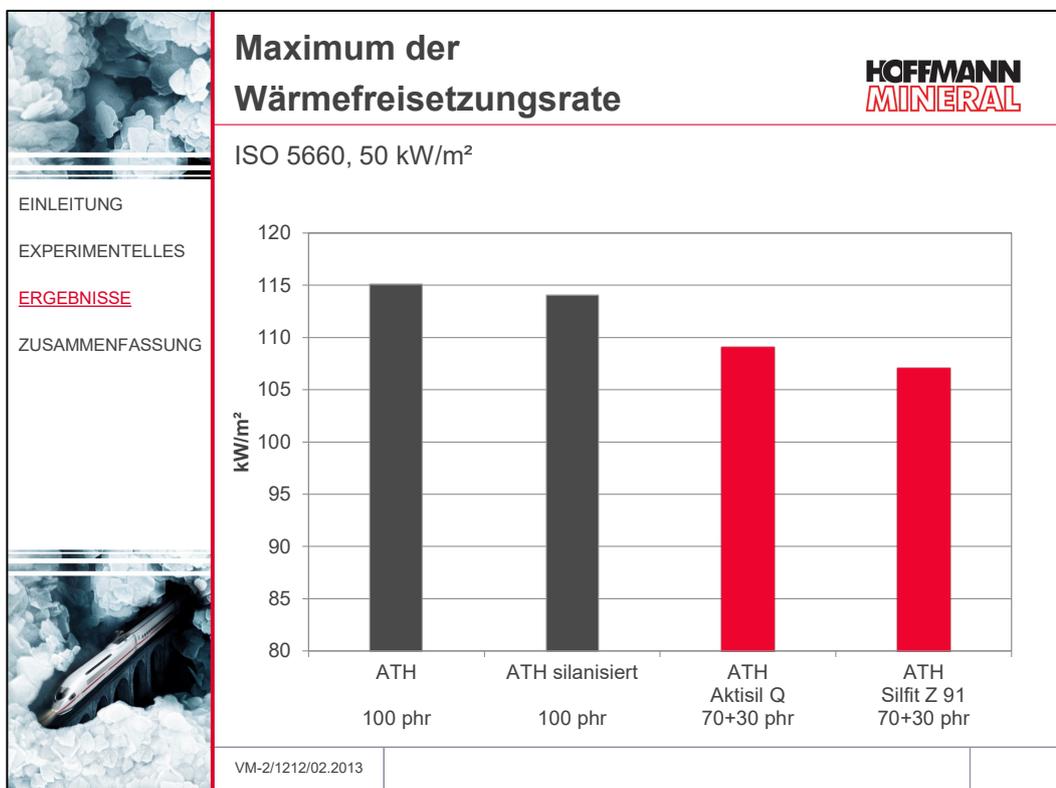
Der "Limiting Oxygen Index" LOI beschreibt die Sauerstoffkonzentration, die nötig ist, um eine Probe, die einer definierten Flamme ausgesetzt ist, zum Entzünden zu bringen. Um eine Flammhemmung zu erreichen, sollte der LOI größer als 21 % sein (das ist die Sauerstoffkonzentration in der Luft), besser wären Werte über 30 % (Quelle: Nabaltec AG).

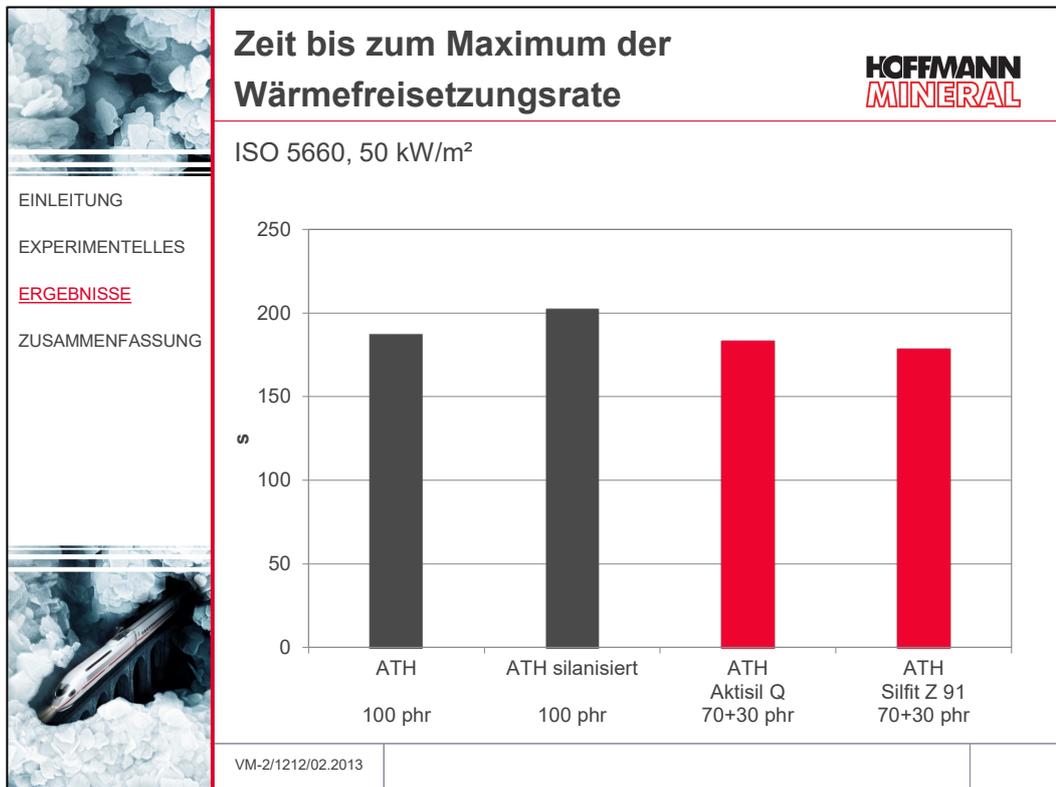
Wie die Grafik zeigt, liegen die LOIs aller Mischungen weit über 30 %. Die Werte der Blends aus Aktisil Q bzw. Silfit Z 91 mit ATH sind nur geringfügig niedriger als der Wert der Mischung mit purem ATH oder mit dem silanisierten ATH.



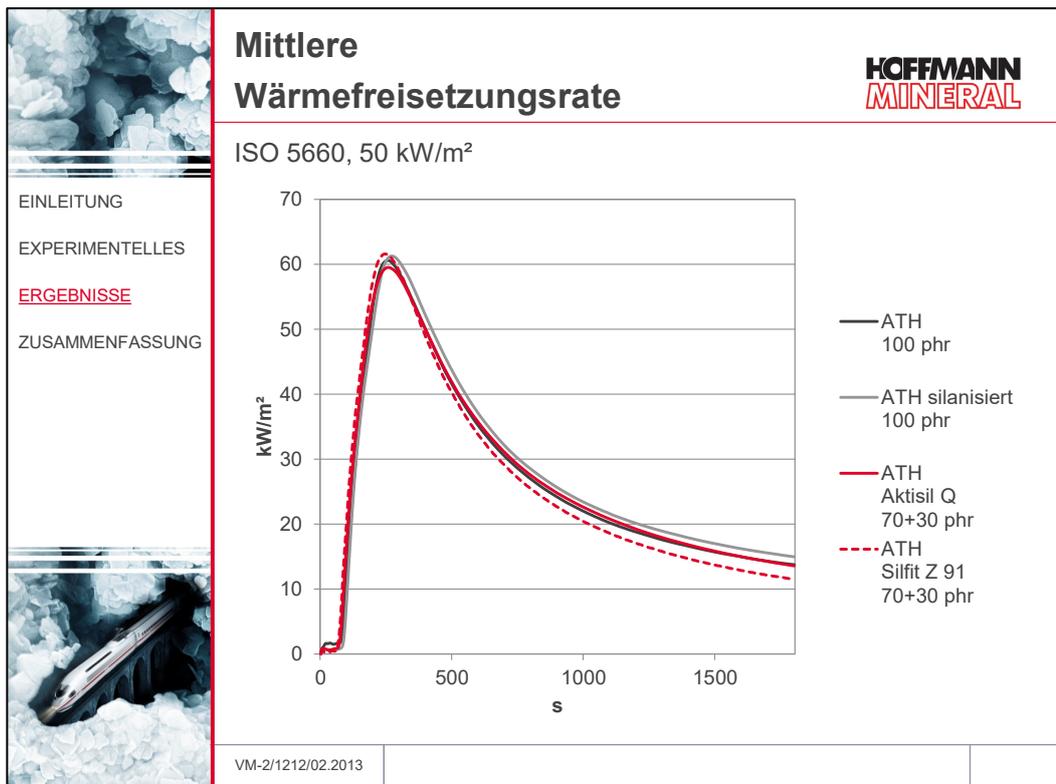
Die obere Grafik zeigt den zeitlichen Verlauf der Wärmefreisetzungsrate bei einer eingestrahelten Wärmeleistung von 50 kW/m² im Cone-Kalorimeter.

Die Blends aus Aktisil Q und Silfit Z 91 mit ATH beginnen etwas früher mit der Wärmeentwicklung als die pur eingesetzten ATHs, ihre Maxima liegen allerdings auf einem vergleichbaren bis leicht niedrigeren Niveau. Dies geht auch aus der folgenden Grafik hervor, die die jeweiligen Maxima darstellt.





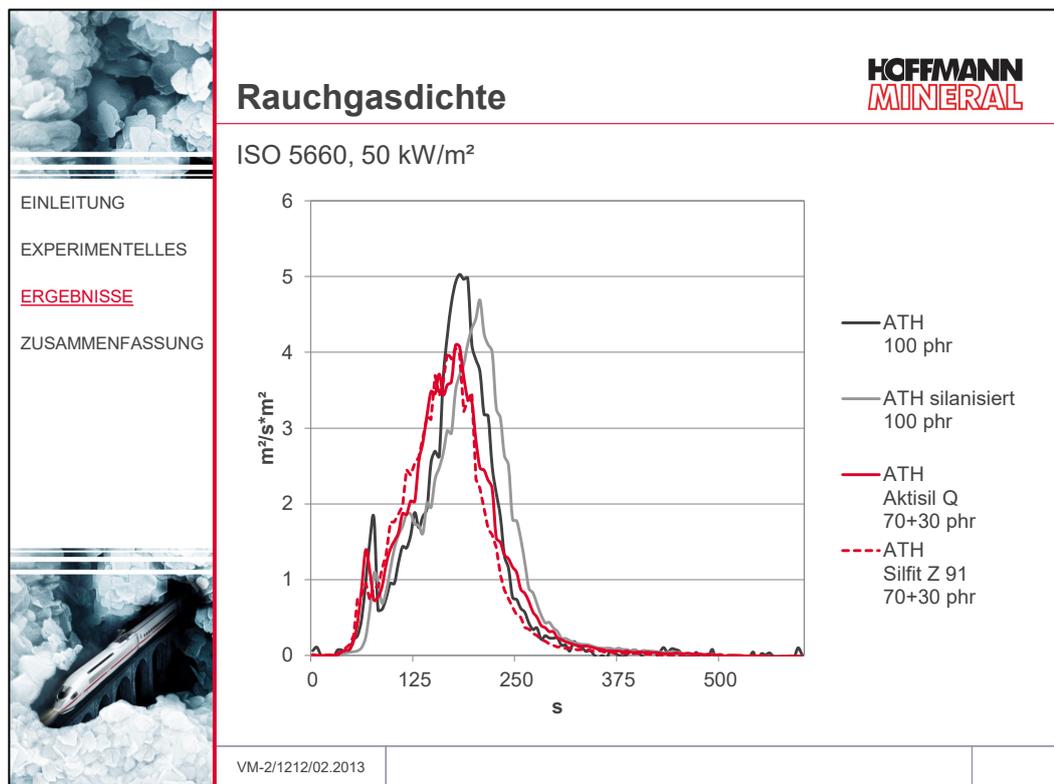
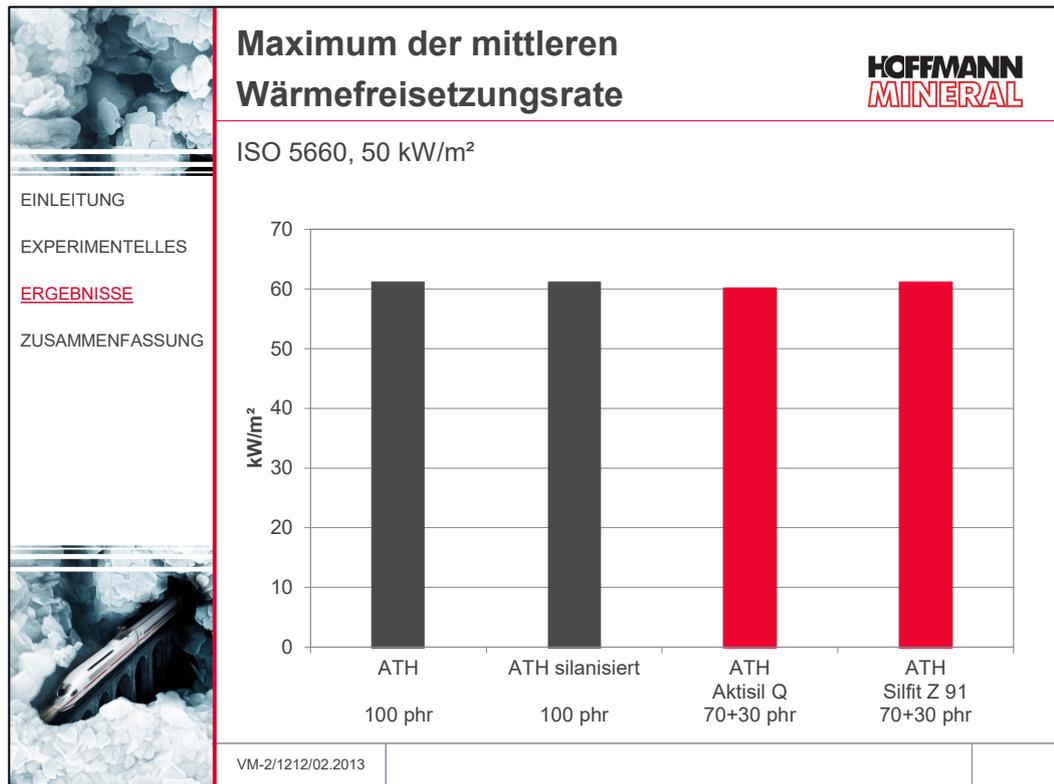
Des Weiteren zeigt die Prüfung des Brandverhaltens im Cone-Kalorimeter, dass der Teilaustausch von ATH durch Aktisil Q oder Silfit Z 91 die Zeit bis zur maximalen Wärmefreisetzung nicht negativ beeinflusst.



Die obere Grafik zeigt eine weitere Betrachtungsmöglichkeit der Wärmefreisetzungsrate. Hier wird die Wärmefreisetzung über die Zeit gemittelt, so dass Extremwerte, die nur für eine sehr kurze Zeit auftreten, nicht überbewertet werden.

Wie bereits aus den realen Werten hervorging, ist auch aus diesen berechneten Kurven klar ersichtlich, dass die Kombination von Aktisil Q oder Silfit Z 91 mit ATH keine Erhöhung der Wärmefreisetzung nach sich zieht.

Dies wird auch aus der Gegenüberstellung der Maximalwerte der mittleren Wärmefreisetzungsraten deutlich.

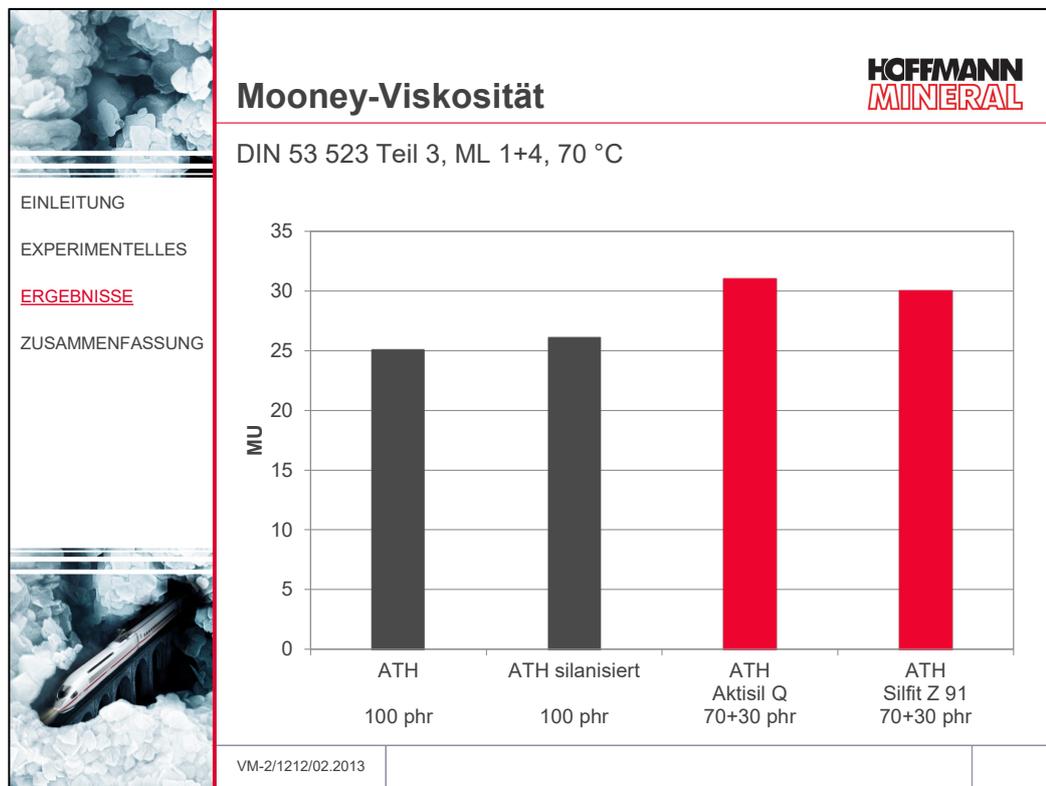


Die Darstellung der Rauchgasdichte zeigt, dass ein Teilaustausch von ATH durch Aktisil Q oder Silfit Z 91 ohne eine Erhöhung der Werte möglich ist. Die Blends aus Neuberger Kieselerde und ATH setzen gegenüber ATH pur die Rauchgasdichte sogar etwas herab.

Diese Ergebnisse können von für die künftige Norm EN 45545 (Bahnanwendungen - Brandschutz in Schienenfahrzeugen - Teil 2: Anforderungen an das Brandverhalten von Materialien und Komponenten) relevant sein.

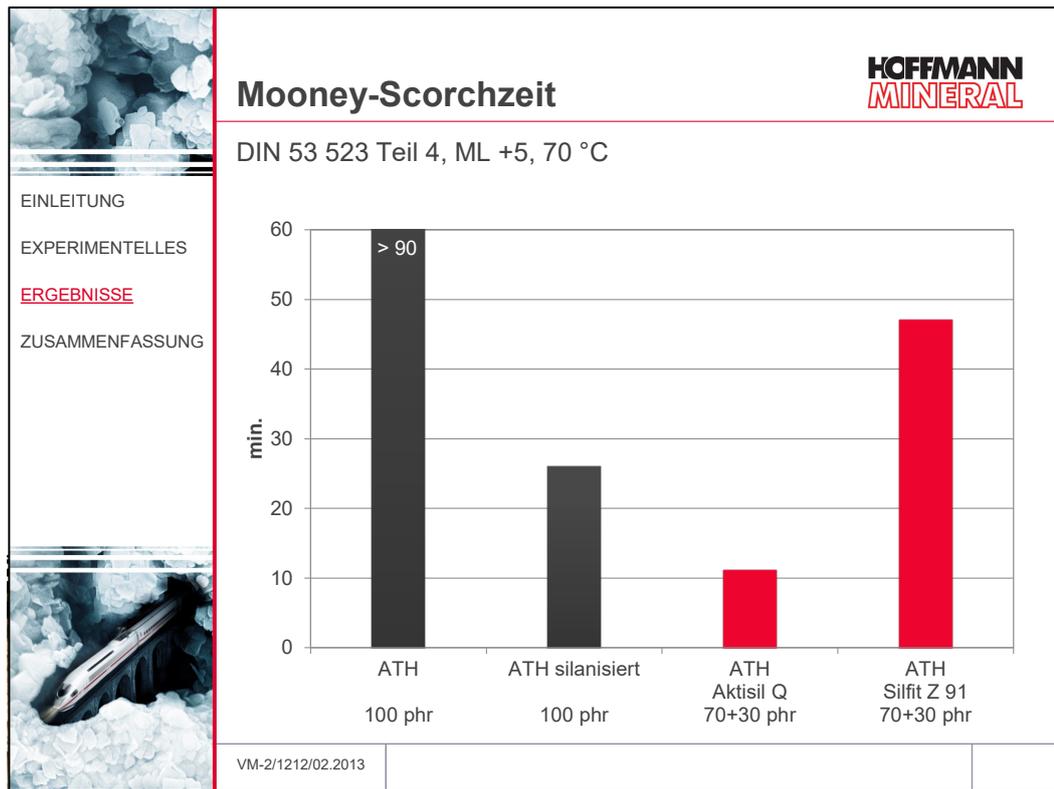
3.2 Viskosität, Anvulkanisation und Vulkanisationsverhalten

Die Mooney-Viskosität wurde bei einer Temperatur von 70 °C bestimmt, da sich das Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid bereits bei niedrigen Temperaturen zersetzt und so zur Anvernetzung führt, was eine Ermittlung der Viskosität bei einer Temperatur von 100 °C bzw. 120 °C nahezu unmöglich macht.



Die Blends aus Aktisil Q oder Silfit Z 91 und ATH verfügen über etwas höhere Mooney-Viskositäten, was verbesserte Extrusionseigenschaften gegenüber pur eingesetztem ATH vermuten lässt, da von einer verbesserten Standfestigkeit der Extrudate auszugehen ist.

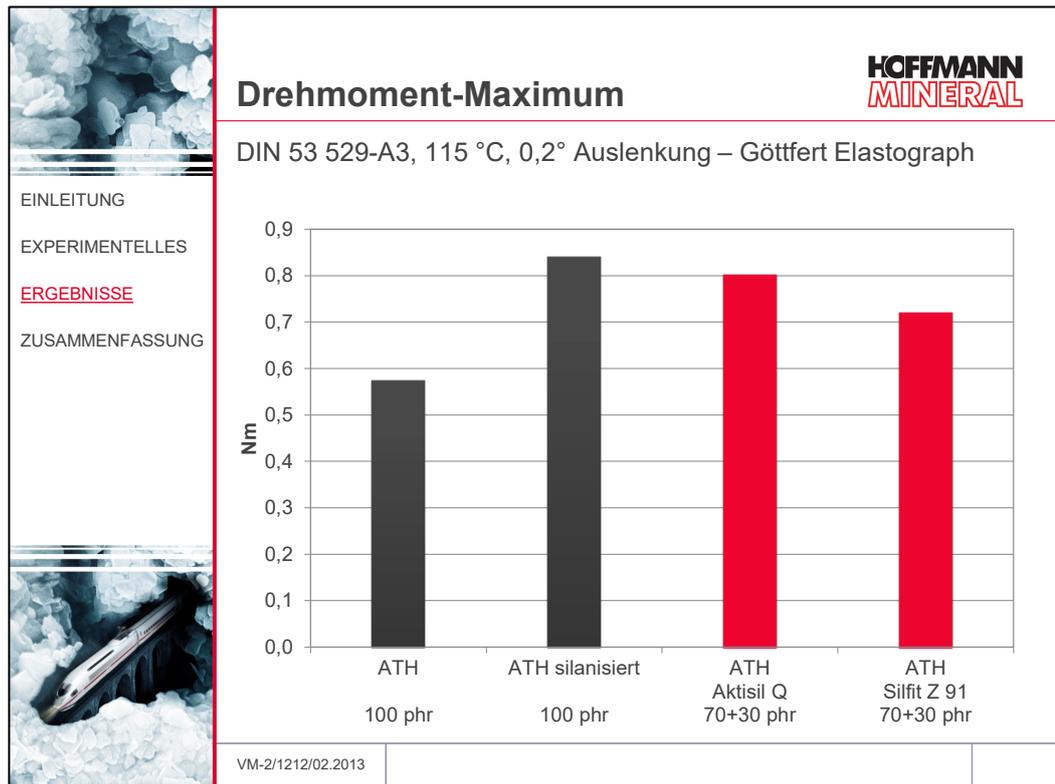
Darauf deuten auch die Anvulkanisationszeiten in der folgenden Grafik hin:



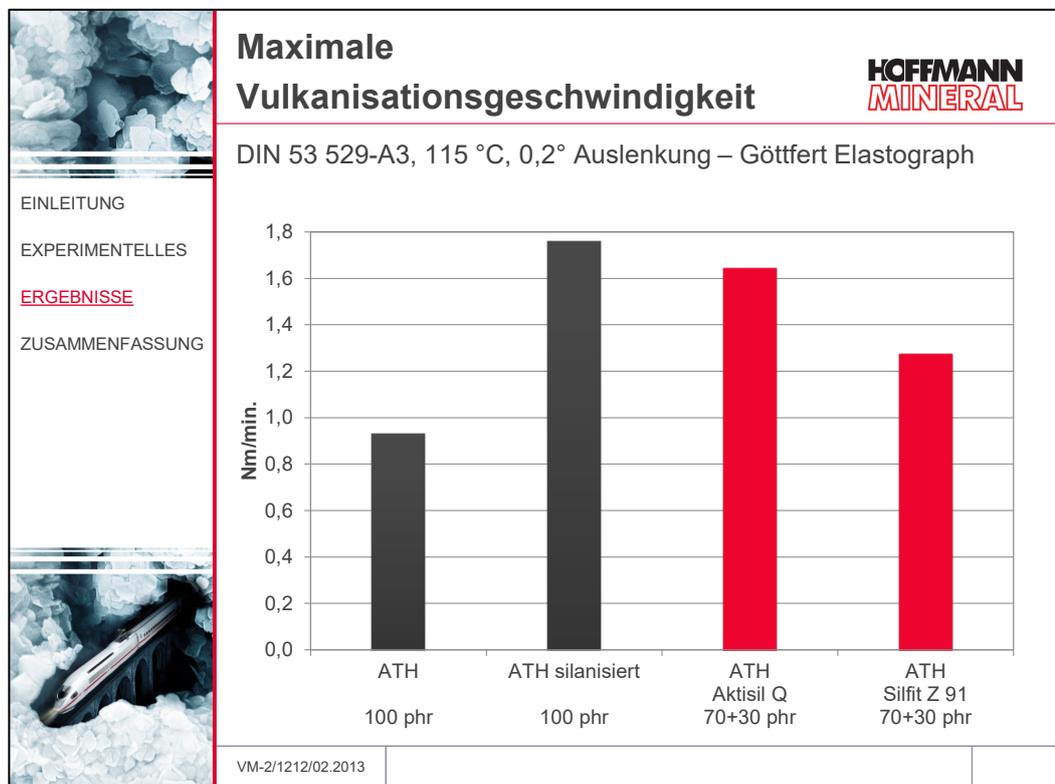
Der teilweise Austausch von nicht oberflächenbehandeltem ATH durch Silfit Z 91 führt zu einer deutlichen Verkürzung der Scorchzeit gegenüber der Mischung, die nur mit ATH gefüllt ist. Das silanierte ATH bewirkt eine noch kürzere Anvulkanisationszeit als der Blend Silfit Z 91 mit ATH, kann jedoch den stark reduzierten Wert des Blends Aktisil Q mit ATH nicht unterbieten.

Auch wenn alle Scorchzeiten mehr oder weniger lang ausfallen, kann man dennoch davon ausgehen, dass einhergehend mit den höheren Mooney-Viskositäten die Blends aus Neuburger Kieselerde mit ATH zu Extrudaten mit höherer Standfestigkeit führen.

Das Vulkanisationsverhalten wurde mittels eines Göttfert Elastographen bei einer Auslenkung von 0,2° und einer Temperatur von 115 °C bestimmt.

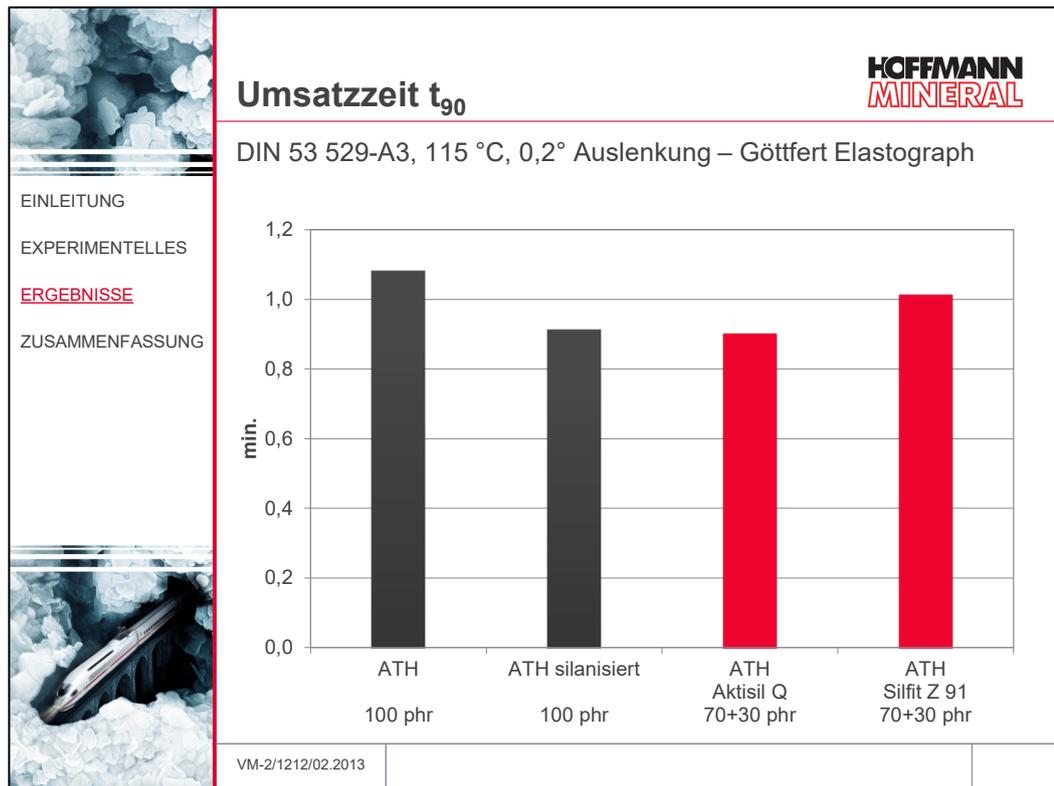


Das Drehmoment-Maximum, das mit nicht oberflächenbehandeltem ATH erzielt wird, kann durch den Blend mit Silfit Z 91 erhöht werden. Aktisil Q führt gegenüber Silfit Z 91 zu einem Anstieg des Drehmoment-Maximums, so dass hier das Niveau des pur verwendeten silanisierten ATH erreicht wird.

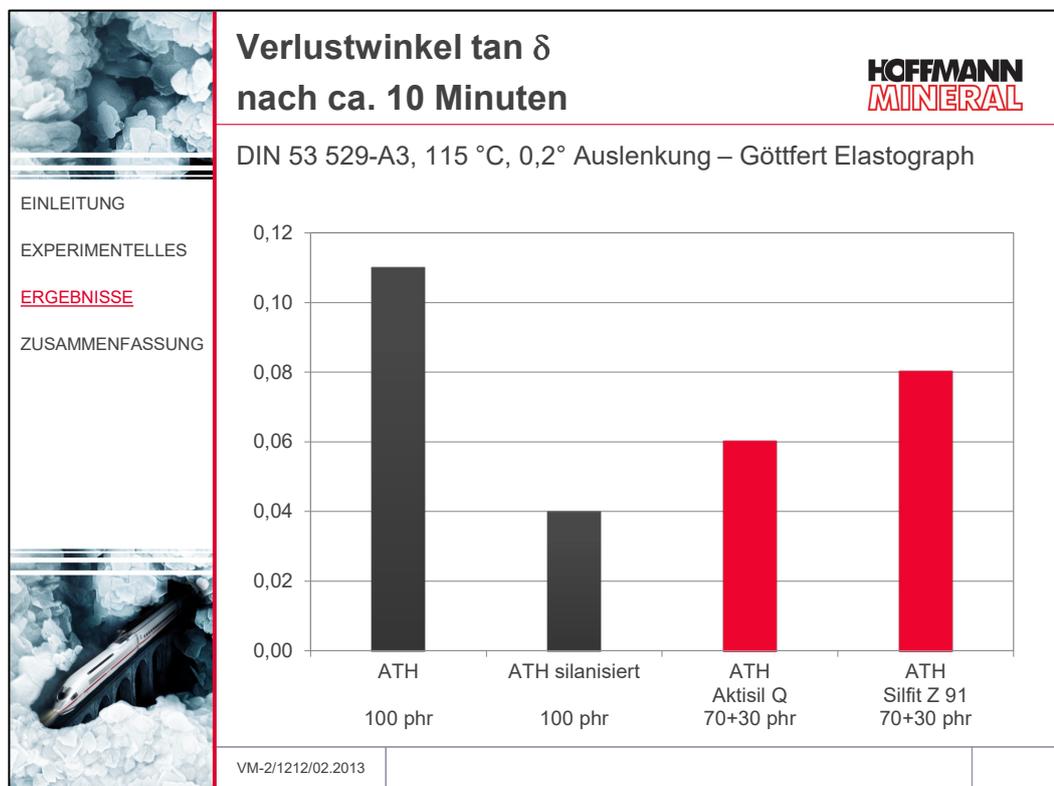


Ähnlich stellen sich die Vulkanisationsgeschwindigkeiten dar. Die Neuburger Kieselerde führt in den Blends zu höheren Geschwindigkeiten gegenüber dem nicht oberflächenbehandelten ATH pur, mit Aktisil Q in deutlicherem Ausmaß als mit Silfit Z 91, so dass es beinahe gleichauf mit dem silanisierten ATH liegt.

Dementsprechend fallen die Umsatzzeiten aus:



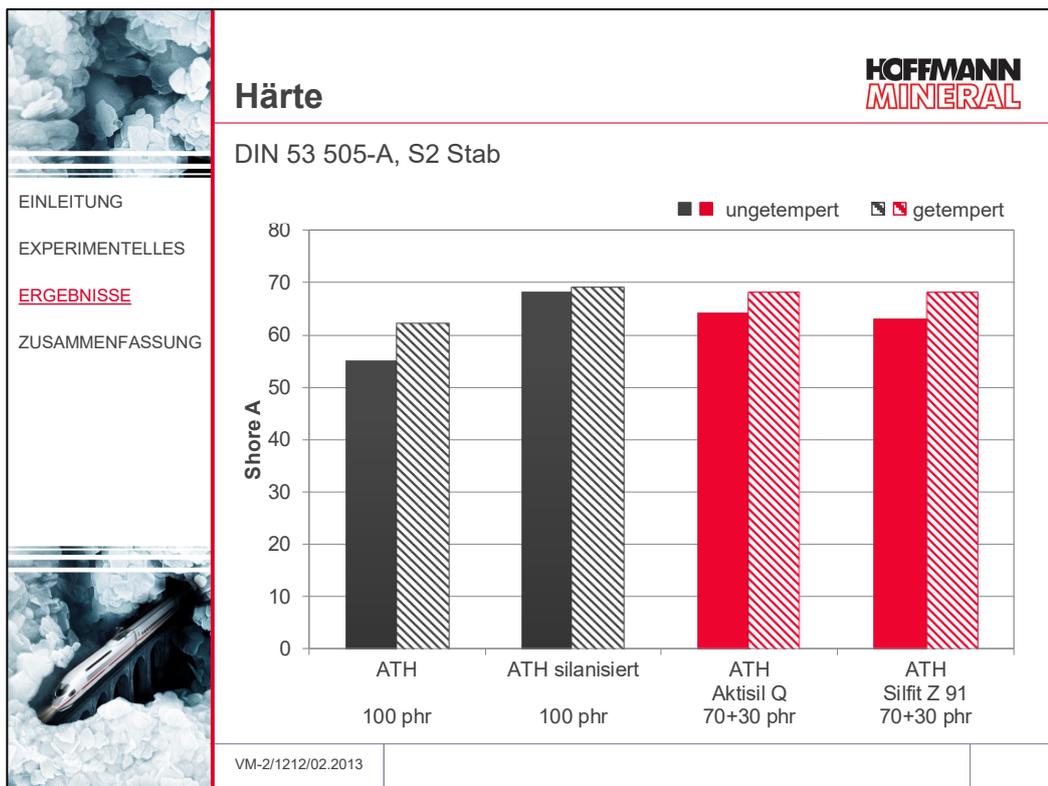
Mit Silfit Z 91 im Blend mit dem nicht oberflächenbehandelten ATH kann t_{90} leicht reduziert werden. Aktisil Q führt zu einer deutlicheren Verkürzung von t_{90} , vergleichbar mit der des pur eingesetzten vinylsilanbehandelten ATH.



Nach ca. zehn Minuten Prüfdauer im Vulkameter führt nicht oberflächenbehandeltes ATH zu einem hohen Verlustwinkel, der durch den Blend mit Silfit Z 91 deutlich herabgesenkt werden kann. Eine stärkere Reduzierung des viskosen Anteils kann die Kombination mit Aktisil Q bewirken, die fast an das niedrige Niveau heranreicht, welches mit silanisiertem ATH realisiert wird.

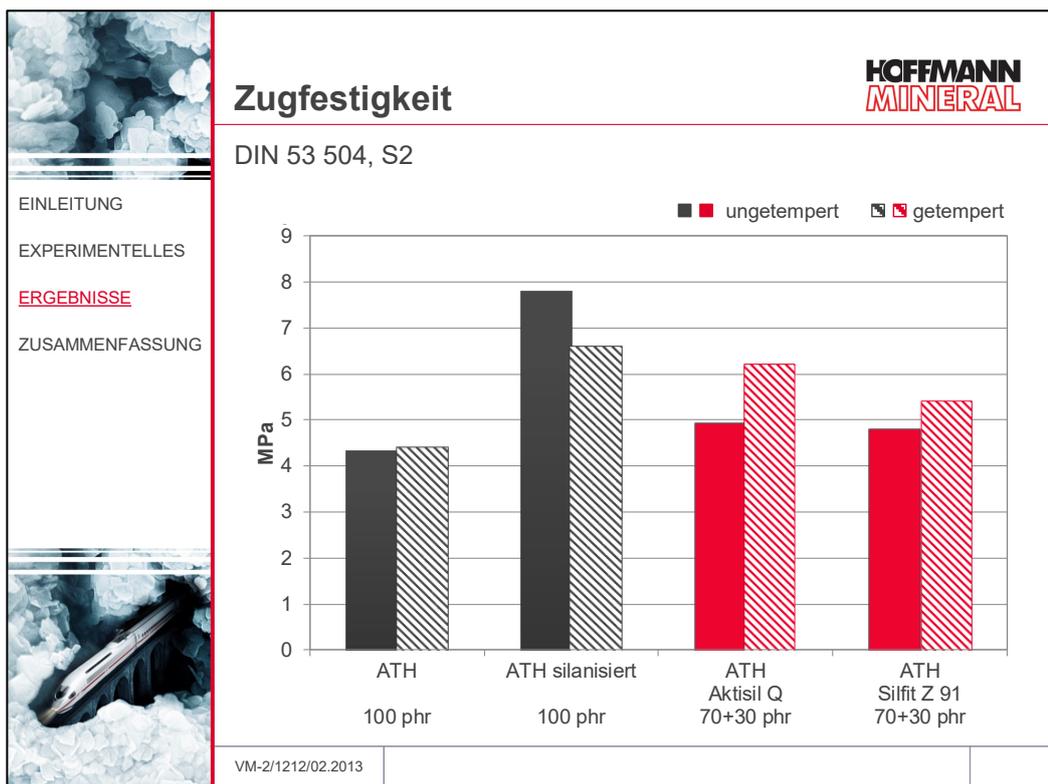
3.3 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Werte wurden an ungetemperten und getemperten Vulkanisaten, die je fünf Minuten bei 115 °C vulkanisiert wurden, bestimmt. Die Temperung fand vier Stunden bei 200 °C statt.

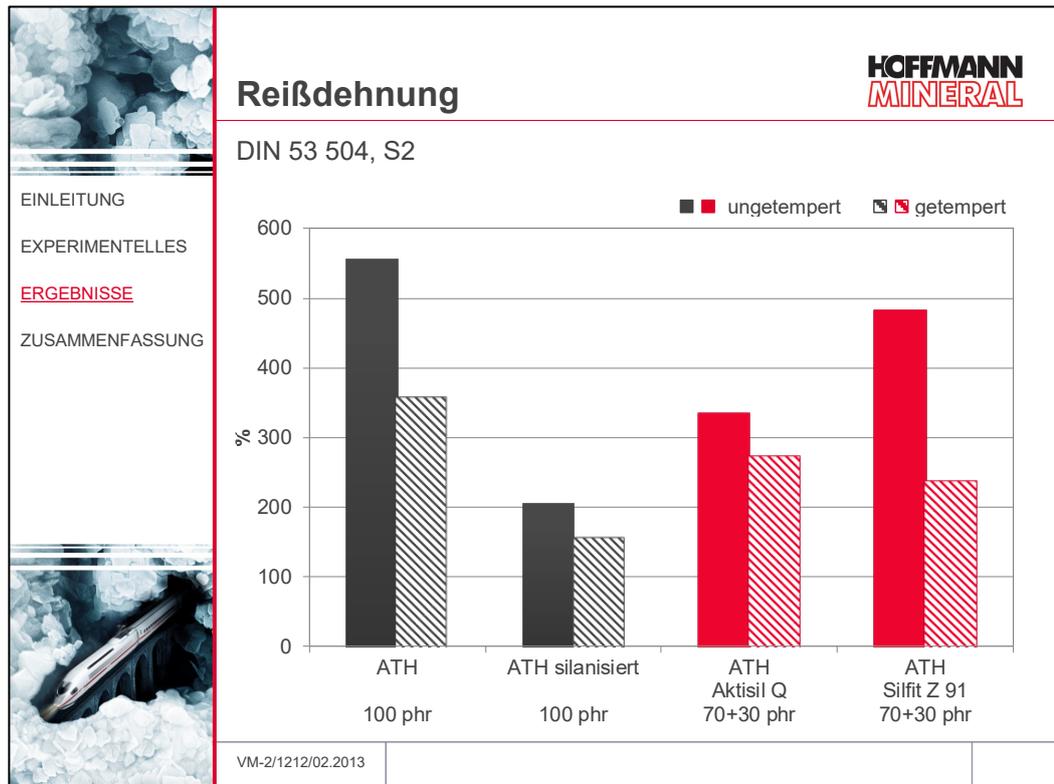


Der teilweise Austausch von nicht oberflächenbehandeltem ATH durch Aktisil Q oder Silfit Z 91 führt zu einer leichten Erhöhung des Härteniveaus.

In ungetempertem Zustand befinden sich die Härten der Blends zwischen den Werten des unbehandelten und des vinylsilanbehandelten ATH. Nach dem Tempern liegen sie gleichauf mit der silanisierten ATH-Variante.

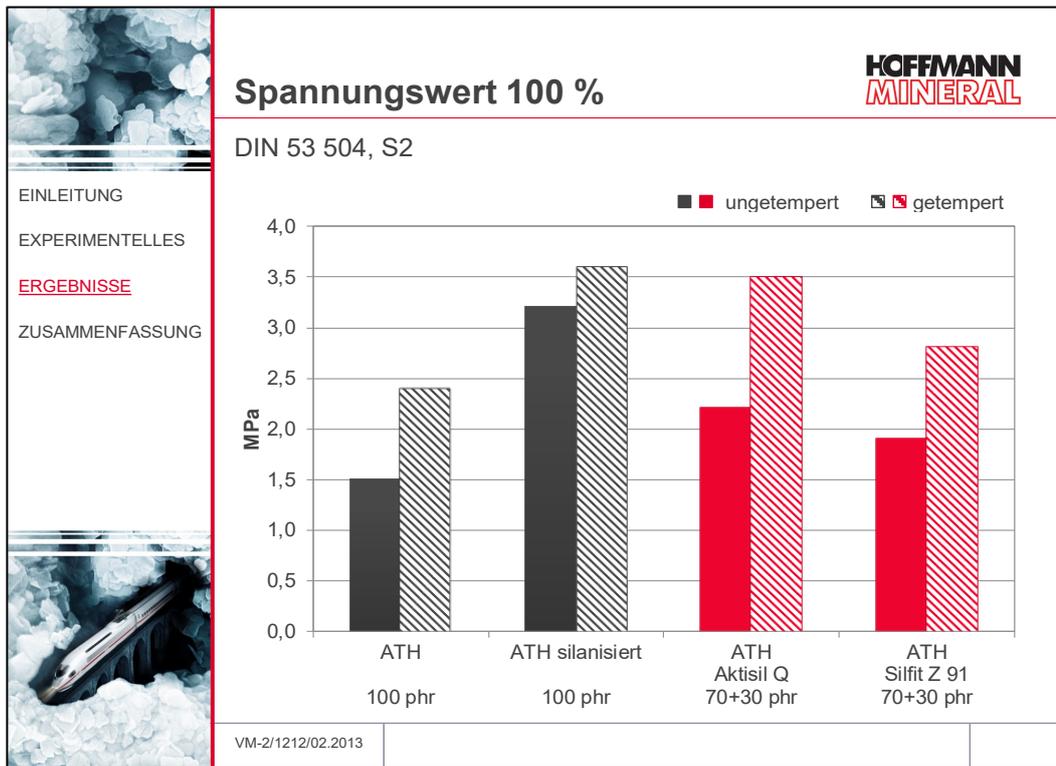


Das niedrige Zugfestigkeitsniveau des unbehandelten ATH, welches sich auch nicht durch Tempern erhöht, kann durch die Kombination mit Silfit Z 91 angehoben werden. In ungetemperten Zustand sind die Werte der Blends mit Silfit Z 91 und Aktisil Q praktisch identisch. Letzteres erreicht nach dem Tempern zusammen mit dem nicht oberflächenbehandelten ATH das hohe Niveau der silanisierten ATH-Type.

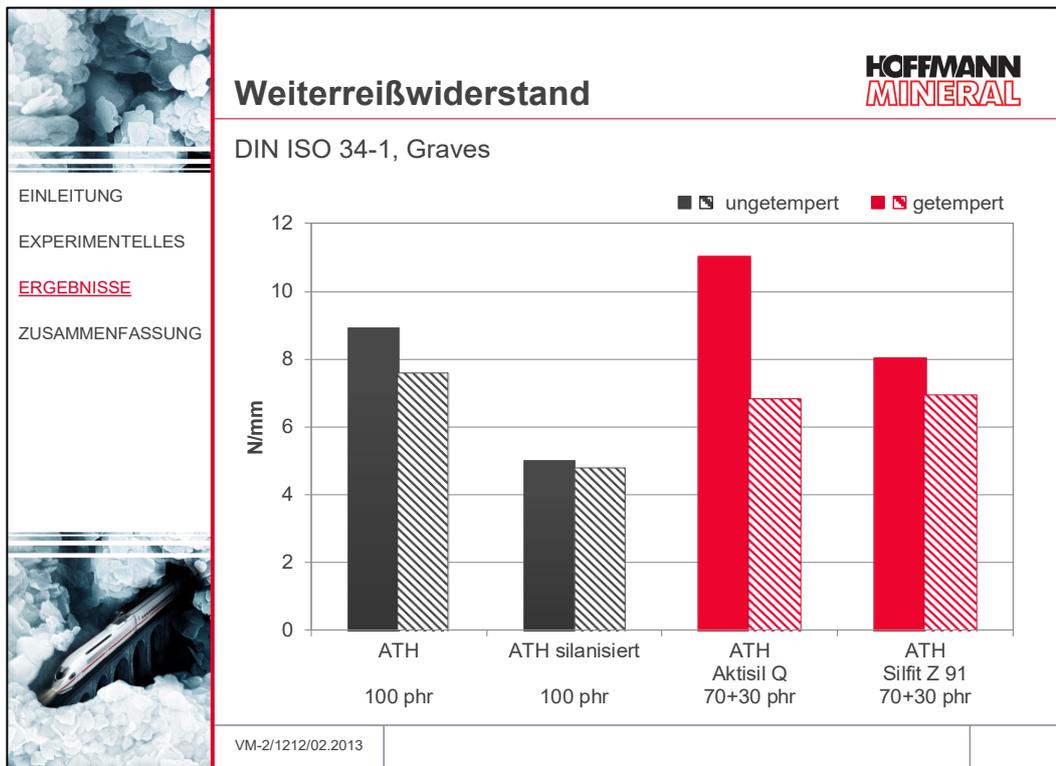


Diese Grafik zeigt deutlich den reduzierenden Einfluss des Temperns auf die Reißdehnung. Die Mischungen mit den nicht oberflächenbehandelten Füllstoffen reagieren hier deutlich empfindlicher als die mit den silanisierten.

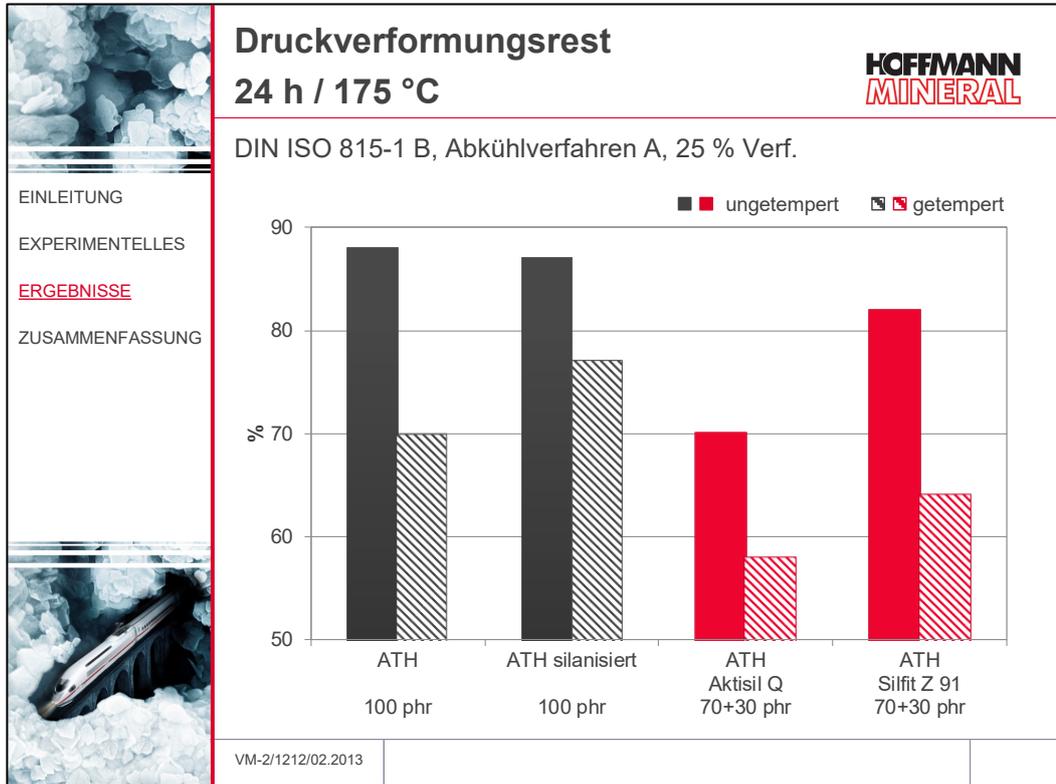
Angeichts der fehlenden Oberflächenbehandlung des ATH erreicht es auch nach dem Tempern noch ein sehr hohes Niveau. Der teilweise Austausch des ATH durch Silfit Z 91 oder Aktisil Q führt zwar zu niedrigeren Reißdehnungswerten, allerdings liegen diese deutlich über dem Wert des silanisierten ATH. Zusammen mit den hohen Zugfestigkeiten der Blends aus ATH mit Silfit Z 91 oder Aktisil Q ergibt das einen deutlichen Vorteil gegenüber der oberflächenbehandelten ATH-Variante.



Die Spannungswerte bei 100 % Dehnung zeigen ein ähnliches Bild wie die Zugfestigkeiten. Durch die Kombination mit Neuburger Kieselerde können die Werte des ATH pur erhöht werden, was v. a. nach dem Tempern im Falle des Aktisil Q zu einem mit dem silanisierten ATH vergleichbarem Niveau führt.



Aus dieser Grafik wird ein weiterer Vorteil der Kombination von ATH mit Neuburger Kieselerde deutlich. Durch die Oberflächenbehandlung verliert das silanisierte ATH in punkto Weiterreißwiderstand gegenüber dem unbehandelten ATH. Der teilweise Austausch des ATH durch Silfit Z 91 oder auch durch das oberflächenbehandelte Aktisil Q führt nur zu leicht niedrigeren Werten, so dass hier höhere Werteniveaus als mit dem silanisierten ATH realisiert werden können. Zusammen mit vergleichbaren Zugfestigkeiten und höheren Reißdehnungen ergeben die Blends mit Neuburger Kieselerde also bessere Zugeigenschaften.

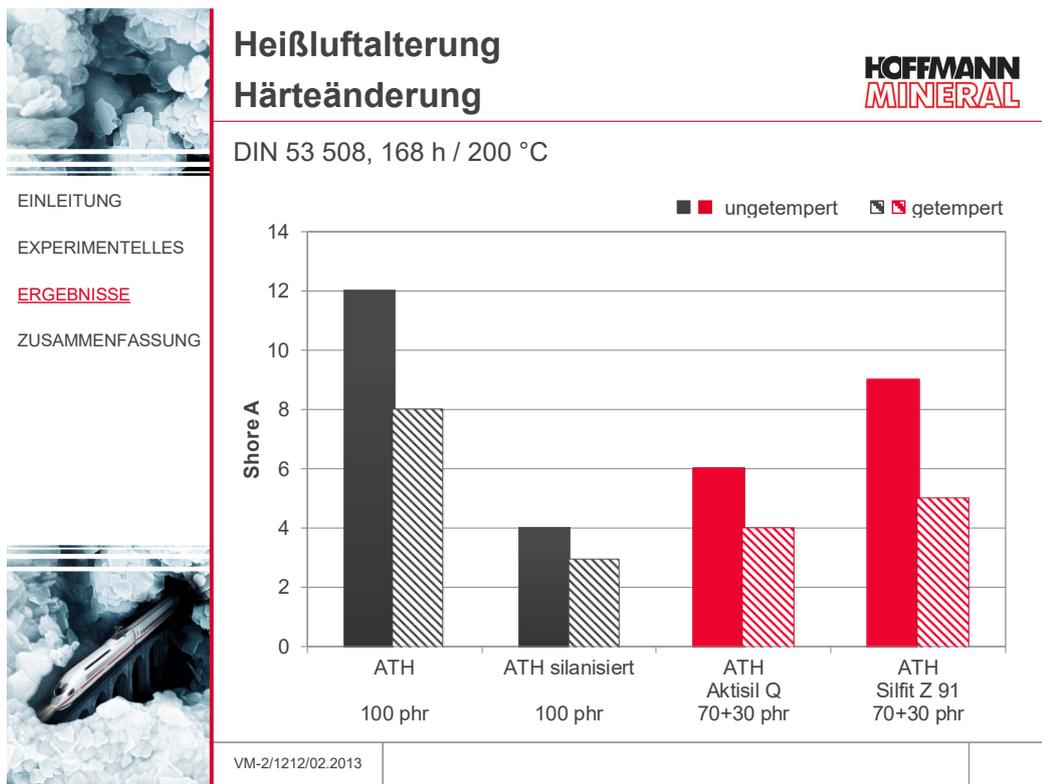


Hier wird die Notwendigkeit des Temperns deutlich. Die hohen Druckverformungsrestwerte der ungetemperten Proben können durch diese Maßnahme stark reduziert werden.

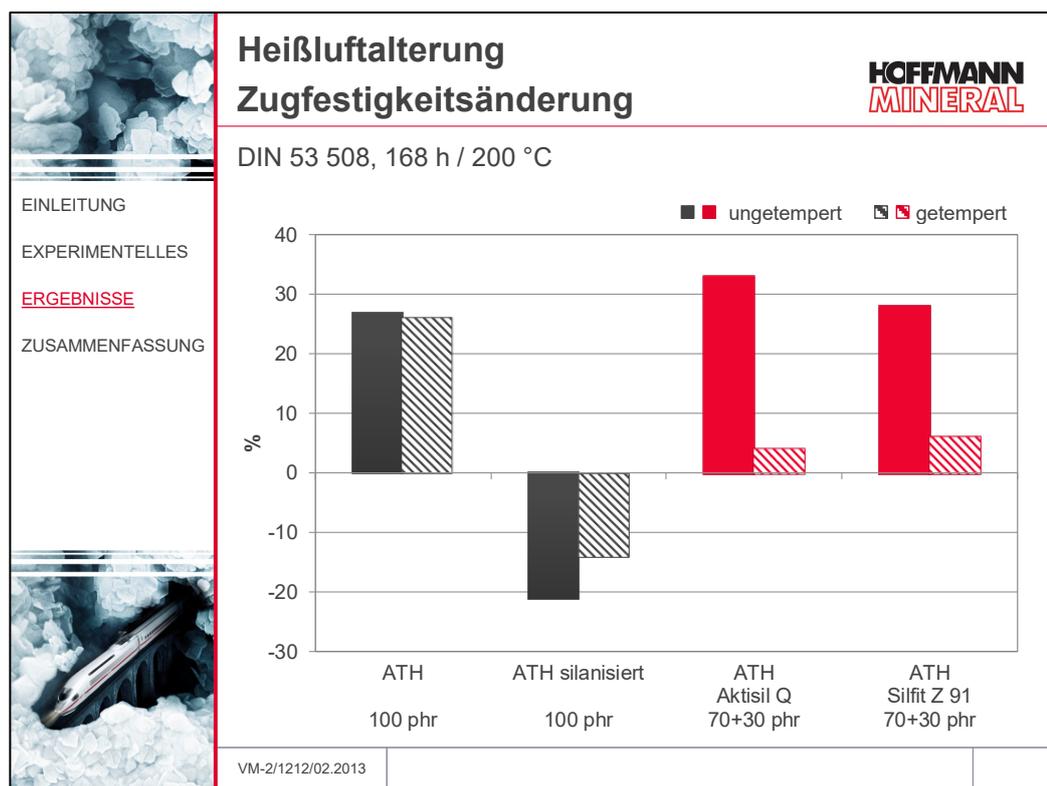
Die silanisierte Variante des ATH weist dennoch ein sehr hohes Wertenniveau auf, während das unbehandelte ATH etwas darunter liegt. Der Blend mit Silfit Z 91 führt zu einer weiteren Reduzierung des Druckverformungsrestes. Wie aus vorherigen Untersuchungen bereits bekannt ist, kann mit Aktisil Q das niedrigste Niveau fixiert werden – auch in Kombination mit ATH.

3.4 Heißluftalterung

Die Heißluftalterung der ungetemperten und getemperten Proben wurde bei 200 °C für 168 Stunden durchgeführt.

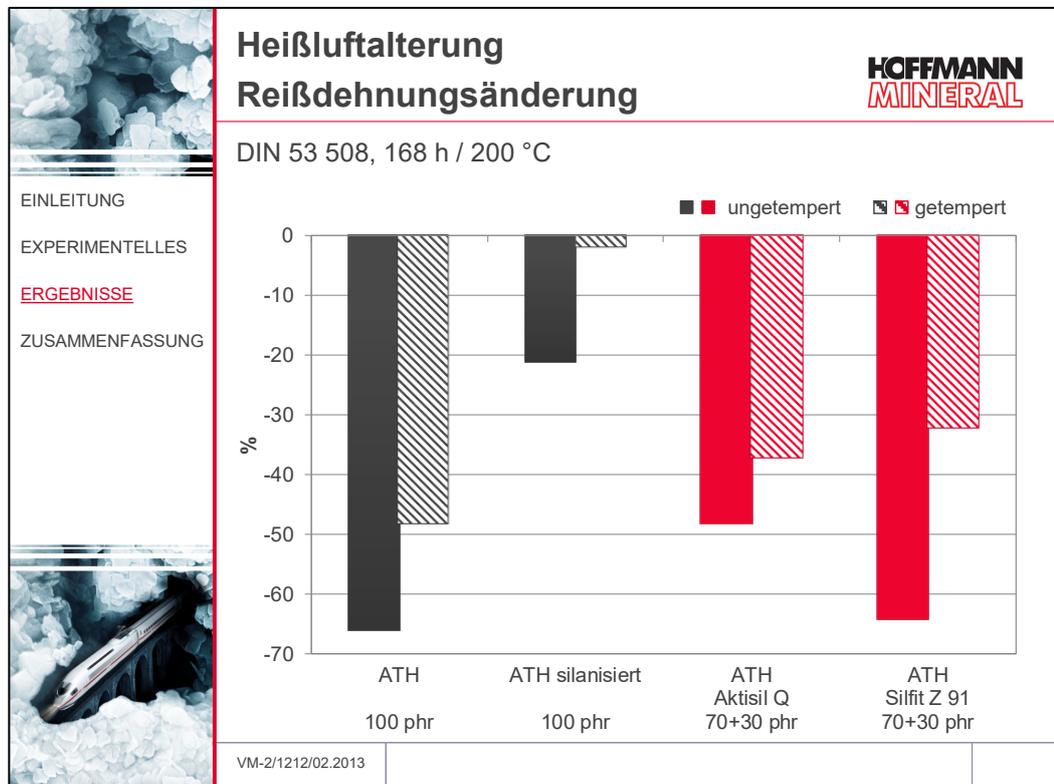


Der Härteanstieg durch die Heißluftalterung kann durch Tempern minimiert werden. Dennoch bleibt für die Mischung mit unbehandeltem ATH eine große Härteerhöhung zurück, die sich durch den Blend mit Silfit Z 91 reduziert. Im Blend mit Aktisil Q ist die Tendenz zu einer noch geringeren Härteänderung zu erkennen, die der des silanisierten ATH ähnelt.



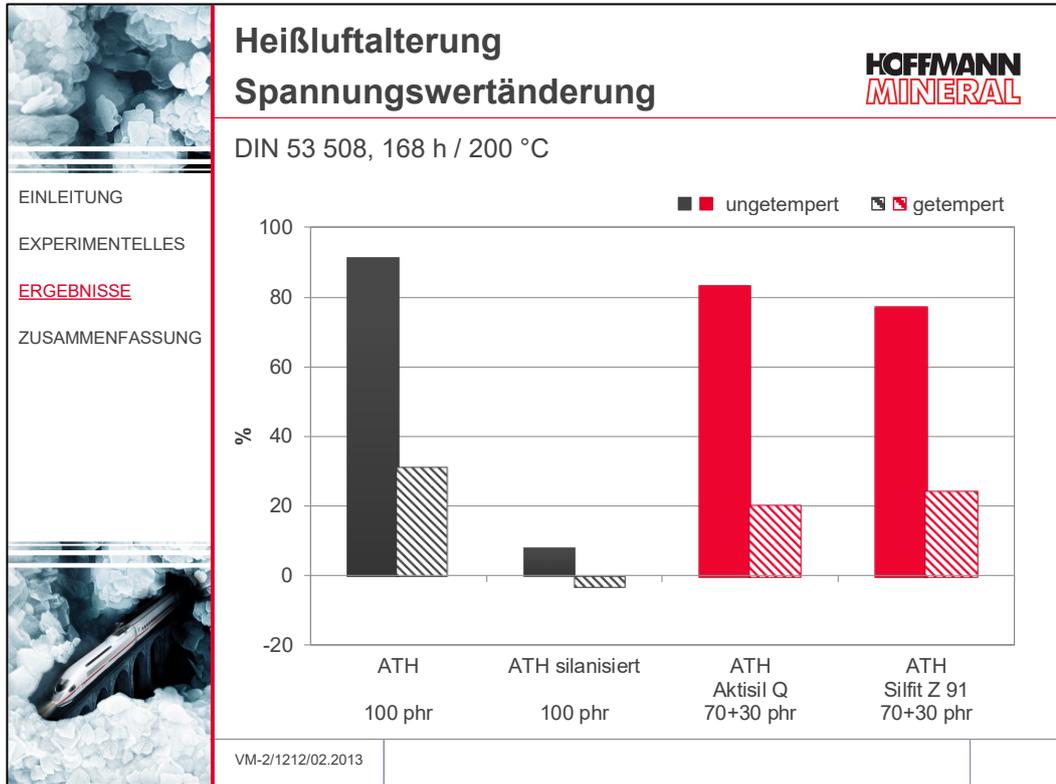
Vor allem die Blends von ATH mit Neuburger Kieselerde reagieren positiv auf das Tempern, so dass die hohen Änderungswerte der Zugfestigkeiten der ungetemperten Proben stark reduziert werden können.

Auf diese Weise ist die hohe Änderung der Mischung mit unbehandeltem ATH auf ein Minimum reduziert, wie die Ergebnisse für die Blends mit Aktisil Q und Silfit Z 91 zeigen. Die Kombination aus ATH und Neuburger Kieselerde stellt sich auch gegenüber dem oberflächenbehandelten ATH als vorteilhaft heraus, da dieses zu einer Abnahme der Zugfestigkeit nach Heißluftalterung führt.



Auch auf die Änderung der Reißdehnung durch die Heißluftalterung wirkt sich das Tempern günstig aus.

Aktisil Q und Silfit Z 91 bewirken im Blend mit ATH eine Reduzierung der Reißdehnungsänderung gegenüber der Mischung mit pur verwendetem ATH. Das silanisierte ATH zeigt mit der getemperten Probe praktisch keine Änderung der Reißdehnung nach der Alterung in Heißluft.



Auch der Spannungswert nach 100 % Dehnung ändert sich mit dem silanisierten ATH praktisch nicht. Hier hat auch Tempern keinen nennenswerten Einfluss. Die unbehandelte Variante dagegen weist ungetempert einen sehr hohen Anstieg des Spannungswertes auf, der durch Tempern stark reduziert werden kann. Die Neuburger Kieselerde kann im Blend mit dem ATH seinen Anstieg noch etwas weiter herabsenken.

4 Zusammenfassung

Der Teilersatz von ATH durch Neuburger Kieselerde hat keinen negativen Einfluss auf die flammhemmenden Eigenschaften der hier geprüften Silikonmischung. Dies zeigen die mit pur eingesetztem ATH übereinstimmenden LOI-Werte, sowie die vergleichbaren Ergebnisse bezüglich Wärmefreisetzung und Rauchgasdichte.

Außerdem können mit dem Verschnitt aus ATH und Neuburger Kieselerde die Mischungskosten im Vergleich zu pur verwendetem ATH reduziert werden.

Der Blend aus ATH und Silfit Z 91 führt zu einer für die Extrusion vorteilhafteren Rheologie, v.a. gegenüber dem pur eingesetzten nicht oberflächenbehandelten ATH. In diesem Vergleich schneidet der Blend auch besser ab, was das Alterungsverhalten in Heißluft angeht. Seine mechanischen Eigenschaften liegen zwischen denen des unbehandelten und des silanisierten ATH bei einer gleichzeitigen Reduzierung des Druckverformungsrestes.

Aktisil Q führt im Blend mit unbehandeltem ATH zu den gleichen Vorteilen wie Silfit Z 91 was die Rheologie und das Alterungsverhalten angeht. Was die Mechanik betrifft, kann Aktisil Q die schon guten Eigenschaften des Silfit Z 91 noch steigern. So wird der Druckverformungsrest noch deutlicher reduziert und gleichzeitig werden die Vorteile von nicht oberflächenbehandeltem und silanisiertem ATH vereint. Reißdehnung und Weiterreißwiderstand fallen im Blend ATH mit Aktisil Q ähnlich hoch aus wie beim pur verwendeten unbehandelten ATH, während die Zugfestigkeit auf vergleichbarem Niveau mit silanisiertem ATH liegt.

Diese Untersuchung zeigt also, dass ein Teilersatz von ATH durch Neuburger Kieselerde ohne Einbußen bezüglich der Flammhemmung bei gleichzeitig leichter Verarbeitbarkeit und verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften, sowie einer Mischungskostenreduzierung möglich ist.

Besonderer Dank gilt an dieser Stelle der Nabaltec AG in Schwandorf für die Durchführung der Prüfungen des Brandverhaltens, sowie die freundliche und kompetente Unterstützung.

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.