

Kalzinierte Neuburger Kieselerde
in hochfesten Klebstoffen
auf Basis Kaneka MS Polymer™

Verfasser: Hubert Oggermüller
 Petra Zehnder

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Basisrezeptur
 - 2.2 Versuchsplan und Rezepturen
 - 2.3 Füllstoffe und Kennwerte
 - 2.4 Mischungsherstellung

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Rheologie
 - 3.2 Durchhärtung
 - 3.3 Mechanische Eigenschaften
 - 3.4 Klebfestigkeit

- 4 Zusammenfassung

- 5 Anhang

1 Einleitung

Neben den weit verbreiteten Silicon- und Polyurethansystemen ermöglicht auch die Klasse Kaneka MS Polymer™ die Herstellung von Dichtstoffen und Klebstoffen. Seit einigen Jahren sind auch Produkte erhältlich, die sich durch engmaschigere Vernetzung zur Formulierung von hochfesten Klebstoffen eignen.

So hergestellte Formulierungen sind gesundheitlich und ökologisch unbedenklich und weisen neben exzellenter Haftung hervorragende mechanische Eigenschaften auf.

Als Standardfüllstoff wird Calciumcarbonat eingesetzt, für hochfeste Klebstoffe bevorzugt gefälltes und oberflächenbehandeltes Calciumcarbonat mit höherer spezifischer Oberfläche.

In der vorliegenden Untersuchung soll Kalzinierte Neuburger Kieselerde als funktioneller Füllstoff für hochfeste Klebstoffe auf Basis Kaneka MS Polymer™ vorgestellt werden.

Ziel dabei ist die Verbesserung der Festigkeit gegenüber dem gefällten und oberflächenbehandeltem Calciumcarbonat, woraus sich Möglichkeiten zur weiteren Rezepturoptimierung ergeben.

2 Experimentelles

2.1 Basisrezeptur

Grundlage für die Versuche war eine stark vereinfachte Basisrezeptur. Das eingesetzte Bindemittel wird für Klebstoffe mit hoher Festigkeit empfohlen. Der Füllstoff, ein gefälltes und oberflächenbehandeltes Calciumcarbonat ist eine Standardtype, die oft in feuchtigkeitshärtenden Systemen enthalten ist. Vinylsilan ist das chemische Trocknungsmittel und das enthaltene Aminosilan dient als Haftvermittler.

Weiterer Bestandteil ist ein Katalysator auf Zinnbasis.

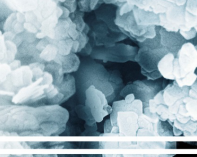
Basisrezeptur		HOFFMANN MINERAL	
			Gewichtsteile [GT]
EINLEITUNG			
EXPERIMENTELLES			
ERGEBNISSE	Kaneka Silyl™ SAX750	MS Polymer™, hohe Festigkeit	42,0
ZUSAMMENFASSUNG	Füllstoff PCC ofb	Gefälltes Calciumcarbonat, oberflächenbehandelt	52,7
ANHANG	Vinylsilan VTMO	Trocknungsmittel	2,3
	Aminosilan AMMO	Haftvermittler	1,5
	Neostann S1	Katalysator	1,5
	Summe		100,0
VM-1/0517/02.2019			

2.2 Versuchsplan und Rezepturen

Ausgehend von der Basisrezeptur wird das gefällte und oberflächenbehandelte Calciumcarbonat (PCC ofb) gewichtsgleich durch die Kalzinierten Neuburger Kieselerden ersetzt.

Dabei wird für die Kalzinierten Neuburger Kieselerden eine geringere Viskosität im Niederscherbereich erwartet (Standfestigkeit). Deshalb wird zur Rheologiesteuerung eine hydrophobe pyrogene Kieselsäure eingesetzt.

Als weitere Variante wird eine Kombination von Aktifit AM mit anderen Haftvermittlern geprüft: das mit 1,5 GT in der Basisrezeptur enthaltene Aminosilan AMMO (Aminopropyltrimethoxysilan) wird gegen eine Kombination aus 1,5 GT Aminosilan AMEO (Aminopropyltriethoxysilan) und 1,5 GT Dynasylan 1146 (oligomeres Diaminosilan) ausgetauscht.




EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

ANHANG



HOFFMANN MINERAL

Versuchsplan

Gewichtsgleicher Austausch von PCC ofb durch **Kalzinierte Neuburger Kieselerde**

PCC ofb

➔

Silfit Z 91	Aktifit VM	Aktifit AM	Aktifit PF 115
+ 1 GT Rheologieadditiv Cab-O-Sil TS 720			

Aktifit AM in Kombination mit variiertem / erhöhtem Haftvermittler

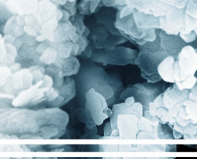
1,5 GT Aminosilan AMMO

➔

1,5 GT Aminosilan AMEO
1,5 GT Dynasytan 1146

VM-1/0517/02.2019

Daraus ergeben sich folgende Rezepturen, die hier in einer Tabelle dargestellt werden:




EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

ANHANG



HOFFMANN MINERAL

Rezepturen

	PCC	Kalzinierte Neuburger Kieselerde				
	PCC ofb	Silfit Z 91	Aktifit VM	Aktifit AM	Aktifit PF 115	Aktifit AM Variation
MS Polymer™	42,0	42,0	42,0	42,0	42,0	42,0
Rheologieadditiv	---	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Füllstoff	52,7	52,7	52,7	52,7	52,7	52,7
Trocknungsmittel	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Haftvermittler AMMO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	---
Haftvermittler AMEO	---	---	---	---	---	1,5
Haftvermittler Dynasytan 1146	---	---	---	---	---	1,5
Katalysator	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Summe	100,0	101,0	101,0	101,0	101,0	102,5

VM-1/0517/02.2019

2.3 Füllstoffe und Kennwerte

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die wichtigsten Kennwerte der verwendeten Füllstoffe.

		PCC					Kalzierte Neuburger Kieselerde			
		PCC ofb		Silfit Z 91	Aktifit VM	Aktifit AM	Aktifit PF 115			
EINLEITUNG										
EXPERIMENTELLES										
ERGEBNISSE		Flüchtige Anteile bei 105 °C	%	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1		
ZUSAMMENFASSUNG		Ölzahl	g/100g	34	55	55	55	59		
ANHANG		Spezifische Oberfläche BET	m ² /g	16	8	7	7	8		
		Funktionalisierung	Fettsäuren	---	Vinyl	Amino	Spezielles Amino			
		Oberflächencharakter	hydrophob	hydrophil	hydrophob	hydrophil	hydrophob			
		VM-1/0517/02.2019								

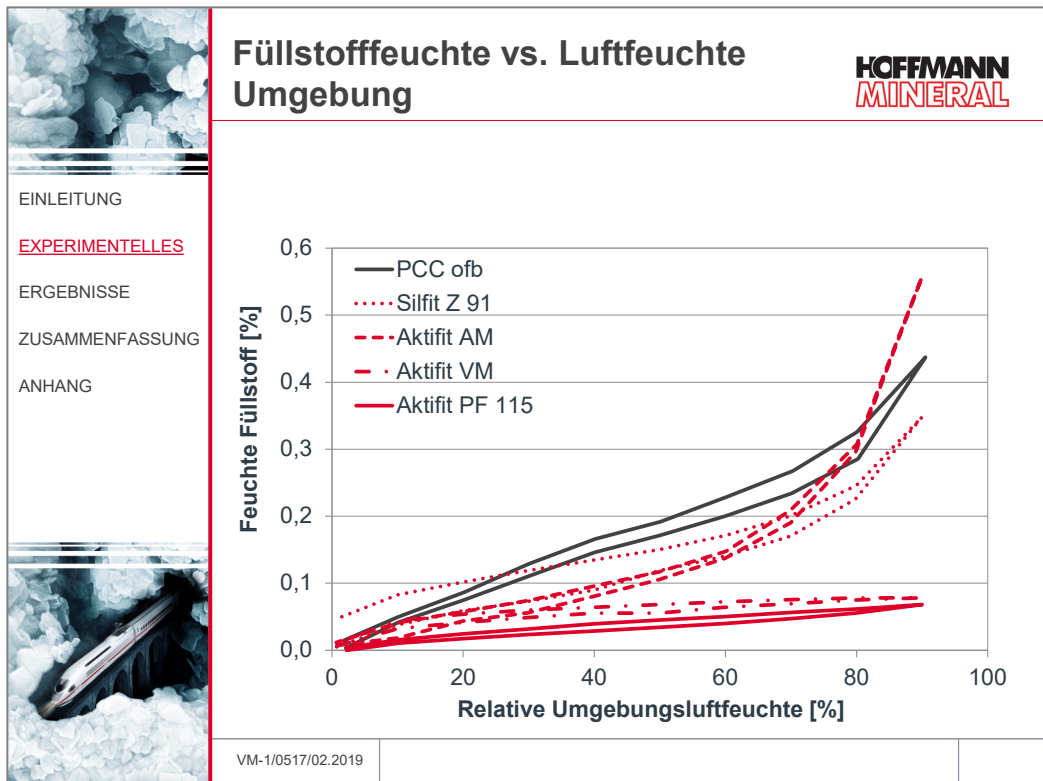
Das gefällte Calciumcarbonat ist eine feine, mit Fettsäuren oberflächenbehandelte Type mit relativ hoher spezifischer Oberfläche, die häufig in feuchtigkeitshärtenden Systemen eingesetzt wird.

Silfit Z 91, Aktifit VM, Aktifit AM und Aktifit PF 115 sind kalzierte Varianten aus der Reihe der Neuburger Kieselerden und damit helle und farbneutrale Produkte. Unterschiede bestehen hinsichtlich Oberflächencharakter und Oberflächenbehandlung.

Aktifit AM wurde mit einer amino-funktionellen Gruppe oberflächenbehandelt, wodurch die Hafteigenschaften und somit die Klebfestigkeit verbessert werden sollen. Aktifit VM wird durch die vinyl-funktionelle Gruppe hydrophobiert.

Aktifit PF 115 vereint durch die Oberflächenbehandlung mit einer speziellen amino-funktionellen Gruppe beide Eigenschaften: Aminofunktionalität und Hydrophobie.

Beide hydrophobe Typen zeigen sehr niedrige flüchtige Anteile. Sie weisen zudem eine außerordentlich niedrige Feuchtigkeitsaufnahme unter feuchten klimatischen Bedingungen auf. Die folgende Grafik zeigt, wie sich der (Gleichgewichts-) Feuchtigkeitsgehalt der Füllstoffe mit der Luftfeuchtigkeit der Umgebung ändert.



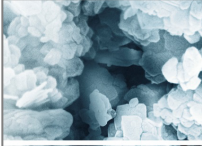
Dargestellt ist jeweils die Kurve für die Aufnahme von Feuchtigkeit bei Zunahme der Umgebungsluftfeuchte sowie die Abgabekurve bei abnehmender Feuchtigkeit der Umgebungsluft.

PCC ofb, Silfit Z 91 und Aktifit AM zeigen bei trockenen Umgebungsbedingungen zunächst eine sehr niedrige Feuchte, die erst mit höherer Umgebungsluftfeuchte ansteigt. Aktifit VM dagegen nimmt auch bei hoher Umgebungsluftfeuchte deutlich weniger Feuchtigkeit auf und bleibt auch bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit unter einem Wert von 0,1 %.

Besonders hervorzuheben ist jedoch das mit einem speziellen Aminosilan funktionalisierte Aktifit PF 115: unabhängig von den klimatischen Bedingungen bleibt die Füllstofffeuchte auf einem nahezu konstanten Wert kleiner als 0,07 %, selbst bei extrem hoher Luftfeuchtigkeit.

Mit den beiden hydrophoben Produkten kann die Vortrocknung des Füllstoffs vor der Verarbeitung entfallen.

2.4 Mischungsherstellung



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

ANHANG



**HOFFMANN
MINERAL**

Mischungsherstellung

- Planetenmischer
- Dissolverscheibe und Balkenrührer mit Abstreifer
- Ansatzvolumen ca. 500 ml

- Polymer vorgelegt
- Einrühren Rheologieadditiv und (ungetrockneter) Füllstoff
 - 10 min bei 3000 U/min und 500 U/min, Vakuum
 - 20 min bei 1500 U/min und 300 U/min, Vakuum
 - Abkühlen auf <50 °C

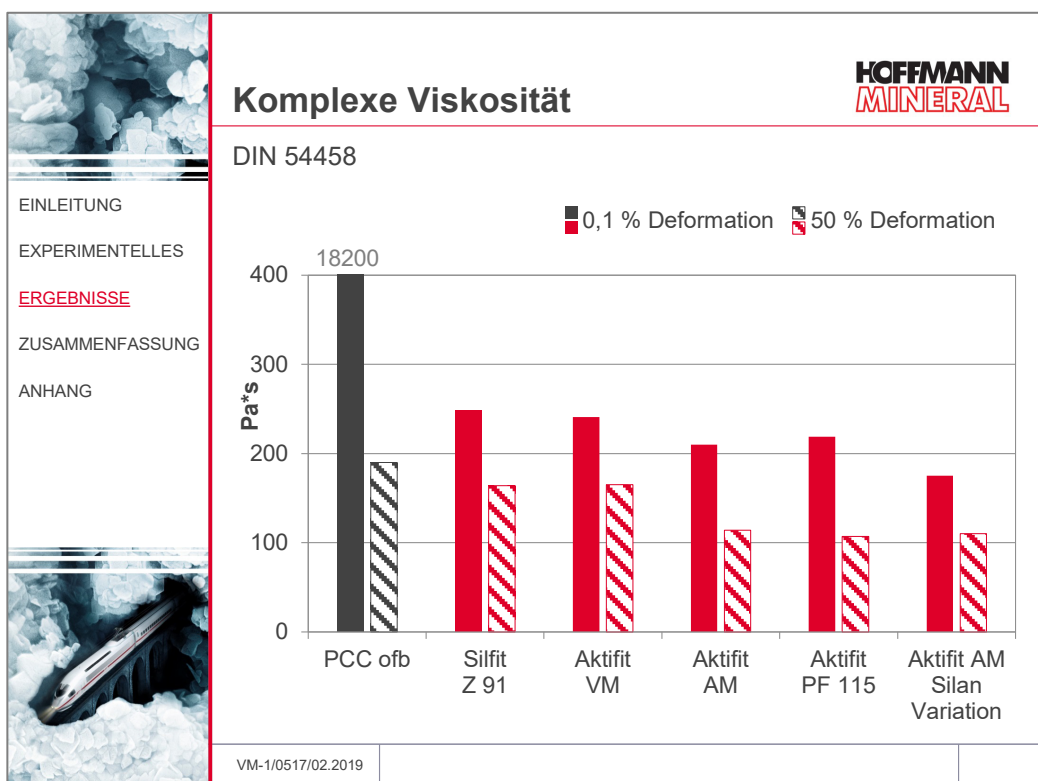
- Zugabe Vinylsilan (Wasserrfänger)
 - 5 min bei 1000 U/min und 200 U/min
- Zugabe Aminosilan (Haftvermittler)
 - 5 min bei 1000 U/min und 200 U/min
- Zugabe Katalysator
 - 5 min bei 1000 U/min und 200 U/min
- Entlüften
 - 5 min bei 500 U/min und 150 U/min
- Abfüllen in Kartusche

VM-1/0517/02.2019

3 Ergebnisse

3.1 Rheologie

Die komplexe Viskosität wurde mit einem Platte-Platte-Rheometer in einem deformationsgesteuerten Oszillationsversuch bei einer konstanten Frequenz von 10 Hz bestimmt. Verwendet wurde ein Messsystem mit 25 mm Durchmesser, der Spaltabstand betrug 0,5 mm entsprechend der Norm DIN 54458. In den ersten Tagen nach Herstellung der Formulierungen kommt es durch Nachbenetzungseffekte noch zu schwankenden Ergebnissen. Für die Bewertung werden daher die Messergebnisse 4 Wochen nach Herstellung betrachtet.

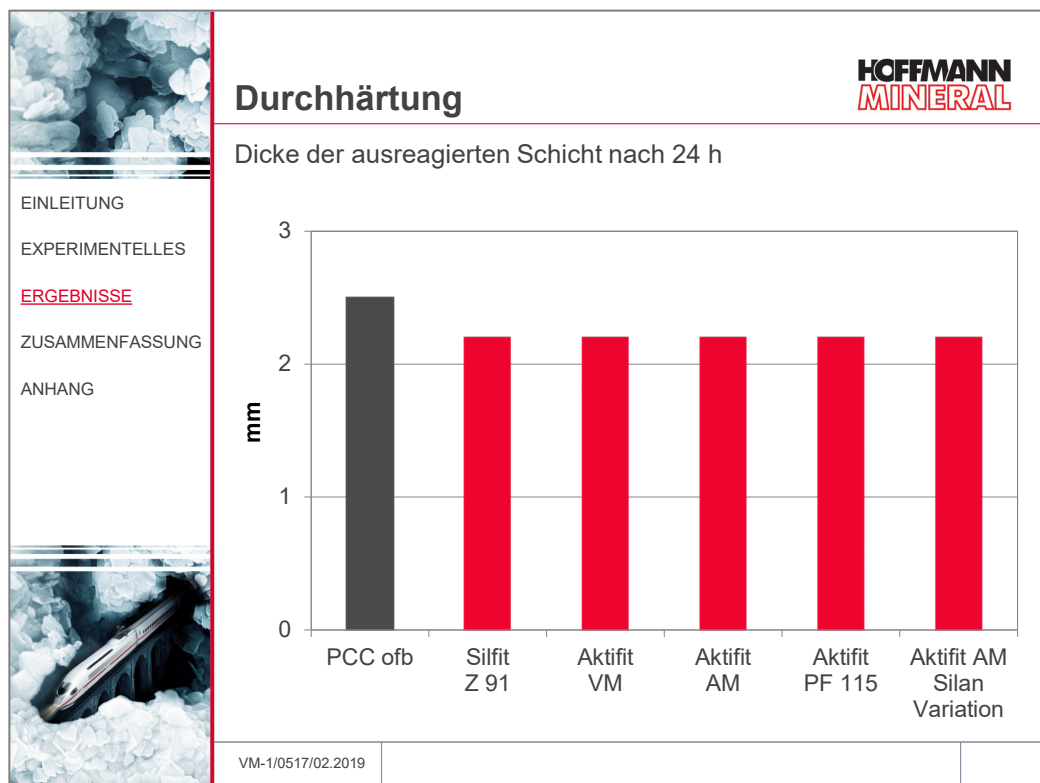


Bei der geringen Deformation von 0,1 % wird ein Quasi-Ruhezustand simuliert. So können z. B. Standfestigkeit und das Verhalten nach der Applikation beurteilt werden. Trotz Zugabe eines Rheologieadditivs ergeben die Neuburger Kieselerden bei kleiner Deformation eine geringere komplexe Viskosität als das PCC ofb. Daraus ersichtlich ist eine verstärkte Fließneigung, was aber problemlos durch Anhebung der Kieselsäuredosierung auf 2,5-3 Gewichtsteile angepasst werden könnte.

Bei der stärkeren Deformation von 50 % ergeben sich Hinweise auf das Verarbeitungsverhalten z. B. beim Ausspritzen. Bereits mit Silfit Z 91 und Aktifit VM ist die komplexe Viskosität etwas geringer als mit PCC ofb. Ein besonders gutes Fließverhalten ergeben jedoch die beiden amino-funktionellen Produkte Aktifit AM und Aktifit PF 115. Sie sind viel leichter ausspritzbar als die Formulierung mit PCC ofb.

3.2 Durchhärtung

Um die Durchhärtungsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden ca. 4 ml der Formulierung in kleine PE-Behälter (1,8 cm Durchmesser, Höhe 1,5 cm) abgefüllt und die Oberfläche glatt abgestreift. Nach 24-stündiger Lagerung bei Normklima 23°C/50% LF wurde die ausreagierte Schicht abgenommen, noch flüssige Formulierungsreste entfernt und die Dicke der ausreagierten Schicht ermittelt.



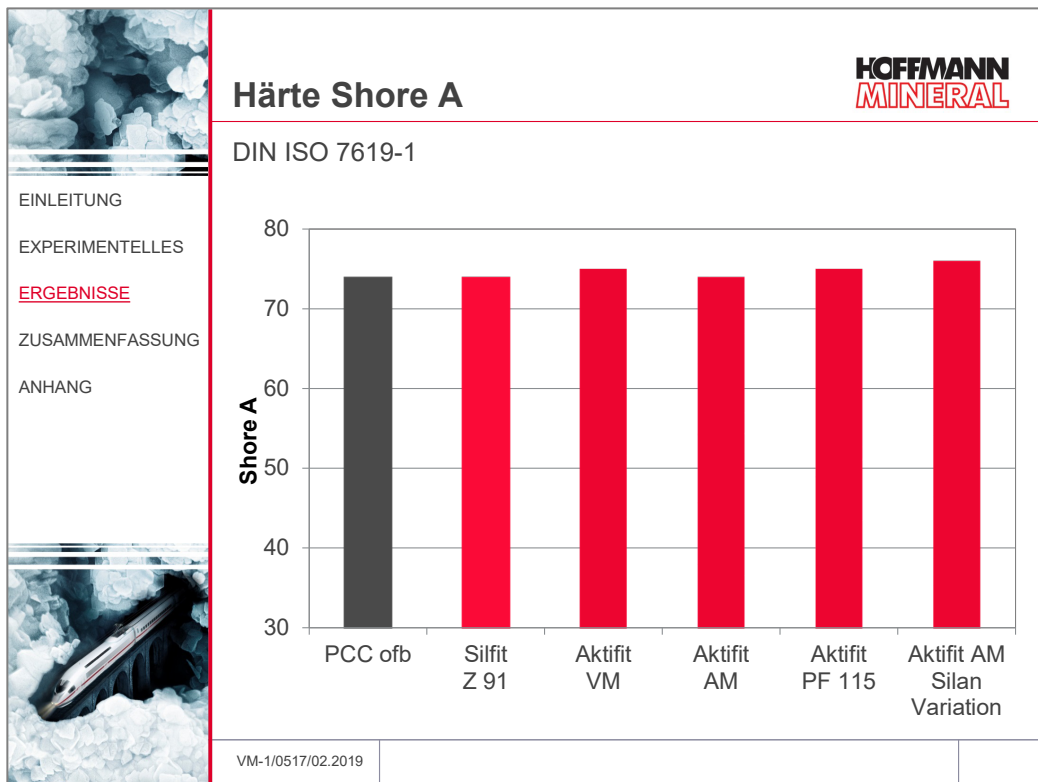
Die Dicke der ausreagierten Schicht ist mit den kalzinierten Kieselerden tendenziell etwas geringer. Die Messwerte sind jedoch insgesamt sehr eng zusammen, so dass diese minimalen Unterschiede nicht überbewertet werden dürfen.

3.3 Mechanische Eigenschaften

Für die Ermittlung der Eigenschaften am freien Film wurde eine Probeplatte mit ca. 2 mm Dicke hergestellt, 4 Wochen bei Normklima 23°C/50% LF ausgehärtet und anschließend die benötigten Probekörper ausgestanzt.

a) Härte Shore A

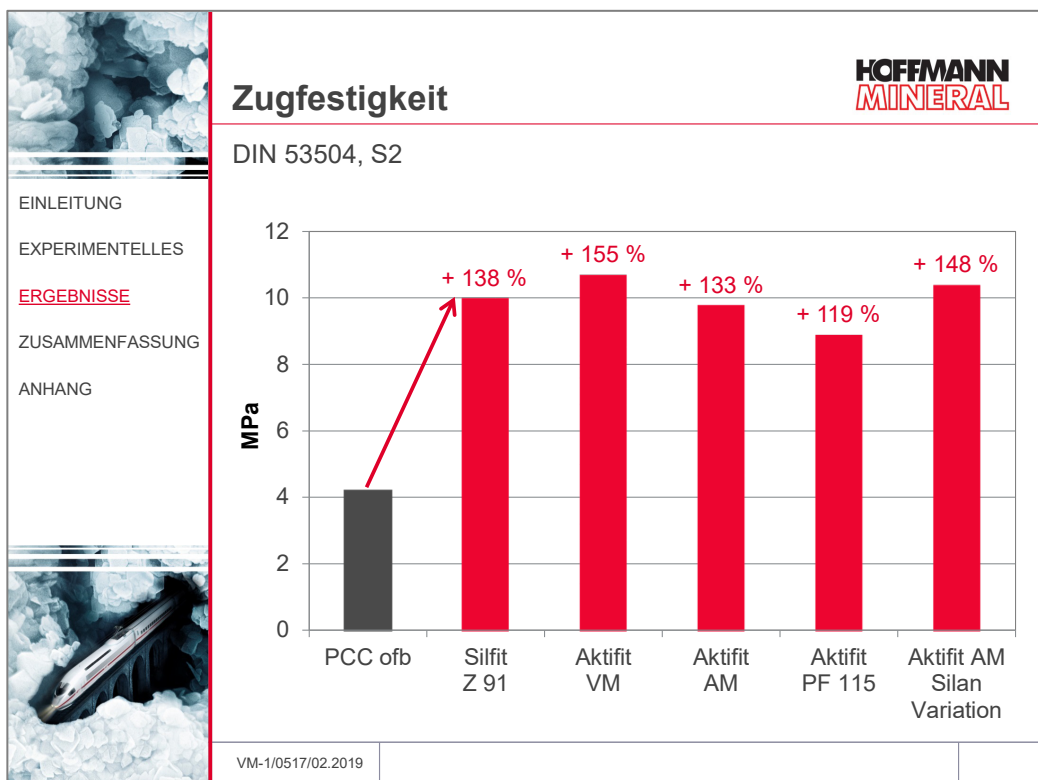
Die Härte wurde an gestapelten S2-Stäben (Gesamthöhe ca. 6 mm) bestimmt.



Kalzinierte Neuburger Kieselserde ergibt die gleiche Shore A Härte wie das verwendete PCC ofb.

b) Zugfestigkeit

Die Prüfgeschwindigkeit im Zugversuch betrug 200 mm/min.



Gegenüber PCC ofb zeigen alle geprüften Kalzinierten Neuburger Kieselerden eine signifikante Festigkeitssteigerung auf mehr als doppelte, bis hin zu dreifachen Werten.

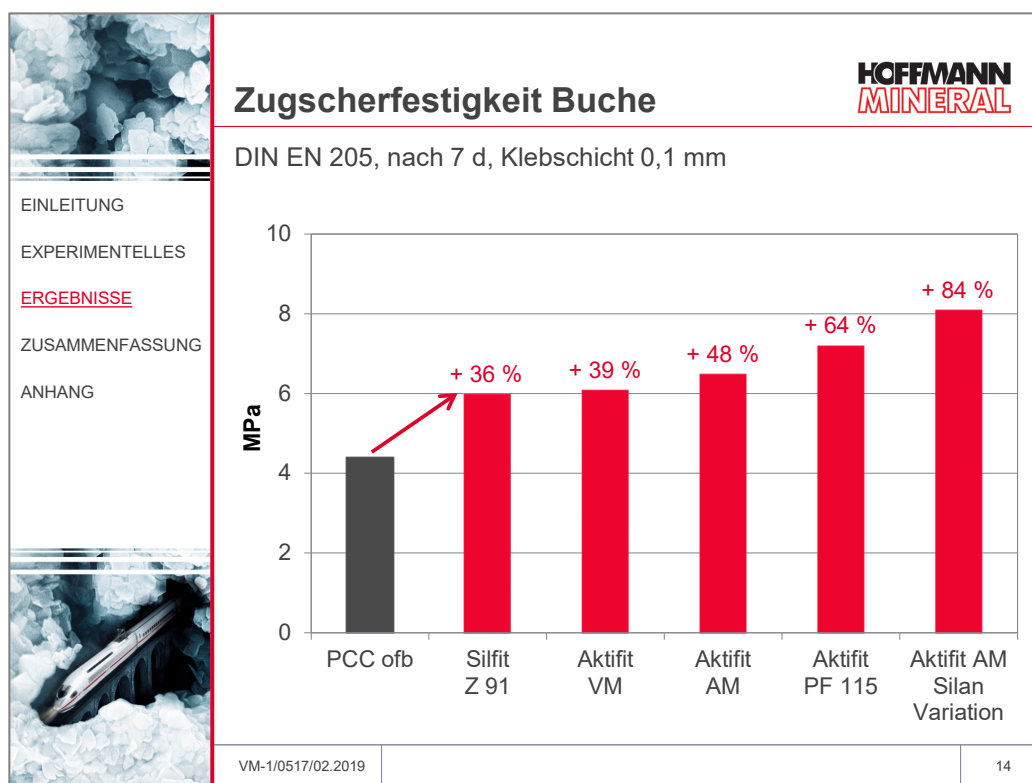
3.4 Klebfestigkeit

a) Zugscherfestigkeit auf Buchenholz, dünne Klebschicht

Für die Prüfung der Zugscherfestigkeit wurde Buchenholz der Firma Rocholl aus gedämpfter, gradfaseriger Buche mit definiertem Winkel der Jahresringe verwendet (entsprechend der DIN EN 205). Anders als in der Norm vorgegeben, wurde jedoch nicht mit großen Holzplatten gearbeitet, die nach der Verklebung auf entsprechende Maße zugeschnitten werden. Stattdessen wurden vorgefertigte Holzlamellen der Maße 80 x 20 x 5 mm verwendet, die mit einer Klebefläche von 20 x 10 mm (ca. 200 mm²) überlappend verklebt wurden. Die überschüssigen Klebstoffreste wurden entfernt.

Für die Prüfung bei dünner Klebschicht wurden die Prüfkörper mit einem 2 kg Gewicht für 1 Stunde belastet – dies entspricht einem Pressdruck von ca. 0,1 N/mm² und ergibt eine Klebschichtdicke von etwa 0,1 mm.

Die Prüfung erfolgte nach einer Härtungsdauer von insgesamt 7 Tagen bei Normklima 23°C/50% LF mit einer Traversengeschwindigkeit von 50 mm/min.



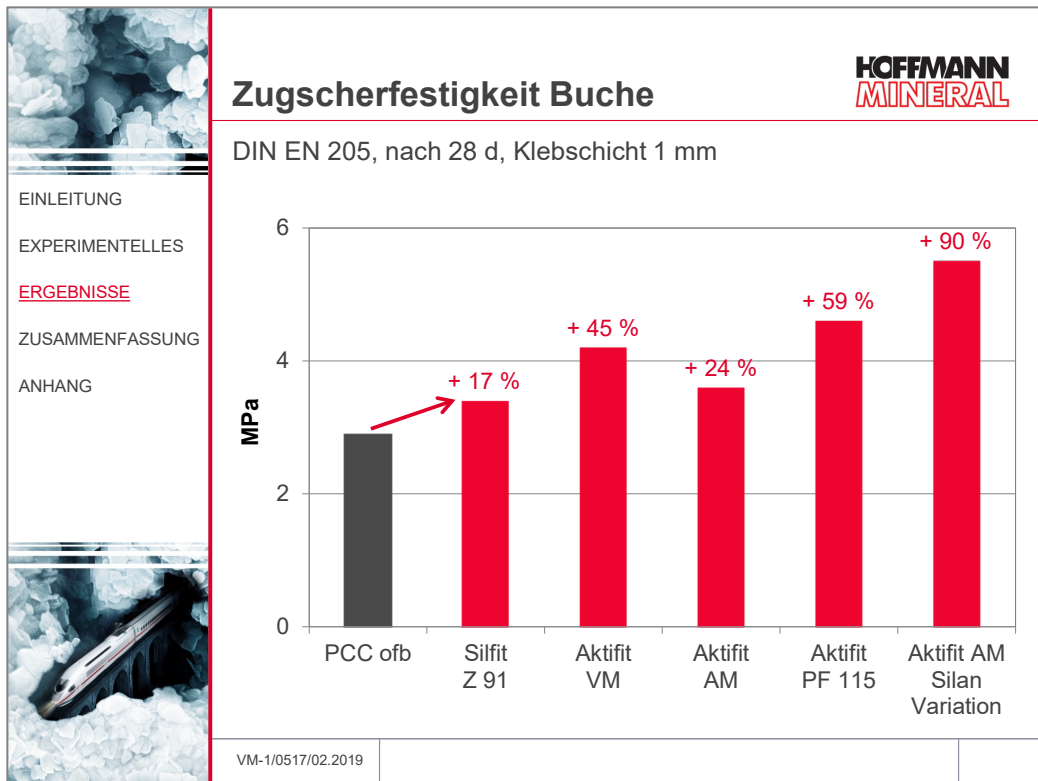
Im Vergleich zu PCC ofb zeigen die geprüften Kalzinierten Neuburger Kieselerden bei dünn-schichtiger Verklebung eine markante Festigkeitssteigerung um bis zu 64 %. Von Vorteil sind hier die beiden amino-funktionellen Produkte Aktifit AM und Aktifit PF 115 mit den beiden höchsten, nur durch den Füllstoffaustausch bedingten Ergebnissen. Mit Aktifit AM und der Variation/Erhöhung des Haftvermittlers Aminosilan kann die Festigkeit weiter gesteigert werden und erreicht eine Zunahme von mehr als 80 %. Dieses Ergebnis zeigt klar auf, dass die hervorragende Kohäsion durch Kalzinierte Neuburger Kieselerde auch eine optimierte Adhäsion erfordert, um das volle Potential dieses funktionellen Füllstoffs zu nutzen.

Anmerkung: durch Variation des MS Polymer™ kann die Festigkeit auf Holzsubstraten weiter gesteigert werden.

b) Zugscherfestigkeit auf Buchenholz, dicke Klebschicht

Die Prüfung bei dickerer Klebschicht erfolgte ähnlich wie bei Punkt a). Der Klebstoff wurde jedoch mit einem Spatel vollflächig auf die Klebefläche aufgetragen und die höhere Klebschichtdicke von 1 mm durch entsprechende Abstandhalter beim Zusammendrücken der Holzlamellen eingestellt.

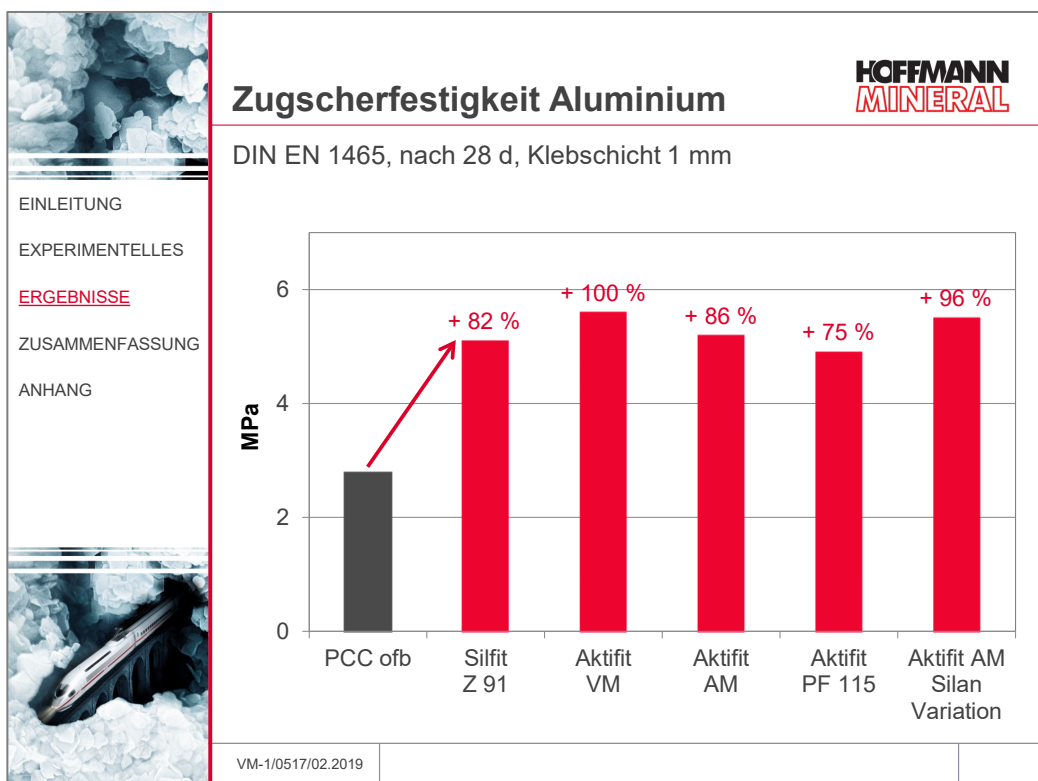
Die Prüfung erfolgte nach einer Härtungsdauer von 28 Tagen bei Normklima 23 °C/50% LF mit einer Traversengeschwindigkeit von 50 mm/min.



Auch bei dickerer Klebschicht ist eine Erhöhung der Festigkeit gegenüber PCC ofb zu verzeichnen. Als besonders effektiv erweisen sich dabei die beiden hydrophoben Produkte Aktifit VM und Aktifit PF 115 mit Steigerungen von 45 bzw. knapp 60 %. Mit Aktifit AM und dem variierten/erhöhten Haftvermittler wird die Zugscherfestigkeit nahezu verdoppelt, was das Potential der Kalzinierten Kieselerdeprodukte bei guter Adhäsion nochmals verdeutlicht.

c) Zugscherfestigkeit auf Aluminium, dicke Klebschicht

Zwei Prüfkörper aus Reinaluminium der Maße 100 x 25 x 1,5 mm wurden mit einer Klebefläche von 25 x 12,5 mm (312,5 mm²) und einer Klebschichtdicke von 1 mm überlappend verklebt. Die Prüfung erfolgte nach einer Härtungsdauer von 28 Tagen bei Normklima 23 °C/50% LF mit einer Traversengeschwindigkeit von 10 mm/min.



Gegenüber PCC oft ergibt sich auf Aluminium nahezu eine Verdoppelung der Zugscherfestigkeit von 2,8 auf 5 bis 5,5 MPa. Die Formulierungen mit Aktifit VM und Aktifit AM zeigen die höchsten Werte. Der Klebstoff mit dem variierten/erhöhten Haftvermittler erzielt jedoch nur eine minimale weitere Erhöhung der Zugscherfestigkeit, was sich durch die bereits optimale Haftung der Standardrezeptur mit Kalzinierter Neuburger Kieselerde auf dem Aluminiumsubstrat erklären lässt.

4 Zusammenfassung

Kalzierte Neuburger Kieselerde eignet sich sehr gut als funktioneller Füllstoff für hochfeste Klebstoffe auf Basis Kaneka MS Polymer™.

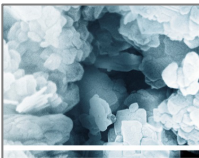
Im Vergleich zu einem gefällten und oberflächenbehandeltem Calciumcarbonat werden Zugfestigkeit und Zugscherfestigkeit deutlich verbessert.

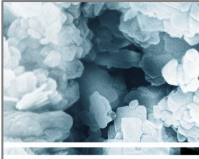
Das volle Potential der Kalzierten Neuburger Kieselerde lässt sich insbesondere bei Holzsubstraten durch optimierte Silanhaftvermittler und damit einer verbesserten Adhäsion voll ausschöpfen.

Die Viskosität bzw. das rheologische Verhalten lässt sich durch einen angepassten Kieselsäuregehalt steuern, von frei fließend bis pastös.

Füllstoffempfehlungen:

- | | |
|-----------------------|--|
| Silfit Z 91 | <ul style="list-style-type: none">• geringe Feuchtigkeit• weiß und farbneutral• kosteneffektiv• gute mechanische Eigenschaften |
| Aktifit VM | <ul style="list-style-type: none">• sehr geringe Feuchtigkeit und praktisch keine Erhöhung bei feuchten klimatischen Bedingungen• weiß und farbneutral• besonders für dicke Klebfugen bei Holz und Metall |
| Aktifit AM | <ul style="list-style-type: none">• geringe Feuchtigkeit• weiß und farbneutral• niedrige und damit einstellbare Viskosität• besonders für dünne Klebfugen bei Holz |
| Aktifit PF 115 | <ul style="list-style-type: none">• sehr geringe Feuchtigkeit und praktisch keine Erhöhung bei feuchten klimatischen Bedingungen• weiß und farbneutral• niedrige und damit einstellbare Viskosität• für höchste Ansprüche an dünne Klebfugen bei Holz |

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG	HOFFMANN MINERAL							
	Ergebnistabelle							
			PCC	Kalzinierte Neuburger Kieselerte				
			PCC ofb	Silfit Z 91	Aktifit VM	Aktifit AM	Aktifit PF 115	Aktifit AM Silan variiert
	<u>Rheologie</u>							
	Komplexe Viskosität bei 0,1 % Deformation	Pa*s	18200	248	241	210	219	175
	bei 50 % Deformation	Pa*s	190	164	165	114	107	110
	<u>Härtung</u>							
	Hautbildung	min	5	5	5	5	5	5
	Durchhärtung nach 8 h	mm	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Durchhärtung nach 24 h	mm	2,5	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	
<u>Mechanische Eigenschaften</u>								
Härte	Shore A	74	74	75	74	75	76	
Zugfestigkeit	MPa	4,2	10,0	10,7	9,8	8,9	10,4	
Reißdehnung	%	271	136	148	161	156	155	
<u>Zugscherfestigkeit</u>								
Buche, Klebschicht 0,1 mm	MPa	4,4	6,0	6,1	6,5	7,2	8,1	
Buche, Klebschicht 1 mm	MPa	2,9	3,4	4,2	3,6	4,6	5,5	
Aluminium, Klebschicht 1 mm	MPa	2,8	5,1	5,6	5,2	4,9	5,5	
VM-1/0517/02.2019								

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG	HOFFMANN MINERAL							
	Übersicht Prüfungen							
	Rheologie	DIN 54458, MCR 300, PP 25 mm, d: 0,5 mm, Oszillation: Deformation 0,01 bis 100 %, f = 10 Hz Messung nach 28 d						
	Härte Shore A	DIN ISO 7619-1, gestapelte S2-Stäbe Härtung / Konditionierung: 28 d @ Normklima 23/50						
	Zugversuch	DIN 53504, S2-Stab Härtung / Konditionierung: 28 d @ Normklima 23/50						
	Zugscherversuch Holz	DIN EN 204/205 Substrat: Buche Klebschicht: 0,1 mm und 1 mm Härtung: 7 bzw. 28 d @ Normklima 23/50 Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min						
	Zugscherversuch Aluminium	DIN EN 1465 Substrat: Reinaluminium Klebschicht: 1 mm Härtung: 28 d @ Normklima 23/50 Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min						
VM-1/0517/02.2019								

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.