Peroxidvernetzter Siliconkautschuk: Alternatives chlorfreies Peroxid und Optimierung von Eigenschaftskombinationen

N. Holzmayr, H. Oggermüller, T. Brandmeier

Der mineralische Füllstoff Aktisil Q wurde von der Hoffmann Mineral GmbH speziell für hochtemperaturvernetzende (HTV) Festsiliconkautschuke entwickelt. Durch die einzigartige Struktur der Neuburger Kieselerde, auf der dieser Füllstoff basiert, können viele Eigenschaften deutlich verbessert werden. In HTV kommen aufgrund ihrer positiven Eigenschaften oft chlorhaltige Peroxide zum Einsatz, die allerdings durch die Emission von PCB eine Belastung für die Umwelt und Organismen darstellen. In diesem Beitrag werden die Vorteile des Aktisil Q beim Ersatz eines chlorhaltigen Peroxids durch ein chlorfreies näher betrachtet. Außerdem wird gezeigt, dass Aktisil Q gegenläufige Eigenschaften in Kombination verbessern kann und zusätzlich die Mischungskosten teils signifikant senkt.

The mineral filler Aktisil Q was developed by Hoffmann Mineral GmbH especially for high temperature vulcanization (HTV) solid silicone rubbers. Due to the unique structure of Neuburg Siliceous Earth, on which this filler is based, many properties can be significantly improved. Due to their positive properties, peroxides containing chlorine are often used in HTVs, but they are a burden on the environment and organisms due to the emission of PCBs. In this paper, we will take a closer look at the advantages of Aktisil Q when replacing a chlorine-containing peroxide with a chlorine-free one. In addition, it will be shown that Aktisil Q can improve opposing properties in combination and also reduce mixing costs, in some cases significantly.

1 Einleitung

Hochtemperaturvernetzende (HTV) Festsiliconkautschuke finden Anwendung in Formartikeln, wie z. B. der Automobilindustrie, in technischen Formartikeln u.v.m., sowie in Extrusionsartikeln, wie z. B. Kabelanwendungen und Schläuchen. Die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten dieser Polymere basieren auf ihrer leichten Verarbeitbarkeit, einer hervorragenden allgemeinen Mechanik, einem ausgezeichneten Druckverformungsrest sowie einer sehr guten chemischen und thermischen Beständigkeit.

Nicole Holzmayr
nicole.holzmayr@hoffmann-mineral.com
Anwendungstechnik Elastomere

Hubert Oggermüller
hubert.oggermueller@hoffmann-mineral.com
Leiter Anwendungstechnik

Tobias Brandmeier
tobias.brandmeier@hoffmann-mineral.com
Gebietsverkaufsleiter

Hoffmann Mineral GmbH, Neuburg (Donau)
www.hoffmann-mineral.de

Alle Abbildungen und Tabellen wurden, sofern nicht anders angegeben, freundlicherweise von den Autoren zur Verfügung gestellt.

In diesen Polymeren werden allerdings chlorhaltige Peroxide (v. a. für Extrusionsartikel) verwendet. Mit dem bevorzugt eingesetzten Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid – DCBP – funktioniert die Vulkanisation auch unter Sauerstoffzutritt. Wegen seiner hohen Reaktivität führt es zudem zu einer schnellen Vernetzung. Da die Emission von PCB (polychlorierte Biphenyle), welche sowohl in der Umwelt, als auch in Lebewesen nur langsam abgebaut werden können, hier Probleme verursacht, sollen derartige Peroxide durch chlorfreie Alternativen ersetzt werden. Üblicherweise führen diese alternativen Peroxide zu einer langsameren Vernetzungsreaktion. Außerdem wird berichtet, dass die Verarbeitung der damit hergestellten Mischungen problematisch ist, da es zu einer erhöhten Klebrigkeit sowohl beim Mischen, als auch bei der Entformung nach der Vulkanisation kommt. Ein allgemein bekanntes Problem ist, dass eine Verbesserung des Druckverformungsrestes in Elastomeren üblicherweise eine gleichzeitige Verschlechterung beispielsweise vom Weiterreißwiderstand bedeutet, da es sich hier um zwei gegenläufige Eigenschaften handelt.

Hoffmann Mineral bietet mit Aktisil Q eine silanisierte Neuburger Kieselerde an, die speziell für den Einsatz in Siliconkautschuk entwickelt und 2009 am Markt eingeführt wurde. Neuburger Kieselerde ist ein natürlich entstandenes Mineralgemisch aus korpuskularer und amorpher Kieselsäure und lamellarem Kaolinit. Dieses Mineral wird für die Herstellung von Aktisil Q mit einem Methacrylsilan oberflächenbehandelt. Aktisil Q erleichtert die Verarbeitung von Siliconkautschuk, da die Klebrigkeit – je nach Dosierung – verringert bzw. eliminiert wird. Außerdem erhöht es die Standfestigkeit von Profilen bei der Extrusion. Neben der deutlich verbesserten Ölbeständigkeit punktet Aktisil Q v. a. mit einem hervorragenden Druckverformungsrest. In diesem Beitrag werden verschiedene Einsatzmöglichkeiten von Aktisil Q vorge-

stellt. Im ersten Teil sind seine Vorteile beim Austausch eines chlorhaltigen Peroxids beschrieben. Der zweite Teil erläutert die Möglichkeit, mit Aktisil Q teils gegenläufige Eigenschaften gleichzeitig zu verbessern.

2 Alternatives chlorfreies Peroxid

2.1 Experimentelles

Mit Elastosil R 401/40 findet ein Polymer mit 40 Shore A Härte Verwendung, welches schon für zahlreiche Versuche bei Hoffmann Mineral eingesetzt wurde. Neben einer Kontrollmischung ohne zugegebenen Füllstoff werden vier verschiedene Dosierungen von Aktisil Q gegenübergestellt: 25 phr, 50 phr, 75 phr und 100 phr. Perkadox PD-50S-ps repräsentiert das chlorhaltige Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid (DCBP), das typischerweise für die Herstellung von Extrusionsartikeln zum Einsatz kommt. Als chlorfreie Alternative dazu dient Perkadox PM-50S-ps – Di-(4-methylbenzoyl)peroxid (DMBP), dessen Dosierung entsprechend des aktiven Sauerstoffgehalts angepasst ist. Im Weiteren werden die beiden Peroxide der Einfachheit halber mit den vorgestellten Abkürzungen benannt.

In **Abbildung 1** ist der Versuchsplan dargestellt. Bei Hoffmann Mineral wurden in den letzten Jahren alle DCBP enthaltenen Vulkanisate bei 115 °C hergestellt. Diese Temperatur wurde also auch in dieser Versuchsserie verwendet. Das DMBP wurde zum direkten Vergleich ebenfalls bei einer Temperatur von 115 °C geprüft. Außerdem erfolgte eine Erhöhung der Vulkanisationstemperatur für dieses Peroxid um 20 °C auf 135 °C, um die langsamere Vernetzung auszugleichen. Alle Proben wurden 5 min lang vulkanisiert und 4 h bei 200 °C getempert.

2.2 Ergebnisse

Gibt man zum Polymer das DCBP (ohne weiteren Füllstoff), so klebt die Mischung weder bei der Herstellung, noch beim Entformen nach der Vulkanisation. Wird statt dem DCBP aber das DMBP verwendet, so kann beim Mischen, wie auch bei der Entformung beobachtet werden, dass die Mischung zum Kleben neigt. Bereits 25 phr Aktisil Q können hier Abhilfe schaffen und die Klebrigkeit bei der Mischungs- und auch bei der Vulkanisatherstellung verhindern.

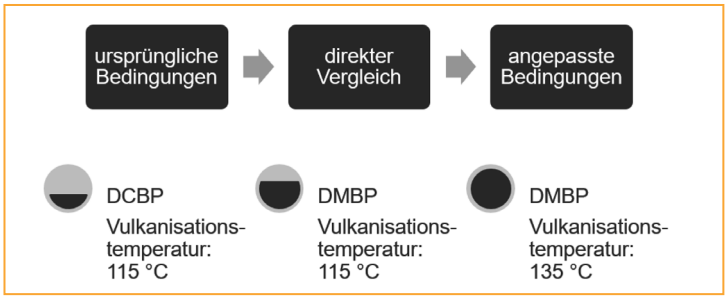

Abb. 1: Vulkanisationsbedingungen der Proben

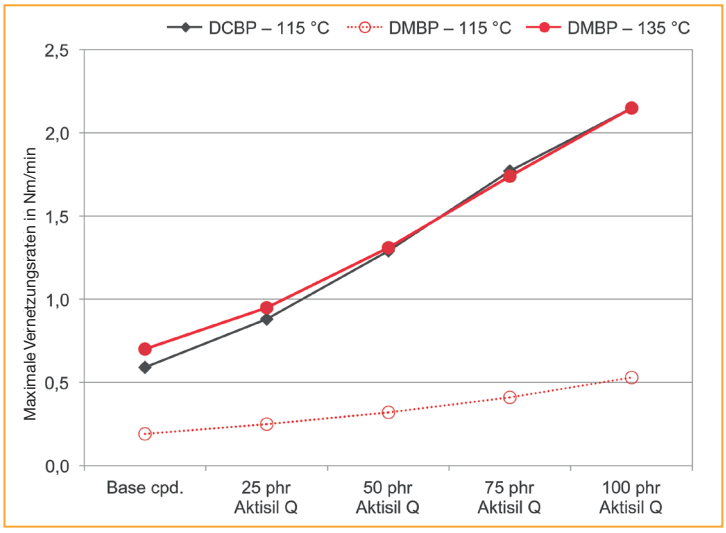

Abb. 2: Maximale Vernetzungsraten

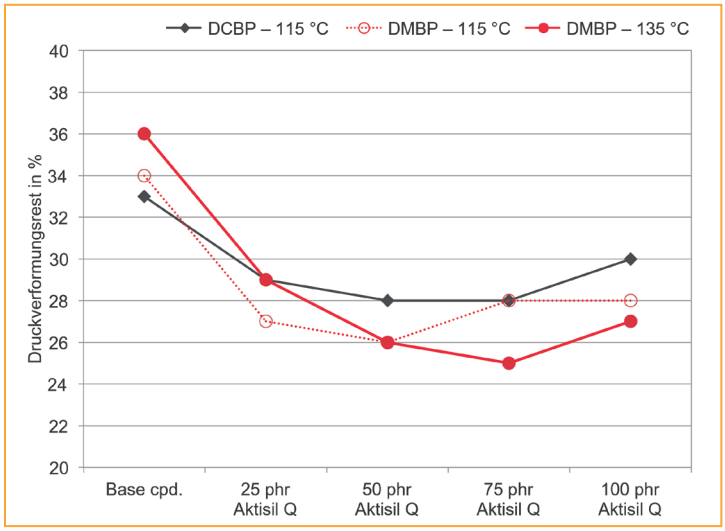

Abb. 3: Druckverformungsrest (24 h, 175 °C, 25 % Verformung)

Wie erwartet führt der Austausch von DCBP durch DMBP ohne Anpassung der Temperatur zu einer deutlich langsameren Vernetzung, die jedoch mit zunehmendem Aktisil Q-Anteil bereits schneller wird **(Abb. 2).** Durch die Temperaturerhöhung auf 135 °C kann die maximale Vernetzungsrate mit DMBP dann problemlos an die des DCBP angeglichen werden. Entsprechend ergeben sich dann auch praktisch identische Umsatzzeiten t_{90}.

Auf die Härte wirkt sich der Austausch des DCBP durch DMBP leicht reduzierend aus. Mit den höheren Dosierungen von Aktisil Q gleicht sich das Niveau dann aber zusehends wieder an. Auch die Zugfestigkeit sinkt durch den Peroxidaustausch und die Temperaturerhöhung bei der Vulkanisation. Dies ist allerdings nur beim "ungefüllten" Basispolymer zu beobachten. Enthalten die Vulkanisate Aktisil Q, so wirkt sich der Aus-

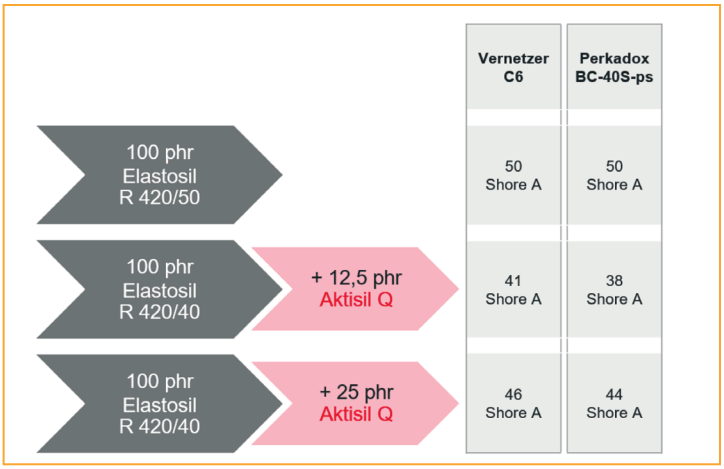

Abb. 4: Härteeinstellung durch Zugabe von 12,5 phr bzw. 25 phr Aktisil Q zu Elastosil R 420/40 vs. Elastosil R 420/50

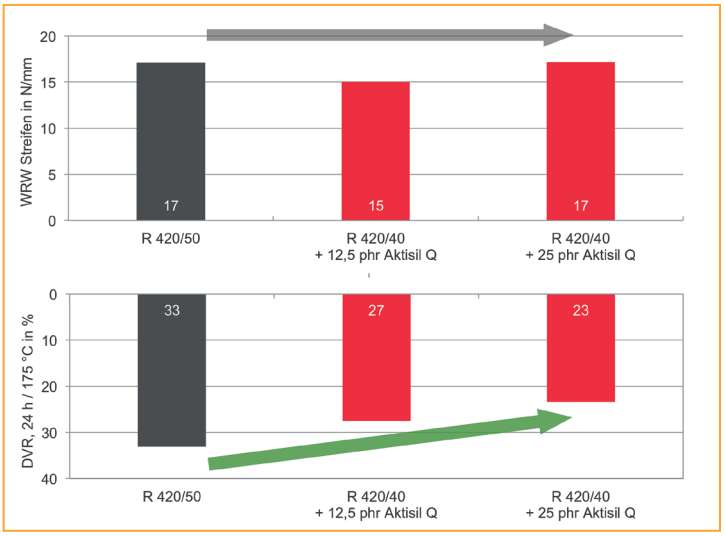

Abb. 5: Weiterreißwiderstand und Druckverformungsrest mit Vernetzer C6

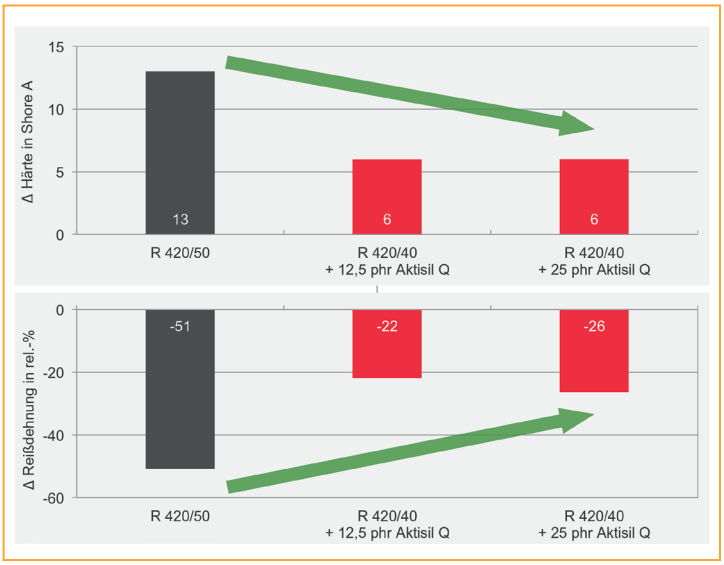

Abb. 6: Änderung der Härte und Reißdehnung mit Vernetzer C6 nach Heißluftlagerung (168 h, 200 °C)

tausch des Peroxids nicht mehr aus. Im direkten Vergleich der beiden Peroxide ergibt das DMBP bei 115 °C gegenüber DCBP etwas höhere Reißdehnungswerte und gerade in den höheren Füllstoffdosierungen reduzierte Spannungswerte. Mit der angepassten Vulkanisationstemperatur treten dann praktisch keine Unterschiede mehr zwischen den beiden Peroxiden auf.

Auf den Druckverformungsrest wirken sich der Austausch von DCBP durch DMBP und die gleichzeitige Erhöhung der Vulkanisationstemperatur positiv aus, wenn Aktisil Q enthalten ist, wie **Abbildung 3** zeigt. Bereits ab 50 phr kann Aktisil Q das gute Niveau des Druckverformungsrestes in dieser Konstellation noch etwas weiter senken. Damit zeigt sich endgültig, dass es mit den höheren Anteilen an Aktisil Q keine negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften – insbesondere den Druckverformungsrest – durch den Einsatz eines chlorfreien Peroxids gibt.

3 Optimierung von Eigenschaftskombinationen

3.1 Experimentelles

Aktisil Q wurde in verschiedenen Siliconkautschuktypen geprüft, u.a. in der Elastosil R 420 Reihe, welche für einen hohen Weiterreißwiderstand bekannt ist. Mit Elastosil R 752 wurde das Eigenschaftsprofil von Aktisil Q in einer dämpfenden Polymertype getestet. Mit Vernetzer C6 (2,5-Bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan) und Perkadox BC-40S-ps (Dicumylperoxid) wurden zwei für Formartikel übliche Peroxide eingesetzt. Die Vulkanisationsdauer betrug für alle Vulkanisate 5 min. Die mit Vernetzer C6 hergestellten Mischungen wurden bei 165 °C, die mit Dicumylperoxid vernetzten bei 180 °C vulkanisiert. Anschließend wurden die Vulkanisate 4 h bei 200 °C getempert. Ziel dieser Untersuchung war es, das Eigenschaftsprofil eines ungefüllten Basispolymers mit Hilfe der Zugabe von Aktisil Q zu einem weicheren Basispolymer zu erreichen bzw. zu verbessern.

3.2.1 Ergebnisse

Elastosil R 420 – Polymertype mit hohem Weiterreißwiderstand

Elastosil R 420 ist eine Polymertype mit hohem Weiterreißwiderstand. **Abbildung 4** zeigt die Härteeinstellung, die sich aus der Zugabe von 12,5 phr bzw. 25 phr Aktisil Q zu Elastosil R 420/40 im Vergleich zu Elastosil R 420/50 (Vernetzer C6: 1,2 phr; Perkadox: 0,99 phr) ergibt.

Bei Verwendung von Vernetzer C6 kann das Aktisil Q den hohen Weiterreißwiderstand von Elastosil R 420/50 beibehalten,

wenn es zu Elastosil R 420/40 zugegeben wird. Gleichzeitig senkt es den Druckverformungsrest signifikant: 25 phr Aktisil Q beispielsweise führen zu einer Reduzierung von 10 % absolut, was einer Verbesserung um 30 % entspricht **(Abb. 5).**

Außerdem wird die Beständigkeit gegen Heißluft deutlich verbessert **(Abb. 6).** Während mit Elastosil R 420/50 ohne zusätzlichen Füllstoff die Härte stark ansteigt und die Reißdehnung um die Hälfte reduziert wird, zeigt Aktisil Q seinen positiven Effekt. Der Härteanstieg und die Senkung der Reißdehnung fallen hier deutlich geringer aus; das bedeutet eine Verbesserung um runde 50 %.

Elastosil R 420/50 verfügt bereits über einen sehr guten Druckverformungsrest **(Abb. 7),** wenn Perkadox BC-40S-ps eingesetzt wird. Aktisil Q kann dieses gute Werteniveau sogar noch verbessern. 12,5 phr bzw. 25 phr Zugabe zu Elastosil R 420/40 bewirken ca. 5 % niedrigere Werte, was einer Verbesserung von 21 % bis 26 % entspricht. Bemerkenswert ist der gleichzeitig unverändert hohe Weiterreißwiderstand. Auch in diesem Polymer resultiert der Einsatz von Aktisil Q in einer ausgeprägten Verbesserung der Beständigkeit gegen Heißluft. Der Härteanstieg fällt geringer aus und auch die Reißdehnung wird deutlich weniger reduziert. Letztere wird durch Aktisil Q um bis zu 63 % verbessert.

Bereits 12,5 phr Aktisil Q in Elastosil R 420/40 können die volumenbezogenen Mischungskosten gegenüber Elastosil R 420/50 um 6 % reduzieren. Die Dosierungserhöhung auf 25 phr ergibt eine weitere Senkung der Kosten um 8 %. Bei den gewichtsbezogenen Einsparungen erzielt Aktisil Q 9 % bzw. 16 %.

3.2.2 Elastosil R 752 – Polymertype mit hohen Dämpfungseigenschaften

Elastosil R 752 ist eine Polymertype mit hohen Dämpfungseigenschaften. **Abbildung 8** zeigt die Härteeinstellung, die aus der Zugabe von 12,5 phr bzw. 25 phr Aktisil Q zu Elastosil R 752/50 resultiert. Als Vergleich ohne zusätzlichen Füllstoff dient die 1:1-Kombination von Elastosil R 752/50 und Elastosil R 752/70, da ein 60 Shore A Compound dieser Serie vom Hersteller nicht angeboten wird (Vernetzer C6: 1,2 phr; Perkadox: 0,99 phr).

Während mit steigendem Gehalt an Aktisil Q der Druckverformungsrest reduziert wird, bleibt der Weiterreißwiderstand unverändert **(Abb. 9).** Nach der Lagerung in Heißluft steigt die Härte mit Aktisil Q im Elastosil R 752/50 geringer an als mit dem Verschnitt aus Elastosil R 752/50 und Elastosil R 752/70. Auch auf die Reißdehnungsänderung wirkt

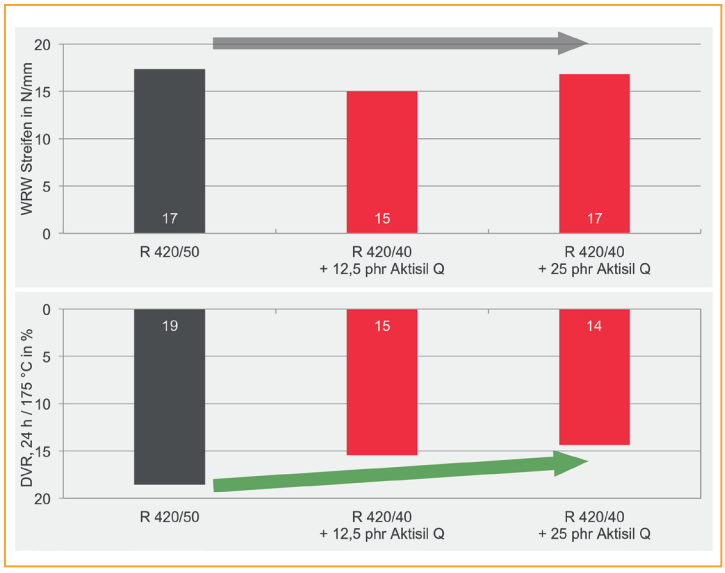

Abb. 7: Weiterreißwiderstand und Druckverformungsrest mit Perkadox BC-40S-ps

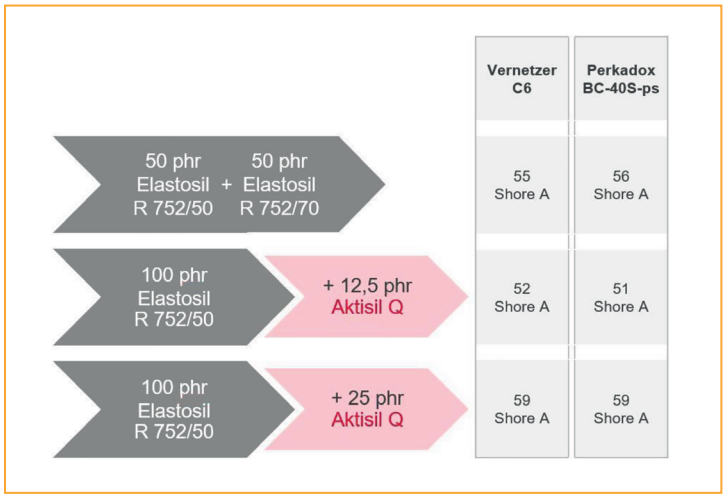

Abb. 8: Härteeinstellung durch Zugabe von Aktisil Q zu Elastosil R 752/50

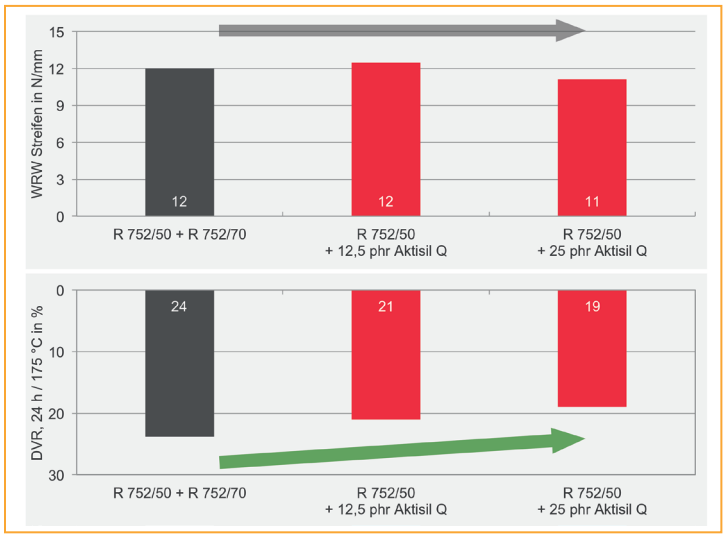

Abb. 9: Weiterreißwiderstand und Druckverformungsrest mit Vernetzer C6

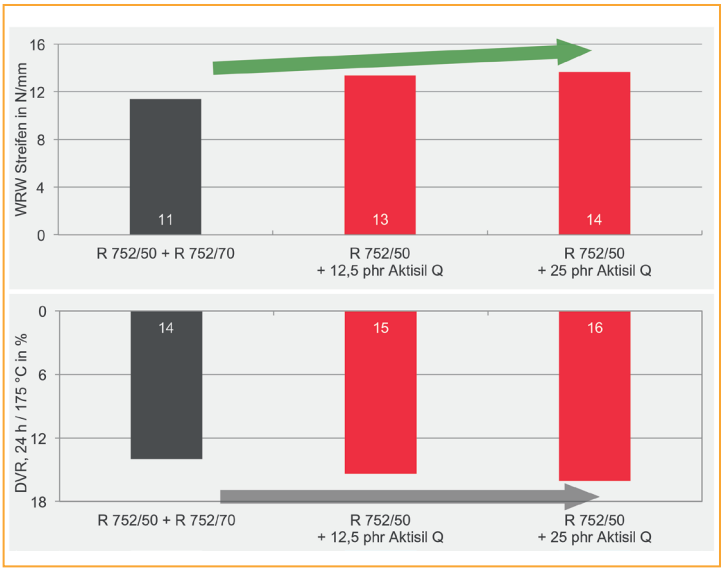

Abb. 10: Weiterreißwiderstand und Druckverformungsrest mit Perkadox BC-40S-ps

sich Aktisil Q wieder sehr positiv aus. Die erzielten Verbesserungen betragen bis zu rund 50 rel.-%.

Wird in dieser Polymerreihe das Perkadox BC-40S-ps verwendet, so führt Aktisil Q zu einem Anstieg des Weiterreißwiderstands, während sich der Druckverformungsrest kaum ändert **(Abb. 10).** Auch hier bleibt die gute Heißluftbeständigkeit der Kombination aus den beiden Polymeren erhalten, wenn Aktisil Q in Elastosil R752 eingesetzt wird.

Die Dämpfungseigenschaften der Elastosil R 752er-Reihe bleiben auch nach der Zugabe von Aktisil Q erhalten. Der Einsatz von Aktisil Q resultiert in einer Reduzierung der volumenbezogenen Mischungskosten von 6 % bzw. 10 %, abhängig von der Dosierung. Die jeweiligen gewichtsbezogenen Einsparungen betragen 10 % bzw. 18 %.

4 Zusammenfassung

Der Austausch des chlorhaltigen DCBP durch die chlorfreie Alternative DMBP unter Verwendung von Aktisil Q und gleichzeitiger Erhöhung der Vulkanisationstemperatur führt zu einer schnelleren Vernetzung, vereinfacht unter anderem die Verarbeitung durch Eliminierung der Klebrigkeit und verbessert den Druckverformungsrest. Diese Ergebnisse zeigen also, dass mit Aktisil Q ein chlorfreies Peroxid unter Eliminierung seiner Nachteile verwendbar ist und die Vorteile des chlorhaltigen Peroxids erhalten bleiben.

Außerdem hat man mit Aktisil Q die Möglichkeit, die Leistung von verschiedenen Siliconpolymeren im Allgemeinen zu steigern. So können neben einer verbesserten Heißluftbeständigkeit oft sogar gegenläufige Eigenschaften wie Druckverformungsrest und Weiterreißwiderstand gleichzeitig optimiert werden. Neben der vereinfachten Verarbeitung durch die reduzierte Klebrigkeit lassen sich auch hier die Kosten teils deutlich reduzieren. Detailliertere Informationen zu dieser Untersuchung sind auf der Homepage der Hoffmann Mineral GmbH zu finden.

Impressum

Dr. Gupta Verlags GmbH
Am Stadion 3b,
40878 Ratingen

Geschäftsführer
Marc Eggert

Amtsgericht Düsseldorf HRB 79922
USt.-IdNr. DE 314055034

Tel. +49 2102 9345-0
Fax +49 2102 9345-20

E-Mail info@gupta-verlag.de

Internet www.gak.de

Herausgeber
Dr. Ernst Debie (ED)

Redaktion
Dr. Christine Rüdiger (CR)
(Chefredakteurin, v.i.S.d.P.)
Dipl.-Biol. Markus Linden (ML)
Robert Müller (RM)
Dr. Stephanie Waschbüsch (SW)

Dr. Heinz B. P. Gupta †

info@gupta-verlag.de
Tel. +49 2102 9345-0

Freie Mitarbeiter
Gert F. Hartmann (GFH)

Abonnements
service@gupta-verlag.de
Tel. +49 2102 9345-12

Anzeigen
ads@gupta-verlag.de
Tel. +49 2102 9345-12

Layout + Druck
D+L Printpartner
Schlavenhorst 10, 46395 Bocholt

Erscheinungsweise:
10 Ausgaben 2021
Postvertriebsnummer 4637
ISSN 0176-1625

Bankverbindungen
Deutsche Bank
IBAN DE49 3007
BIC DEUTDEDBDUE

Commerzbank
IBAN DE33 3004
BIC COBADEFFXXX

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen. Oft handelt es sich um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht ausdrücklich als solche gekennzeichnet sind.

Abonnement-, Bezugs- und Lieferbedingungen:
Jahresabonnementpreis 280,- EUR (zzgl. Versandkosten). Einzelheft 35,- EUR (Inlandspreise verstehen sich inkl. der jeweils gültigen Mehrwertsteuer). Bestellungen nehmen der Verlag und alle Buchhandlungen im In- und Ausland entgegen. Eine neue Abonnementbestellung gilt zunächst nur für das laufende Kalenderjahr. Das Abonnement verlängert sich automatisch, wenn nicht sechs Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres schriftlich gekündigt wird. Die Abonnementgelder werden jährlich im Voraus in Rechnung gestellt und bei Teilnahme am Lastschriftverfahren automatisch abgebucht. Sollte die Fachzeitschrift aus Gründen, die nicht vom Verlag zu vertreten sind, nicht geliefert werden können, besteht kein Anspruch auf Nachlieferung oder Erstattung vorausbezahlter Bezugsgelder. Gerichtsstand für Vollkaufleute ist Ratingen, für alle Übrigen gilt dieser Gerichtsstand, sofern Ansprüche im Wege des Mahnverfahrens geltend gemacht werden.

Urheber- und Verlagsrecht:
Mit Namen oder Signum des Verfassers gekennzeichnete Artikel sind nicht unbedingt die Meinung der Redaktion. Unverlangte Manuskripte werden nur zurückgesandt, wenn Rückporto beigefügt ist. Der Verlag setzt voraus, dass der Autor Inhaber der Urheber- und Verwertungsrechte hinsichtlich sämtlicher Bestandteile der Einsendung ist, also auch bezüglich miteingesandter Abbildungen, Tabellen usw. Mit Annahme des Manuskripts gehen das Recht der Veröffentlichung sowie die Rechte zur Übersetzung, zur Vergabe von Nachdruckrechten, zur elektronischen Speicherung in Datenbanken, zur Herstellung von Sonderdrucken, Fotokopien und Mikrokopien an den Verlag über. Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der durch das Urheberrechtsgesetz festgelegten Grenzen ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig.