

# **Silfit Z 91**

## **in Silikonkautschuk**

Verfasser: Nicole Holzmayr

## Inhalt

- 1 Einleitung
- 2 Experimentelles
  - 2.1 Füllstoffe und Mischungsherstellung
- 3 Ergebnisse – Formteilmischung
  - 3.1 Rezeptur
  - 3.2 Mechanische Eigenschaften
  - 3.3 Beständigkeiten
- 4 Ergebnisse – Extrusionsmischung
  - 4.1 Rezeptur
  - 4.2 Mechanische Eigenschaften
  - 4.3 Beständigkeiten
  - 4.4 Extrusionseigenschaften
  - 4.5 Ausblühungen
  - 4.6 Farbe
- 5 Verschleißverhalten und Gesundheitsschutz
- 6 Zusammenfassung

## 1 Einleitung

Manche Mischungen aus Silikonkautschuk erfordern einen Füllgrad von 25 bis 75 phr. Meist ist das bereits bekannte von Hoffmann Mineral angebotene Aktisil Q das Produkt der Wahl. Mit diesem oberflächenbehandelten Füllstoff gefüllte Vulkanisate verfügen über extrem niedrige Druckverformungsrestwerte, wie auch über eine hervorragende Ölbeständigkeit.

Für Produkte mit geringen Anforderungen genügt oftmals der Einsatz von nicht silanisiertem Quarzmehl, so dass eine Verwendung von Aktisil Q aus technischer Sicht nicht notwendig ist.

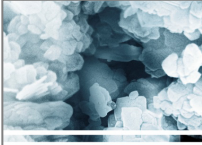
Mit der kalzinierten Neuburger Kieselerde Silfit Z 91 kann Hoffmann Mineral nun ein Produkt als Alternative zu unbehandeltem Quarzmehl anbieten, welches kostengünstiger ist als Aktisil Q und gegenüber dem Quarzmehl mit einigen Vorteilen aufwarten kann.

Ziel dieser Untersuchung ist es, die Vorteile der kalzinierten Neuburger Kieselerde Silfit Z 91 gegenüber dem üblicherweise eingesetzten nicht oberflächenbehandelten Quarzmehl in Silikonkautschuk im Hinblick auf Verschleiß und Arbeitsschutz, mechanische Eigenschaften, Extrusionsverhalten, Ausblühungen, sowie Farbe aufzuzeigen.

Dabei werden zwei verschiedene Peroxide in den Vergleich mit einbezogen, um das Eigenschaftsprofil von Silfit Z 91 sowohl in einer Formteil-, wie auch in einer Extrusionsmischung darstellen zu können.

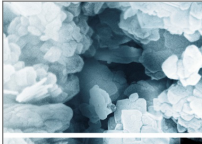
## 2 Experimentelles

### 2.1 Füllstoffe und Mischungsherstellung

 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG	Füllstoffe und Kennwerte					HOFFMANN MINERAL
		Korngröße		Ölzahl [g/100g]	Spezifische Oberfläche BET [m <sup>2</sup> /g]	Kalzinierung
		d <sub>50</sub> [µm]	d <sub>97</sub> [µm]			
Silfit Z 91	2,0	10	60	6,5	ja	
Quarzmehl	3,1	13	31	3,6	nein	

VM-00/06.2017

Das kalzinierte Silfit Z 91 ist etwas feiner als das nicht kalzinierte Quarzmehl. Seine Ölzahl, wie auch die BET-Oberfläche, sind etwa doppelt so hoch wie die des Quarzmehls.

 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG	Mischungsherstellung und Vulkanisation		HOFFMANN MINERAL
	<ul style="list-style-type: none"> <li> <b>Mischen</b>                Laborwalzwerk Ø 150 x 300 mm                Batchgröße: ca. 750 cm<sup>3</sup>                Walzentemperatur: 20 °C                Mischzeit: ca. 13 min.             </li> <li> <b>Vulkanisation</b>                Presse, 165 °C, 5 min. – für Vernetzer C6                Presse, 115 °C, 5 min. – für Vernetzer E                Tempern, 200 °C, 4 h             </li> </ul>		
	VM-00/06.2017		

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 13 Minuten. Die Vulkanisation in der Presse wurde 5 Minuten bei 165 °C für Vernetzer C6, bzw. 5 Minuten bei 115 °C für Vernetzer E durchgeführt. Tempern fand 4 Stunden bei 200 °C statt.

### 3 Ergebnisse – Formteilmischung

#### 3.1 Rezeptur

		Rezeptur - Formteil			<b>HOFFMANN MINERAL</b>
		Vernetzer C6			
in phr		Base cpd.	Quarzmehl	Silfit Z 91	
EINLEITUNG					
EXPERIMENTELLES					
Formteil					
ERGEBNISSE					
ZUSAMMENFASSUNG					
	Quarzmehl	-	25	-	
	<b>Silfit Z 91</b>	-	-	<b>25</b>	
	Vernetzer C6	1,2			
	Elastosil R 401/40	100			
VM-00/06.2017					

Elastosil R 401/40: Silikonkautschuk, Härte: 40 Shore A

Vernetzer C6: 2,5-Bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan (45%-ig)

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

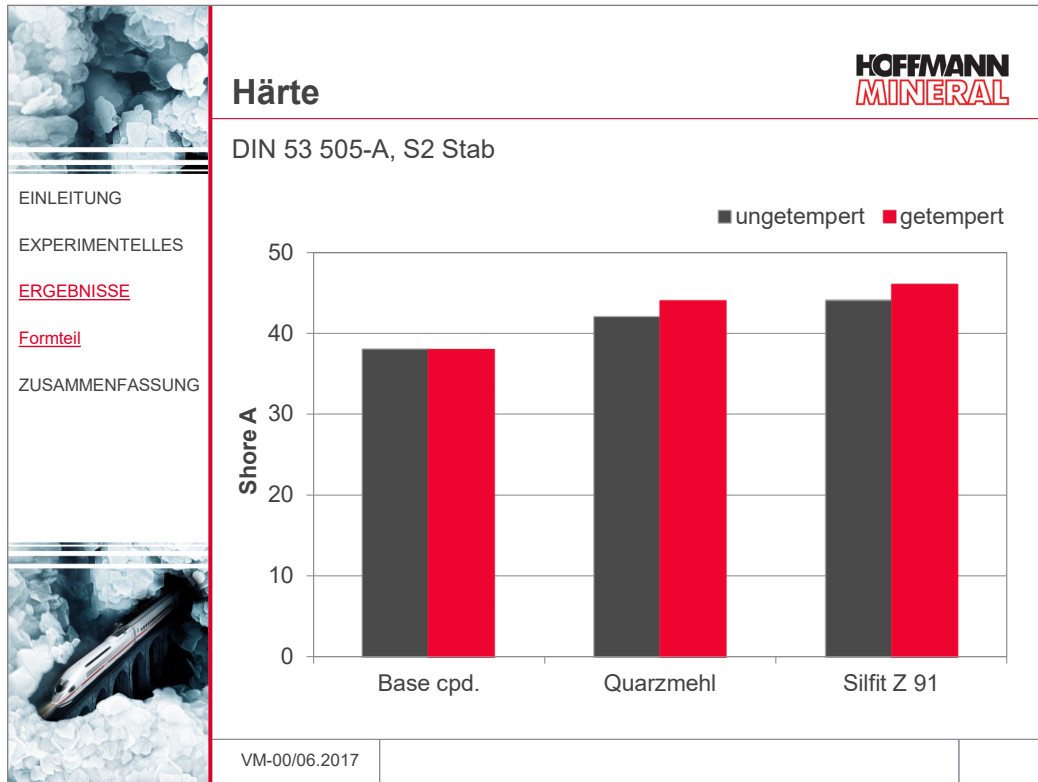
Das 2,5-Bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan (Vernetzer C6) wird typischerweise für Formteilartikel eingesetzt.

Häufig werden für Formteile nur relativ geringe Füllgrade von 25 phr verwendet. Aus diesem Grund werden hier Silfit Z 91 und Quarzmehl in der Dosierung von 25 phr gegenübergestellt.

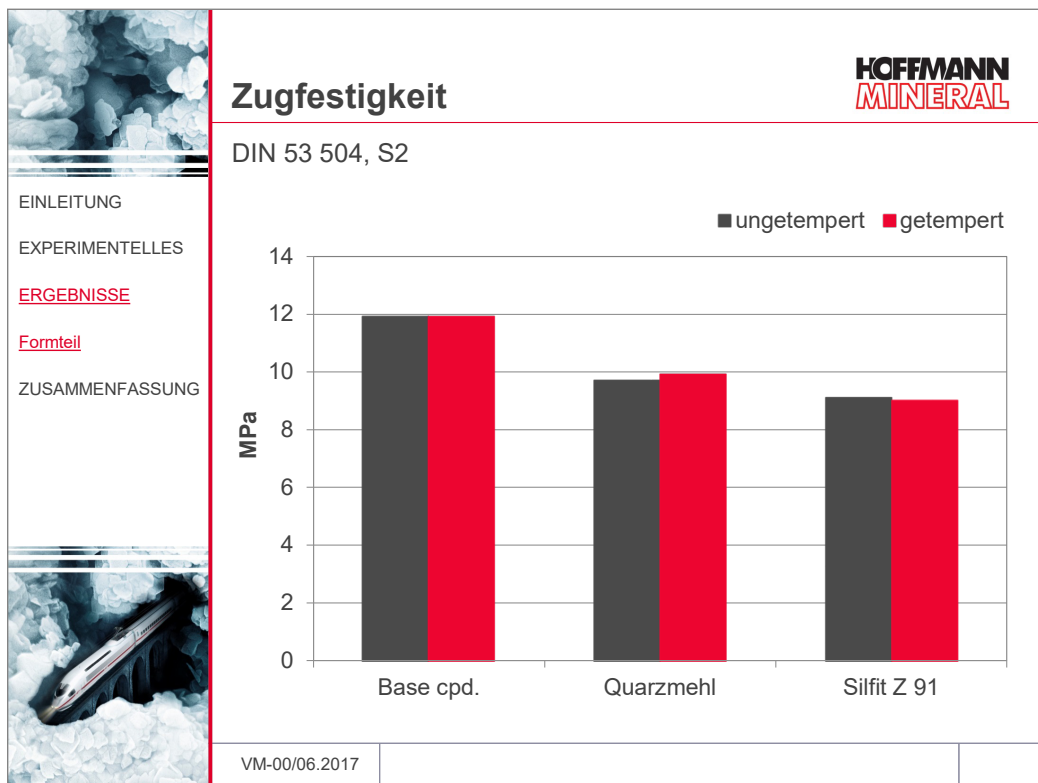
Der Vollständigkeit halber werden die Ergebnisse des Base compounds ebenfalls dargestellt.

Wie bereits erwähnt, wurden die Mischungen bei 165 °C 5 Minuten lang in der Presse vulkanisiert; getempert wurde 4 Stunden bei 200 °C.

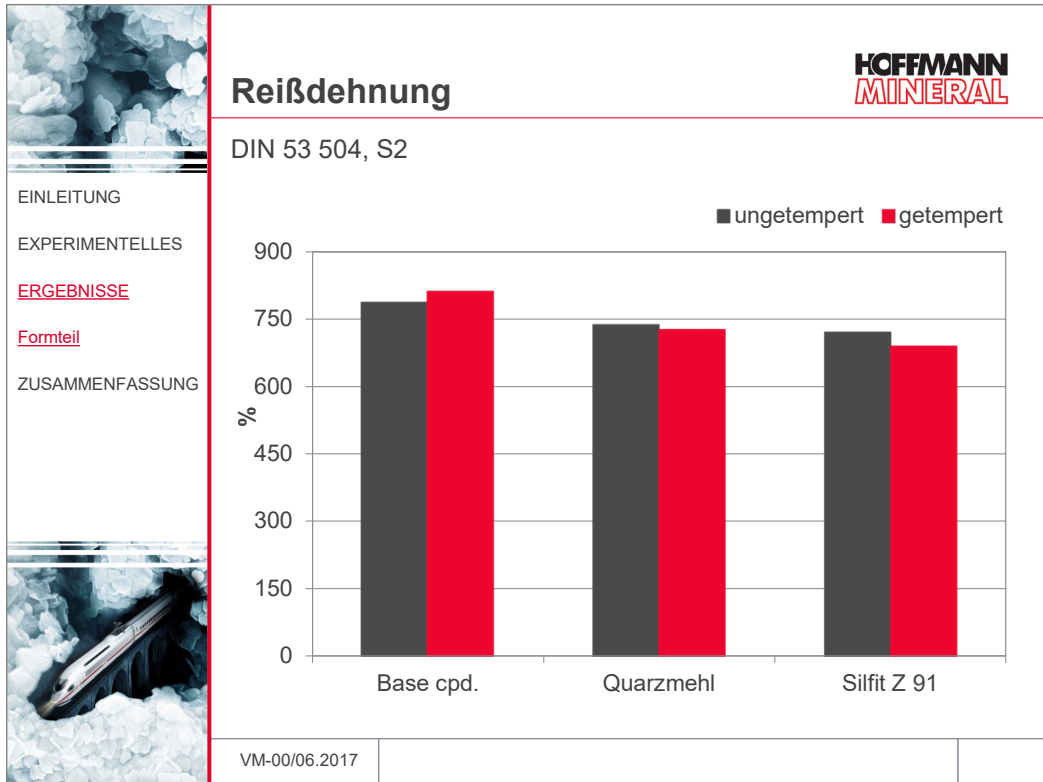
### 3.2 Mechanische Eigenschaften



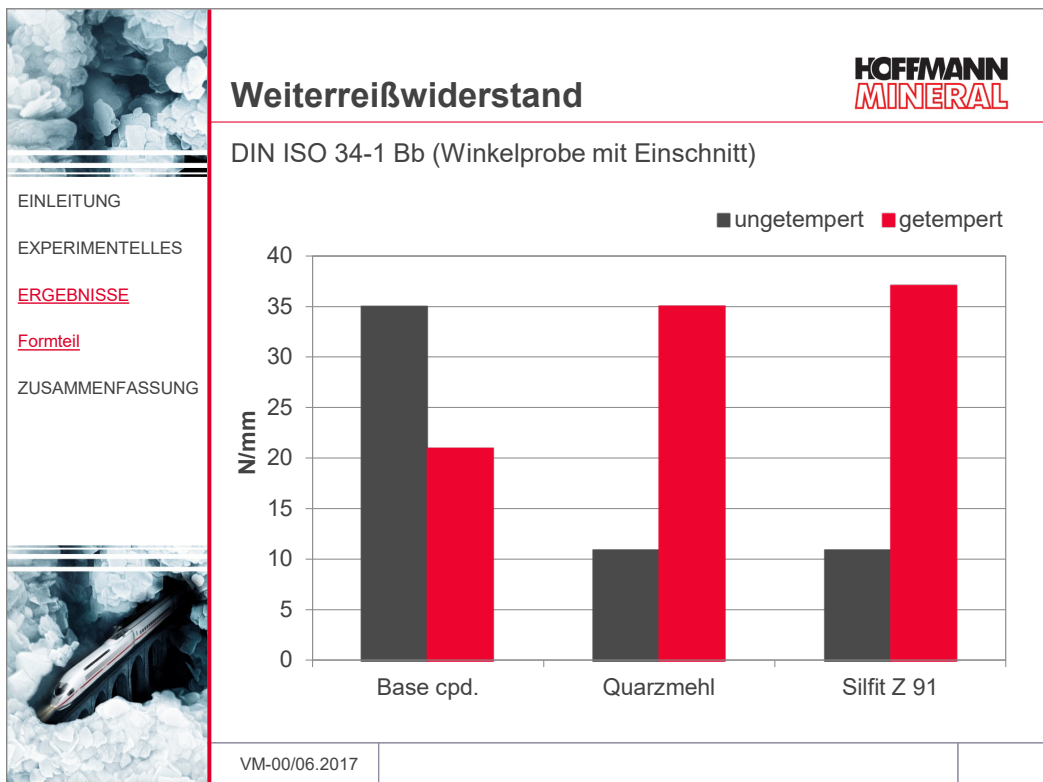
Beide Füllstoffe führen erwartungsgemäß zu einer geringen Härtezunahme des Base compounds, während zwischen Silfit Z 91 und Quarzmehl kein signifikanter Unterschied festzustellen ist. Tempern wirkt sich bei beiden Füllstoffen leicht erhöhend auf die Härte aus.



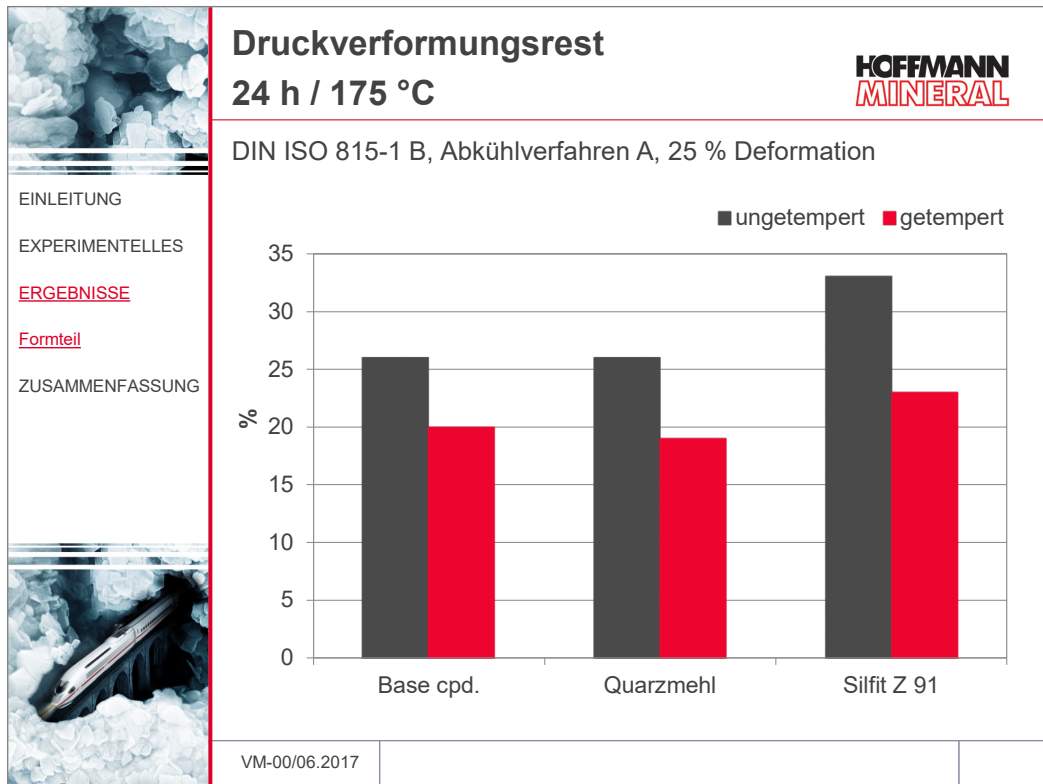
Durch die Zugabe von Füllstoffen reduziert sich die Zugfestigkeit des Base compounds. Die mit Silfit Z 91 gefüllten Vulkanisate ergeben nur geringfügig niedrigere Werte als mit Quarzmehl gefüllte. Außerdem hat Tempern hier keinen Einfluss auf die Werteniveaus.



25 phr Füllstoff ergeben nur geringfügig niedrigere Reißdehnungen im Vergleich zum Base compound. Die Wahl des Füllstoffs hat auf die Werte keine nennenswerten Auswirkungen, ebensowenig wie der Schritt des Temperns.

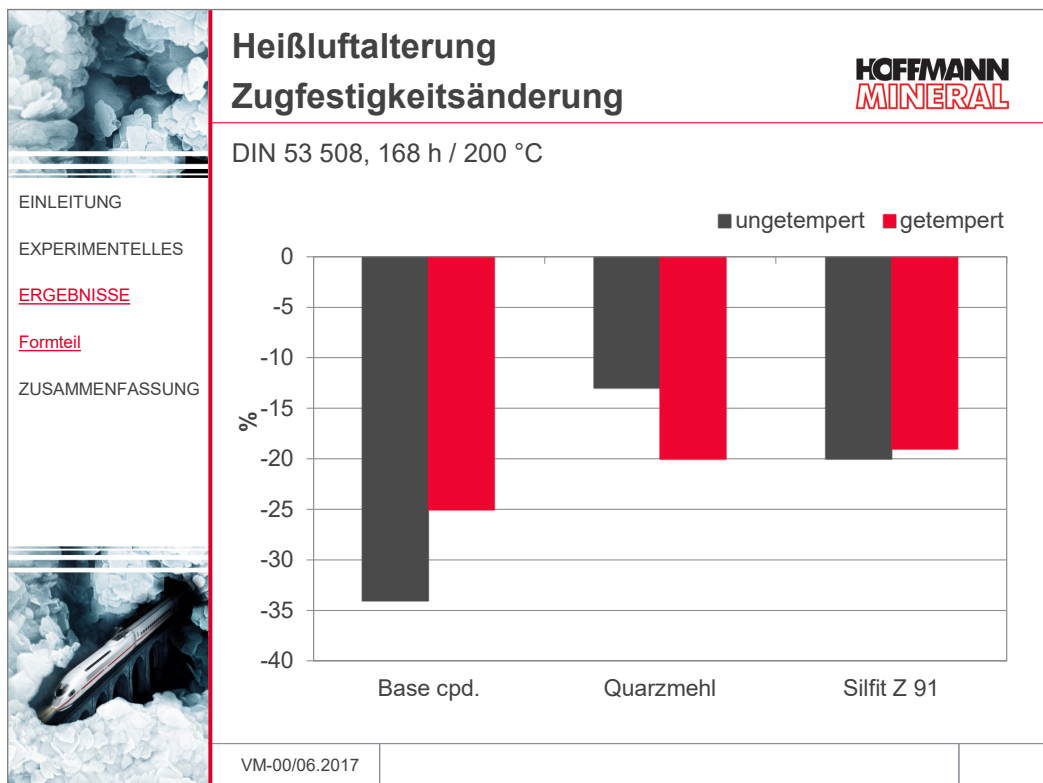


Während der Weiterreißwiderstand des Base compounds auf das Tempern negativ reagiert, erhöhen sich die Werte der mit Silfit Z 91 und Quarzmehl gefüllten Mischungen deutlich. Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Füllstoffen kann nicht festgestellt werden.



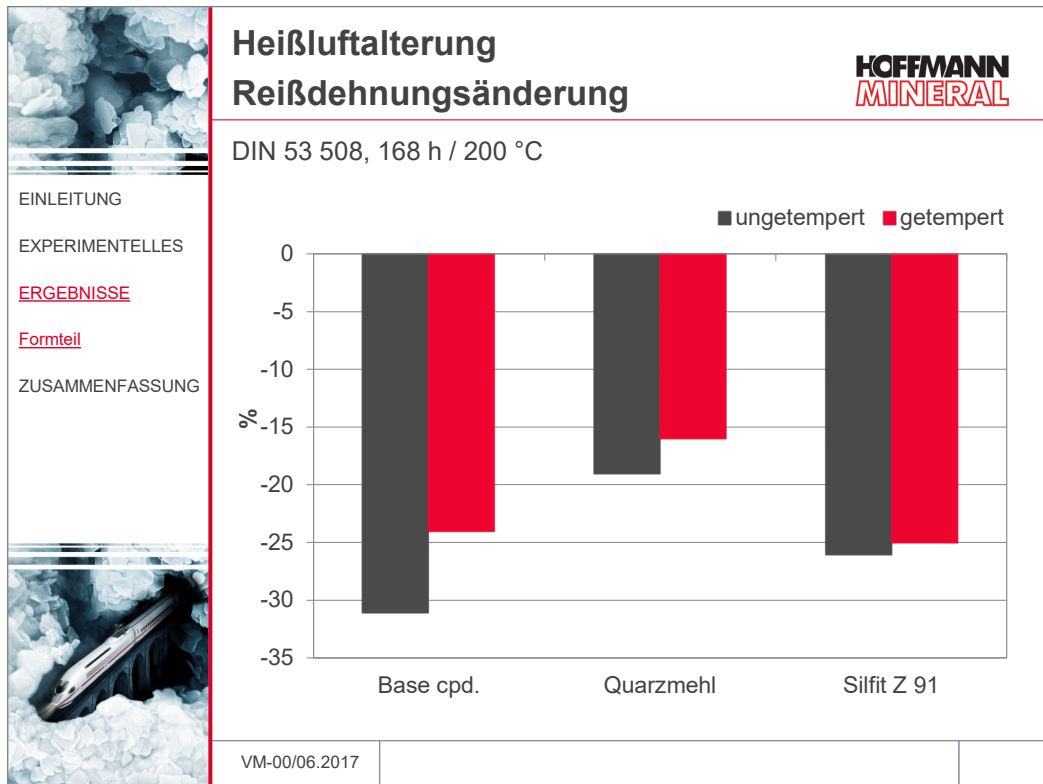
Durch Tempern kann der Druckverformungsrest mit Silfit Z 91 so weit reduziert werden, dass er mit dem des Base compounds oder des mit Quarzmehl gefüllten Vulkanisats auf einem vergleichbaren Niveau liegt.

### 3.3 Beständigkeiten

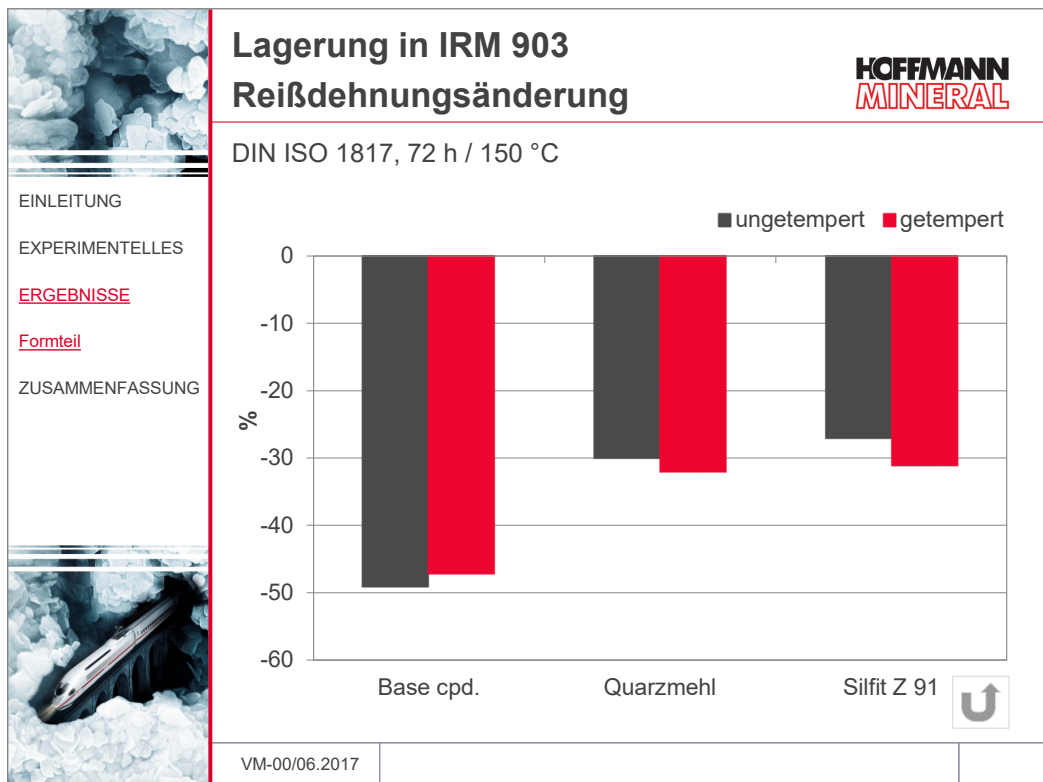


Die Änderung der Zugfestigkeit der ungetemperten und der getemperten Vulkanisate durch die Heißluftalterung (168 Stunden bei 200 °C) ist sowohl mit Silfit Z 91 als auch mit Quarzmehl in einem akzeptablen und vergleichbaren Bereich und führt gegenüber dem Base compound zu einer leichten Verbesserung.





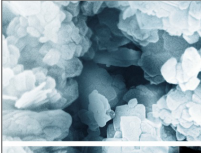

Während durch das Quarzmehl eine etwas geringere Reißdehnungsänderung durch die Heißluftalterung resultiert, liegt die des Silfit Z 91 gleichauf mit dem Base compound.



Anhand der Reißdehnungsänderung wird hier die Beständigkeit gegen das Referenzöl IRM 903 (72 Stunden bei 150 °C) aufgezeigt, die durch die Zugabe von Füllstoff stark verbessert werden kann. Silfit Z 91 und das Quarzmehl weisen vergleichbare Änderungen der Reißdehnungen auf, sowohl ungetempert als auch getempert.

## 4 Ergebnisse – Extrusionsmischung

### 4.1 Rezeptur

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES Extrusion ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 		Rezeptur - Extrusion		Vernetzer E		HOFFMANN MINERAL	
		in phr	Base cpd.	Quarzmehl			Silfit Z 91
Quarzmehl	-	25	50	75	-	-	-
Silfit Z 91	-	-	-	-	25	50	75
Vernetzer E	1,5						
Elastosil R 401/40	100						
VM-00/06.2017							

Elastosil R 401/40: Silikonkautschuk, Härte: 40 Shore A

Vernetzer E: Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid (50%-ig)

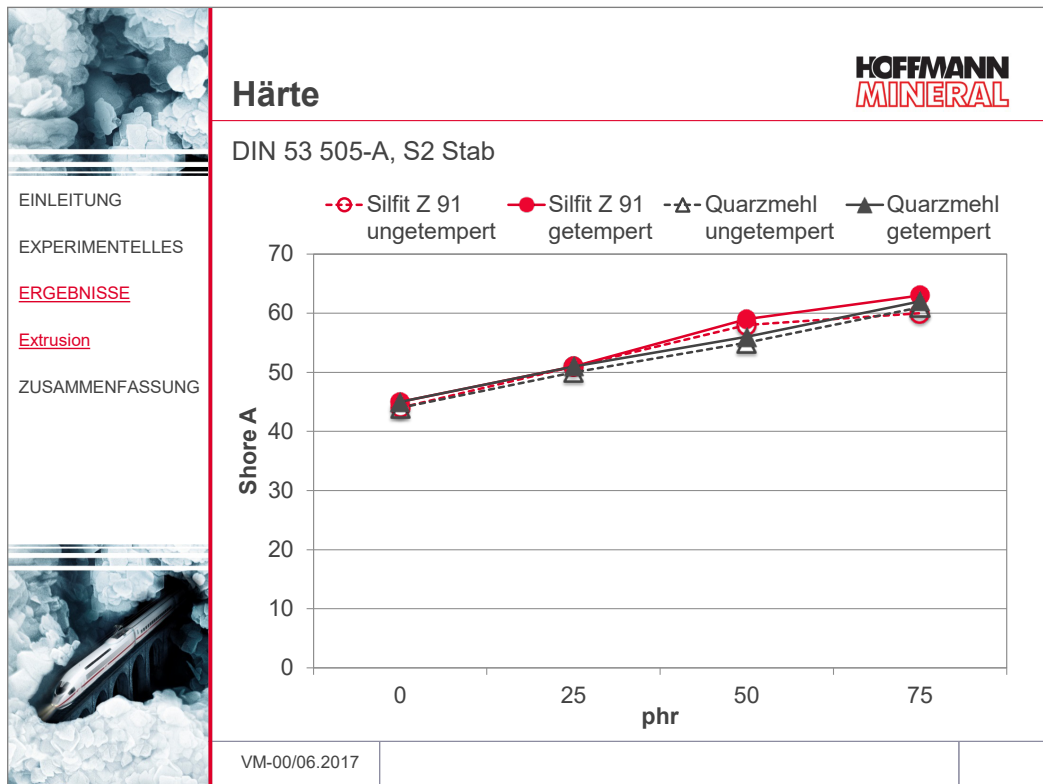
Als Polymer wurde ein Silikonkautschuk mit 40 Shore A Ausgangshärte ausgewählt, auf dessen Basis schon sehr viele Untersuchungen bei Hoffmann Mineral durchgeführt wurden.

Das Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid (Vernetzer E) wird typischerweise für Extrusions-artikel eingesetzt.

Sowohl das Quarzmehl, als auch Silfit Z 91 wurden in Füllgraden von 25, 50 und 75 phr in den 40 Shore A Base compound eingemischt und auf die Vulkanisateigenschaften hin geprüft.

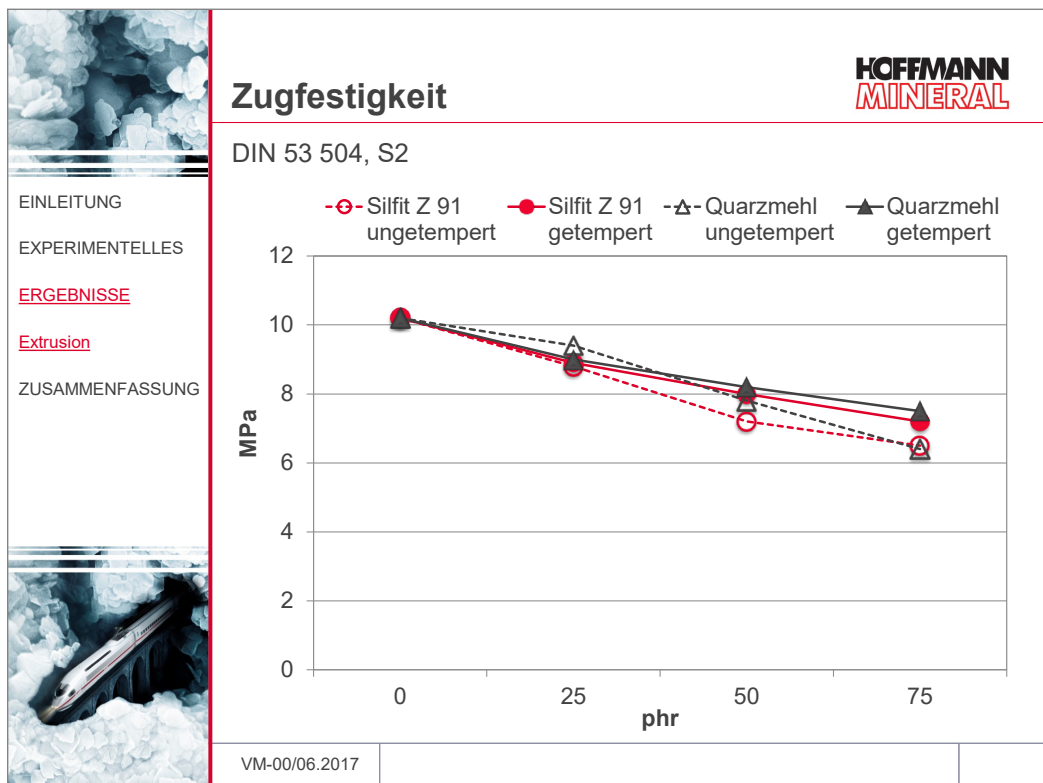
Wie bereits erwähnt, wurden die Mischungen bei 115 °C 5 Minuten lang in der Presse vulkanisiert; getempert wurde 4 Stunden bei 200 °C.

## 4.2 Mechanische Eigenschaften

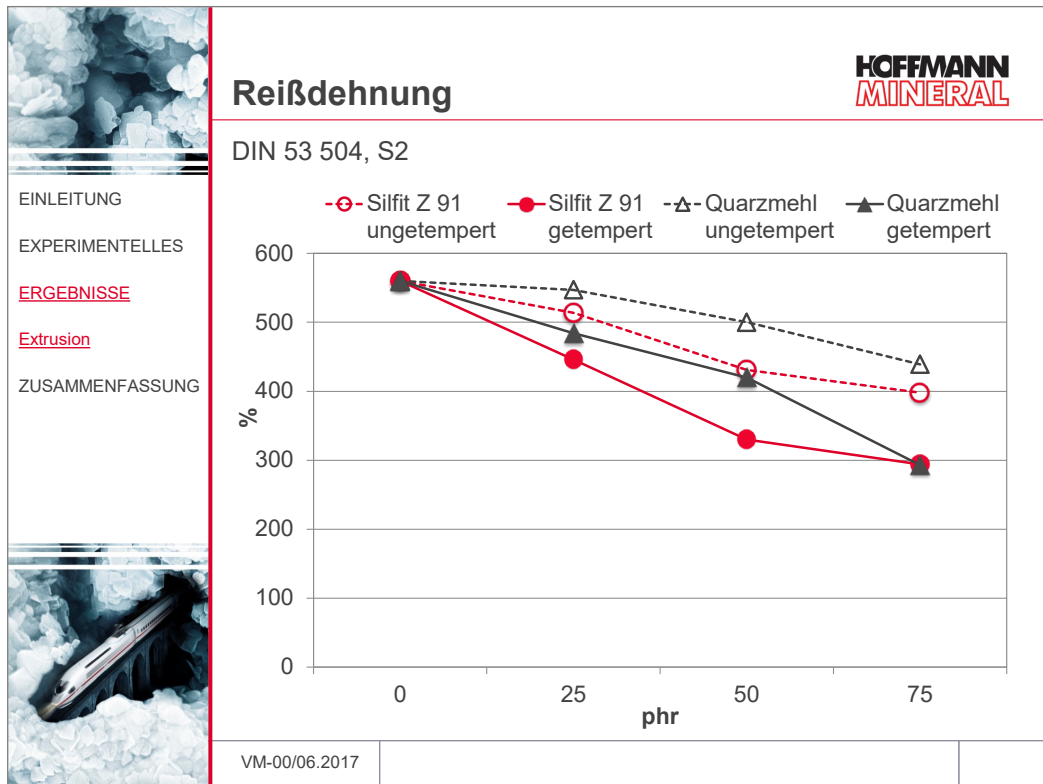


Die schrittweise Erhöhung des Füllgrades bewirkt für Silfit Z 91 und Quarzmehl einen vergleichbaren Härteanstieg.

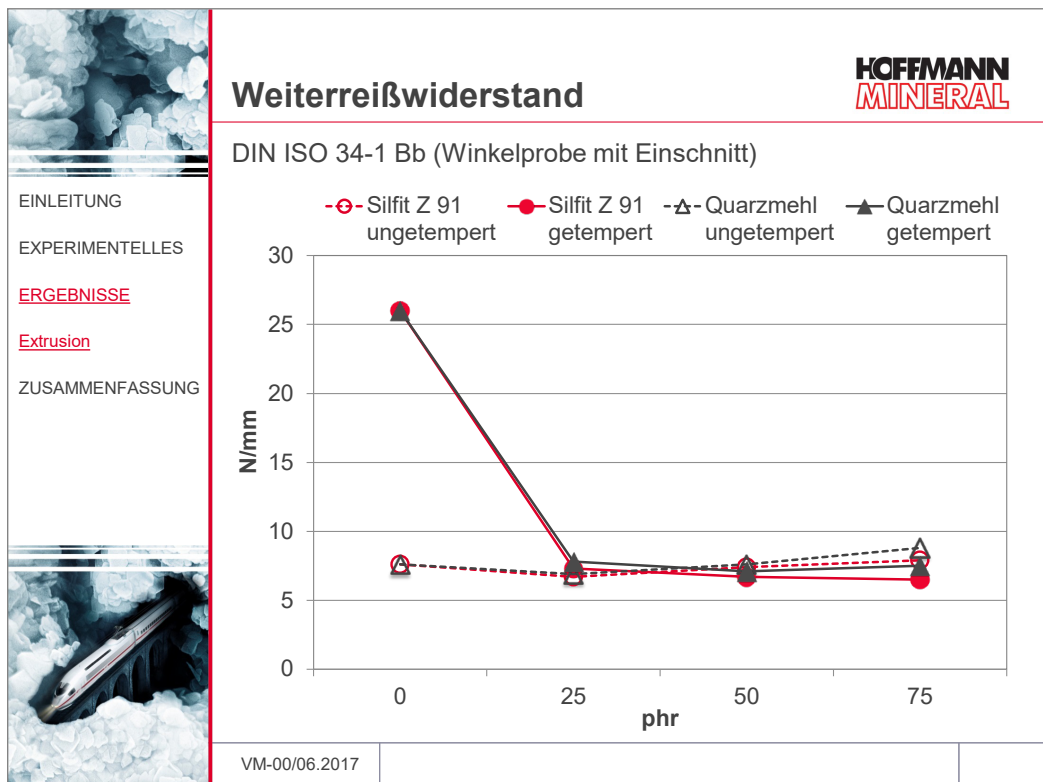
Tempnern hat weder auf mit Silfit Z 91 gefüllte, noch auf mit Quarzmehl gefüllte Vulkanisate einen nennenswerten Einfluss.



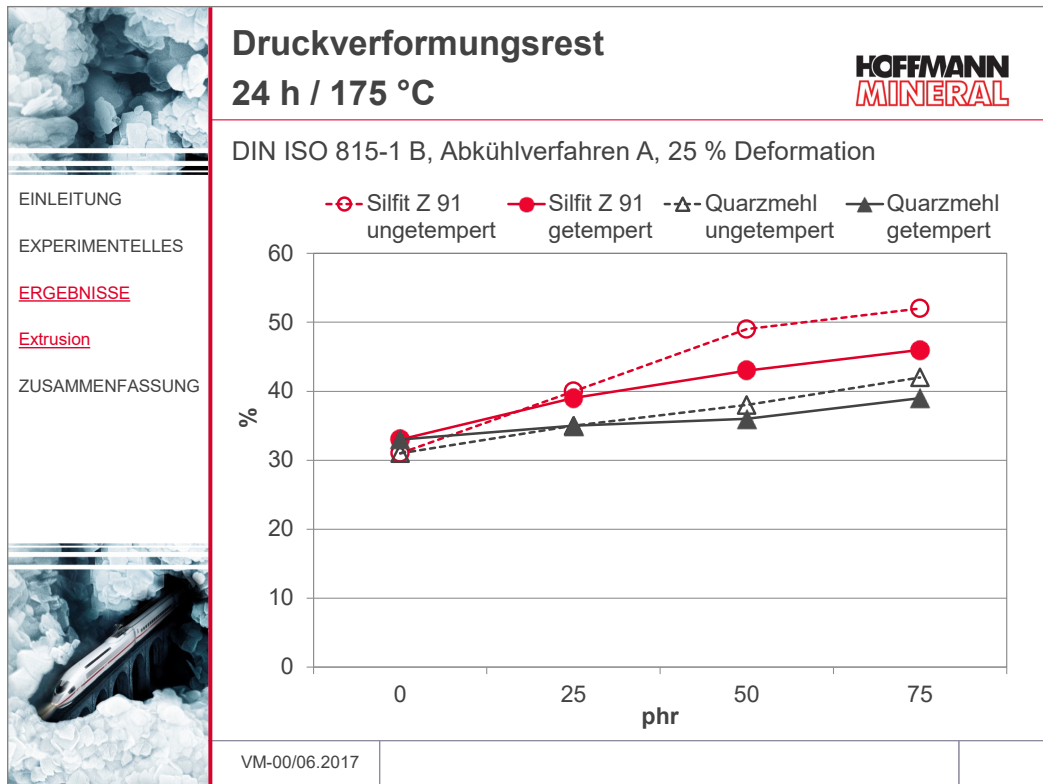
Der steigende Füllgrad führt zu einer Reduzierung der Zugfestigkeit des Base compounds. Die ungetemperten Vulkanisate ergeben lediglich im mittleren Füllgradbereich kleine Unterschiede, während bei den getemperten keine Abweichungen zwischen Silfit Z 91 und Quarzmehl festzustellen sind.



Durch Tempern reduziert sich die Reißdehnung der gefüllten Vulkanisate um je ca. 100 % (absolut). In den Füllstoffdosierungen 25 und 75 phr ist der Unterschied zwischen Silfit Z 91 und dem Quarzmehl nicht ganz so ausgeprägt wie mit 50 phr.

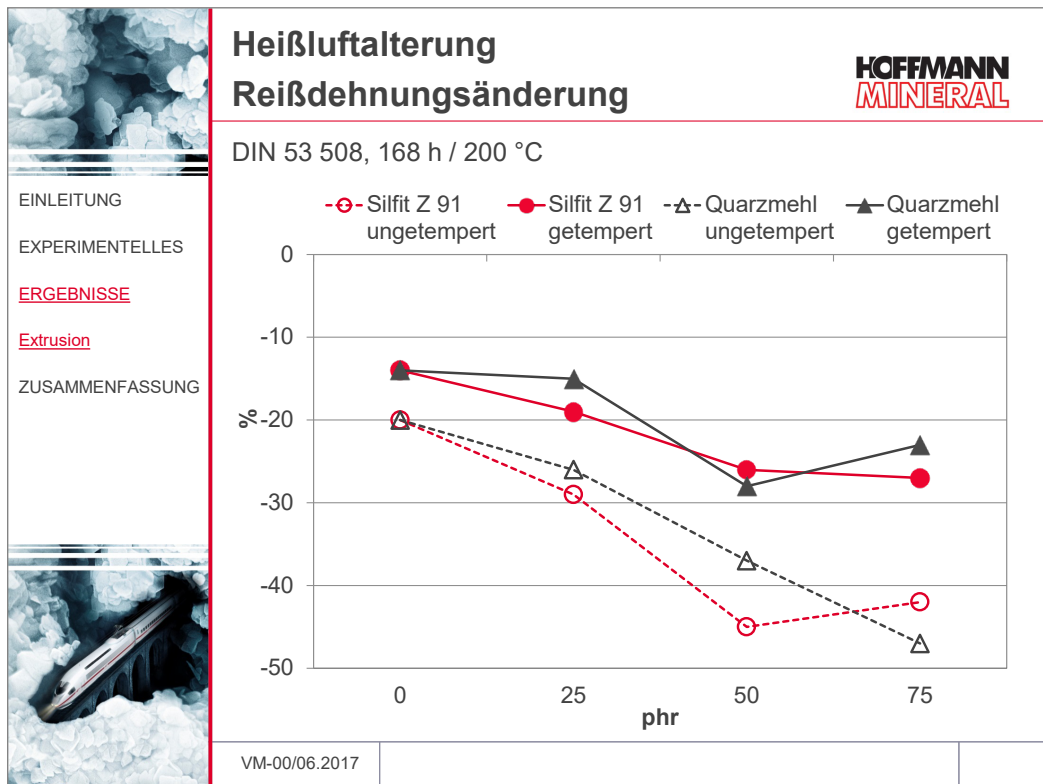


Die Füllstoffzugabe von bereits 25 phr senkt bei den getemperten Vulkanisaten deutlich den Weiterreißwiderstand. Hier ist es unerheblich, welcher Füllstoff verwendet wird. Die Wertenniveaus ändern sich nicht mit steigendem Füllgrad, zwischen Silfit Z 91 und dem Quarzmehl ist kein Unterschied festzustellen.

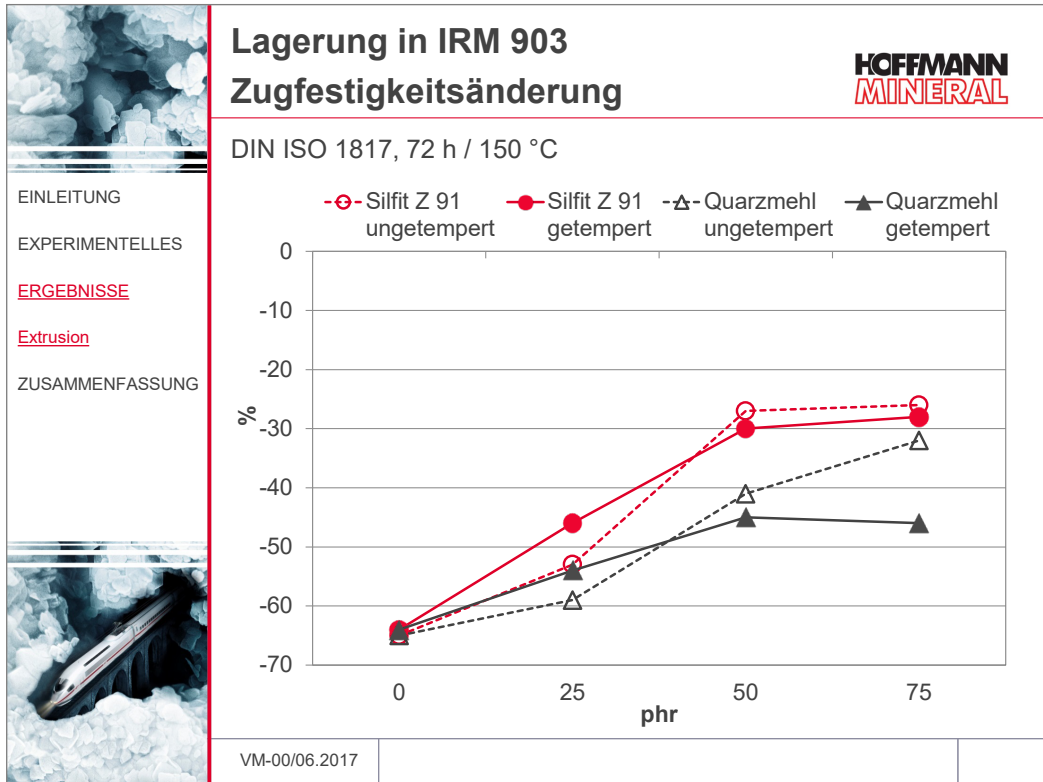


Durch Tempern können die Druckverformungsrestwerte mit Silfit Z 91 so weit reduziert werden, dass ihre Niveaus sich mehr an die des Quarzmehls angleichen.

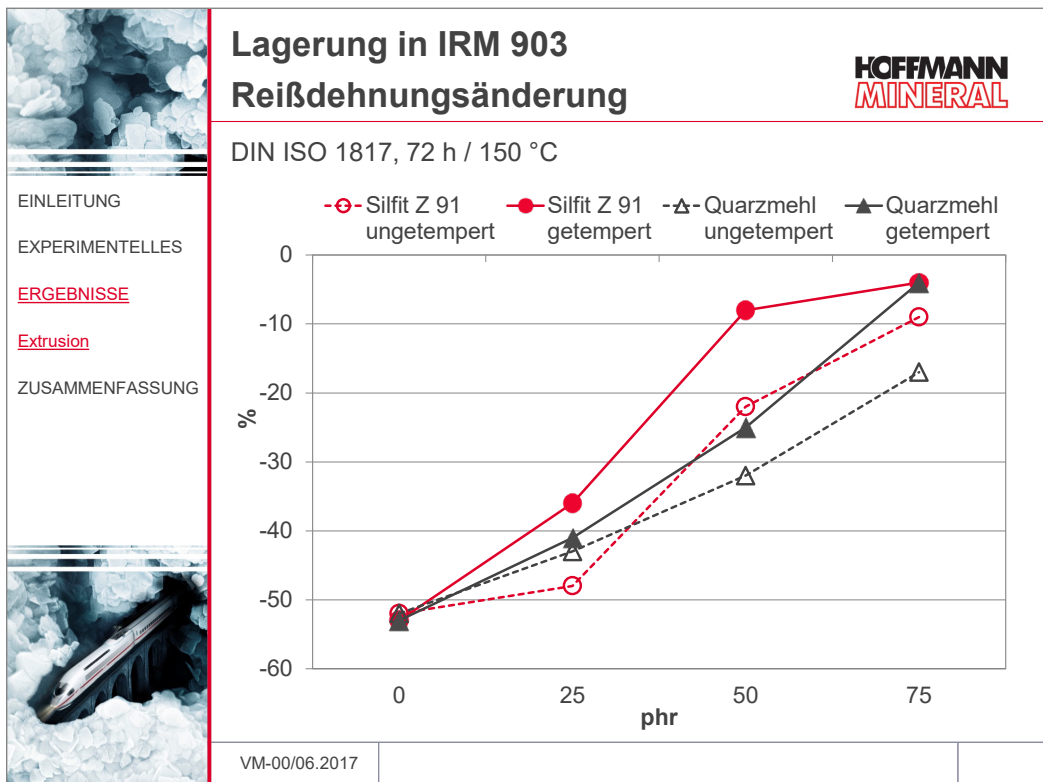
#### 4.3 Beständigkeiten



Zwischen den beiden Füllstoffen sind keine signifikanten Unterschiede bezüglich des Alterungsverhaltens in Heißluft (168 Stunden bei 200 °C) festzustellen. Dies ist hier exemplarisch anhand der Reißdehnungsänderungen dargestellt. Durch Tempern nehmen die Reißdehnungsänderungen nach der Heißluftalterung sowohl der mit Silfit Z 91, als auch der mit Quarzmehl gefüllten Vulkanisate deutlich ab.



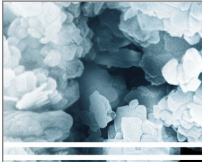
Während sich die Volumenänderungen nach der Lagerung im Referenzöl IRM 903 der Vulkanisate, die Silfit Z 91 enthalten, nicht von denen mit Quarzmehl unterscheiden, weisen sie bezüglich der Zugeigenschaften Vorteile auf. So nehmen die Zugfestigkeitswerte sowohl der ungetemperten als auch der getemperten Proben mit Silfit Z 91 weniger stark ab als mit Quarzmehl.



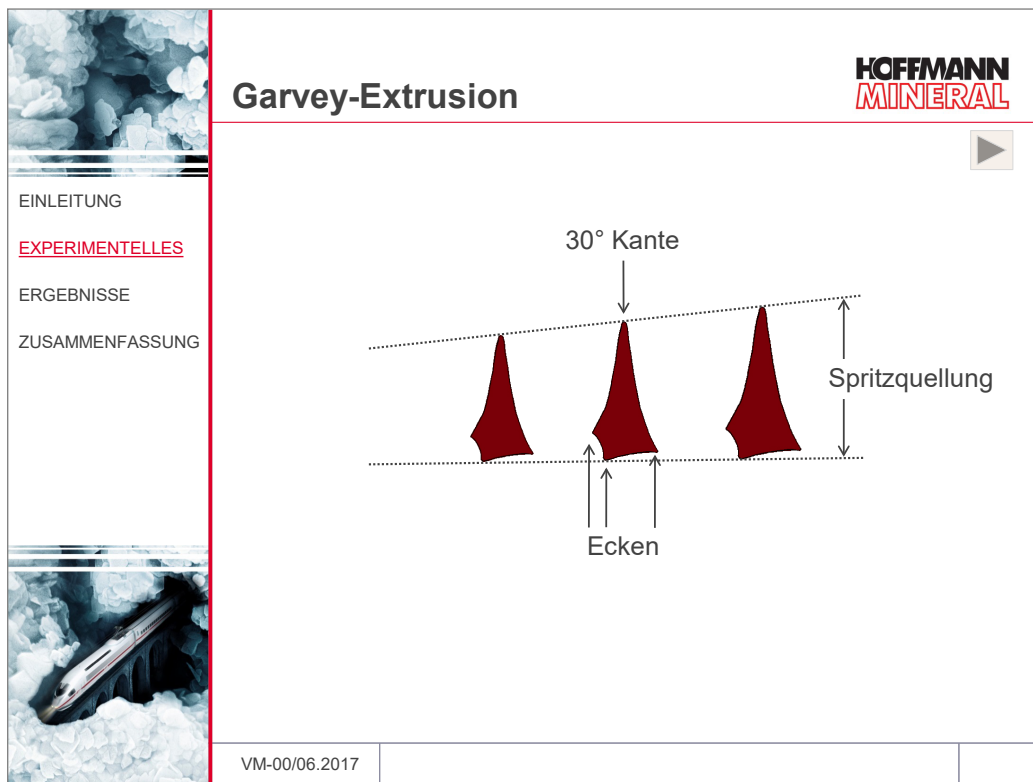
Günstigere Werte ergeben sich bei den getemperten Vulkanisaten mit Silfit Z 91 auch mit den Füllgraden 25 und 50 phr bezüglich der Reduzierung der Reißdehnungen. Bei höher gefüllten Mischungen sind keine Unterschiede zwischen den beiden Füllstoffen zu erkennen.

#### 4.4 Extrusionseigenschaften

Die Extrusion wurde mit folgenden Parametern durchgeführt:

 EINLEITUNG <b>EXPERIMENTELLES</b> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG		Garvey-Extrusion		<b>HOFFMANN MINERAL</b>
				▶
		Extruder		Schwabenthan Polytest 30 R
		Schneckendurchmesser	[mm]	30
		Prozesslänge	[mm]	450
		Temperatursollwert Kopf / Zone 1 / Zone 2	[°C]	25 / 25 / 25
		Drehzahl	[U/min]	variabel
		Garvey-Profil		siehe Zeichnung
		Bewertung Ziffer 1		Spritzquellung
		Bewertung Ziffer 2		30° Kante
		Bewertung Ziffer 3		Oberflächengüte
		Bewertung Ziffer 4		Ecken
		Extrusionsziel		Ausstoß 10 m/min.
		VM-00/06.2017		

Das Garvey-Profil sieht wie folgt aus:



Diese speziell entwickelte Düsengeometrie erlaubt es, mit einfachen Mitteln in einem relativ kurzen Zeitraum mehrere Mischungen auf ihre Extrudierbarkeit zu prüfen und damit qualitative Aussagen zu ihrem Extrusionsverhalten zu treffen.

Auf diese Art und Weise wurden auch die Mischungen mit den verschiedenen Füllgraden von Silfit Z 91 und Quarzmehl bewertet.

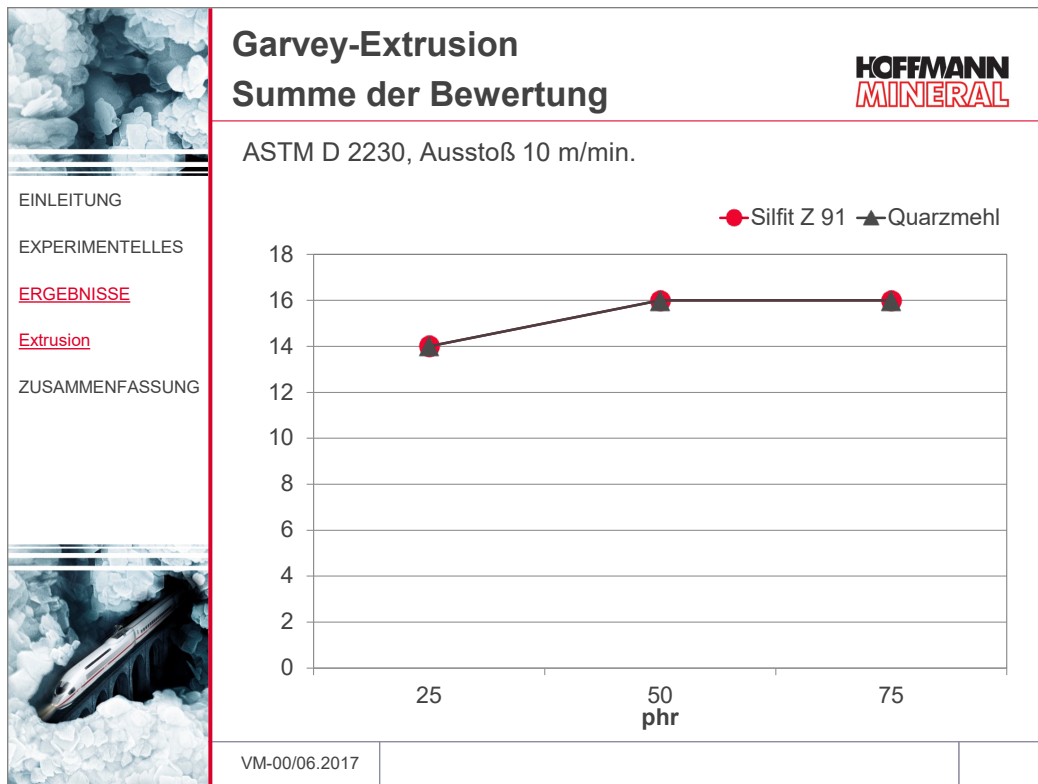
Da es möglich war, alle Mischungen sehr schnell zu fahren, ohne Einbußen bezüglich der Profilqualität hinnehmen zu müssen, wurde für die Beurteilung ein konstanter Ausstoß von 10 m/min. zugrunde gelegt.

Um die Profile besser beurteilen zu können, wurden sie 7 Minuten lang bei 200 °C im Wärmeschrank vulkanisiert.

Die Bewertung der vulkanisierten Profile fand nach ASTM D 2230 statt. Hier werden Punkte vergeben, welche die Spritzquellung, die Ausformung der 30° Kante, die Oberflächenbeschaffenheit und die Ecken des Extrudates berücksichtigen.

Die höchste Punktzahl ist eine 4, die niedrigste eine 1. Bei vier Bewertungskriterien ergibt sich damit eine Maximalpunktzahl von 16.

Addiert man nun die vergebenen Punkte der Extrudate, die mit Silfit Z 91 und mit Quarzmehl gefüllt sind und trägt diese Gesamtpunktzahlen gegen den Füllgrad auf, so ergibt sich folgendes Bild:



Bei einem konstanten Ausstoß von 10 m/min. sind also zwischen den Extrudaten, die mit Silfit Z 91 gefüllt sind, keine Unterschiede zu den mit Quarzmehl gefüllten Profilen festzustellen.



## 4.5 Ausblühungen

Für Extrusionsartikel wird für gewöhnlich das Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid eingesetzt. Mit diesem Peroxid vernetzte Vulkanisate weisen üblicherweise nach einiger Zeit Ausblühungen (unlösliche Benzoessäurederivate) an der Oberfläche auf.

Wie bereits aus mehreren vorangegangenen Untersuchungen bekannt ist, treten bei mit Neuburger Kieselerde gefüllten Vulkanisaten abhängig vom Füllgrad keine solcher Ausblühungen auf. Hierbei ist es unerheblich, ob die Proben getempert wurden oder nicht.

Um die Ausblühungen an massiven Probekörpern besser sichtbar zu machen, wurde ein kleiner Teil der Rohmischungen mit je 4 phr Pigmentpaste (Elastosil PT schwarz 9011) eingefärbt.

Diese Vulkanisate wurden getempert und anschließend ca. 7 Monate bei Raumtemperatur gelagert.

Die folgende Abbildung zeigt Bilder dieser Vulkanisate nach 7 Monaten:



Es wird schnell deutlich, dass Silfit Z 91 bei einem Füllgrad von bereits 25 phr zu einer deutlichen Reduzierung der Ausblühungen führt. Ab 50 phr Silfit Z 91 werden sie komplett vermieden.

Mit Quarzmehl gefüllte Vulkanisate weisen immer Ausblühungen auf – unabhängig von der eingesetzten Menge an Füllstoff.

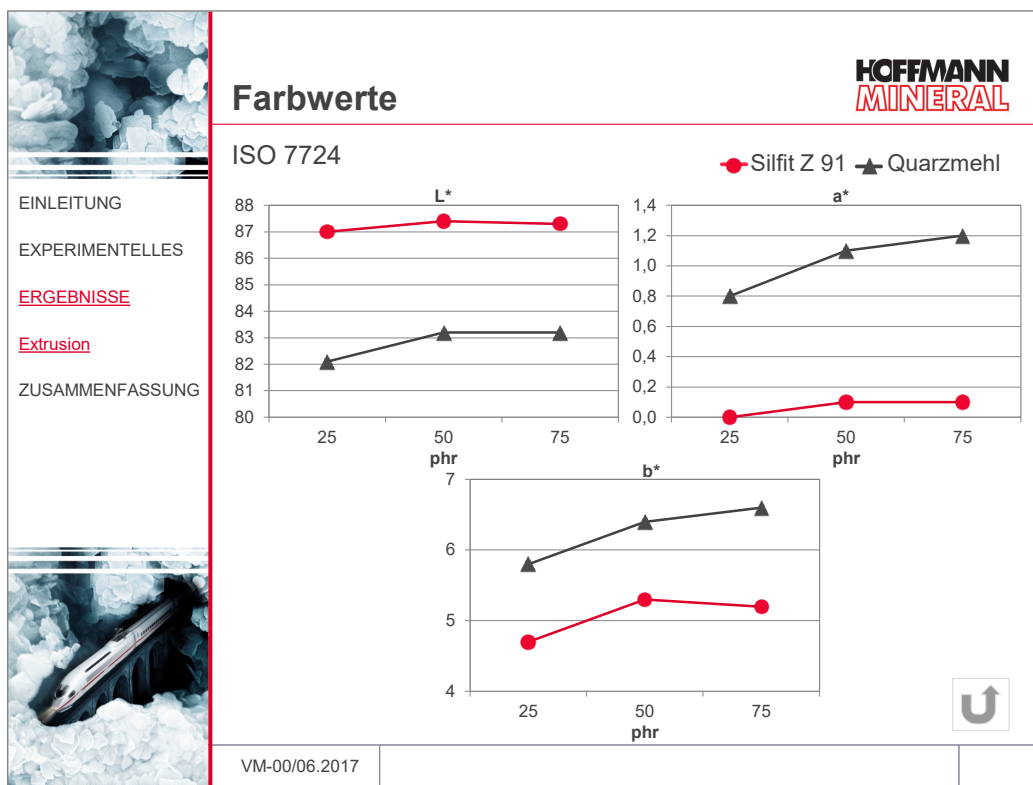
Häufig werden Additive zugesetzt, die das Auftreten der Ausblühungen verhindern sollen. Durch die Verwendung von Silfit Z 91 ist der Einsatz dieser Additive nicht mehr notwendig.

## 4.6 Farbe

Neuburger Kieselerde – und damit auch das für den Einsatz in Silikonkautschuk entwickelte Aktisil Q – weist typischerweise einen Gelbstich auf, der gerade für helle bzw. farbige Anwendungen eher hinderlich ist.

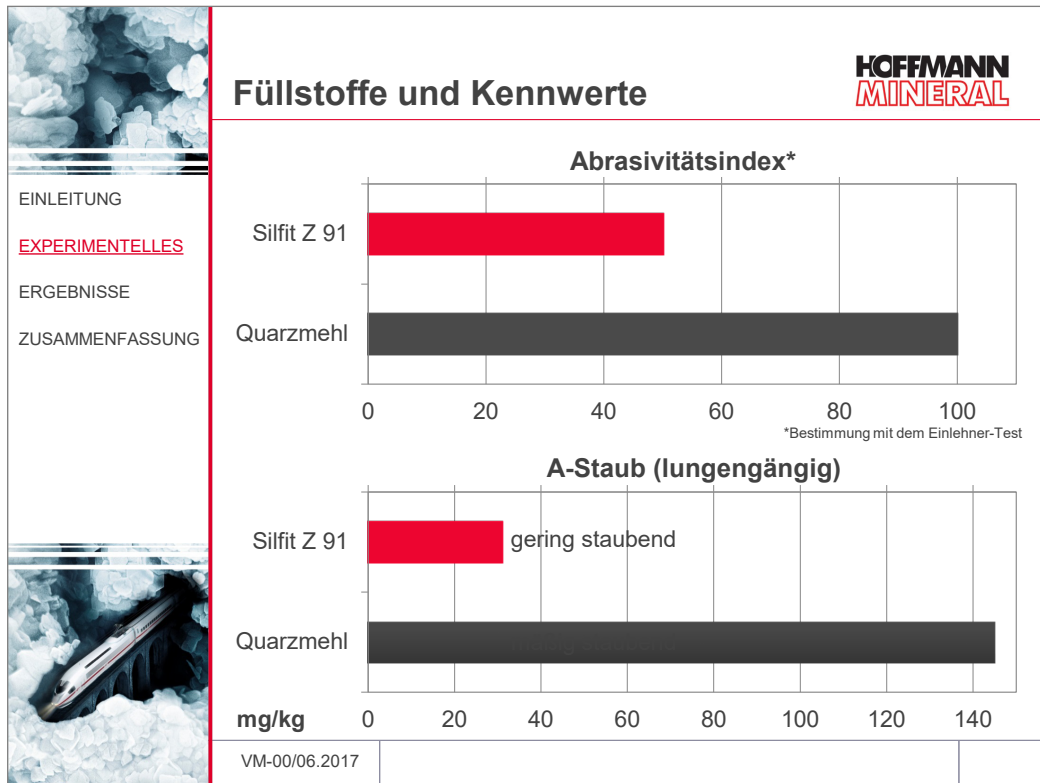
Durch die kontrollierten Prozessbedingungen bei der Kalzinierung der Neuburger Kieselerde entsteht mit Silfit Z 91 nun ein Füllstoff, der sowohl heller ist als die herkömmlichen Produkte von Hoffmann Mineral, als auch eine deutlich höhere Farbneutralität aufweist.

Diese beiden Produktparameter – Helligkeit und Farbneutralität – machen sich auch im Vergleich zum Quarzmehl bemerkbar, wie aus den Farbwerten hervorgeht:



Vulkanisate, die mit Silfit Z 91 gefüllt sind, sind deutlich heller als die mit Quarzmehl gefüllten, wie das Diagramm der L\*-Werte beweist. Während sich die a\*-Werte mit Silfit Z 91 eindeutig in einem neutralen Bereich bewegen, orientieren sich die b\*-Werte deutlich in Richtung Blaustich. Daraus resultiert eine höhere Farbneutralität von mit Silfit Z 91 gefüllten Vulkanisaten gegenüber den mit Quarzmehl gefüllten Proben.

Die Farbwerte sind unabhängig vom verwendeten Peroxid. Die im bereits erwähnten Verlauf dieses Berichtes beschriebenen Vulkanisate, die mit dem Vernetzer C6 vulkanisiert wurden, weisen identische Farbwerte auf.



Mit Hilfe des Einlehnert-Tests, der eine Einschätzung des Verschleißes von z. B. Verarbeitungsmaschinen zulässt, lässt sich feststellen, dass Silfit Z 91 eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Quarzmehl darstellt, was die Abrasivität angeht.

Zudem verursacht es um ein Vielfaches weniger an lungengängigem A-Staub (Partikel < 10 µm nach DIN 33897-2) und stellt damit geringere Anforderungen an den Gesundheitsschutz als das Quarzmehl.

## 6 Zusammenfassung

Aus dieser Untersuchung geht klar hervor, dass Silfit Z 91 eine hervorragende Alternative zu nicht oberflächenbehandeltem Quarzmehl für den Einsatz in Silikonkautschuk darstellt.

Der Füllstoff ist weniger abrasiv, was eine längere Lebensdauer der Verarbeitungsmaschinen bedeutet.

Zudem ist mit Silfit Z 91 weniger Staubbildung als mit Quarzmehl festzustellen, wodurch die Anforderungen an den Gesundheitsschutz geringer ausfallen.

Neben größtenteils vergleichbaren mechanischen Werten und identischem Extrusionsverhalten sind mit Silfit Z 91 gegenüber Quarzmehl farbneutralere und hellere Vulkanisate realisierbar.

Außerdem können die typischen Ausblühungen des Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxids reduziert bzw. gänzlich vermieden werden.

*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*