

Neuburger Kieselerde in Dichtstoffen auf Basis MS-Polymer

Verfasser: Hubert Oggermüller
 Petra Zehnder
 Siegfried Heckl

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
 - Säurebeständigkeit
 - 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. Es findet seither Anwendung bei der Formulierung von elastischen Dichtstoffen und bietet 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.

Anmerkung:

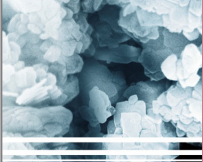
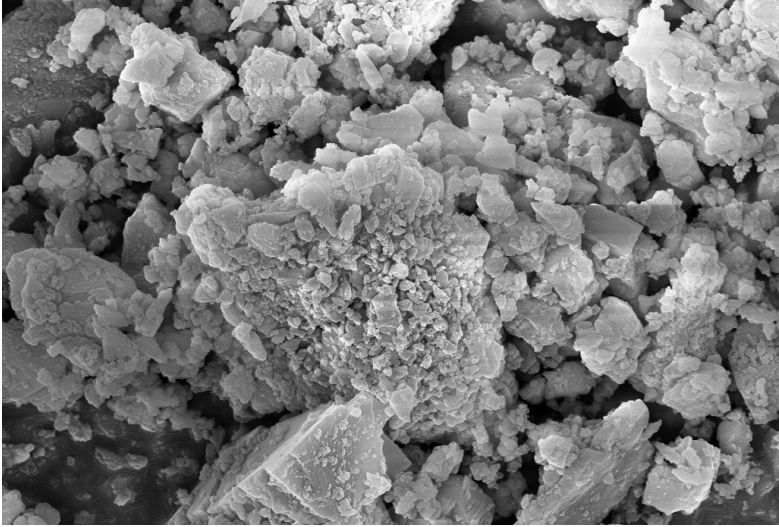

Diese Untersuchung soll grundsätzliche Effekte der verschiedenen Neuburger Kieselerde Produkte aufzeigen, wobei die verwendete Rezeptur und die Rohstoffe teilweise nicht mehr dem Stand der Technik entsprechen oder anderen Einschränkungen unterliegen.

2 Experimentelles

2.1 Füllstoffmorphologie und Kennwerte

Natürliches Calciumcarbonat (NCC)

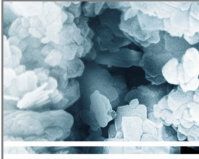
Das verwendete natürliche Calciumcarbonat ist eine mit Stearat oberflächenbehandelte Kalksteinmodifikation mit kompakter Kornform, niedriger Ölzahl und geringer spezifischer Oberfläche.

	REM-Aufnahmen NCC, ca. 10.000-fache Vergrößerung	HOFFMANN MINERAL
GLIEDERUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> RHEOLOGIE HÄRTUNG MECHANISCHE PRÜFUNGEN KOSTEN ZUSAMMENFASSUNG		
	VM-04/0308/07.2021	


Neuburger Kieselerde

Die Neuburger Kieselerde, die nahe Neuburg an der Donau abgebaut wird, 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. Der Kieselsäureanteil weist durch die natürliche Entstehung eine runde Kornform auf und besteht aus ca. 200 nm großen, aggregierten kryptokristallinen Primärpartikeln. Durch diese Struktur ergeben sich eine relativ hohe spezifische Oberfläche und Ölzahl, woraus neben einer rheologischer Aktivität auch gute anwendungstechnische Eigenschaften resultieren.

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



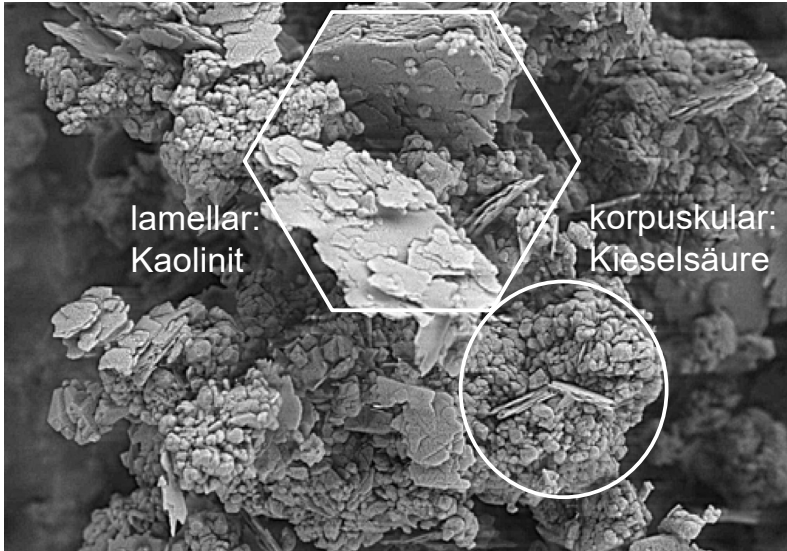
GLIEDERUNG
EXPERIMENTELLES
RHEOLOGIE
HÄRTUNG
MECHANISCHE PRÜFUNGEN
KOSTEN
ZUSAMMENFASSUNG



REM-Aufnahmen

HOFFMANN MINERAL

Neuburger Kieselerde, ca. 10.000-fache Vergrößerung

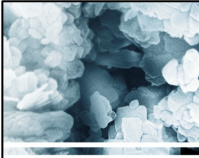


lamellar: Kaolinit


korpuskular: Kieselsäure

VM-04/0308/07.2021

Die Tabelle zeigt die Kennwerte der funktionellen Füllstoffe:



GLIEDERUNG
EXPERIMENTELLES
RHEOLOGIE
HÄRTUNG
MECHANISCHE PRÜFUNGEN
KOSTEN
ZUSAMMENFASSUNG



Füllstoffkennwerte

HOFFMANN MINERAL

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

VM-04/0308/07.2021

2.2 Rezeptur

		HOFFMANN MINERAL			
Rezeptur					
		NCC		NKE	
GLIEDERUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> RHEOLOGIE HÄRTUNG MECHANISCHE PRÜFUNGEN KOSTEN ZUSAMMEN- FASSUNG	MS Polymer (hochmodulig)	100	100	100	
	Weichmacher (DIUP)	55	100	100	
	Titandioxid	20	20	20	
	Rheologieadditiv (RA) Crayvallac SLX (mikronisiertes Amidwachs)	5	5	5	
	Lichtstabilisator / UV-Absorber	2	2	2	
	NCC	180	180	---	
	NKE	---	---	180	
	Trocknungsmittel	2	2	2	
	Haftvermittler (AS) 3-Aminopropyltriethoxysilan	3,5	3,5	5	
	Katalysator	2	2	2	
	Summe (Gewichtsteile)	369,5	414,5	416	
	VM-04/0308/07.2021				

Ausgehend von der Referenz mit 180 Gewichtsteilen natürlichem Calciumcarbonat und 55 Gewichtsteilen Weichmacher sollte die Dosierung von Neuburger Kieselerde und Weichmacher für vergleichbare Spannungswerte im Zugversuch eingestellt werden. Für Neuburger Kieselerde ergibt sich daraus ein Weichmacherbedarf von 100 Gewichtsteilen für 180 Gewichtsteile Füllstoff.

Neben Sillitin Z 86 wurden als Vertreter der Neuburger Kieselerde die physikalisch nachbehandelte Type Sillitin Z 86 puriss und die mit einer alkyl-funktionellen Gruppe 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

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

	<h3>Mischungsherstellung</h3>	HOFFMANN MINERAL
<p>GLIEDERUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> RHEOLOGIE HÄRTUNG MECHANISCHE PRÜFUNGEN KOSTEN ZUSAMMENFASSUNG</p>		<p>Für die Herstellung wurde ein Planetenmischer mit einer Kombination von Dissolverscheibe, Balkenrührer und Abstreifer verwendet.</p>
	VM-04/0308/07.2021	

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.

² Es wurden auch Versuche ohne vorherige Füllstofftrocknung bei ansonsten gleichen Herstellbedingungen durchgeführt. Dabei konnte weder bei Neuburger Kieselerde noch beim Calciumcarbonat 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

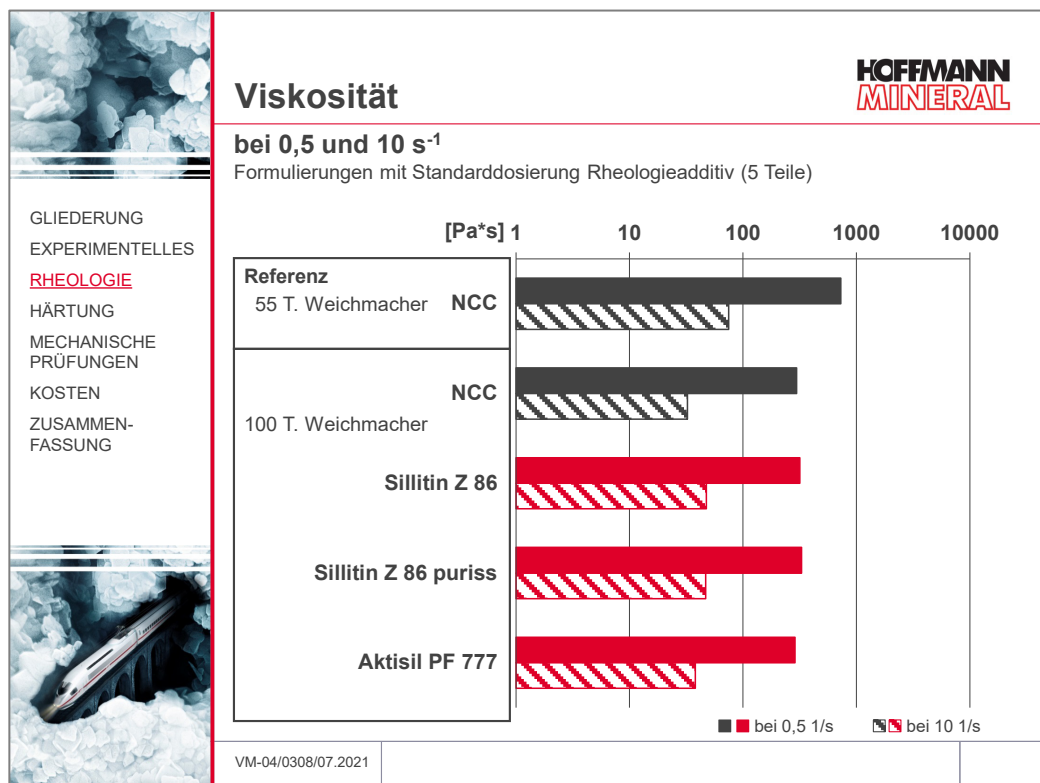
3.1 Rheologie

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.

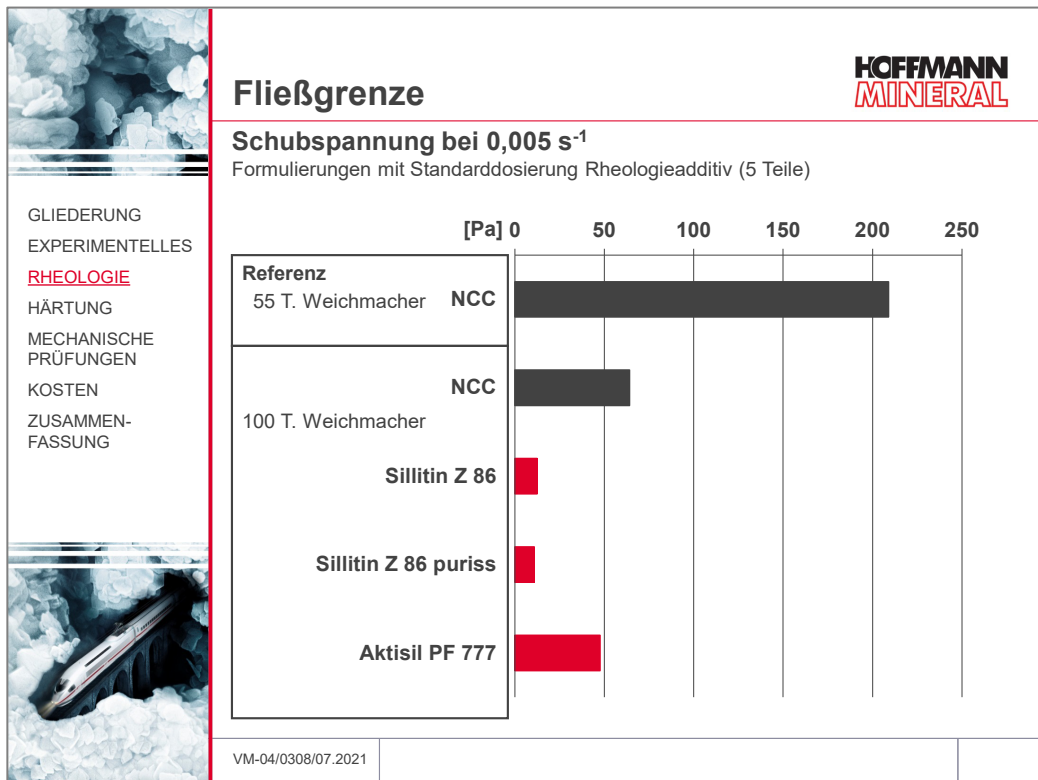
Im Vergleich zur Referenz ergeben sich - bedingt durch den erhöhten Weichmacheranteil - für alle Formulierungen niedrigere Viskositätswerte. Die Ergebnisse der einzelnen Formulierungen stehen dabei im Verhältnis zur Ölzahl des verwendeten Füllstoffs: natürliches Calciumcarbonat (Ölzahl 20 g/100g) zeigt die geringste Viskosität, nicht oberflächenbehandelte Neuburger Kieselerde (Ölzahl 55 g/100g) liegt auf etwas höherem Niveau.



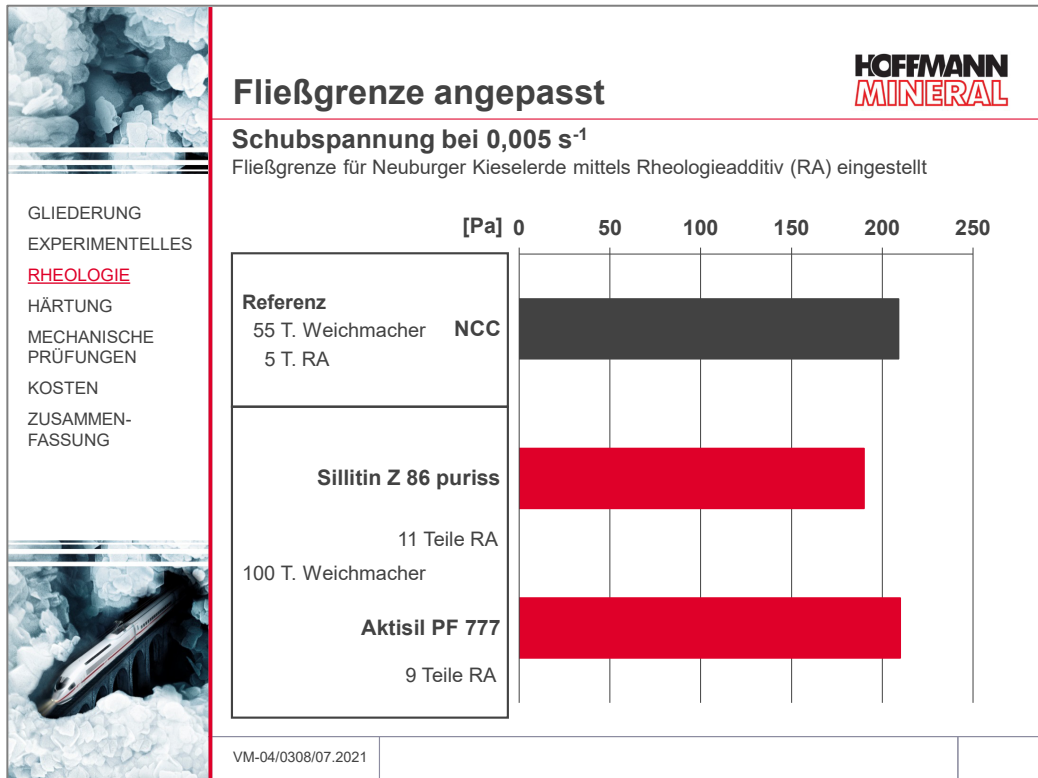
Fließgrenze

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 s⁻¹ ausgewertet.

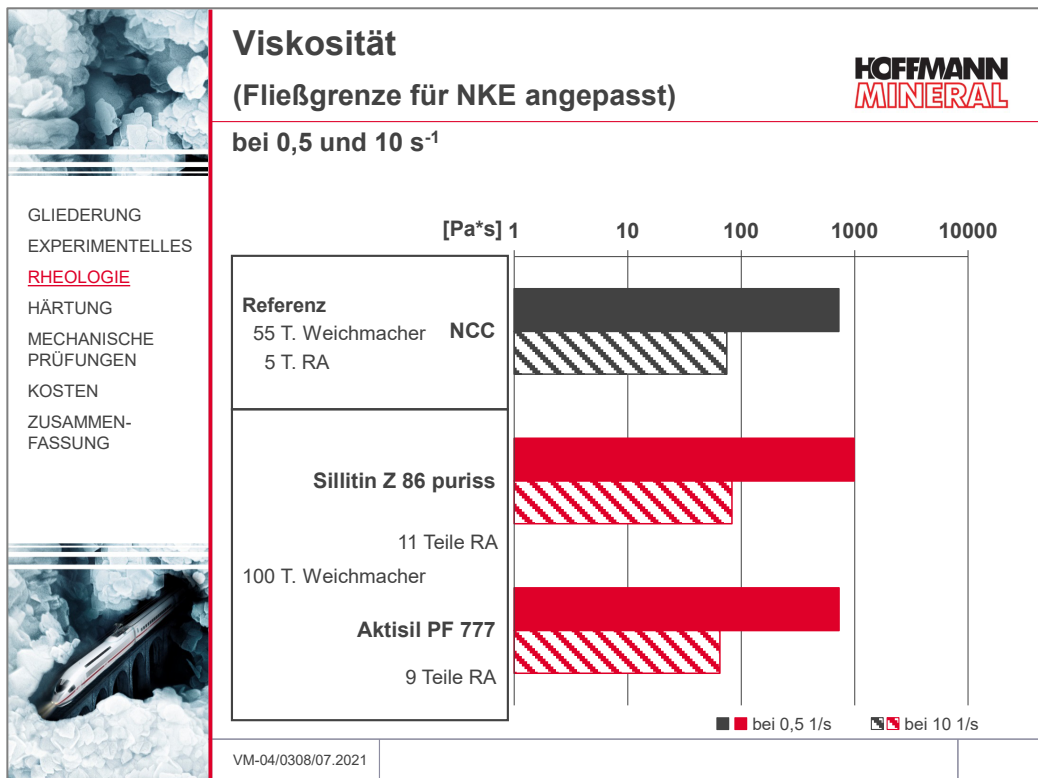
Durch den höheren Weichmachergehalt wird die Fließgrenze für alle Rezepturen stark reduziert. Während sich das mit der alkyl-funktionellen Gruppe modifizierte Aktisil PF 777 dabei ähnlich wie natürliches Calciumcarbonat verhält, geht die Fließgrenze mit Sillitin Z 86 und Sillitin Z 86 puriss, zwei Varianten der Neuburger Kieselerde ohne Oberflächenhandlung, auf deutlich niedrigere Werte zurück.



Um die Fließgrenze auf das Niveau der Referenz (mit 55 Gewichtsteilen Weichmacher) einzustellen, werden bei Verwendung von Sillitin – in der Grafik am Beispiel Sillitin Z 86 puriss dargestellt – ca. 11 Gewichtsteile Rheologieadditiv benötigt; mit der hydrophobierten Type Aktisil PF 777 genügen ca. 9 Gewichtsteile.



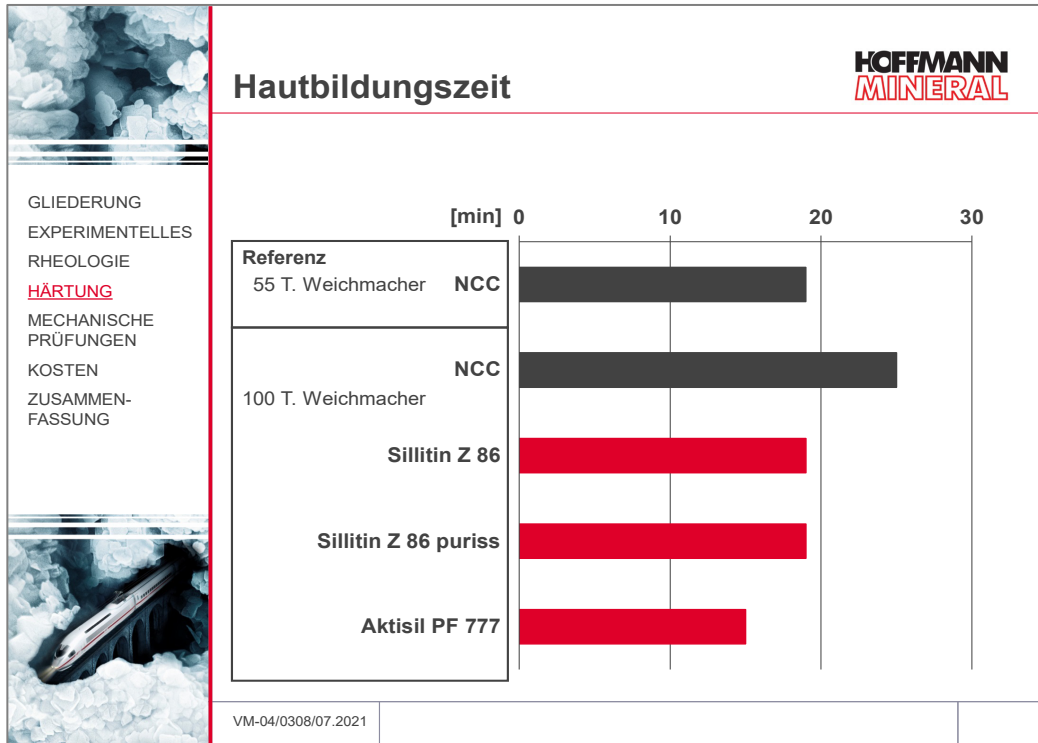
Bei angepasster Fließgrenze neigt Sillitin Z 86 puriss zu etwas höherer Viskosität, Aktisil PF 777 bleibt nahe der Referenz.



3.2 Härtung

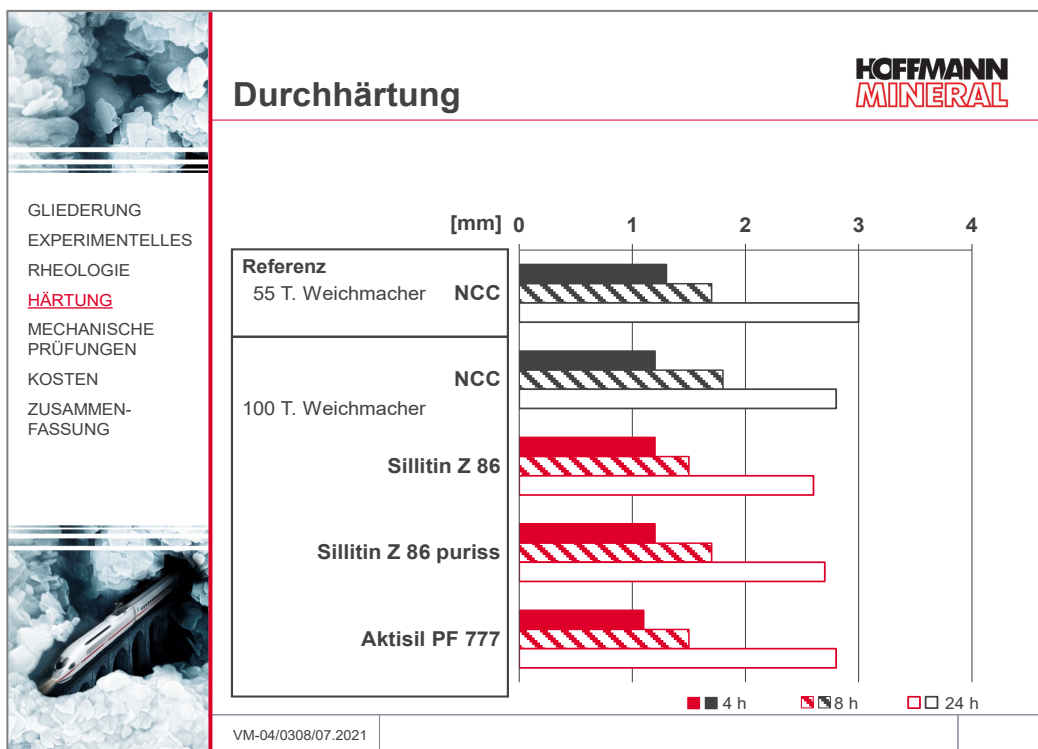
Für die Prüfung der Härtungsgeschwindigkeit wurde die Formulierung aus der Kartusche gespritzt. Die Lagerung der Proben während der Prüfung erfolgte bei Normklima (23°C / 50% relative Luftfeuchtigkeit). Als Hautbildungszeit wurde die Zeit betrachtet, nach der die Raupe berührt werden kann, ohne dass Reste der Formulierung am Finger haften.

Anders als natürliches Calciumcarbonat ergibt Neuburger Kieselerde ohne Oberflächenbehandlung bei erhöhtem Weichmacheranteil keine längere Hautbildungszeit. Aktisil PF 777 zeigt dagegen sogar eine schnellere 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

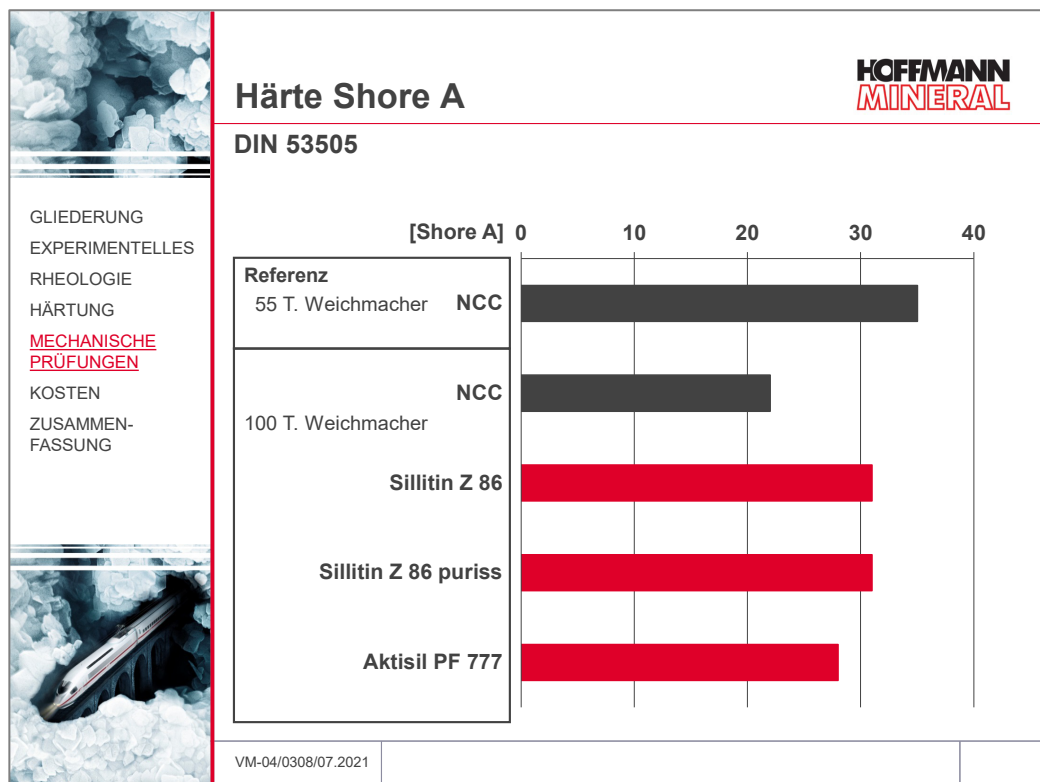
Zur Prüfung von Härte und Zugversuch wurden ca. 2 mm dicke Platten hergestellt. Nach Aushärten der Probeplatten für 14 Tage bei Normklima (23 °C / 50% rel. Luftfeuchtigkeit) wurden S2-Schulterstäbe nach DIN 53504 ausgestanzt und geprüft.

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

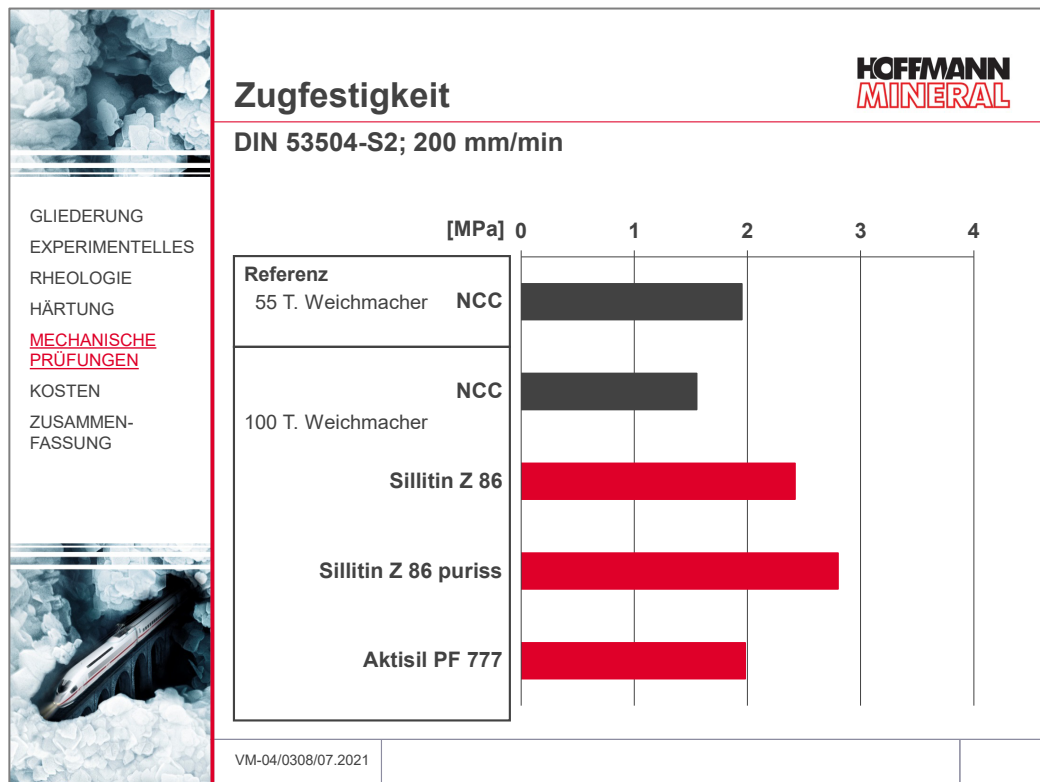
Die Härte wurde an gestapelten Abschnitten der Probeplatte (Gesamthöhe ca. 6 mm) bestimmt.

Im Gegensatz zur Formulierung mit natürlichem Calciumcarbonat ist der Härteverlust durch die Weichmachererhöhung bei den Rezepturen mit Neuburger Kieselerde deutlich geringer ausgeprägt.

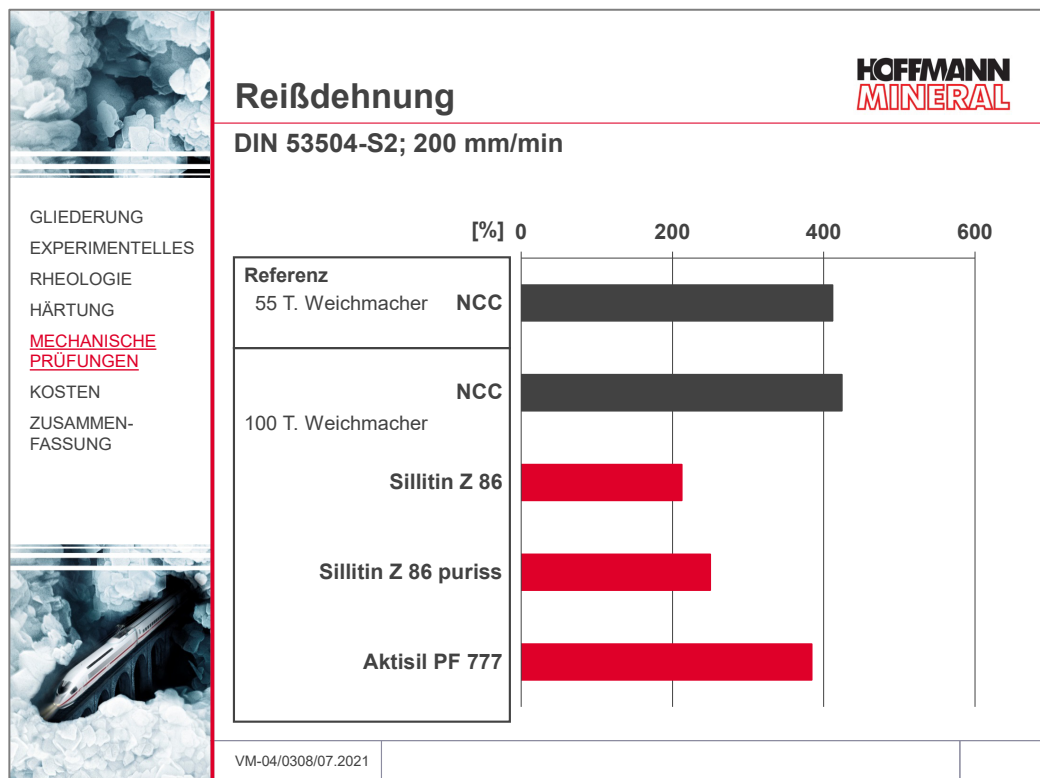


Zugversuch nach DIN 53504

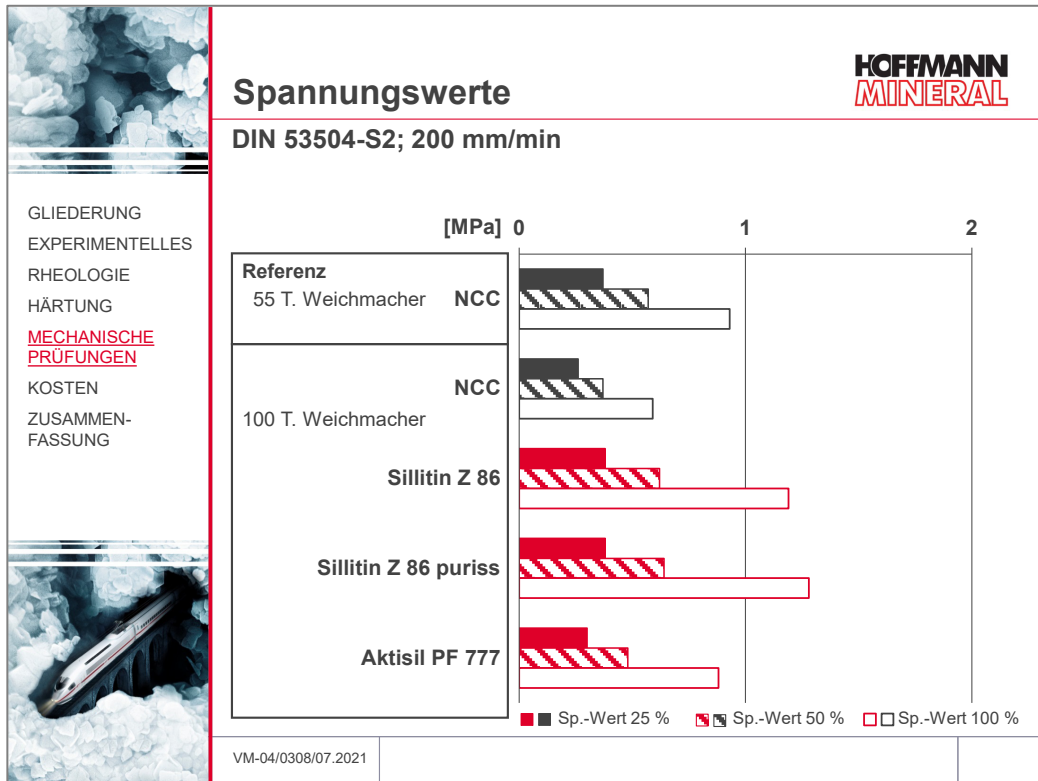
Neuburger Kieselerde ohne Oberflächenmodifizierung, speziell die physikalisch nachbehandelte Puriss-Variante mit verbesserten Dispergiereigenschaften, zeigt eine deutliche Festigkeitszunahme gegenüber Calciumcarbonat. Das hydrophobierte Aktisil PF 777 bleibt auf Referenzniveau.



Auch die Reißdehnung ist mit Aktisil PF 777 ähnlich der Referenz, wogegen die beiden unbehandelten Kieselerdetypen Sillitin Z 86 und Sillitin Z 86 puriss deutlich zurückbleiben.



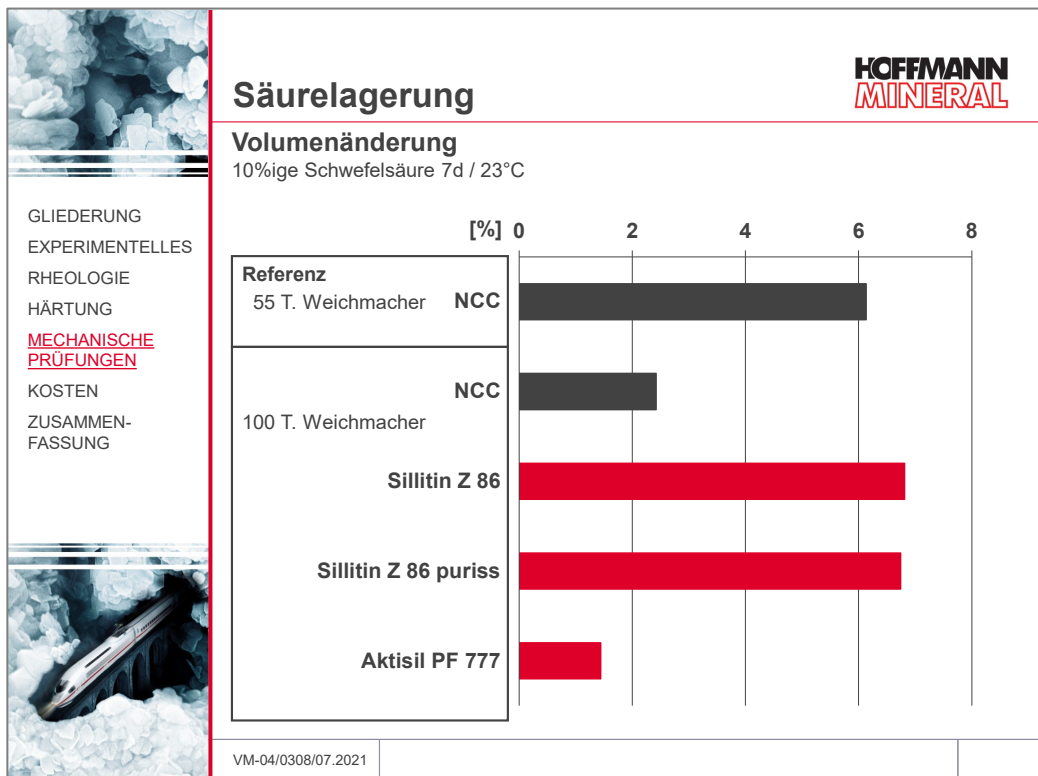
Bis 50% Dehnung werden auch mit Neuburger Kieselerde niedrige Spannungswerte erzielt, für Aktisil PF 777 bleibt das Spannungs-/Dehnungsverhältnis bis 100% Dehnung vergleichbar.



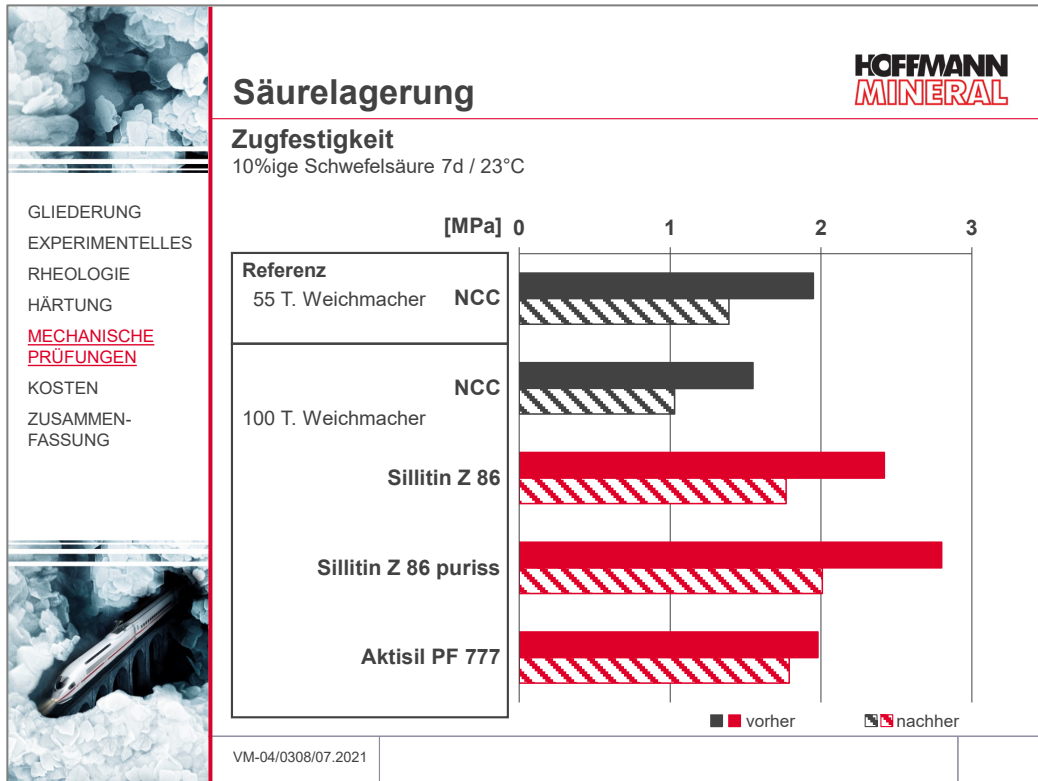
Säurelagerung

Aus den Probeplatten wurden S2-Stäbe ausgestanzt und für 7 Tage in 10%-iger Schwefelsäure bei 23°C gelagert. Die Messung des Quellverhaltens und der Zugversuch erfolgten unmittelbar nach der Entnahme aus dem Säurebad.

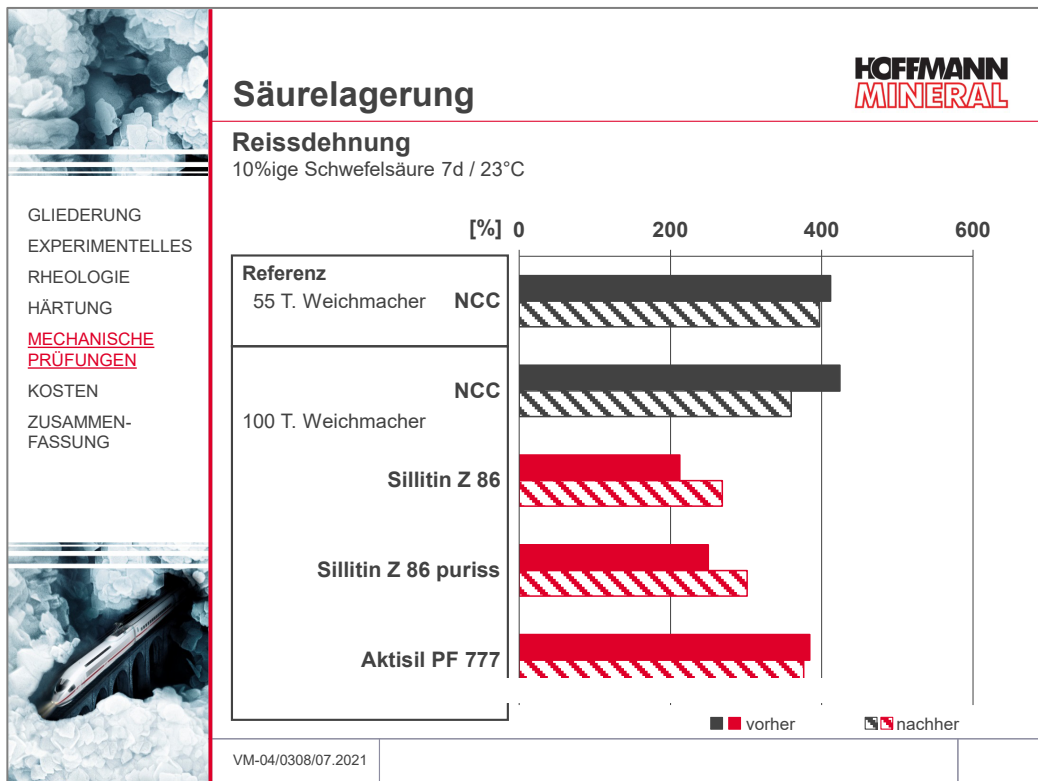
Die Quellung der Probekörper mit Sillitin Z 86 und Sillitin Z 86 puriss entspricht der der Referenzrezeptur, für Aktisil PF 777 und das natürliche Calciumcarbonat mit erhöhtem Weichmachergehalt ist die Volumenzunahme deutlich geringer.



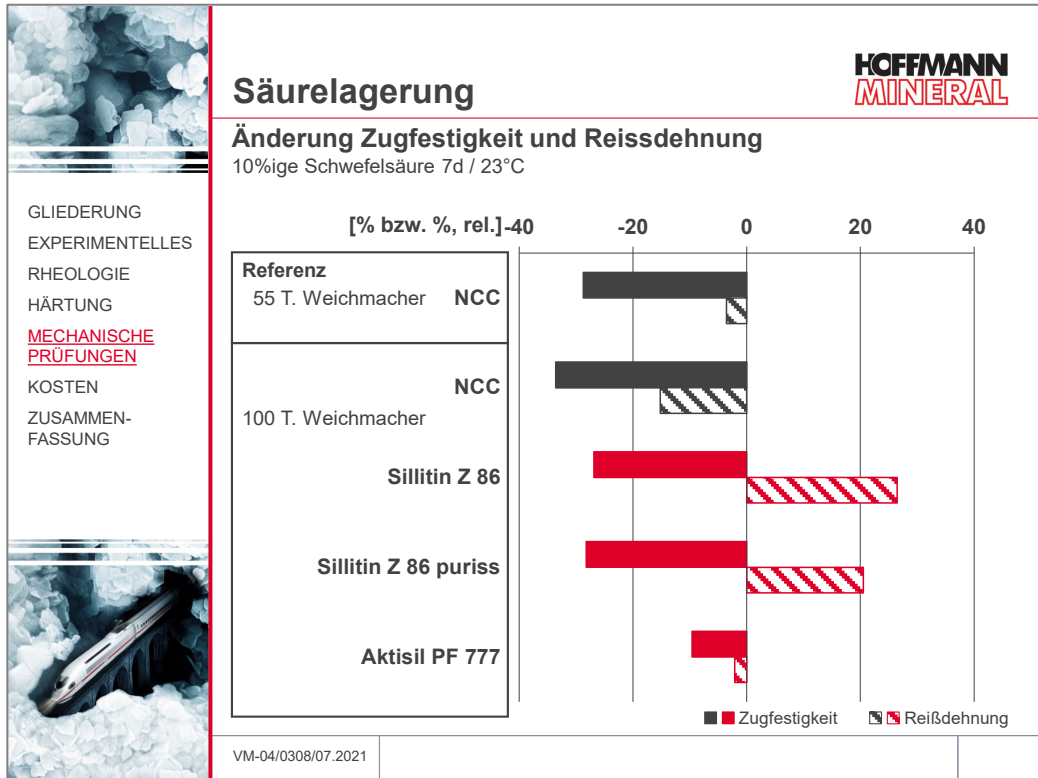
Im Zugversuch zeigen alle Formulierungen einen Rückgang der Zugfestigkeit. Aktisil PF 777 weist dabei den geringsten Verlust auf.



Die Reissdehnung nimmt mit Calciumcarbonat durch die Säurelagerung ab, für Sillitin Z 86 und Sillitin Z 86 puriss kann ein Anstieg festgestellt werden. Aktisil PF 777 bleibt etwa auf Ursprungsniveau.

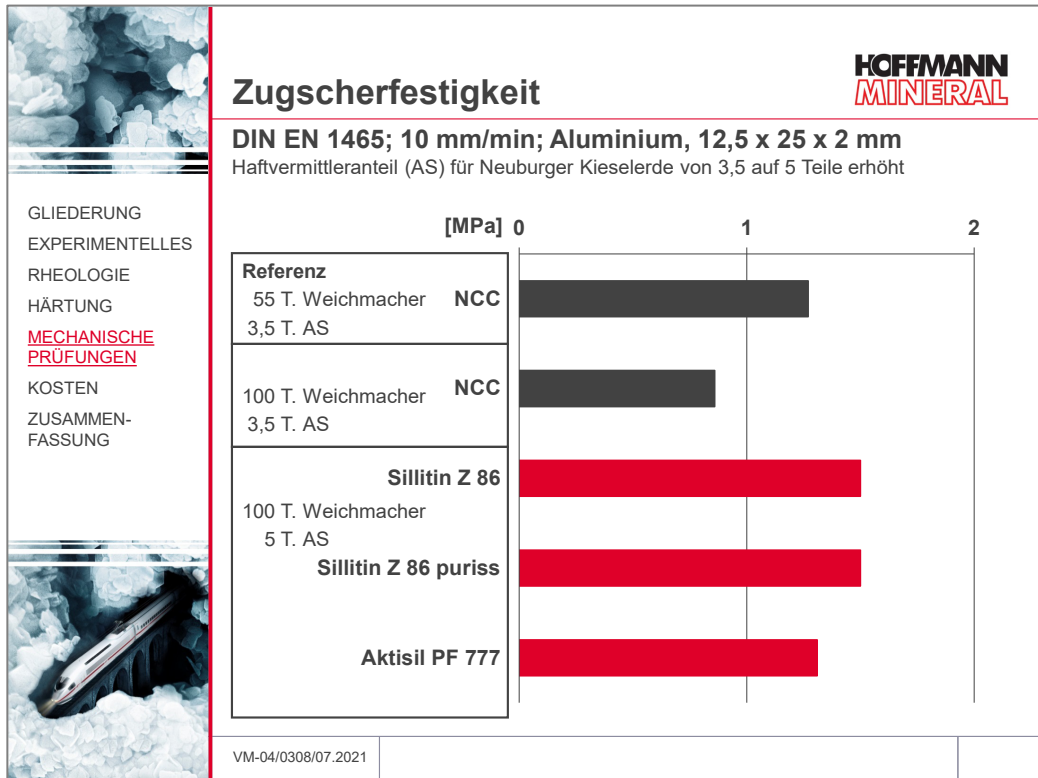


Besonders deutlich wird dies bei der Gegenüberstellung der prozentualen Änderungen: die Säureeinwirkung verursacht bei den nicht oberflächenbehandelten Kieselerdetypen Sillitin Z 86 und Sillitin Z 86 puriss etwa den gleichen Verlust in der Zugfestigkeit wie bei natürlichem Calciumcarbonat, die Reißdehnung nimmt dagegen mit Kieselerde zu. Aktisil PF 777 ist sowohl bei der Zugfestigkeit als auch bei der Reißdehnung wesentlich beständiger als die restlichen Füllstoffe.



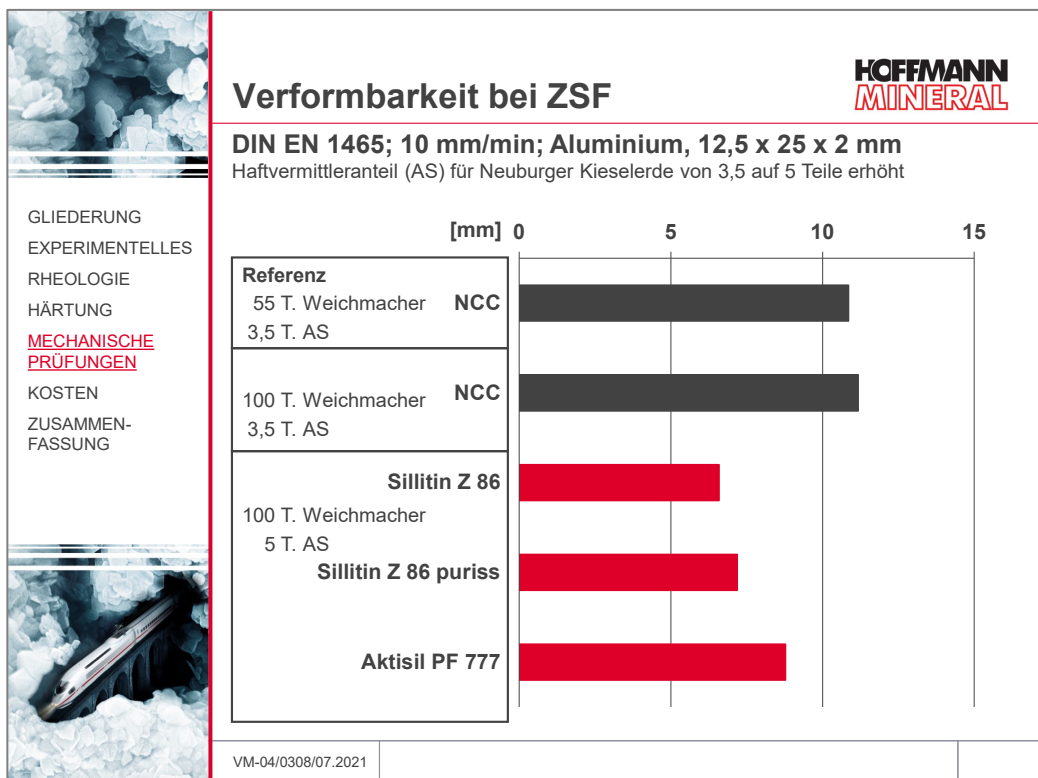
Zugscherversuch nach DIN EN 1465

Durch die Weichmachererhöhung fällt die Zugscherfestigkeit mit natürlichem Calciumcarbonat deutlich ab. Neuburger Kieselerde ohne Oberflächenmodifizierung zeigt dagegen eher höhere Festigkeiten, Aktisil PF 777 bleibt auf Referenzniveau.



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.

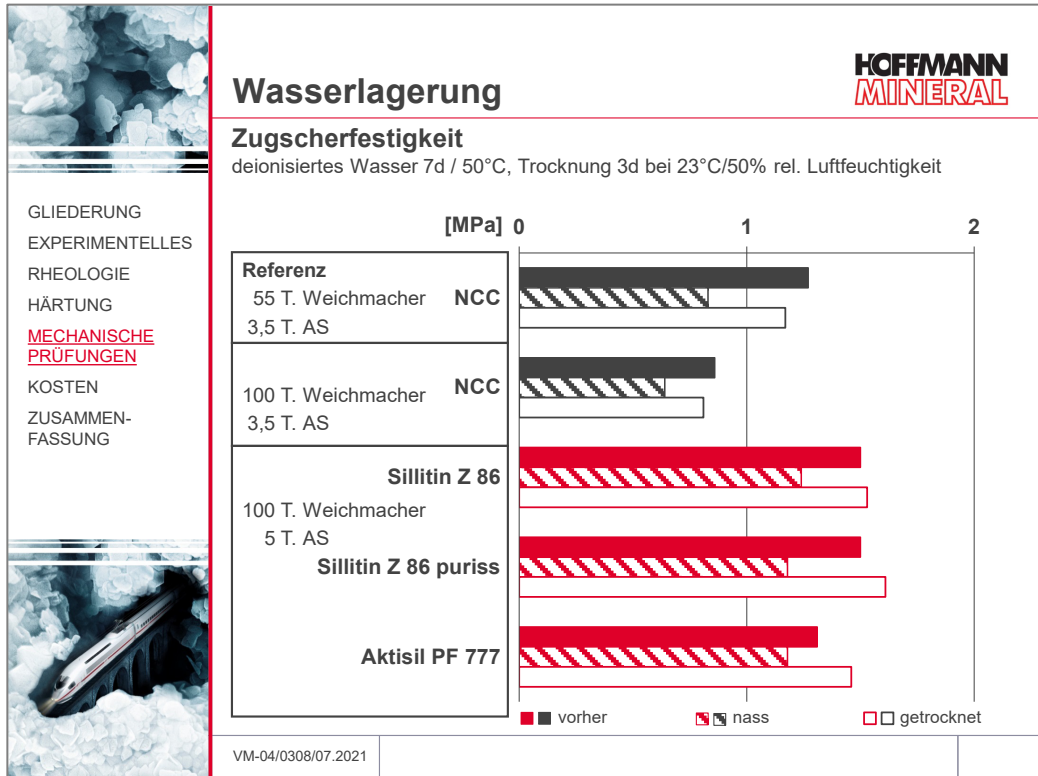
Jedoch entspricht die gemessene Strecke von 6-8 mm bei einer Klebschichtdicke von 2 mm immer noch einer möglichen Verformbarkeit von umgerechnet 300-400%.



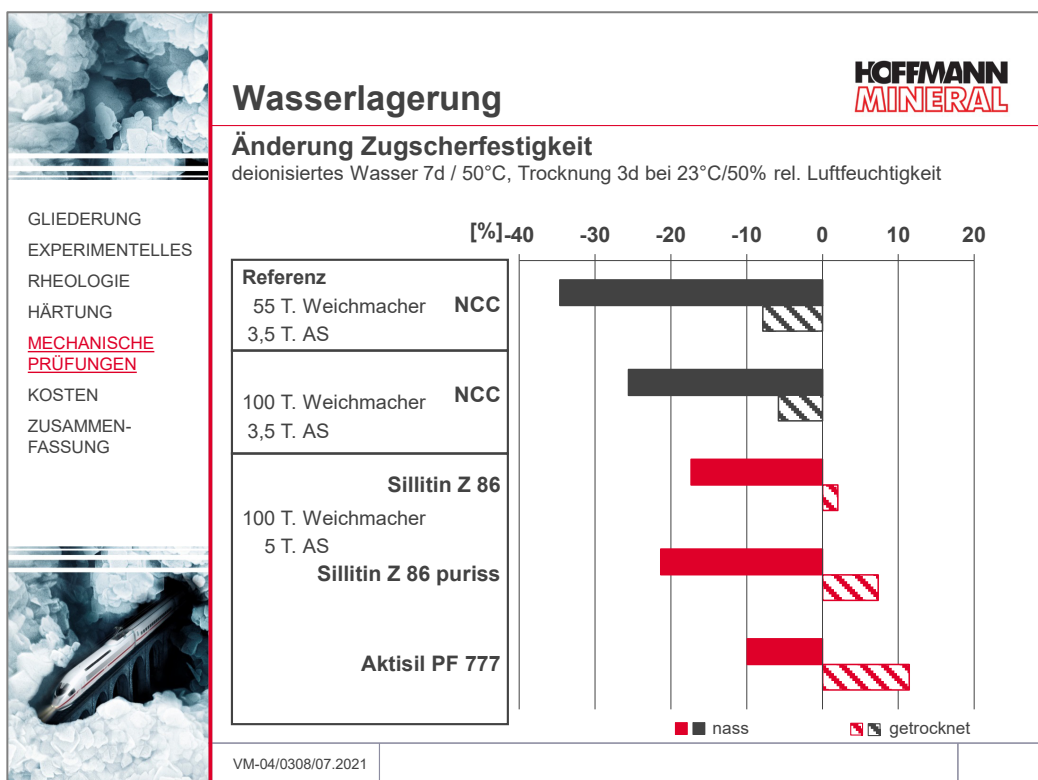
Warmwasser-Beständigkeit

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. Nach der Rücktrocknung erreichen die Formulierungen mit Calciumcarbonat nicht mehr die ursprüngliche Festigkeit, wogegen die Rezepturen mit Neuburger Kieselerde sogar höhere Werte als vor der Wasserlagerung ergeben.

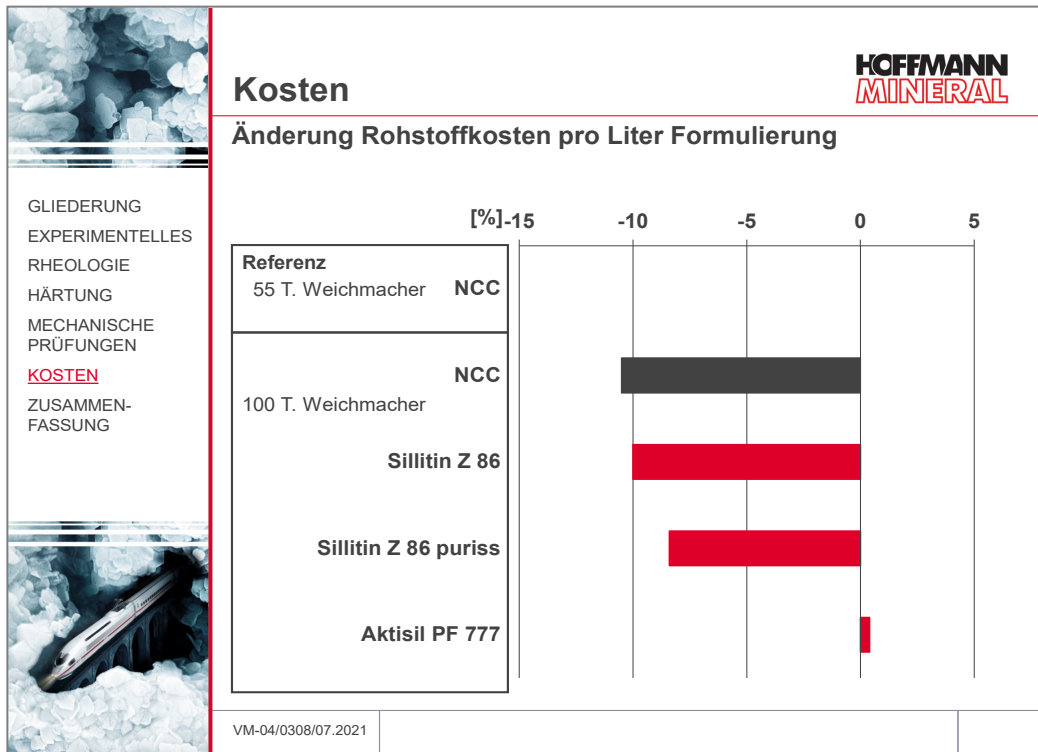


Auch bei der Wasserlagerung verdeutlicht die Gegenüberstellung der prozentualen Änderungen die gute Beständigkeit von Neuburger Kieselerde, speziell von Aktisil PF 777.

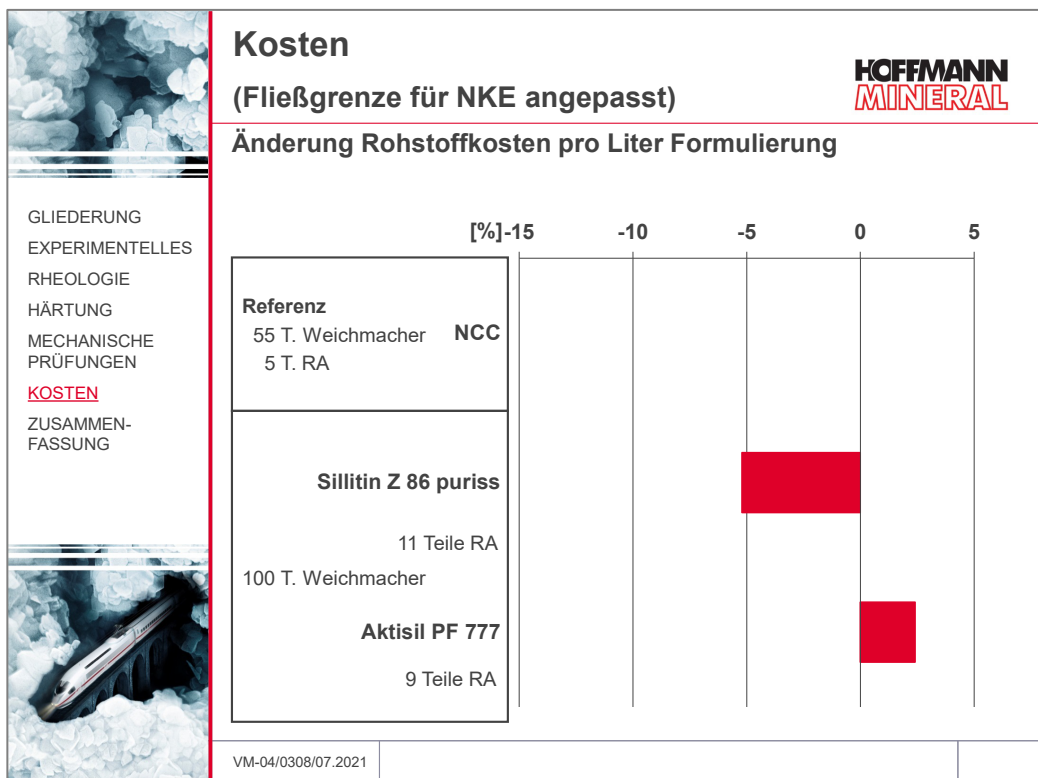


4 Kosten

Dargestellt sind die Rohstoffkosten pro Liter Formulierung im Vergleich zur Referenzrezeptur mit natürlichem Calciumcarbonat und 55 Gewichtsteilen Weichmacher.³ Durch den höheren Weichmacheranteil kann deutlich preisgünstiger formuliert werden. Aktisil PF 777 hat aufgrund des zusätzlichen Prozessschritts der Oberflächenbehandlung einen höheren Rohstoffpreis und verhält sich deshalb in der Formulierung annähernd kostenneutral.



Auch bei angepasster Fließgrenze und somit höheren Rohstoffkosten für das Rheologieadditiv bleiben die Formulierungskosten mit Sillitin unter der Referenz. Mit Aktisil PF 777 ist ein geringer Kostenanstieg zu verzeichnen.



³ Basis Rohstoffpreise: Deutschland

5 Zusammenfassung

Neuburger Kieselerde bietet (trotz erhöhtem Weichmacherbedarf) im Vergleich zu natürlichem Calciumcarbonat:

- helle Farbtöne können mit Sillitin Z 89 bzw. Sillitin V 88 dargestellt werden
- keine Änderung der Lagerstabilität (6 Monate bei Raumtemperatur)
- Fließgrenze frei einstellbar über den Anteil an Rheologieadditiv
- verbesserte Zugfestigkeit bei geringerer Reißdehnung mit Sillitin, Aktisil PF 777 zeigt ähnliche Eigenschaften im Zugversuch wie Calciumcarbonat
- vergleichbar niedrige Spannungswerte bis 50% Dehnung mit Sillitin, mit Aktisil PF 777 bis 100% Dehnung
- **höhere Zugscherfestigkeit mit Sillitin, Aktisil PF 777 bleibt auf Referenzniveau**
- **bessere Beständigkeit gegen Warmwasser und Schwefelsäure, 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.