

# **Kalzinierte Neuburger Kieselerde**

## **in Thermoplasten:**

### **Polybutylenterephthalat (PBT)**

Verfasser: Hubert Oggermüller  
Petra Zehnder



VM / Dr. Alexander Risch

## Inhalt

- 1 Einleitung
  
- 2 Experimentelles
  - 2.1 Neuburger Kieselerde
  - 2.2 Füllstoffkennwerte
  - 2.3 Compoundierung und Spritzgießen
  
- 3 Ergebnisse
  - 3.1 Farbe der Compounds
  - 3.2 Schmelze-Volumenfließrate
  - 3.3 Wärmeformbeständigkeit
  - 3.4 Zugversuch
    - Zugmodul
    - Zugfestigkeit und Bruchdehnung
  - 3.5 Biegeversuch
    - Biegemodul
    - Biegefestigkeit und Biegedehnung
  - 3.6 Schlagzähigkeit Charpy
    - Kerbschlagzähigkeit
    - Schlagzähigkeit ungekerbte Proben
  - 3.7 Schwarze Compounds
  - 3.8 Übersicht: Performance in PBT
  
- 4 Zusammenfassung
  
- 5 Anhang: Ergebnistabelle

# 1 Einleitung

Polybutylenterephthalat (PBT) findet als Werkstoff in vielen Bereichen Anwendung, überwiegend im Automobilsektor und in der Elektrotechnik.

Wichtige Eigenschaften sind hierbei gute Verarbeitbarkeit, hohe Festigkeit und Steifigkeit, hohe Maßhaltigkeit, gutes Reibungs- und Verschleißverhalten sowie eine gute chemische Widerstandsfähigkeit gegen viele Lösemittel.

Für verzugsarme Teile mit guten Oberflächen werden zur Eigenschaftsanpassung oft Glaskugeln eingesetzt.

Mineralisch gefüllte Compounds sind aufgrund des schwachen Eigenschaftsprofils bisher kaum verfügbar.


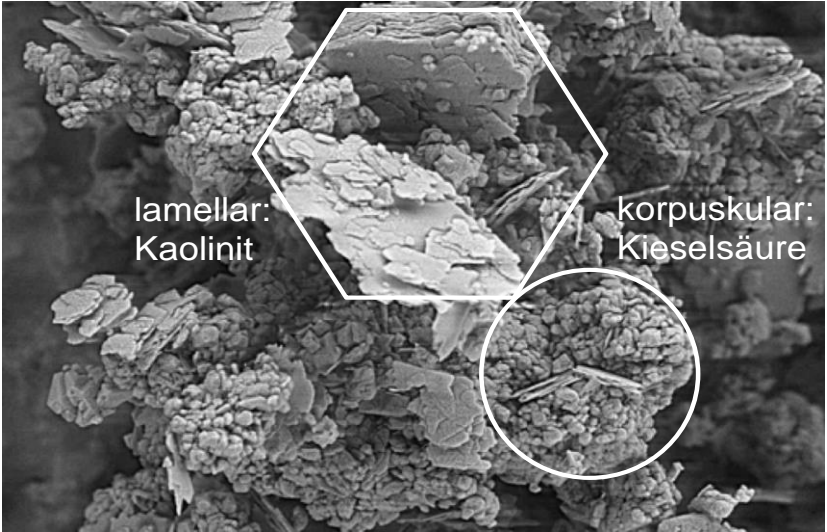

In der vorliegenden Untersuchung wird kalzinierte Neuburger Kieselerde als funktioneller Füllstoff für PBT vorgestellt.

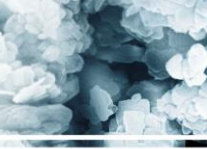
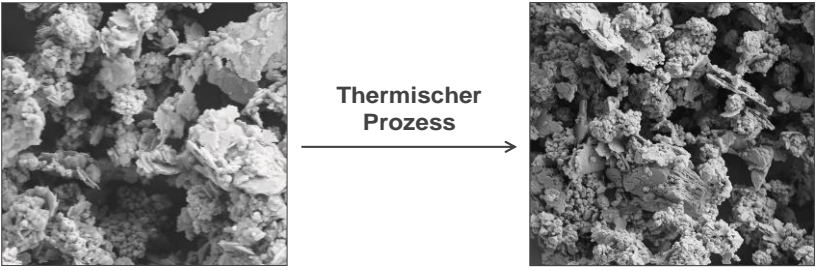

Aufgezeigt wird ein Vergleich des Eigenschaftsprofils von Aktifit VM, einer kalzinierten, oberflächenbehandelten Neuburger Kieselerde und oberflächenbehandelten Glaskugeln im Hinblick auf Fließfähigkeit, Wärmeformbeständigkeit und mechanische Eigenschaften.

## 2 Experimentelles

### 2.1 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. Die besondere morphologische Zusammensetzung der Neuburger Kieselerde, die eine eigene Mineralklasse darstellt, wird in einer REM-Aufnahme veranschaulicht.

	<h3>Struktur der Neuburger Kieselerde</h3> <p>10.000-fache Vergrößerung</p>  <p><b>HOFFMANN MINERAL</b></p>
EINLEITUNG	
<b>EXPERIMENTELLES</b>	
ERGEBNISSE	
ZUSAMMENFASSUNG	
ANHANG	
	
VM-02/0715/09.2016	

	<h3>Kalzinierte Neuburger Kieselerde</h3> <p>Durch einen nachgeschalteten thermischen Prozess entstehen die kalzinierten Produkte <b>Silfit</b> und <b>Aktifit</b>, auf Basis von SILLITIN Z 86.</p>  <p><b>HOFFMANN MINERAL</b></p>
EINLEITUNG	
<b>EXPERIMENTELLES</b>	
ERGEBNISSE	
ZUSAMMENFASSUNG	
ANHANG	
	
Zusätzliche anwendungstechnischen Vorteile sowie Entfernung des enthaltenen Kristallwassers des Kaolinitanteils. Der Kieselsäureanteil bleibt unverändert.	
VM-02/0715/09.2016	

Beim Kalzinieren wird die Neuburger Kieselerde einer thermischen Behandlung unterzogen. Die Komponenten und der thermische Prozess führen zu einem Produkt, das als funktioneller Füllstoff spezielle anwendungstechnische Vorteile bietet.

## 2.2 Füllstoffkennwerte

Die Tabelle gibt einen Überblick über die wichtigsten Kennwerte der verwendeten Füllstoffe.

 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 		Füllstoffe und Kennwerte		HOFFMANN MINERAL
		Füllstoff	Beschreibung	Oberflächen- behandlung
		Glaskugeln	$d_{50}$ : 15-30 $\mu\text{m}$ , $d_{90}$ : 30-80 $\mu\text{m}$	für PBT geeignet
		Aktifit VM	Kalzinierte Neuburger Kieselerde $d_{50}$ : 2 $\mu\text{m}$ , $d_{97}$ : 10 $\mu\text{m}$ hydrophob Feuchtigkeit kleiner gleich 0,1 % auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, Keine Vortrocknung notwendig	Vinylsilan
		VM-02/0715/09.2016		

Aktifit VM ist eine aktivierte kalzinierte Neuburger Kieselerde, bei der die Oberfläche mit einem speziellen Vinylsilan modifiziert wurde.

Als Vergleich diente eine für PBT geeignete Glaskugeltype.

## 2.3 Compoundierung und Spritzgießen

Basis für die Versuche war ein stabilisiertes, mittelviskoses PBT. Die Zusammensetzung der Compounds bestand aus 70 Gewichtsprozent Polymer und 30 Gewichtsprozent Füllstoff bzw. Glaskugeln.

Compoundiert wurde auf einem Zweischneckenextruder ZSK 30 (Schneckendurchmesser 30 mm) der Firma Werner & Pfleiderer.

Bei der Compoundierung wurde das PBT im Hauptstrom vorgegeben und der Füllstoff über eine Seitenstrombeschickung der Polymerschmelze zugeführt. Die extrudierten Stränge wurden im Kaltabschlag granuliert.

Die Herstellung der Probekörper fand auf einer Schneckenextruder-Spritzgießmaschine der Firma Krauss Maffei unter Verwendung eines Probekörperwerkzeugs nach ISO 294 mit auswechselbaren Einsätzen für die entsprechenden Probekörper statt. Vor der Verarbeitung wurde das Compoundgranulat mindestens 16 Stunden in einem Vakuum-Trockenofen bei 80 °C vorgetrocknet. Die Restfeuchte lag dann bei <0,04 %.

Die PBT-Granulate wurden bei einer Massetemperatur von 260 °C und einer Werkzeugtemperatur von 80 °C verspritzt.

Compoundierung, Spritzgießen und anschließende Prüfungen erfolgten bei A. Schulman in Kerpen.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Farbe der Compounds

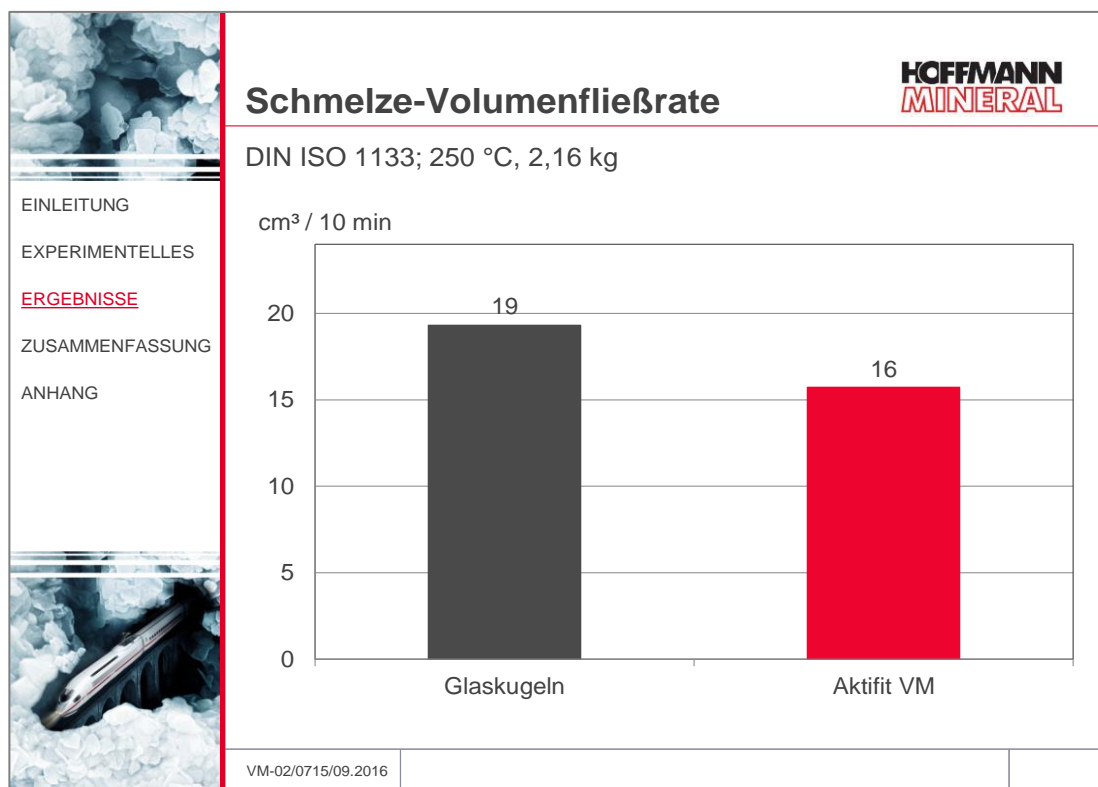
Die Grafik zeigt Ausschnitte der Musterplatten, fotografiert unter gleichen Lichtbedingungen.



Aktifit VM ergibt dabei eine sehr neutrale Eigenfarbe des Compounds.

#### 3.2 Schmelze-Volumenfließrate

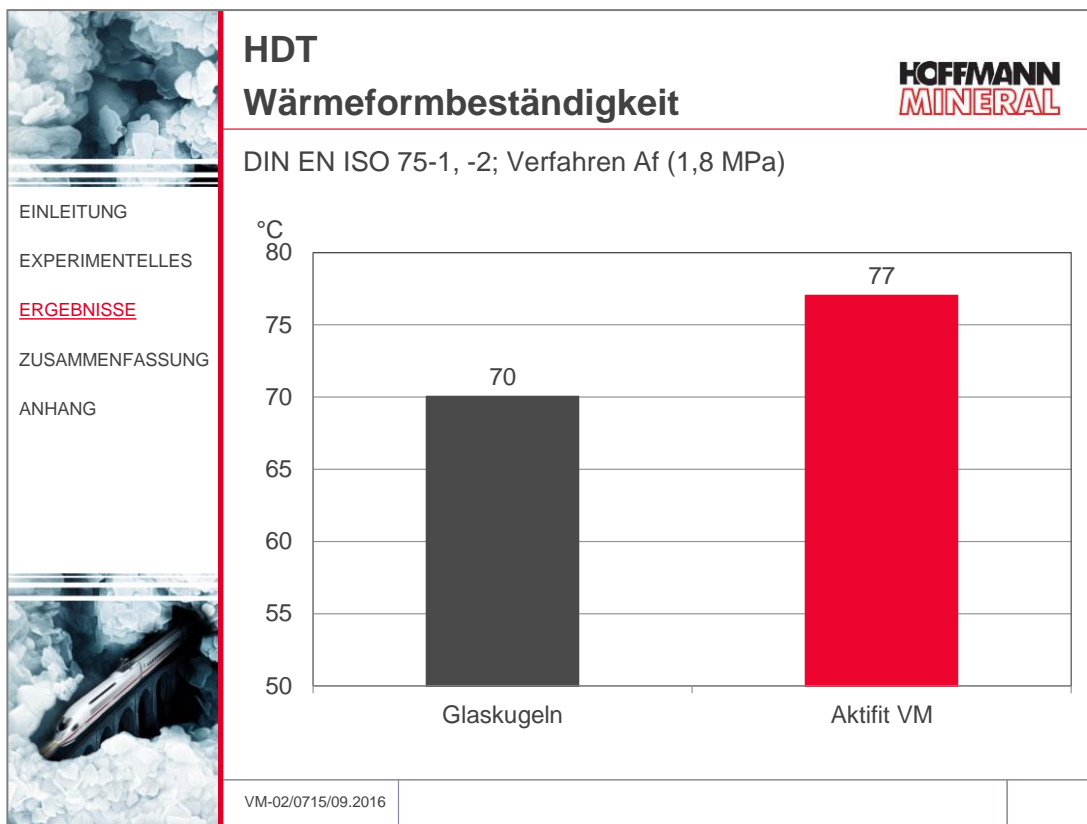
Granulatproben für diese Prüfung wurden aus dem vorgetrockneten Granulat für das Spritzgießen der Probekörper entnommen.



Die Fließfähigkeit mit Aktifit VM ist etwas niedriger als mit Glaskugeln.

### 3.3 Wärmeformbeständigkeit

Zur Bestimmung der HDT (Heat Distortion Temperature) wurde der Probekörper im 3-Punkt-Biegeprinzip einer konstanten Last ausgesetzt und mit einer Heizrate von 120 K/h erwärmt. Die benötigte Last wurde in Abhängigkeit von der Probekörperdicke so berechnet, dass – sich beim Verfahren A – eine Randfaserspannung von 1,8 MPa ergab. Als HDT gilt die Temperatur beim Erreichen der festgelegten Standarddurchbiegung (0,2 % Randfaserdehnung).

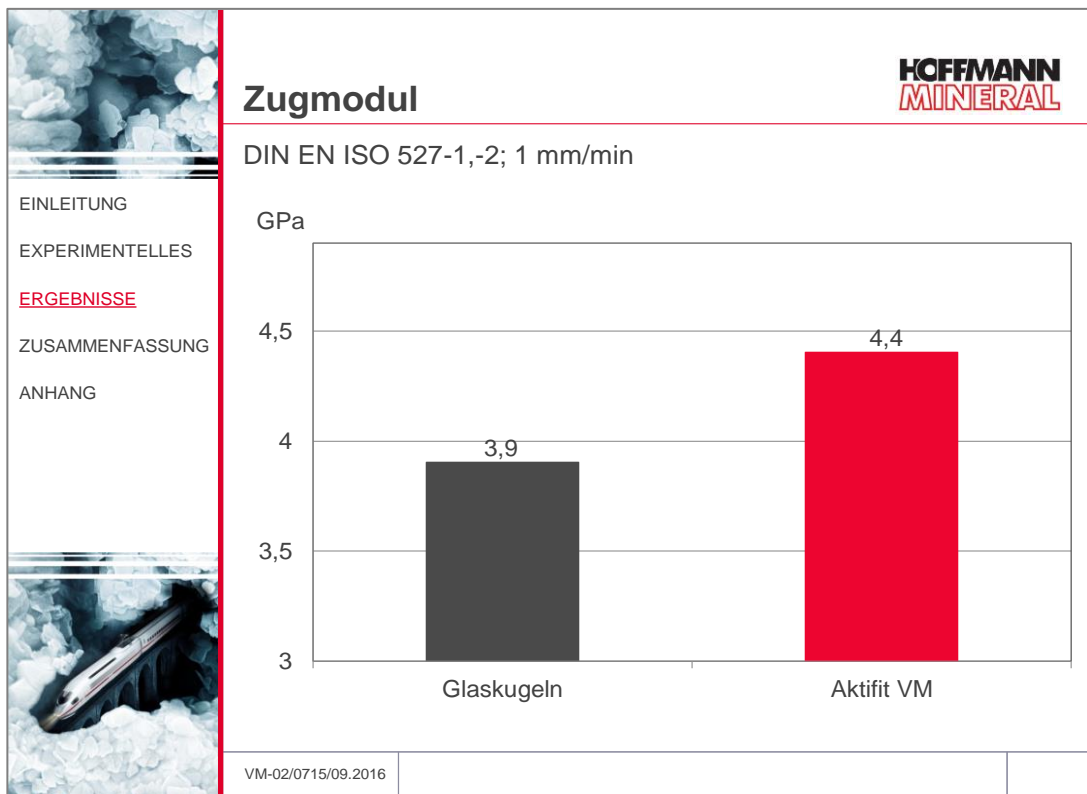


Mit Aktifit VM liegt die Temperatur etwas höher als mit den Glaskugeln und weist somit eine leicht erhöhte Wärmeformbeständigkeitstemperatur auf.

### 3.4 Zugversuch

#### Zugmodul

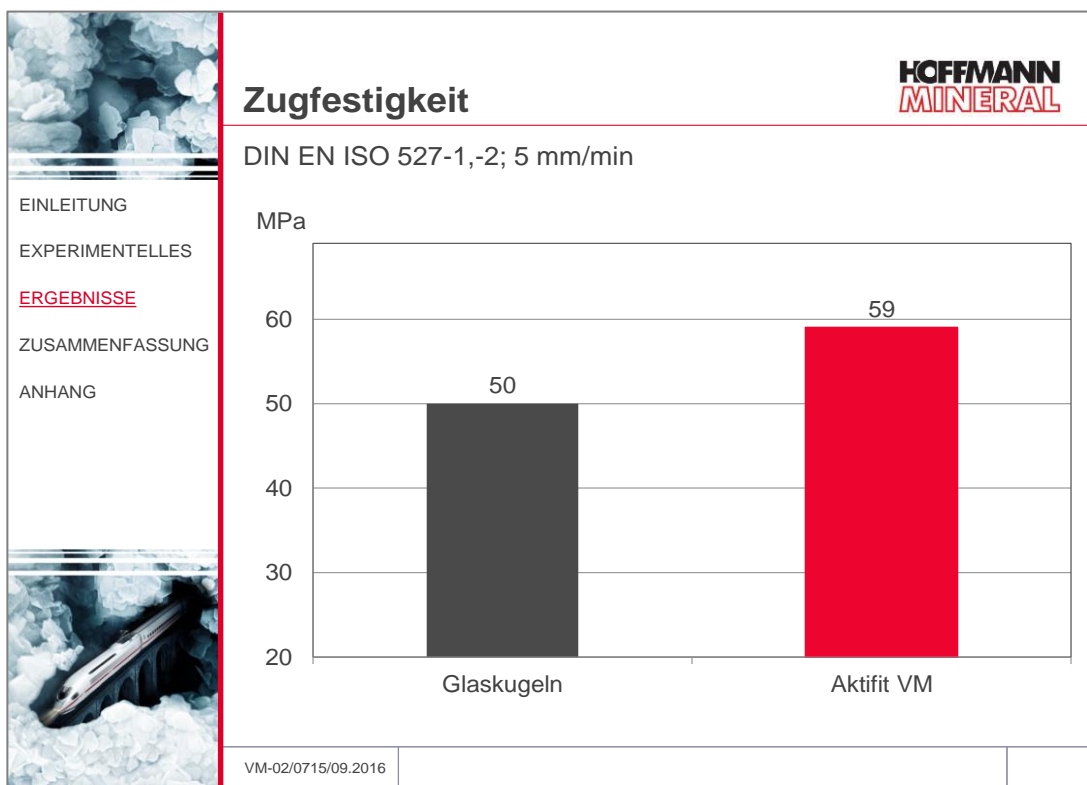
Stellvertretend für die Steifigkeit eines Materials wurde der Zugmodul im Zugversuch bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min ermittelt.



Aktifit VM ergibt eine um etwa 12 % höhere Steifigkeit als die Glaskugeln.

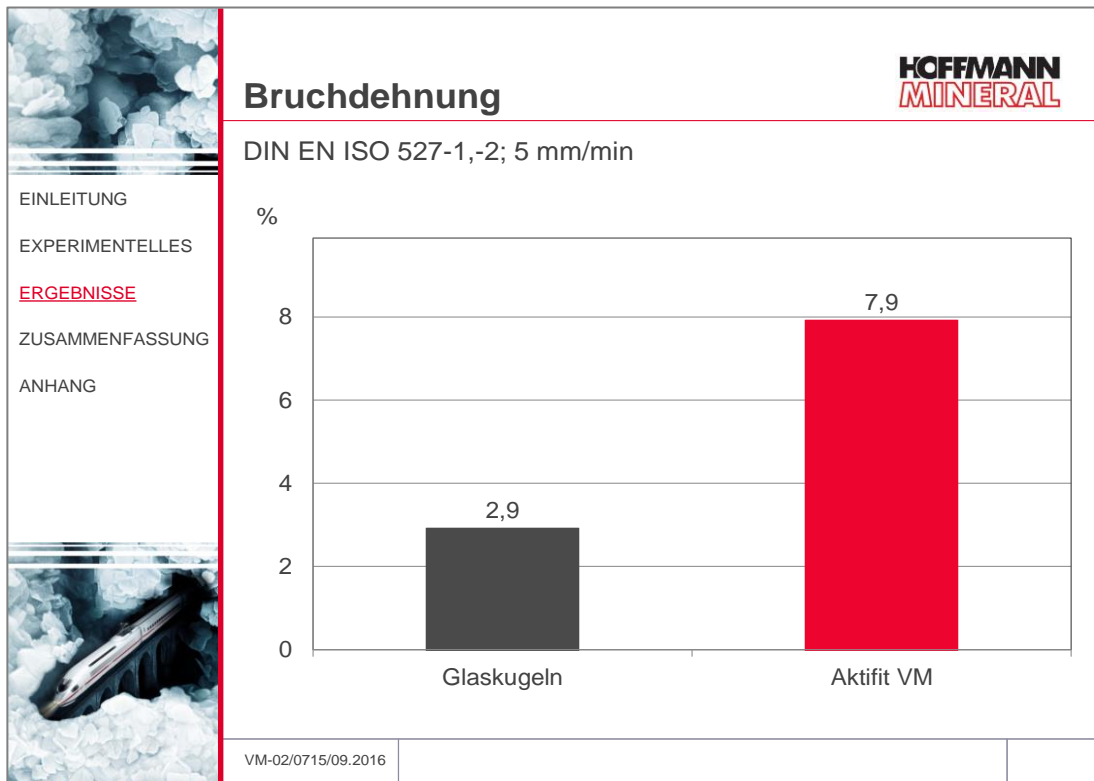
#### Zugfestigkeit und Bruchdehnung

Die Prüfung erfolgte am Probekörper Typ 1A mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min bis zum Bruch der Proben.



Die mit Aktifit VM erzielte Festigkeit liegt rund 18 % höher als mit den Glaskugeln.



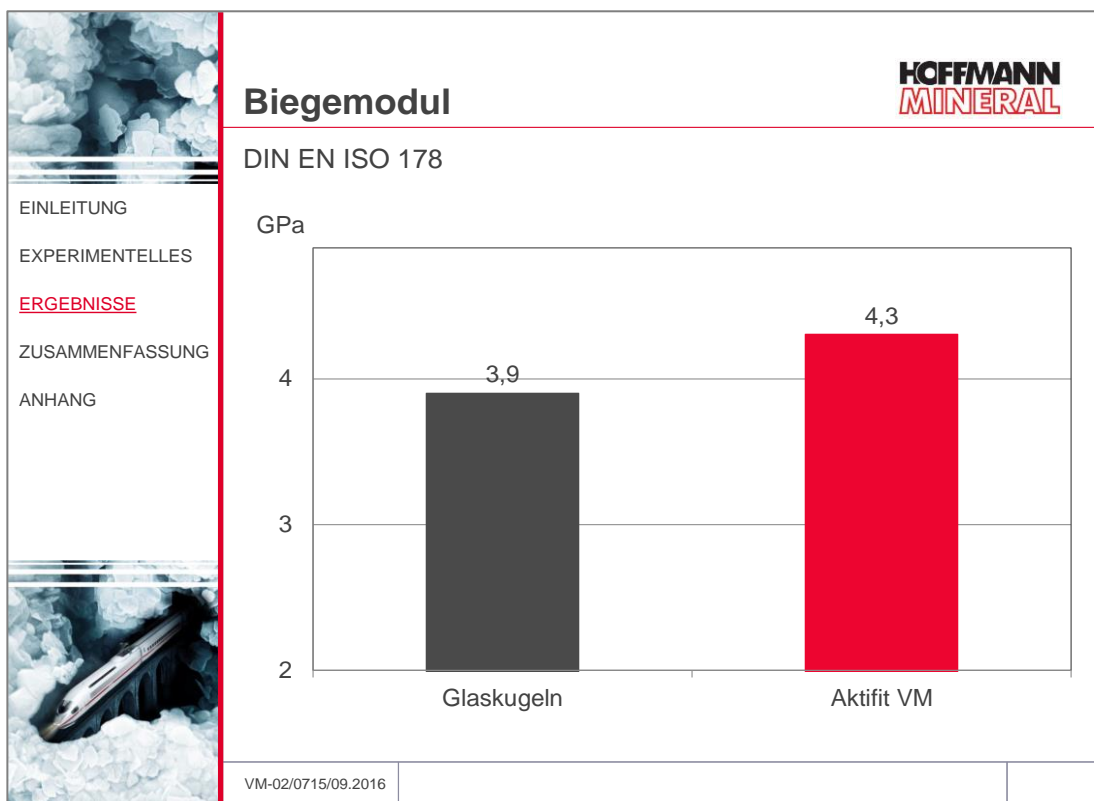


Im Vergleich zum Wettbewerbsfüllstoff brechen die Proben mit Aktifit VM erst bei etwa doppelter Dehnbeanspruchung. Nutzbar wird dieser Effekt bei allen Anwendungen, wo Bauteile beim Einbau einer bestimmten Verformung widerstehen müssen, wie zum Beispiel Schnapphakenverbindungen.

### 3.5 Biegeversuch

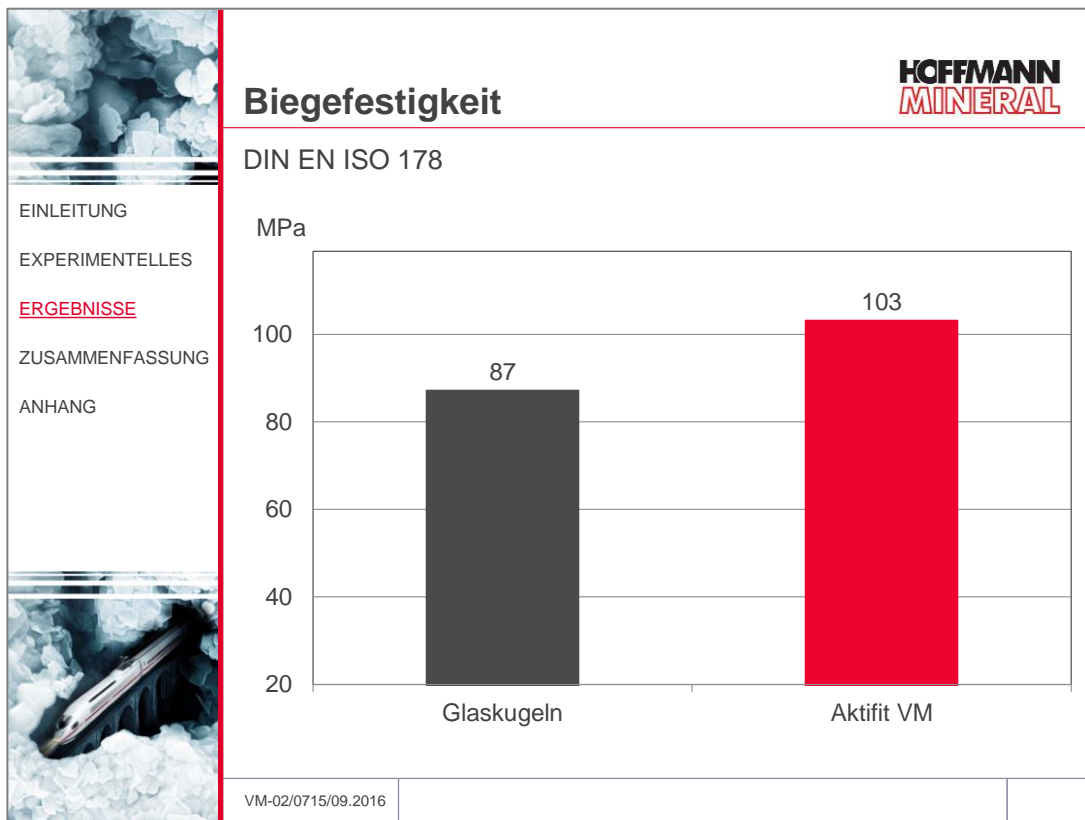
Der 3-Punkt-Biegeversuch wurde gemäß DIN EN ISO 178 durchgeführt. Grundsätzlich resultieren im Biegeversuch ähnliche Ergebnisse wie im Zugversuch.

#### Biegemodul

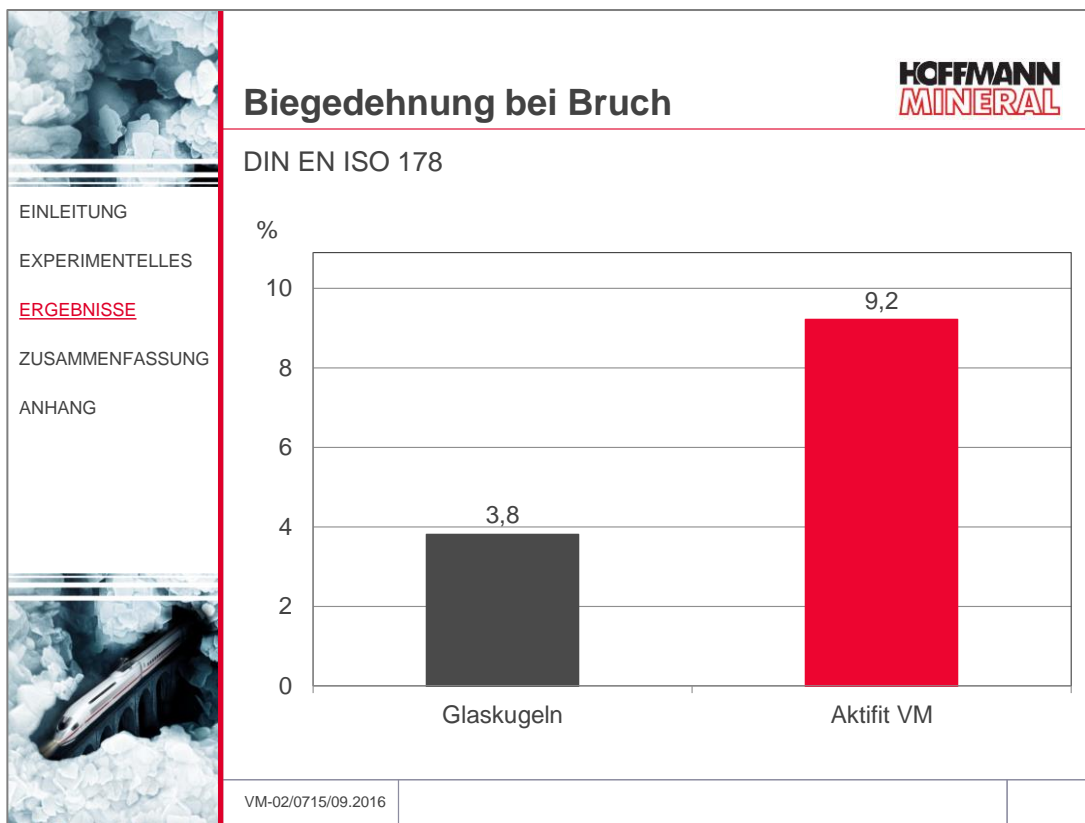


Aktifit VM ergibt eine höhere Biegesteifigkeit als die Glaskugeln, deren Ausprägung in etwa dem im Zugversuch bestimmten Modul entspricht.

## Biegefestigkeit und Biegedehnung



Die Biegefestigkeit ist mit Aktifit VM um 18 % höher als mit den Glaskugeln, was dem Ergebnis der Zugfestigkeit entspricht.



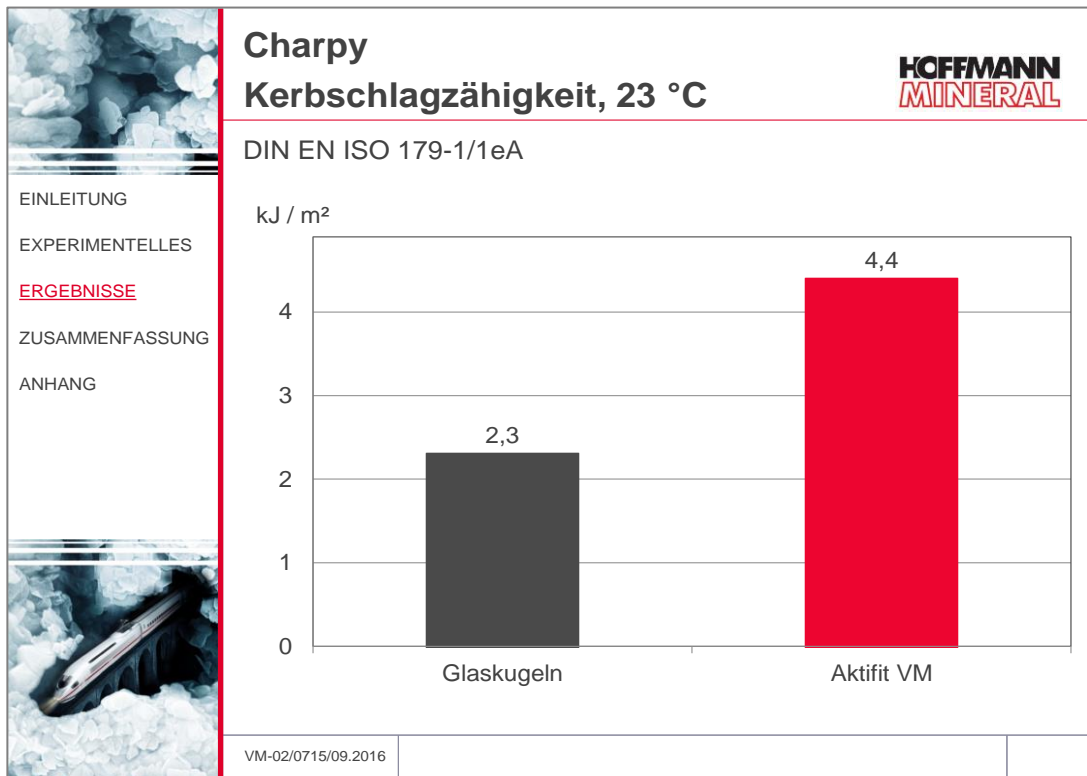
Auch im Biegeversuch brechen die Proben mit Aktifit VM erst bei etwa doppelter Dehnbeanspruchung (im Vergleich zu den Glaskugeln).

### 3.6 Schlagzähigkeit Charpy

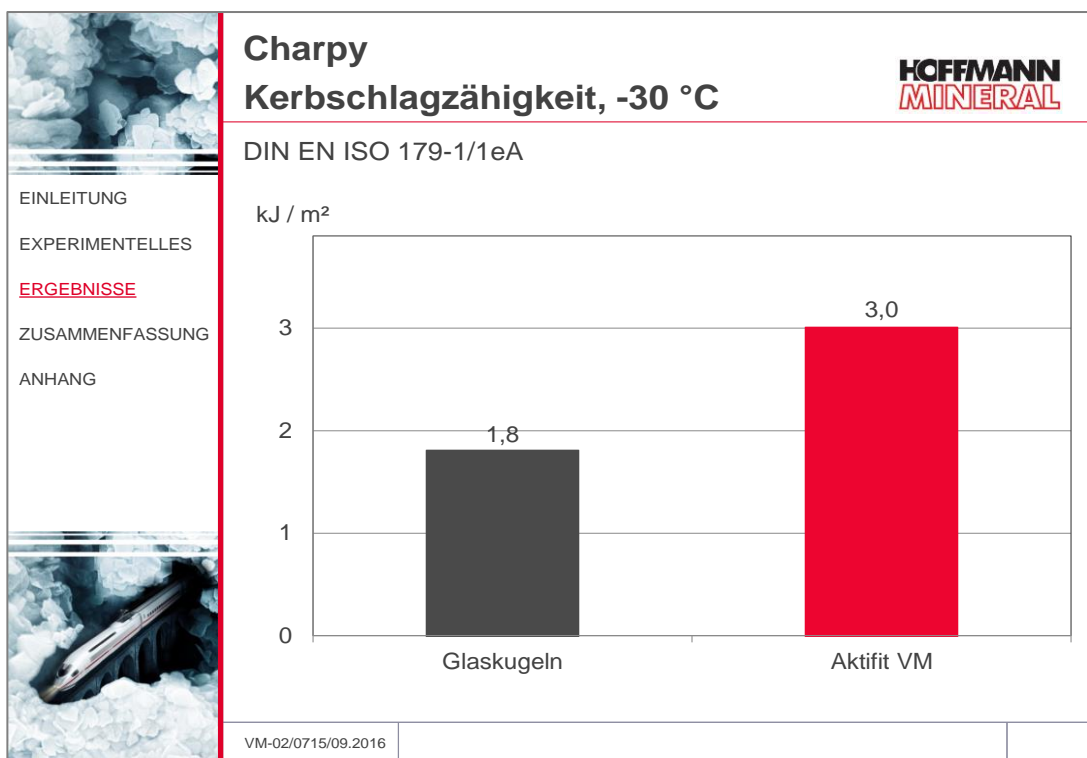
Bei der Methode nach Charpy liegt die Probe mit beiden Enden gegen zwei Widerlager und wird mittig mit einem Pendelhammer schlagartig beansprucht.

#### Kerbschlagzähigkeit

Für diese Prüfung wurden die Probekörper mittig mit einer Einzelkerbe der bevorzugten Kerbart A (Kerbgrundradius 0,25 mm, Restgrundbreite 8,0 mm) versehen. Die Kerbschlagzähigkeit wurde durch schmaleseitigen Schlag auf die ungekerbte Seite ermittelt.



Aktifit VM bietet gegenüber den Glaskugeln annähernd eine Verdoppelung der Kerbschlagzähigkeit.

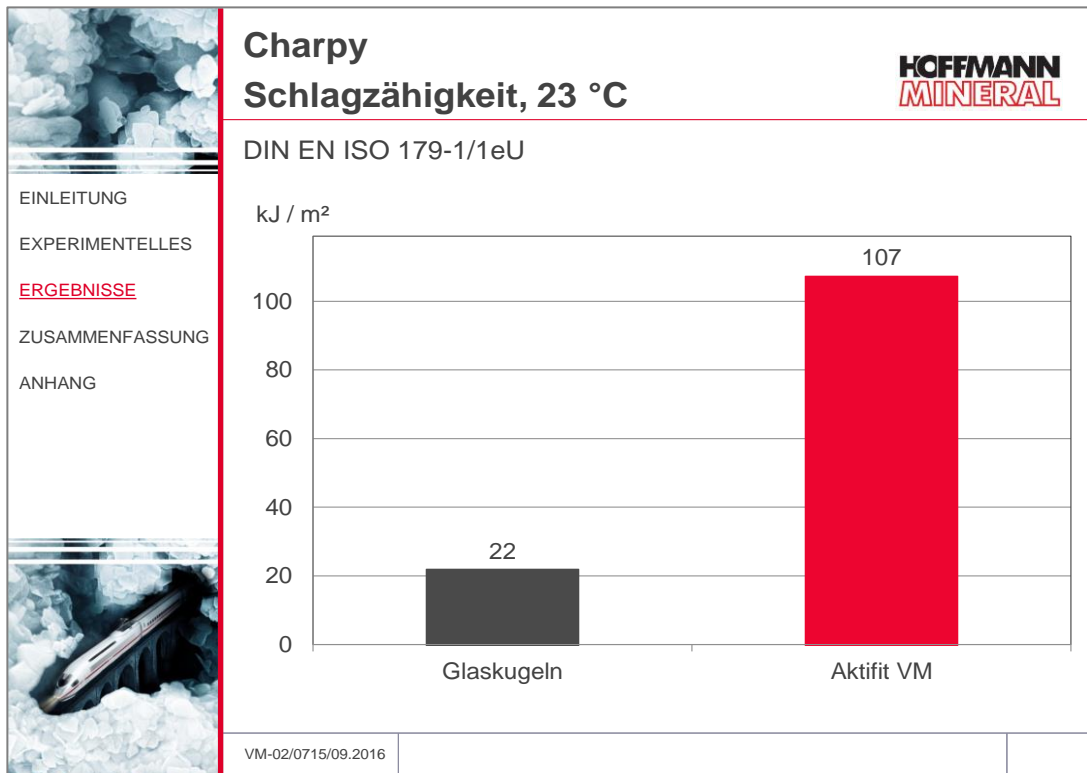


Bei Tieftemperatur verringert sich das allgemeine Niveau der Kerbschlagzähigkeit etwas. Aktifit VM erzielt trotzdem noch eine deutlich höhere Kerbschlagzähigkeit.

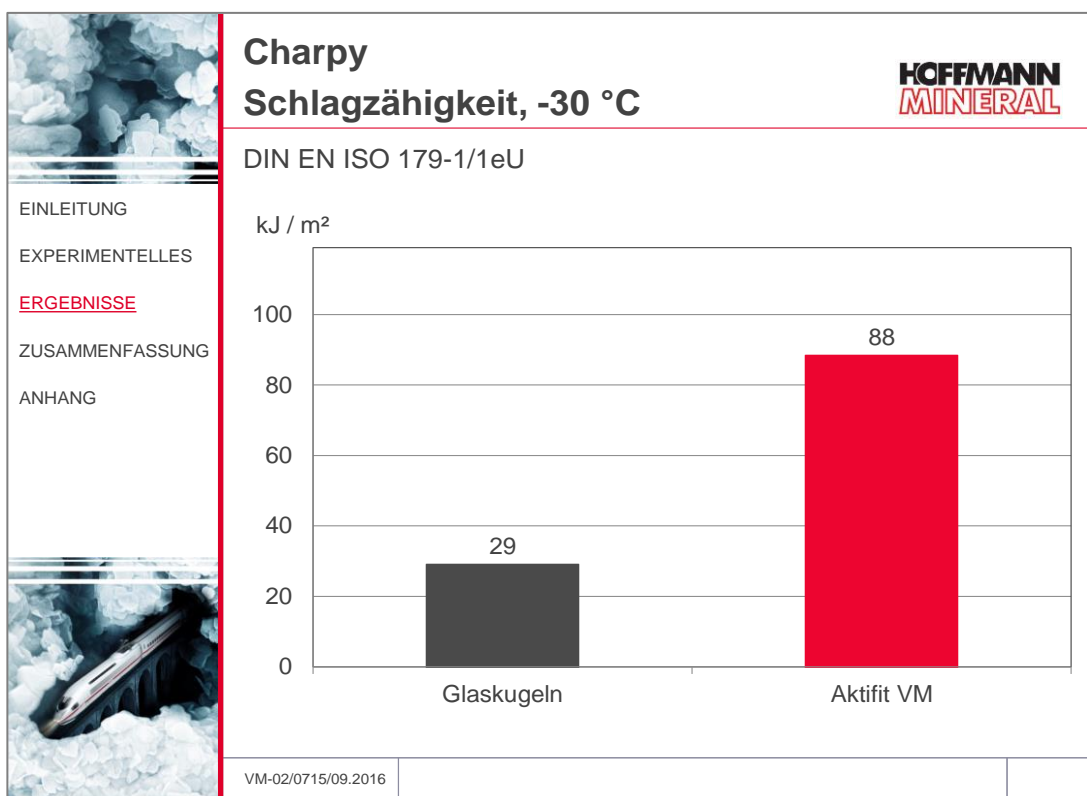
## Schlagzähigkeit ungekerbte Proben

Geprüft wurden hier ungekerbte Normprobekörper der Maße 80 x 10 x 4 mm in schmalseitiger Schlagrichtung, d.h. das Pendel trifft auf die 4 mm Seite des Probekörpers auf.

Um den Bruch aller Proben zu gewährleisten, wurde ein Schlagpendel mit 7,5 J Arbeitsvermögen benutzt. Mit dem oft üblichen 4 J Pendel könnten aufgrund des Arbeitsvermögens nur Schlagzähigkeiten bis maximal 100 kJ/m<sup>2</sup> differenziert werden. Für höhere Schlagzähigkeiten – also auch für Aktifit VM – würde als Ergebnis „ohne Bruch“ resultieren und somit wäre keine Aussage zur Quantifizierung der Verbesserung möglich.



Auch hier kann sich Aktifit VM mit fünffach höherem Wert signifikant vom Wettbewerbsmaterial absetzen.



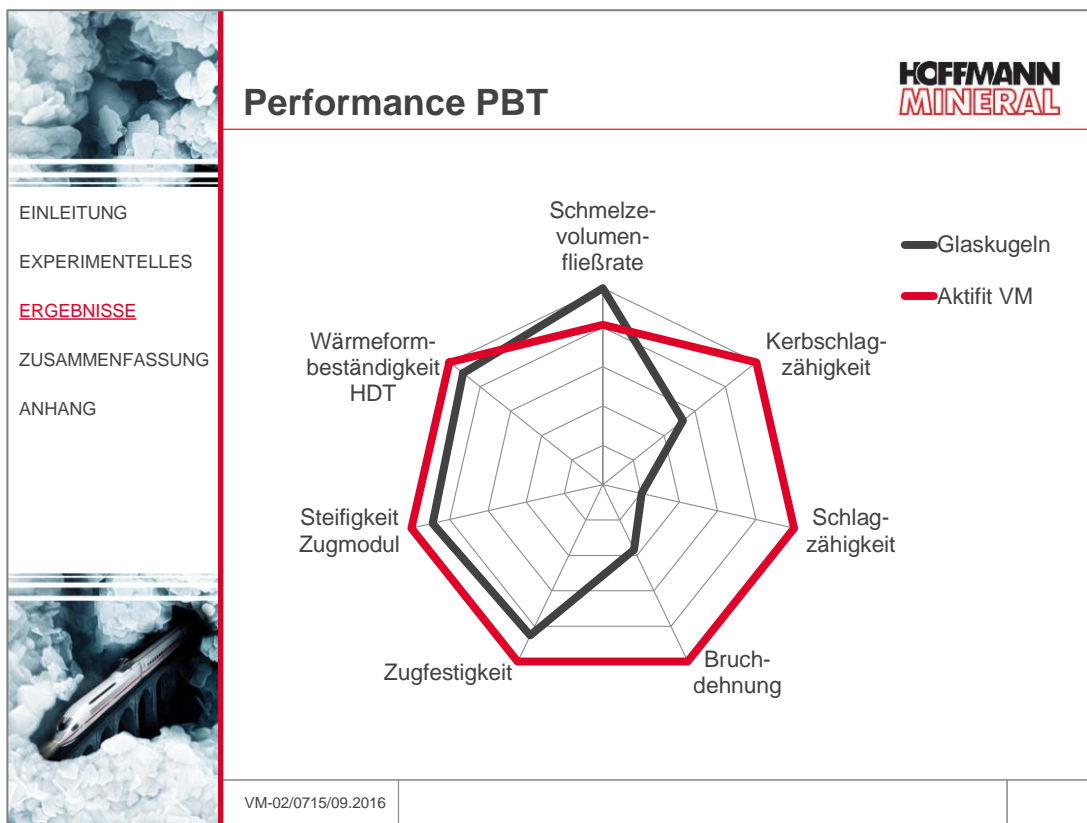
Gleiches bei Tieftemperatur (-30 °C): der Compound mit Aktifit VM ist um ein Vielfaches schlagzäher.

### 3.7 Schwarze Compounds

Die Einfärbung mit Ruß hat häufig einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.

Aktifit VM wurde daher auch in Kombination mit einem Schwarzbatch compounding und zeigte hier annähernd vergleichbare Ergebnisse wie im naturfarbenen Compound, also kaum Einbußen.

### 3.8 Übersicht: Performance in PBT



Aktifit VM übertrifft die verwendeten Glaskugeln in fast allen Eigenschaften.

## 4 Zusammenfassung

Aktifit VM zeigt in PBT im Vergleich zu oberflächenbehandelten Glaskugeln:

- hellere und neutralere Naturfarbe des Compounds
- etwas niedrigere Schmelze-Fließfähigkeit
- höhere Wärmeformbeständigkeit
- höhere Steifigkeit
- höhere Festigkeit
- hervorragend hohe Bruchdehnung
- hervorragend hohe (Kerb-) Schlagzähigkeit, auch bei tiefen Temperaturen

Gegenüber Glaskugeln zeigt Aktifit VM eine Verbesserung nahezu aller mechanischer Eigenschaften. Besonders hervorzuheben sind Bruchdehnung und Schlagzähigkeit.

In einem weiteren Vergleich gegenüber 15 % Glasfasern ergab Aktifit VM folgende Vorteile: geringerer Verzug, hellere neutralere Farbe und auch wieder eine deutlich höhere Schlagzähigkeit und Bruchdehnung.

Einsatzgebiete für Aktifit VM in PBT sind immer dort, wo geringer Verzug in Kombination mit hoher Oberflächengüte ebenso bedeutungsvoll sind wie gute Verarbeitbarkeit, hohe Bruchdehnung und hohe Schlagzähigkeit.

*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.*



EINLEITUNG  
 EXPERIMENTELLES  
 ERGEBNISSE  
 ZUSAMMENFASSUNG  
ANHANG



## Ergebnistabelle

**HOFFMANN**  
**MINERAL**

		Glaskugeln	Aktifit VM
Schmelze-Volumenfließrate	cm <sup>3</sup> /10 min	19	16
Wärmeformbest. HDT/A	°C	70	77
Zugmodul	GPa	3,9	4,4
Zugfestigkeit	MPa	50	59
Bruchdehnung	%	2,9	7,9
Biegemodul	GPa	3,9	4,3
Biegefestigkeit	MPa	87	103
Biegespannung 3,5 %	MPa	87	98
Biegedehnung beim Bruch	%	3,8	9,2
Schlagzähigkeit 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	22 C	107 C
Charpy, 1eU -30 °C		29 C	88 C
Kerbschlagzähigkeit 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	2,3 C	4,4 C
Charpy, 1eA -30 °C		1,8 C	3,0 C

VM-02/0715/09.2016