

# **Alternatives chlorfreies Peroxid**

## **für Siliconkautschuk:**

### **Vorteile mit Aktisil Q**

Verfasser: Nicole Holzmayr  
Hubert Oggermüller

## Inhalt

- 1 Einleitung
- 2 Experimentelles
  - 2.1 Rezepturbestandteile, Mischungs- und Probekörperherstellung
  - 2.2 Prüfungen
- 3 Ergebnisse
  - 3.1 Verarbeitung
  - 3.2 Rheologische Eigenschaften
  - 3.3 Mechanische Eigenschaften
- 4 Zusammenfassung

Alle numerischen Ergebnisse tabellarisch

## 1 Einleitung

In Festsiliconkautschuk werden 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.

Aufgrund der Emission von PCB (polychlorierte Biphenyle), welche sowohl in der Umwelt, als auch in Lebewesen nur langsam abgebaut werden können<sup>1</sup>, 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.

Hoffmann Mineral bietet mit Aktisil Q eine funktionalisierte Neuburger Kiesel Erde an, die speziell für den Einsatz in Siliconkautschuk entwickelt wurde.

Aktisil Q erleichtert die Verarbeitung von Siliconkautschuk, da zum einen die Klebrigkeit – je nach Dosierung – verringert bzw. eliminiert wird, und zum anderen erhöht es die Standfestigkeit von Profilen bei der Extrusion.

Neben der deutlich verbesserten Ölbeständigkeit punktet Aktisil Q vor allem mit einem hervorragenden Druckverformungsrest.

In dieser Untersuchung werden die Eigenschaftsprofile von DCBP und einem alternativen chlorfreien Peroxid unter Verwendung von Aktisil Q vorgestellt.

Dabei werden neben den rheologischen und mechanischen Eigenschaften auch die Verarbeitungseigenschaften beleuchtet.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Rezepturbestandteile, Mischungs- und Probekörperherstellung

		phr		
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG  	<b>Rezeptur</b>	<b>HOFFMANN MINERAL</b>		
	Elastosil R 401/40	Polymer Härte: 40 Shore A	100	
	<b>Aktisil Q</b>	<b>Füllstoff</b> Neuburger Kieselerde, methacryl-funktionalisiert	0 – 100	
	Perkadox PD-50S-ps DCBP	Peroxid, chlorhaltig Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid	1,5	-
	Perkadox PM-50S-ps DMBP	Peroxid, chlorfrei Di-(4-methylbenzoyl)peroxid	-	1,07
VM-1/0420/09.2020		4		

Abb.1

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 zugegebenem Füllstoff werden vier verschiedene Dosierungen von Aktisil Q gegenübergestellt: 25, 50, 75 und 100 phr. Wie eingangs erwähnt, wurde Aktisil Q für den Einsatz in Silikonkautschuk entwickelt. Hierbei handelt es sich um eine Neuburger Kieselerde mit einem  $d_{50}$  von ca. 4  $\mu\text{m}$ , die mit einer methacryl-funktionalen Gruppe behandelt ist.

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.

Die Mischungen wurden auf einem Laborwalzwerk bei einer Walzentemperatur von 20 °C in ca. 10 Minuten hergestellt.

Zuerst wurde das Polymer zu einem gleichmäßigen Fell gewalzt. Anschließend wurde – wenn enthalten – das Aktisil Q hinzugegeben und vollständig eingearbeitet. Mit einem Spatel wurde das jeweilige Peroxid auf die Mischung aufgetragen und ebenfalls eingearbeitet. Um eine identische Herstellung zu gewährleisten, wurden alle Mischungen mit einem Schaber von der Walze abgenommen, gepuppt und dann gestürzt wieder auf die Walze gegeben. Dieser Vorgang wurde jeweils 10 Mal wiederholt.

In Abb. 2 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.

Die Vulkanisationsdauer mit 5 Minuten war für alle Vulkanisate gleichgehalten und wie für Silikonkautschuk üblich, wurde auch hier 4 Stunden bei 200 °C getempert. Alle im Weiteren

dargestellten mechanischen Eigenschaften wurden also an getemperten Probekörpern bestimmt.

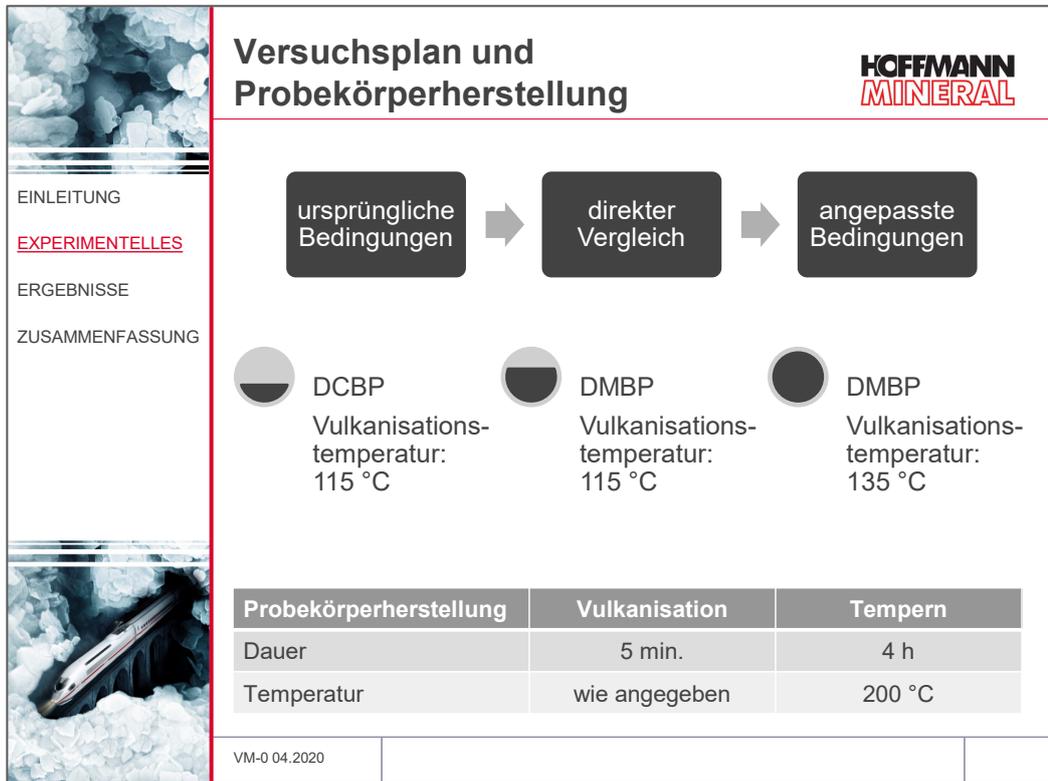


Abb. 2

## 2.2 Prüfungen

**Prüfnormen**

**HOFFMANN MINERAL**

EINLEITUNG  
 EXPERIMENTELLES  
 ERGEBNISSE  
 ZUSAMMENFASSUNG  
ANHANG

Prüfung	Norm
Mooney Viskosität, ML 1+4	DIN ISO 289-1
Mooney Scorch, ML +5	DIN ISO 289-2
Rotorloses Vulkameter	DIN 53 529 Part 3
Härte	DIN ISO 7619-1
Zugfestigkeit	DIN 53 504, S2
Spannungswert 100 %	DIN 53 504, S2
Reißdehnung	DIN 53 504, S2
Druckverformungsrest	DIN ISO 815-1, B

VM-1/0420/09.2020

Abb. 3

Die in den folgenden Diagrammen bzw. am Ende in den Ergebnistabellen dargestellten Werte beziehen sich auf Prüfungen, die in Anlehnung an die in Abb. 3 notierten Normen durchgeführt wurden.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Verarbeitung

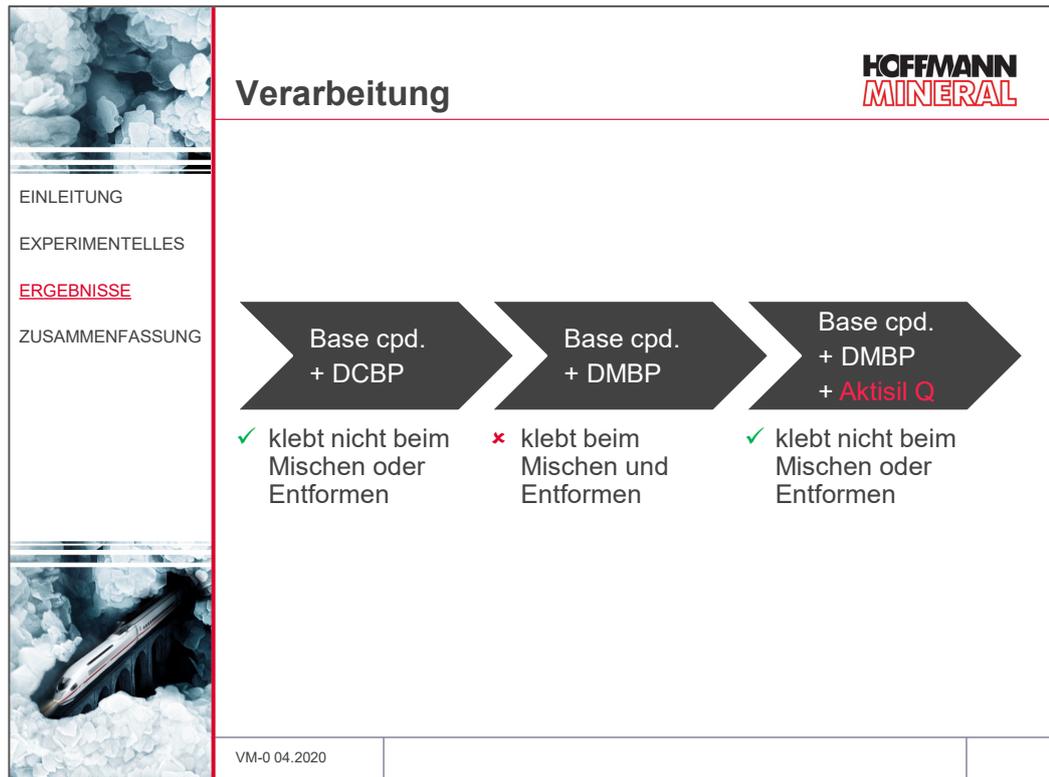


Abb. 4

Gibt man zum Polymer das DCBP, 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.

#### 3.2 Rheologische Eigenschaften

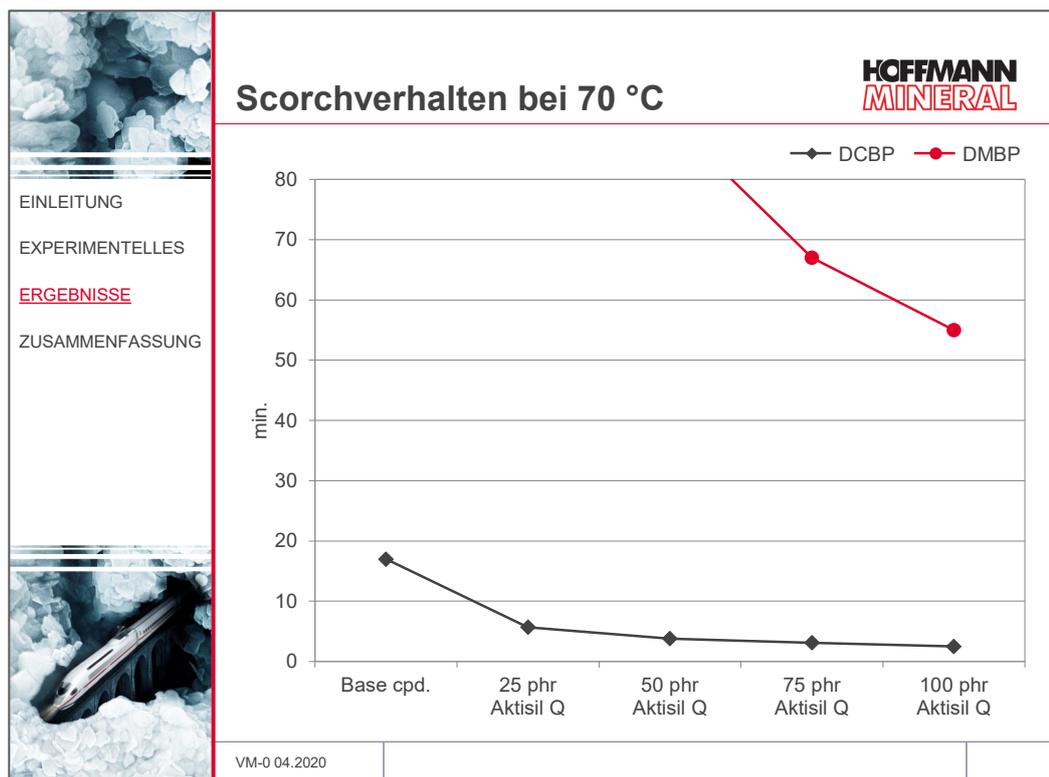


Abb. 5

Der Austausch von DCBP durch DMBP führt zu einer deutlich verbesserten Scorchsicherheit, wie Abb. 5 zeigt.

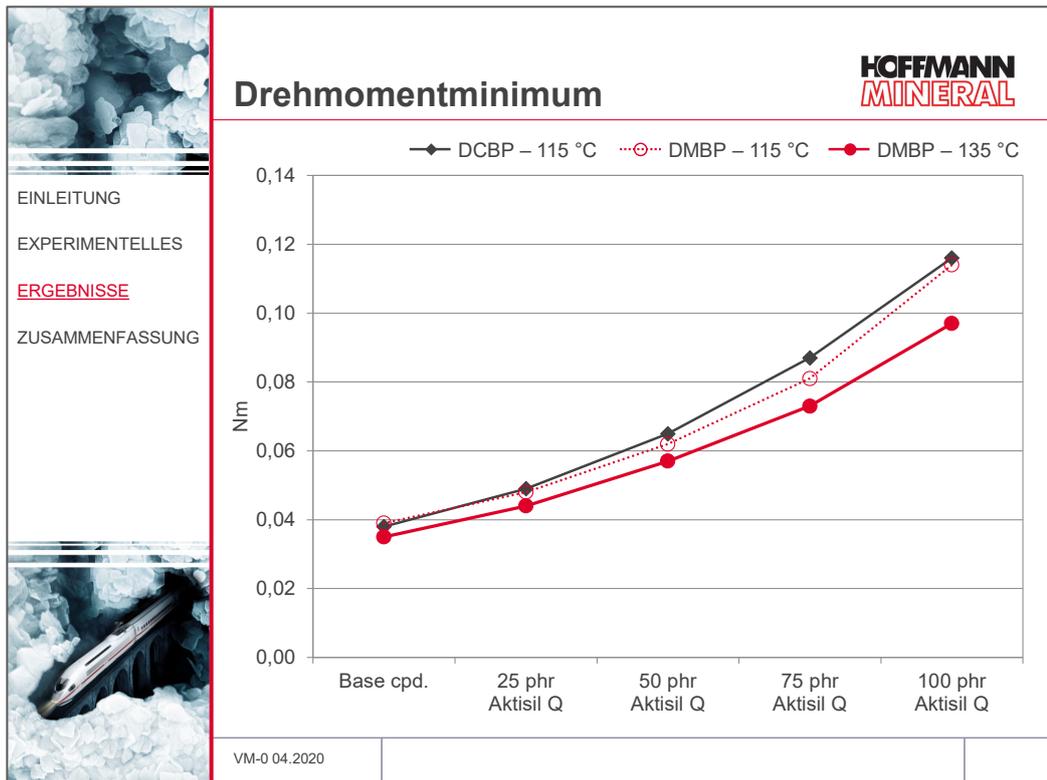


Abb. 6

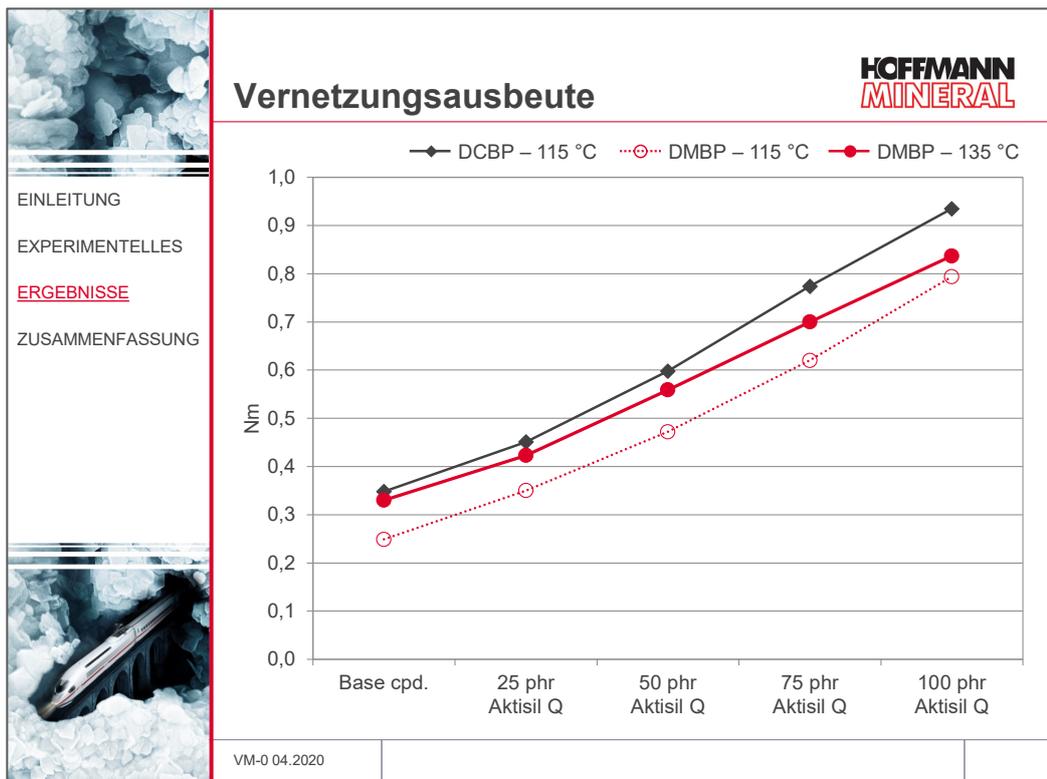


Abb. 7

Bedingt durch die höhere Temperatur sinkt die Mischungsviskosität mit DMBP leicht gegenüber DCBP, wie aus den Werten des Drehmomentminimums in Abb. 6 hervorgeht. Abb. 7 stellt die Vernetzungsausbeute dar, die mit beiden Peroxid ansteigt, wenn der Anteil an Aktisil Q erhöht wird. Die etwas niedrigeren Ausbeuten der höheren Füllstoffdosierungen mit DMBP bei 135 °C im Vergleich zu DCBP ergeben allerdings keine Nachteile in den mechanischen Eigenschaften, wie die weiteren Ergebnisse zeigen werden.

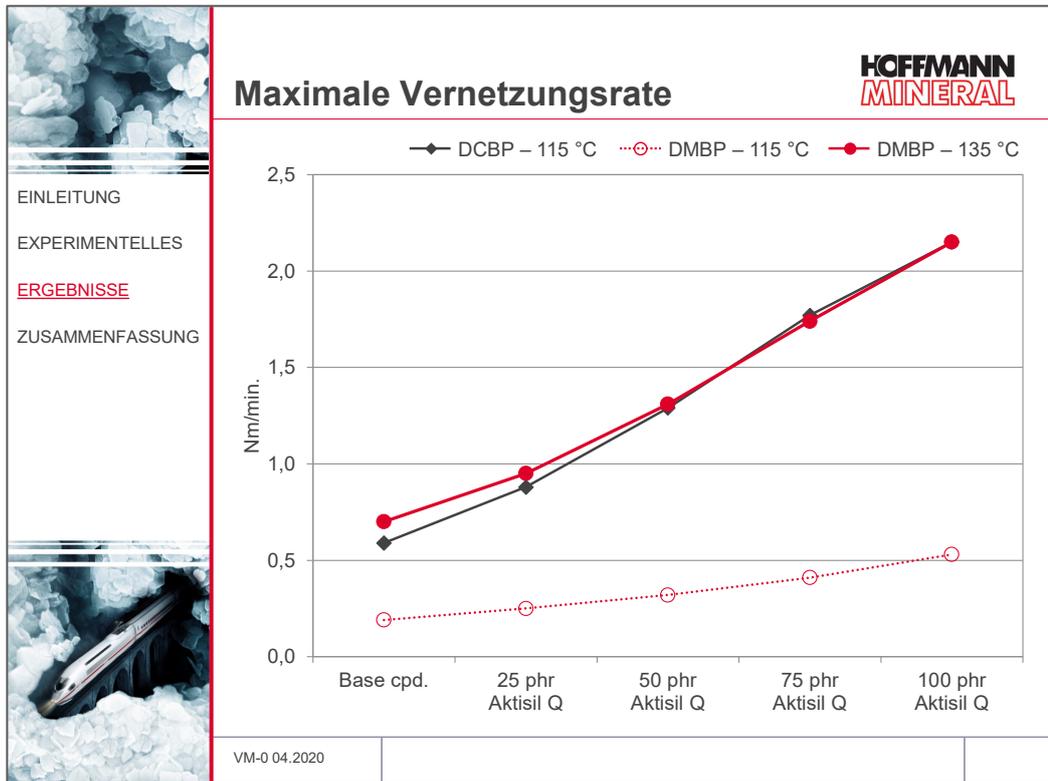


Abb. 8

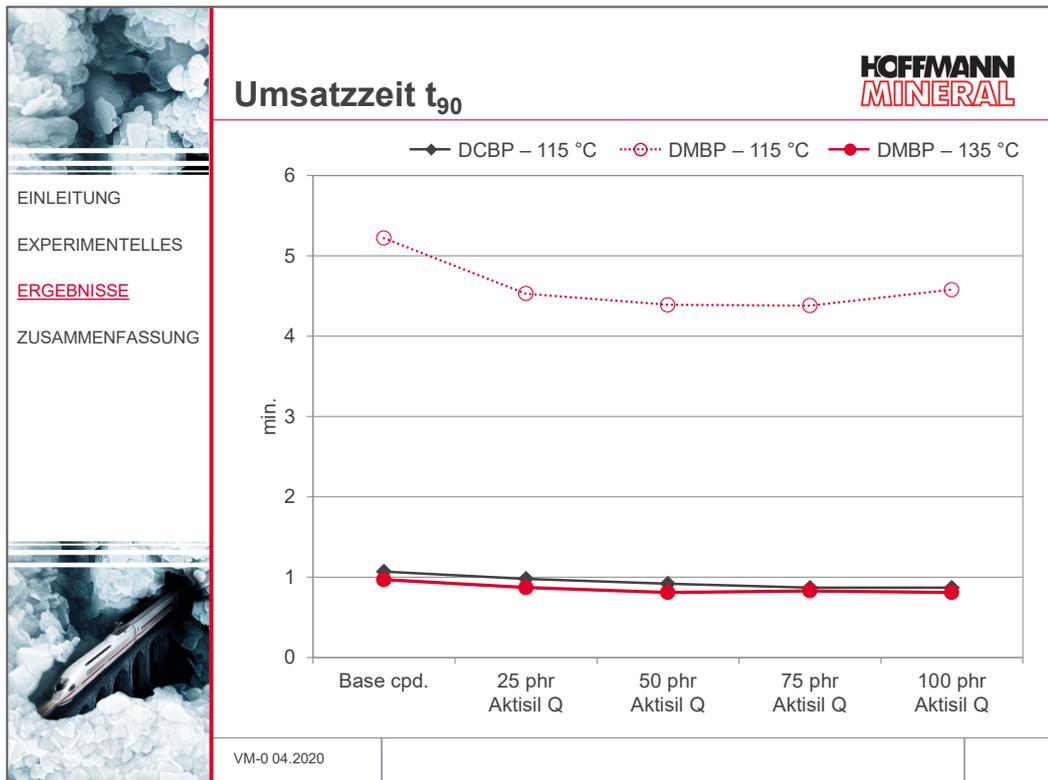


Abb. 9

Wie erwartet führt der Austausch von DCBP durch DMBP ohne Anpassung der Temperatur zu einer deutlich langsameren Vernetzung (Abb. 8). Zwar können 100 phr Aktisil Q und DMBP bei 115 °C eine mit dem "ungefüllten" Base Compound und DCBP vergleichbare Vernetzungsgeschwindigkeit erreichen, doch eine weitere Beschleunigung der Vernetzungsreaktion ist unter diesen Bedingungen nicht möglich. Durch die Temperaturerhöhung auf 135 °C kann die maximale Vernetzungsrate mit DMBP dann aber problemlos an die des DCBP angeglichen werden. Entsprechend ergeben sich dann auch praktisch identische Umsatzzeiten  $t_{90}$  (Abb. 9).

### 3.3 Mechanische Eigenschaften

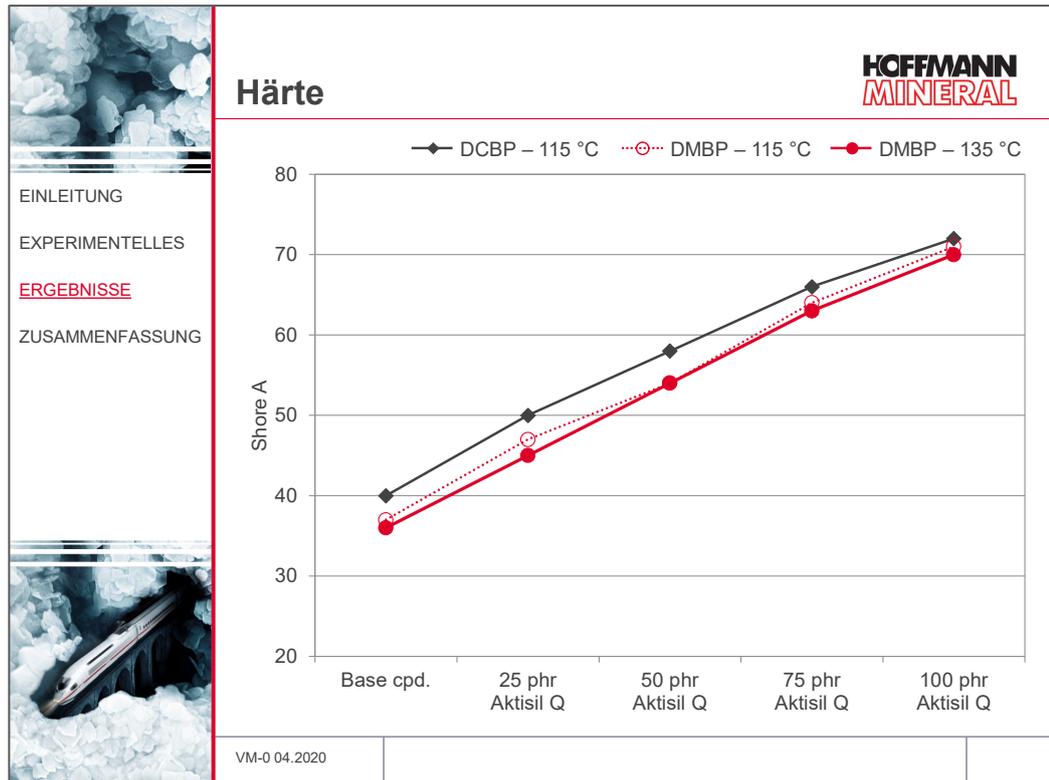


Abb. 10

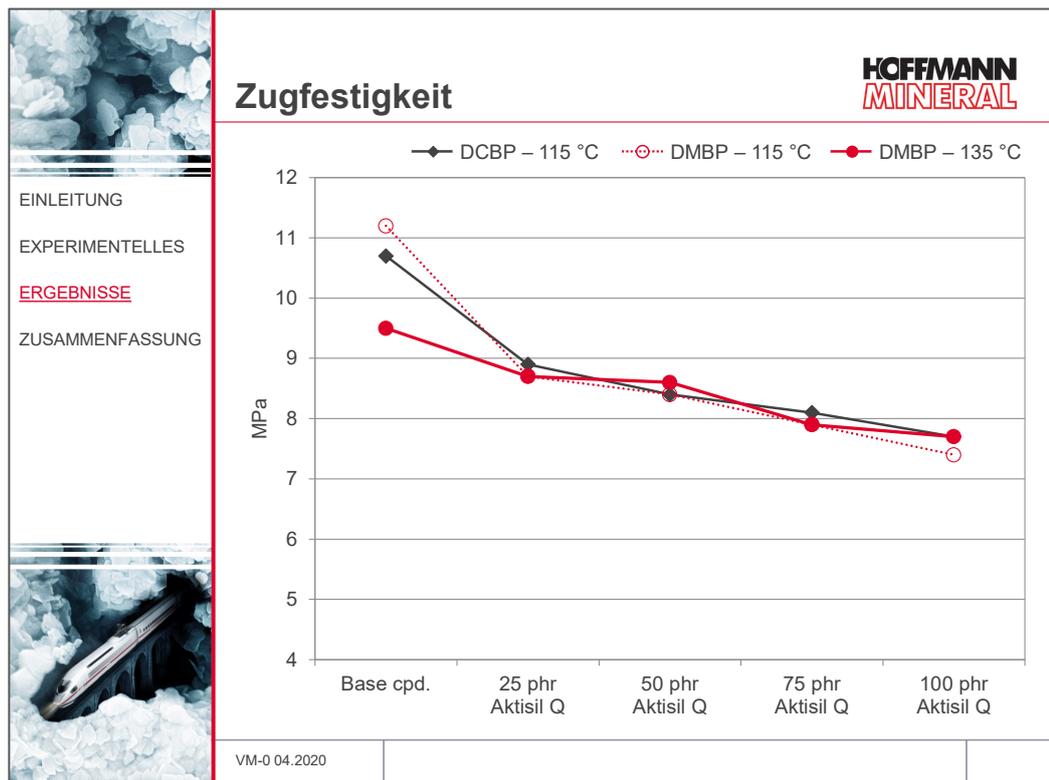


Abb. 11

Auf die Härte wirkt sich der Austausch des DCBP durch DMBP leicht reduzierend aus (Abb. 10). 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 (Abb. 11). Dies ist allerdings nur beim "ungefüllten" Basispolymer zu beobachten. Enthalten die Vulkanisate Aktisil Q, so wirkt sich der Austausch des Peroxids nicht mehr aus.

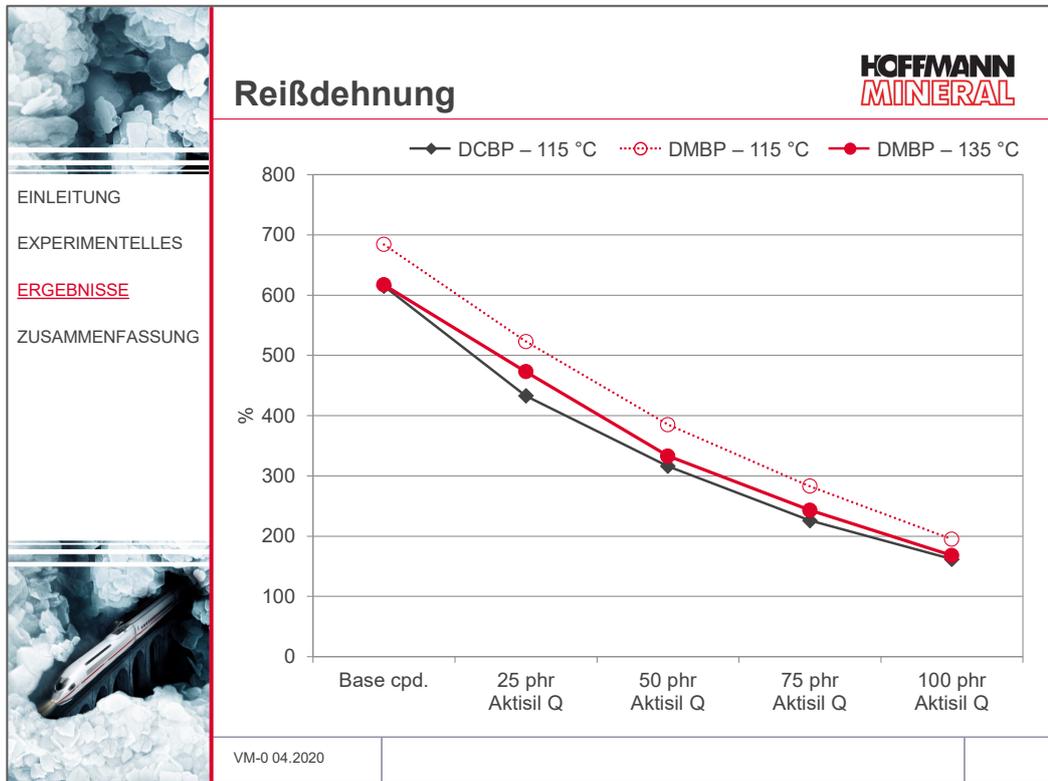


Abb. 12

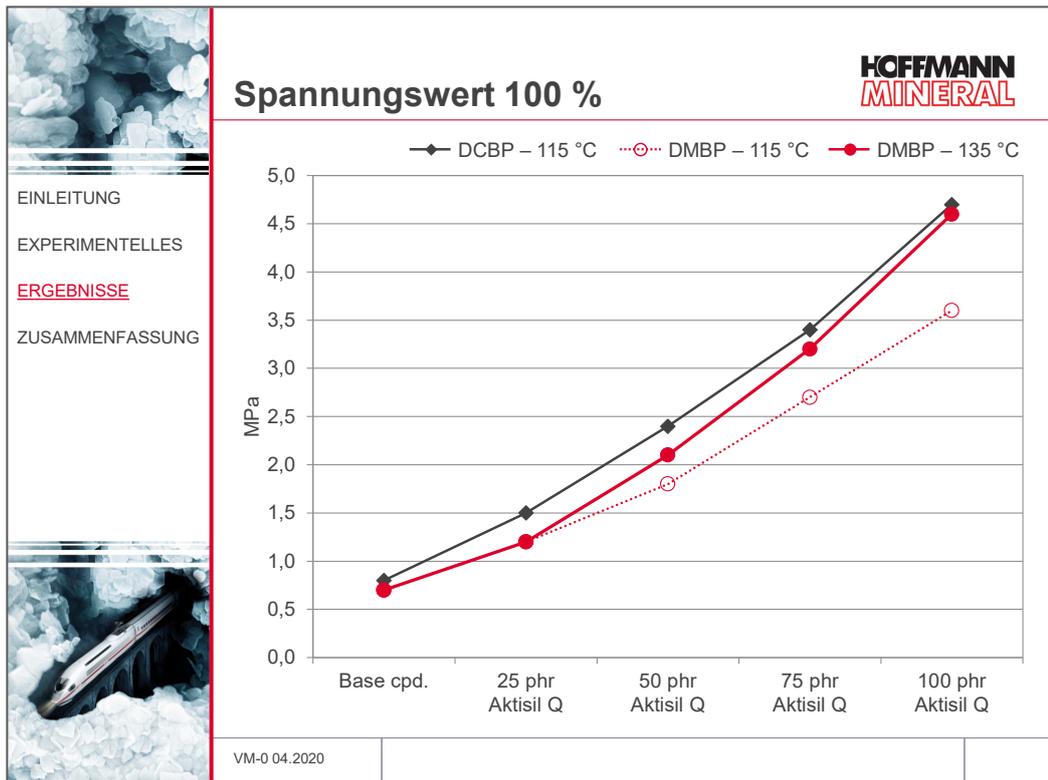


Abb. 13

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 (Abb. 12 + Abb. 132). Mit der angepassten Vulkanisationstemperatur treten dann praktisch keine Unterschiede mehr zwischen den beiden Peroxiden auf.

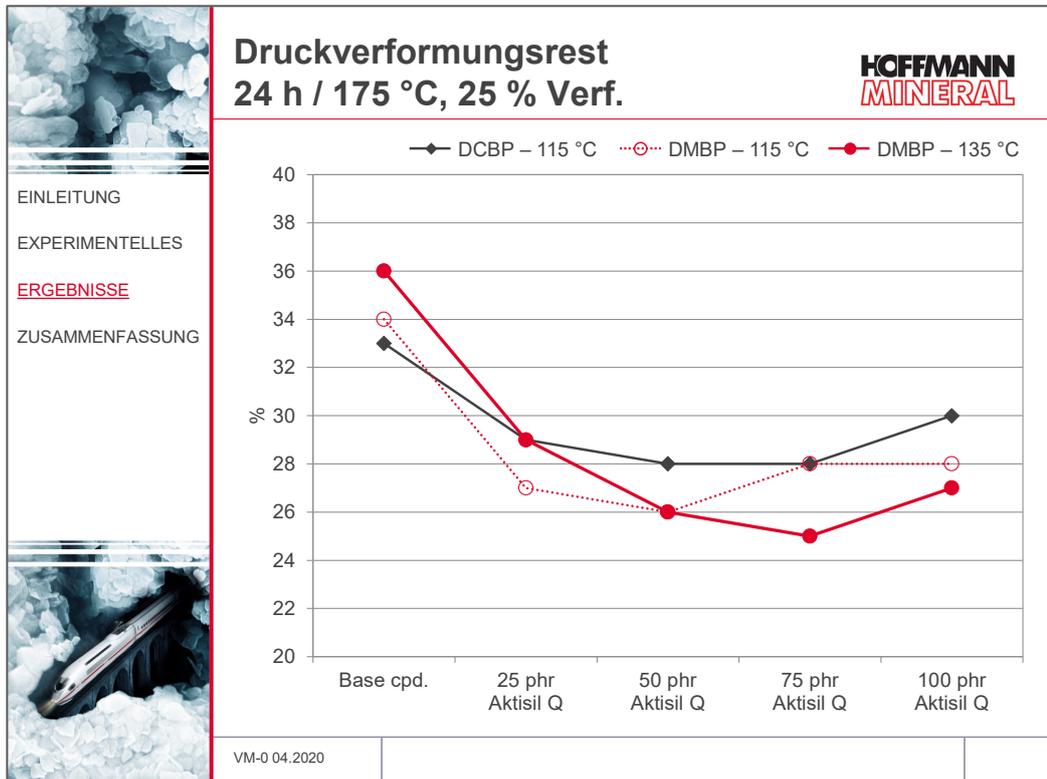


Abb. 14

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 Abb. 14 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 die leicht reduzierte Vernetzungsausbeute mit den höheren Anteilen an Aktisil Q (siehe Abb. 7) keine negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften – insbesondere den Druckverformungsrest – hat.

## 4 Zusammenfassung

Der Austausch des chlorhaltigen DCBP durch die chlorfreie Alternative DMBP unter Verwendung von Aktisil Q und gleichzeitiger Erhöhung der Vulkanisationstemperatur:

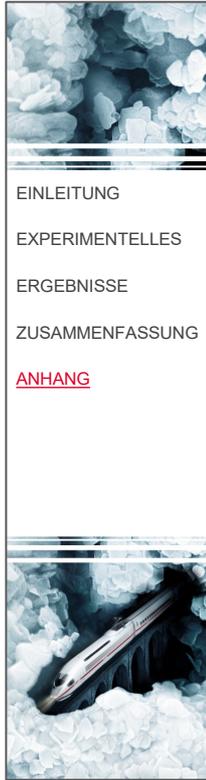
- vereinfacht die Verarbeitung durch Eliminierung der Klebrigkeit
- erhöht die Scorchsicherheit
- führt zu einer vergleichbar schnellen Vernetzung
- ergibt vergleichbare Zugeigenschaften
- verbessert den Druckverformungsrest etwas

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.

*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.*

		Base cpd.	25 phr Aktisil Q	50 phr Aktisil Q	75 phr Aktisil Q	100 phr Aktisil Q	
		<b>Rheologie</b>					
EINLEITUNG	Mooney Viskosität, ML 1+2, 70 °C	MU	16	19	24	33	58
EXPERIMENTELLES	Mooney Scorch, ML +5, 70 °C	min.	17	5,7	3,8	3,1	2,5
ERGEBNISSE	Rotorloses Vulkameter M <sub>min</sub> , 115 °C	Nm	0,04	0,05	0,07	0,09	0,12
ZUSAMMENFASSUNG	Rotorloses Vulkameter M <sub>max</sub> -M <sub>min</sub> , 115 °C	Nm	0,35	0,45	0,60	0,77	0,94
<a href="#">ANHANG</a>	Rotorloses Vulkameter V <sub>max</sub> , 115 °C	Nm/min.	0,59	0,88	1,29	1,77	2,15
	Rotorloses Vulkameter t <sub>90</sub> , 115 °C	min.	1,07	0,98	0,92	0,87	0,87
		<b>Mechanische Eigenschaften – Vulkanisation 5 min. / 115 °C; getempert, 4 h / 200 °C</b>					
	Härte	Sh. A	40	50	58	66	72
	Zugfestigkeit	MPa	11	8,9	8,4	8,1	7,7
	Spannungswert 100 %	MPa	0,8	1,5	2,4	3,4	4,7
	Reißdehnung	%	615	433	316	226	162
	Weiterreißwiderstand Streifen	N/mm	5,7	1,9	2,5	1,8	1,5
	Weiterreißwiderstand Graves	N/mm	22	9,3	7,0	6,4	6,1
	Druckverformungsrest, 24 h / 175 °C, 25 % Def.	%	33	29	28	28	30
		VM-0 04.2020					

		Base cpd.	25 phr Aktisil Q	50 phr Aktisil Q	75 phr Aktisil Q	100 phr Aktisil Q	
		<b>Rheologie</b>					
EINLEITUNG	Mooney Viskosität, ML 1+2, 70 °C	MU	16	19	23	27	36
EXPERIMENTELLES	Mooney Scorch, ML +5, 70 °C	min.	> 90	> 90	> 90	67	55
ERGEBNISSE	Rotorloses Vulkameter M <sub>min</sub> , 115 °C	Nm	0,04	0,05	0,06	0,08	0,11
ZUSAMMENFASSUNG	Rotorloses Vulkameter M <sub>max</sub> -M <sub>min</sub> , 115 °C	Nm	0,25	0,35	0,47	0,62	0,80
<a href="#">ANHANG</a>	Rotorloses Vulkameter V <sub>max</sub> , 115 °C	Nm/min.	0,19	0,25	0,32	0,41	0,53
	Rotorloses Vulkameter t <sub>90</sub> , 115 °C	min.	5,2	4,5	4,4	4,4	4,6
		<b>Mechanische Eigenschaften – Vulkanisation 5 min. / 115 °C; getempert, 4 h / 200 °C</b>					
	Härte	Sh. A	37	47	54	64	71
	Zugfestigkeit	MPa	11	8,7	8,4	7,9	7,4
	Spannungswert 100 %	MPa	0,7	1,2	1,8	2,7	3,6
	Reißdehnung	%	684	523	385	283	195
	Weiterreißwiderstand Streifen	N/mm	7,0	7,3	3,6	2,3	1,8
	Weiterreißwiderstand Graves	N/mm	38	9,3	8,4	7,2	6,5
	Druckverformungsrest, 24 h / 175 °C, 25 % Def.	%	34	27	26	28	28
		VM-0 04.2020					



# Ergebnistabelle

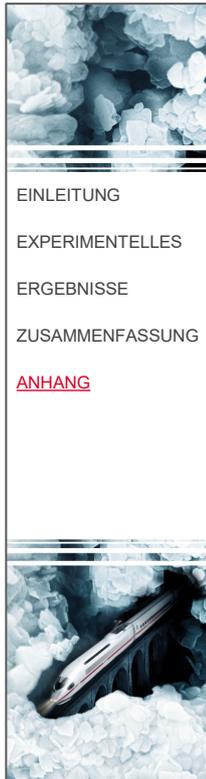
## DMBP (Perkadox PM-50S-ps), 135 °C

**HOFFMANN  
MINERAL**

- EINLEITUNG
- EXPERIMENTELLES
- ERGEBNISSE
- ZUSAMMENFASSUNG
- [ANHANG](#)

		Base cpd.	25 phr Aktisil Q	50 phr Aktisil Q	75 phr Aktisil Q	100 phr Aktisil Q
<b>Rheologie</b>						
Rotorloses Vulkameter	Nm	0,04	0,04	0,06	0,07	0,10
$M_{min}$ , 135 °C						
Rotorloses Vulkameter	Nm	0,33	0,42	0,56	0,70	0,84
$M_{max}$ - $M_{min}$ , 135 °C						
Rotorloses Vulkameter	Nm/min.	0,70	0,95	1,31	1,74	2,15
$V_{max}$ , 135 °C						
Rotorloses Vulkameter	min.	0,97	0,87	0,81	0,83	0,81
$t_{90}$ , 135 °C						
<b>Mechanische Eigenschaften – Vulkanisation 5 min. / 135 °C; getempert, 4 h / 200 °C</b>						
Härte	Sh. A	36	45	54	63	70
Zugfestigkeit	MPa	9,5	8,7	8,6	7,9	7,7
Spannungswert 100 %	MPa	0,7	1,2	2,1	3,2	4,6
Reißdehnung	%	617	473	333	243	168
Weiterreißwiderstand Streifen	N/mm	7,0	4,9	5,1	2,3	1,7
Weiterreißwiderstand Graves	N/mm	35	10	8,1	7,1	6,4
Druckverformungsrest, 24 h / 175 °C, 25 % Def.	%	36	29	26	25	27

VM-0 04.2020

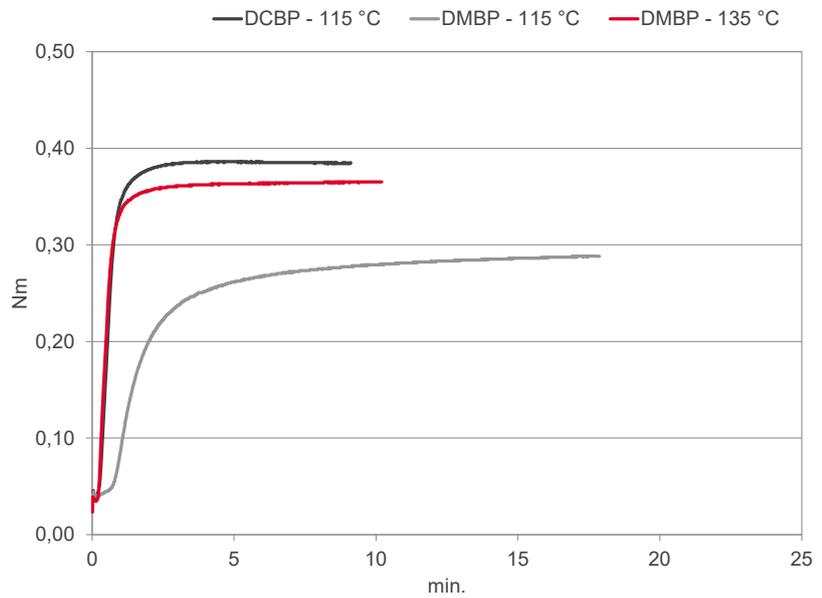


# Vernetzungskurven

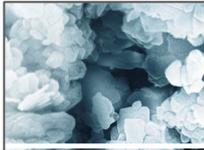
## Base compound

**HOFFMANN  
MINERAL**

- EINLEITUNG
- EXPERIMENTELLES
- ERGEBNISSE
- ZUSAMMENFASSUNG
- [ANHANG](#)



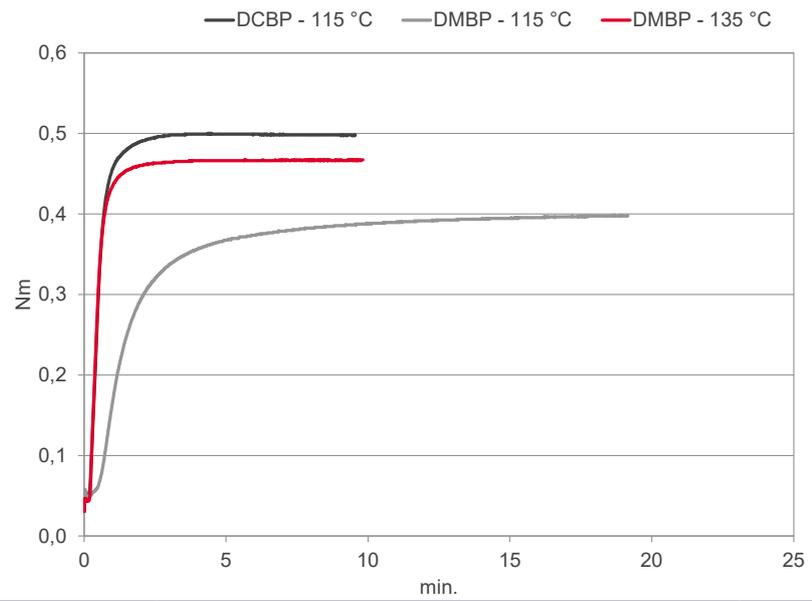
VM-1/0420/09.2020



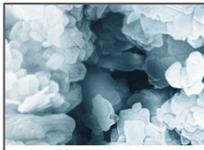
## Vernetzungskurven 25 phr Aktisil Q

**HOFFMANN  
MINERAL**

EINLEITUNG  
EXPERIMENTELLES  
ERGEBNISSE  
ZUSAMMENFASSUNG  
[ANHANG](#)



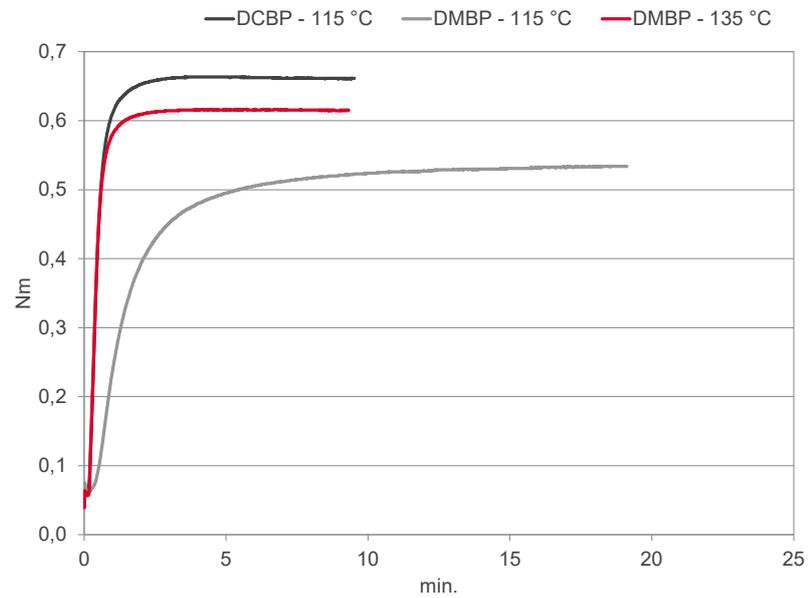
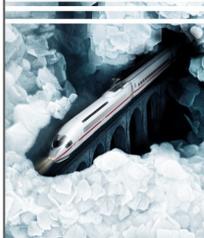
VM-1/0420/09.2020



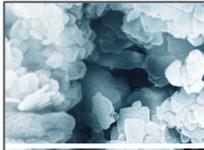
## Vernetzungskurven 50 phr Aktisil Q

**HOFFMANN  
MINERAL**

EINLEITUNG  
EXPERIMENTELLES  
ERGEBNISSE  
ZUSAMMENFASSUNG  
[ANHANG](#)



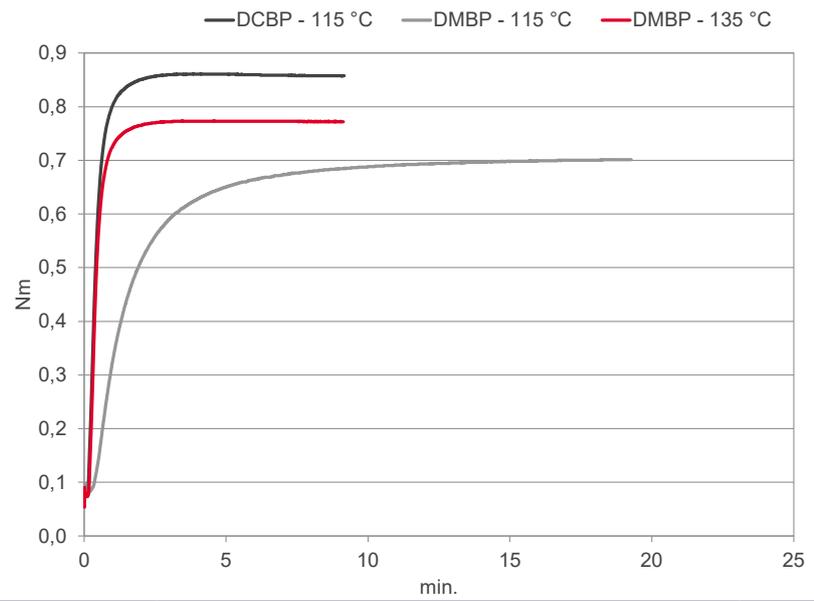
VM-1/0420/09.2020



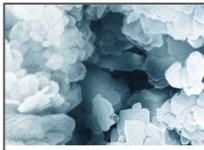
## Vernetzungskurven 75 phr Aktisil Q

**HOFFMANN  
MINERAL**

- EINLEITUNG
- EXPERIMENTELLES
- ERGEBNISSE
- ZUSAMMENFASSUNG
- [ANHANG](#)



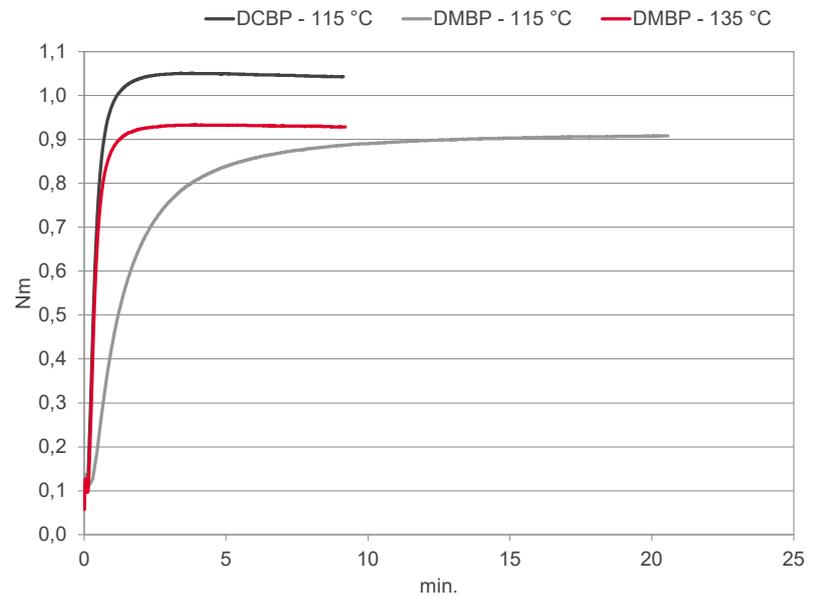
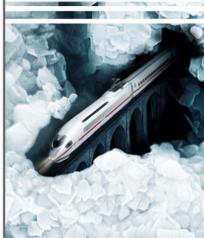
VM-1/0420/09.2020



## Vernetzungskurven 100 phr Aktisil Q

**HOFFMANN  
MINERAL**

- EINLEITUNG
- EXPERIMENTELLES
- ERGEBNISSE
- ZUSAMMENFASSUNG
- [ANHANG](#)



VM-1/0420/09.2020