Neuburger Kieselerde in

hoch belastbarer 2K-PU-Beschichtung,

z. B. für Pipelines

Verfasser: Hubert Oggermüller
Petra Zehnder

VM-0/0521/05.2021

HOFFMANN MINERAL GmbH · Münchener Straße 75 · D-86619 Neuburg (Donau) · Telefon 08431 53-0
www.hoffmann-mineral.com · E-Mail: info@hoffmann-mineral.com

Inhalt

1 Einleitung

2 Experimentelles
2.1 Basisrezeptur und Füllstoffkombinationen
2.2 Kennwerte der Füllstoffe
2.3 Herstellung der A-Komponente
2.4 Herstellung der Probekörper

3 Ergebnisse
3.1 Eigenschaften der A-Komponente
3.1.1 Viskosität
3.1.2 Lagerstabilität
3.2 Mechanische Eigenschaften
3.2.1 Härte
3.2.2 Zugmodul
3.2.3 Zugfestigkeit und Bruchdehnung
3.2.4 Schlagzähigkeit

4 Zusammenfassung

5 Anhang

1 Einleitung

2K-PU Beschichtungen werden als dickschichtige, bis in den Millimeterbereich reichende, harte Beschichtungen für erdverlegte Rohrleitungen eingesetzt, vorwiegend für komplex geformte Teile wie Bögen oder Formteile aber auch als Reparaturbeschichtungen und für Übergänge von Rohren.

Verglichen mit 2K-Epoxy-Systemen kann eine vergleichbare Fläche mit höherer Schichtdicke in kürzerer Zeit beschichtet werden. Der Trocknungsvorgang und damit die Verwendbarkeit bzw. Überschichtbarkeit ist wesentlich kürzer (einige Minuten bis Stunden im Gegensatz zu mehreren Tagen). Mögliche Fehler sind durch die schnelle Aushärtung früher feststellbar und auch das Temperaturfenster für die Applikation ist größer.

Betrachtet man also nicht nur die reinen Materialkosten, sondern berücksichtigt auch die Applikationsdauer, Wartungskosten und weitere versteckte Kosten, dann ist die Verwendung von 100 % PU-Systemen letztendlich deutlich kostengünstiger.

Die Applikation erfolgt meist im 2K Airless-Verfahren. Neben guter Entlüftung und Lagerstabilität sind guter Korrosionsschutz, eine schnelle Reaktion (Topfzeit < 5 min) und hohe Anforderungen an mechanische Eigenschaften wie Festigkeit, Zähigkeit und Flexibilität wichtige Eigenschaften.

Sillitin Z 86 puriss wird traditionell in solchen Systemen verwendet.

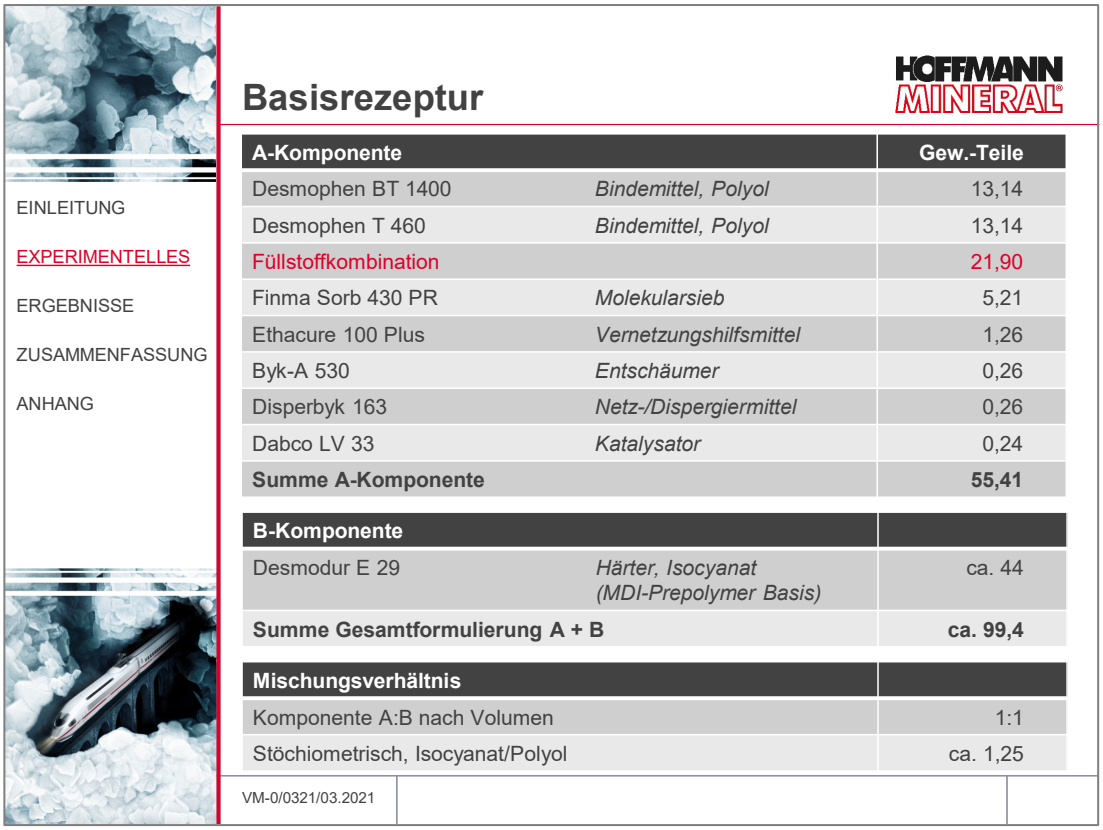
Die Untersuchung zeigt die Möglichkeiten, Neuburger Kieselerde als mineralischen Füllstoff in einer harten 2K-Polyurethan-Beschichtung einzusetzen und geht dabei auf die Differenzierung der einzelnen Kieselerdetypen ein.

Neben Rheologie und Lagerstabilität der A-Komponente wurden auch die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Formulierungen betrachtet.

2 Experimentelles

2.1 Basisrezeptur und Füllstoffkombinationen

Die Tabelle beschreibt den Aufbau der Basisrezeptur. Die A-Komponente enthält zwei verschiedene Polyoltypen als Bindemittel, Zeolithpaste als Molekularsieb zur Feuchtigkeitsabsorption, einige Additive zum Entschäumen/Entlüften als auch Netz-/Dispergiermittel und den Katalysator. Ebenfalls enthalten ist eine Kombination aus mehreren Füllstoffen.
Als B-Komponente (Härter) wird ein Isocyanat auf Basis MDI-Prepolymer eingesetzt.
Das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten beträgt 1:1 nach Volumen. Dies entspricht einem Isocyanat-Überschuss von 25 %.

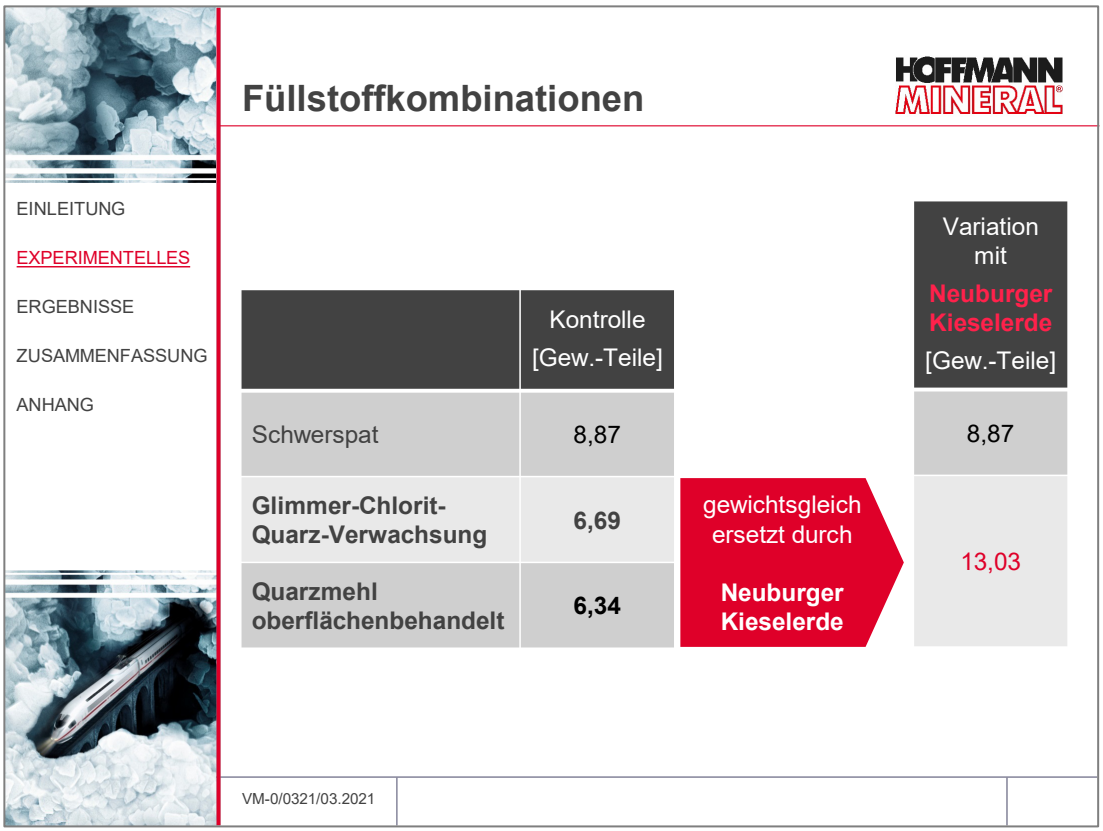


A-Komponente		Gew.-Teile
Desmophen BT 1400	*Bindemittel, Polyol*	13,14
Desmophen T 460	*Bindemittel, Polyol*	13,14
Füllstoffkombination		21,90
Finma Sorb 430 PR	*Molekularsieb*	5,21
Ethacure 100 Plus	*Vernetzungshilfsmittel*	1,26
Byk-A 530	*Entschäumer*	0,26
Disperbyk 163	*Netz-/Dispergiermittel*	0,26
Dabco LV 33	*Katalysator*	0,24
Summe A-Komponente		**55,41**

B-Komponente		
Desmodur E 29	*Härter, Isocyanat (MDI-Prepolymer Basis)*	ca. 44
Summe Gesamtformulierung A + B		**ca. 99,4**

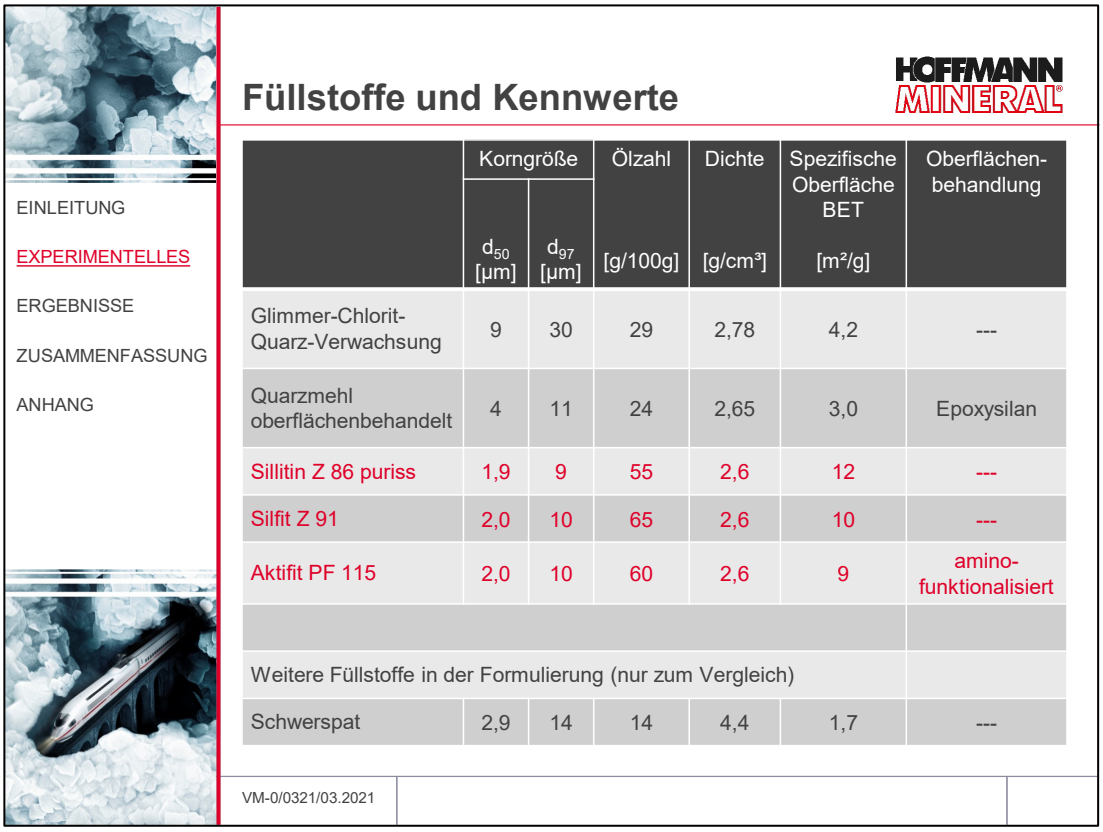
Mischungsverhältnis	
Komponente A:B nach Volumen	1:1
Stöchiometrisch, Isocyanat/Polyol	ca. 1,25

Die Füllstoffkombination in der Basisrezeptur besteht aus Schwerspat, einer natürlichen Glimmer-Chlorit-Quarz-Verwachsung (Leucophyllit) und einem mit Epoxysilan oberflächenbehandelten Quarzmehl. In den Versuchen wurden der Leucophyllit und das Quarzmehl gewichtsgleich gegen Produkte der Neuburger Kieselerde ausgetauscht. Der Schwerspat blieb in allen Formulierungen enthalten und unverändert dosiert.



2.2 Kennwerte der Füllstoffe

Die Tabelle zeigt eine Übersicht über die verwendeten Füllstoffe und ihre wichtigsten Kennwerte.



Sillitin Z 86 puriss ist eine klassische Neuburger Kieselerde und wird bereits bei verschiedenen Kunden als kosteneffektiver Füllstoff in solchen Systemen eingesetzt.

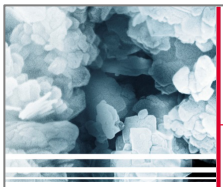
Als weitere Produkte werden Silfit Z 91 und Aktifit PF 115 verwendet. Beides sind kalzinierte Typen, wobei Silfit Z 91 die unbehandelte Basistype ist. Aktifit PF 115 ist mit einer aminofunktionellen Gruppe oberflächenbehandelt und hat einen hydrophoben Oberflächencharakter.
Alle Neuburger Kieselerde Typen weisen deutlich feinere Partikel auf, was durchgehend beim mittleren Partikeldurchmesser d_{50} als auch beim Topcut d_{97} im Falle der Glimmer-Chlorit-Quarz-Verwachsung zutrifft. Auch bietet Neuburger Kieselerde eine deutlich größere Oberfläche als auch Ölzahl und damit mehr Wechselwirkungs- und Verankerungspotential für die Polymermatrix. Dagegen ist der Dichteunterschied vernachlässigbar.

2.3 Herstellung der A-Komponente

2.4 Herstellung der Probekörper

Es wurden Zugstäbe Typ 1A nach DIN EN ISO 527 für die Prüfung der Zugeigenschaften sowie Normstäbe der Maße 80 x 10 x 4 mm für die Beurteilung der Schlagzähigkeit hergestellt.

Die Vorbehandlung der Probekörperformen aus Edelstahl erfolgte mit „Wachstrennmittel GP“ der Fa. Gößl & Pfaff. Mittels 2K-Kartusche mit dem Volumenverhältnis von 1:1 wurden die Formulierungen in entsprechende Formen gespritzt, wobei die Vermischung der beiden Komponenten in einem Helix-Mischrohr mit 8 mm Durchmesser und 32 Mischsegmenten stattfand (vgl. auch folgendes Bild). Unmittelbar danach wurde die Oberfläche der Probekörper mit einem Metallplättchen geglättet. Nach mindestens 3 Stunden Härtungsdauer bzw. am Folgetag konnten die Probekörper entformt werden. Die mechanischen Prüfungen erfolgten nach insgesamt 14 bis 16 Tagen Härtungszeit. Vor der Prüfung wurden die Kanten der Probekörper mit feinem Schleifpapier entgratet.



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

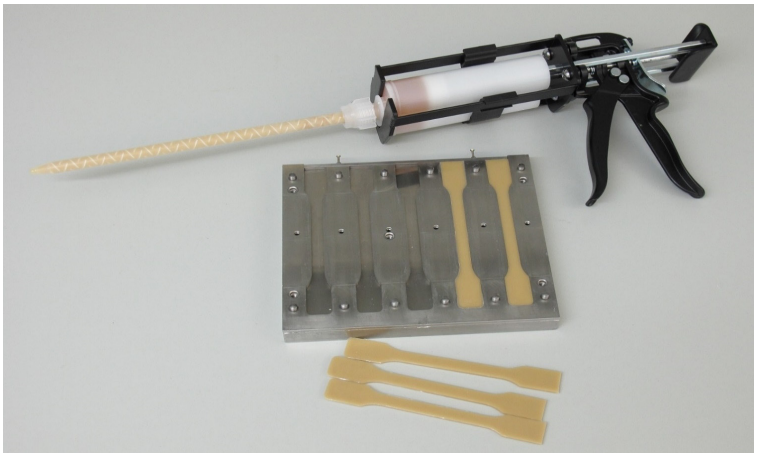
ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

ANHANG

Herstellung der Probekörper

- manuelle Applikation mittels 2K-Kartuschen bei 23 °C
- Mischrohr: Ø 8 mm, 32 Mischsegmente, Helix-Type
- Spritzen in eine mit Trennmittel vorbehandelte Metallform
- Entformen nach frühestens 3 Stunden oder am nächsten Tag
- Prüfungen erfolgten nach 14 bis 16 Tagen Härtungszeit

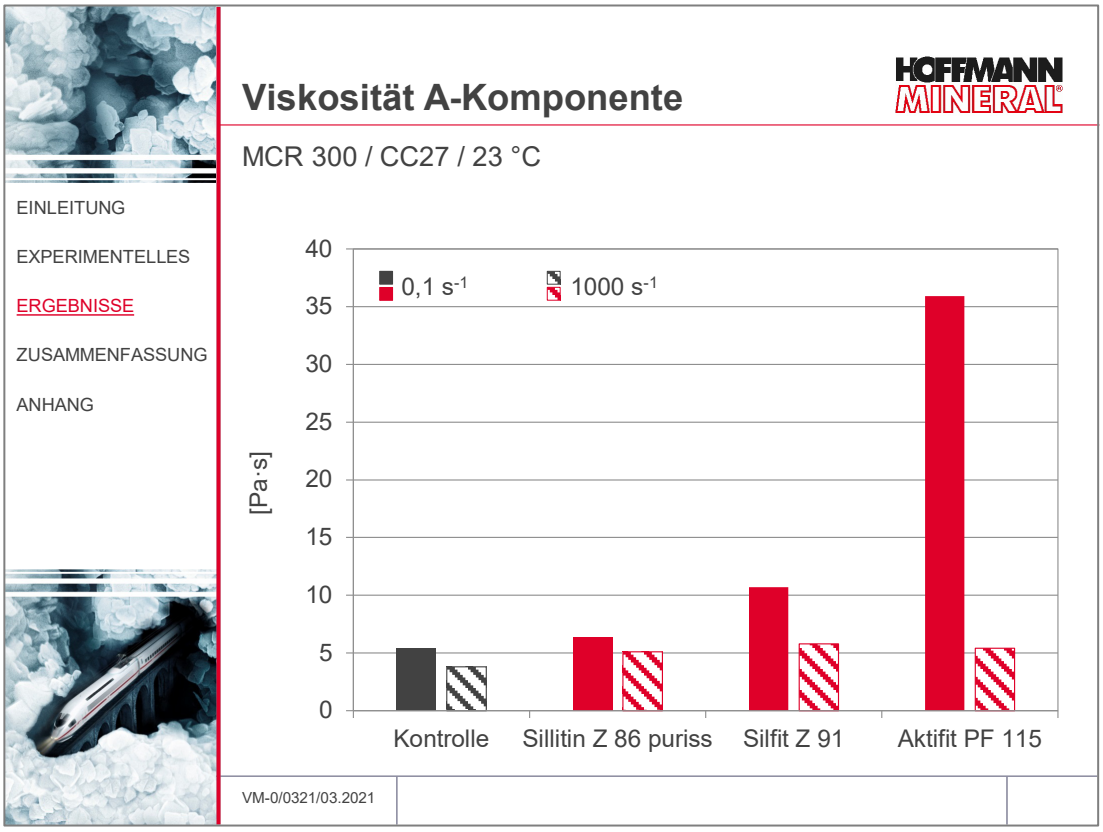


3 Ergebnisse

3.1 Eigenschaften A-Komponente

3.1.1 Viskosität

7 Tage nach Herstellung der A-Komponente wurde mittels logarithmisch gesteigerten Messpunkten eine Fließkurve von 0,1 bis 1000 s^{-1} gemessen und die Viskosität bei 0,1 und 1000 s^{-1} ausgewertet.



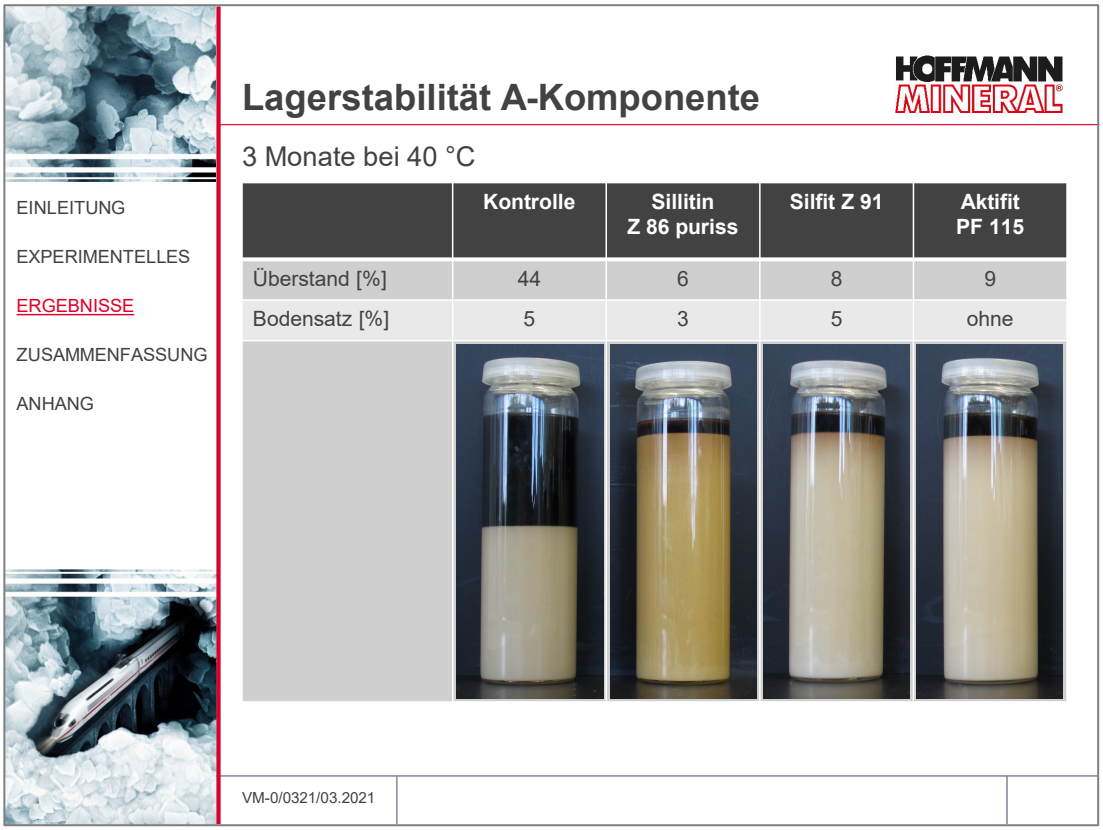
Die hohe Scherrate (schraffierte Säulen) steht für das Verhalten bei Pumpvorgängen sowie für das Verhalten bei der Applikation. Hier ist kaum ein Unterschied zwischen den Formulierungen feststellbar.

Die niedrige Scherrate (ausgefüllte Säulen) repräsentiert das Verhalten der Formulierungen nach der Applikation, quasi im Ruhezustand und gibt Auskunft über wichtige Eigenschaften wie Standfestigkeit und Ablaufneigung.
Die Formulierung mit Sillitin Z 86 puriss bleibt nahezu auf dem Niveau der Kontrollformulierung, Silfit Z 91 tendiert zu einer etwas stärkeren Verdickungswirkung. Aktifit PF 115 zeigt einen deutlichen Anstieg der Viskosität im Niedrigscherbereich, was einer höheren Standfestigkeit bzw. verringerten Ablaufneigung entspricht.

In der Grafik ist ausschließlich die Rheologie der A-Komponente dargestellt, da aufgrund der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz des Härters eine Messung des Gemischs nicht zugänglich ist. Wird den Formulierungen der dünnflüssige Härter (ca. 220 mPa·s) im Volumenverhältnis 1:1 zugegeben, wird sich das Viskositätsniveau mehr als halbieren.
Die Formulierung mit Aktifit PF 115 zeigt trotzdem noch eine vergleichsweise deutlich höhere Niedrigscherviskosität, wodurch der Auftrag von höheren Schichtdicken ohne Ablaufneigung in einem Arbeitsgang möglich ist. Dies wurde bei der Applikation in die Form festgestellt.

3.1.2 Lagerstabilität

Die Proben wurden 3 Monate bei 40 °C gelagert. Beurteilt wurden die Höhe des Überstands und der entstandene feste Bodensatz.

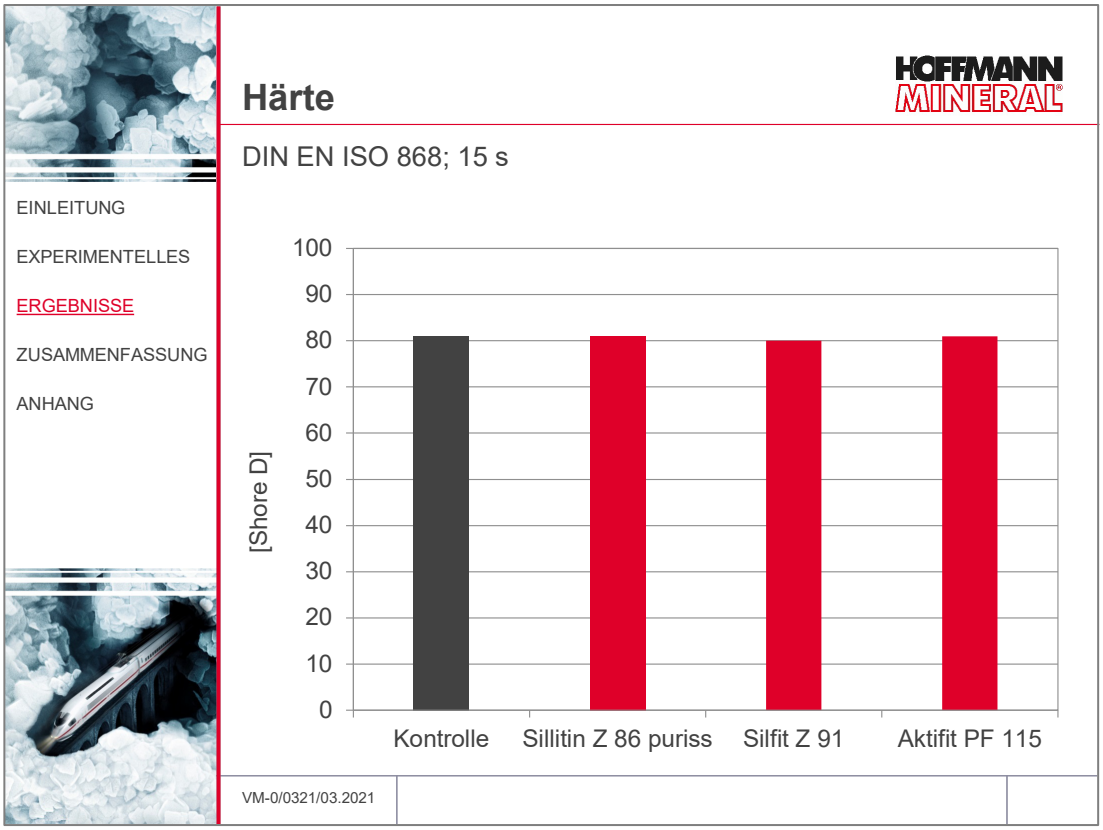


Gegenüber der Kontrolle verringert sich die Phasenseparation mit Neuburger Kieselerde deutlich. Ebenso wie bei der Kontrolle bildet sich jedoch auch bei Sillitin Z 86 puriss und Silfit Z 91 über die Lagerzeit ein relativ fester Bodensatz. Mit Aktifit PF 115 lässt sich die Bodensatzbildung komplett verhindern. Die Formulierung ist somit wesentlich leichter aufrührbar und damit perfekt lagerstabil.

3.2 Mechanische Eigenschaften

3.2.1 Härte

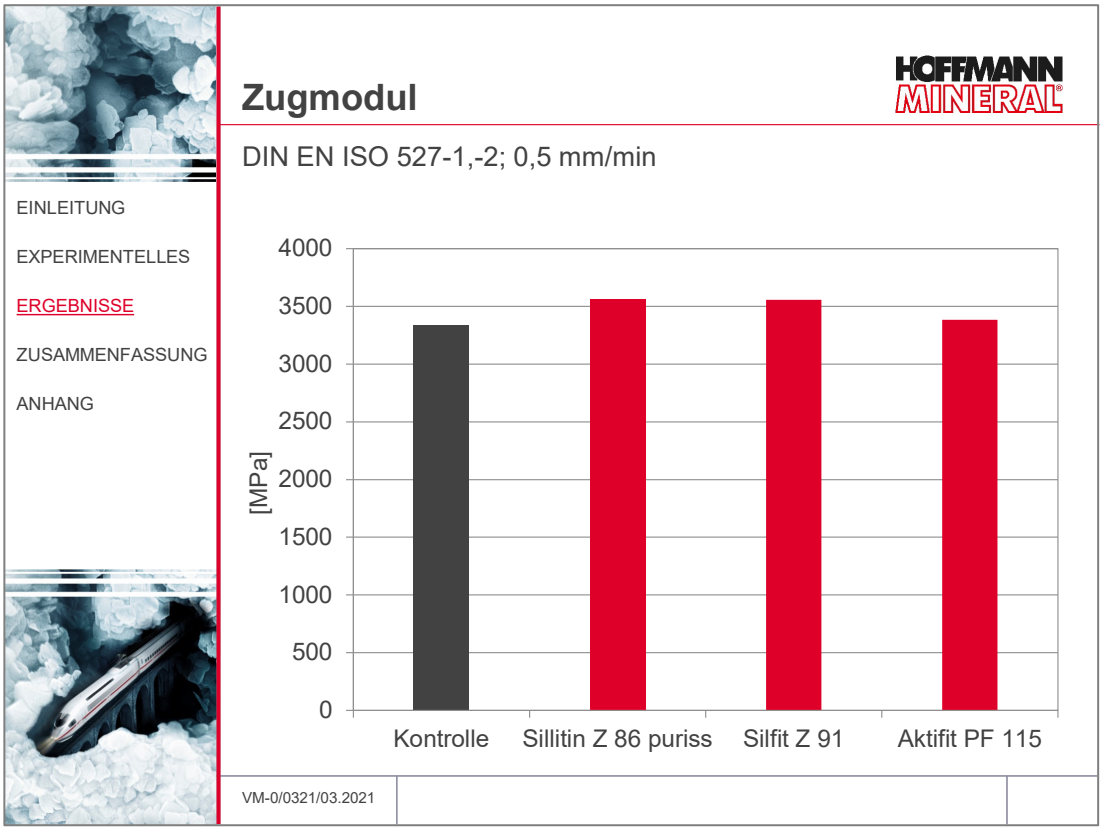
Die Prüfung der Shore D Härte wurde nach DIN EN ISO 868 an den Schultern der Zugstäbe mit einer Einsinkdauer des Eindringkörpers von 15 s durchgeführt.



Zwischen den Formulierungen ist kein Unterschied feststellbar.

3.2.2 Zugmodul

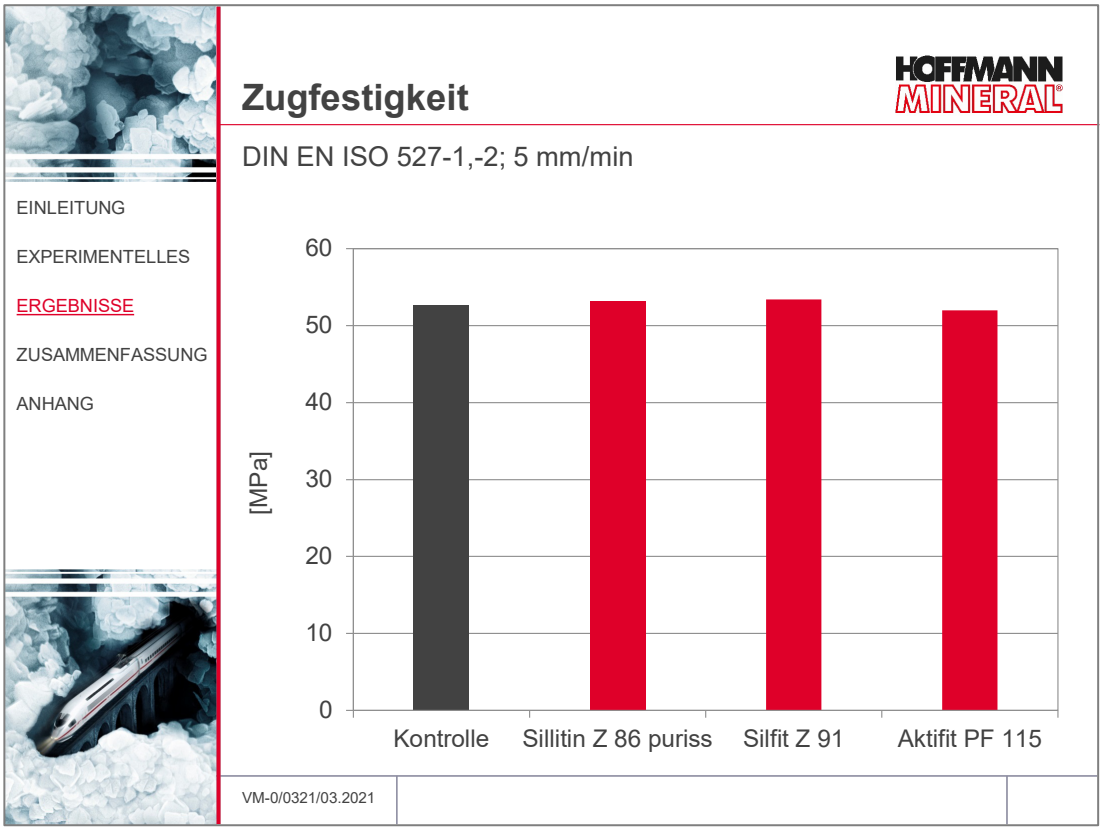
Stellvertretend für die Steifigkeit des Materials wurde der Zugmodul nach DIN EN ISO 527 bei einer Prüfgeschwindigkeit von 0,5 mm/min ermittelt.



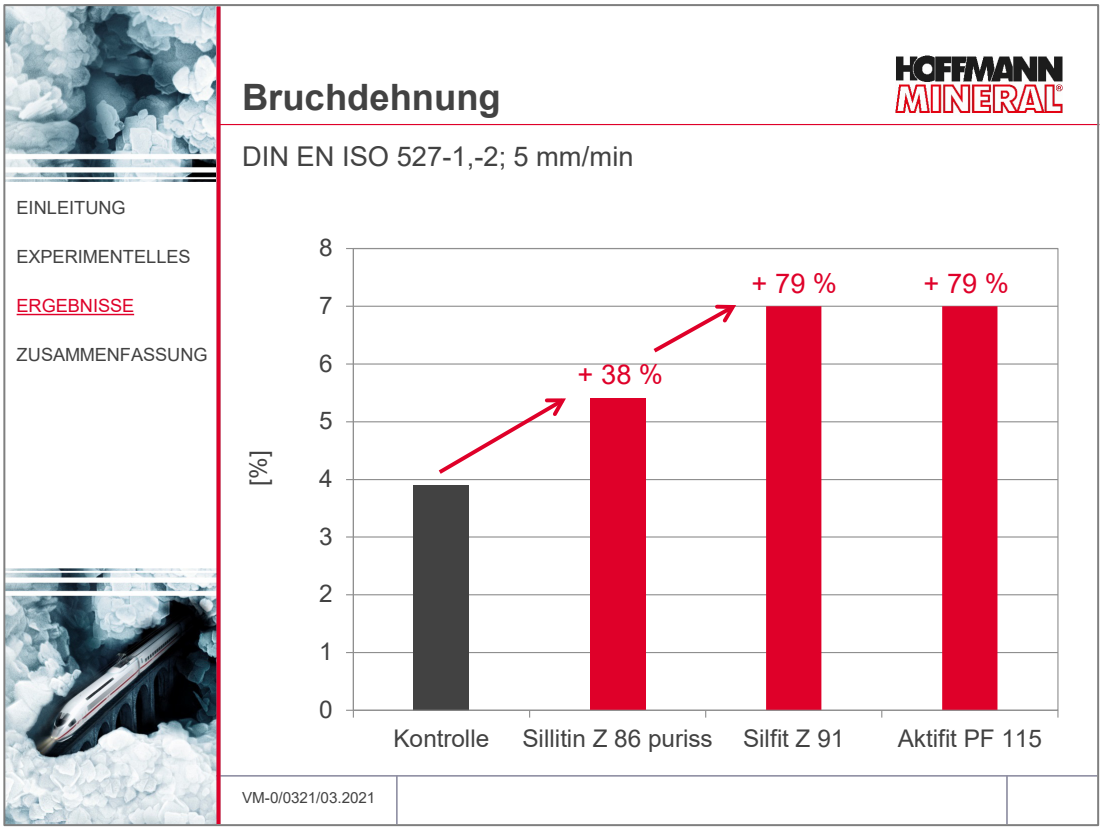
Alle Formulierungen zeigen etwa die gleiche Steifigkeit.

3.2.3 Zugfestigkeit und Bruchdehnung

Die Prüfung erfolgte nach DIN EN ISO 527 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min bis zum Bruch der Proben.



Auch hinsichtlich der Festigkeit der Formulierungen ist kein Unterschied feststellbar.

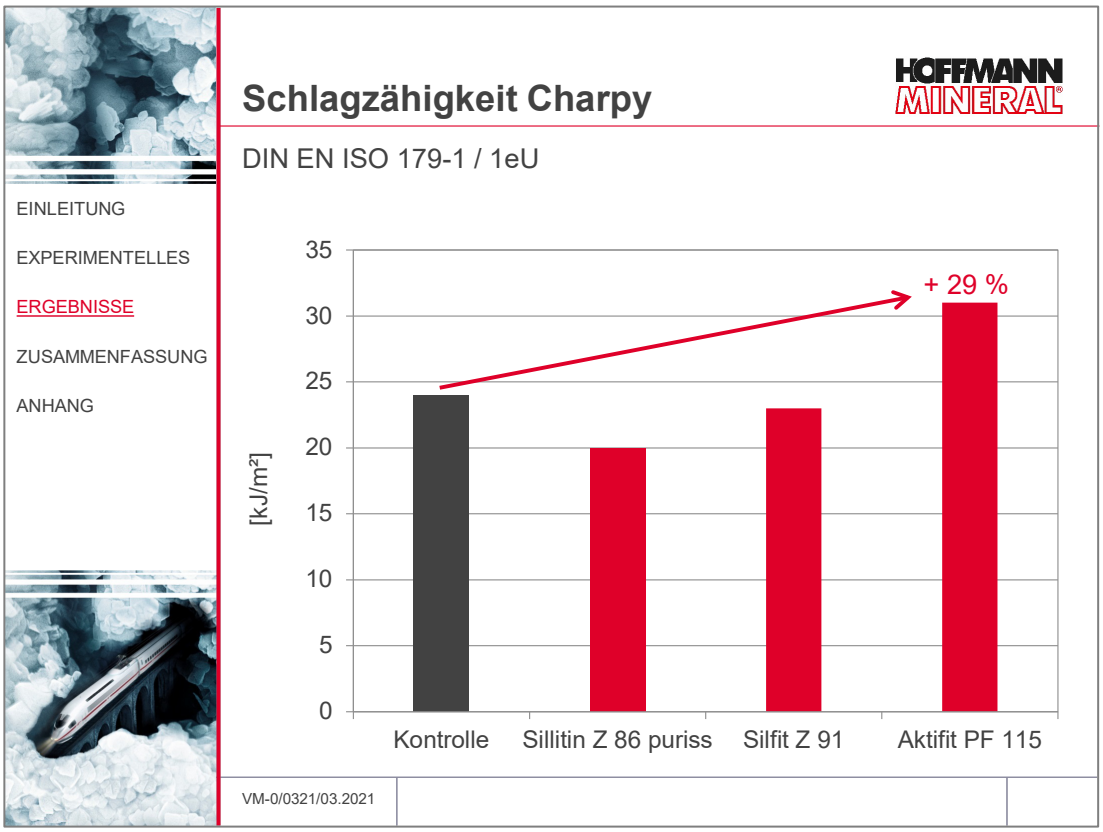


Mit Neuburger Kieselerde ergibt sich eine deutliche Steigerung der Bruchdehnung, besonders mit den beiden kalzinierten Typen. Silfit Z 91 und Aktifit PF 115 erzielen eine um

ca. 80 % gesteigerte Bruchdehnung und zeigen damit eine höhere Verformbarkeit und Flexibilität der Beschichtung an.

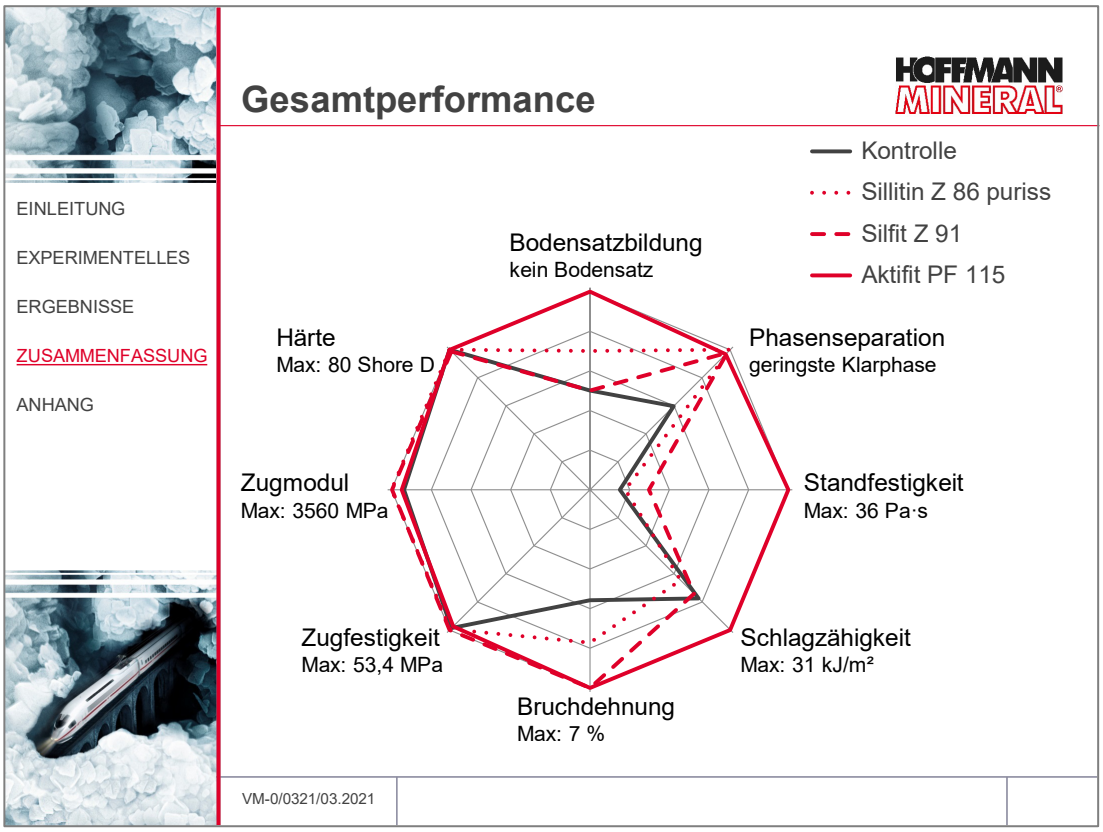
3.2.4 Schlagzähigkeit

Die Prüfung wurde nach DIN EN ISO 179-1 an ungekerbten Proben mit einem 4J Pendel durchgeführt.



Während die Rezepturen mit den nicht oberflächenbehandelten Neuburger Kieselerden Sillitin Z 86 puriss und Silfit Z 91 auf etwas geringerem bzw. vergleichbaren Niveau wie die Kontrollformulierung sind, nimmt die Schlagzähigkeit mit Aktifit PF 115 um ca. 30 % deutlich zu.

4 Zusammenfassung



Neuburger Kieselerde eignet sich sehr gut als funktioneller, mineralischer Füllstoff für hoch belastbare 2K-PU-Beschichtungen.

Die ausgewählten Produkte lassen sich als mineralischer Füllstoff leicht einarbeiten und dispergieren.

Bereits das kosteneffektive Sillitin Z 86 puriss bietet hinsichtlich Lagerstabilität und Bruchdehnung Vorteile gegenüber der in der Kontrollformulierung verwendeten Füllstoffkombination aus der Glimmer-Chlorit-Quarz-Verwachsung (Leucophyllit) und dem oberflächenbehandelten Quarzmehl.

Silfit Z 91 und Aktifit PF 115, die beiden kalzinierten Neuburger Kieselerden, ergeben eine weitere Erhöhung der Bruchdehnung.

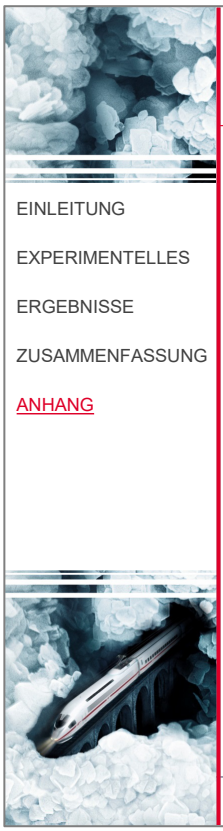
Aktifit PF 115 zeichnet sich außerdem neben der verbesserten Schlagzähigkeit durch die rheologische Aktivität aus. Dadurch wird der Auftrag höherer Schichtdicken ohne Ablaufneigung ermöglicht und als positiver Nebeneffekt die Bildung von Bodensatz bei Lagerung der A-Komponente verhindert.

Darüber hinaus sollte die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung mit Neuburger Kieselerde Produkten verbessert werden, was für das hydrophobe Aktifit PF 115 im Besonderen zu erwarten wäre.

Produktempfehlungen:

Sillitin Z 86 puriss	+ kosteneffektives Standardprodukt + verbesserte Lagerstabilität (deutlich weniger Klarphase / leicht verringerter Bodensatz) + verbesserte Bruchdehnung
Silfit Z 91	+ farbneutral + verbesserte Lagerstabilität (deutlich weniger Klarphase) + deutlich verbesserte Bruchdehnung
Aktifit PF 115	+ farbneutral + erhöhte rheologische Aktivität / Standfestigkeit + stark verbesserte Lagerstabilität (deutlich weniger Klarphase und kein Bodensatz) + deutlich verbesserte Bruchdehnung + höhere Schlagzähigkeit

5 Anhang

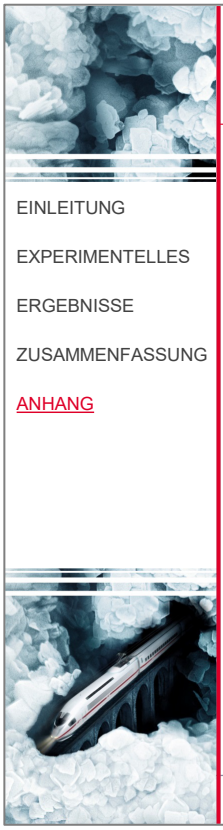


Ergebnistabelle

HOFFMANN MINERAL

		Kontrolle	Neuburger Kieselerde		
			Sillitin Z 86 puriss	Silfit Z 91	Aktifit PF 115
Viskosität A-Komponente @ 0,1 s^{-1} @ 1000 s^{-1}	 Pa·s Pa·s	 5,4 3,8	 6,4 5,1	 10,7 5,8	 35,9 5,4
Sedimentation 3 Monate @ 40°C Überstand fester Bodensatz	 % %	 44 5	 6 3	 8 5	 9 ---
Härte, 15 s	Shore D	81	81	80	81
Zugmodul	MPa	3340	3560	3560	3380
Zugfestigkeit	MPa	52,7	53,2	53,4	52,0
Bruchdehnung	%	3,9	5,4	7,0	7,0
Schlagzähigkeit Charpy	kJ/m²	24	20	23	31

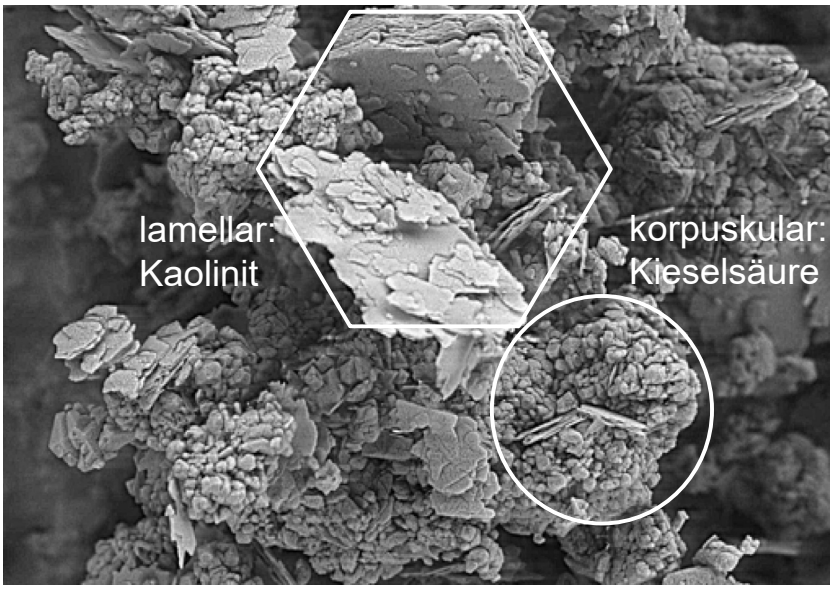
VM-0/0321/03.2021



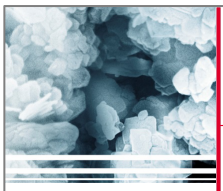
Struktur der Neuburger Kieselerde

HOFFMANN MINERAL

10.000-fache Vergrößerung



VM-0/0321/03.2021



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

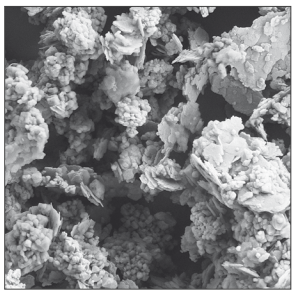
ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

ANHANG

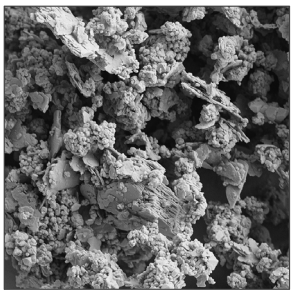
Kalzinierte Neuburger Kieselerde

Durch einen nachgeschalteten thermischen Prozess entstehen die kalzinierten Produkte SILFIT und AKTIFIT, auf Basis von SILLITIN Z 86.



Neuburger Kieselerde

Thermischer Prozess



Kalzinierte Neuburger Kieselerde

Zusätzliche anwendungstechnischen Vorteile sowie Entfernung des enthaltenen Kristallwassers des Kaolinitanteils. Der Kieselsäureanteil bleibt unverändert.

VM-0/0321/03.2021

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.