

## Gummi aus Silizium und Sauerstoff

Ein Airbus auf Reiseflug in 12.000 m Höhe. „Wetter“ im üblichen Sinn gibt es dort oben nicht mehr. Die Luft ist dünn und eiskalt. Um die 0,2 bar pendelt die Nadel des Außendruckmessers im Cockpit. Das ist rund ein Fünftel des Luftdrucks auf Meereshöhe und das Außenthermometer zeigt - 62° C an. Doch innen in der Kabine wird der Druck ab 7.200 m Flughöhe ständig auf rund 0,6 bar und die Temperatur auf Zimmerwärme gehalten. Da die Passagiere die langsame Druckabsenkung von 1,0 bar beim Start auf diese 0,6 bar gleichmäßig ohne Sprünge mitgemacht haben und sich somit ihr Körperinneres ebenfalls auf diesen Druckwert eingependelt hat, empfinden sie den Unterdruck nicht.

Halten sie die Hand an die Fensterumrahmung, ist da nicht der geringste Luftzug zu spüren. Weder der Druckunterschied von 0,4 bar noch der Fahrtwind (bei einer Reisegeschwindigkeit von 850 km/h nicht gerade ein „Lüftchen“) sind zu spüren. Und auch nicht die enorme Temperaturdifferenz von 80 °C.

Wie die Fenster in der Wohnung oder die Windschutzscheiben der Autos sind auch die Scheiben der Flugzeugfenster mit **Gummidichtungen** eingefasst. Und das Bemerkenswerte daran ist, dass sie bei diesen extrem niedrigen Temperaturen funktionieren. Das Geheimnis: die Dichtung besteht aus **Silikongummi** und der bleibt sowohl bei extrem tiefen als auch bei extrem hohen Temperaturen weich und geschmeidig.

Begegnen wir diesem Superwerkstoff „**Silikonkautschuk**“ auch sonst noch irgendwo?

### Silikone – allgegenwärtige Begleiter

Eigentlich überall stoßen wir auf Silikonprodukte, wir sind uns dessen aber meist nicht bewußt. Selbst wenn wir Verwendungen von Silikonprodukten außerhalb der Gummiindustrie ausblenden, also in anderen Industriezweigen, in der Medizin, im Handwerk und im Hobbybereich, z. B. für:

- Dichtmassen (Sanitärbereich, Fugenverguß-Massen)
- Abformmassen (Zahnmedizin, Formen- und Modellbau)
- Silikonöle (Wärmeträger, Transformatorenöle, Gleitmittel)
- Silikonfette (Schmiermittel)
- Trennmittel (Schalöle)
- Haftmittel (Klebstoffe)
- Implantate (Brustimplantate, Herzschrittmacher)

treffen wir in fast allen Lebensbereichen auf eine Vielzahl von Artikeln aus Silikonkautschuk (Silikongummi). Dies sind beispielsweise:

- Dichtungen
- Dämpfungselemente (Auspuffaufhängungen)
- Formartikel
- Haushaltsartikel (Backbleche, -formen, Dampfkochtopfdichtungen)

- Isolatoren
- Kabelummantelungen, auch schwerbrennbar und keramifizierend
- Profile
- Schläuche
- Sportartikel
- Transportbänder
- Verbundelemente mit Metallen oder Kunststoffen
- Walzenbezüge

Werden solche Produkte für Extremeinsatzgebiete und/oder lange Lebensdauer gebraucht, gibt es kaum Alternativen zu dem Hochleistungswerkstoff Silikonkautschuk. Oft sind dies keine spektakulären Anwendungen, wie z. B. Dichtungen für Stahlkocher, sondern ganz alltägliche Anwendungen in der:

- Automobil-, Schiffsbau, Luft-, Raumfahrt
- Bauindustrie, Heiz-, Klima-, Sanitärtechnik
- Elektro-, Elektronikindustrie, Kraftwerke
- Lebensmittel-, Pharmaindustrie
- Maschinen-, Anlagenbau
- Medizintechnik
- Solarindustrie

Weltweit werden heute insgesamt jährlich über 2 Millionen Tonnen Silikonprodukte hergestellt, gut die Hälfte davon ist Silikonkautschuk.

### **Viele Vorteile, wenige Nachteile**

Nicht alle Eigenschaften können aber gleichzeitig und in einem einzigen Werkstoff vereinigt werden. Schon die Vielfalt der Grundkautschuke, durch Zusammensetzung und Polymerisation für bestimmte Anwendungen maßgeschneidert, erfordert eigentlich die Einzelbewertung ihrer Eigenschaften, was bei konkreter Werkstoffauswahl auch stets erfolgt. Um das allgemeine Eigenschaftsbild einer Kautschukfamilie, deren Vor- und Nachteile herauszustellen, können also nur die bestenfalls möglichen Grenzwerte angegeben und/oder auf Ausnahmen hingewiesen werden.

Das herausragende Eigenschaftsbild von Silikonkautschuk läßt sich danach so beschreiben:

- dauerhitzebeständig bis 180° C, mit besonderen Hitzestabilisatoren bis 250° C, kurzzeitig bis 300° C.
- kälteflexibel, bis - 50° C, mit spezieller Einstellung bis - 90° C. (Die Gummiteile bleiben also bis zu diesen Temperaturen elastisch.)
- beständig gegen kochendes Wasser und Wasserdampf bis 130° C.
- beständig gegen Licht und Strahlung (UV-, Röntgenstrahlung, Mikrowellen, Witterung)
- hervorragende Alterungsbeständigkeit, auch unter extremen Bedingungen.
- elektrisch hervorragend isolierend, (hochleitfähige Einstellungen sind aber auch machbar)

- beständig gegen Oxidation und viele Chemikalien (oxydierende und reduzierende Chemikalien, Ozon, verdünnte Säuren und Laugen, polare Lösungsmittel).
- hohe Transparenz, aber auch vielfältige farbliche Gestaltungsmöglichkeiten.
- physiologisch unbedenklich, geruchs- und geschmacksfrei sowie bakteriologisch neutral - wichtig für die Verwendung im Kontakt mit Lebensmitteln, in Medizin und Pharmazie;
- im Brandfall sind die emittierten Gase nicht toxisch und nicht korrosiv, flammwidrige Einstellungen sind möglich.
- befriedigende mechanische Werte, die aber über einen weiten Temperaturbereich erhalten bleiben.
- geringe bleibende Druckverformung, auch bei hoher Temperatur (wichtig bei Dichtungen).
- nicht beständig gegen Mineralöle und -fette, unpolare Kohlenwasserstoffe (Treibstoffe)
- geringe Abriebfestigkeit
- hoher Preis

## Ein Blick zurück

**Silizium** – Si – (engl. silicon – **ohne e**), Ausgangsmaterial für die Herstellung von **Silikonpolymeren** (engl. silicone - **mit e**), wurde als chemisches Element von dem schwedischen Chemiker **Jöns-Jacob Berzelius** (1779 – 1848) entdeckt und von **Mendeleeff** schon 1869 im "Periodischen System der Elemente" direkt unter Kohlenstoff – C – eingeordnet. Die Chemie des Siliziums ist daher auch in weiten Bereichen, aber nicht überall, mit der Chemie des Kohlenstoffs vergleichbar.

Im Gegensatz zu **Kohlenstoff** (Kohle) kommt Silizium aber nicht in elementarer Form vor, sondern nur in Form sehr stabiler Verbindungen (Quarzsand, Silikatgesteine o.ä.). In der Erdkruste ist es das zweithäufigste Element:

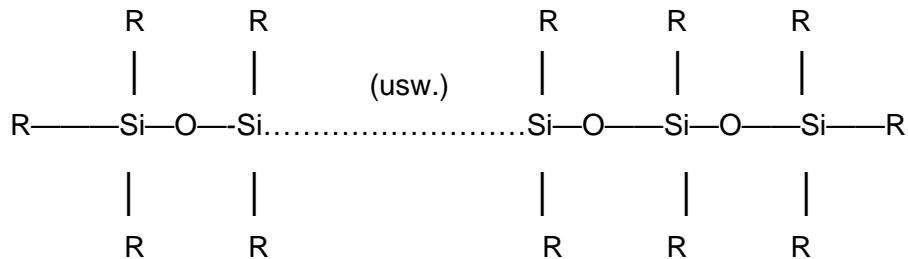
46 % Sauerstoff (O)  
 28 % Silizium (Si)  
 0,8 % Kohlenstoff (C)

Elementares Silizium muss also zuerst selbst hergestellt werden, bevor es in weiteren Reaktionsschritten umgesetzt werden kann. Dies ist schwierig und teuer und verhinderte deshalb lange Zeit seine industrielle Nutzung. Erst 1940 gelang die großtechnische Herstellung eines für die Herstellung von Silikonem (**Polysiloxanen**) wichtigen Zwischenprodukts (**Methylchlorsilan**). Kurz darauf wurden bereits die ersten Silikonkautschuke angeboten. Bis heute, bis zum heutigen Hochleistungswerkstoff Silikonkautschuk, wurden sowohl in der Silikonchemie als auch im Mischwesen enorme Fortschritte gemacht.

## Ein bisschen Chemie muss sein

Naturkautschuk und die allermeisten Synthesekautschuke sind **organische Polymere**, deren Hauptkette aus **Kohlenstoffmolekülen** (C) bestehen.

Silikonkautschuk hingegen ist einer der ganz wenigen Kautschuke mit anorganischen, also **kohlenstofffreien Molekülketten**. Die Hauptkette wird hier aus Silizium (Si) und Sauerstoff (O) gebildet, und nur die Seitengruppen an den Ketten sind organischer Natur, so dass sich folgendes Molekülbild ergibt:



Dabei bedeutet der Buchstabe R soviel wie (organischer) Rest, im Falle des Silikonkautschuks meist die Kohlenwasserstoffverbindungen **Methyl** (CH<sub>3</sub>--) und **Vinyl** (CH<sub>2</sub>=CH--).

Die anorganische **Silizium-Sauerstoff-Bindung** ist viel stabiler als die organische **Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung**. Dies ist der Hauptgrund für die hervorragende Temperaturbeständigkeit von Silikongummi und für viele der anderen höchst positiven Eigenschaften.

Silikonkautschuke werden heute in fester (walzbarer) und flüssiger Form angeboten, die in unterschiedlichen Verfahren weiterverarbeitet werden.

### Kautschuk alleine ist nicht alles, die Mischung macht's

Silikonkautschuk ist eine flüssige oder plastische Masse, die erst durch Vernetzung der Molekülketten – **Vulkanisation** – zu dem elastischen Produkt „Gummi“ wird. Die Aufarbeitung zur vulkanisationsfähigen Mischung von festen und flüssigen Kautschuken unterscheidet sich signifikant.

### Fester Siliconkautschuk (HTV)

Er wird nach den in der Kautschuk verarbeitenden Industrie üblichen Verfahren aufgearbeitet. **Aufarbeitung** bedeutet inniges und gleichmäßiges Vermischen aller Mischungsbestandteile, mindestens also **Kautschuk** und **Vernetzer**.

Dieser Verarbeitungsschritt ist unumgänglich. Dem Chemiker eröffnet sich damit aber die faszinierende Möglichkeit im gleichen Verfahrensschritt dem Gemisch zielgerichtet weitere Komponenten zuzusetzen und damit die Eigenschaften der Vulkanisate für die vorgesehene Anwendung zu optimieren. Kreativität und viel Erfahrung ist hier gefragt.

Die **Aufarbeitung** erfolgt mittels eines geeigneten Mischaggregats, einem (offenen) **Walzwerk** oder einem **Innenmischer** (geschlossener Knetter). Die Mischgüte, also

die homogene **Dispersion** aller Mischungsbestandteile, oft eine Herausforderung, entscheidet über die Qualität der Fertigteile.

Weitere **Komponenten** können Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Farbstoffe, etc sein.

**Hochaktive** (sehr feinteilige) pyrogene oder gefällte Kieselsäuren verbessern die Festigkeit erheblich, ohne die Transparenz zu beeinträchtigen.

**Inaktive Füllstoffe** (z. B. Quarzmehl) verbessern insbesondere Quellbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit und die Oberfläche geschliffener Produkte (Walzen).

Setzt man ausgesuchte hochaktive, hochleitfähige **Ruße** zu, wird aus hochisolierendem ein hochleitfähiger Silikonkautschuk.

**Weichmacher** (Silikonöle) sind zur Einstellung der Härte erforderlich.

**Stabilisatoren** (Eisenoxide, Titandioxid, spezielle Ruße) verbessern die Hitzebeständigkeit.

### **Aus plastisch wird elastisch - die Vernetzung/Vulkanisation**

Um aus der plastischen (und damit mischbaren) Mischung ein elastisches Vulkanisat zu erhalten, muß die Mischung vernetzt werden. Dieser Prozeß verläuft bei erhöhter Temperatur und meist unter Druck.

In der **Mischung** können sich die einzelnen **Molekülketten** bei einer mechanischen Verformung frei gegeneinander bewegen und verbleiben in der dann erreichten Position. Bei der **Vulkanisation** werden die einzelnen Molekülketten miteinander verbunden, vernetzt, und verlieren dadurch ihre freie Beweglichkeit.

Erfolgt nun eine Verformung braucht man dazu:

- wesentlich höhere Kräfte
- bauen sich in der Molekülstruktur Gegenkräfte (Rückstellkräfte) auf, die bei Beendigung der Verformung das Vulkanisat wieder in seine Ausgangsposition zurückbringen.

Viele organische Kautschuke enthalten in ihrer Hauptkette wenig stabile **Doppelbindungen**, die relativ leicht aufspaltbar sind und damit die Vernetzung mit **Schwefel** ermöglichen. Bei der sehr stabilen, doppelbindungsfreien Hauptkette der Silikonmoleküle geht das nicht. Erfolgreich ist hier nur die **radikalische Vernetzung** (mit Peroxiden) oder die **Additionsvernetzung** (über Platinkatalysatoren).

**Peroxidvulkanisate** werden nach der Vulkanisation noch zusätzlich drucklos thermisch nachbehandelt, getempert (4 Std. bei 230° C oder, bei dickwandigen Teilen, länger). Auf diese Weise werden flüchtige Reaktionsprodukte entfernt, die sonst während des Gebrauchs der Vulkanisate stören, aber auch den Reinheitsanforderungen (Lebensmittel!) widersprechen. Das Verfahren gilt als Standard und wird gut beherrscht.

Bei **Additionsvernetzung** erübrigt sich ein Temperschnitt. Nicht alle Artikel können jedoch auf diese Weise vernetzt werden. Die Verarbeitung solcher Mischungen ist kritischer, die Qualität der Vulkanisate hervorragend.

### **Flüssiger Siliconkautschuk (LSR)**

Hier ist manches einfacher, die Weiterverarbeitung aber nur im **Spritzgießverfahren** möglich. Der Vernetzer für die (nur mögliche) Additionsvernetzung ist bereits im System integriert. Die Zugabe weitere Additive entfällt (meist) und somit auch eine separate Mischungsherstellung. Der ein- oder zweikomponentige flüssige Kautschuk wird lediglich in einem dem Spritzaggregat vorgeschalteten statischen Mischer homogenisiert.

Das Verfahren eignet sich vor allem für Kleinteile mit geringem Gewicht, jedoch komplizierter Formgebung und hohen Stückzahlen.

### **Und in Zukunft?**

Die moderne Technik stellt immer höhere Anforderungen an Werkstoffe. Silikonkautschuk ist eine Antwort auf diese Herausforderung. Neue Rohstoffe, Elastomere und Additive eröffnen auch in Zukunft immer wieder neue Ansätze für den Entwicklungschemiker. Und es macht einfach Spaß an solchen Entwicklungen mitzuarbeiten.