Partieller Rußersatz durch Neuburger Kieselerde in zelligen EPDM-Compounds

Von Nicole Holzmayr und Hubert Oggermüller, Hoffmann Mineral

1. Einleitung

Zellige Compounds finden unter anderem aufgrund der Möglichkeit zur Gewichtsreduzierung häufig Anwendung im Automobilbereich. Oft ist es notwendig, dass diese Mischungen elektrisch isolierend ausgerüstet sind, um elektrochemische Korrosion zu vermeiden. Aufgrund seines guten Eigenschaftsprofils ist Ruß hierfür oft der Füllstoff der Wahl. Allerdings ist er pur nur dann einsetzbar, wenn das Vulkanisat elektrisch leitfähig sein darf. Außerdem ist er stark abhängig von den Rohölpreisen, wodurch es immer wieder zu großen und unkalkulierbaren Preisschwankungen kommt, die Tendenz zeigt einen klaren Anstieg. Ein weiterer kritischer Punkt ist die wachsende Notwendigkeit der Reduzierung der CO_2-Emissionen aufgrund des Klimawandels. Im Gegensatz dazu ist Neuburger Kieselerde (NKE) kaum abhängig von den Veränderungen auf dem Rohölmarkt und verfügt im direkten Vergleich zu Ruß über einen deutlich geringeren CO_2-Fußabdruck, v.a. im europäischen Raum. Sie ermöglicht es zudem, elektrisch isolierende Bauteile zu entwickeln, so dass sie sich hervorragend für den Einsatz in z.B. elektrisch nicht leitfähigen Extrusionsprofilen eignet. Im vorliegenden Artikel werden die Ergebnisse von partiellem Rußersatz durch Neuburger Kieselerde in zelligen EPDM-Mischungen in zwei unterschiedlich ausgerichteten Mischungsausrüstungen vorgestellt. Mit chemischen Treibmitteln wurde in einer weichen Extrusionsmischung gearbeitet und eine weitere Variante war mit eher hartem bzw. steifem Rezepturaufbau mit weniger Weichmacher gestaltet und physikalisch getrieben.

	Referenz rußgefüllt	Partieller Rußaustausch durch Neuburger Kieselerde	
	elektrisch leitfähig		nicht leitfähig
Ruß N 550 [vol.%]	19	15	12
Keltan 8550C	**100**	**100**	**100**
Process Oil P 460	**70**	**70**	**70**
Ruß N 550	**85**	**70**	**55**
Neuburger Kieselerde	**-**	**30**	**60**
Tracel K 3/95	**2,5**	**2,5**	**2,5**
Tracel OBSH 75 EPR-1	**1,9**	**1,9**	**1,9**
restl. Rezepturbestandteile	**ca. 25**	**ca. 25**	**ca. 25**
Summe	**ca. 284**	**ca. 299**	**ca. 314**

Tab. 1: Grundgerüst der Rezeptur

2. Neuburger Kieselerde in weichem, chemisch getriebenem EPDM

2.1 Experimentelles

In Tabelle 1 ist das Grundgerüst der Rezeptur dargestellt. Als Referenz dient Ruß N 550, der in der vorliegenden Dosierung zu einem elektrisch leitfähigen Vulkanisat führt. Die NKE-Dosierungen sind so gewählt, dass sich zum einen härtegleiche Mischungen ergeben und zum anderen elektrisch leitfähige oder isolierende Compounds entstehen. Für letzteres ist der Volumenanteil vom Ruß ausschlaggebend (≤ 12 Vol.-% = elektrisch isolierend).

Die beiden Tracel-Produkte sind chemische Treibmittel, welche sich durch die Temperatureinwirkung bei der Vulkanisation zersetzen und dabei Gase freigeben, die schließlich die Zellstruktur im Vulkanisat bilden. Für diese Untersuchung wird eine Kombination aus Azodicarbonamid (Tracel K 3/95) und Oxybisbenzolsulfonylhydrazid (Tracel OBSH 75 EPR-1) verwendet.

Tabelle 2 zeigt die NKE-Typen, die in dieser Untersuchung dem Ruß gegenübergestellt sind. Die Mischungsherstellung erfolgte auf einem Laborwalzwerk, danach wurden Bänder extrudiert, von denen im Anschluss Teilstücke 3 min bei 200 °C in einem Salzbad vulkanisiert wurden.

2.2 Ergebnisse Physikalische Eigenschaften

Trotz des erhöhten Füllstoffanteils von in Summe 100 phr bzw. 115 phr nach dem Austausch des Rußes (85 phr) durch NKE wird die Dichte der Vulkanisate nicht erhöht, sondern bleibt auf einem vergleichbar niedrigen Niveau (Abb 1). Auch das Härtelevel der Rußmischung bleibt erhalten. Die Zugfestigkeit fällt in der nicht leitfähigen Variante generell etwas niedriger aus als in der leitfähigen. In dieser können Sillikolloid P 87 und Aktisil PF 216 mit dem puren Ruß auf einem hohen Werteniveau annähernd gleichziehen. Analog zur Zugfestigkeit sind auch die Spannungswerte bei 100 % Dehnung in der nicht leitfähigen Mischungsversion nach dem Rußaustausch durch NKE etwas niedriger als in der leitfähigen Variante. Die funktionalisierte NKE Aktisil PF 216 erreicht v.a. in der leitfähigen Mischungsausrichtung ein absolut mit dem Ruß vergleichbares Werteniveau (Abb. 2). Die Reißdehnung verändert sich praktisch nicht. Auf den Druckverformungsrest wirkt sich der teilweise Austausch des Rußes nicht aus, wenn die Mischung elektrisch leitfähig ist. Ist sie nicht leitfähig, so fallen die Werte zwar etwas höher aus, es bleibt aber noch immer ein gutes Niveau erhalten.

	Sillikolloid P 87	Sillitin Z 86	Sillitin N 82	Aktisil PF 216
Korngröße D_{50} [µm]	1,5	1,9	3,0	2,2
Korngröße D_{97} [µm]	6,0	9,0	16	10
Basis	-	-	-	Sillitin Z 86
Funktionalisierung	-	-	-	Tetrasulfan
hydrophob	nein	nein	nein	ja

Tab. 2: NKE-Typen

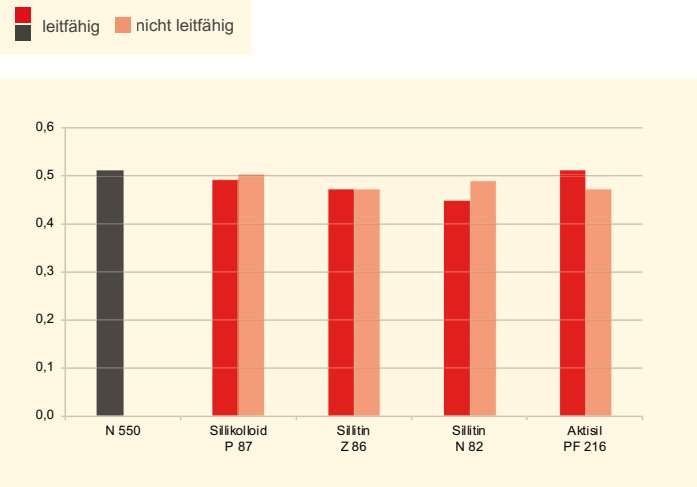


Abb. 1: Dichte, geschäumt [g/cm³]

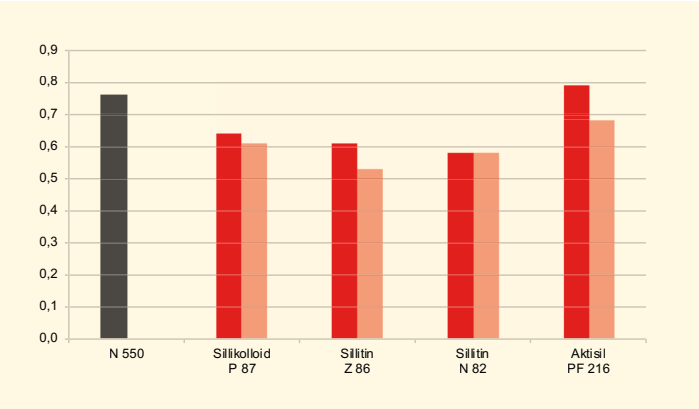


Abb. 2: Spannungswert 100 % [MPa]

Zellstruktur und Wasseraufnahme

Die Zellstrukturen weisen nach dem Austausch vom Ruß keinerlei Unterschiede zwischen den NKE-Typen oder zum Ergebnis des pur eingesetzten Rußes auf. Das spiegelt sich ähnlich auch in der Wasseraufnahme wider, deren Werte sich zwar etwas unterscheiden, jedoch nicht sicher differenzieren lassen und alle in einem ähnlichen Bereich mit dem Ruß liegen. In der leitfähigen Variante kann mit Sillitin Z 86 sogar eine Verbesserung gegenüber dem Ruß festgestellt werden (Abb. 3).

Mischungskosten

Setzt man z.B. eine nicht funktionalisierte NKE-Type wie Sillikolloid P 87, Sillitin Z 86 oder Sillitin N 82 in der nicht leitfähigen Variante ein, so ermöglicht das eine Senkung des Volumenpreises zwischen 15 und 20 % (Abb. 4). Doch auch mit der funktionalisierten Neuburger Kieselerde ist noch eine deutliche Reduzierung der Mischungskosten realisierbar.

2.3 Fazit

Der teilweise Rußaustausch mit Neuburger Kieselerde in einer weichen, chemisch getriebenen Mischung ergibt ein vergleichbares Eigenschaftsprofil, wie z.B. einem gleichbleibenden Druckverformungsrest, sowie einheitliche Zellstrukturen. Mit Aktisil PF 216 ist es zudem möglich, mit dem hohen Spannungswertniveau, welches der Ruß markiert, gleichzuziehen. Außerdem können die Mischungskosten teils deutlich reduziert werden. Erwartungsgemäß führt die Reduzierung des Rußanteils zu einer deutlichen Erhöhung des elektrischen Widerstands. Auch in dieser nicht leitfähigen Variante entstehen nach dem teilweisen Ersatz des Rußes vergleichbare Zellstrukturen. Das Spannungswertniveau, das hier mit Aktisil PF 216 erreicht wird, ähnelt stark dem des pur eingesetzten Rußes. Die Reduzierung der Mischungskosten fällt in der nicht leitfähigen Mischungsvariante aufgrund des höheren Anteils an mineralischem Füllstoff etwas höher aus als in der leifähigen. Das bedeutet, dass auch eine funktionalisierte NKE-Type zu einer deutlichen Senkung der Mischungskosten führt.

3. Neuburger Kieselerde in hartem, physikalisch getriebenen EPDM

3.1 Experimentelles

Das Grundgerüst wie Polymer und Vernetzungssystem ist identisch zu dem aus der bereits vorgestellten Untersuchung. Das Ziel dieser Versuche war allerdings nicht eine weiche Mischung, sondern einerseits Härte und Spannungswerte einer ungeschäumten Rezeptur zu erhalten und gleichzeitig durch die Zugabe von Treibmitteln die Dichte und damit das Gewicht zu reduzieren. Um die Härte der Mischung aus der schon vorgestellten Untersuchung zu erhöhen, ist zum einen die Weichmacherdosierung reduziert und zum anderen der Füllstoffgehalt deutlich angehoben. Trotzdem ist auch in dieser Versuchsreihe der Volumenanteil des Rußes berücksichtigt, um den elektrisch leitfähigen Charakter des Vulkanisats zu steuern (Tab. 3). Expancel 950 DU 80 weist unterschiedliche phr-Angaben auf, da es auf Empfehlung des Herstellers mit 2 % bezogen auf die gesamte Mischung dosiert ist. Es handelt sich hierbei um Mikrokügelchen, die mit einem Gas gefüllt sind, welches durch Temperatureinwirkung expandiert. Tabelle 4 zeigt die NKE-Typen, die in dieser Untersuchung dem Ruß gegenübergestellt sind. Die Vorgehensweise bei

	Referenz rußgefüllt	Partieller Rußaustausch durch Neuburger Kieselerde	
	elektrisch leitfähig		nicht leitfähig
Ruß N 550 [vol.%]	28	16	11
Keltan 8550C	**100**	**100**	**100**
Process Oil P 460	**20**	**20**	**20**
Ruß N 550	**110**	**70**	**50**
Neuburger Kieselerde	**-**	**120**	**180**
Expancel 950 DU 80	**5,05**	**6,65**	**7,45**
restl. Rezepturbestandteile	**ca. 22**	**ca. 22**	**ca. 22**
Summe	**ca. 257**	**ca. 339**	**ca. 379**

Tab. 3: Grundgerüst der Rezeptur

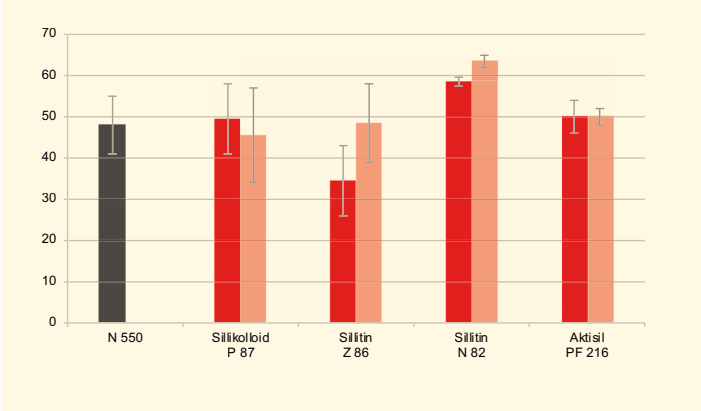


Abb. 3: Wasseraufnahme, im Vakuum [%]

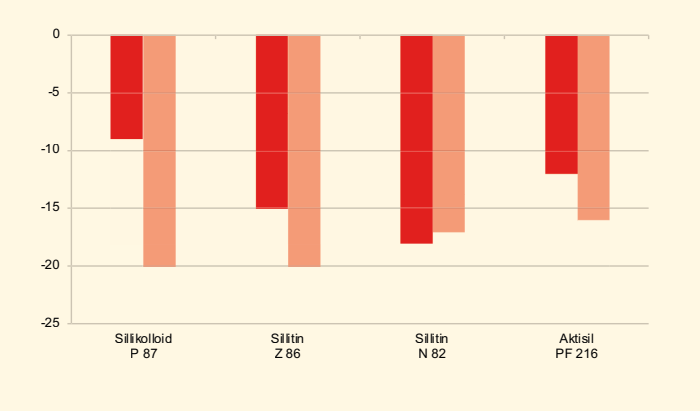


Abb. 4: Mischungskosten NKE vs. Ruß, volumenbezogen, Preise aus 2020 [%]

Mischungsherstellung, Extrusion der Bänder und Vulkanisation im Salzbad ist identisch zur vorherigen Untersuchung. Lediglich die Vulkanisationstemperatur ist wegen des physikalischen Treibmittels Expancel 950 DU 80 auf 230 °C erhöht.

3.2 Ergebnisse
Physikalische Eigenschaften

Wie bereits in der vorher vorgestellten Untersuchung, bleibt auch hier trotz erhöhtem Füllstoffanteil mit Neuburger Kieselerde die Dichte auf einem mit Ruß vergleichbaren Niveau, das gleiche gilt auch für die Härte. Die Zugfestigkeit fällt ab, wenn der Ruß durch Neuburger Kieselerde ersetzt wird. Der höhere Füllstoffanteil in der nicht leitfähigen Variante führt zu einer etwas stärkeren Reduzierung gegenüber der leitfähigen. Einzig mit Aktisil AM bleibt die Festigkeit in den beiden Mischungsvarianten auf ähnlichen Werteniveaus. Insbesondere mit dieser NKE-Type bleiben auch die Spannungswerte bei niedrigen Verformungen auf dem guten Niveau der Referenz (Abb. 5). Mit den beiden nicht silanisierten NKE-Typen Sillitin N 82 und Sillitin Z 86 können annähernd mit Ruß vergleichbare Reißdehnungen erzielt werden. Muss der Druckverformungsrest der Referenz eingehalten werden, so empfiehlt sich der Einsatz einer der beiden funktionalisierten NKEs Aktisil PF 216 oder Aktisil AM (Abb. 6). Diese beiden NKE-Typen erhöhen bei der Extrusion den Ausstoß in der leitfähigen Variante, wie aus Abbildung 7 hervorgeht. Außerdem erkennt man hier auch, dass der Austausch vom Ruß durch Neuburger Kieselerde bei vergleichbarem Ausstoß generell zu einer Reduzierung des Massedrucks führt (Abb. 7).

Zellstruktur und Oberfläche

Die Zellstrukturen weisen nach dem Austausch vom Ruß keinerlei Unterschiede zwischen den NKE-Typen oder zum Ruß auf. Während die Oberfläche der Referenzmischung, die nur mit Ruß gefüllt ist, tendenziell eher glänzend ist, sind die Oberflächen der NKE-haltigen Vulkanisate als matt zu beurteilen (Abb. 9). Dabei fällt auf, dass mit steigendem NKE-Anteil der Glanz weiter abnimmt.

Mischungskosten

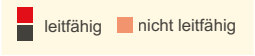
Der Teilersatz von Ruß durch Neuburger Kieselerde führt zu einer sehr deutlichen Reduzierung der Compoundkosten. Je höher der NKE-Anteil, desto stärker sinken sie, wie aus Abb. 8 bei Betrachtung der nicht leitfähigen Varianten hervorgeht. Mit Sillitin N 82 oder Sillitin Z 86 beispielsweise können die Mischungskosten um beinahe die Hälfte gesenkt werden. Doch auch mit den funktionalisierten NKE-Typen Aktisil PF 216 oder Aktisil AM sind deutliche Kosteneinsparungen realisierbar.

3.3 Fazit

Der Teilaustausch von Ruß durch Neuburger Kieselerde in einer harten, physikalischen getriebenen EPDM-Mischung ergibt trotz erhöhter Füllstoffdosierung vergleichbare Dichten wie auch Zellstrukturen und bei niedrigerem Massedruck bleibt der Ausstoß bei der Extrusion unverändert. Mit Sillitin kann die Reißdehnung gleichgehalten werden, mit Aktisil der Druckverformungsrest. Aktisil AM führt zu mit Ruß vergleichbaren Spannungswerten bei niedriger Verformung.

	Sillitin N 82	Sillitin Z 86	Aktisil PF 216	Aktisil AM
Korngröße D_{50}, [µm]	3,0	1,9	2,2	2,2
Korngröße D_{97}, [µm]	16	9,0	10	10
Funktionalisierung	-	-	Tetrasulfan	Amino
hydrophob	nein	nein	ja	nein

Tab. 4 NKE-Typen



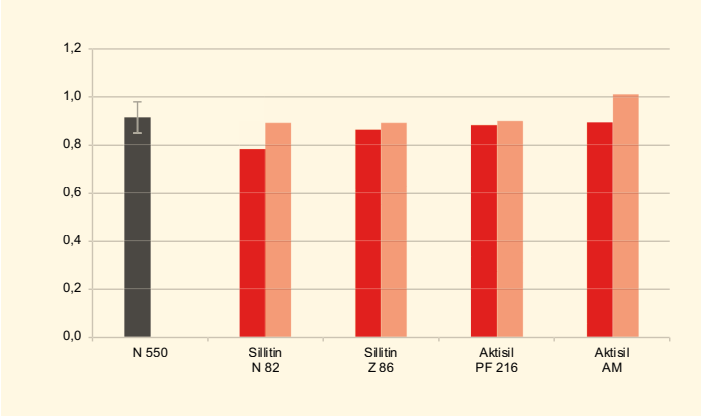


Abb. 5: Spannungswert 10 % [MPa]

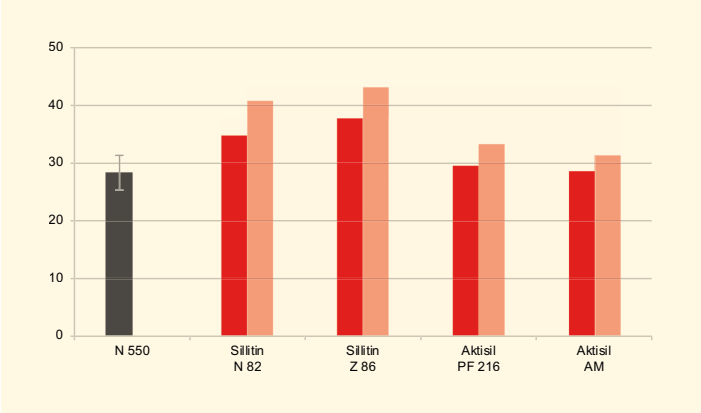


Abb. 6: Druckverformungsrest 22 h / 70 °C / 25 % Def. [%]

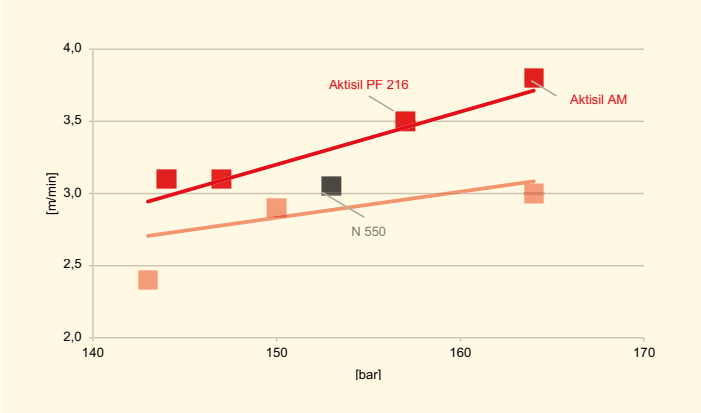


Abb. 7: Extrusion: Ausstoß vs. Massedruck

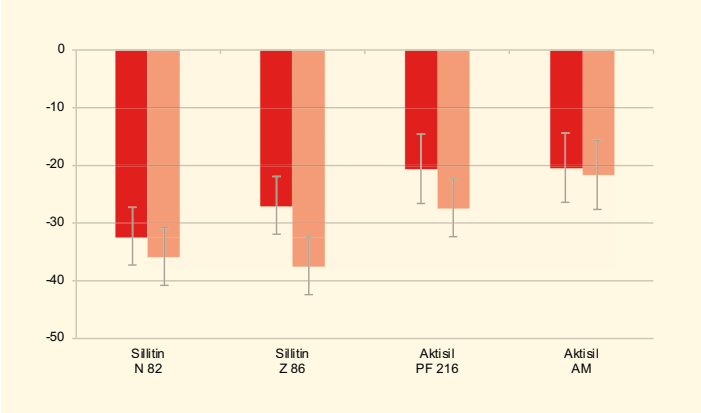


Abb. 8: Mischungskosten NKE vs. Ruß, volumenbezogen, Preise aus 2022 [%]

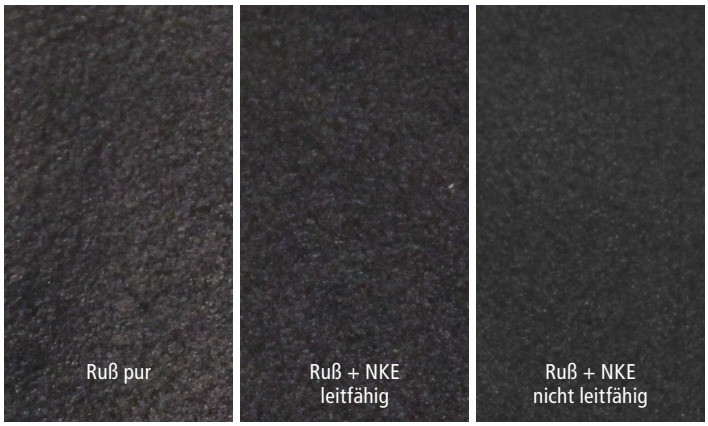


Abb. 9: Glanz der Oberflächen

Speziell in den leitfähig gehaltenen Mischungsvarianten wird ein erhöhter Ausstoß bei der Extrusion mit Aktisil festgestellt. Gegenüber der Referenzmischung mit Ruß nimmt der Glanz der Vulkanisatoberfläche ab. Durch den höheren NKE-Anteil in den nicht leitfähig ausgerüsteten Varianten wird dieser noch weiter reduziert, die Oberflächen erscheinen deutlich matter. Mit Aktisil AM erhält man die höchste Zugfestigkeit unter den NKE-Typen.

Je mehr Neuburger Kieselerde enthalten ist, desto stärker sinken auch die volumenbezogenen Mischungskosten, so dass sie sogar teilweise halbiert werden können.

4. Zusammenfassung

Mit Neuburger Kieselerde lässt sich Ruß in geschäumten EPDM-Compounds verschiedenster Ausrichtungen teilweise ersetzen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sie sowohl in weichen, chemisch getriebenen, als auch in harten, physikalisch getriebenen Mischungsausrichtungen einsetzbar ist. Dabei erhöht sie den elektrischen Widerstand, so dass die Verwendung von z.B. schwarzen Profilen im Automobilbereich trotz kritischer Metallkombinationen weiterhin möglich bleibt. Durch ihre deutlich geringere Abhängigkeit vom Rohölmarkt ist außerdem die Rohstoffverfügbarkeit sicherer, ihr CO_2-Fußabdruck ist insbesondere im europäischen Raum deutlich verringert verglichen zu Ruß und zusätzlich birgt Neuburger Kieselerde ein teils hohes Potenzial zur Kosteneinsparung.

Autoren:

Nicole Holzmayr
Gebietsverkaufsleiterin, Hoffmann Mineral GmbH
nicole.holzmayr@hoffmann-mineral.com

Hubert Oggermüller
Leiter Anwendungstechnik, Hoffmann Mineral GmbH
hubert.oggermueller@hoffmann-mineral.com
www.hoffmann-mineral.de

Alle Abbildungen wurden, sofern nicht anders angegeben, freundlicherweise von den Autoren zur Verfügung gestellt.