

Luftansaugschlauch EPDM - Ersatz von Ruß N990 durch Neuburger Kieselserde

Verfasser: Hubert Oggermüller
 Karin Müller

Inhalt

- 1 Einleitung
- 2 Zielsetzung
- 3 Experimentelles
 - 3.1 Mischungsaufbau
 - 3.2 Mischungsherstellung und Vulkanisation
- 4 Ergebnisse
 - 4.1 Mooney-Viskosität und Mooney-Scorchzeit
 - 4.2 Vulkanisationsverhalten
 - 4.3 Mechanische Eigenschaften
 - 4.4 Lagerung in Öl IRM 903
 - 4.5 Alterung in Heißluft
 - 4.6 Kostenaspekte
- 5 Zusammenfassung

1 Einleitung

Als Beispiel für eine hochgefüllte Formteilrezeptur wurde ein Luftansaugschlauch aus dem Automobilbereich ausgewählt (*Tab. 1*).

Um einen möglichst hohen Füllgrad bei noch akzeptablen Eigenschaften zu erreichen wird traditionell Ruß N990 verwendet.

Je nach Preis der fossilen Rohstoffe sind die Rußpreise starken Schwankungen unterworfen. Der langfristige Trend geht jedoch klar nach oben.

Der Preis von mineralischen Füllstoffen wird nur wenig von fossilen Rohstoffen beeinflusst, sondern steigt langfristig nur geringfügig an, ohne Schwankungen aufzuweisen.

Die häufig auftretenden Lieferengpässe von Ruß N990, können durch den Einsatz von Kieselerde-Produkten umgangen werden.

Hoffmann Mineral gewährleistet hingegen zuverlässige Lieferzeiten und eine hohe Verfügbarkeit der Neuburger Kieselerde Produktpalette.

2 Zielsetzung

Ersatz des Ruß N990 durch Neuburger Kieselerde zur Kostenreduzierung bei gleichbleibendem Eigenschaftsniveau.

3 Experimentelles

3.1 Mischungsaufbau

		Basisrezeptur		HOFFMANN MINERAL™	
				phr	
EINLEITUNG	Keltan 5469	EPDM kristallin + 100 phr Öl		200,0	
	Zinkoxyd aktiv	Zinkoxid		5,0	
<u>EXPERIMENTELLES</u>	Stearinsäure	Verarbeitungshilfsmittel		1,0	
ERGEBNISSE	Corax N550	FEF Ruß		115,0	
	Ruß N990	MT Ruß		150,0	
ZUSAMMENFASSUNG	Omya BSH	Kreide oberflächenbehandelt		50,0	
	Triethanolamin 98 %	Füllstoffdesaktivator		0,9	
	Sunthene 4240	Weichmacher naphthenisch		25,0	
	Rhenogran DPG-80	Beschleuniger		0,5	
	Rhenogran TP-50	Beschleuniger		2,0	
	Rhenogran ZBEC-70	Beschleuniger		2,0	
	Rhenogran MBTS-80	Beschleuniger		1,3	
	Rhenogran CLD-80	Beschleuniger		1,0	
	Vulkalent E/C	Verzögerer		0,5	
	Rhenogran TBBS-80	Beschleuniger		0,63	
	Rhenogran S-80	Schwefel, Vulkanisationsmittel		0,75	
	Summe			555,58	
	VM-2/1214/12.2023				

Tabelle 1

Keltan 5469	EPDM, kristallin + 100 phr Weichmacher
Zinkoxyd aktiv	Zinkoxid
Stearinsäure	Verarbeitungshilfsmittel
Corax N550	FEF Ruß
Ruß N990	Thermal Ruß
Omya BSH	Kreide oberflächenbehandelt
Triethanolamin 98 %	Füllstoffdesaktivator
Sunthene 4240	Weichmacher naphthenisch
Rhenogran DPG-80	Diphenyl-guanidin, 80 % polymergebunden
Rhenogran TP-50	Zink-dialkyl-dithiophosphat, 50 % polymergebunden
Rhenogran ZBEC-70	Zink-dibenzyl-dithiocarbamat, 70 % polymergebunden
Rhenogran MBTS-80	Dibenzo-thiazyl-disulfid, 80 % polymergebunden
Rhenogran CLD-80	Dithio-caprolactam, 80 % polymergebunden
Vulkalent E/C	Sulfonamidderivat
Rhenogran TBBS-80	N-tert-Butyl-2-Benzothiazylsulfenamid, 80 % polymergebunden
Rhenogran S-80	Schwefel, 80 % polymergebunden

Mit Ruß N990 lässt sich die Mischung sehr hoch füllen, hat zugleich noch ein gutes Eigenschaftsprofil und ist somit den Kieselerde-Produkten sehr ähnlich. Der Gesamtrußanteil beträgt 265 phr und teilt sich auf in 115 phr Corax N550 und 150 phr Ruß N990. Zusätzlich enthält die Mischung noch 50 phr Kreide. Der Gesamtweichmacheranteil beträgt 125 phr (100 phr als Extenderöl im Kautschuk und 25 phr flüssig zudosiert) wodurch sich eine Härte von 60 Shore A ergibt.

	HOFFMANN MINERAL															
	<h2>Rezepturvarianten</h2>															
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG	<p>Dosierungen in phr für Härtegleichheit</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="background-color: #333; color: white;">Kontrolle</th> <th colspan="2" style="background-color: #333; color: white;">Kalzierte Neuburger Kieselerte</th> <th colspan="2" style="background-color: #333; color: white;">Neuburger Kieselerte</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Ruß N990</td> <td style="text-align: center;">Aktifit AM</td> <td style="text-align: center;">Silfit Z 91</td> <td style="text-align: center;">Sillitin Z 86</td> <td style="text-align: center;">Sillitin N 75*</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">150</td> <td colspan="4" style="text-align: center;">180</td> </tr> </tbody> </table> <p>* Die Untersuchungen wurden mit Sillitin N 82 durchgeführt. Dieses Produkt ist nicht mehr verfügbar. Empfehlung: Sillitin N 75.</p>	Kontrolle	Kalzierte Neuburger Kieselerte		Neuburger Kieselerte		Ruß N990	Aktifit AM	Silfit Z 91	Sillitin Z 86	Sillitin N 75*	150	180			
Kontrolle	Kalzierte Neuburger Kieselerte		Neuburger Kieselerte													
Ruß N990	Aktifit AM	Silfit Z 91	Sillitin Z 86	Sillitin N 75*												
150	180															
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">VM-2/1214/12.2023</td> <td style="width: 40%;"></td> <td style="width: 30%; text-align: right;">6</td> </tr> </table>	VM-2/1214/12.2023		6												
VM-2/1214/12.2023		6														

Tabelle 2

Ruß N990 wurde durch Aktifit AM, Silfit Z 91, Sillitin Z 86 und Sillitin N 75 im Verhältnis 1 : 1,2 phr ersetzt. Der Füllstoffanteil der Kieselerte musste etwas erhöht werden, um eine Härtegleichheit zu gewährleisten (Tab. 2).

	HOFFMANN MINERAL																																																																													
	<h2>Füllstoffe und Kennwerte</h2>																																																																													
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th></th> <th style="background-color: #333; color: white;">Ruß N990</th> <th style="background-color: #333; color: white;">Aktifit AM</th> <th style="background-color: #333; color: white;">Silfit Z 91</th> <th style="background-color: #333; color: white;">Sillitin Z 86</th> <th style="background-color: #333; color: white;">Sillitin N 75</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Dichte</td> <td>[g/cm³]</td> <td>1,8</td> <td>2,6</td> <td>2,6</td> <td>2,6</td> <td>2,6</td> </tr> <tr> <td>Korngröße d₅₀</td> <td>[µm]</td> <td></td> <td>2,0</td> <td>2,0</td> <td>1,9</td> <td>3,0</td> </tr> <tr> <td>Korngröße d₉₇</td> <td>[µm]</td> <td></td> <td>10,0</td> <td>10,0</td> <td>9,0</td> <td>16,0</td> </tr> <tr> <td>Siebrückstand > 40 µm</td> <td>[mg/kg]</td> <td></td> <td>10</td> <td>10</td> <td>20</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>Siebrückstand 45 µm / 325 mesh</td> <td>ppm</td> <td>18</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ölzahl</td> <td>[g/100g]</td> <td></td> <td>55</td> <td>55</td> <td>55</td> <td>45</td> </tr> <tr> <td>DBP Absorption</td> <td>[ml/100 g]</td> <td>38</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Spezifische Oberfläche BET</td> <td>[m²/g]</td> <td></td> <td>7</td> <td>8</td> <td>12</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>CTAB Oberfläche</td> <td>[m²/g]</td> <td>7</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Funktionalisierung</td> <td></td> <td>ohne</td> <td>Amino</td> <td>ohne</td> <td>ohne</td> <td>ohne</td> </tr> </tbody> </table>			Ruß N990	Aktifit AM	Silfit Z 91	Sillitin Z 86	Sillitin N 75	Dichte	[g/cm ³]	1,8	2,6	2,6	2,6	2,6	Korngröße d ₅₀	[µm]		2,0	2,0	1,9	3,0	Korngröße d ₉₇	[µm]		10,0	10,0	9,0	16,0	Siebrückstand > 40 µm	[mg/kg]		10	10	20	25	Siebrückstand 45 µm / 325 mesh	ppm	18					Ölzahl	[g/100g]		55	55	55	45	DBP Absorption	[ml/100 g]	38					Spezifische Oberfläche BET	[m ² /g]		7	8	12	12	CTAB Oberfläche	[m ² /g]	7					Funktionalisierung		ohne	Amino	ohne	ohne	ohne
		Ruß N990	Aktifit AM	Silfit Z 91	Sillitin Z 86	Sillitin N 75																																																																								
Dichte	[g/cm ³]	1,8	2,6	2,6	2,6	2,6																																																																								
Korngröße d ₅₀	[µm]		2,0	2,0	1,9	3,0																																																																								
Korngröße d ₉₇	[µm]		10,0	10,0	9,0	16,0																																																																								
Siebrückstand > 40 µm	[mg/kg]		10	10	20	25																																																																								
Siebrückstand 45 µm / 325 mesh	ppm	18																																																																												
Ölzahl	[g/100g]		55	55	55	45																																																																								
DBP Absorption	[ml/100 g]	38																																																																												
Spezifische Oberfläche BET	[m ² /g]		7	8	12	12																																																																								
CTAB Oberfläche	[m ² /g]	7																																																																												
Funktionalisierung		ohne	Amino	ohne	ohne	ohne																																																																								
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">VM-2/1214/12.2023</td> <td style="width: 40%;"></td> <td style="width: 30%;"></td> </tr> </table>	VM-2/1214/12.2023																																																																												
VM-2/1214/12.2023																																																																														

Tabelle 3

Die Kennwerte des Ruß N990 unterscheiden sich nur relativ geringfügig von jenen der Kieselerte. Der Dichteunterschied von 1,8 zu 2,6 g/cm³ zählt hierbei schon zu den größten Differenzen (Tab. 3).

3.2 Mischungsherstellung und Vulkanisation

	<h2>Mischungsherstellung und Vulkanisation</h2> 	
<p>EINLEITUNG</p> <p><u>EXPERIMENTELLES</u></p> <p>ERGEBNISSE</p> <p>ZUSAMMENFASSUNG</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Mischen <p>Laborwalzwerk Ø 150 x 300 mm</p> <p>Batchgröße: ca. 600 cm³</p> <p>Walzentemperatur: 50 °C</p> <p>Mischzeit: ca. 20 min.</p> • Vulkanisation <p>Presse: 180 °C</p> <p>2 mm Platten: 5 min.</p> <p>Druckverformungsrest und Rückprallprobekörper: 10 min.</p> 	
	<p>VM-2/1214/12.2023</p>	

Abb. 1

Alle Mischungen wurden auf einem Laborwalzwerk (Schwabenthan Polymix 150 L) bei 20 U/min und einer Batchgröße von ca. 600 cm³ hergestellt. Die Mischzeiten wurden an das Einarbeitungsverhalten der Füllstoffe angepasst und registriert.

Vulkanisiert wurde bei 180 °C in einer elektrisch beheizten Presse. Die Vulkanisationszeit betrug jeweils 5 min. bei den 2 mm Platten und 10 min. bei den Rückprall- und DVR-Probekörpern (Abb. 1).

4 Ergebnisse

4.1 Mooney-Viskosität und Mooney-Scorchzeit

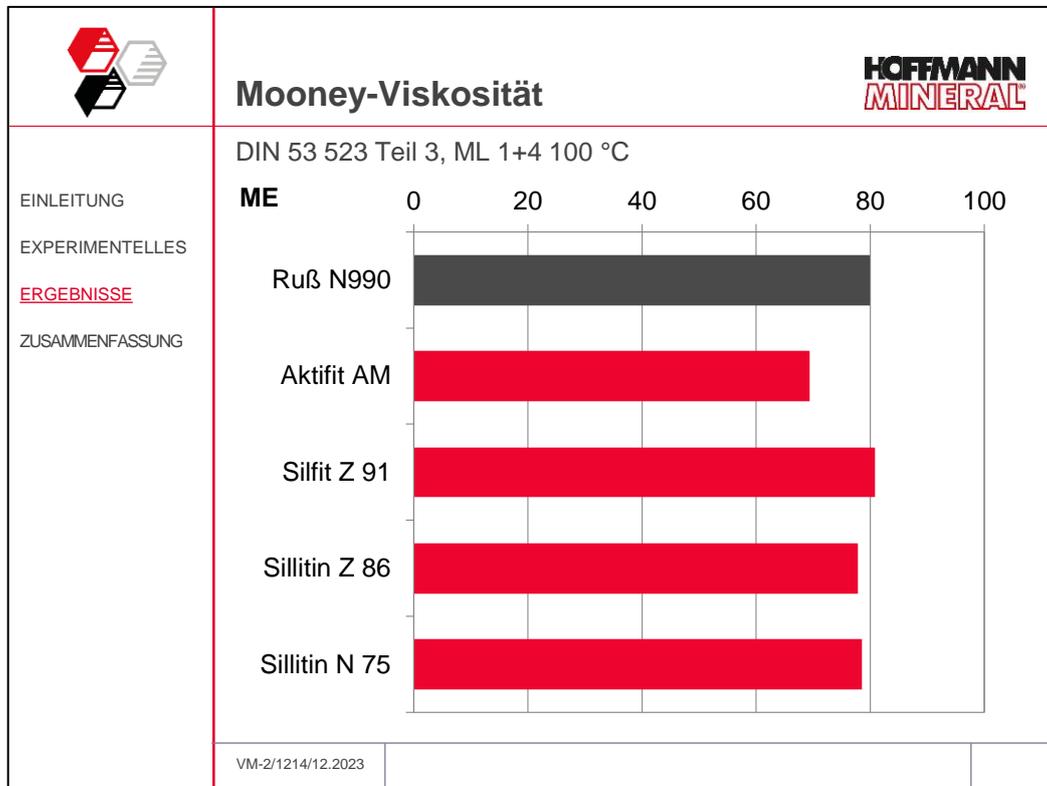


Abb.2

Ersetzt man Ruß N990 durch die benannten Kieselcerden verändert sich die Mooney-Viskosität, mit Ausnahme von Aktifit AM, kaum. Mit Aktifit AM wurde eine etwas niedrigere Mooney-Viskosität gemessen (Abb. 2).

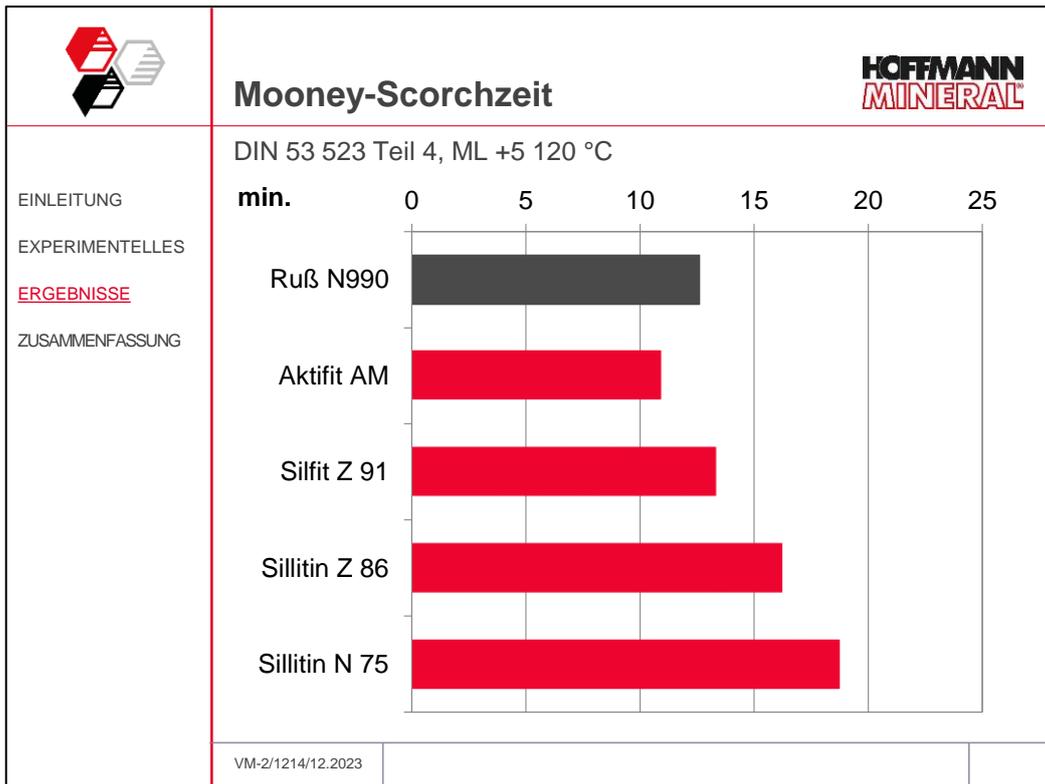


Abb. 3

Die Mooney-Scorchzeit, als Maß für das Anvulkanisationsverhalten während der Verarbeitung, wird mit Sillitin Z 86 und Sillitin N 75 länger. Somit besteht weniger Gefahr der Anvulkanisation bei der Verarbeitung. Mit Silfit Z 91 verändert sie sich nicht, wohingegen sie mit Aktifit AM tendenziell kürzer wird (Abb. 3).

4.2 Vulkanisationsverhalten

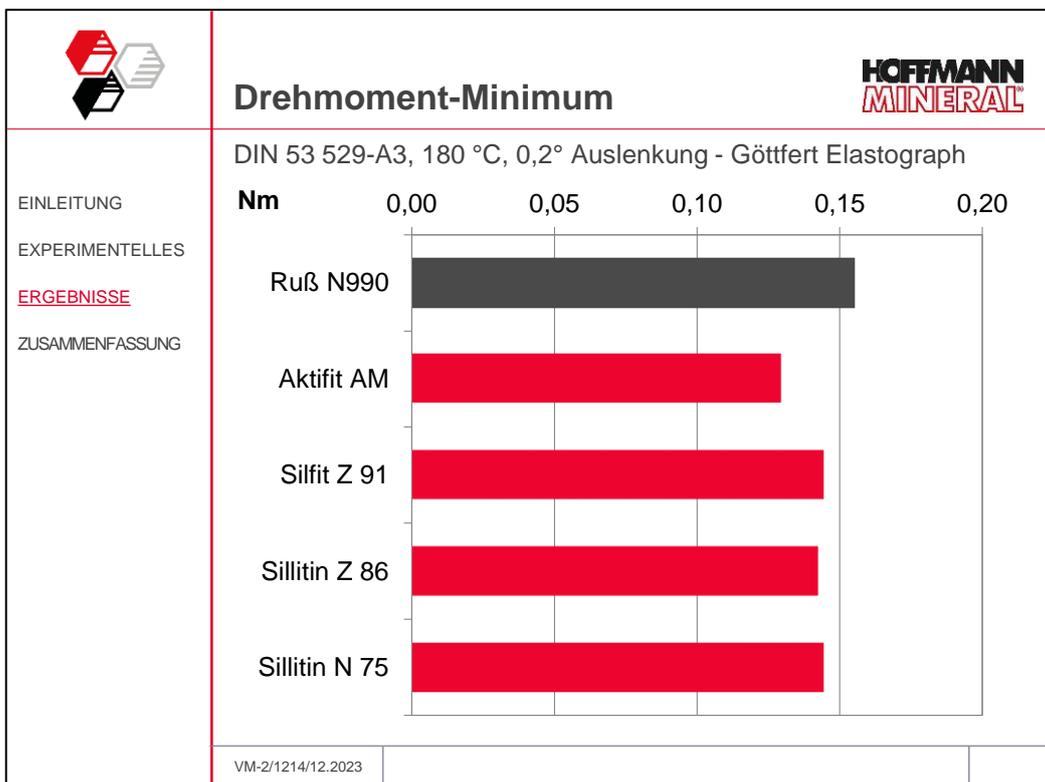


Abb. 4

Ersetzt man Ruß N990 durch Kieselerde wird das Drehmoment-Minimum bei der Vulkanometer-Prüfung geringfügig niedriger (Abb. 4).

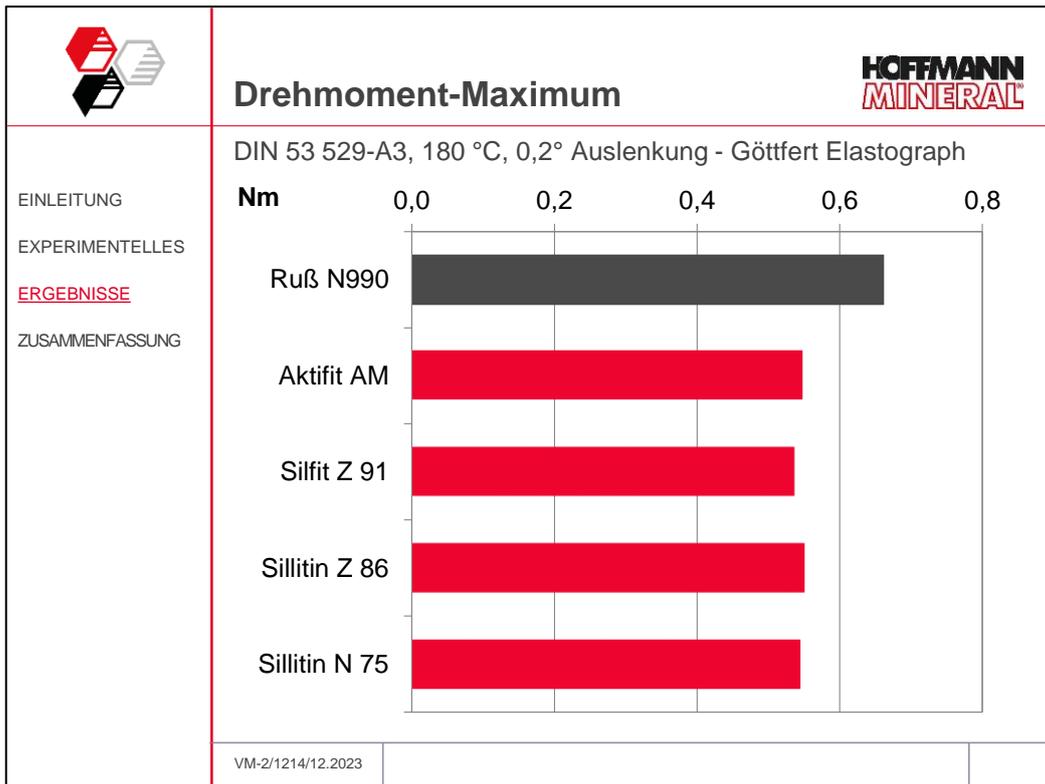


Abb. 5

Auch das Drehmoment-Maximum wird durch den Ersatz von Ruß N990 durch Kieselerde etwas niedriger (Abb. 5).

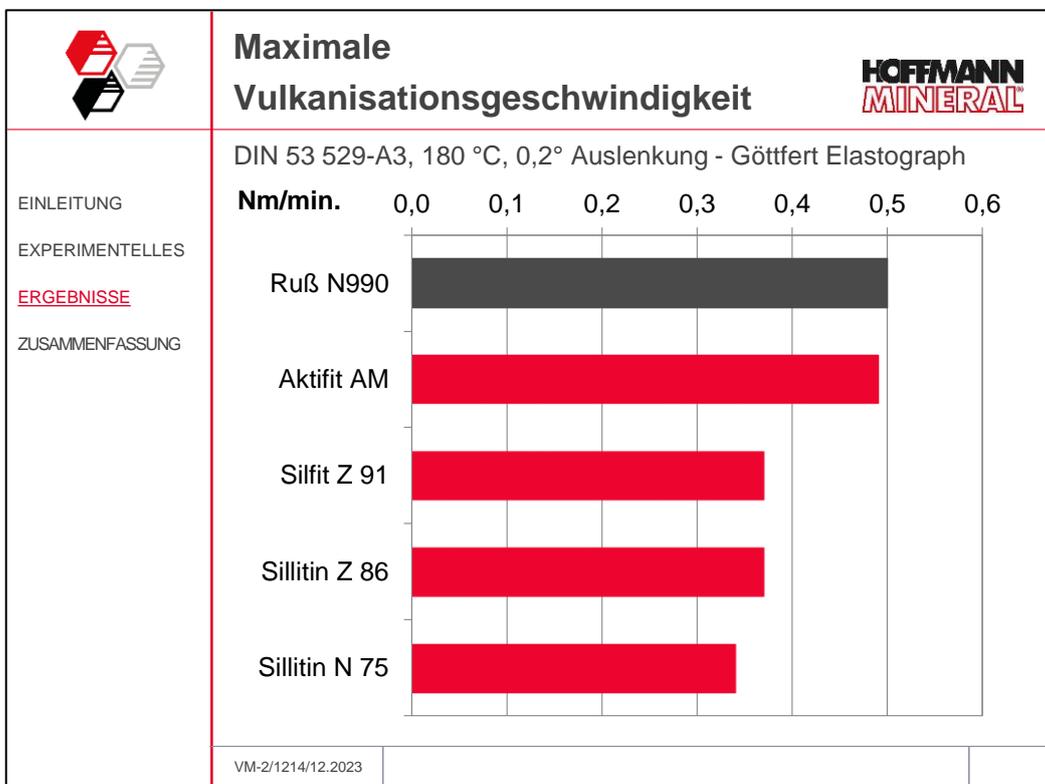


Abb. 6

Aktifit AM hat exakt dieselbe maximale Vulkanisationsgeschwindigkeit wie die Mischung mit Ruß N990. Mit Silfit und Sillitin ist der Höchstwert der Vulkanisationsgeschwindigkeit niedriger (Abb. 6).

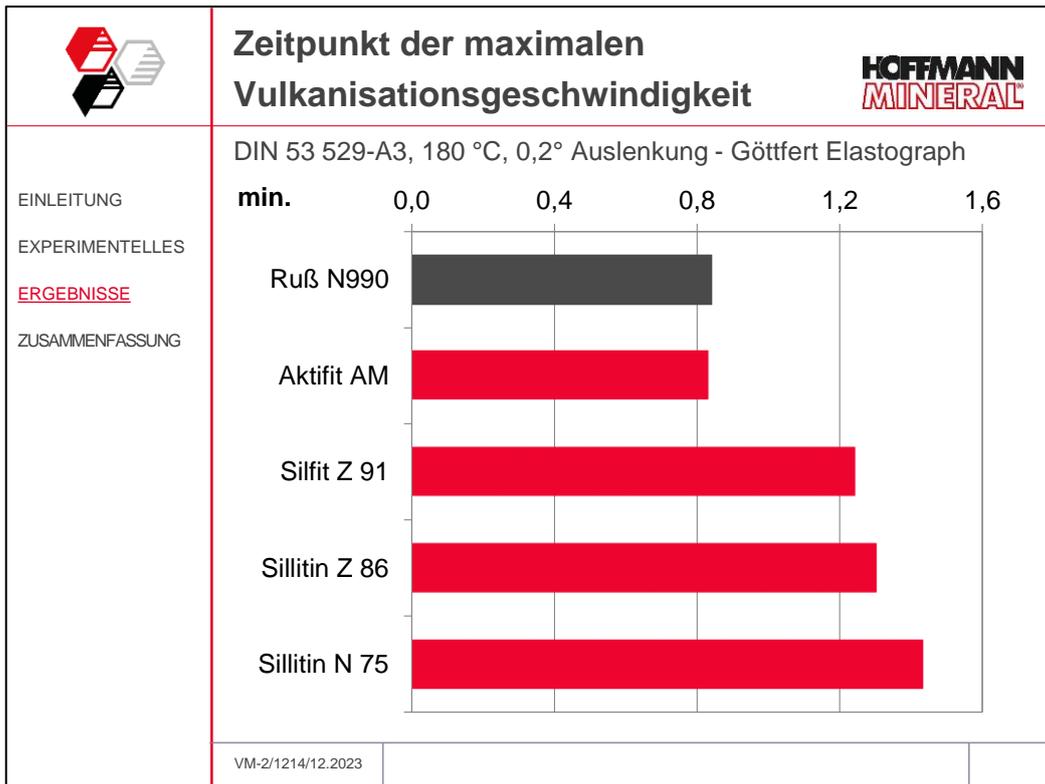


Abb. 7

Auch der Zeitpunkt der maximalen Vulkanisationsgeschwindigkeit ist mit Aktifit AM derselbe wie bei der Mischung mit Ruß N990, wohingegen er mit Silfit und Sillitin deutlich später eintritt (Abb. 7).

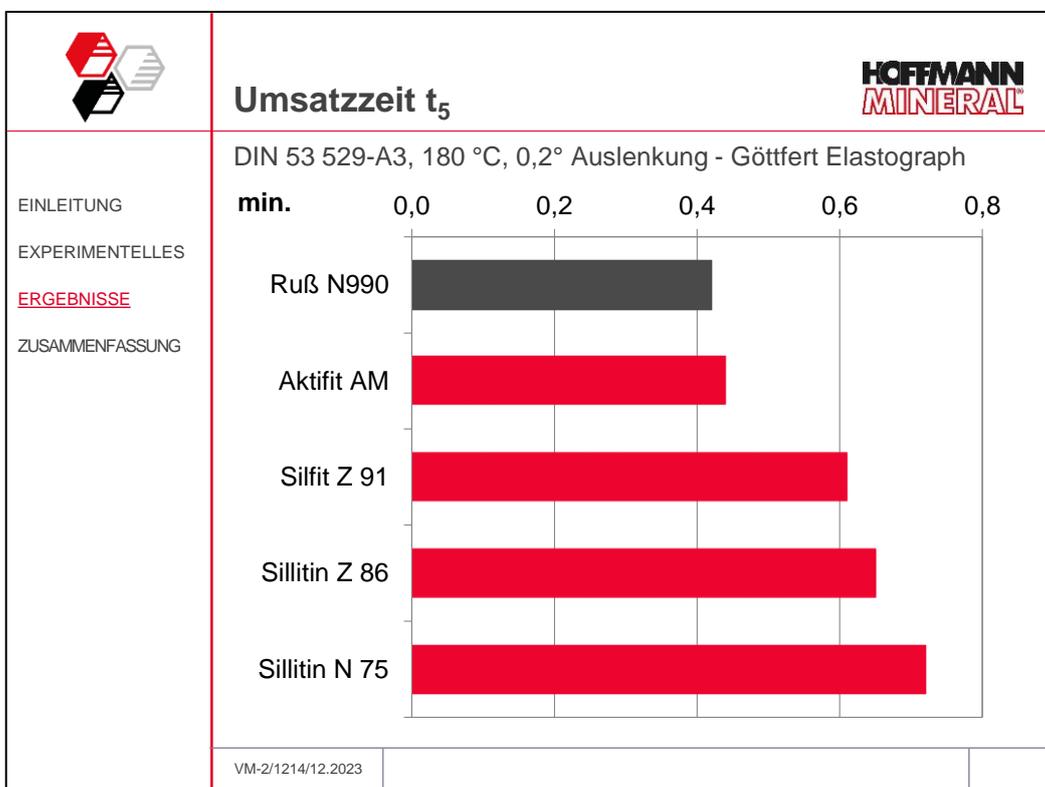


Abb. 8

Mit Aktifit AM ist auch die Umsatzzeit t_5 auf dem Niveau der Mischung mit Ruß N990. Mit den restlichen Kieselerde-Varianten wird sie länger (Abb. 8).

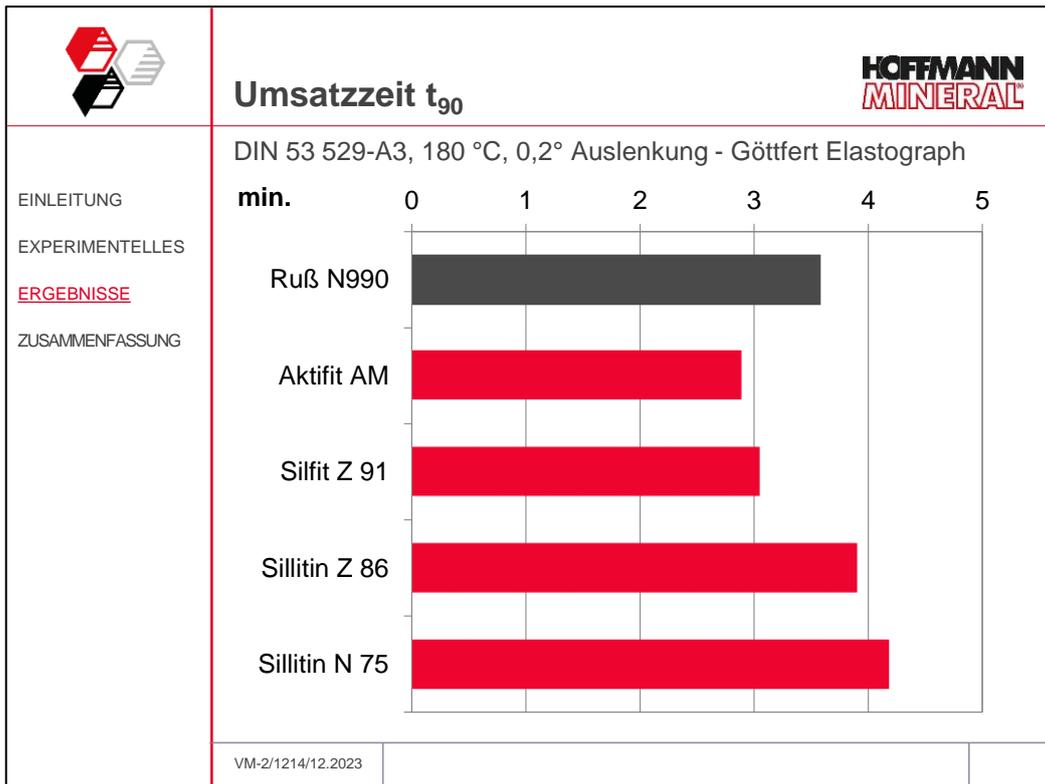


Abb. 9

Die Umsatzzeit t_{90} , als Maß für die benötigte Ausvulkanisationszeit, wird durch die kalzierten Kieselerte-Typen leicht verkürzt, was eine Verkürzung der Taktzeit ermöglichen sollte. Im Gegensatz dazu benötigen die Standard-Typen Sillitin Z 86 und Sillitin N 75 geringfügig mehr Zeit als die Kontrollmischung mit Ruß N990 (Abb. 9).

4.3 Mechanische Eigenschaften

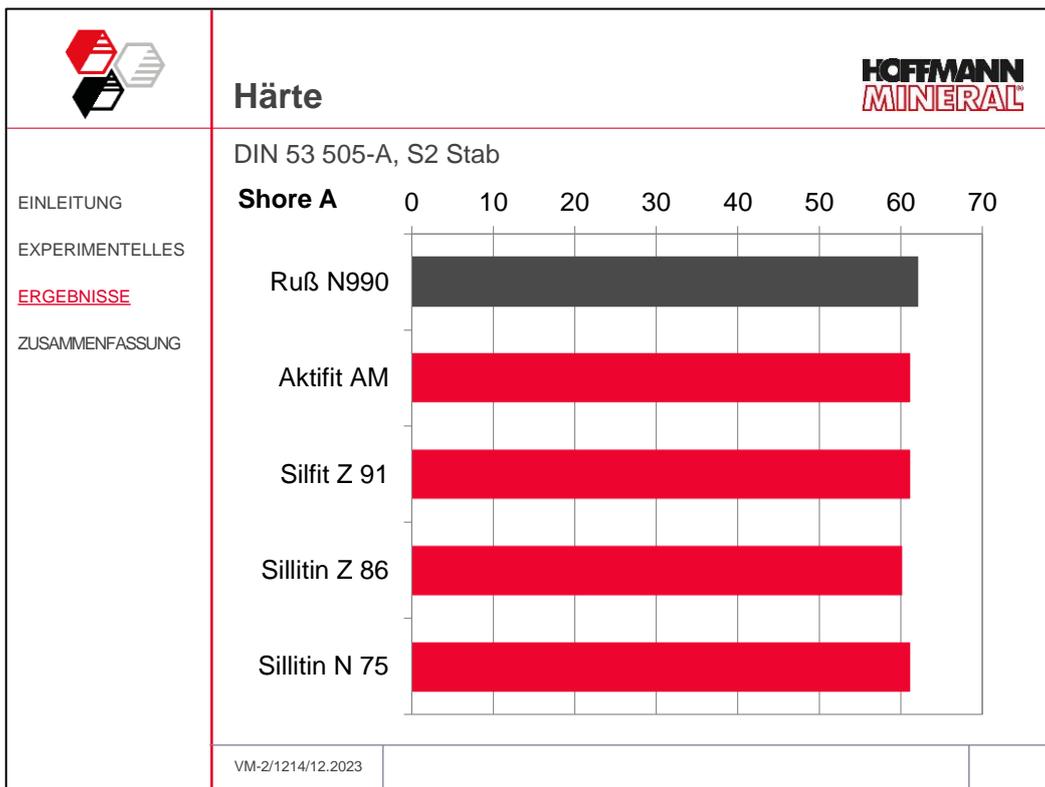


Abb. 10

Die Rezepturvarianten wurden härtegleich auf etwa 60 Shore A eingestellt (Abb. 10).

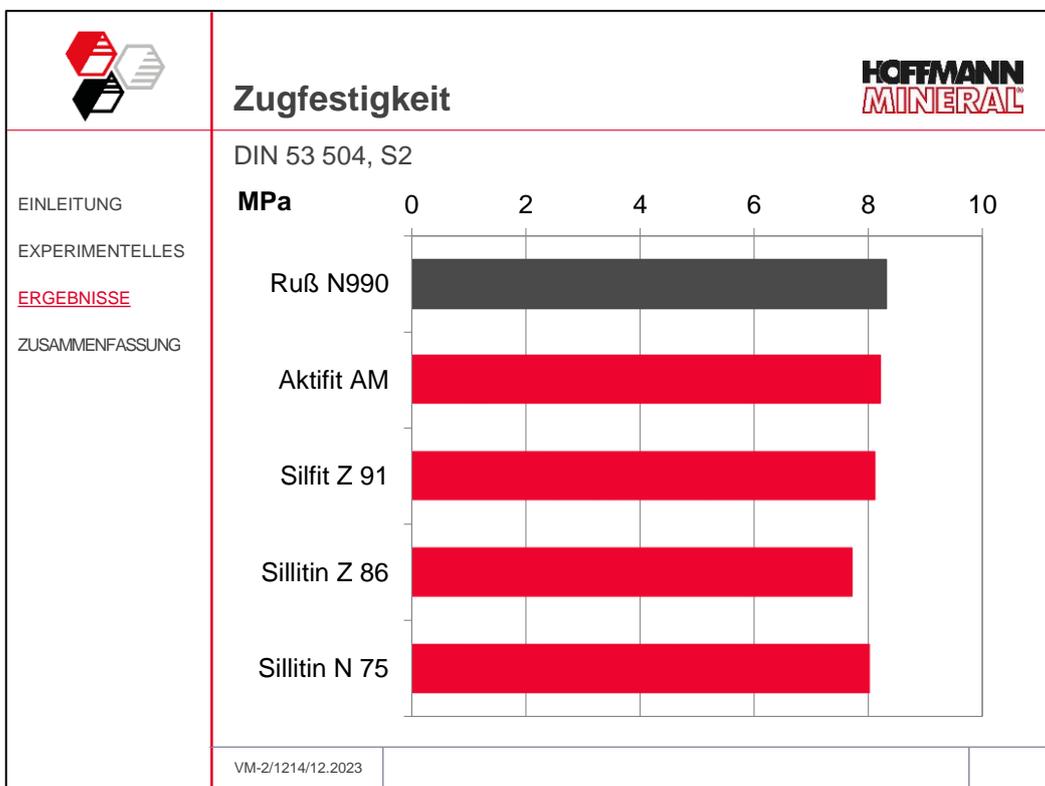


Abb. 11

Die Zugfestigkeit verändert sich durch den Austausch von Ruß N990 gegen die Kiesel-erde-Produkte praktisch nicht (Abb. 11).

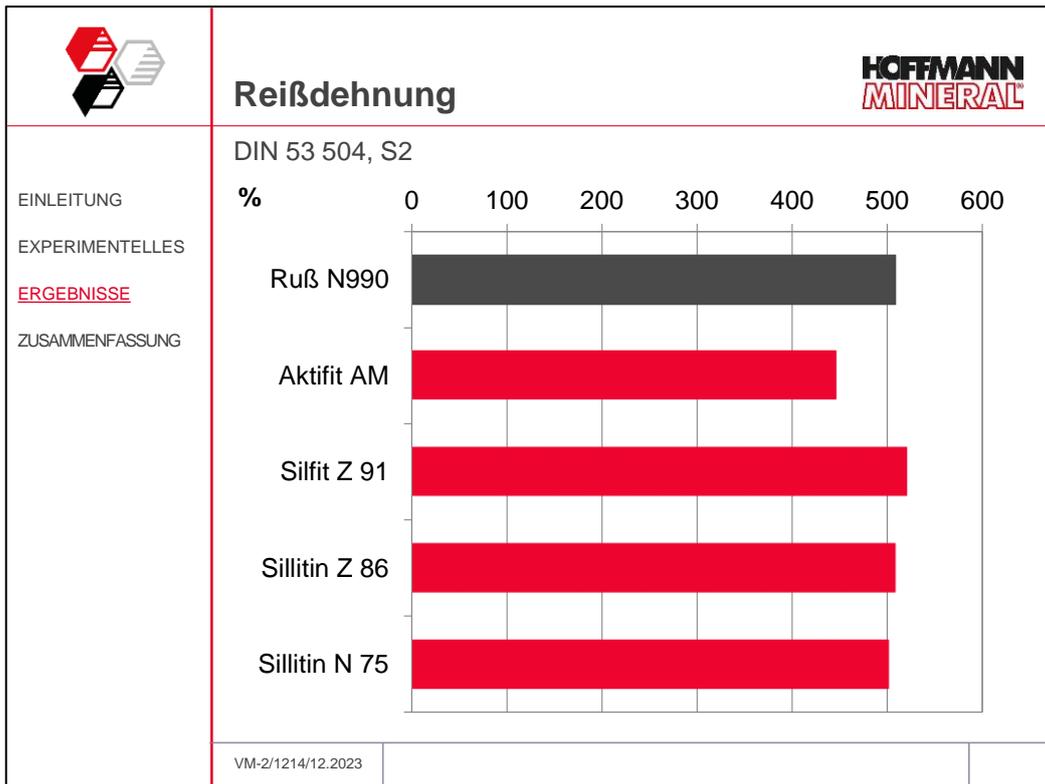


Abb. 12

Dies gilt ebenso für die Reißdehnung, mit Ausnahme von Aktifit AM, das aufgrund der Oberflächenbehandlung erwartungsgemäß einen etwas niedrigeren Wert erzielt, während sich die übrigen Varianten nicht signifikant vom Ergebnis der Kontrollmischung mit Ruß N990 unterscheiden (Abb. 12).

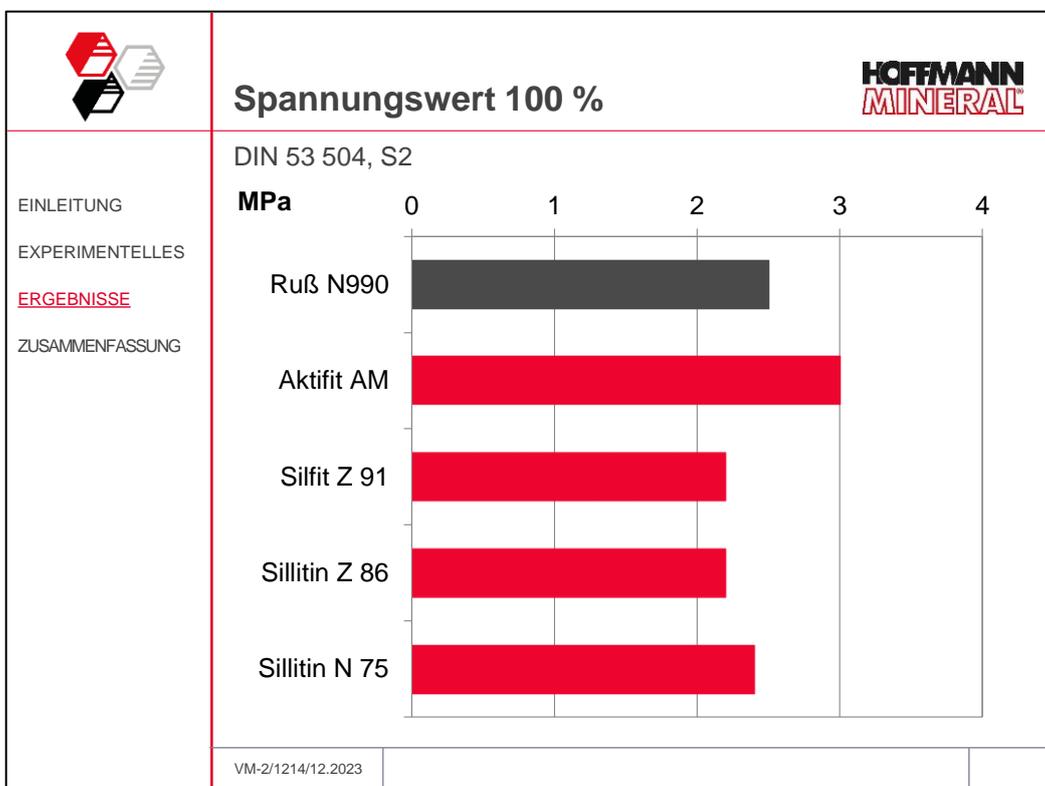


Abb. 13

Auch der Spannungswert wird mit Aktifit AM etwas höher als mit Ruß N990. Mit den unbehandelten Kiesel-erd-varianten erzielt man einen geringfügig niedrigeren Spannungswert (Abb. 13).

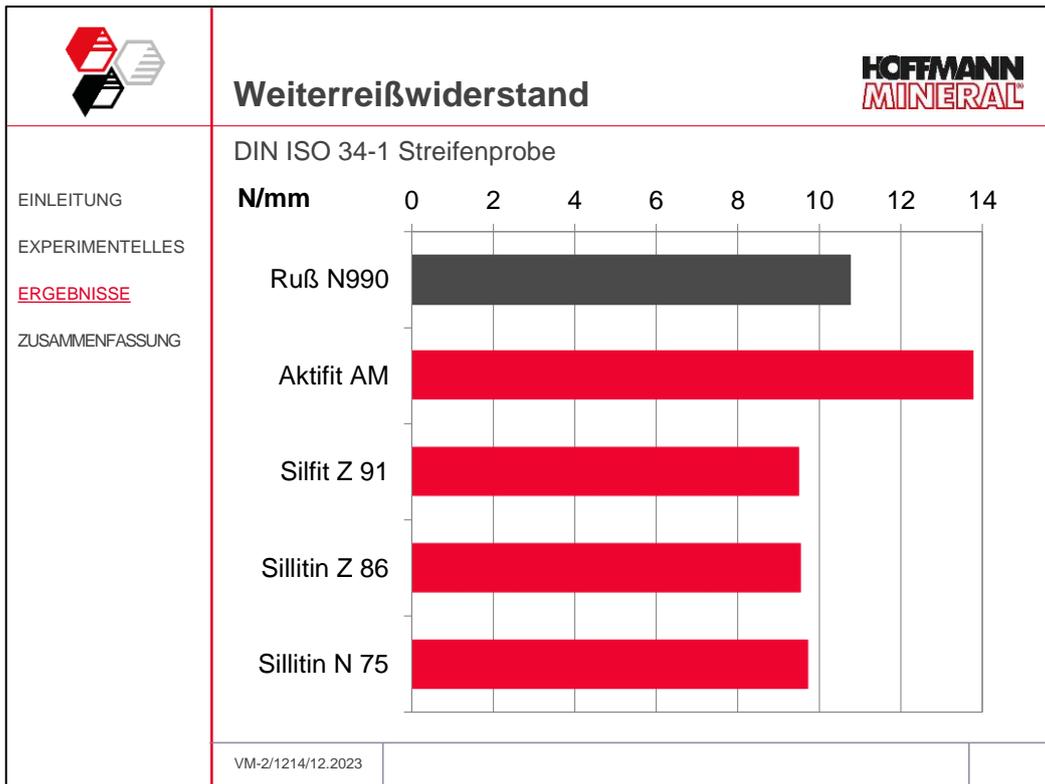


Abb. 14

Der Weiterreißwiderstand an der Streifenprobe gemessen wird ebenfalls mit Aktifit AM höher als mit Ruß N990. Mit den unbehandelten Kieselerte-Varianten erzielt man einen geringfügig niedrigeren Weiterreißwiderstand (Abb. 14).

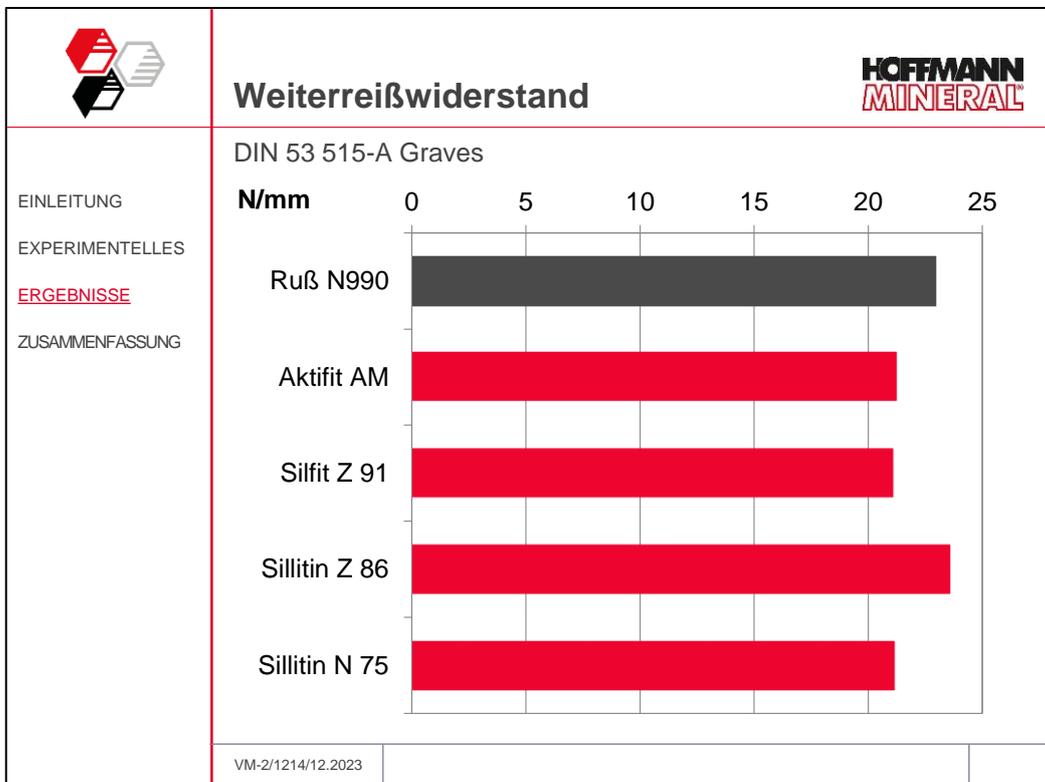


Abb. 15

Mit Sillitin Z 86 erzielt man einen geringfügig besseren und mit den übrigen Kieselerte Varianten einen tendenziell niedrigeren Weiterreißwiderstand nach der Graves Methode (Abb. 15). Je nach Prüfmethode ergeben sich leicht unterschiedliche Ergebnisse, aber insgesamt bewegen sich alle auf ähnlichem Niveau.

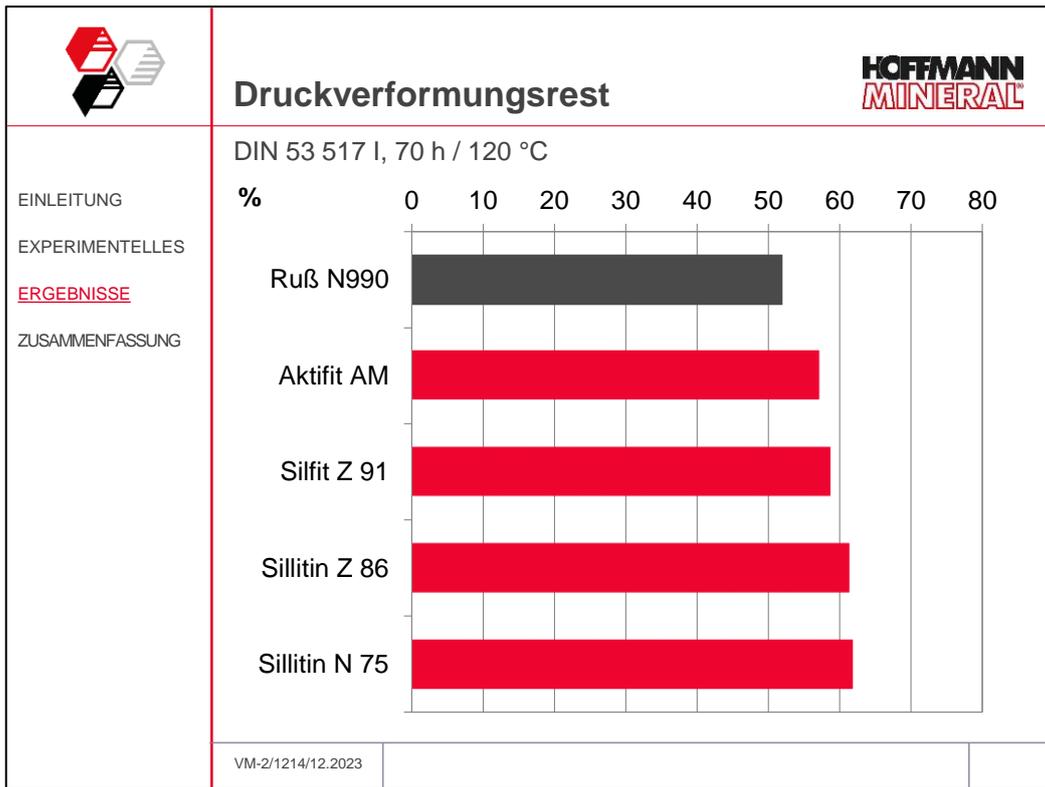


Abb. 16

Der Druckverformungsrest spielt im Anforderungsprofil eines Luftansaugschlauches nur eine untergeordnete Rolle. Daher ist die geringfügige Erhöhung bei 120 °C akzeptabel, wobei auch hier Aktifit AM das beste Ergebnis erzielt (Abb. 16).

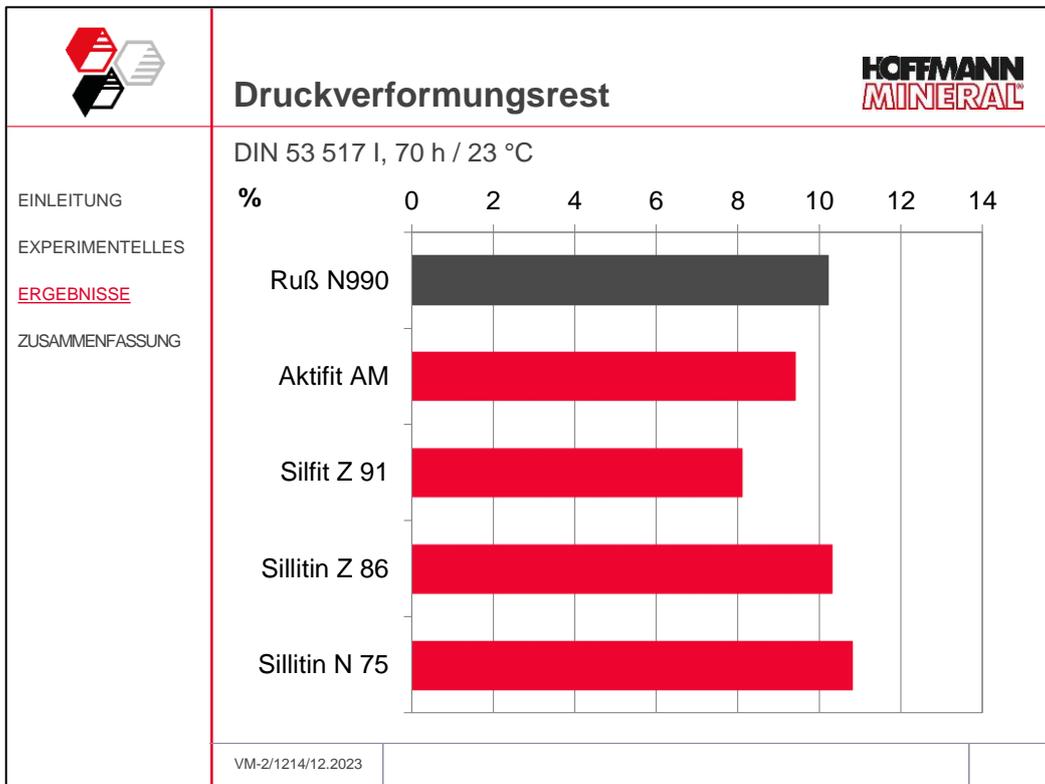


Abb. 17

Im Vergleich zum Druckverformungsrest bei 120 °C wird er bei 23 °C mit Aktifit AM und Silfit Z 91 sogar besser als mit Ruß N990. Mit Sillitin verändert sich das Wertenniveau kaum gegenüber der Mischung mit Ruß N990 (Abb. 17).

4.4 Lagerung in Öl IRM 903

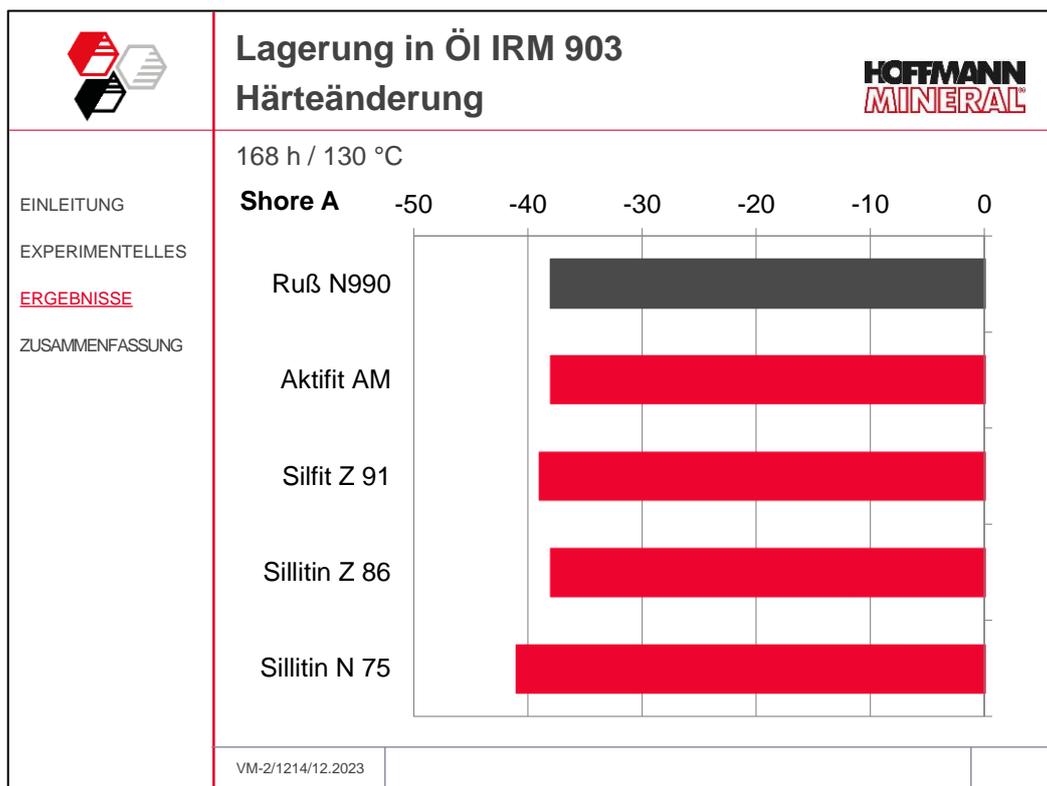


Abb. 18

Als eine weitere Eigenschaft wurde die Ölbeständigkeit mit dem aggressiven Norm-Öl IRM 903 geprüft, also unter anspruchsvollen Bedingungen für eine EPDM Mischung. Die Härte nimmt bei allen Mischungen in gleichem Maße ab, nur mit Sillitin N 75 ergibt sich eine etwas größere Änderung (Abb. 18).

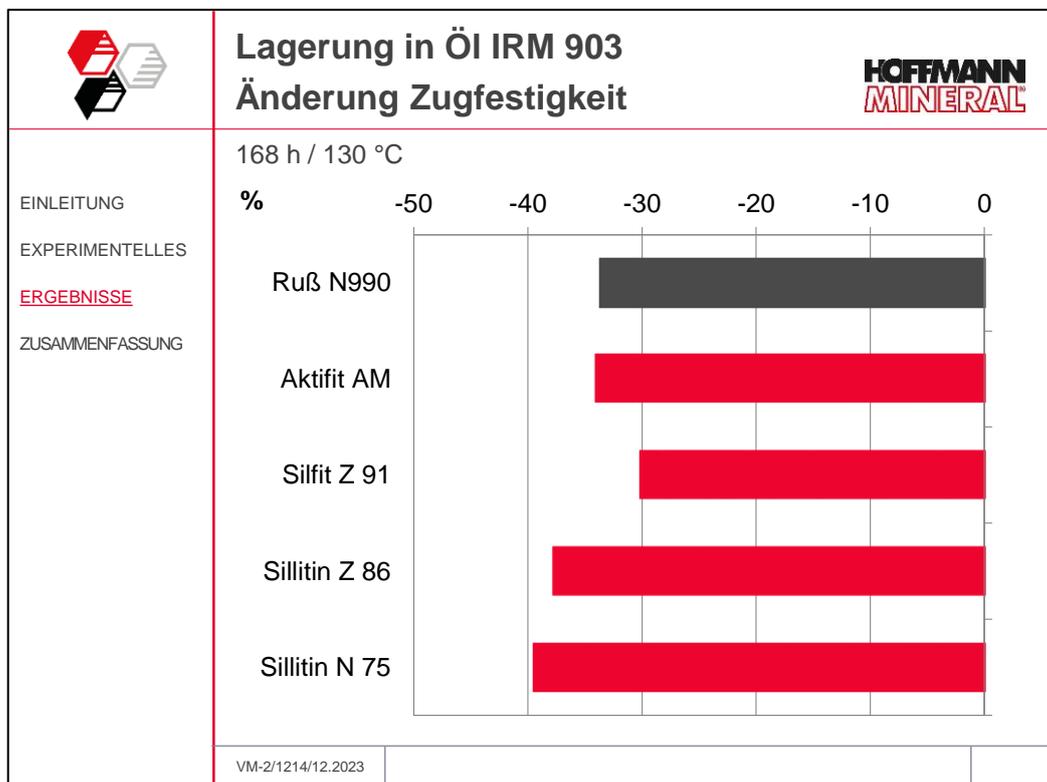


Abb. 19

Die Änderung der Zugfestigkeit ist mit Silfit Z 91 am geringsten und niedriger als mit Ruß N990. Mit Sillitin ist sie im Gegensatz dazu geringfügig höher (Abb. 19).

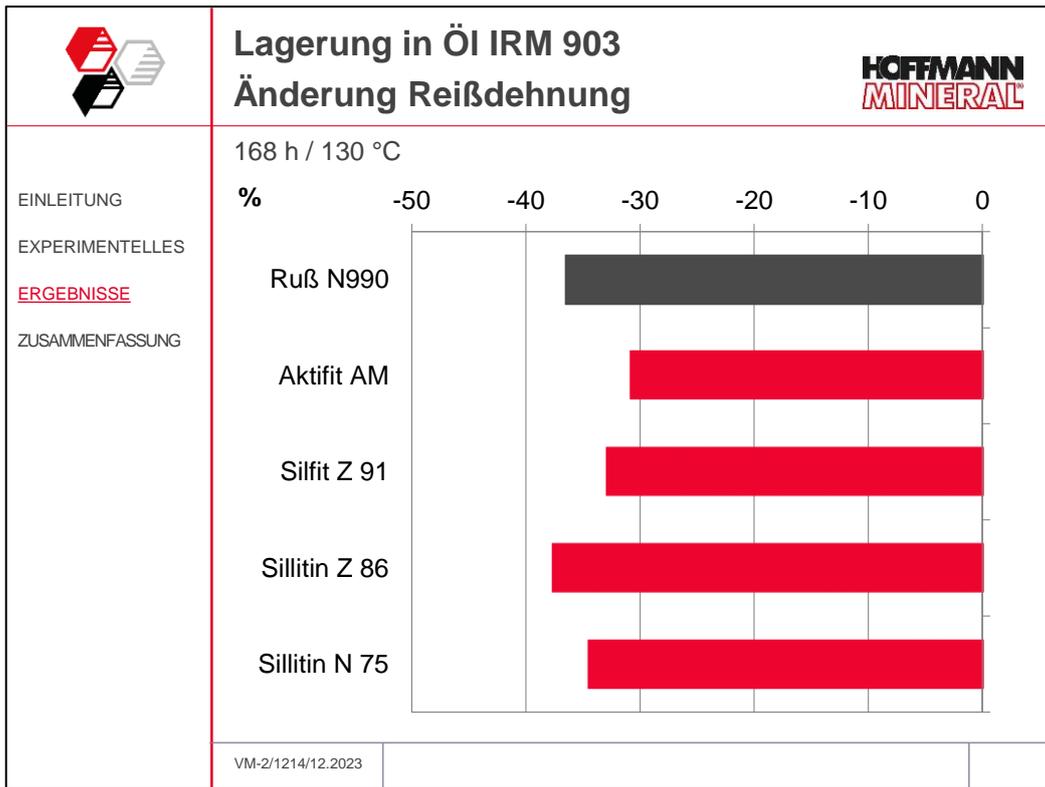


Abb. 20

Die Änderung der Reißdehnung fällt mit Aktifit AM und Silfit Z 91 etwas geringer aus, als mit Ruß N990, wogegen die Sillitine das Niveau der reinen Rußmischung erreichen (Abb. 20).

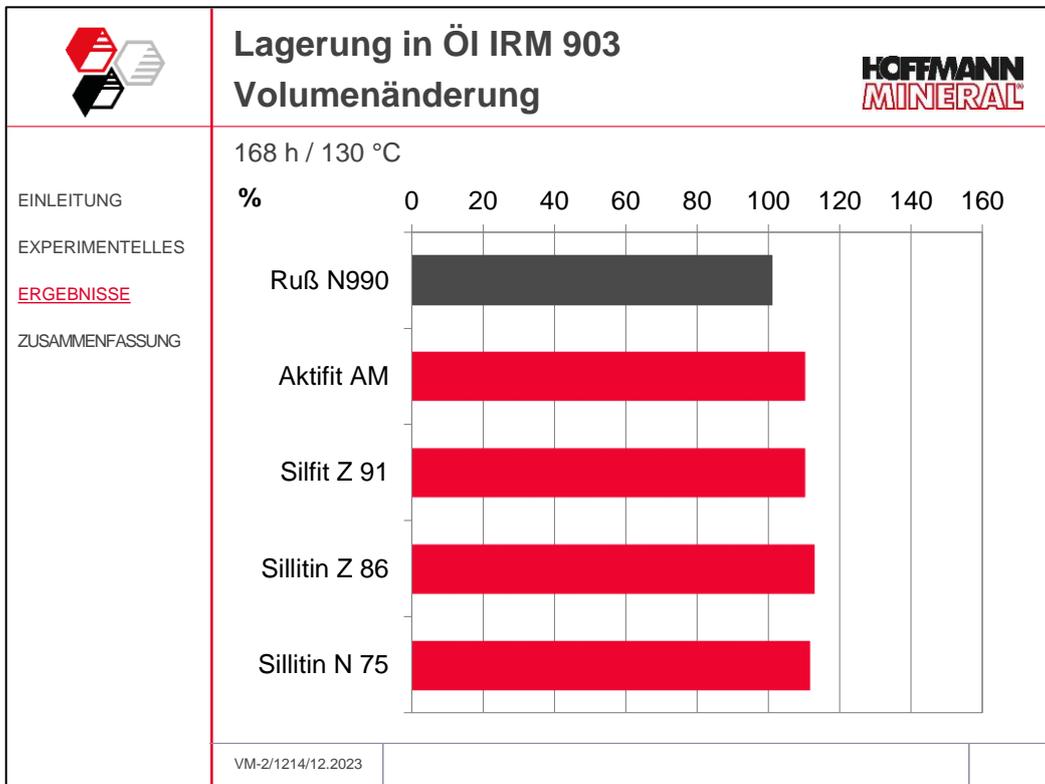


Abb. 21

Die Volumenänderung mit den Kieselcerden ist nur marginal höher als die der reinen Rußmischung, ohne signifikante Unterschiede innerhalb der Produkte aufzuweisen (Abb.21).

4.5 Alterung in Heißluft

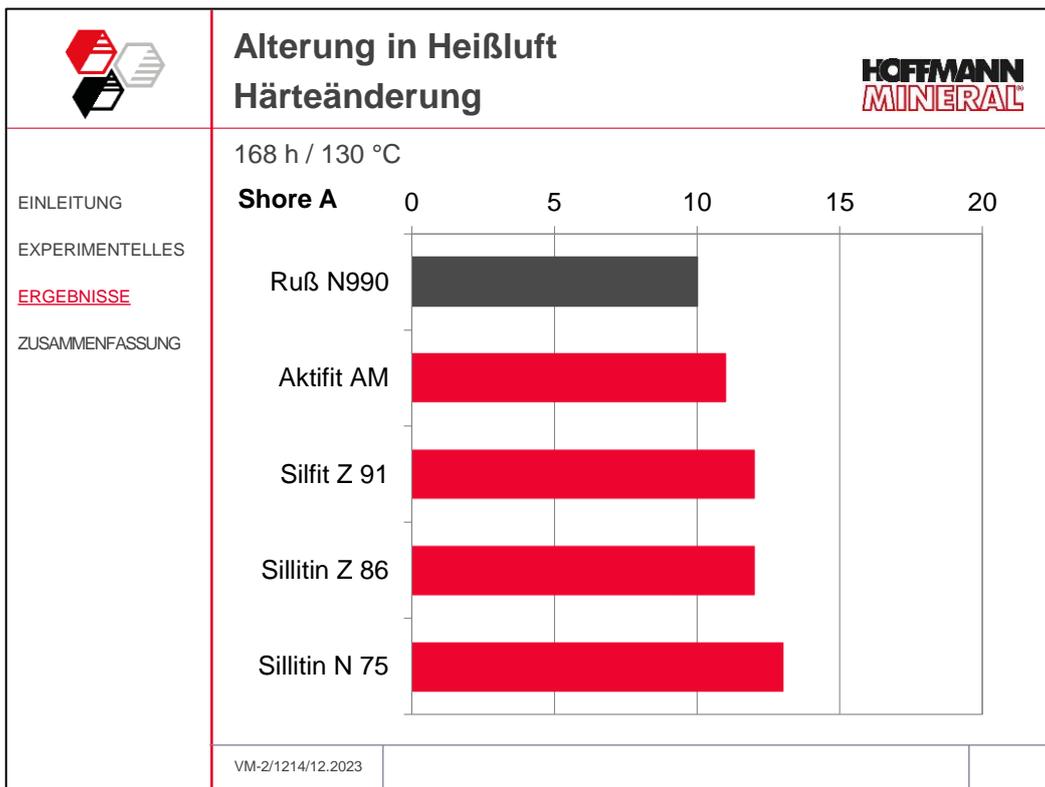


Abb. 22

Die Härtezunahme nach der Heißluftalterung ist mit den Kieselcerden geringfügig höher als mit Ruß N990 (Abb. 22).

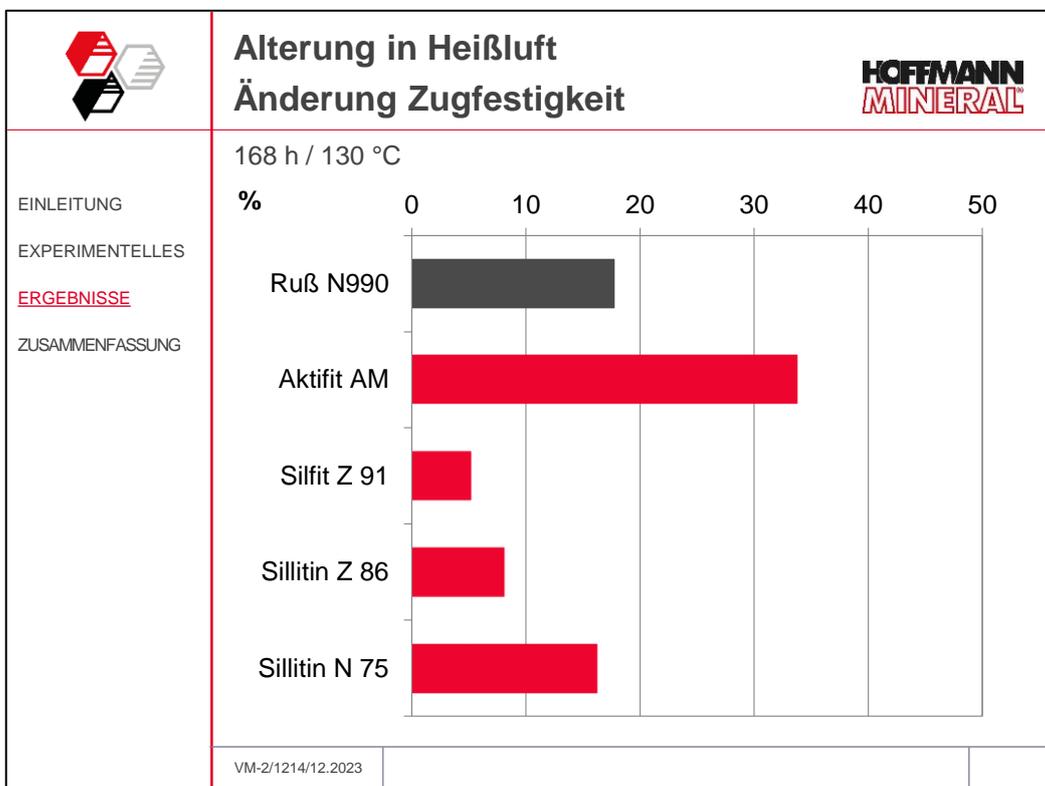


Abb. 23

Mit Aktifit AM nimmt die Änderung der Zugfestigkeit gegenüber der reinen Rußmischung zu. Dagegen liegen die Ergebnisse von Silfit Z 91 und Sillitin Z 86 leicht niedriger und Sillitin N 75 verbleibt auf dem Niveau der Mischung mit Ruß N990 (Abb. 23).

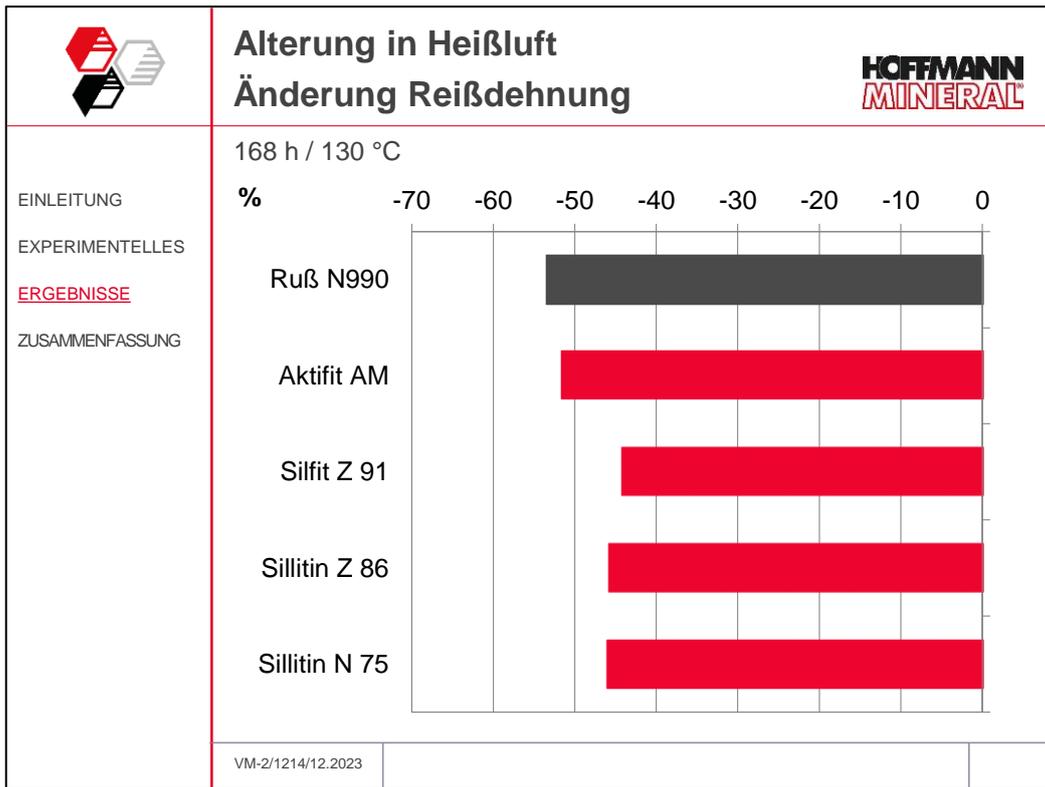


Abb. 24

Aktifit AM und Ruß N990 bewirken dieselbe Änderung der Reißdehnung. Silfit Z 91, Sillitin Z 86 und Sillitin N 75 liegen etwas darunter (Abb. 24).

5 Zusammenfassung

- Beim Ersatz von Ruß N990 durch Kieselerde-Produkte erreicht man ein ähnliches Wertenniveau.
- Mit Aktifit AM wird exakt das Vulkanisationsverhalten von Ruß N990 getroffen und zusätzlich eine schnellere Ausvulkanisation bei einer Kostenreduzierung von 5 % erzielt.
- Sowohl mit Silfit Z 91, als auch mit Sillitin Z 86 und Sillitin N 75 wird eine Kostenreduzierung von 9 % und mehr erzielt.
- Gute Verarbeitungseigenschaften und keine Formverschmutzung mit Aktifit AM und Silfit Z 91.
- Hohe Verfügbarkeit und zuverlässige Lieferung der Kieselerde-Produkte.

Fazit: Ruß N990 lässt sich ohne technische Einbußen mit Kostenvorteilen durch Neuburger Kieselerde ersetzen.

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.