Harnstoffbeständige EPDM-Dichtungen und -Schläuche

VW TL 52686 – Ersatz von Ruß N990 durch Neuburger Kieselerde

M. Aufmuth, H. Oggermüller, T. Brandmeier

EPDM wird in der Autoindustrie für die verschiedensten Anwendungen eingesetzt. Damit Dieselmotoren umweltfreundlicher werden, hat sich die selektive katalytische Reduktion etabliert. Da hier mit einer wässrigen Harnstofflösung (AdBlue) gearbeitet wird, müssen die Schläuche und Dichtungen im Fahrzeug, die mit diesem Stoff in Berührung kommen, eine ausreichende Harnstoffbeständigkeit aufweisen. Unter anderem zu diesem Zweck wird hier oft Ruß N990 als Füllstoff verwendet. In dieser Untersuchung wird der Ersatz dieses Rußes durch Aktisil VM 56 untersucht. Aktisil VM 56 ist ein mineralischer Füllstoff auf Basis der Neuburger Kieselerde, der von der Hoffmann Mineral GmbH vertrieben wird. Durch die einzigartige Struktur der Kieselerde können Ergebnisse erzielt werden, die allein mit Ruß N990 oder anderen Füllstoffen nicht möglich sind. So kann man durch den Ersatz von Ruß N990 durch Aktisil VM 56 eine schnellere Vulkanisationsgeschwindigkeit erreichen, was in einer geringeren Umsatzzeit resultiert. Auch kann bspw. der Spannungswert deutlich verbessert werden. Durch einen Austausch von Ruß N990 durch Aktisil VM 56 kann man im Endprodukt Ausblühung von Spaltprodukten verhindern oder die Standfestigkeit des Bauteils verbessern. Die Verwendung von Aktisil VM 56 führt außerdem zu einer deutlichen Senkung der Mischungskosten, bei einer identischen Beständigkeit gegen Harnstoff.

EPDM is used for a very wide range of applications in the automotive industry. Selective catalytic reduction has become established in making diesel engines more environmentally friendly. As an aqueous urea solution (AdBlue) is employed here, the hoses and seals in the vehicle that come into contact with this substance must have sufficient resistance to urea. Carbon black N990 is often used as a filler in such applications. This study investigates the substitution of this carbon black with Aktisil VM 56. Aktisil VM 56 is a Neuburg Siliceous Earth-based mineral filler marketed by Hoffmann Mineral GmbH. The unique structure of the siliceous earth enables results to be obtained that are not possible with carbon black N990 or other fillers alone. The substitution of carbon black N990 with Aktisil VM 56 allows, for example, a higher vulcanisation speed to be achieved, resulting in a shorter conversion time. Use of Aktisil VM 56 also enables the modulus to be significantly improved. The substitution of carbon black N990 with Aktisil VM 56 enables blooming-free products and improved collapse resistance during extrusion. The use of Aktisil VM 56 also leads to a significant reduction in the costs with identical resistance to urea.

Michael Aufmuth
michael.aufmuth@hoffmann-mineral.com
Anwendungstechnik Elastomere

Hubert Oggermüller
hubert.oggermueller@hoffmann-mineral.com
Leiter Anwendungstechnik

Tobias Brandmeier
tobias.brandmeier@hoffmann-mineral.com
Gebietsverkaufsleiter

Hoffmann Mineral GmbH, Neuburg (Donau)
www.hoffmann-mineral.de

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

1 Einleitung

Um Dieselmotoren umweltfreundlicher zu gestalten, etablierte sich die selektive katalytische Reduktion (SCR; selective catalytic reduction) zur Abgasnachbehandlung mittels wässriger Harnstofflösung (AdBlue; AUS 32). Sobald das AdBlue in den heißen Abgasstrom injiziert wird, entstehen durch eine Hydrolysereaktion Ammoniak und CO_2. Das Ammoniak wird daraufhin im nachgeschalteten SCR-Katalysator, zur Umwandlung von Stickoxiden (NO_x) zu Wasser und elementarem Stickstoff, benötigt. Sind Motor und Abgassystem auf Betriebstemperatur, entfernt der SCR-Katalysator bis zu 90 % der Stickoxidemissionen aus dem Abgas. Aktuell (Stand: 2020) sind geschätzt 20 Mio. Fahrzeuge deutscher Konzernmarken mit einer derartigen Abgasnachbehandlung ausgestattet. Um zukünftige Grenzwerte für den Umweltschutz zu erfüllen, ist diese Technologie auch nicht mehr wegzudenken [1]. Durch dieses Zusammenspiel von Basizität und Temperatur, darf man die Beanspruchung gegenüber den Elastomerbauteilen nicht vernachlässigen und ist auf eine starke Performance der Rezeptur und der Rohstoffe angewiesen.

In dieser Untersuchung stellen wir einem Thermalruß N990 unser Aktisil VM 56 gegenüber und präsentieren die Vorzüge einer oberflächenbehandelten Neuburger Kieselerde. Das Aktisil VM 56 basiert auf Neuburger Kieselerde, einem natürlich entstandenen Gemisch aus korpuskularer und amorpher Kieselsäure sowie lamellarem Kaolinit, welches mit einem Vinylsilan oberflächenbehandelt wurde. Das Aktisil VM 56 findet aufgrund seines Eigenschaftsprofils großen Anklang bei Interessenten und Kunden. Ein Einsatzgebiet für Aktisil VM 56 sind bspw. Schläuche und Formteile aus EPDM. Hier

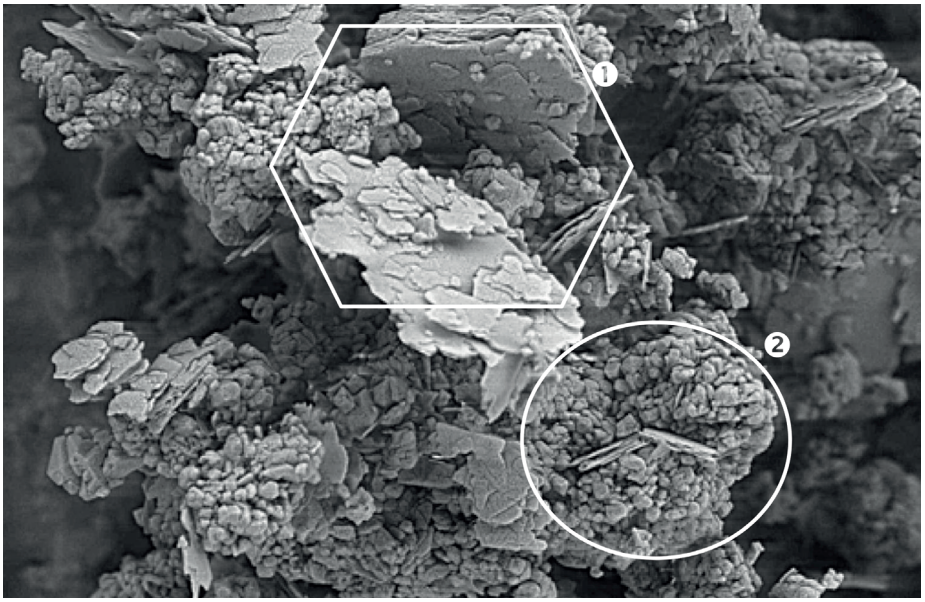
verbessert Aktisil VM 56 nicht nur die Vulkanisationsgeschwindigkeit oder die mechanischen Eigenschaften, sondern kann auch die Ausblühung von Spaltprodukten verhindern. Außerdem kann man Aktisil VM 56 als Ersatz für Ruß verwenden, wodurch es möglich ist, die Mischungskosten zu optimieren.

In **Abbildung 1** ist eine REM-Aufnahme der Neuburger Kieselerde zu sehen, auf der man die einzigartige Struktur dieses Mineralgemisches gut erkennen kann. Durch diese Struktur und die daraus resultierenden Eigenschaften können mit Produkten der Neuburger Kieselerde Eigenschaften in einer Art und Weise verbessert werden, wie es mit anderen Füllstoffen nicht möglich ist. Im vorliegenden Artikel wird Aktisil VM 56 als Ersatz bzw. Kombinationspartner für Thermalruß N990 vorgestellt. Die durch den Ersatz von Ruß veränderten Eigenschaften sind im Folgenden dargestellt.

2 Status Quo und Zielsetzung

Der technische Leitfaden „VW TL 52686" befasst sich mit beständigen Elastomerwerkstoffen gegenüber Harnstoffwasserlösung zur Abgasnachbehandlung. Darin wird vorgesehen, für Dichtungen (z. B. O-Ringe, TL 52686-A) und Druck-/Formschläuche (TL 52686-B) entweder eine EPDM- oder eine HNBR-Type einzusetzen. Durch die Verwendung von hydriertem Acrylnitril-Butadien-Kautschuk erzielt man eine großartige Resistenz gegenüber Dieselkraftstoff. Dies ist erforderlich, falls der Fahrer des Automobils falsch tankt und dadurch die Bauteile des Systems zur Abgasnachbehandlung mit Kraftstoff geflutet werden. Da jedoch ein HNBR-Kautschuk um ein Vielfaches teurer ist als EPDM-Kautschuk und sonst keine weiteren anwendungsbezogenen Vorteile bietet, sind diese Untersuchungen mit einer amorphen EPDM-Type entstanden. Ziel dieser Untersuchung ist es, bei einem Ersatz von Ruß N990 durch Aktisil VM 56 die Verarbeitungs- und Extrusionseigenschaften, die mechanischen Eigenschaften, die Beständigkeit gegenüber einer Harnstofflösung und nicht zuletzt die Veränderung in den Mischungskosten einer EPDM-Mischung zu untersuchen und darzustellen.

Abb. 1: REM-Aufnahme der Neuburger Kieselerde; 1: lamellarer Kaolinit; 2: korpuskulare Kieselsäure



Tab. 1: In der Untersuchung verwendete Rezeptur

Rohstoff	Beschreibung	phr	phr
Keltan 4450S	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk amorph, ML 1+4 (125 °C): 42 MU	100	100
Ruß N990	MT Ruß	120	
Aktisil VM 56	NKE, oberflächenbehandelt		120
Process Oil P460	Paraffinischer Weichmacher	20	20
Vulkanox HS/LG	TMQ, Antioxidationsmittel	1	1
TAC GR 70	Triallylcyuanurat; 70%ig, Coaktivator	1	1
Perkadox 14-40B-pd-s	Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, Peroxid, Vernetzer	5	5
Summe		**247**	**247**

3 Experimentelles

3.1 Rezeptur, Füllstoffe, Vulkanisation

Bei der Rezepturgestaltung ist darauf zu achten, dass man möglichst wenig Weichmacher und Additive verwendet, um eine potenzielle Beeinträchtigung der katalytischen Reduktion – durch aus dem Bauteil ausscheidende Verunreinigungen – zu unterdrücken. Außerdem ist eine Peroxidvernetzung sehr empfehlenswert, da durch die basische Umgebung eine schwefelvernetzte Mischung weiter reagieren und somit zu nachteiligen Eigenschaften führen könnte. In **Tabelle 1** ist die verwendete Rezeptur dargestellt.

Die Kennwerte des Ruß N990 unterscheiden sich nur relativ geringfügig von jenen der oberflächenbehandelten Kieselerde. Der Dichteunterschied von 1,8 g/cm³ zu 2,6 g/cm³ zählt hierbei schon zu den größten Differenzen. **Tabelle 2** zeigt die Kennwerte der beiden Füllstoffe. Die Mischungen wurden anschließend bei 180 °C in der Presse vulkanisiert. Die Vulkanisationszeit / Umsatzzeit betrug t_{90} + 10 %.

3.2 Anforderungen nach VW TL 52686

Da die Anforderungen für die Ausführung A (O-Ring) und Ausführung B (Schlauchinnenseele) exakt dieselben sind, können wir erfreulicherweise für die Verarbeitungsfelder Spritzguss und Extrusion eine einheitliche Rezeptur anbieten. Der Schlauchmantel (ebenfalls Ausführung B) wurde bewusst nicht bearbeitet, da dieser keine Spezifikationen gegenüber einer Harnstoffwasserlösung erfüllen muss. Die Prüfung fand in An-

Tab. 2: Kennwerte der Füllstoffe Ruß N990 und Aktisil VM 56

Kennwerte		Ruß N990	Aktisil VM 56
Dichte	g/cm³	1,8	2,6
Korngröße d50	µm		2,2
Korngröße d97	µm		10
Siebrückstand > 40 µm	mg/kg		20
Siebrückstand 45 µm/325 mesh	ppm	18	
Ölzahl	g/100g		45
DBP-Absorption	ml/100 g	38	
Spezifische Oberfläche BET	m²/g		9
CTAB-Oberfläche	m²/g	7	
Oberflächenbehandlung		Ohne	Vinylsilan

Abb. 2: Messungen der Vulkanisationsgeschwindigkeit (in Nm/min) bei 180 °C und 0,2 ° Auslenkung; sowie Messungen der Umsatzzeit t_{90} (in min) bei 180 °C und 0,2 ° Auslenkung

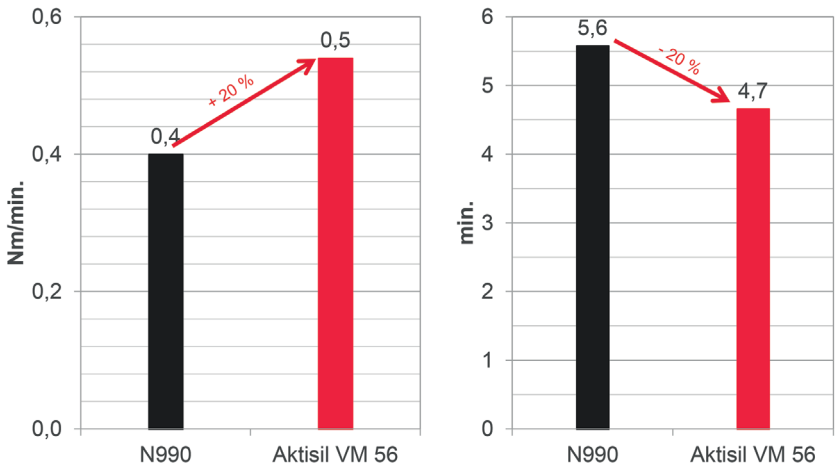
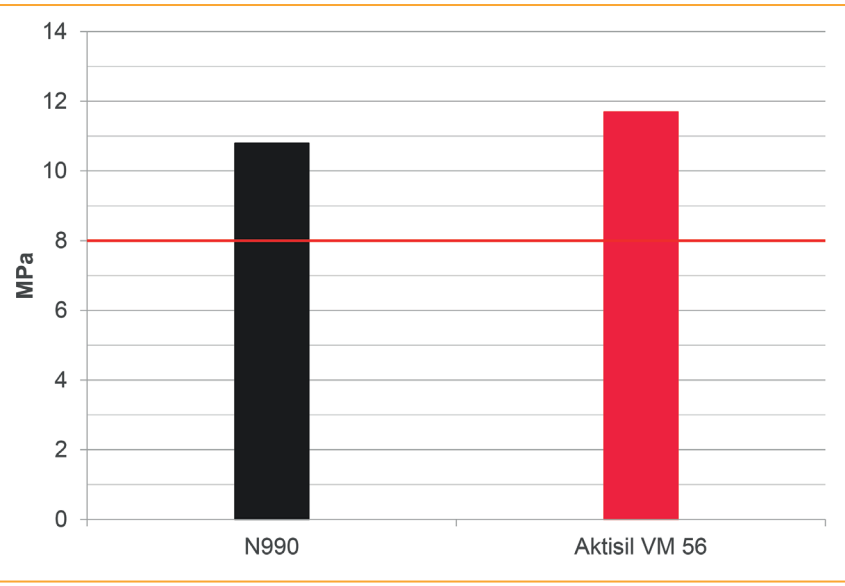


Abb. 3: Ergebnisse der Messung der Zugfestigkeit nach DIN 53 504, S2



lehnung an DIN mit den Prüfparametern der VW TL 52686 statt.

4 Ergebnisse

4.1 Rheologische Ergebnisse

Die Verwendung von Aktisil VM 56 führt zu einer Erhöhung der maximalen Vulkanisationsgeschwindigkeit von 20 %. Außerdem resultiert hieraus eine Senkung der Umsatzzeit t_{90} um wiederum 20 %; von 5,6 min bei Ruß zu 4,7 min mit dem Aktisil VM 56. Dadurch sollte eine Verkürzung der Taktzeit in der Herstellung möglich sein.

4.2 Mechanische Eigenschaften

Bei gleicher Füllstoffdosierung liegt die Mischung mit Neuburger Kieselerde bei 65 Shore A, wobei die rußgefüllte Mischung mit 61 Shore A an der Spezifikationsgrenze liegt. Was die Zugfestigkeit angeht, so übertreffen beide Füllstoffe die Spezifikationsgrenze von 8 MPa deutlich, wobei das Aktisil VM 56 in einer geringfügig höheren Zugfestigkeit (11,7 MPa im Vergleich zu 10,8 MPa bei der rußgefüllten Mischung) resultiert **(Abb. 3).** Auch bezüglich der Reißdehnung erfüllen beide Füllstoffe die Anforderungen deutlich. Beim Spannungswert zeigt sich eine deutliche Verbesserung in der Performance durch den Einsatz von Aktisil VM 56. Dieses führt hier zu einem um 50 % höheren Spannungswert bei 100 % Dehnung, wobei die mit Ruß erreichten 2,8 MPa die Spezifikation von 2,5 MPa gerade so erfüllen **(Abb. 4).** Was den Druckverformungsrest (94 h/23 °C und 22 h/120 °C) angeht, so weisen beide Mischungen erforderlich niedrige Messwerte auf.

4.3 Heißluftalterung

Die Prüfungen bei Heißluftalterung wurden mit einer Prüfdauer von 94 Stunden bzw. 504 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C durchgeführt. Beide Mischungen können problemlos die geforderten Spezifikationen erfüllen und bieten mehr als ausreichende Sicherheit für die Benutzung bei der erhöhten Temperatur. Die Härteänderung der beiden Proben bei der Heißluftalterung beträgt nach 94 Stunden –1 Shore

A (Ruß) bzw. +/– 0 Shore A (Aktisil VM 56). Nach 504 h hat sich die Härte der Mischung mit Ruß nicht verändert, die Mischung mit Aktisil VM 56 zeigt eine Härteänderung von +2 Shore A.

4.4 Lagerung in Harnstofflösung

Die Lagerung in Harnstofflösung erfolgt bei 80 °C, da die Hydrolysereaktion zu Ammoniak und Wasser hier bereits stattfindet. Das Aktisil VM 56 bietet wie der Ruß eine hervorragende Resistenz gegenüber AdBlue und weist keine Härteänderung sowie keine Gewichtsänderung nach der Lagerung **(Abb. 5)** auf. Auch die Zugfestigkeit und die Reißdehnung weisen einen hervorragenden Abstand zur Spezifikationsgrenze auf.

4.5 Ausblühung von Spaltprodukten

An **Abbildung 6** kann man gut erkennen, dass die Rußmischung zu Ausblühungen von Spaltprodukten des Peroxids neigt. Dies zeigt sich einen Tag nach der Vulkanisation als weißes, kristallines Pulver auf der Oberfläche der Probekörper. Bei dem Pulver liegt die Annahme nahe, dass es sich um ein Di(2-hydroxyisopropyl)benzol handelt, da dieses laut dem Hersteller ein Spaltprodukt des verwendeten Peroxids „Perkadox 14" sein kann. Andere mögliche Spaltprodukte, wie „Diacetylbenzol" sind auszuschließen, da der jeweilige Schmelzbereich unter den 120 °C der Heißluftalterung liegt und das Pulver nach der besagten Alterung weiterhin auf der Oberfläche zu sehen ist. Das Aktisil VM 56 verhindert diese Ausblühung und somit die Verschmutzung der Oberfläche und kann dadurch einen ganzen Arbeitsschritt zur Reinigung der Produkte einsparen.

4.6 Schlauchextrusion

Die Mischungen wurden mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min auf einem Laborextruder „Polytest 30 R" der Fa. Schwabenthan extrudiert. Die Schlauchprofile wurden nach dem Extrudieren nicht vulkanisiert. Die genauen Extrusionsparameter können **Tabelle 3** entnommen werden. Die Maße des Schlauchwerkzeugs (Innendurchmesser: 16,5 mm; Außendurchmesser: 20 mm) ergeben eine nominelle Wand-

Abb. 4: Ergebnisse der Messung des Spannungswertes bei 100 % Dehnung

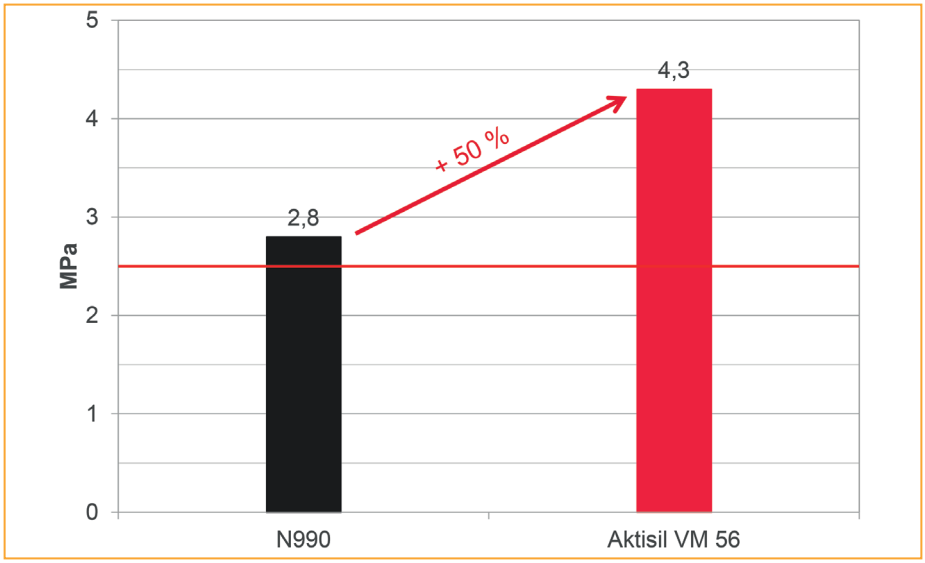


Abb. 5: Gewichtsänderung der Mischungen nach Lagerung in Harnstofflösung bei 80 °C (gefüllter Balken: nach 94 h; gestrichelter Balken: nach 504 h). Die gestrichelte Linie zeigt die Spezifikation nach 504 h, die durchgezogene die nach 94 h.

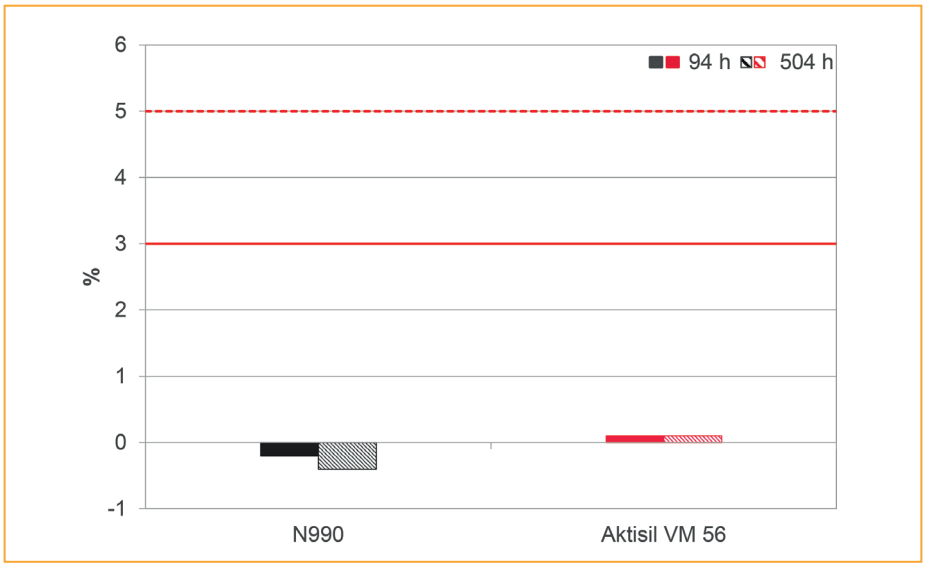
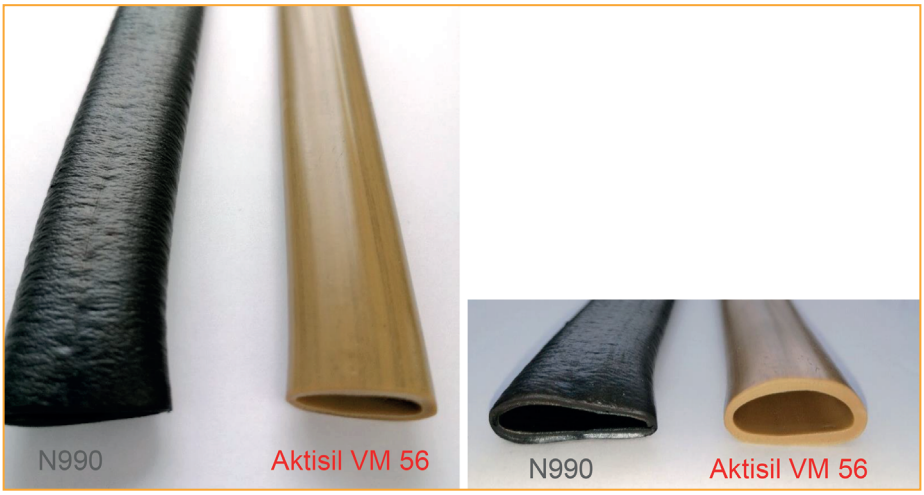


Abb. 6: Ausblühungen von Spaltprodukten an zwei unterschiedlichen Probekörpern

Tab. 3: Parameter der Schlauchextrusion

Extruder	Schwabenthan Polytest 30 R
Schneckendurchmesser	30 mm
Prozesslänge	450 mm
Temperatursollwert: Kopf / Zone 1 / Zone 2	110 °C / 70 °C / 70 °C
Profil	Siehe unten
Fütterstreifen	Kalt, unbehandelt
Extrusionsgeschwindigkeit	5 m/min

Abb. 7: Oberflächengüte und Standfestigkeit der extrudierten Schlauchprofile bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 5 m/min



dicke von 1,75 mm. Bei der Schlauchextrusion sieht man während der Verarbeitung, welche Vorteile sich durch die Verwendung des Aktisil VM 56 ergeben. Der Ruß N990 bedingt eine wellige und unebene Oberfläche, wohingegen der Schlauch mit Aktisil VM 56 eine glatte Oberfläche aufweist. Darüber hinaus resultiert mit Aktisil VM 56 eine höhere Standfestigkeit des Schlauchprofils **(Abb. 7)**.

4.7 Mischungsrohstoffkosten

Mit dem Einsatz des Aktisil VM 56 lassen sich die Mischungskosten extrem reduzieren. Während gewichtsbezogen die Kosten um bis zu 27 % gesenkt werden, sind es volumenbezogen trotz der höheren Dichte der Neuburger Kieselerde noch 20 % Kostenreduktion. Während die Rußpreise oft stark schwanken, bleiben die Kosten für die Neuburger Kieselerde kalkulierbar mit einem minimalen Anstieg über die Zeit.

5 Zusammenfassung

Durch den Austausch des Ruß N990 durch das Aktisil VM 56 ergeben sich eine Vielzahl von Vorteilen. So erreicht man einen höheren Spannungswert bei 100 % Dehnung und eine kürzere Vulkanisationsdauer, welche in einer Verkürzung der Taktzeit resultiert. Dies kann erreicht werden bei einer absolut vergleichbaren Beständigkeit gegenüber AdBlue. Bei der Extrusion zeigt Aktisil VM 56 eine bessere Oberflächengüte sowie eine verbesserte Standfestigkeit. Auch verhindert die Neuburger Kieselerde nicht nur das Ausblühen von Spaltprodukten, was einen nachgeschalteten Reinigungsprozess überflüssig macht, sondern sie sorgt auch dafür, dass die Vulkanisate zu farblich unterscheidbaren Bauteilen verarbeitet werden können. Zudem werden die Mischungskosten durch den Einsatz von Aktisil VM 56 deutlich reduziert. Alle diese Vorteile werden durch die Neuburger Kieselerde erreicht, bei 100%iger Einhaltung der Vorgaben der VW TL 52686.

6 Literatur

[1] Verband der Automobilindustrie e. V. (VDA). (Ohne Datum). Antriebstechnik – Abgastechnik zur Stickoxidreduzierung. https://www.vda.de/de/themen/innovation-und-technik/antriebstechnik/abgastechnik.html (zuletzt aufgerufen am 23. Februar 2021).

Impressum

Dr. Gupta Verlags GmbH
Am Stadion 3b,
40878 Ratingen

Geschäftsführer
Marc Eggert

Amtsgericht Düsseldorf HRB 79922
USt.-IdNr. DE 314055034

Tel. +49 2102 9345-0
Fax +49 2102 9345-20

E-Mail info@gupta-verlag.de

Internet www.gak.de

Herausgeber
Dr. Ernst Debie (ED)

Redaktion
Dr. Christine Rüdiger (CR)
(Chefredakteurin, v.i.S.d.P.)
Dipl.-Biol. Markus Linden (ML)
Robert Müller (RM)
Dr. Stephanie Waschbüsch (SW)

Dr. Heinz B. P. Gupta †

info@gupta-verlag.de
Tel. +49 2102 9345-0

Freie Mitarbeiter
Gert F. Hartmann (GFH)

Abonnements
service@gupta-verlag.de
Tel. +49 2102 9345-12

Anzeigen
ads@gupta-verlag.de
Tel. +49 2102 9345-12

Layout + Druck
D+L Printpartner
Schlavenhorst 10, 46395 Bocholt

Erscheinungsweise:
10 Ausgaben 2021
Postvertriebsnummer 4637
ISSN 0176-1625

Bankverbindungen
Deutsche Bank
IBAN DE49 3007 0024 0729 0729 00
BIC DEUTDEDBDUE

Commerzbank
IBAN DE33 3004 0000 0859 3915 01
BIC COBADEFFXXX

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen. Oft handelt es sich um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht ausdrücklich als solche gekennzeichnet sind.

Abonnement-, Bezugs- und Lieferbedingungen:
Jahresabonnementpreis 280,- EUR (zzgl. Versandkosten). Einzelheft 35,- EUR (Inlandspreise verstehen sich inkl. der jeweils gültigen Mehrwertsteuer). Bestellungen nehmen der Verlag und alle Buchhandlungen im In- und Ausland entgegen. Eine neue Abonnementbestellung gilt zunächst nur für das laufende Kalenderjahr. Das Abonnement verlängert sich automatisch, wenn nicht sechs Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres schriftlich gekündigt wird. Die Abonnementgelder werden jährlich im Voraus in Rechnung gestellt und bei Teilnahme am Lastschriftverfahren automatisch abgebucht. Sollte die Fachzeitschrift aus Gründen, die nicht vom Verlag zu vertreten sind, nicht geliefert werden können, besteht kein Anspruch auf Nachlieferung oder Erstattung vorausbezahlter Bezugsgelder. Gerichtsstand für Vollkaufleute ist Ratingen, für alle Übrigen gilt dieser Gerichtsstand, sofern Ansprüche im Wege des Mahnverfahrens geltend gemacht werden.

Urheber- und Verlagsrecht:
Mit Namen oder Signum des Verfassers gekennzeichnete Artikel sind nicht unbedingt die Meinung der Redaktion. Unverlangte Manuskripte werden nur zurückgesandt, wenn Rückporto beigefügt ist. Der Verlag setzt voraus, dass der Autor Inhaber der Urheber- und Verwertungsrechte hinsichtlich sämtlicher Bestandteile der Einsendung ist, also auch bezüglich miteingesandter Abbildungen, Tabellen usw. Mit Annahme des Manuskripts gehen das Recht der Veröffentlichung sowie die Rechte zur Übersetzung, zur Vergabe von Nachdruckrechten, zur elektronischen Speicherung in Datenbanken, zur Herstellung von Sonderdrucken, Fotokopien und Mikrokopien an den Verlag über. Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der durch das Urheberrechtsgesetz festgelegten Grenzen ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig.