

Trinkwasserdichtung auf EPDM-Basis

Teilersatz von Ruß durch Neuburger Kieselerde gemäß der Norm E-DIN EN 681-1 (07/16)

K. Müller, H. Oggermüller, T. Brandmeier

Ruß ist in verschiedensten Anwendungen ein Standard in der Gummiindustrie und wird auch in Dichtungen in Kontakt mit Trinkwasser eingesetzt. Da Ruß allerdings hohen Preisschwankungen sowie einem langfristig deutlich ansteigenden Kostenniveau ausgesetzt ist, wird in dieser Untersuchung mit Neuburger Kieselerde eine mögliche Alternative untersucht. Durch die einzigartige Struktur dieses Füllstoffes ergeben sich unter anderem Vorteile bei der Viskosität und Vulkanisationszeit sowie bei den mechanischen Eigenschaften. Des Weiteren werden in diesem Artikel auch die deutlichen kostenseitigen Vorteile von Neuburger Kieselerde betrachtet.

Carbon black is a standard in various applications in the rubber industry and is also used in seals in contact with drinking water. However, since carbon black is subject to high price fluctuations as well as a significantly increasing cost level in the long term, this study investigates Neuburg Siliceous Earth as a possible alternative. The unique structure of this filler provides advantages in viscosity and vulcanisation time as well as in mechanical properties, amongst others. Furthermore, this article also looks at the clear cost benefits of Neuburg Siliceous Earth.

1 Einleitung

Unser Trinkwasser ist eines der am besten kontrollierten Lebensmittel. Schon geringste Verunreinigungen können zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen. Deswegen sind die Anforderungen an die Rezepturbestandteile von Elastomeren, die im Trinkwasserbereich eingesetzt werden, sehr hoch und werden in der Positivliste des Umweltbundesamts für Trinkwasser (UBA) definiert. Die Positivliste unterteilt sich in Teil 1 – der vollständig bewerteten Stoffe,

Teil 2 – nicht vollständig bewertete Stoffe und in Teil 3 – Liste der Kautschuke. Teil 2 – der teilbewerteten Stoffe – ist bis Dezember 2016 akzeptiert und bis Dezember 2021 verlängert. Nach dem jetzigen Stand (Dezember 2021) dürften ab Januar 2022 nur noch die bis dahin aktualisierten Rohstoffe aus Teil 1 relevant sein.

Als Basisrezeptur wurde eine Rezepturempfehlung der Fa. Arlanxeo auf Basis EPDM zugrunde gelegt. Um die Vorgaben der Heißluftalterung zu erfüllen wurde eine mit Peroxid vernetzte Variante gewählt. Die verwendeten Rohstoffe wurden anhand der Positivliste Teil 1 und Teil 3 (Stand Juli 2021) ausgewählt. Der Ruß Purex HS 45, mit reduziertem PAK-Anteil, wurde stufenweise zu 25%, 37% und 50% durch die Neuburger Kieselerdeprodukte Sillitin Z 86 bzw. Aktisil VM 56 ersetzt.

Ruß stellt sich mit hohen Preisschwankungen, langfristig ansteigendem Kostenniveau und temporären Lieferengpässen im Gegensatz zur Kieselerde mit nur geringfügigem und langfristig gleichmäßigem Preisanstieg, hoher Verfügbarkeit und zuverlässigen Lieferzeiten dar. Für Trinkwasseranwendungen kommen noch entscheidende Aspekte dazu, wie die Anforderung des PAK-Anteils (Anteil an polyzyklischen aromatischen Kohlewaserstoffen) von 10% des geforderten Grenzwertes in der Trinkwasserwasserverordnung (Stand 2011) einzuhalten. Dieser wird über

den PAK-Anteil im Ruß beeinflusst. Je weniger Rußanteil, desto weniger PAK sind in der Gummimischung, was wiederum zur Folge hat, dass das Potenzial für den PAK-Anteil im Trinkwasser sinkt.

In dieser Untersuchung werden einem Ruß die Hoffmann-Mineral-Produkte Sillitin Z 86 und Aktisil VM 56 gegenübergestellt und die Vorzüge von Neuburger Kieselerde

Tab. 1: Verwendete Rezeptur

Bestandteile	Beschreibung	phr
Keltan® 2650	EPDM amorph	100,0
Zinkoxyd aktiv	Zinkoxid	3,0
Stearinsäure	Verarbeitungshilfsmittel	0,3
Purex HS 45	FEF-Ruß mit reduziertem PAK-Anteil	80,0
Caldic PIB 190	Polyisobutylen, Weichmacher	15,0
Safic Chem OMB	BPH, Alterungsschutzmittel	0,75
Luperox 101-XL 45	DHBP, Peroxid	5,33
TAC 70	Aktivator	0,7
Summe		205,08

Tab. 2: Dosierungen der Füllstoffe in phr für Härtegleichheit

Purex HS 45	Austauschanteil	Sillitin Z 86	Aktisil VM 56
80			
60	25 %	40	40
50	37 %	60	60
40	50 %	80	80

Karin Müller
 karin.mueller@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.

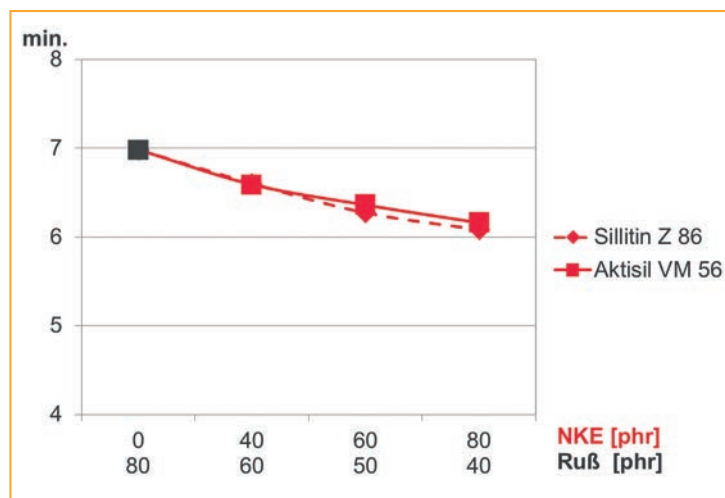


Abb. 1:
Umsatzzeit t_{90}
(DIN 53 529-A3,
180 °C, 0,2° Auslenkung – Göttert Elastograph)

präsentiert. Aktisil VM 56 ist ein aktiviertes Sillitin Z 86, bei dem die Oberfläche mit einer vinyl-funktionellen Gruppe modifiziert wurde. Neuburger Kieselerde ist ein natürlich entstandenes Gemisch aus korpuskularer Neuburger Kieselsäure sowie lamellarem Kaolinit. Das Aktisil VM 56 findet aufgrund seines Eigenschaftsprofils großen Anklang bei Interessenten und Kunden. Ein Einsatzgebiet für Aktisil VM 56 sind beispielsweise 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. Neuburger Kieselerde entspricht grundsätzlich den Reinheitsanforderungen des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) Teil 1 A LII.

Ziel dieser Untersuchung ist es den Ruß partiell durch Kieselerde zu ersetzen unter Einhaltung der Norm DIN EN 681-1 (Entwurf 07/16) Elastomer-Dichtungen – Werkstoff-Anforderungen für Rohrleitungsdichtungen für Anwendungen in der Wasserversorgung und Entwässerung Teil 1: Elastomere.

Folgende Spezifikationen wurden hierfür ausgewählt:

- WB: Kalte Trinkwasserversorgung ($T \leq 50^\circ\text{C}$) und durchgehend warme Trinkwasserversorgung ($T \leq 110^\circ\text{C}$)
- WD: Kalte Wasserversorgung (keine Trinkwassereigenschaften) ($T \leq 50^\circ\text{C}$)

und durchgehend warme Wasserversorgung (keine Trinkwassereigenschaften) ($T \leq 110^\circ\text{C}$)

- Härte: 70 IRHD (+/- 5 IRHD)

2 Experimentelles

Die Basisrezeptur (Tab. 1) stellt eine Rezeptur für den Anwendungsbereich Trinkwasserdichtung peroxidvernetzt 70 +/- 5 IRHD dar. Der Mischungsvorschlag wurde von der Fa. Arlanxeo zur Verfügung gestellt. Um eine Härtegleichheit zu erhalten, wurde Purex HS 45 durch Sillitin Z 86 und Aktisil VM 56 jeweils im Verhältnis 1 phr zu 2 phr ersetzt.

Als typischer Füllstoff wird Ruß Purex HS 45 verwendet. Er unterscheidet sich mit seinen rd. 40 m²/g spezifische Oberfläche deutlich von den Neuburger Kieselerde-Typen, was in der Rezeptur wie die Härtegleichheit

durch erhöhte phr-Dosierung berücksichtigt wurde. Die Dosierungen der Füllstoffe sind in Tabelle 2 dargestellt.

Die Compoundierung erfolgte auf einem Laborwalzwerk (Schwabenthan Polymix 150 L). Der Kautschuk wurde bei 50 °C auf die Walze gegeben, anschließend wurden alle weiteren Zutaten in der Reihenfolge der Rezepturnennung bei konstanter Walzentemperatur aufgemischt und durch Schneiden und Dreiecke legen homogenisiert. Die typische Mischzeit betrug 20 min.

Die Vulkanisationsdauer war in der Regel $t_{90} + 10\%$ bei 180 °C. Nur wenn angegeben, so wie beim Druckverformungsrest, wurde sie auf 12 min erhöht oder die Probekörper im Anschluss an die Vulkanisationszeit von $t_{90} + 10\%$ zusätzlich noch 2 h/125 °C getempert. Alle Prüfungen in dieser Untersuchung wurden nach den gängigen DIN- bzw. ISO-Normen durchgeführt.

3 Ergebnisse

3.1 Rheologische Eigenschaften

Der zunehmende Kieselerde-Anteil erzielt eine leichte Viskositätsreduzierung von bis zu 9 Mooneyeinheiten (ME) gegenüber der reinen Rußmischung mit 72 ME, was eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften erwarten lässt. Die Umsatzzeit t_{90} , als Maß für die Vulkanisationszeit, zeigt bei zunehmendem Kieselerde-Anteil eine tendenzielle Verkürzung, wodurch eine höhere Produktivität erzielt werden kann (Abb. 1).

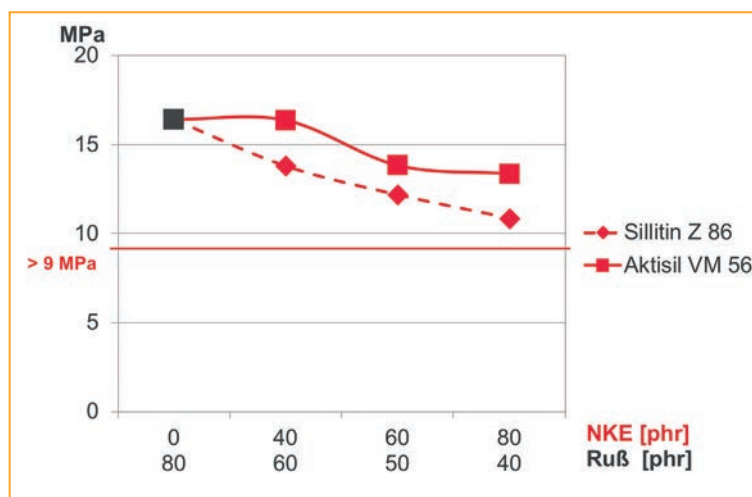


Abb. 2:
Zugfestigkeit in MPa nach DIN 53 504, S2

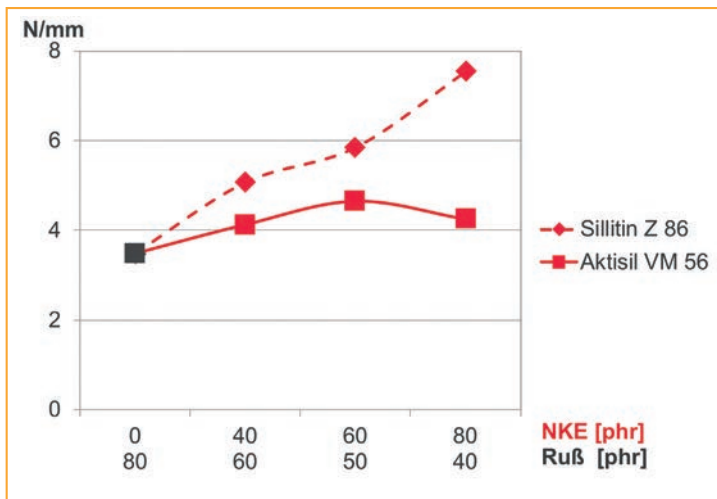


Abb. 3: Weiterreißwiderstand DIN ISO 34-1, A (Streifenprobe)

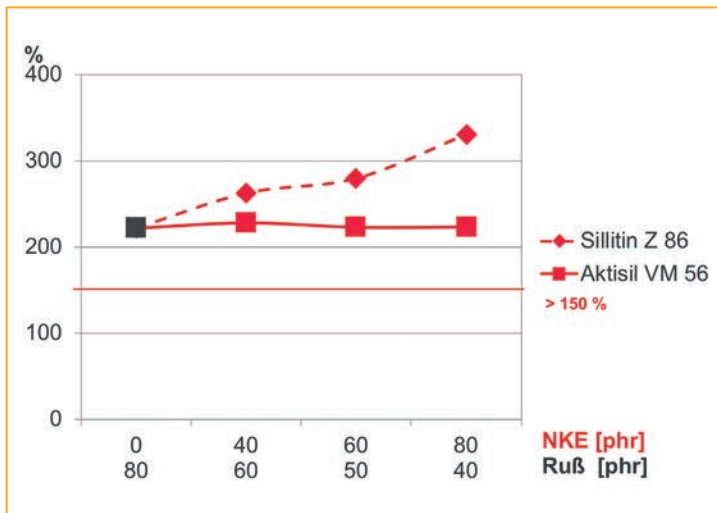


Abb. 4: Reißdehnungsmessungen der Proben nach DIN 53 504, S2

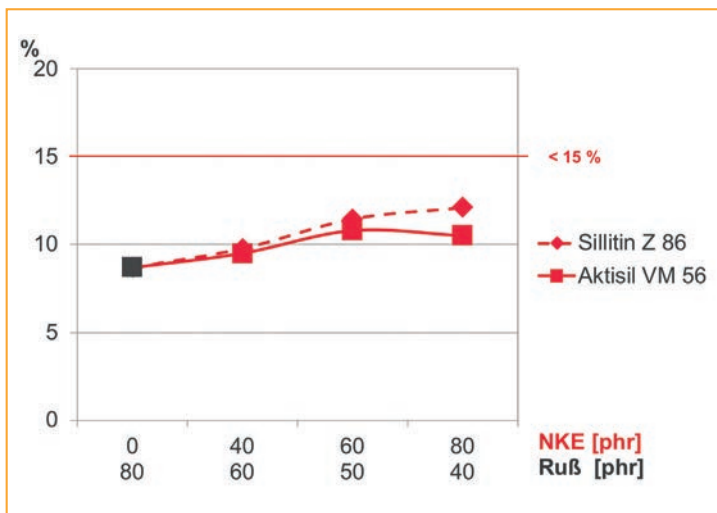


Abb. 5: Druckverformungsrest 72 h / 23°C, Vulkanisationszeit $t_{90} + 10\%$ (DIN ISO 815-1 B, 25% Deformation)

liegt sie immer noch deutlich oberhalb des geforderten Limits von 9 MPa. Mit Aktisil VM 56 ist das Gesamtniveau insgesamt höher als mit Sillitin Z 86 und bei 25% Rußersatz sogar auf derselben Höhe wie die reine Rußmischung (Abb. 2).

Der Weiterreißwiderstand, als Streifenprobe DIN ISO 34-1, A bestimmt, steigt mit mehr Sillitin Z 86-Anteil deutlich an. Im Vergleich dazu erhöht er sich mit Aktisil VM 56 nur geringfügig (Abb. 3). Beim Weiterreißwiderstand Delft DIN ISO 34-2, A zeigt sich mit Kieselerde ein nur leicht ansteigender Trend des Wertenniveaus. Hier liegen alle Werte der Messungen zwischen 38 N und 41 N, also markant über den geforderten 20 N des Anforderungsprofils.

Mit zunehmendem Sillitin Z 86-Anteil wird die Reißdehnung merklich erhöht, während sie bei jeder Aktisil VM 56-Dosierung unverändert bleibt. Somit liegt sie mit Sillitin Z 86 noch klarer über dem vorgegebenen Grenzwert von 150% (Abb. 4).

Was den Druckverformungsrest betrifft, so steigt dieser mit mehr Kieselerde-Anteil bei 23°C zwar tendenziell an, befindet sich aber noch sicher unterhalb des vorgegebenen Limits von maximal 15% (Abb. 5). Auch der Druckverformungsrest bei -10°C wird geringfügig höher mit zunehmendem Anteil an mineralischem Füllstoff. Die Werte liegen aber immer noch deutlich unterhalb des vorgegebenen Grenzwertes von maximal 50%.

Aktisil VM 56 erzielt sogar beim höchsten Rußaustauschgrad von 50% sicher das Anforderungsprofil der Norm von maximal 20% beim Druckverformungsrest bei 125°C. Mit Sillitin Z 86 wird dagegen das Limit nur bei 25% Rußersatz erfüllt. Um bei höherem Rußaustausch den Grenzwert einzuhalten, erfordert es zusätzliche Maßnahmen, wie z. B. eine Erhöhung der Vulkanisationszeit auf 12 min oder eine Temperung (Abb. 6).

Die oben erwähnten Maßnahmen haben den Druckverformungsrest beim Rußaustausch von 37% und 50% durch Sillitin Z 86 soweit positiv beeinflusst, dass er, wenn auch nur knapp, innerhalb der Spezifikation von 20% liegt. Beim Aktisil VM 56 kann kein signifikanter Einfluss festgestellt werden (Abb. 6).

3.2 Mechanische Eigenschaften

Die Härte wird bei dem gewählten Austauschverhältnis Ruß 1 phr gegen 2 phr Kieselerde geringfügig niedriger. Im Fall des Sillitin Z 86 erreicht sie beim Austauschgrad

von 50% noch knapp die Vorgabe der Norm, wogegen mit Aktisil VM 56 die Härte deutlicher erhalten bleibt.

Trotz tendenzieller Abnahme der Zugfestigkeit mit zunehmenden Kieselerde-Anteil,

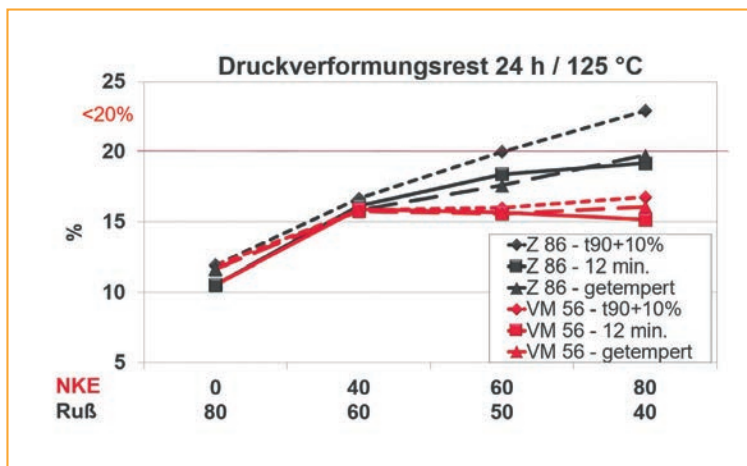


Abb. 6: Druckverformungsrest nach 24 h / 125 °C, für $t_{90} + 10\%$; 12 min Vulkanisationszeit und nach Temperung

nen marginalen Einfluss auf die Härteänderung. Das vorgegebene Limit der Norm von -5 IRHD bis +8 IRHD wird eingehalten. Anstatt wie bei der reinen Rußmischung, bei der die Änderung der Zugfestigkeit im negativen Bereich liegt, bewegt sie sich mit allen Kiesel-erde-Dosierungen in den positiven Bereich weg von dem vorgegebenen Limit von -20%.

Mit Aktisil VM 56 bewegt sich bei sämtlichen Austauschverhältnissen die Änderung der Reißdehnung nach Heißluftalterung in etwa auf dem Niveau der reinen Rußmischung, die innerhalb der Normvorgabe von +10% bis -30% relativ liegt. Sillitin Z 86 erfüllt beim Rußaustausch von 25% die Reißdehnungsänderung nur knapp, 37% nur grenzwertig und 50% erfordert eine Rezepturoptimierung (Abb. 8).

3.5 Kostenaspekt

Je höher der Anteil von hellem Füllstoff, desto niedriger wird der Mischungspreis. Mit Sillitin Z 86 nimmt die Kostenersparnis aufgrund des niedrigeren Füllstoffpreises noch deutlicher zu, als mit Aktisil VM 56 (Abb. 9).

4 Zusammenfassung

Durch die hier dargestellten Untersuchungen zeigte Aktisil VM 56 gegenüber dem Ruß deutliche Vorteile. Vor allem zu nennen ist hier die deutliche Kostensenkung sowie eine niedrigere Viskosität und kürzere Vulkanisationszeit t_{90} , wobei die Mischung immer noch das Anforderungsprofil der Norm bei einem Rußaustausch von bis zu 50% auf hohem Niveau erfüllt.

Beim Sillitin Z 86 ist das Kostensenkungspotenzial noch ausgeprägter. Auch kann man einen positiven Effekt auf den Weiterreißwiderstand erkennen, sowie die Vorteile einer niedrigeren Mooney-Viskosität und der kürzeren Vulkanisationszeit t_{90} . Bei einem Rußaustausch von 25% wird das Anforderungsprofil der Norm ohne weitere Anpassungen erfüllt, während ein Austausch von 37% Ruß aufgrund der Druckverformungsrestanforderung und der grenzwertigen Reißdehnungsänderung nach Heißluftalterung eine längere Vulkanisationszeit oder eine Temperung erfordert. Bei einem Ruß-

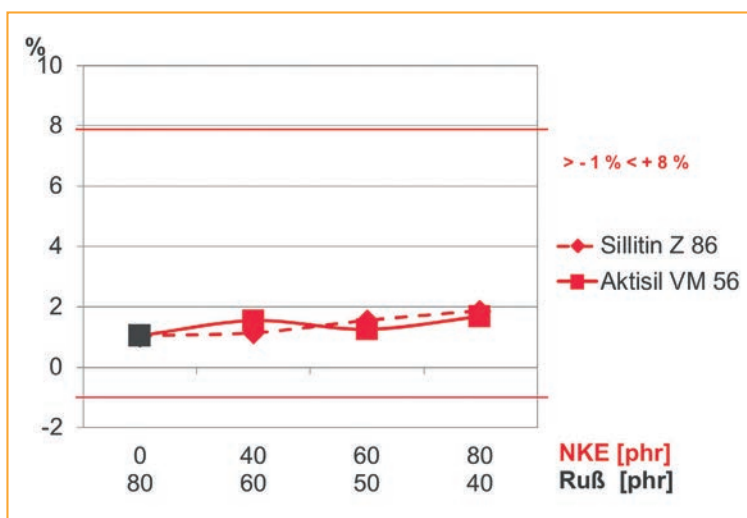


Abb. 7: Volumenänderung nach Lagerung in destilliertem Wasser (168 h / 95 °C)

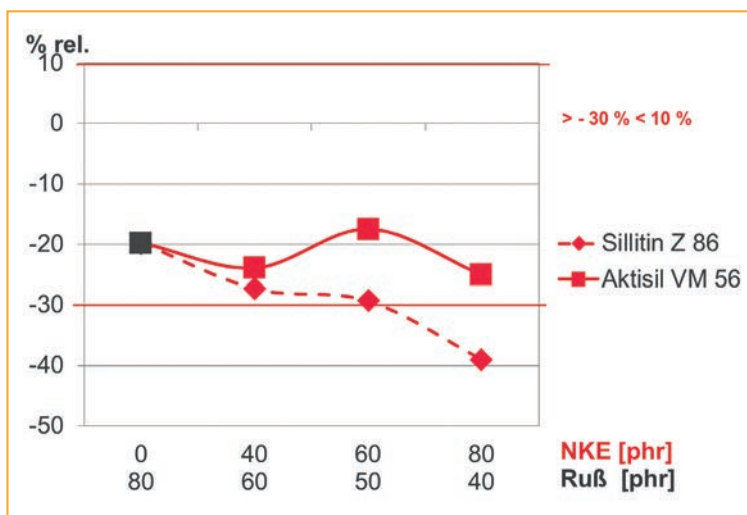


Abb. 8: Änderung der Reißdehnung nach Heißluftalterung (168 h / 125 °C)

3.3 Lagerung in destilliertem Wasser

Die marginalen Schwankungen der Volumenänderung nach Wasserlagerung unterliegen der Messwertstreuung. Sie befinden sich bei sämtlichen Austauschverhältnissen auf dem Niveau der reinen Rußmischung ge-

sichert innerhalb des Anforderungsprofils der Norm von -1 % bis +8 % (Abb. 7).

3.4 Heißluftalterung

Sowohl Sillitin Z 86, als auch Aktisil VM 56 haben bei der Heißluftalterung nur ei-

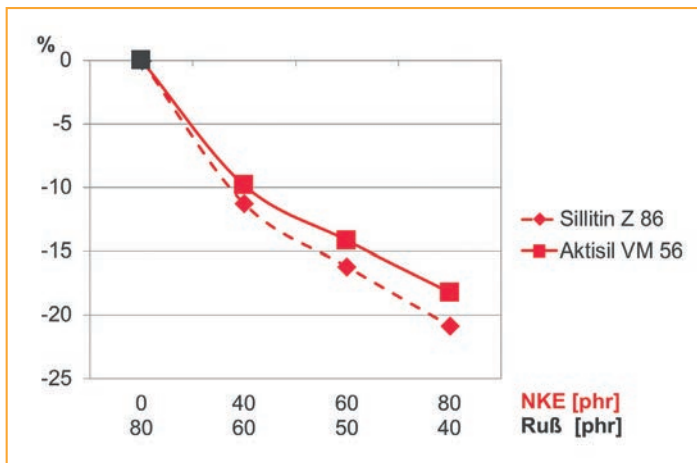


Abb. 9:
Kostenänderung der Mischung bezogen auf kg-Preis der Mischung, Deutschland September 2021

austausch von 50% hat man zwar den maximalen Kostenvorteil, allerdings muss man hier Optimierungen an der Rezeptur selbst vornehmen. Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Druckverformungsrests und der Eigenschaften nach Heißluftalterung wäre der Tausch des Alterungsschutzmittels BPH gegen polymeres TMO, welcher aktuell (Stand September 2021) jedoch nur in Teil 2 der Positivliste des Umweltbundesamts genannt ist.

Impressum

Dr. Gupta Verlags GmbH

Am Stadion 3b,
40878 Ratingen

Geschäftsführer

Jörg Spangemacher

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

Jenny Baldewein

ads@gupta-verlag.de

Tel. +49 2102 9345-17

Layout + Druck

D+L Printpartner

Schlavenhorst 10, 46395 Bocholt

Erscheinungsweise:

10 Ausgaben 2021

Postvertriebsnummer 4637

ISSN 0176-1625

Bankverbindungen

Deutsche Bank

DE49 3007

BIC DEUTDE33

Commerzbank

IBAN DE33 3004

BIC COBADE33

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.