

Harnstoffbeständige EPDM

Dichtungen und Schläuche

VW TL 52686 -

Ersatz von Ruß N990 durch

Aktisil VM 56

Verfasser: Michael Aufmuth
Hubert Oggermüller

Inhalt

- 1 Einleitung
- 2 Status Quo und Zielsetzung
- 3 Experimentelles
 - 3.1 Rezeptur, Füllstoffe, Mischungsherstellung/Vulkanisation
 - 3.2 Anforderungen nach VW TL 52686
- 4 Ergebnisse
 - 4.1 Rheologische Eigenschaften
 - 4.2 Mechanische Eigenschaften
 - 4.3 Heißluftalterung
 - 4.4 Lagerung in Harnstofflösung
 - 4.5 Ausblühungen von Spaltprodukten
 - 4.6 Schlauchextrusion
 - 4.7 Mischungsrohstoffkosten
- 5 Zusammenfassung
- 6 Alle numerischen Ergebnisse tabellarisch

1 Einleitung

Um Dieselmotoren umweltfreundlicher zu gestalten, etablierte sich die selektive katalytische Reduktion (SCR) zur Abgasnachbehandlung mittels wässriger Harnstofflösung (AdBlue®; AUS 32).

Sobald das AdBlue® in den heißen Abgasstrom injiziert wird, entstehen durch eine Hydrolyse-Reaktion Ammoniak und CO₂. Das Ammoniak wird daraufhin im nachgeschalteten SCR-Katalysator, zur Umwandlung von Stickoxide (NO_x) zu Wasser und elementarem Stickstoff, benötigt.

Sind Motor und Abgassystem auf Betriebstemperatur, entfernt der SCR-Katalysator bis zu 90 Prozent der Stickoxidemissionen aus dem Abgas.


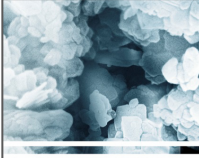
Aktuell (Stand: 2020) sind geschätzt 20 Mio. Fahrzeuge deutscher Konzernmarken mit einer derartigen Abgasnachbehandlung ausgestattet. Um zukünftige Grenzwerte für den Umweltschutz zu erfüllen, ist diese Technologie auch nicht mehr wegzudenken.¹

Durch dieses Zusammenspiel von Basizität und Temperatur, darf man die Beanspruchung gegenüber den Elastomer-Bauteilen 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.

¹ <https://www.vda.de/de/themen/innovation-und-technik/antriebstechnik/abgastech-nik.html>

2 Status Quo und Zielsetzung



**HOFFMANN
MINERAL**

Status Quo


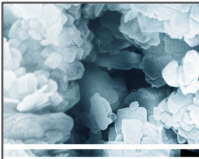
VW TL 52686
Elastomerwerkstoffe, beständig gegenüber Harnstoffwasserlösung zur Abgasnachbehandlung (SCR)

- Einsatz von Elastomeren für Dichtungen, wie z.B. O-Ringe (TL 52686-A) und Druck-/Formschläuche (TL 52686-B)
- Verwendung von verschiedenen Polymeren möglich: EPDM, HNBR, TPE-V
- typischerweise eingesetzter Füllstoff: Ruß N990

VM-0/0320/03.2020

EINLEITUNG
EXPERIMENTELLES
ERGEBNISSE
ZUSAMMENFASSUNG
ANHANG

Abb. 1



**HOFFMANN
MINERAL**

Zielsetzung

EPDM

N990 Aktisil VM 56

Verarbeitungs- und Extrusionseigenschaften
Mechanische Eigenschaften
Beständigkeit gegenüber Harnstofflösung
Mischungskosten

VM-0/0320/03.2020

EINLEITUNG
EXPERIMENTELLES
ERGEBNISSE
ZUSAMMENFASSUNG
ANHANG

Abb. 2

Der technische Leitfaden „VW TL 52686“ befasst sich mit beständigen Elastomerwerkstoffen gegenüber Harnstoffwasserlösung zur Abgasnachbehandlung (SCR; selective catalytic reduction). Darin wird vorgesehen, für Dichtungen und Druck-/Formschläuche entweder eine EPDM- oder eine HNBR-Type einzusetzen. Durch die Verwendung von hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk erzielt man eine großartige Resistenz gegenüber Dieselmotorkraftstoff. 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.
Die Norm würde außerdem die Verwendung von einem vernetzten TPE (Thermoplastisches Elastomer) gestatten, dies jedoch ausschließlich für einen Einfüllstutzen.

3 Experimentelles

3.1 Rezeptur, Füllstoffe, Mischungsherstellung/Vulkanisation

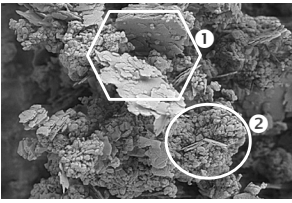
		HOFFMANN MINERAL	
		Rezeptur	
Rohstoff	Beschreibung	phr	phr
Keltan 4450S	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk amorph, ML 1+4 (125 °C): 42 MU	100	100
Ruß N990	MT Ruß	120	
Aktisil VM 56	NKE, oberflächenbehandelt		120
Process Oil P460	paraffinischer Weichmacher	20	20
Vulkanox HS/LG	TMQ, Antioxidationsmittel	1	1
TAC GR 70	Triallylcyanurat; 70%-ig, Coaktivator	1	1
Perkadox 14-40B-pd-s	Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, Peroxid, Vernetzer	5	5
Summe		247	247
VM-0/0320/03.2020			

Abb. 3

Bei der Rezepturgestaltung ist darauf zu achten, dass man möglichst wenig Weichmacher und Additive verwendet, um eine potentielle Beeinträchtigung der katalytischen Reduktion - durch aus dem Bauteil ausscheidende Verunreinigungen – zu unterdrücken. Außerdem ist eine Peroxid-Vernetzung sehr empfehlenswert, da durch die basische Umgebung eine schwefelvernetzte Mischung weiter reagieren und somit zu nachteiligen Eigenschaften führen könnte.

		Ruß N990	Aktisil VM 56
Dichte	[g/cm ³]	1,8	2,6
Korngröße d ₅₀	[µm]		2,2
Korngröße d ₉₇	[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	[m ² /g]		9
CTAB-Oberfläche	[m ² /g]	7	
Funktionalisierung		ohne	Vinyl

HOFFMANN
MINERAL



① lamellar: Kaolinit
② korpuskular: Kieselsäure

Abb. 4

Die Kennwerte des Ruß N990 unterscheiden sich nur relativ geringfügig von jenen der oberflächenbehandelten Kiesel-erde. Der Dichteunterschied von 1,8 zu 2,6 g/cm³ zählt hierbei schon zu den größten Differenzen (Abb. 4).

		Mischungsherstellung und Vulkanisation	
		Mischen	
Laborwalzwerk		Ø 150 x 300 mm	
Batchgröße		ca. 750 g	
Walzentemperatur		50 °C	
Mischzeit		ca. 15 min.	
		Vulkanisation Presse	
Temperatur		180 °C	
Zeit		t ₉₀ + 10 %	

HOFFMANN
MINERAL

Abb. 5

Die Compoundierung erfolgte auf einem Laborwalzwerk (Schwabenthan Polymix 150 L). Der Kautschuk wurde bei 50°C auf die Walze gegeben; anschließend wurden alle weiteren Rezepturbestandteile in der Reihenfolge der Rezepturnennung bei konstanter Walzentemperatur eingemischt. Die reguläre Mischzeit betrug 15 Minuten. Die Probekörper wurden in der Presse bei 180°C vulkanisiert. Die Dauer der Vulkanisation betrug die jeweilige Umsatzzeit t₉₀ + 10 %. (Abb. 5)

3.2 Anforderungen nach VW TL 52686

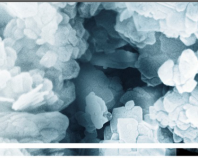

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	Übersicht der Anforderungen nach VW TL 52686			HOFFMANN MINERAL
	Ausführung-A (O-Ring) <u>und</u> Ausführung-B (Schlauchinnenseele) 1/2			
	Mechanische Eigenschaften			
	Härte	Shore A	65 ± 5	
	Zugfestigkeit	MPa	≥ 8	
	Spannungswert 100 %	MPa	≥ 2,5	
	Reißdehnung	%	≥ 200	
	Druckverformungsrest 94 h / RT	%	< 20	
	Druckverformungsrest 22 h / 120 °C	%	< 65	
	nach Heißluftalterung			
bei 120 °C		94 h	504 h	
ΔHärte	Shore A	0 bis +5	0 bis +10	
Zugfestigkeit	MPa	≥ 8	≥ 8	
Reißdehnung	%	≥ 150	≥ 130	
VM-0/0320/03.2020				

Abb. 6

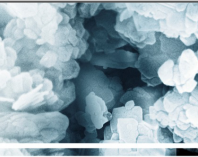

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	Übersicht der Anforderungen nach VW TL 52686			HOFFMANN MINERAL
	Ausführung-A (O-Ring) <u>und</u> Ausführung-B (Schlauchinnenseele) 2/2			
	nach Lagerung in Harnstofflösung, 32 %-ig, ISO 22241			
	bei 80 °C		94 h	504 h
	ΔHärte	Shore A	± 5	± 5
	Zugfestigkeit	MPa	≥ 8	≥ 8
	Reißdehnung	%	≥ 200	≥ 200
	ΔGewicht	%	0 bis +3	0 bis +5
	<p>• Prüfungen</p> <p>In Anlehnung an DIN mit Prüfparametern VW-Norm TL 52686</p>			
	VM-0/0320/03.2020			

Abb. 7

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 Schlauchmante! (ebenfalls Ausführung-B) wurde bewusst nicht bearbeitet, da dieser keine Spezifikationen gegenüber einer Harnstoffwasserlösung erfüllen muss.

4 Ergebnisse

4.1 Rheologische Eigenschaften

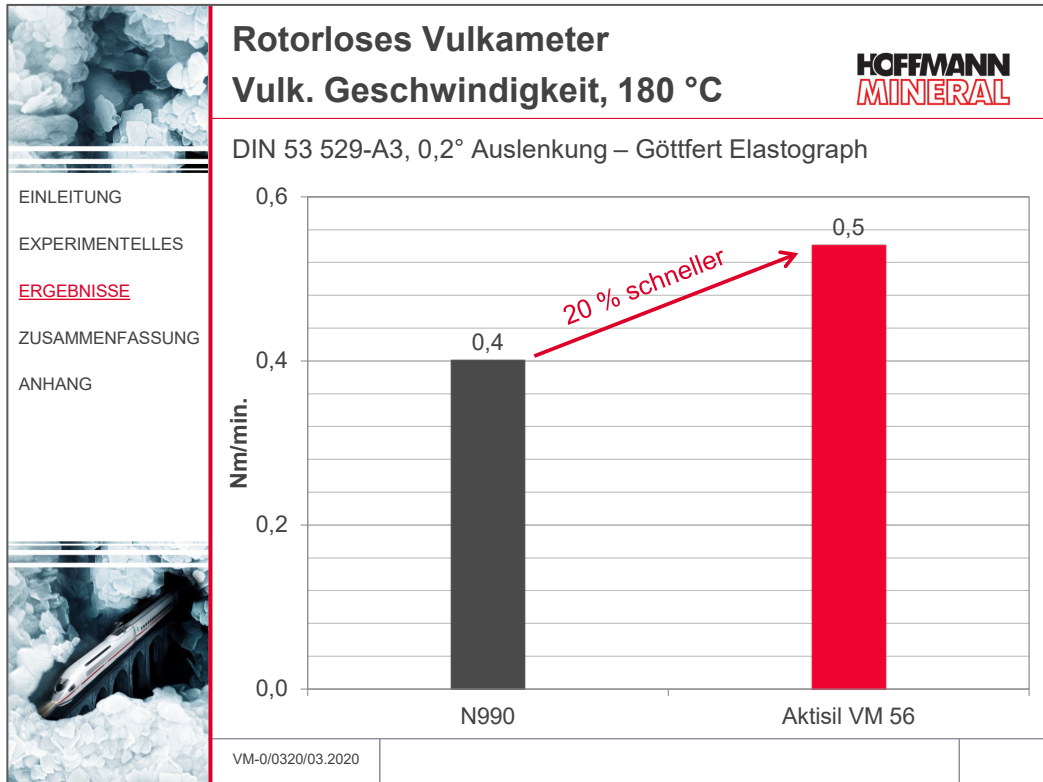


Abb. 8

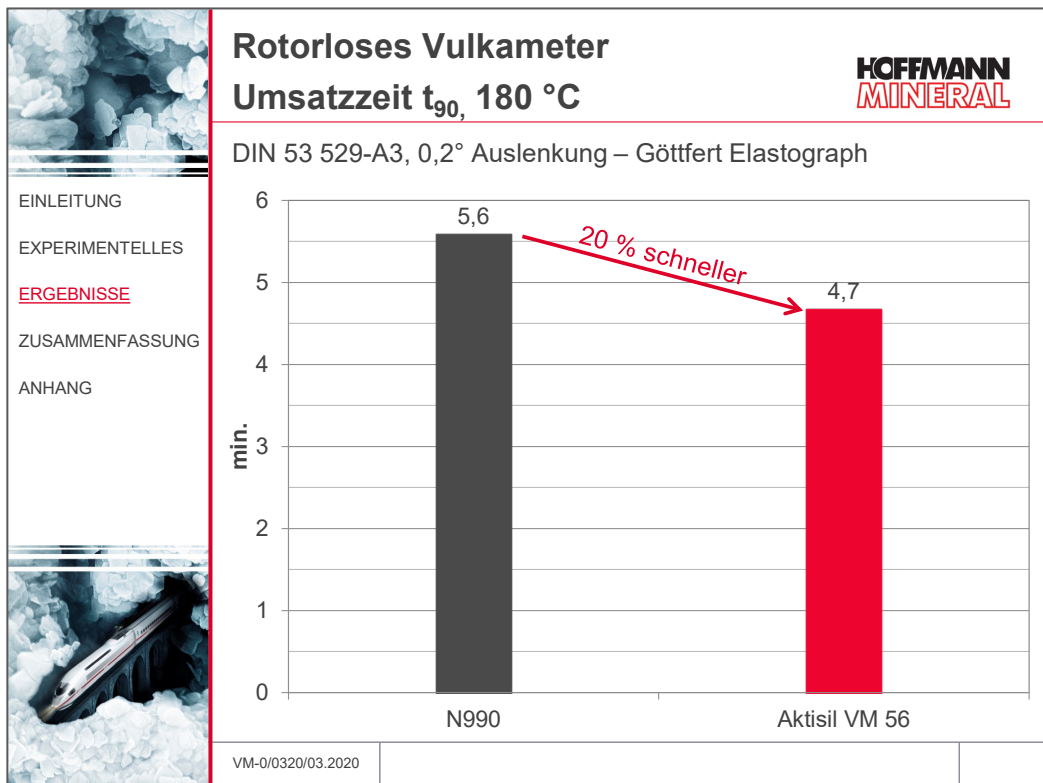


Abb. 9

Die Verwendung von Aktisil VM 56 führt zu einer Erhöhung der maximalen Vulkanisationsgeschwindigkeit von 20 Prozent (Abb. 8). Außerdem resultiert hieraus eine Senkung der Umsatzzeit t_{90} um wiederum 20 Prozent; von 5,6 Minuten bei Ruß zu 4,7 Minuten mit dem Aktisil VM 56 (Abb. 9).

Dadurch sollte eine Verkürzung der Taktzeit in der Herstellung möglich sein.

4.2 Mechanische Eigenschaften

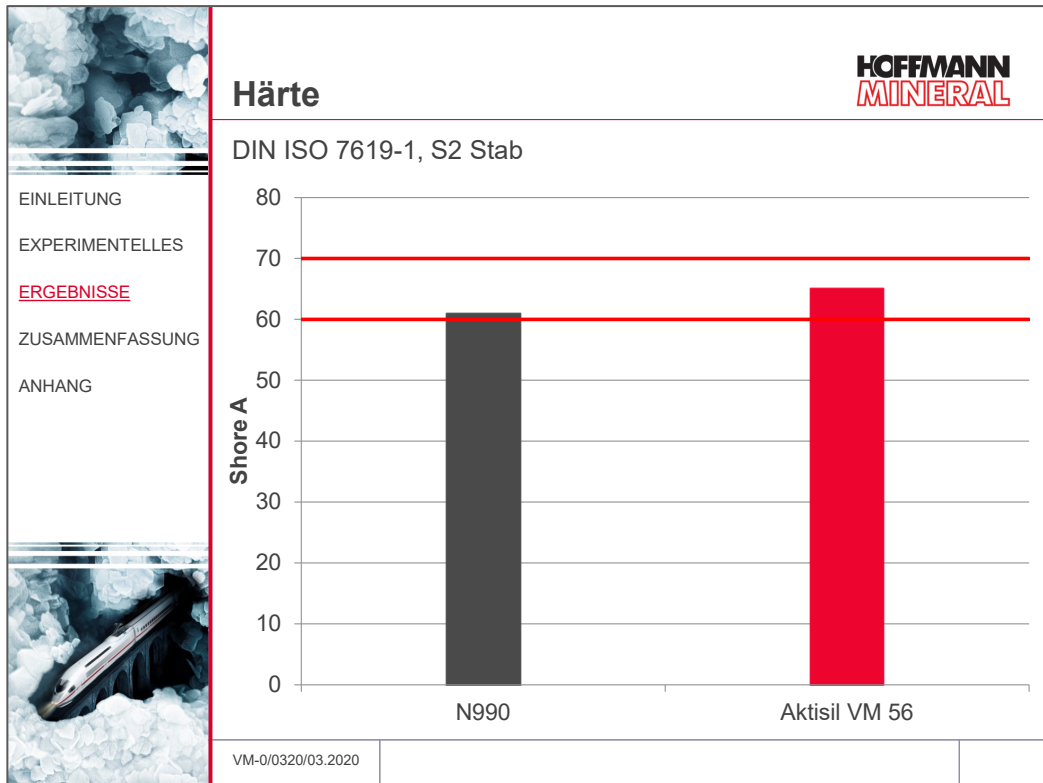


Abb. 10

Bei gleicher Füllstoffdosierung liegt die Mischung mit Neuburger Kieselerde bei 65 Shore A, wobei die rußgefüllte Mischung mit 61 Shore A an der Spezifikationsuntergrenze liegt. (Abb. 10)

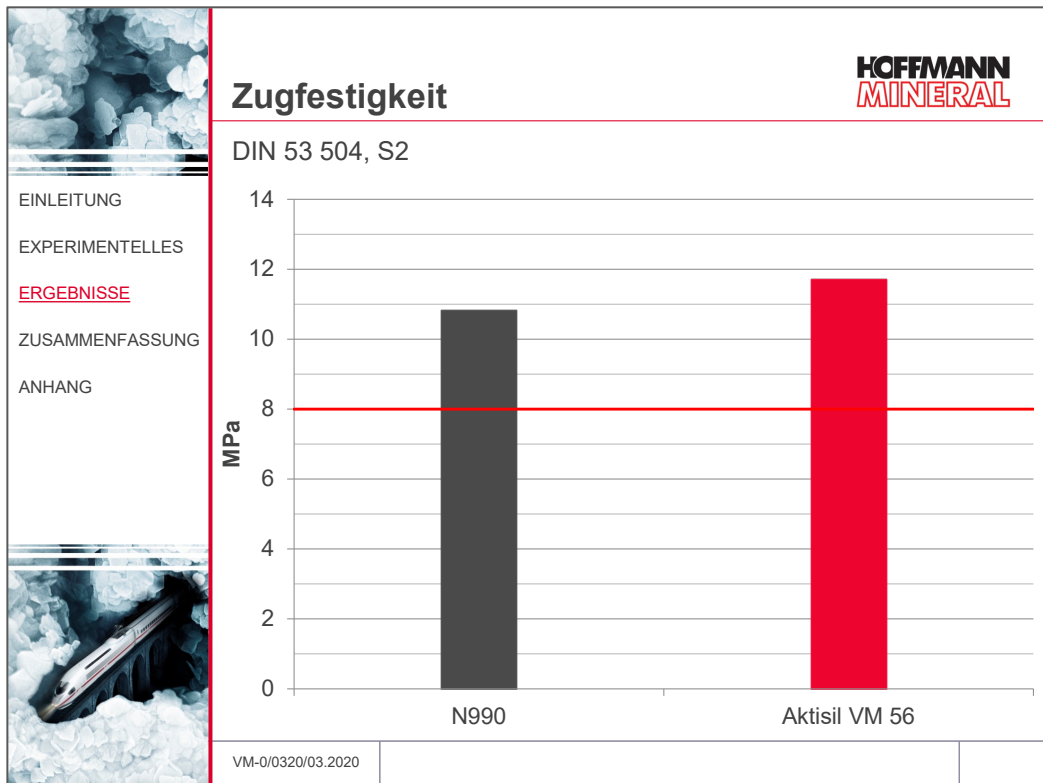


Abb. 11

Die Spezifikationsgrenze von 8 MPa werden von beiden Füllstoffen gut übertroffen, wobei das Aktisil VM 56 in einer höheren Zugfestigkeit (11,7 MPa) resultiert (Abb. 11).

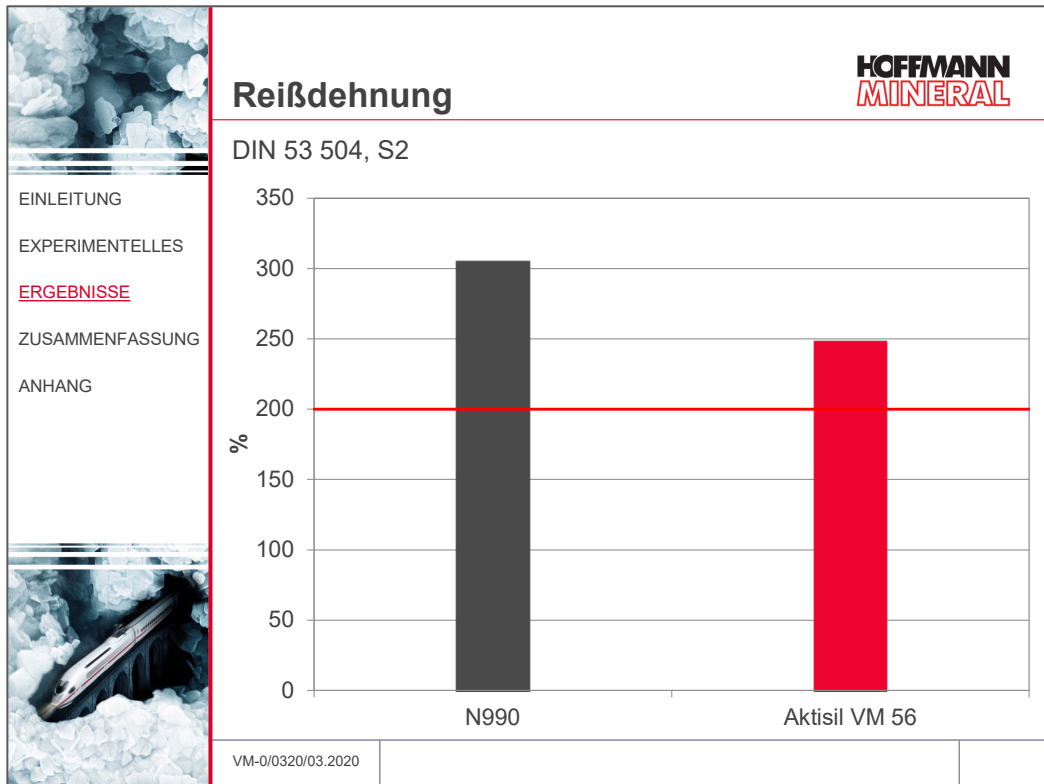


Abb. 12

Beide Mischungen erreichen die erforderliche Reißdehnung. (Abb. 12)

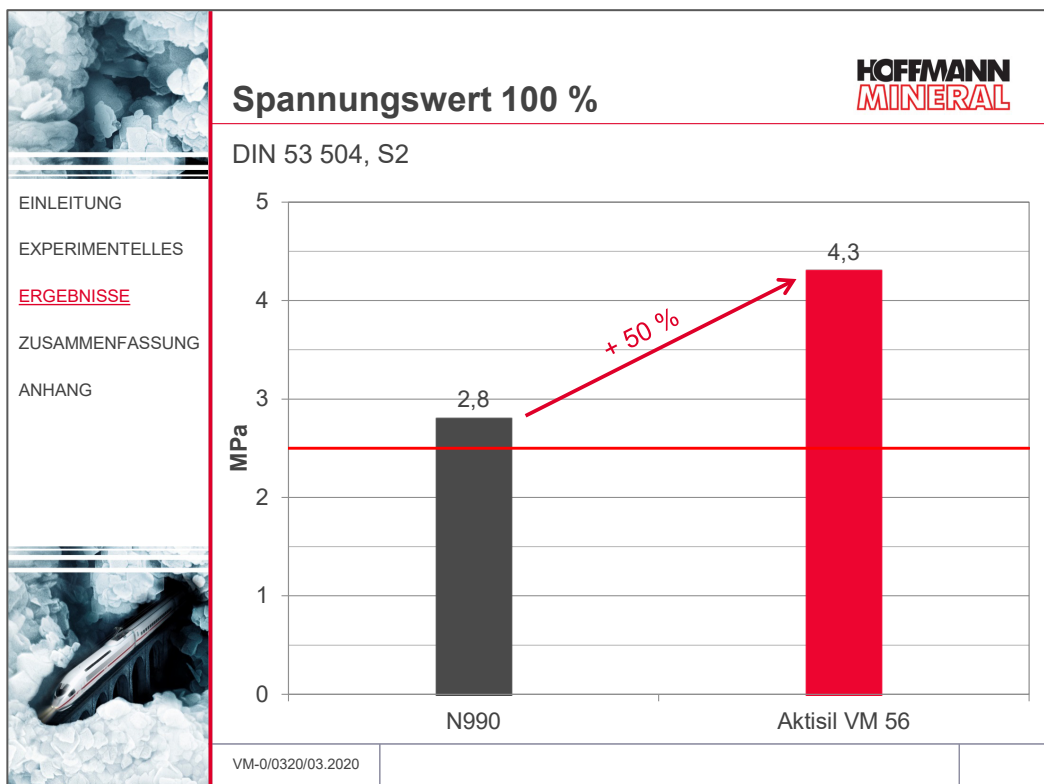


Abb. 13

Außerdem führt Aktisil VM 56 zu einem um 50 Prozent höheren Spannungswert bei 100% Dehnung (4,3 MPa), wobei die mit Ruß erreichten 2,8 MPa die Spezifikation von 2,5 MPa gerade so erfüllen (Abb. 13).

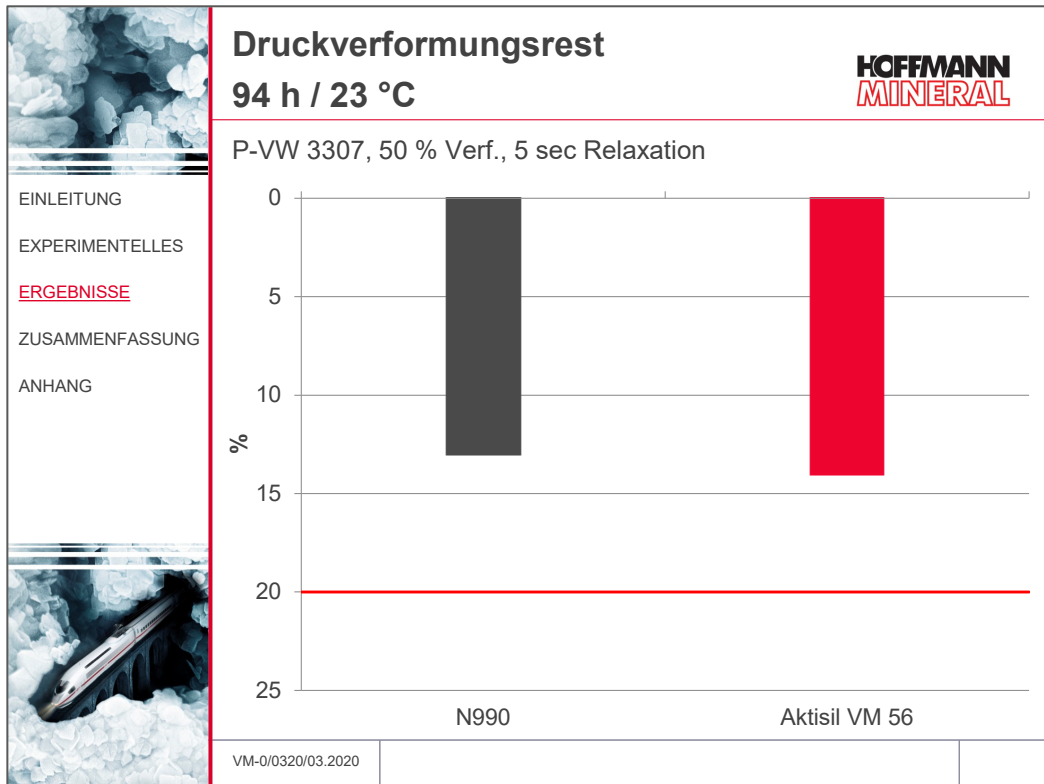


Abb. 14

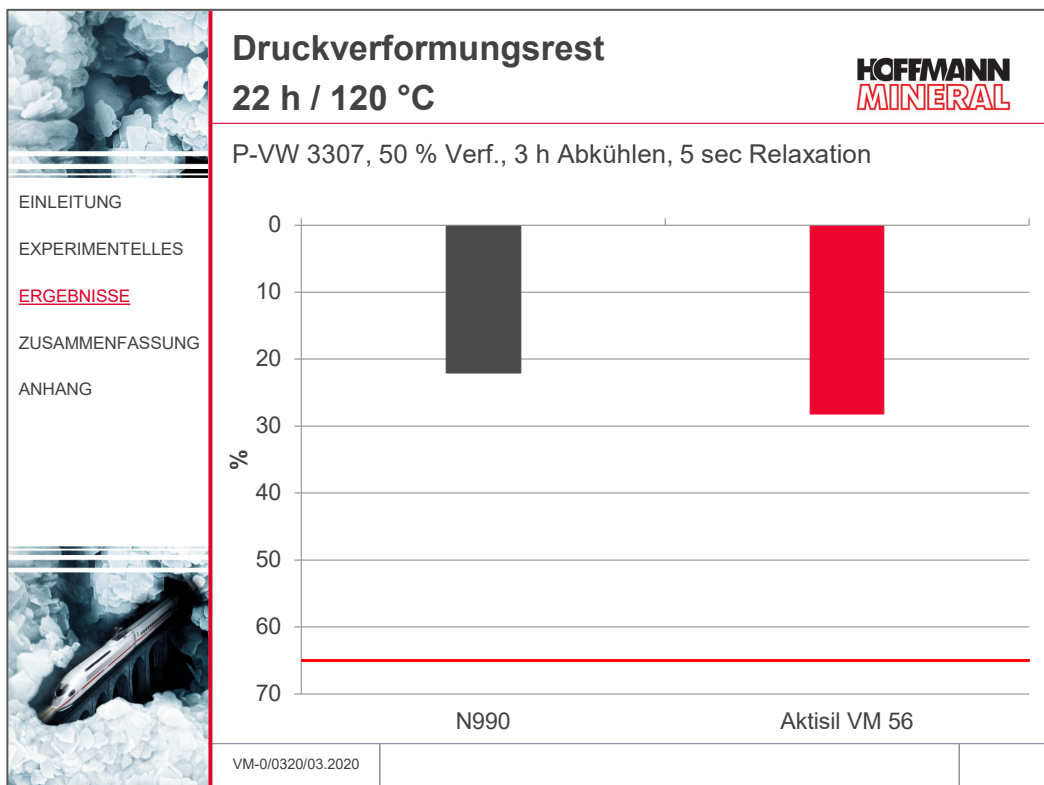


Abb. 15

Beide Mischungen weisen einen erforderlich niedrigen Druckverformungsrest auf.
(Abb. 14 und Abb. 15)

4.3 Heißluftalterung

Die Prüfungen bei Heißluftalterung wurden mit einer Prüfungsdauer von 94 Stunden bzw. 504 Stunden durchgeführt.
 Wie unschwer zu erkennen ist, können beide Mischungen problemlos die geforderten Spezifikationen erfüllen und bieten mehr als ausreichende Sicherheit für die Benutzung bei der erhöhten Temperatur. (Abb. 16, Abb. 17 und Abb. 18)

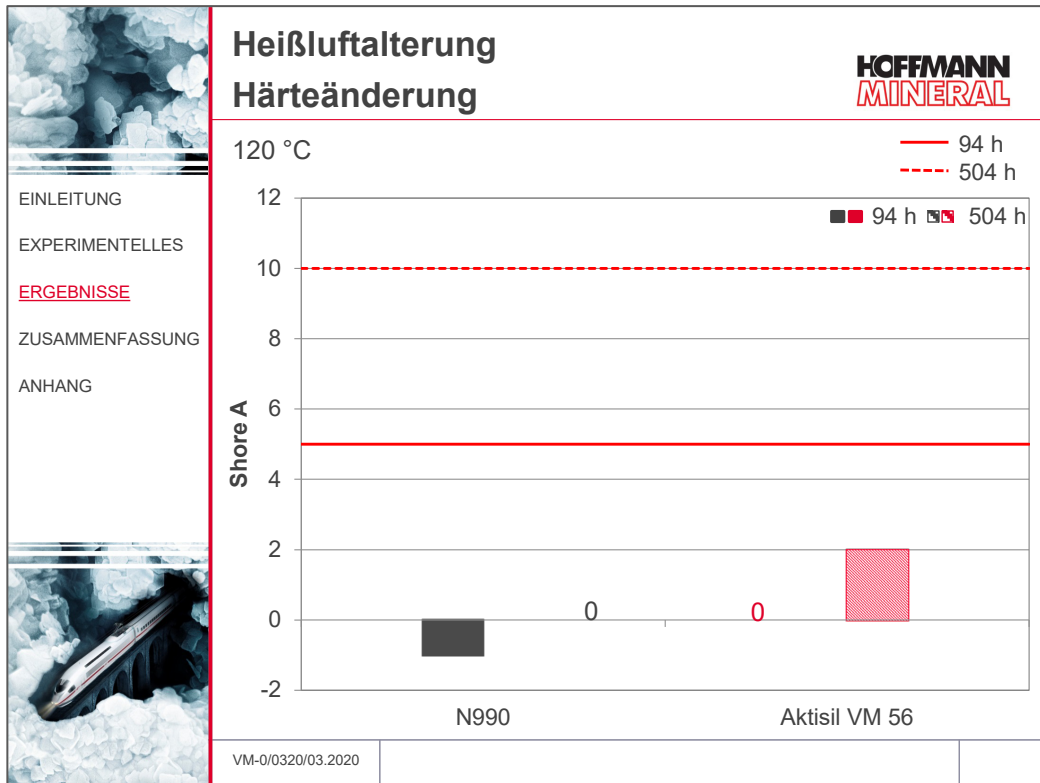


Abb. 16

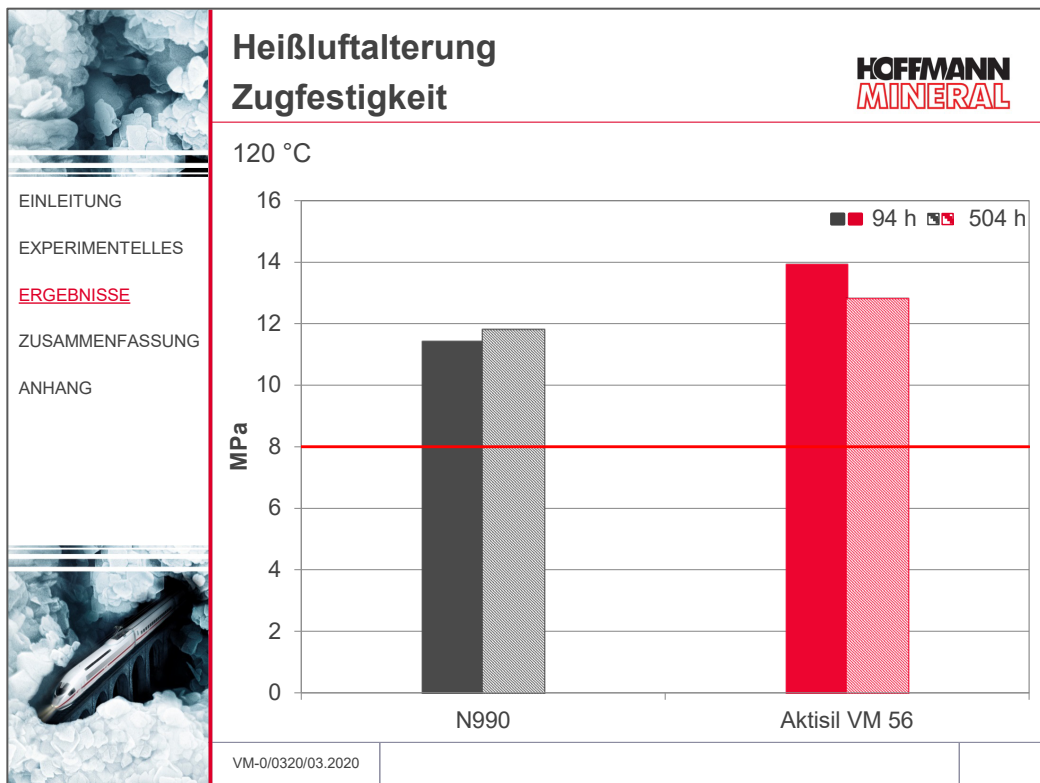


Abb. 17

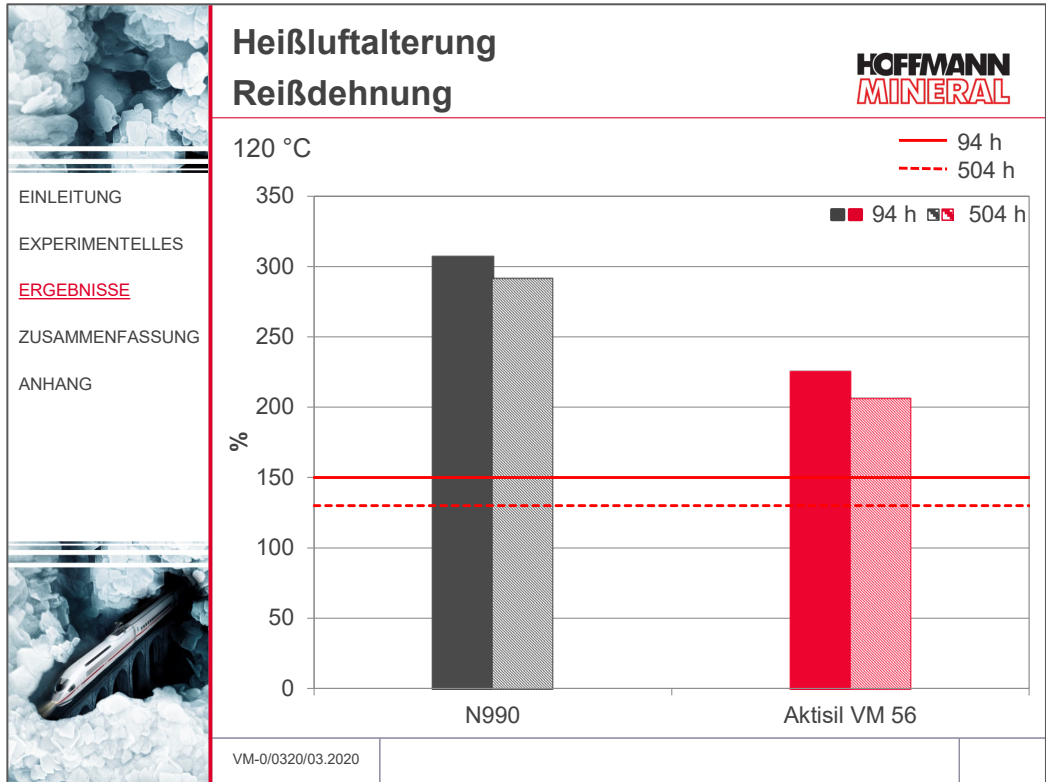


Abb. 18

4.4 Lagerung in Harnstofflösung

Die Lagerung in Harnstofflösung erfolgt bei 80°C, da die Hydrolyse-Reaktion zu Ammoniak und Wasser hierbei bereits stattfindet.

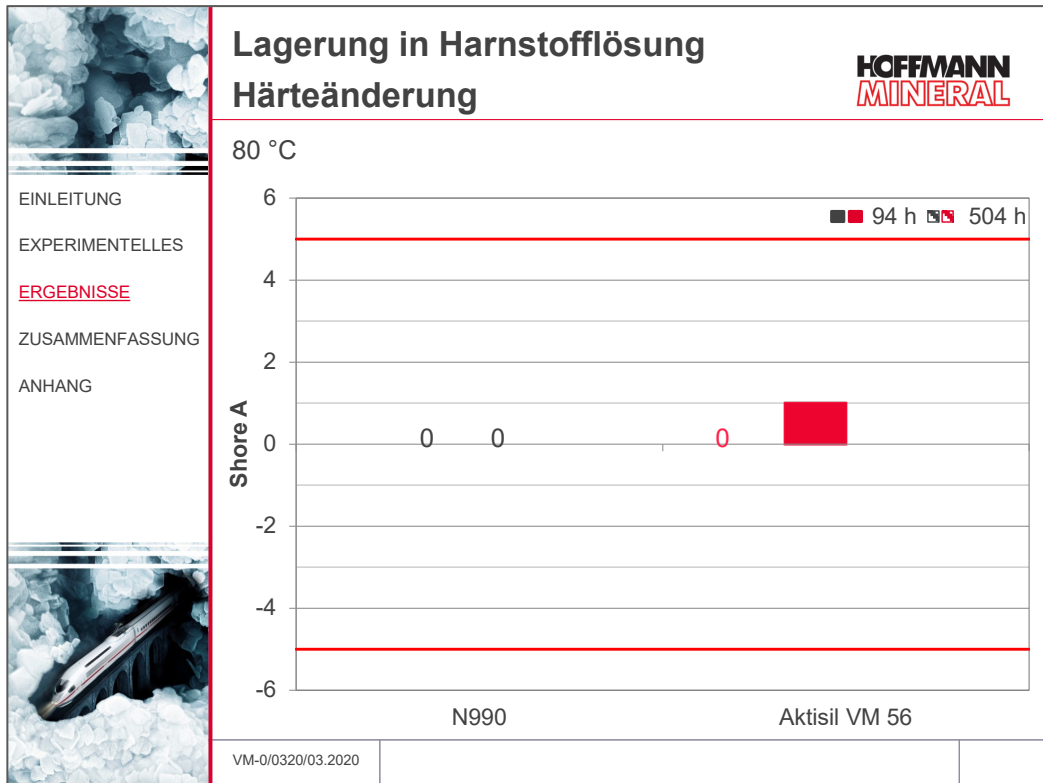


Abb. 19

Das Aktisil VM 56 bietet wie der Ruß eine hervorragende Resistenz gegenüber AdBlue® und weist keine Härteänderung (Abb. 19) und keine Gewichtsänderung (Abb. 22) nach der Lagerung auf.

Auch die Zugfestigkeit (Abb. 20) und die Reißdehnung (Abb. 21) weisen einen hervorragenden Abstand zur Spezifikationsgrenze auf.

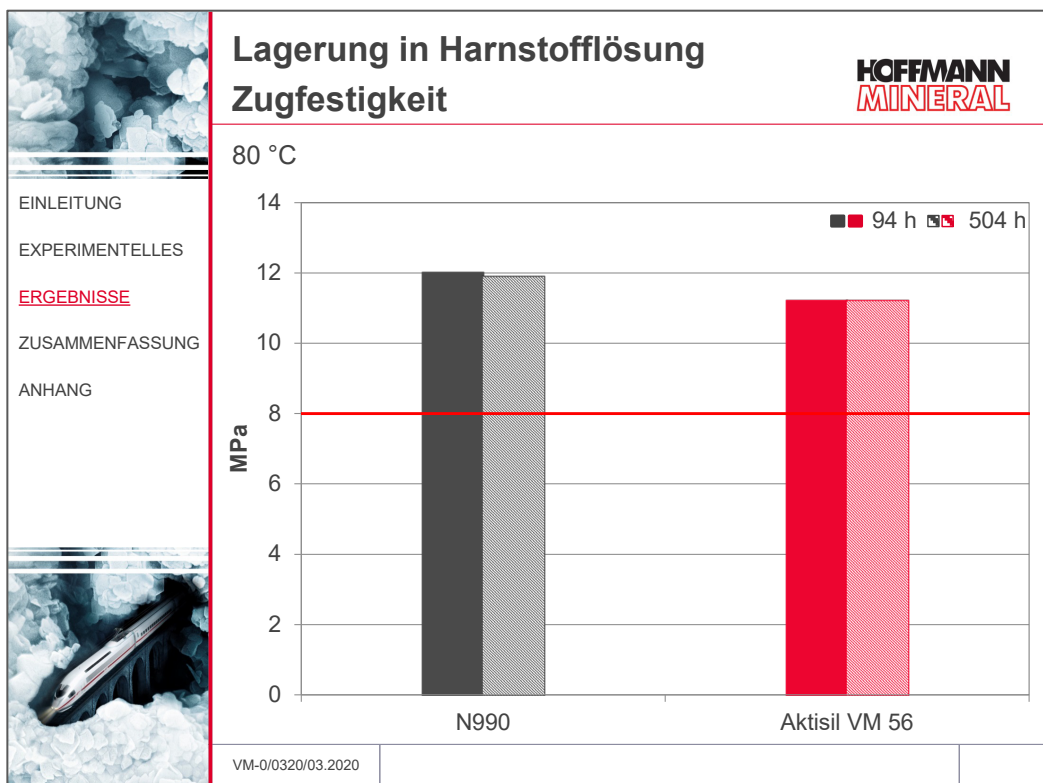


Abb. 20

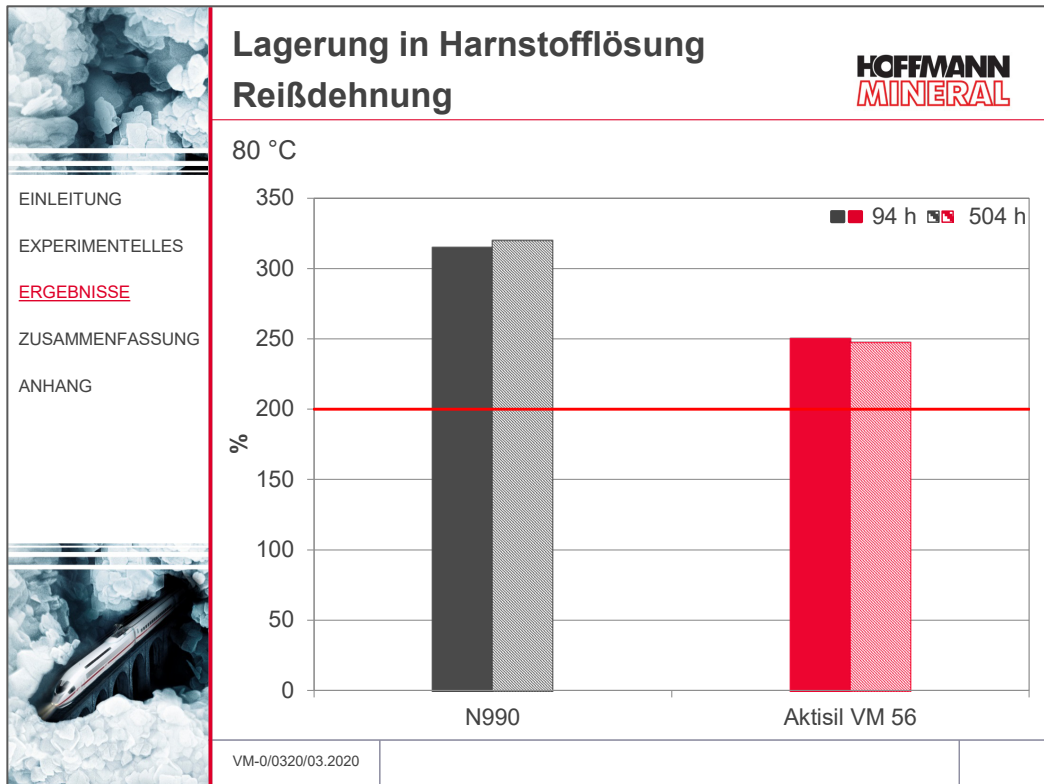


Abb. 21

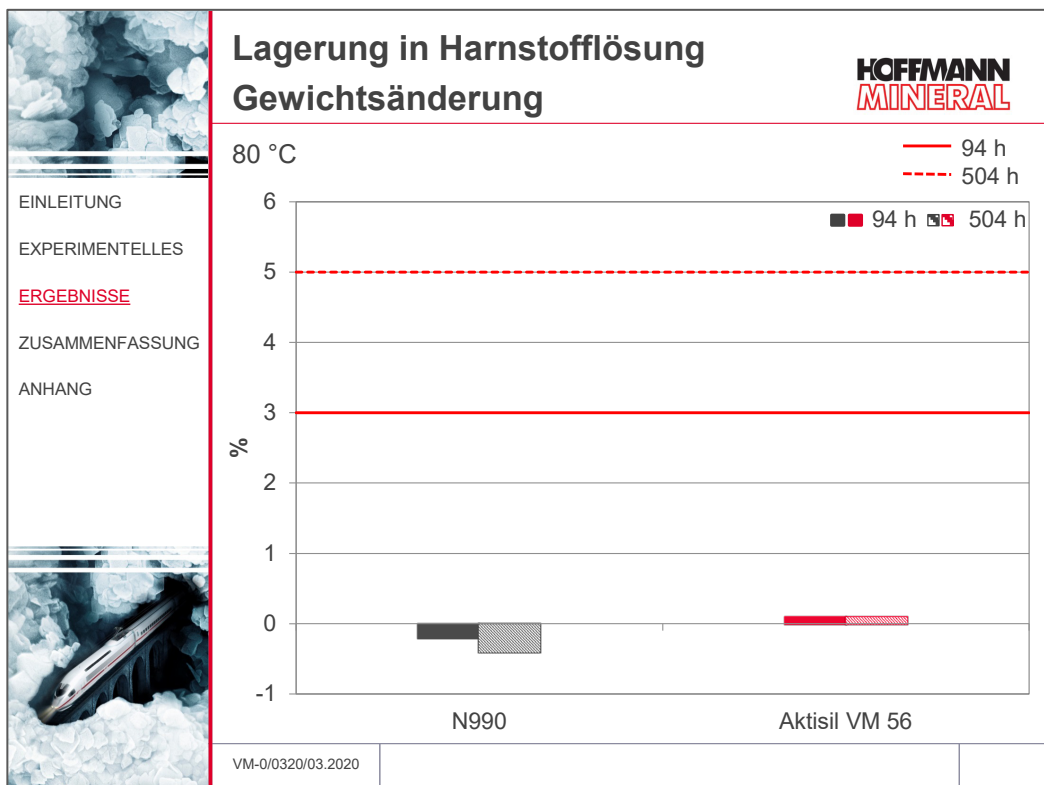


Abb. 22

4.5 Ausblühungen von Spaltprodukten



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

ANHANG



Ausblühungen von Spaltprodukten

**HOFFMANN
MINERAL**



• Ausblühungen treten ausschließlich bei der Verwendung von N990 einen Tag nach der Vulkanisation auf

VM-0/0320/03.2020

Abb. 23

Auf diesem Bild 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 (Abb. 23).

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.

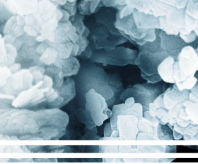
Andere mögliche Spaltprodukte, wie „Diacetylbenzol“ sind auszuschließen, da der jeweilige Schmelzbereich unter den 120 °C der Heißluftalterung liegt und das Pulver nach der besagten Alterung weiterhin auf der Oberfläche zu sehen ist.

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 Firma Schwabenthan extrudiert. Die Schlauchprofile wurden nach dem Extrudieren nicht vulkanisiert.

Mehr Informationen hierzu sind von den Abbildungen 24 und 25 zu entnehmen.





**HOFFMANN
MINERAL**

Schlauchextrusion

	Extruder		Schwabenthan Polytest 30 R
<p>EINLEITUNG</p> <p><u>EXPERIMENTELLES</u></p> <p>ERGEBNISSE</p> <p>ZUSAMMENFASSUNG</p> <p>ANHANG</p>	Schneckendurchmesser	[mm]	30
	Prozesslänge	[mm]	450
	Temperatursollwert Kopf / Zone 1 / Zone 2	[°C]	110 / 70 / 70
	Profil		siehe unten
	Fütterstreifen		kalt, unbehandelt
	Extrusionsgeschwindigkeit		5 m/min.

Schlauchdüse

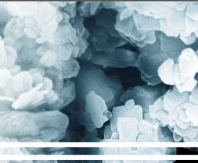




**HOFFMANN
MINERAL**

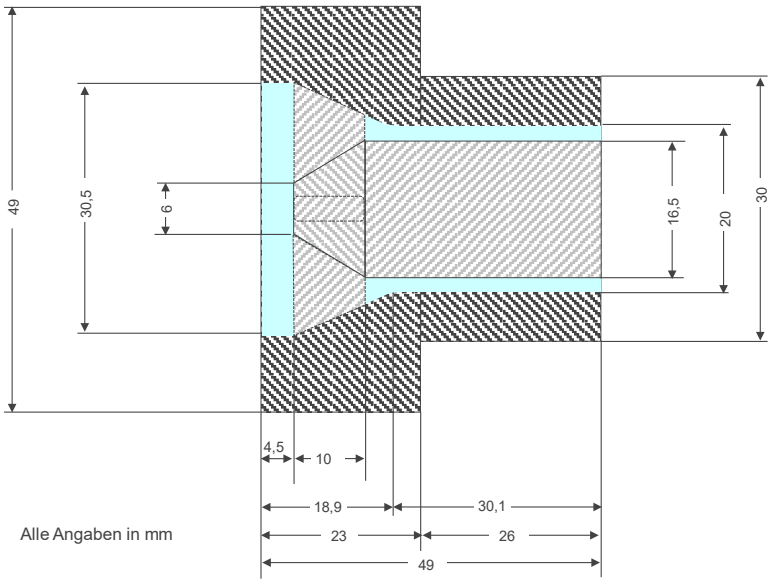
VM-0/0320/03.2020

Abb. 24




**HOFFMANN
MINERAL**

Schlauchwerkzeug



Alle Angaben in mm



**HOFFMANN
MINERAL**

VM-0/0320/03.2020

Abb. 25



Schlauchextrusion

D_a : 20 mm / D_i : 16,5 mm

Abzugsgeschwindigkeit: 5 m/min.



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

ANHANG



Oberflächengüte



N990

Aktisil VM 56

Standfestigkeit



N990

Aktisil VM 56

VM-0/0320/03.2020

Abb. 26

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, wogegen der Schlauch mit Aktisil VM 56 eine glatte Oberfläche aufweist. Darüber hinaus resultiert mit Aktisil VM 56 eine höhere Standfestigkeit des Schlauchprofils. (Abb. 26)

4.7 Mischungsrohstoffkosten

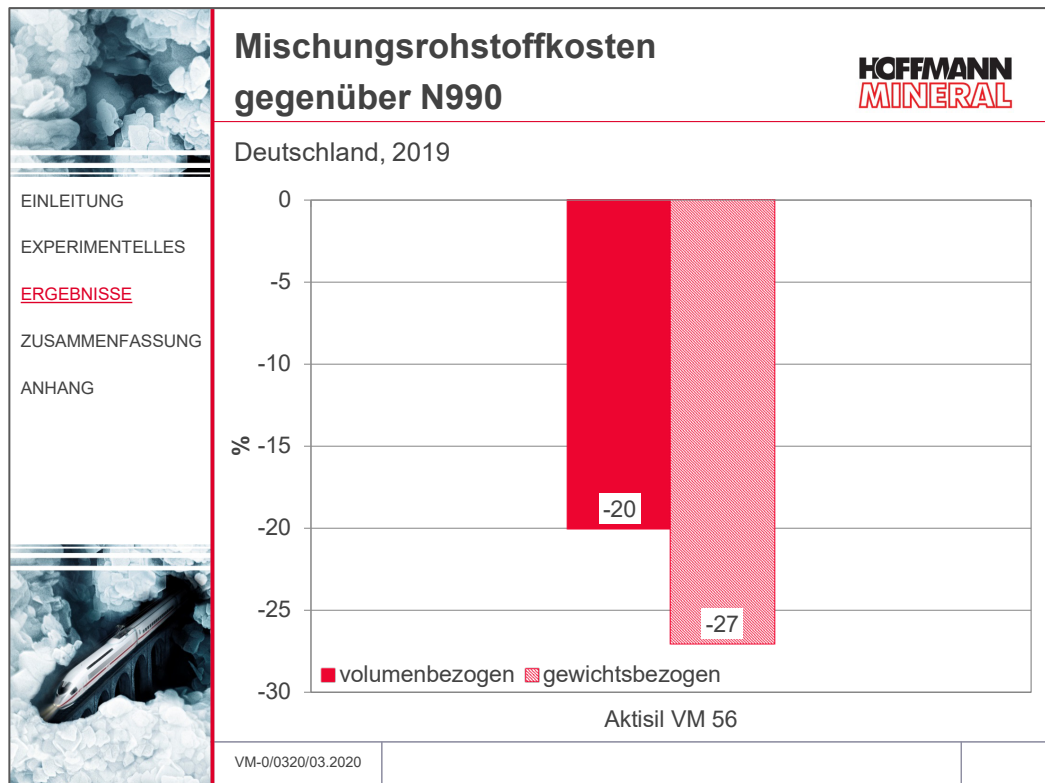


Abb. 27

Mit dem Einsatz des Aktisil VM 56 lassen sich die Mischungskosten extrem reduzieren. Während gewichtsbezogen die Kosten um bis zu 27 Prozent gesenkt werden, sind es volumenbezogen trotz der höheren Dichte der Neuburger Kieselerde noch 20 Prozent Kostenreduktion (Abb. 27).

Während die Rußpreise oft stark schwanken, bleiben die Kosten für die Neuburger Kieselerde kalkulierbar mit einem minimalen Anstieg über die Zeit.

5 Zusammenfassung

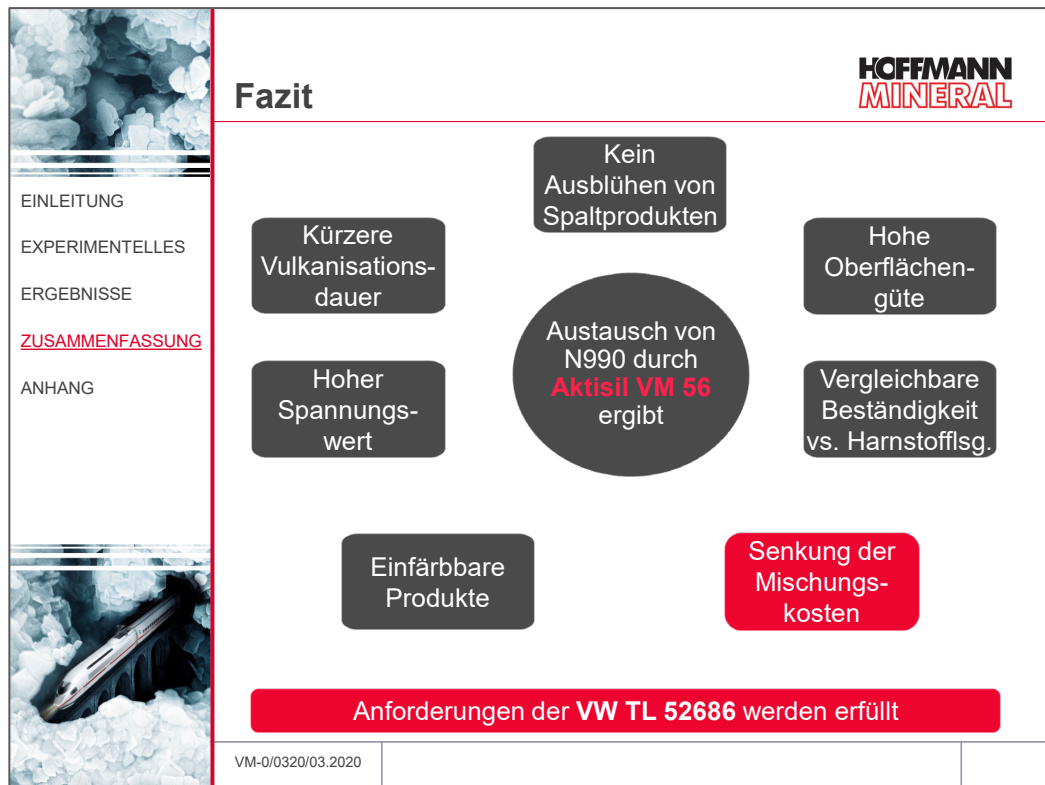


Abb. 28

Durch den Austausch des Ruß N990 durch das **Aktisil VM 56** ergeben sich eine Vielzahl von Vorteilen:

- Ein höherer Spannungswert bei 100% Dehnung.
- Die kürzere Vulkanisationsdauer resultiert in einer Verkürzung der Taktzeit.
- Eine absolut vergleichbare Beständigkeit gegenüber AdBlue®.
- Eine bessere Oberflächengüte und verbesserte Standfestigkeit bei der Extrusion.
- Durch die Neuburger Kieselerde können die Vulkanisate zu farblich unterscheidbaren Bauteilen verarbeitet werden.
- Das Aktisil VM 56 verhindert das Ausblühen von Spaltprodukten und macht einen nachgeschalteten Reinigungsschritt dadurch überflüssig.
- Die Mischungskosten werden durch Aktisil VM 56 extrem reduziert.

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.

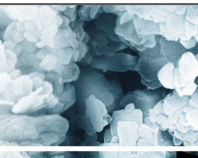

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	HOFFMANN MINERAL			
	Ergebnistabelle		N990	Aktisil VM 56
	Rheologie			
	Mooney Viskosität, ML 1+4, 120 °C	MU	46	53
	Mooney Scorch, ML +5, 120 °C	min	77	56
	Rotorloses Vulkameter M _{min} 180 °C	Nm	0,09	0,09
	Rotorloses Vulkameter M _{max} 180 °C	Nm	1,03	0,96
	Rotorloses Vulkameter M _{max-min} 180 °C	Nm	0,95	0,87
	Rotorloses Vulkameter V _{max} 180 °C	Nm / min	0,40	0,54
	Rotorloses Vulkameter t ₅ 180 °C	min	0,46	0,39
Rotorloses Vulkameter t ₁₀ 180 °C	min	0,59	0,47	
Rotorloses Vulkameter t ₉₀ 180 °C	min	5,58	4,66	
Rotorloses Vulkameter tan delta 180 °C		0,04	0,04	
VM-0/0320/03.2020				

Abb. 29

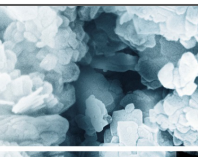

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	HOFFMANN MINERAL			
	Ergebnistabelle		N990	Aktisil VM 56
	Mechanische Eigenschaften			
	Härte	Sh. A	61	65
	Zugfestigkeit	MPa	10,8	11,7
	Spannungswert 50 %	MPa	1,4	2,0
	Spannungswert 100 %	MPa	2,8	4,3
	Reißdehnung	%	305	248
	Weiterreißwiderstand	N / mm	3,1	3,1
	Rückprallelastizität	%	59	59
Druckverformungsrest, 94 h / 23 °C, VW	%	13	14	
Druckverformungsrest, 22 h / 120 °C, VW	%	22	28	
Druckverformungsrest, 24 h / 23 °C, 25 % Def.	%	5	6	
Druckverformungsrest, 24 h / 120 °C, 25 % Def.	%	7	10	
VM-0/0320/03.2020				

Abb. 30

		N990	Aktisil VM 56	N990	Aktisil VM 56
		94 h		504 h	
Heißluftalterung; 120 °C; Messung nach 30 Minuten					
Härte	Sh. A	60	65	61	67
Zugfestigkeit	MPa	11,4	13,9	11,8	12,8
Spannungswert 50 %	MPa	1,5	2,3	1,6	2,3
Spannungswert 100 %	MPa	2,9	5,1	3,1	5,2
Reißdehnung	%	307	225	291	206
Weiterreißwiderstand	N / mm	3,2	2,7	3,2	2,6
Δ Härte	Sh. A	-1	0	0	2
Δ Zugfestigkeit	%	5,1	18,8	8,9	9,1
Δ Spannungswert 50%	%	4,0	12,8	10,6	15,4
Δ Spannungswert 100%	%	3,8	20,7	12,3	23,1
Δ Reißdehnung	% rel.	0,6	-9,4	-4,6	-17,2
Δ Weiterreißwiderstand	%	1,6	-11,8	2,9	-16,3
VM-0/0320/03.2020					

Abb. 31

		N990	Aktisil VM 56	N990	Aktisil VM 56
		94 h		504 h	
Lagerung in Harnstofflösung 80 °C; Abkühlzeit 90 Minuten					
Härte	Sh. A	61	66	61	65
Zugfestigkeit	MPa	12,0	11,2	11,9	11,2
Spannungswert 50 %	MPa	1,5	2,0	1,5	2,0
Spannungswert 100 %	MPa	2,9	4,1	2,9	4,1
Reißdehnung	%	315	250	320	247
Δ Härte	Sh. A	0	1	0	0
Δ Zugfestigkeit	%	11,0	-4,7	9,7	-4,7
Δ Spannungswert 50%	%	5,1	0,2	5,3	1,8
Δ Spannungswert 100%	%	6,3	-3,5	6,3	-2,7
Δ Reißdehnung	% rel.	3,2	0,6	5	-0,4
Δ Gewicht	%	-0,2	0,1	-0,4	0,1
Δ Volumen	%	-0,3	0,1	-0,4	0,4
VM-0/0320/03.2020					

Abb. 32