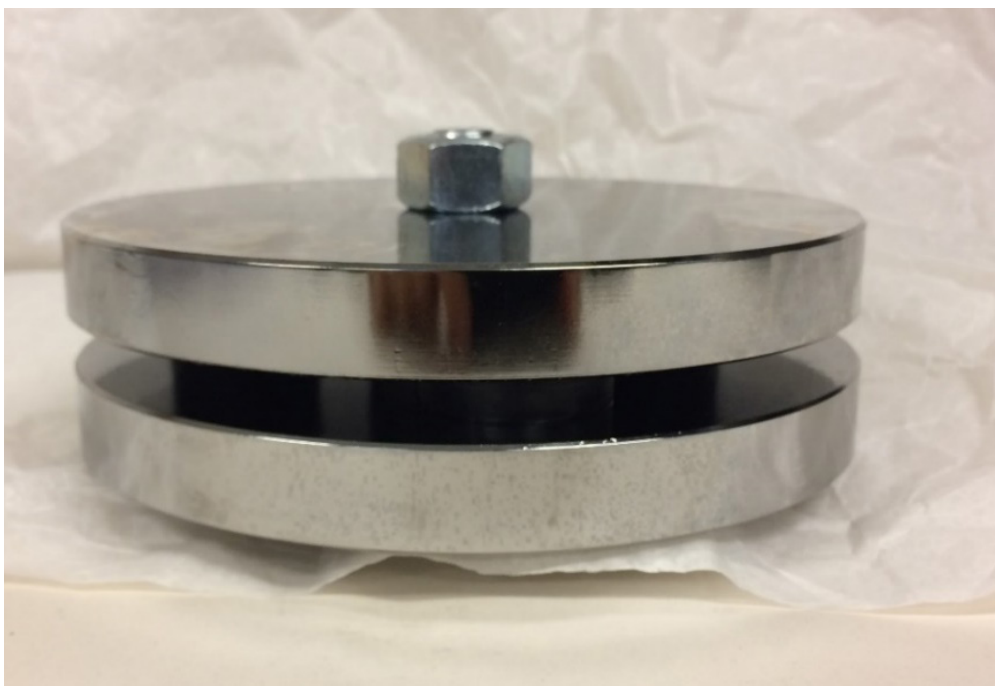


Livslängdsbedömning av rörtätningar av termoplastisk elastomer

Jan Henrik Sällström
Anders Höije



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området.

Författaren är ensam ansvarig för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 14057
167 14 Bromma
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se
Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Livslängdsbedömning av rörtätningar av termoplastisk elastomer
Title of the report:	Life assessment of pipe seals of thermoplastic elastomer
Författare:	Jan Henrik Sällström, Anders Höije, RISE Pipe Centre
Rapportnummer:	2019-8
Antal sidor:	36
Sammandrag:	Hur snabbt sker nedbrytningen av tätningsringar av olika material i rörfogar i marken? Vid experiment med accelererad åldring visade sig undersökta EPDM-gummi och termoplastiska polymerer ha mycket bra skydd mot nedbrytning i en torr miljö med tillgång på syre. I denna miljö kan man förvänta sig att materialen inte bryts ner under en önskad livslängd hos rörsystemet på 150 år. Projektet har inte kunnat fastställa några nya krav på tätningsringar.
Abstract:	How quickly does the degradation of sealing rings of different materials occur in pipe joints in the ground? In accelerated ageing experiments, investigated EPDM rubber and thermoplastic polymers proved to have very good protection against degradation in a dry environment with access to oxygen. In this environment, it can be expected that the materials will not degrade during a desired service life of the pipe network of 150 years. The project has not been able to establish any new requirements for sealing rings.
Sökord:	Rör, vatten, avlopp, tätningar, livslängd, termo-oxidativ, nedbrytning
Keywords:	Pipes, pipelines, water, sewage, seals, life, thermo-oxidative, degradation
Målgrupper:	VA-sektorn
Omslagsbild:	Sättningsrigg med tre provbitar av gummi. Foto: Jan Henrik Sällström, RISE
Rapport:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens webbplats www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2019
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB
Om projektet	
Projektnummer:	16-110
Projektets namn:	Livslängdsbedömning av tätningsfogar av termoplastisk elastomer
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling, 4S-ledningsnät, RISE, Mölndals stad

Förord

Projektet har utförts vid RISE Pipe Centre i Göteborg i samarbete med 4S ledningsnät och Mölndals Stad Tekniska förvaltningen. Projektet har finansierats av Svensk Vatten Utveckling och samtliga projektdeltagare.

I styrgruppen har Johan Hultén (Göteborg Stad Kretslopp och Vatten), Kent Andersson och Lennart Svensson (Mölndals Stad Tekniska förvaltningen) samt Anders Höije och Jan Henrik Sällström (RISE) medverkat.

RISE har fått tätningsmaterial från flera tillverkare. Tre material har valts ut och provats. Vi har valt att inte peka ut någon tillverkare eller något material. Vi tackar de tillverkare som deltagit genom att leverera material till projektet.

Jan Henrik Sällström, Anders Höije

Innehåll

Förord	3
Sammanfattning	6
Summary	7
1 Introduktion	9
1.1 Syfte och mål	9
1.2 Avgränsningar	10
2 Litteraturstudier	11
2.1 Tidigare arbete	11
2.2 Standarder och rekommendationer	11
3 Metoder	12
3.1 Urval av material	12
3.2 Materialkaraktisering	12
3.3 Accelererad åldring	12
3.4 Dragprovning	13
3.5 Sättningsmätning	13
3.6 Oxidationstid	13
3.7 FTIR	14
4 Material och krav	15
5 Val av temperaturer för accelererad åldring	16
6 Resultat	17
6.1 Materialkaraktisering	17
6.2 Dragprovning	17
6.3 Resultat sättnings	21
6.4 Resultat halt av stabilisator	23
6.5 Kemiska förändringar vid åldring	24
7 Diskussion	27
8 Slutsatser och rekommendationer	29
9 Förslag till fortsatt arbete	30
10 Referenser	31

Sammanfattning

Hur snabbt sker nedbrytningen av tätningsringar av olika material i rörfogar i marken? Vid experiment med accelererad åldring visade sig undersökta EPDM-gummi och termoplastiska polymerer ha mycket bra skydd mot nedbrytning i en torr miljö med tillgång på syre. I denna miljö kan man förvänta sig att materialen inte bryts ner under en önskad livslängd hos rörsystemet på 150 år. Projektet har inte kunnat fastställa några nya krav på tätningsringar.

Läckor i VA-ledningar i mark är i dag ett stort problem och en stor kostnad för Sveriges kommuner. En av de ”svaga länkarna” är gummiringfogarna hos plast-, stål- och betongrör. På vattenledningsnätet leder otäta fogar till stora förluster och på avloppsledningsnätet till att markvatten tränger in och ökar belastningen på lednings- och reningssystemen. I dag byggs rörsystem i Sverige för att hålla i 100–150 år. Projektet motiverades av svårigheten att bedöma om tätningar, som lever upp till dagens aktuella standarder, håller ledningssystemets önskade livslängd.

Allt oftare används tätningar av termoplastiska elastomerer (TPE) i självfallsledningar av plast i stället för EPDM-gummi. Det nya tätningsmaterialet TPE består vanligtvis av bitar av EPDM omslutna av en termoplast. Sammansättningen hos olika TPE-kvaliteter varierar. En förstudie kom fram till att livslängden behöver undersökas experimentellt. Forskarna undersökte termo-oxidativ nedbrytning hos två kvaliteter av TPE och en kvalitet av EPDM. Materialen utsattes för accelererad åldring i luft genom att temperaturen i ett värmeskåp höjdes till 70, 80 och 90 °C. Materialen provades när det gäller draghållfasthet, brottöjning och sättning (kvarstående deformation).

Om livslängdskriteriet baseras på halverad brottöjning så har samtliga undersökta tätningskvaliteter en livslängd på minst 150 år. För EPDM-kvaliteten påvisades nedbrytning då brottöjningen undersöktes för provstavar som lagrats vid temperaturen 90 °C efter drygt ett års åldring. Någon nedbrytning av TPE-kvaliteterna konstaterades inte, men infraröd spektroskopi visade att nedbrytning skett även för TPE-materialen, men då endast på ytan där syretillgången var god.

Det visade sig också att stabilisatorhalten hos EPDM-kvaliteten och den ena TPE-kvaliteten är tillräckligt stor för att skydda materialen från oxidativ nedbrytning vid åldring med syretillgång i ett år vid 90 °C. Den andra TPE-kvaliteten har mycket lägre stabilisatorhalt redan som jungfruligt material, men någon försämring av materialegenskaperna efter åldring kunde inte konstateras. För sättning valde forskarna 50 procent som kriterium för när livslängden är slut. Man konstaterade en sättning på mindre än 50 procent för de undersökta materialen vid den önskade livslängden 150 år, då resultat vid laboratorietemperatur extrapolerades.

I ett kommande projekt bör accelererad åldring utföras med TPE i miljöer där materialet exponeras för petroleum som kan förekomma i förorenad mark, och även för vatten som skulle kunna leda till urlakning av stabilisatorer. Projektet har utförts vid RISE Pipe Centre i Göteborg i samarbete med nätverket 4S Ledningsnät och Tekniska förvaltningen, Mölndals Stad.

Summary

How quickly does the degradation of sealing rings of different materials occur in pipe joints in the ground? In accelerated ageing experiments, investigated EPDM rubber and thermoplastic polymers proved to have very good protection against degradation in a dry environment with access to oxygen. In this environment, it can be expected that the materials will not degrade during a desired service life of the pipe network of 150 years. The project has not been able to establish any new requirements for sealing rings.

Leakage in water and sewage pipes in ground is today a major problem and causes great costs for Sweden's municipalities. One of the "weak links" is the rubber ring joints of plastic, steel and concrete pipes. On the water pipe network, leaking joints lead to large losses and to the sewage pipe network, groundwater penetrates and increases the load on the piping and sewage purification systems. Today, pipe networks are being built in Sweden to last for 100–150 years. The project was motivated by the difficulty of assessing whether seals, which meet current standards fulfil the desired service life of the piping networks.

More and more, thermoplastic elastomer (TPE) seals are used in non-pressurised plastic pipes instead of EPDM rubber. The new TPE sealing material usually consists of pieces of EPDM encapsulated in a thermoplastic material. The composition of different TPE grades varies. A preliminary study concluded that the life needs to be investigated experimentally. The researchers examined thermo-oxidative degradation of two grades of TPE and a quality of EPDM. The materials were subjected to accelerated ageing in air by raising the temperature in heating cabinets to 70, 80 and 90 °C. The materials were tested for tensile strength, strain at break and setting (residual deformation).

If the life criterion is based on halved strain at break, then all the sealing qualities examined have a life of at least 150 years. For EPDM quality, degradation was observed when the strain at break was examined for samples stored at the temperature of 90 °C after just over one year of ageing. No degradation of the TPE grades was found, but infrared spectroscopy showed that degradation also occurred for the TPE materials, but only on the surface where the oxygen supply was good.

It was also found that the stabilizer content of the EPDM quality and one TPE quality is large enough to protect the materials from oxidative degradation under ageing one year at 90 °C in an environment with access to oxygen. The other TPE quality has a much lower stabilizer content already as virgin material, but no deterioration of material properties after ageing could be observed. The researchers chose a set of 50 percent as a criterion for end of life. A set of less than 50 percent was found for the tested materials at the desired service life of 150 years, when results at laboratory temperature were extrapolated.

In a future project, accelerated ageing should be performed with TPE in environments where the material is exposed to petroleum that may occur in contaminated soil, and also for flowing water that could lead to leaching

of stabilizers. The project has been carried out at the RISE Pipe Centre in Gothenburg in collaboration with the network 4S Ledningsnät and the Technical administration of City of Mölndal.

1 Introduktion

Läckor i VA-ledningar i mark är idag ett stort problem och utgör en betydande kostnad för Sveriges kommuner. En av de ”svaga länkarna” i dagens vatten- och avloppssystem är gummiringsfogarna hos plast-, stål- och betongrör. På vattenledningsnätet leder otäta fogar till förluster och på avloppsledningsnätet medför detta att markvatten tränger in och ökar belastning på lednings- och reningssystemen.

Eftersom vattenledningssystem är trycksatta så kan även små otätheter leda till stora förluster. Dessa innebär att det behövs ett större vattenuttag, att det går åt mer energi att pumpa från källan till vattenverk och vidare till konsument, samt att det går åt mer kemikalier att producera det extra vattnet.

På avloppsledningssystem ställer man också krav på täthet men för dessa system är problemet snarare att vatten läcker in genom otätheter och bidrar till att avloppsvattnet späds ut. Ett utspätt avloppsvatten ger större volymer till avloppsreningsverken, vilket påverkar möjligheten att rena vatten.

Tätningarna i rörsystemen utvärderas idag enligt standard SS-EN 681. Utvärderingen bedöms inte vara tillräcklig eftersom tätningsmaterialet endast utsätts för en kortare åldring i olika miljöer (Thörnblom et al, 2014). Idag byggs rörsystem i Sverige för att hålla länge, och kommunerna vill att de håller i 100–150 år. Det betyder att det inte går att bedöma om tätningar som uppfyller standard SS-EN 681 håller hela ledningssystemets livslängd.

Idag används ofta tätningar av termoplastiska elastomer (TPE) i självfallsledning av plast istället för Etenpropengummi (EPDM-gummi) eller nitrilgummi (NBR-gummi). TPE består vanligtvis av bitar av EPDM omslutna av en matris av en termoplast. Sammansättningen av olika TPE kvaliteter varierar. Tillsatser i olika EPDM-kvaliteter varierar också, men tätningen består av ett vulkat sammanhängande material.

Tidigare har en förstudie genomförts som innefattade en kartläggning av det samlade kunskapsläget på området genom litteraturstudier och erfarenhetsutbyte (Thörnblom, Sällström & Bergström, 2014). Den viktigaste slutsatsen var att livslängden behöver undersökas experimentellt, eftersom litteraturdata saknas och låga krav ställs i aktuella standarder. En annan slutsats var att TPE-materialen bedöms ha en sämre långtidsfunktion jämfört med de vulkaniserade gummimaterialen.

1.1 Syfte och mål

Projekt syftar till att utreda hur ledningsnätsägare kan kravställa så att tätningsringar uppfyller en livslängd på minst 100 år. I dagsläget så kravställer ledningsnätsägare endast mot SS-EN 681 samt aktuell produktstandard

för rör, vilket inte garanterar tätningens hållbarhet under rörets hela livslängd.

För det nya tätningsmaterialet TPE finns liten erfarenhet av dess livslängd, eftersom det ännu inte varit i bruk någon längre tid. Målet är att undersöka termo-oxidativ nedbrytning hos två kvaliteter av TPE och en EPDM, samt att ta fram parametrar till Arrhenius-samband. Om nedbrytningen följer sambandet kan man bedöma om materialet är kemiskt intakt efter användning i 100–150 år.

1.2 Avgränsningar

Materialen kommer att utsättas för accelererad åldring i luft genom att omgivningens temperatur höjs. Påverkan på materialen av petroleum, ozon eller klor beaktas inte.

2 Litteraturstudier

2.1 Tidigare arbete

Tidigare har en förstudie genomförts i syfte att kartlägga det samlade kunskapsläget inom gummiringstättade VA-system (Thörnblom, Sällström & Bergström, 2014). Litteraturstudier och erfarenhetsutbyte via intervjuer genomfördes. Den viktigaste slutsatsen från denna var att det behövs ett uppföljningsprojekt där livslängden undersöks experimentellt, eftersom tillförlitliga provningsmetoder eller litteratordata saknas. En annan slutsats var att många läckage beror på felaktig montering av tätningsringar, något som lett till att många entreprenörer har valt att förnya sina rörläggningsutbildningar för att säkerställa korrekt montage av tätningsringar.

En tredje slutsats var att TPE-materialen, som blivit allt mer populära, bedöms uppvisa en sämre långtidsfunktion jämfört med de vulkaniserade gummimaterialen. Materialen används enbart till tätningsringar för självfallsledningar där kraven på långtidselasticitet och tätningstryck är lägre.

Stendahl & Strömvall (1989) har skrivit en rapport om nedbrytning av gummi i olika miljöer. De behandlar EPDM men inte TPE.

2.2 Standarder och rekommendationer

Krav på materialet i tätningar av vulkaniserat gummi finns i EN 681-1:1996 och av termo-elaster (TPE) i EN 681-2:2000. Standarderna innehåller krav på själva materialet och refererar till andra standarder för tillvägagångsätt vid provning.

Täthet vid gummiringstättade fogar undersöks med stöd av andra standarder. För självfallsledningar av termoplaster finns standarden ISO 13259:2018 och för tryckrör av termoplaster finns standarderna ISO 13844:2015 och ISO 13845:2015. För mekanisk ihopkopplade tryckrör och rördelar finns ISO 13846:2000.

3 Metoder

3.1 Urval av material

RISE har kontaktat flera leverantörer av tätningsmaterial. Två kvaliteter av TPE och en kvalitet av EPDM har valts ut av de tätningsmaterial som levererades till RISE. Materialen som levererats har kommit i form av tunna mattor, ca 2 mm tjocka, ur vilka dragprovstavar har stansats ut, och i form av tjockare mattor och färdiga cylindriska provkroppar avsedda för sättningmätningar. Ur de tjockare mattorna har cylindriska kroppar stansats ut. Materialen bedöms förekomma i tätningsringar i rör som används vid nybyggnation och reparation av vatten- och avloppsledningsnät tillhörande svenska kommunala förvaltningar.

3.2 Materialkaraktisering

Termogravimetrisk analys (TGA-test) har utförts på de olika materialkvaliteterna för att få en överblick av dess sammansättning och för att få kunskap vid vilken temperatur som materialtillsatser avgår.

3.3 Accelererad åldring

Dragprovstavar har utsatts för accelererad åldring utan belastning vid förhöjd temperatur i värmeskåp. Tre olika temperaturnivåer har valts. Även cylindriska provkroppar monterade i sättningsriggar har lagts i samma värmeskåp. För varje material och temperatur används ett värmeskåp för att utesluta att olika material påverkar varandra. Material plockas ut efterhand och provas. Den längsta åldringstiden har valts till ett år. Minst tre olika temperaturnivåer krävs för att kunna bestämma aktiveringsenergin i Arrhenius ekvation, vilken eventuellt styr en dominerande reaktion (oxidation), som leder till nedbrytning av tätningsmaterialet. Vid åldringen har standarderna ISO 188:2011 och ISO 23529:2017 beaktats.



Figur 1
Provkroppar för sättning
och dragprov

3.4 Dragprovning

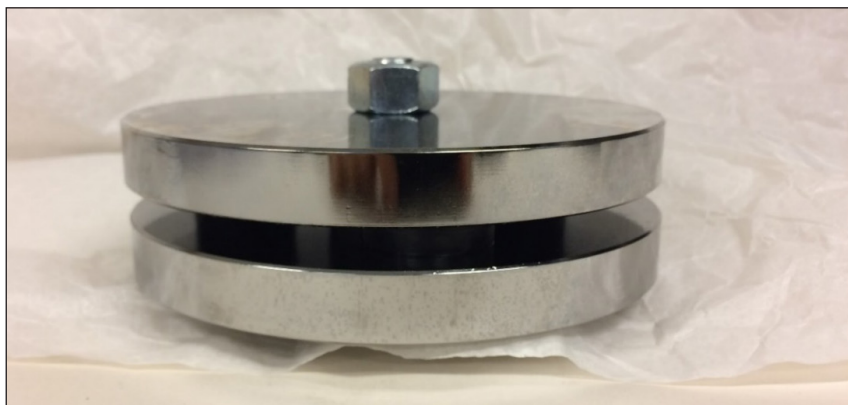
Provstavar av jungfruligt material och sådana, som har åldrat i värme-skåp, dragprovas enligt ISO 37:2012. Provstavar av Typ 1 har stansats ut, se Figur 1. Vid bestämning av draghållfasthet (maximal spänning) och brotttjöjning används matningshastigheten 500 mm/min. En förlast som motsvarar en dragspänning på 0,1 MPa har tillämpats. Dragprovningen genomförs i ett temperatur- och luftfuktighetsreglerat laboratorium. Temperaturen är (23 ± 2) °C och relativ luftfuktighet (50 ± 10) %. Tjöjningen i dragprovstavar mätts beröringsfritt med en videoextensometer.

3.5 Sättningsmätning

Sättningsmätningar har genomförts enligt ISO 815-1:2016. Provkroppar av Typ A har använts med diameter $\varnothing(29,0 \pm 0,5)$ mm och tjocklek $(12,5 \pm 0,5)$ mm, se Figur 1. Ett avsteg från standarden har gjorts för TPE-materialen. Eftersom plattorna i TPE var 6 mm tjocka lades två cylindriska provkroppar på varandra. Samtliga provade materialen har en hårdhet under 80 IRHD och då skall provkropparna komprimeras (25 ± 2) procent i en testrigg. Vid sättningsmätning lagras provkropparna i komprimerat tillstånd i riggarna, se Figur 2. Sättning har mätts både efter lagring i laborietemperatur och i förhöjd temperatur i värmeugnar. Tjockleken mäts efter det att provkropparna fått återhämta sig i 30 minuter på en träskiva i laborietemperatur. Sättningen är kvoten mellan deformation efter återhämtning och deformation i rigg. Sättningen S definieras

$$S = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Där ursprunglig tjocklek betecknas h_0 , tjocklek efter återhämtning h_1 och tjocklek hos distans h_s .



Figur 2 Sättningsrigg

3.6 Oxidationstid

Vissa provkroppar som använts för dragprov har analyserats med en utrustning för differentiell svepkalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC) i ett OIT-test. Oxidation Induction Time (OIT) är initieringstiden tills oxidation börjar. Då värms materialet upp till en bestämd temperatur i

en kvävehaltig miljö och sedan släpps syre in till provet. Tiden från att syre släpps in tills att oxidationen börjar bestäms med DSC-utrustningen och benämns OIT. Denna tid är ett mått på mängden kvarvarande stabilisator, vilket också är ett mått på kvarvarande livslängd. När all stabilisator är förbrukad kommer materialets egenskaper försämrast snabbt.

3.7 FTIR

Åldrat och icke åldrat material har analyserats med Fouriertransformerad Infraröd Spektroskopi (FTIR) med en germaniumkristall i ATR-teknik (Attenuated Total Reflection Technique). Metoden kan användas för att identifiera material. Ett spektrum av reflekterat ljus blir ett slags fingeravtryck av materialet. Det går att upptäcka kemiska förändringar som kan uppkomma vid åldring.

4 Material och krav

EPDM-kvaliteten har hårdheten 50 IRHD och de båda TPE-kvaliteterna har hårdheten 60 IRHD. Den provade EPDM-kvaliteten kallas här EPDM A och de båda TPE-kvaliteterna kallas TPE A och TPE B. TPE-kvaliteterna är av typ TPE V eller TPV, där V antas stå för vulkaniserat EPDM. TPE-kvaliteterna består av en matris av polypropen med jämnt fördelade vulkaniserade EPDM-partiklar. De tunna plattorna av TPE, ur vilka dragprovstavarna stansats, har gjutits i någon typ av form. Plattorna av TPE A verkar inte ha en entydig flödesriktning medan plattorna av TPE B har detta. Plattorna av TPE A antas ha flutit ut diagonalt genom formen medan TPE B har flutit ut längs en av sidorna. För att få ut så många provstavar som möjligt har dessa stansats ut parallellt med sidorna. I detta projekt har vi valt att skära ut provstavar i möjligaste mån längs med flödesriktningen.

Tätningmaterialen innehåller olika tillsatser som är verksamma vid tillverkningsprocessen och vulkaniseringen, samt antioxidanter som även skall skydda materialet vid användning. Det finns även mjukgörare och fyllmedel i form av kimrök (carbon black) och mineraler.

Krav på tätningar av vulkaniserat gummi finns i EN 681-1:1996 och av termo-elaster (TPE) i EN 681-2:2000. Standarderna innehåller många krav och i denna studie har vi begränsat oss till att undersöka gummit med hjälp av dragprov och sättning. För det vulkaniserade tätningarna av hårdhet 50 IRHD gäller kraven i Tabell 1 för användning i system för kallvatten, dagvatten och avlopp. För TPE gäller kraven för tätningar monterade i trycklösa dagvattensystem. Kraven för dragprovning gäller för provstavar som skurits ut tvärs flödesriktningen.

Tabell 1 Relevanta krav på tätningmaterial av vulkaniserat gummi (här EPDM) och av TPE enligt EN 681-1:1996 respektive EN 681-2:2000.

Storhet	Tillstånd	Krav EPDM 50	Krav TPE 60
Draghållfasthet	Jungfruligt	9 MPa	4 MPa
Brottöjning	Jungfruligt	375 %	300 %
Sättning	72 timmar vid 23 °C	12 %	25 %
Sättning	24 timmar vid 70 °C	20 %	40 %
Tillåten förändring av draghållfasthet	7 dygn vid 70 °C	-20 %	±10 %
Tillåten förändring av brottöjning	7 dygn vid 70 °C	+10 % eller -30 %	±15 %

5 Val av temperaturer för accelererad åldring

EPDM-kvaliteten är vulkaniserad och har kemiska (kovalenta) tvärbindingar. TPE-kvaliteterna består av en blandning av två faser bestående av EPDM-partiklar i en polypropenmatris (PP-matris). Det finns amorfa områden och kristallina områden i PP. I de senare finns fysikaliska tvärbindingar. TPE är känsligt för höga temperaturer.

Vid val av temperatur för accelererad termisk åldring av en TPE material bör man tänka på att:

- Temperaturen bör inte vara så hög att matrisen av PP påverkas och ändrar dess kristallinitet
- Temperaturen får inte vara så hög att intrasslingen och tvärbindingarna påverkas.
- Temperaturen får inte vara så hög att lågmolekylära tillsatserna avges
- Temperaturen får inte vara så hög att materialet bryts ner till nedbrytningsprodukter
- Temperaturen bör inte vara orimligt mycket högre än användningstemperaturen för att inte osäkerheten i uppskattningen av livslängden skall bli för stor.

Samtliga material har undersökts med en termogravimetrisk analys där temperaturen har höjts successivt i en kvävehaltig miljö. Samtliga material är stabila och inga tillsatser avgår upp till 200 °C. I ISO 11346:2017 rekommenderas att temperaturer väljs så att åldringsperioden tills livslängdskriteriet uppnåtts ligger över 100 h för den högsta och över 1 000 h för den lägsta.

Temperaturer för accelererad termisk åldring väljs till 70, 80 och 90 °C, eftersom temperaturerna inte kan vara hur höga som helst jämför med användningstemperaturen.

Antag att det är 10 °C i marken och maximal åldringstemperatur är 90 °C, då kan man approximativt räkna ut hur tiden i experimenten extrapoleras till tider i brukstillstånd med Arrhenius 2:an.

Det blir 2 upphöjt till antal dekader (1 °C) som höjningen i temperatur motsvarar, dvs $2^{((90-10)/10)} = 256$

Om materialet i värmeskåpet där den utsätts för förhöjd temperatur i luft, så att en termo-oxidativ reaktion skulle kunna ske, har en livslängd i värmeskåpet på 1 år så motsvara detta 256 år vid temperaturen 10 °C i luft.

6 Resultat

6.1 Materialkaraktisering

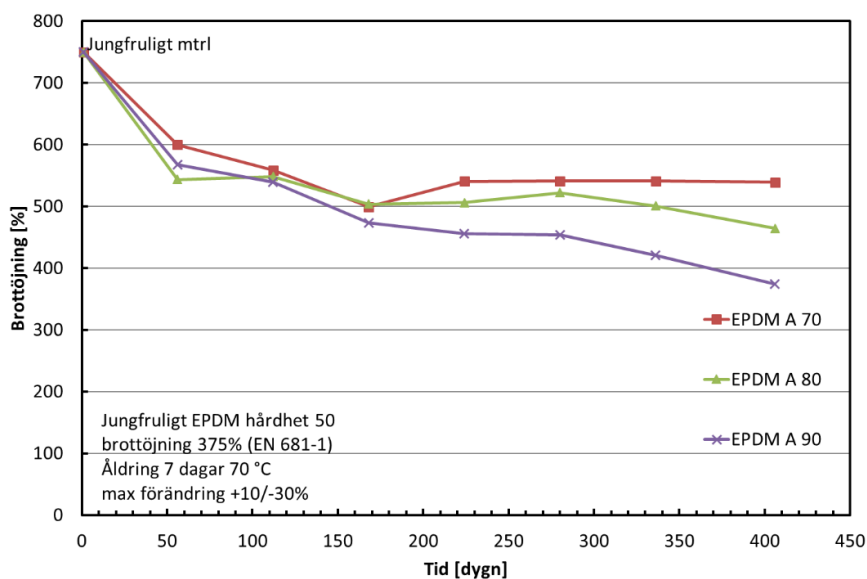
En termogravimetrisk analys har genomförts. Temperaturen höjs och ämnen förbränns successivt. Kvar blir fyllmedel, som består av kimrök (kolpulver) och annat såsom krita (kalciumkarbonat), silikat (kiseloxid) och kaolin (aluminiumsilikat), se kompendiet av Hjertberg (2005). I Tabell 2 visas andelen fyllmedel i de studerade tätningsmaterialen. Ingen närmare undersökning av vad fyllmedlet består av, men eftersom materialen är svarta så finns det kimrök i dem.

Tabell 2 Resultat från termogravimetrisk analys (TGA)

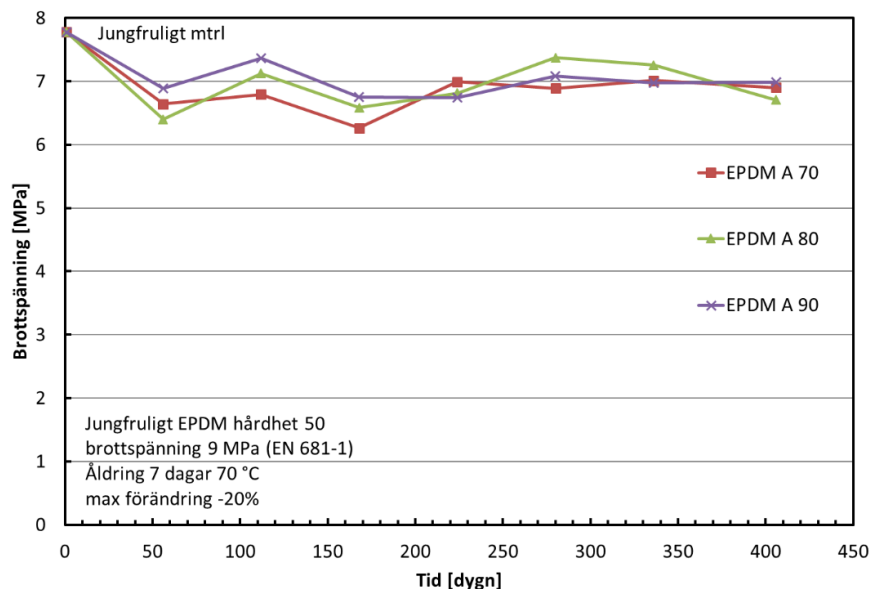
Material	Andel fyllmedel [%]	Innehåll
EPDM A	38,2	EPDM, kimrök andra fyllmedel
TPE A	13,8	PP matris med EPDM
TPE B	13,2	PP matris med EPDM

6.2 Dragprovning

EPDM- och de två TPE-kvaliteterna har åldrats vid förhöjd temperatur. Dragprovning har genomförts efterhand, efter att provstavar har plockats ut vid förutbestämda tidpunkter. Resultaten redovisas i Figur 3 – Figur 8. För EPDM A minskar brottöjning med 50 % under accelererad åldring i 90 °C under perioden 406 dygn. Brottöjning minskar drastiskt, dvs med ca 25 %, under åldringens första 112 dygn. Brottspänningen visar inte samma utveckling som brottöjningen. Under hela åldringsperioden sker en försämring på drygt 10 % och resultaten rangordnar sig inte heller efter



Figur 3 Brottöjning för EPDM åldrat vid förhöjd temperatur upp till drygt 1 år.



Figur 4 Brottspänning för EPDM åldrat vid förhöjd temperatur upp till drygt 1 år.

temperaturerna. Brottöjning bedöms vara ett bättre mått på nedbrytning än brottspänning.

En jämförelse med kraven i standarden EN 681-1, ger att villkoren för brottöjningen är uppfyllda för jungfruligt material och åldrat material i 70 °C efter 7 dygn. Brottspänning uppfyller inte kravet då den inte överskrider 9 MPa för jungfruligt material.

För en bestämning av livslängden väljs kriteriet att brottöjningen reducerats till 50 % av den jungfruliga. Det betyder att livslängden för EPDM A vid 90 °C är 406 dygn. Eftersom endast livslängdskriteriet har uppfyllts för en vald accelererad åldringstemperatur, så går det inte att bestämma någon aktiveringsenergi för nedbrytningsreaktionen i materialet (oxidation av materialet). Om man gör en mycket försiktig uppskattning, se rapporten av Stendahl och Strömwall (1989), och antar aktiveringsenergin $E_a = 70 \text{ kJ/mol}$, så motsvarar åldringen i 90 °C en livslängd på 280 år vid temperaturen 20 °C i en torr miljö med tillgång till luft och därmed syre. Beräkningen av livslängden t_0 vid temperaturen $T_0 = 20 \text{ °C} = 293 \text{ K}$ ges av

$$t_0 = t_1 \exp \left[\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right] \right] \quad (2)$$

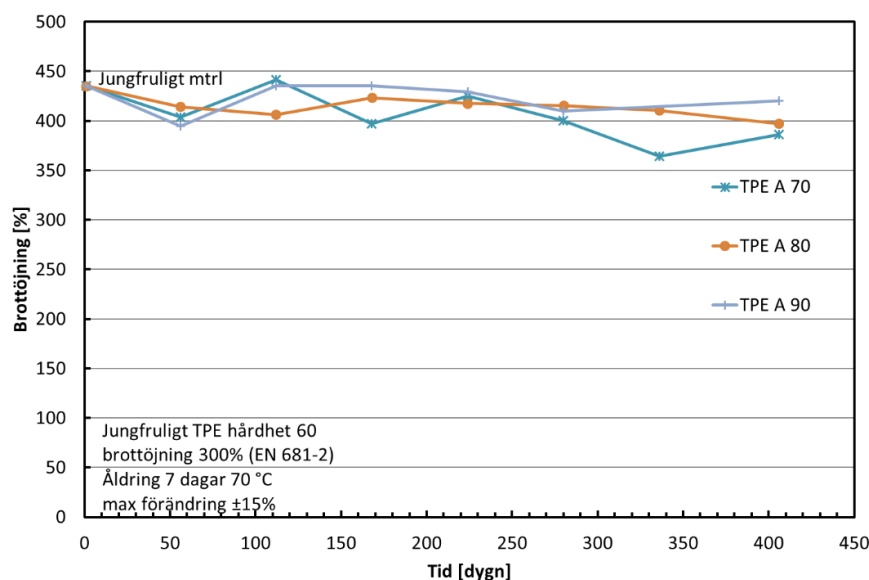
Här är livslängden $t_1 = 406 \text{ dygn}$ vid accelererad åldring då temperaturen är $T_1 = 90 \text{ °C} = 363 \text{ K}$ och den allmänna gaskonstanten $K = 8,314 \text{ J/(K mol)}$.

TPE A och B uppvisar inte samma åldringsförlopp som EPDM A, se Figur 5 – Figur 8. En jämförelse med kraven i standarden EN 681-2, ger att villkoren för brottöjningen är uppfyllda för jungfruligt TPE A och åldrat material i 70 °C efter 7 dygn. Brottspänning uppfyller inte kravet då den inte överskrider 4 MPa för jungfruligt material. Kraven gäller för när TPE materialet provas vinkelrätt flödesriktningen och flödesriktningen är inte känd för TPE A. För TPE B kan flödesriktningen lätt konstateras med hjälp

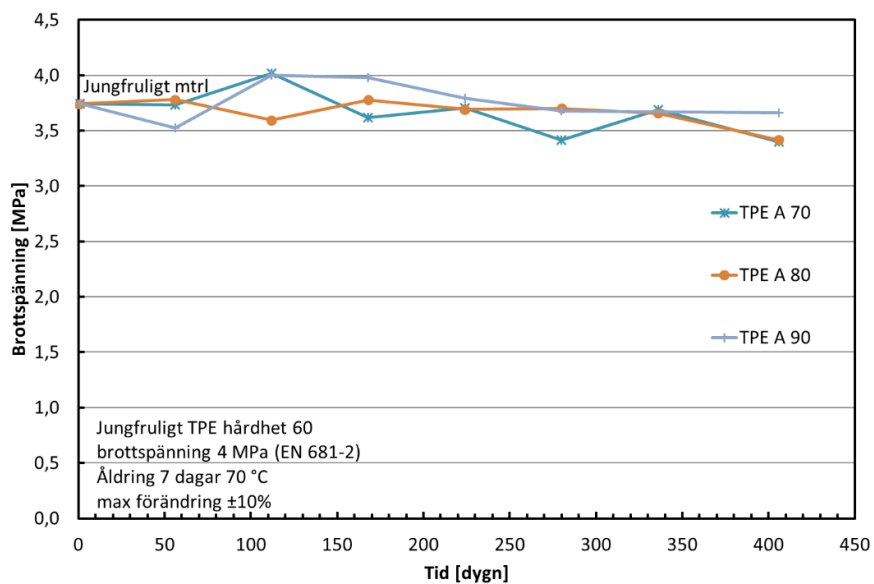
av mikroskop. Provstavar av TPE B är utskurna parallellt med flödesriktningen, dvs i den svagaste riktningen, och kraven gäller vinkelrätt flödesriktningen. De redovisade resultaten för TPE B i den svagaste riktningen uppfyller inte kraven i EN 681-2. Ett fåtal (tre) provstavar var skurna tvärs flödesriktningen och var icke-åldrade eller åldrade i åtta veckor. Resultaten för dessa provstavar i TPE B uppfyller kraven i EN 681-2.

Samma livslängskriterium som för EPDM väljs även för TPE-materialen. För TPE A konstateras en viss försämring av brotttöjningen med knappt 10 % efter åldring 406 dygn. Brotttöjningarna för de olika temperaturerna ligger dock inte i den ordning som man förväntar sig, utan provstavar åldrade i 90 °C uppvisar högst brotttöjning. Något spretiga resultat redovisas för TPE B i Figur 7. Någon tydlig försämring av brotttöjning visar sig alltså för varken TPE A eller B. Någon väsentlig nedbrytning i en torr miljö med tillgång på syre sker inte vid de valda temperaturerna 70, 80 och 90 °C.

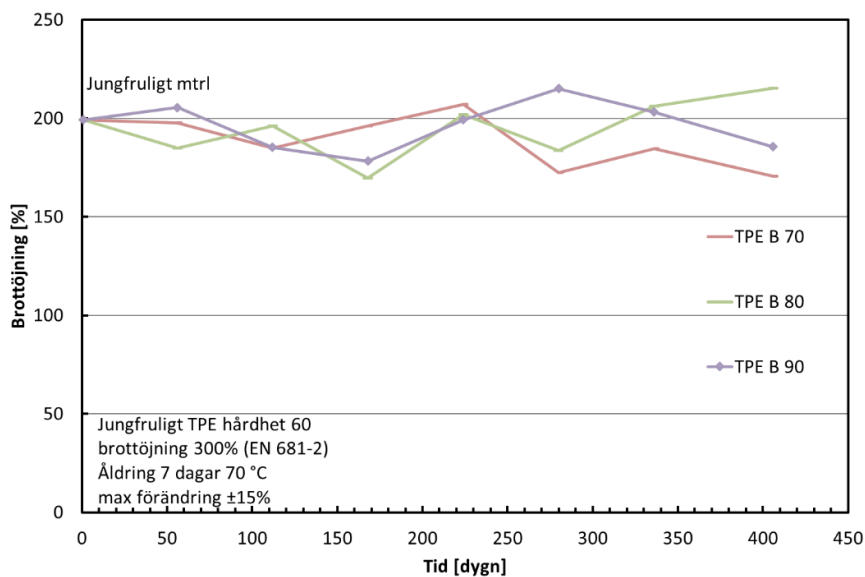
För samtliga undersökta tätningskvaliteter (kallade EPDM A, TPE A och TPB) kommer det inte att ske någon allvarlig nedbrytning under en önskade livslängd hos rören på 150 år, då det antas att tätningen befinner sig i en torr miljö med tillgång på syre.



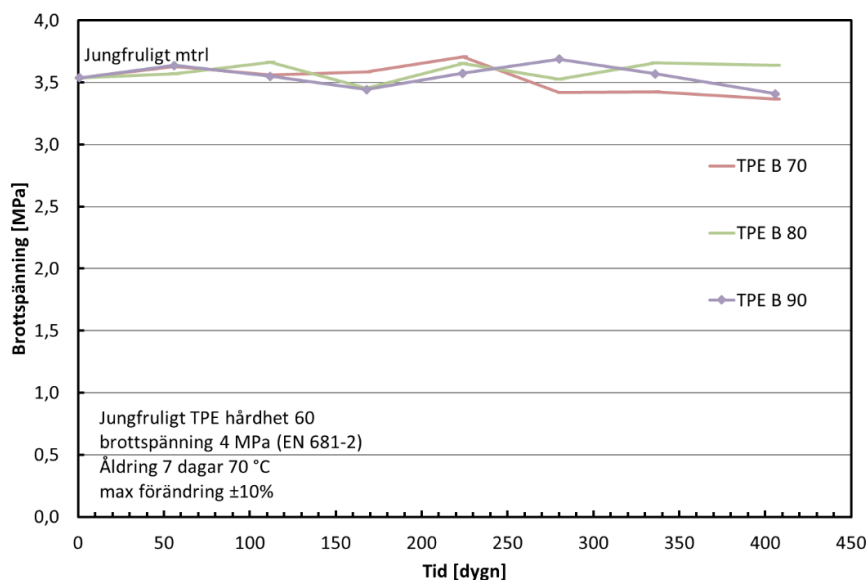
Figur 5 Brotttöjning för TPE A åldrat vid förhöjd temperatur upp till drygt 1 år.



Figur 6 Brottspänning för TPE A åldrat vid förhöjd temperatur upp till drygt 1 år.



Figur 7 Brottöjning för TPE B åldrat vid förhöjd temperatur upp till drygt 1 år.

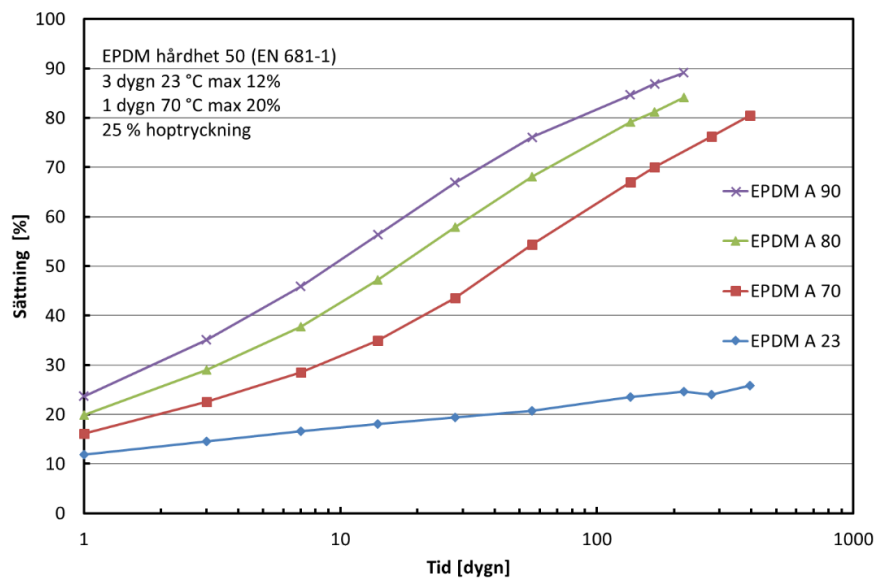


Figur 8 Brottspänning för TPE B åldrat vid förhöjd temperatur upp till drygt 1 år.

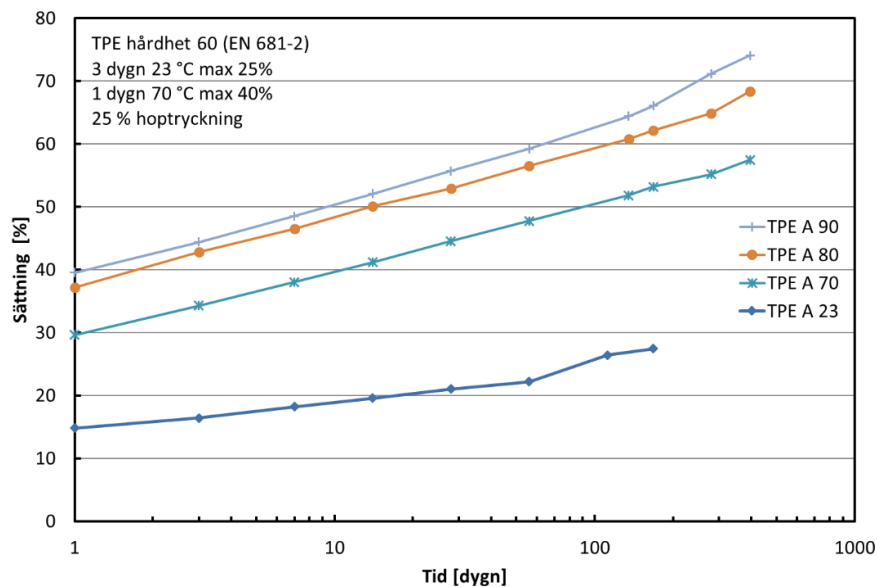
6.3 Resultat sättning

EPDM- och de två TPE-kvaliteterna har lagrats hopklämda i sättning-riggarna vid laborietemperatur och vid förhöjdtemperatur i värmeskåp. Samma förhöjda temperaturer som vid åldring av dagprovstaverna har tillämpats. Lagringen i hopklämt tillstånd leder till förflyttningar av polymerkedjor relativt varandra och kvarstående (plastiska) deformationer. Ökad temperatur betyder ökade rörelser hos polymerkedjor och snabbare anpassningar till ett deformerat tillstånd.

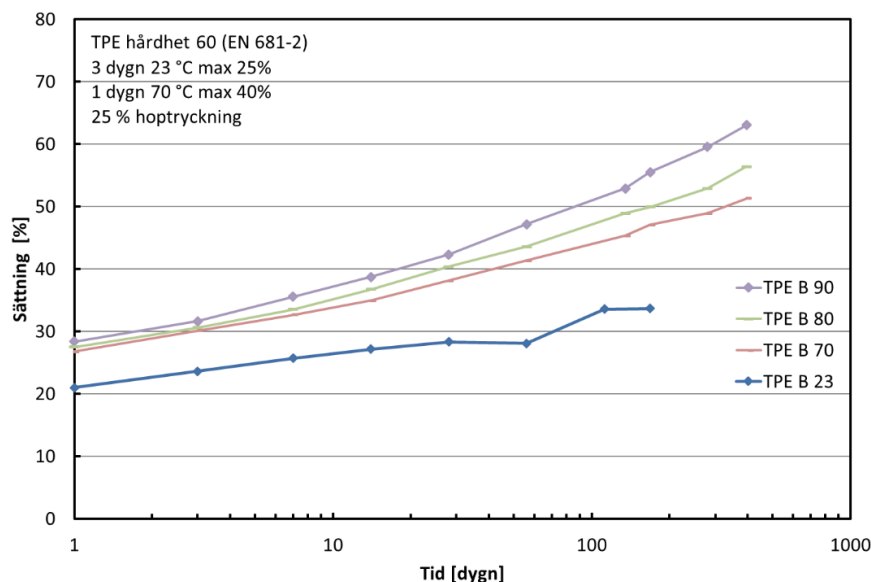
Ett tillräckligt tätningstryck kvarstår även efter att en viss permanent deformation har skett av tätningen i en rörskarv. Antag att om sättningen i tätningsmaterialet är mindre än 50% så kommer tätningen fortfarande att fungera. Genom att extrapolera resultaten för laborietemperaturen 23°C ger dessa en sättning på mindre än 50% vid 150 år. Förändringen av materialet verkar inte styras av något Arrheniussamband. Om man trots allt antar detta med en försiktig analys som för brottöjningarna, ger detta att endast TPE B vid 10 °C har en sättning på mindre än 50 % efter 150 år. Då har aktiveringsenergin $E_a = 70 \text{ kJ/mol}$ antagits. Tiden t_1 är den tid tills sättning 50 % uppnåtts vid temperaturen $T_1 = 70 \text{ °C} = 343 \text{ K}$ och livslängden t_0 ges av Ekvation (1).



Figur 9 Sättning för EPDM åldrat vid förhöjd temperatur upp till drygt 1 år.



Figur 10 Sättning för TPE A åldrat vid förhöjd temperatur upp till drygt 1 år.



Figur 11 Sättning för TPE B åldrat vid förhöjd temperatur upp till drygt 1 år.

6.4 Resultat halt av stabilisator

Oxidationstiden, som är ett mått på halten stabilisatorer (antioxidanter), har bestämts för jungfruligt tätningsmaterial och för material som åldrats i 90 °C under 32 respektive 58 veckor. Provet värms upp i kvävehaltig miljö och därefter släpps syre in med kontinuerligt flöde. Oxidationstiden är den tid det tar att förbruka stabilisatorerna innan oxidation och nedbrytningen tar fart när skyddet är borta. För tvärbundna material som gummi (här EPDM) är metoden osäker eftersom antioxidanternas rörlighet samt diffusionen av syre in i materialet är begränsad.

För EPDM A minskar OIT ned till drygt 50 % av ursprungligt värde efter 58 veckors åldring, vilket tyder på att halten antioxidanter halverats. Oxidativ nedbrytning startar först när antioxidanterna förbrukats helt, vilket innebär att EPDM A bedöms ha ett gott skydd mot nedbrytning även efter åldring i 58 veckor. Detta motsvarar enligt tidigare beräkning en brukstid på mer än 150 år.

De båda TPE-materialen skiljer sig markant åt. TPE A har OIT under 10 minuter redan som jungfruligt material. Värden under 10 minuter anses ligga under analysmetodens detektionsgräns och skillnaden före och efter åldring är därför inte signifikant. Materialet TPE A bedöms ha näst intill obefintligt skydd mot oxidativ nedbrytning enligt denna analys.

TPE B har OIT över 70 min vid de två första mätpunkterna, vilket är längre än den tid analysprogrammet pågår och därmed ett mycket bra resultat. Efter 58 veckors åldring hade OIT sjunkit till 24 min vilket tyder på snabb förbrukning. Materialet har fortfarande efter åldring ett bra skydd mot oxidation. Den genomförda dragprovningen av åldrat material påvisar inte skillnader i åldringsbeteende mellan de båda TPE-kvaliteterna.

Tabell 3 Oxidationstid i minuter (OIT).

Material	Temperatur [°C]	OIT [min] Jungfruligt material	OIT [min] Åldrat material i 90 °C under 32 veckor	OIT [min] Åldrat material i 90 °C under 58 veckor
EPDM A	210	44	39	23
TPE A	200	7	4	6
TPE B	200	>70	>70	24

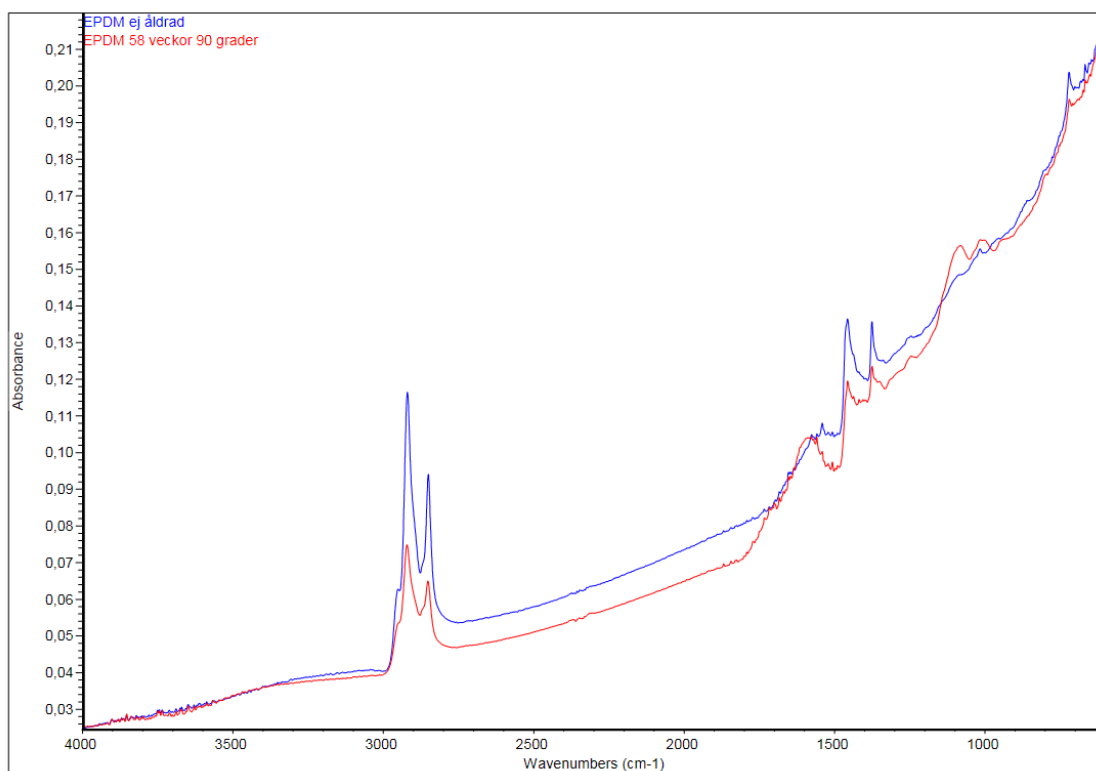
6.5 Kemiska förändringar vid åldring

Jungfruligt material samt material som åldrats 58 veckor vid 90 °C har analyserats med FTIR. Tekniken ger ett spektrum av reflekterat ljus. Olika kemiska grupper i materialet ger upphov till toppar, och spektrumet kan användas som ett fingeravtryck för att identifiera material. Analysen visar att EPDM A består av just EPDM och att TPE A och B båda är blandningar av EPDM och PP.

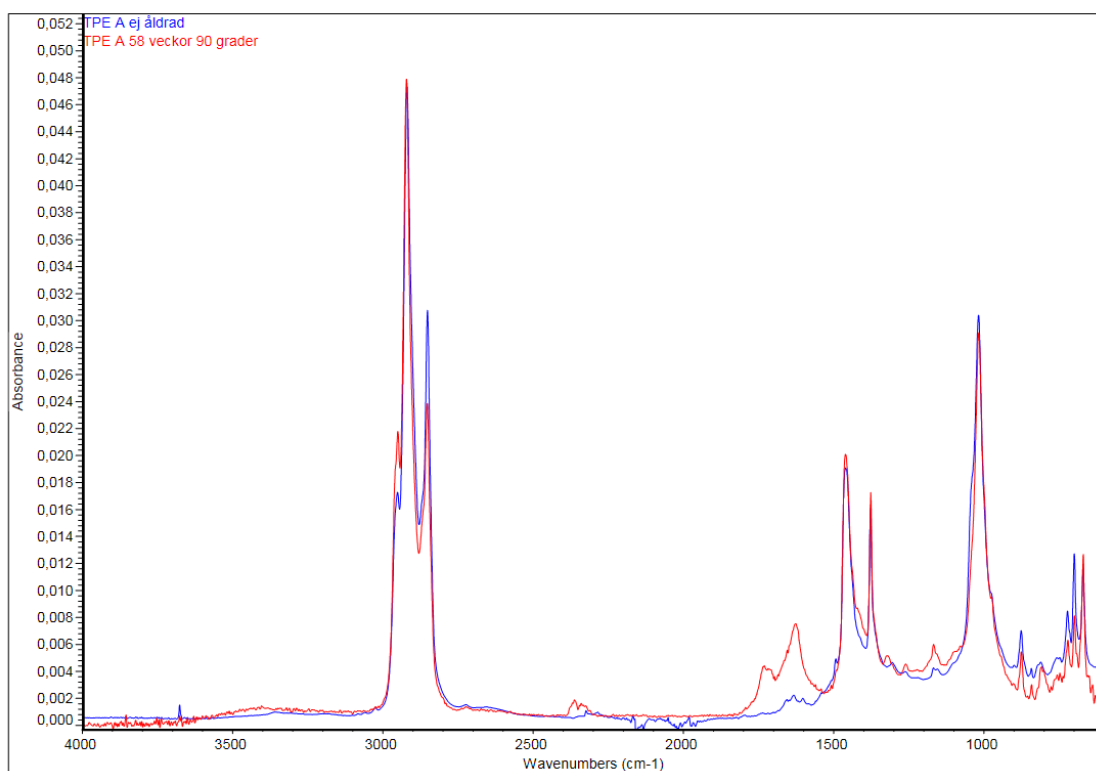
Det är mer intressant att jämföra spektrum före och efter åldring, för att se om några skillnader har uppkommit. När gummi bryts ner termo-oxidativt, klipps vissa kemiska bindningar i materialet av och istället bildas nedbrytningsprodukter med andra kemiska strukturer. En typisk sådan struktur, som är vanlig i nedbrytningsprodukter men som normalt inte finns i gummi, är karbonylgrupper. Dessa ger upphov till toppar i området kring 1 600–1 750 cm^{-1} i spektrumet.

I Figur 12–14 visas FTIR-spektra taget på ytan av jungfruligt respektive åldrat material för de tre materialkvaliteterna. I samtliga tillkommer det en tydlig puckel i karbonylområdet efter åldring, vilket visar att viss nedbrytning av materialet har skett. I fallet med EPDM sluttar hela spektrumet brant, vilket beror på den höga halten kimrök. Den stör analysen genom att hindra IR-strålning från att tränga in i materialet. Förändringen kring 1 600 cm^{-1} kan ändå ses, om än ej lika tydligt som för TPE-materialen.

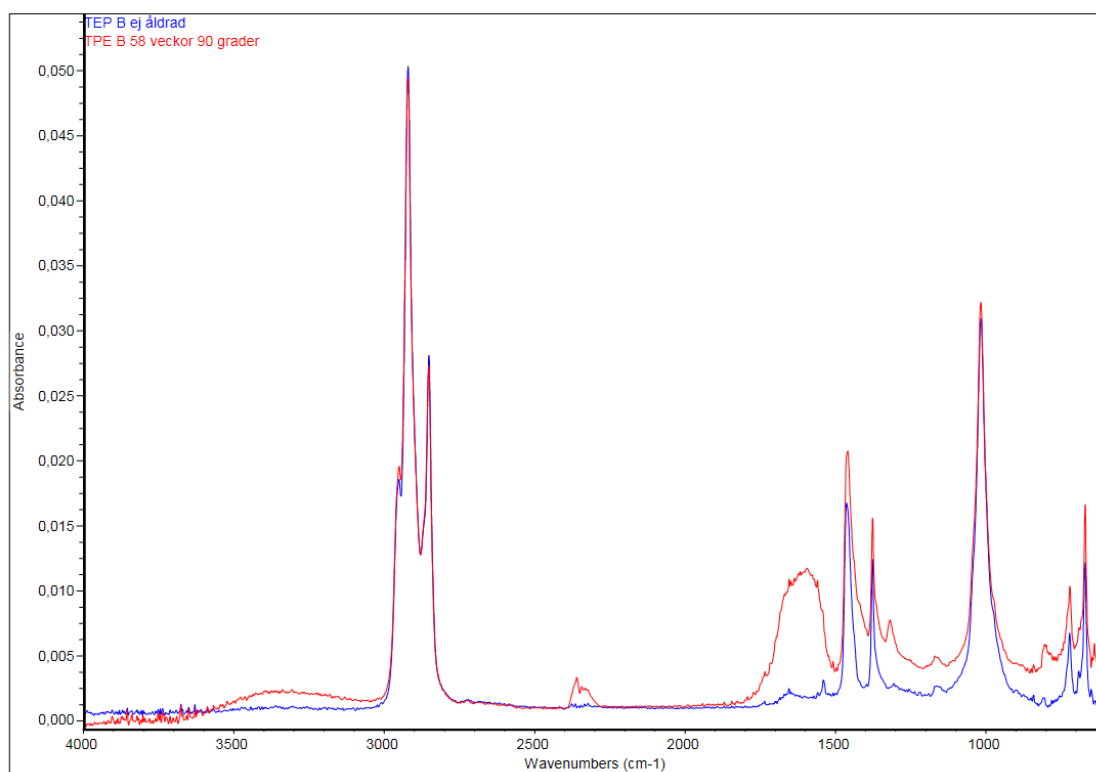
När analysen istället gjordes på ett tvärsnitt genom materialen syntes ingen förändring jämfört med jungfruligt material. Nedbrytningen har alltså endast detekterats på ytan där tillgången på syre är god. Undersökningen tyder inte på att materialets bulkegenskaper förändrats nämnvärt.



Figur 12 FTIR-spektrum taget på ytan av jungfruligt respektive åldrat EPDM.



Figur 13 FTIR-spektrum taget på ytan av jungfruligt respektive åldrat TPE A.



Figur 14 FTIR-spektrum taget på ytan av jungfruligt respektive åldrat TPE B.

7 Diskussion

Vid en jämförelse av resultaten för brottöjning visas det att EPDM A brutits ned vid temperaturen 90 °C efter drygt ett års åldring i en torr miljö med tillgång på syre. Någon nedbrytning av TPE A och TPE B kan inte konstateras, då brottöjning betraktas av material som åldrats upp till ett drygt år i torra miljöer med tillgång på syre med temperaturer upp till 90 °C. FTIR visar att nedbrytning har skett även för TPE-materialen, men endast på ytan där syretillgången är god. Om vi baserar livslängden på att brottöjning tillåts att halveras, utförd åldring i torr miljö med tillgång på syre och en mycket försiktigt antagen aktiveringsenergi på 70 kJ/mol, så har samtliga undersökta tätningskvaliteter en livslängd på minst 150 år.

Vid en jämförelse av oxidationstider kan man dra slutsatsen att stabilisatorhalten hos materialen EPDM A och TPE B är tillräcklig för att skydda materialen från oxidativ nedbrytning vid åldring med syretillgång i ett år vid 90 °C. Däremot verkar halten stabilisator i TPE A vara mycket låg redan från början, vilket skulle innebära att materialegenskaperna väntas försämrast drastiskt efter åldring. Någon sådan försämring har dock inte kunnat konstateras vid dragprov.

Sättningsmätningarna ger olika beteende för de olika materialen. EPDM A är ett vulkat material med kemiska tvärbindingar, vilket inte finns hos matrismaterialet i TPE A och B. Detta gör att olika beteende för sättningen av EPDM och TPE är naturligt. Båda TPE-materialen har lika andel fyllmedel, och består båda av en PP-matris med EPDM-kulor. Skillnaden i beteende av sättningsmätningarna hos TPE A och B kan bero på proportioner mellan matrismaterial och EPDM-kulor och tillsatser.

Så länge som sättningen inte är 100 % för tätningsmaterialet kommer det kunna ge upphov till en återhämtning och därmed ett tätningstryck. Ju större sättning, desto lägre tätningstryck. Tätningstrycket beror också på konstruktionen av tätningen och fogen i sin helhet. Det kan finnas en självtätande funktion, så att vattentrycket ökar tätningstrycket. I fogar mellan oarmerade plaströr av polyeten eller polypropen är det önskvärt med ett begränsat tätningstryck, eftersom materialen kryper och tätningsstrycket minskar med tiden. Detta blir mer markant för högre tätningstryck. Det finns olika typer av läpptätningar för att åstadkomma täta fogar med begränsade tätningstryck.

Det finns ingen direkt relation mellan en viss sättning och ett tillräckligt stort tätningstryck i en fog för att denna skall vara tät vid ett visst tryck i eller utanför ledningen. Här har vi valt en sättning på 50 %, som kriteriet för när livslängden är slut på tätningsmaterialet. Sättning har undersökts vid lagring i olika förhöjda temperaturer och i laboratorietemperatur 23 °C. Genom att extrapolera resultaten för laboratorietemperaturen ger dessa en sättning på mindre än 50 % vid den önskade livslängden 150 år hos rörsystemet. Extrapolationer baserat på en låg antagen aktiveringsenergi

ger inte samma entydiga resultat för de undersökta materialen. Resultaten tyder inte heller fullt ut på att sättningen styrs av Arrheniussamband.

8 Slutsatser och rekommendationer

Provade kvaliteterna av EPDM och TPE har mycket bra skydd mot nedbrytning i en torr miljö med tillgång på syre. Man kan förvänta att materialen inte bryts ned i denna miljö under en önskad livslängd hos rörsystemet på 150 år. Någon tätningsfunktion av tätningar monterade i en fog har inte undersökts i detta projekt. Vidare har inte andra miljöer med petroleum, ozon eller klor undersökts. Någon effekt som urlakning av strömmande vatten har heller inte undersökts.

Temperaturerna, som använts vid försöken, har lett till långa lagringstider innan någon nedbrytning, om någon alls, har kunnat konstaterats. Detta gör att några nya krav, som relaterar till metoder som ger resultat efter en kort åldring, inte har kunnat fastställas.

9 Förslag till fortsatt arbete

För att säkerställa motståndskraften mot nedbrytning, bör i ett kommande projekt accelererad åldring utföras med TPE i andra miljöer då materialet exponeras för petroleum, som kan förekomma i förorenad mark, och även vatten vilket skulle kunna leda till urlakning av stabilisatorer.

Ytterligare en fortsättning kan vara att studera tätningsringar monterade i rörskarvar och mäta tätningstryck. Då kan jungfruliga tätningsringar eller sådana som åldrats användas. Skarvarna kan utsättas för yttre påverkan som ovalisering eller att rören vinklas relativt varandra, så kallad avvinkling.

10 Referenser

EN 681-1: 1996 Elastomeric seals – Materials requirements for pipe joint seals used in water and drainage applications - Part 1: Vulcanized rubber, Brussels: CEN.

EN 681-2: 2000, Elastomeric Seals - Materials requirements for pipe joint seals used in water and drainage applications - Part 2: Thermoplastic elastomers, Brussels: CEN.

T Hjertberg (2005), Inledande Polymervetenskap – Kompendium för K3. Inst. för Kemi och Bioteknik, Chalmers Tekniska Högskola.

ISO 37:2011, Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of tensile stress-strain properties, Geneva: ISO.

ISO 188:2011, Rubber, vulcanized or thermoplastic – Accelerated ageing and heat resistance tests, Geneva: ISO.

ISO 815-1:2014, Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of compression set – Part 1: At ambient or elevated temperatures, Geneva: ISO.

ISO 13259:2018, Thermoplastics piping systems for underground non-pressure applications – Test method for leaktightness of elastomeric sealing ring type joints, Geneva: ISO.

ISO 13844:2015, Plastics piping systems – Elastomeric-sealing-ring-type socket joints for use with plastic pressure pipes – Test method for leak-tightness under negative pressure, angular deflection and deformation, Geneva: ISO.

ISO 13845:2015, Plastics piping systems – Elastomeric-sealing-ring-type socket joints for use with thermoplastic pressure pipes – Test method for leaktightness under internal pressure and with angular deflection, Geneva: ISO.

ISO 13846:2000, Plastics piping systems – End-load bearing and non-end-load bearing assemblies and joints for thermoplastics pressure piping – Test method for long-term leaktightness under internal water pressure, Geneva: ISO.

ISO 23529:2016, Rubber – General procedures for preparing and conditioning test pieces for physical test methods, Geneva: ISO.

I Stendahl, H-E Strömvall (1989) Nedbrytning av gummimaterial, Plast och Gummitekniska Institutet, PGI rapport 86.

K Thörnblom, J H Sällström & G Bergström (2014). Livslängdsbedömning av gummiringar hos VA-ledningar. SVU-rapport 2014-04, Stockholm: SVU.



Box 14057 • 167 14 Bromma
Tfn 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se