SUCCESS THROUGH KNOWLEDGE

OPR ELASTOLABS
OUR KNOW-HOW. YOUR SUCCESS.

FACHAUFSATZ

Themenschwerpunkt „Schadensanalyse von Elastomerbauteilen“

Ausfall durch Hydrolyse –
Wasser und Dampf -
Von Dichtungsanwendern oftmals unterschätzt

Stand der Information: 10/2020

1. Einordnung und Häufigkeit des Schadensbildes

Von den vier Hauptschadensmechanismen können Schäden durch Hydrolyse sowohl der 1. als auch der 2. Hauptgruppe zugerechnet werden:

- ► **1. Medien**
- ► **2. Temperatur / Alterung**
- 3. Mechanisch / physikalische Einwirkungen
- 4. Herstellungsfehler

Durch Heißwasser (meist > 100°C) und Dampf können gravierende Schädigungen an vielen klassischen Elastomeren und TPEs ausgelöst werden. Da Wasser bzw. Dampf hier in großen Mengen und bei erhöhten Temperaturen vorkommen, werden solche Fälle in der ersten Hauptgruppe (= „Medien“ / Untergruppe „Chemischer Angriff“) zugeordnet.
Die in der Umgebung vorkommende Luftfeuchte[1] kann jedoch besonders hydrolyseanfällige Polyurethanelastomere bereits bei üblichen Lagerbedingungen nach einigen Monaten gebrauchsunfähig machen. Da die Alterung eines Elastomers als eine Änderung von Eigenschaften verstanden werden kann, die ohne Chemikalieneinwirkung den Werkstoff über einen längeren Zeitraum beschädigt oder zerstört, ist in solchen Fällen auch eine Zuordnung zur 2. Hauptgruppe (Temperatur/Alterung) möglich. Ein solcher Schaden gehört dann zur Untergruppe „Alterung“, wenn die geringen Wassermengen – welche in Form von Luftfeuchtigkeit und eventuell auch Kondenswasser immer im gleichen Maße präsent sind wie die Umgebungsluft – bereits ausreichen einen Dichtungswerkstoff zu zerstören. Bei Dichtungswerkstoffen ist das praktisch nur bei bestimmten Polyurethan-Elastomeren (AU - Polyesterbasis) der Fall.[2]

2. Fachliches Hintergrundwissen zum Schadensbild

Bei Solvolysen zerstört ein meist polares Lösungsmittel bestimmte chemische Bindungen. Die Hydrolyse bildet eine Untergruppe, ist also eine von mehreren möglichen Formen solvolytischer Reaktionen.

2.1 Chemisches Grundlagenwissen

Unter Hydrolyse versteht man die Spaltung chemischer Bindungen (hier: Zerstörung eines Dichtungswerkstoffes) durch ein Reagieren mit Wasser. Dabei wird ein Wasserstoffatom an den einen Teil der gespaltenen Polymerkette angehängt, an den anderen Teil kommt der Hydroxyrest.

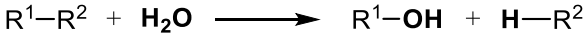


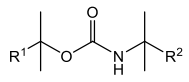
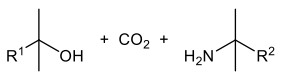
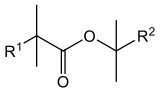
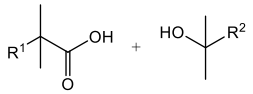
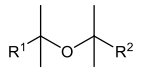
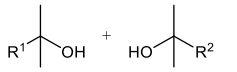
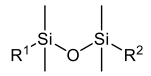
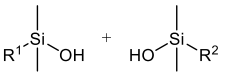
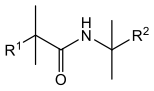
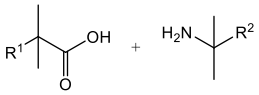
Abb. 1: Schematische Reaktionsdarstellung einer Hydrolyse

Eine Kondensationsreaktion – also eine Abspaltung von Wasser bei einer chemischen Reaktion (z.B. Polymerisation von Polyamid oder bisphenolische Vernetzung von FKM) – ist die Umkehrung einer Hydrolyse.

---

[1] Vgl. NAGDI, Khairi: Elastomere in: KRUMEICH, Peter (Hrsg.): Polymere Dichtungswerkstoffe Handbuchreihe Dichtungen und Dichtungstechnik Band 3, Resch Verlag, Gräfelfing, 1988, S. 46

[2] Praxisbeispiel: Hydrolyse an Polyurethansohlen (AU) von Sicherheitsschuhen: Internetinformation des Schuherstellers „Safety Jogger Works“ (Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020): https://www.safetyjogger.com/de/academy/was-ist-hydrolyse-und-wie-verhindern-wir-das#:~:text=Hydrolyse%20ist%20die%20chemische%20Zersetzung,Schuhe%20im%20Laden%20sind

Angegriffene Verbindung in der Hauptkette	Produkte der Hydrolyse	Betroffene Polymer-typen
		Polyurethane
		Polyester
		Polyether
		Polysiloxane (Silikone)
		Polyamide

Tab. 1: Einige übliche hydrolyseanfällige Polymerstrukturen und ihre jeweiligen Abbaumechanismen [3]

Ein saures Milieu wirkt als Katalysator für Hydrolysevorgänge (z.B. saure Hydrolyse (=Rückreaktion der Veresterung) von Carbonsäureester: Aufspaltung in Carbonsäure und Alkohol). „Naturgemäß wird [aber] auch von Laugen eine Gefährdung ausgehen, wenn sich im Polymermolekül reaktive Gruppen oder Strukturelemente befinden, die eine alkalische Hydrolyse [= Verseifung] erleiden können. Schließlich ist das Vermögen von Laugen, organische Stoffe durch hydrolytische Vorgänge zu spalten und aufzulösen, eine reinigungstechnisch wichtige Eigenschaft.“[4]
Bei der Hydrolysebeständigkeit muss man unterscheiden, ob man diese für ein einzelnes Molekül oder ein Polymer untersucht und bewertet. „Polymere sind im Allgemeinen viel hydrolysebeständiger, als man aus dem Verhalten von Polymermolekülen in isolierter Form (67) [5] vorhersagen könnte. Dies ist nicht auf einen Unterschied in der Stabilität der hydrolysierbaren Bindungen unter diesen Bedingungen zurückzuführen, sondern ist eine Folge der Eigenschaften von großen Polymeren („bulk polymers“).“[6]

2.2 Hydrolytische Degradationsmechanismen: Chemische Degradation („bulk degradation“) und Oberflächenerosion („surface erosion“)

Während die Hydrolyse im Dichtungsbereich ein unerwünschter Schadensmechanismus ist, gibt es auch Anwendungen, in welchen ein hydrolytischer Abbau von polymeren Werkstoffen gewünscht ist, wie z.B. in chirurgischen Medizinanwendungen oder im chemischen Recycling von Polyurethan (Spaltung in Polyole und Amine)[7]. Man muss unterscheiden zwischen der Hydrolyse von Polymerlösungen und „bulk“ Polymeren
„Bei der Betrachtung des Abbaus von „bulk“ Polymeren gibt es mehrere Faktoren, welche die Geschwindigkeit des hydrolyseinduzierten Massenverlustes eines Materials bestimmen: die Anfälligkeit der Bindungen und die Reaktivität der hydrolysierbaren Bindungen, die Diffusionsraten der hydrolysefördernden Chemikalien (d.h. Wasser, Ionen, Abbauprodukte/kleine Polymerketten usw.) und die Thermodynamik der Polymer-Wasser-Wechselwirkungen.“[8]

[3] Nach SCHNABEL, W.: Polymer Degradation – Principles & Applications, Chapt. 7, Sect. 2, Hanser Int. Macmillan Pub. Co., 1981, zitiert in: ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S.138
(Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)

[4] PROBST, Robert: Einwirkung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln auf elastomere Dichtungsmaterialien Wie lassen sich Schäden vermeiden? in: Brauindustrie, Ausgabe 2, 2008, S. 14
(Artikel online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 26.10.2020: http://www.tensid-chemie.com/tl_files/tensid/pdf/BI_02-08_12-17_Einwirkung_von_Reinigungs-_und_Desinfektionsmitteln_auf_elastomere_Dichtungsmaterialien.pdf)

[5] Inhaltlich bezieht sich Zitat (67) der Originalquelle (Dissertation von ADDY, S.W.) auf: SCHNABEL, W.: "Polymer Degradation-Principles & Applications" Chapt 7, Sect 2. Hanser Int. Macmillan Pub Co (1981).

[6] ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S. 36 (Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)

[7] Vgl. LECHLEITNER, A., SCHWABL, D. SCHUBERT, T., BAUER, M. und LEHNER, M.: Chemisches Recycling von gemischten Kunststoffabfällen als ergänzender Recyclingpfad zur Erhöhung der Recyclingquote in: Österr. Wasser- und Abfallwirtschaft, **72**, 47–60 (2020). (Online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 23.10.2020: https://doi.org/10.1007/s00506-019-00628-w)

[8] BRANNIGAN, Ruairí P.: Design of novel monomers for applications in hydrolytically degradable thermoplastic elastomers, Dissertation, University of Warwick, 2015, S. 3f. R. BRANNIGAN zitierte folgende Quelle: S. Lyu and D. Untereker, Int. J. Mol. Sci., 2009, 10, 4033-4065. (Dissertation online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 22.10.2020: http://wrap.warwick.ac.uk/77250/1/WRAP_THESIS_Brannigan_2015.pdf)

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

Bei „bulk“ Polymeren ist der hydrolytische Abbau abhängig von der Diffusionsmöglichkeit und -geschwindigkeit von Wasser in das Polymer. „Obwohl dieser Diffusionskoeffizient den makroskopischen Abbau eines Materials beeinflussen kann, wird die Abbaukinetik immer noch durch die Hydrolysereaktion auf molekularer Ebene bestimmt. Vereinfacht ausgedrückt, kann der hydrolytische Abbau von synthetischen Materialien in zwei Arten unterteilt werden: Hauptdegradation („bulk degradation“) des Polymers [gleichmäßig über den ganzen Querschnitt] und Oberflächenerosion, jedoch sind beide Mechanismen nicht unbedingt unabhängig voneinander.“[9]

Bei der Hauptdegradation („bulk degradation“) durch Hydrolyse kommt es erst zu einer Sättigung des Polymers mit Wasser, d.h. zu Beginn der Schädigung nimmt das Gewicht des Bauteils zu, um dann nach Quellung und Einsetzen der Hydrolyse abzunehmen. Dieser Effekt zeigt sich bspw. im Kunststoffbereich bei den meisten polyesterbasierten Polymeren, wie z.B. PLA, PGA oder PCL. „Ein weiteres wichtiges Merkmal der Hauptdegradation („bulk degradation“) ist das Vorhandensein autokatalytischer Effekte als Folge der Akkumulation von Abbauprodukten.“[10]
Diese Ansammlung von Abbauprodukten führt zu „einem Verlust der strukturellen Integrität und mechanischen Stabilität und (…) schließlich zum Zusammenbruch und zur Zersetzung der Polymermatrix.“[11]

Es ist anzunehmen, dass der Mechanismus der Hauptdegradation („bulk degradation“) bei Polyester Polyurethanen meist der vorherrschende ist. Eine ähnliche Hydrolysanfälligkeit und Abbaumuster zeigen auch EVM (Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk) und einige Silikone.
Die restlichen Elastomere folgen vowiegend dem Abbaumechanismus der Oberflächenerosion, d.h. der Materialbbau ist in den Randzonen eines Bauteils am stärksten und nimmt in Richtung Bauteilkern ab. Die Diffusionsmöglichkeit bestimmter Moleküle (z.B. Sauerstoff) ist entscheidend für den Schädigungsgrad. Dass die Oberflächenerosion der vorherrschende Abbaumechanismus bei hydrolytischem Angriff ist, ist auch in der Tatsache begründet, dass die meisten Elastomere hydrophob, also wasserabweisend, sind.[12]

Der Vorteil einer hydrolytischen Oberflächenerosion, dass die Abbauprodukte leichter durch Medien abtransportiert werden können. Betrachtet man die Gewichtsveränderung über der Zeit, zeigt sich bei der Oberflächenerosion ein linearer Abfall (siehe **Abb. 2**). Durch entsprechende Hydrolysestabilisatoren, kann die Hauptdegradation („bulk degradation“) zeitlich verzögert werden bzw. beginnt erst bei höheren Temperaturen

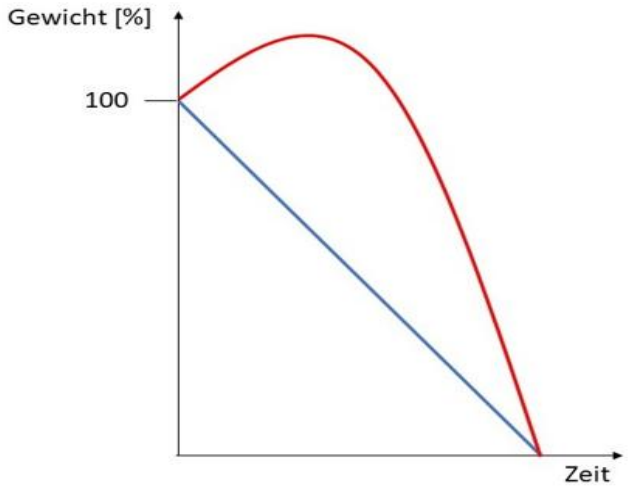


Abb. 2: Schematischer Vergleich zweier Alterungsmechanismen[13]: Rote Linie: Hauptdegradation („bulk degradation“) (nach einer anfänglichen Gewichtszunahme, kommt es mit zunehmendem Abbau zu einer schnellen vollständigen Zerstörung) Blaue Linie: Oberflächenerosion (kontinuierlicher Abbau des Werkstoffes)

[9] BRANNIGAN, Ruairí P.: Design of novel monomers for applications in hydrolytically degradable thermoplastic elastomers, Dissertation, University of Warwick, 2015, S. 6 R. BRANNIGAN zitierte folgende Quellen: K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer and K. M. Shakesheff, Chem. Rev., 1999, 99, 3181-3198. und C. G. Pitt, M. M. Gratzl, G. L. Kimmel, J. Surles and A. Schindler, Biomaterials, 1981, 2, 215-220. (Dissertation online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 22.10.2020: http://wrap.warwick.ac.uk/77250/1/WRAP_THESIS_Brannigan_2015.pdf)
[10] BRANNIGAN, Ruairí P.: Design of novel monomers for applications in hydrolytically degradable thermoplastic elastomers, Dissertation, University of Warwick, 2015, S. 7 (Dissertation online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 22.10.2020: http://wrap.warwick.ac.uk/77250/1/WRAP_THESIS_Brannigan_2015.pdf)
[11] Ebd., S. 7
[12] Vgl. ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S. 36 (Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)
[13] Diagramm nach: BRANNIGAN, Ruairí P.: Design of novel monomers for applications in hydrolytically degradable thermoplastic elastomers, Dissertation, University of Warwick, 2015, S. 8 (Dissertation online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 10.11.2020: http://wrap.warwick.ac.uk/77250/1/WRAP_THESIS_Brannigan_2015.pdf)

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

2.3 Auslöser für Hydrolyse / Wichtige Einflussfaktoren

Wasser bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck stellt für industriell eingesetzte Elastomere – außer den Polyurethanen, insbesondere bei denen auf Polyesterbasis (AU) – kein Problem dar. Je mehr aber Wassertemperatur und -druck steigen, desto stärker muss man bei der Werkstoffauswahl auf eine gute Hydrolysebeständigkeit achten. Insbesondere über 100°C kommt es dabei regelmäßig zu Ausfällen von Dichtungen durch Hydrolyse. In der Praxis gibt es viele Anwendungen, in welchen Dichtungen mit Wasser bzw. Heißwasser in Berührung kommen, wie z.B. „in der Kraftwerkstechnik und in der Verfahrenstechnik, z.B. als Nebendichtungen in Gleitringdichtungen von Pumpen. Andere Einsatzbeispiele sind (…) Armaturen und Fittings in der Sanitär - und Heizungstechnik sowie in der Fernwärmeversorgung.“[14]

2.3.1 Umgebungsfeuchte

Wie oben beschrieben, gibt es Polyurethantypen, die bereits durch die Luftfeuchte angegriffen und nach einer längeren Expositionsdauer sogar vollständig zerstört werden können. Entscheidend sind die Temperatur, die Luftfeuchte und die Expositionszeit. Je höher die Temperatur, um so mehr Feuchtigkeit kann die Umgebungsluft aufnehmen, was wiederum Hydrolysevorgänge beschleunigt. Gleichzeitig nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei ausreichender Anwesenheit von Wassermolekülen progressiv mit der Temperatur zu. Diese Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit kann mit dem Faktor 2 bis 3 angenommen werden.

Die Schäden durch hydrolytischen Abbau (wachsartige Spaltprodukte an der Oberfläche) lassen sich klar von anderen möglichen Schäden durch thermo-oxidative Schädigung (Versprödung) oder durch UV-Licht (Verfärbung, Elefantenhaut) abgrenzen. Gegen Ozon ist Polyurethan nicht anfällig.

2.3.2 Heißwasser oder Dampf

Heißwasser- und Dampfkontakte spielen sich in viel höheren Temperaturregionen ab als Feuchteeinwirkungen bei Raumtemperatur. Hinzu kommen meist noch hohe Drücke, besonders bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Wasser. Der hohe Druck verstärkt Permeationsvorgänge von Wasser in das Elastomer. Um ein Gefühl für die Temperatur-/Druck-Verhältnisse zu bekommen, empfiehlt sich ein Blick in **Tab. 2**, welche verschiedene Sattdampfgrenzen von Wasser beschreibt.

Wassertemperatur [°C]	Sattdampfdruck [bar]
0,01	0,006
100	1
150	4,76
175	8,92
200	15,54
225	25,5
250	39,75
275	59,44
374	221

Tab. 2: Sattdampfgrenzen von Wasser

Mit Elastomeren Werkstoffen können wässrige Medien mit einer Dauertemperatur bis ca. 280°C[15] abgedichtet werden. Bei höheren Temperaturen, v.a. bei überkritischem Wasser jenseits von 374°C können polymere Dichtungswerkstoffe nicht mehr eingesetzt werden. Apparaturen im Kontakt mit überkritischem Wasser müssen für Drücke bis ca. 300 bar und Temperaturen bis 500°C ausgelegt werden. „Im Allgemeinen werden unter diesen Bedingungen, zumindest im Versuchsbetrieb und bei Technikumsapparaturen, keine Dichtungen verwendet, sondern die Dichtung erfolgt durch rein metallischen Kontakt der

[14] RICHTER, Bernhard: O-Ringe in Heißwasser und Dampf – ein Problem für viele Anwender, 2006, Onlineveröffentlichung: https://www.o-ring-prueflabor.de/files/o_ringe_in_heisswasser_und_dampf.pdf
= Erweiterte Fassung eines Vortrages und Fachartikels von 1999: RICHTER, Bernhard: O-Ringe in Heißwasser und Dampf – ein Problemfall für viele Anwender in: TIETZE, Wolfgang (Hrsg.): Untersuchung und Anwendung von Dichtelementen XI.Dichtungskolloquium, Vulkan -Verlag, Essen, 1999; S. 163 ff.

[15] Vgl. SHIMIZU, Tomoya und INAGAKI, Sayaka: Development of a novel cross-linking agent with excellent resistance to high-temperature vapour in: Sealing Technology, Volume 2017, Issue 5, May 2017, Pages 7-11 (Abstract des Artikels online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 04.11.2020: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350478917301642)

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

Werkstoffe. Selbstverständlich können [aber] auch metallische Dichtungen eingesetzt werden.“[16]

Überkritisches Wasser wird in der Verfahrenstechnik u.a. bei Spaltung von Thermoplasten eingesetzt, v.a. Werkstoffe aus Polykondensationsreaktionen (wie z.B. PUR, PA, PET) können in die ursprünglichen Monomere gespalten werden, aber auch Additionspolymere (wie z.B. PE) werden mit diesem Medium aufgespalten.[17]

2.3.3 Einfluss der Dichtungsgeometrie[18]

Ähnlich wie bei oxidativen Vorgängen gilt auch für hydrolytischen Abbau – wenn er vornehmlich nach dem Prinzip Oberflächenerosion abläuft –, dass Dichtungen mit einer geringen Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen eine längere Lebensdauer aufweisen. Da Dichtungen in der Regel aus massiven Gummiwerkstoffen hergestellt werden, kann Wasser bzw. Feuchtigkeit bei den meisten Elastomertypen nur in den Randschichten – bis zu der Tiefe, in welche es in ausreichender Menge einpermeieren kann – zum Abbau führen. Kommt es durch die Hydrolyse zu größeren Rissen, entsteht innerhalb kurzer Zeit viel neue Angriffsfläche.

2.3.4 Einfluss der chemischen Struktur[19]

Für den praktischen Dichtungsanwender genügt es in den meisten Fällen vergleichende Untersuchungen der Hydrolysebeständigkeit verschiedener Werkstoffe durchzuführen. Für den Polymerwissenschaftler ist jedoch interessant, theoretisch Aussagen auf Grund der chemischen Struktur zu treffen. Dabei werden u.a. die Anfälligkeit der chemischen Bindungen für einen hydrolytischen Abbau untersucht oder Diffusionsraten von Wasser oder Ionen.

2.3.5 Einfluss des Vernetzungssystems und des Vernetzungsgrades (Verarbeitung)

Es gibt Untersuchungen zu bestimmten Elastomertypen, die einen Einfluss des Vernetzungssystems auf die Hydrolisierbarkeit eines Compounds belegen:
Die diaminische Vernetzung war die erste, welche seit den 1950er Jahren bei Fluorkautschuk eingesetzt wurde. Sie spielt heute nur noch eine untergeordnete Rolle und wurde zuerst durch durch bisphenolische und ab den 1970er Jahren durch peroxidische Vernetzungssysteme verdrängt. Diaminisch vernetzter Fluorkautschuk ist bekannt für seine ungenügende Heißwasser- und Dampfbeständigkeit.
Die chemischen Hintergründe werden bei ADDY verständlich erklärt: „Im speziellen Fall von Elastomeren, die mit Aminderivaten vernetzt werden, wurde beobachtet, dass die thermische Stabilität drastisch reduziert werden kann und folglich die thermische Degradation bei weitaus niedrigeren Temperaturen stattfinden kann. In Gegenwart von Wasser wurde über eine Reversionsreaktion berichtet, die eine Hydrolysierung der Amin-Vernetzungen beinhaltet. Es wird angenommen, dass die Reaktion nach folgendem Mechanismus abläuft:

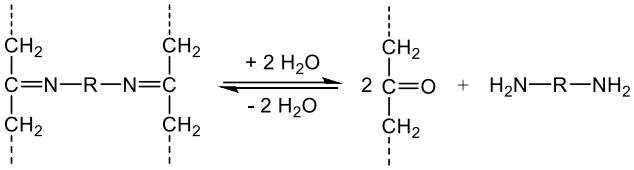


Abb. 3: Hydrolysierung der Aminvernetzung von FKM[20]

Das Auftreten einer solchen Reaktion ist ein Anzeichen dafür, dass das Elastomer keine geeignete Nachvulkanisationsbehandlung erhalten hat. Die Bedeutung der Nachvulkanisation dieser Materialien wurde von SMITH[21] hervorgehoben. Durch Hydrolyse konnte er etwa 70% der in einem Viton-A-Elastomer vorhandenen Amine zurückgewinnen. Aus seinen Ergebnissen ging hervor, dass alle im Material vorhandenen Vernetzungsbrücken in der oben genannten

[16] E-Mail Mitteilung vom 26.10.2020 von Prof. Dr. Gerd Brunner, Prof. i.R. für Thermische Verfahrenstechnik, Technische Universität Hamburg
[17] Vgl. BRUNNER, Gerd: Jenseits von 374°C – überkritisches Wasser in: Akademie Aktuell Zeitschrift der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Heft 03, 2014, S. 50 (Artikel online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 26.10.2020: https://badw.de/fileadmin/pub/akademieAktuell/2014/50/0314_10_Brunner_V04.pdf)
[18] Vgl. ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S. 31f. und 36 (Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)
[19] Ebd., S. 31f. und 36
[20] Ebd., S. 48
[21] SMITH, J.F. und PERKINS, G.T.: The mechanism of post cure of viton A Fluorocarbon elastomer in: Journal of Applied Polymer Science, July/August, 1961 (Abstract online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 27.10.2020: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1961.070051612)

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

Art hydrolysiert worden wären, wenn genügend Wasser vorhanden gewesen wäre.“[22]
An diesem Beispiel wird klar, dass in manchen Fällen nicht nur das Vernetzungssystem einen Einfluss auf die Hydrolyseeigenschaften eines Werkstoffes haben kann, sondern auch die Verarbeitung bzw. Nachvulkanisation.

Bei der bisphenolischen Vernetzung von FKM-Polymeren (Dihydroxyvernetzung) entsteht Wasser (Kondensationsreaktion), was dann bei entsprechend hoher Temperatur unter Wassereinfluss zu einer Umkehrung dieser Reaktion (Hydrolyse) führt.[23] Daher sollte bei FKM-Werkstoffen – für Heißwasseranwendungen bei Temperaturen über 100°C – ein peroxidisches Vernetzungssystem zum Einsatz kommen.
In einer Untersuchung zu peroxidisch vernetztem Silikonkautschuk (MQ), konnte ADDY die Bedeutung der Nachvernetzung feststellen: „Mit Peroxid vernetzte Elastomere sind im vulkanisierten Zustand bekanntermaßen instabil. Dies wird auf das Vorhandensein von sauren Peroxid-Zersetzungsprodukten zurückgeführt, welche die hydrolytische Spaltungsreaktion katalysieren (Zitat 103 [24]). Folglich werden diese Materialien in der Regel einer Nachvulkanisationsbehandlung unterzogen, um diese Produkte zu verflüchtigen und somit die Beständigkeit gegen thermische Degradation zu verbessern.“[25]

Bei der Verarbeitung von Polyurethanen ist es wichtig zu wissen, dass Wasser sowohl mit dem Prepolymer, der Diisocyanatkomponente als auch mit dem Vernetzer, der Diolkomponente reagieren kann. „Dies bedeutet, dass jede Feuchtigkeit, die während der Lagerung und Handhabung in das Prepolymer eindringt, sowie jede Wasserkontamination im Vernetzer, in den Additiven oder in den Substraten mit dem Prepolymer reagiert. Dabei entsteht Kohlendioxid und verursacht die Bildung von Gasblasen im Fertigteil.“[26] Darüber hinaus kann dadurch die Festigkeit des Bauteils erheblich beeinträchtigt werden.

2.3.6 Einfluss des pH-Wertes auf die thermooxidative Degradation

In einem Fachartikel von GARTON und Kollegen aus dem Jahr 1992 wurde untersucht, welche Auswirkung der pH-Wert von Wasser auf den thermo-oxidativen Abbau von Polyolefinen hat. Die bekanntesten Polyolefine sind Thermoplaste wie PP oder PE, zu welchen die Elastomere EPM bzw. EPDM eine hohe chemisch-strukturelle Verwandtschaft haben. Es wurde herausgefunden, dass in saurem Milieu die Oxidation mehr unterbunden wurde, während es in einem neutralen oder basischen Milieu zu einer Beschleunigung kam. „Die Autoren vermuteten, dass dieses Verhalten mit der Zersetzung von Hydroperoxiden und der anschließenden Bildung von Peroxy-Anionen zusammenhängt - Peroxy-Anionen können einen nukleophilen Angriff von Hydroperoxiden durchführen, um radikalische Zwischenprodukte zu bilden, die zum Abbau beitragen. Saure Bedingungen verhindern die Bildung von Peroxy-Anionen, indem sie die Hydroperoxide stabilisieren und so den oxidativen Abbau verringern. Im Gegensatz dazu haben neutrale bis basische Bedingungen den gegenteiligen Effekt und tragen zu einer beschleunigten Oxidation bei.“[27]

Bei der Hydrolyse von Siloxanen ist bekannt, dass Säuren eine katalytische Wirkung für diesen Abbauvorgang haben können. Dadurch erklärt sich auch die Abhängigkeit des Hydrolyseprozesses vom pH-Wert[28] bei Siloxanen.

---

[22] ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S. 48 (Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)
[23] Vgl. Internetinformation der Firma POLYCOMP B.V. in Vorden (Niederlande) zur „Dihydroxvernetzung“: https://www.polycomp.nl/de/fkm-advantages/ (Webseite zuletzt aufgerufen am 14.11.2020)
[24] OSTHOFF, R.C.; BUECHE, A.M.; GRUBB, W.T.: Chemical Stress-Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers in Journal of the American Chemical Society, 1954, 76, 18, S.4659-4663 (Erste Artikelseite online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 27.10.2020: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01647a052)
[25] ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S. 108 (Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)
[26] FUEST, Ronald W.: Polyurethane Elastomers (chap. 9) in: DICK, John S.: Rubber Technology Compounding and Testing for Performance, Hanser Verlag, 2001, S. 252
[27] REDLINE, Erica M.; CELINA, Mathias C.; HARRIS, Charles E.; GIRON, Nicholas H.; SUGAMA, Toshifumi; PYATINA, Tatiana: Anomalous aging of EPDM and FEPM under combined thermo-oxidative and hydrolytic conditions in: Polymer Degradation and Stability, Volume 146, December 2017, S. 324 Die Autoren beziehen sich auf Ergebnise von HENRY, J.L.; RUAYA, A.; GARTON, A.: The kinetics of polyolefin oxidation in aqueous media, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 30 (1992) 1693-1703
[28] Vgl. NOLL, W.: Spreading behaviour and acidolysis of the siloxane linkage as varying with the donor-acceptor properties of the organic substituents, in Pure and Applied Chemistry, Vol. 13, 1966, S. 101ff., zitiert in: ROESCH, Philipp:

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

Bei Vorhandensein von Säuren kann es neben der beschleunigten Hydrolyse noch zusätzlich zur sogenannten sauren Etherspaltung (**Abb. 4**) kommen, einer nukleophilen Substitutionsreaktion, die durch Säure katalysiert wird. Einige Elastomerarten werden durch den Einbau von Schwefel- oder Sauerstoffatomen vernetzt. Es entstehen sogenannte Ether- bzw. Thioetherbrücken, welcher aber durch Säureeinwirkung wieder gespalten werden können. Das Ausmaß dieser zerstörenden Reaktion ist aber in von der Diffusionsmöglichkeit der Säure in das Polymer abhängig.[29]

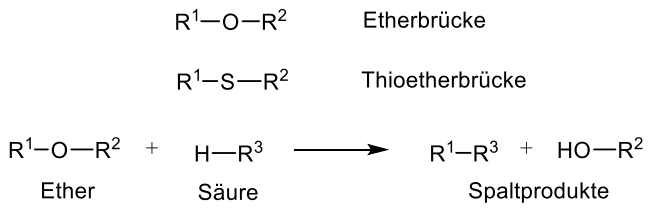


Abb. 4: Spaltung von Etherbrücken durch Säure

2.3.7 Einfluss von Füllstoffen

Beim Einsatz von Kieselerde/-säure (engl. „silica“) als Füllstoff kann es zu einer Kieselsäurehydrolyse kommen. Es werden Silanole gebildet. Es handelt sich um eine ausbalancierte Reaktion, die zu einer Rekombination von Silanolen führt.[30] [31]

In einer Untersuchung aus dem Jahr 2018 von chinesischen und singapurischen Forschern wurden HTV-Silikone mit unterschiedlichen Arten von Kieselsäuren verglichen. Sie verwendeten pyrogene Kieselsäure (FSi), gefällte Kieselsäure (PSi) und eine modifizierte gefällte Kieselsäure (MPSi). Am besten behielt ein mit MPSi gefülltes Silikon seine mechanischen Eigenschaften nach thermischer Alterung. Die Forscher führten dies darauf zurück, dass MPSi den niedrigsten Säuregehalt der untersuchten Füllstoffe aufwies.[32]

2.4 Hydrolysebeständigkeit ausgewählter Dichtungswerkstoffe

2.4.1 Polyurethane (vorherrschende Schädigungsmechanismen:„bulk degradation“ / Alterung)

Bei Polyurethanwerkstoffen im Bereich der Dichtungstechnik muss zwischen einem Polyurethan-Elastomer (chemisch vernetzter Werkstoff) und einem thermoplastischen Polyurethan (thermoplastischer Werkstoff, der sich durch seine besondere Molekülstruktur wie ein Gummi verhält) werden. „Bei den Polyurethanelastomeren handelt es sich polymerphysikalisch um sogenannte segmentierte Blockcopolymere. Dieser spezielle Aufbau, basierend auf der Phasentrennung von physikalisch vernetzten Hartsegmentdomänen und sogenannten Weichsegmenten, verleiht den Materialien die für Dichtungen notwendige Gummielastizität und im Gegensatz zu chemisch vernetzten Elastomeren die Vorzüge der thermoplastischen Verarbeitbarkeit.“[33]

Siloxane und Silanole als Modellverbindungen für Oberflächendefekte: Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2018, S. (Dissertation online verfügbar, zuletzt abgerufen am 23.10.2020: https://edoc.hu-berlin.de/handle/18452/20521)

[29] Vgl. PROBST, Robert: Einwirkung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln auf elastomere Dichtungsmaterialien Wie lassen sich Schäden vermeiden? in: Brauindustrie, Ausgabe 2, 2008, S. 14 (Artikel online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 26.10.2020: http://www.tensid-chemie.com/tl_files/tensid/pdf/BI_02-08_12-17_Einwirkung_von_Reinigungs-_und_Desinfektionsmitteln_auf_elastomere_Dichtungsmaterialien.pdf)

[30] Nach LE GAC, P.Y.; LE SAUX, V.; PARIS, M.; MARCO, Y.: Ageing mechanism and mechanical degradation behaviour of polychloroprenerubber in a marine environment: Comparison of accelerated ageing and long termexposure in: Polymer Degradation and STability 97 (2012), S. 294 (Artikel online verfügbar, Webseite zuletzt abgerufen am 04.11.2020: https://www.academia.edu/21626710/Ageing_mechanism_and_mechanical_degradation_behaviour_of_polychloroprene_rubber_in_a_marine_environment_Comparison_of_accelerated_ageing_and_long_term_exposure)

[31] Weiterführende Literatur: BRINKER, C.J.: Hydrolysis and condensation of silicaes: Effects on structure in: Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 10, Issues 1-3, March 1988, S. 31-50 (Abstract online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 04.11.2020: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022309388900051)

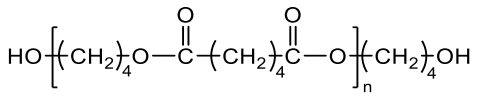
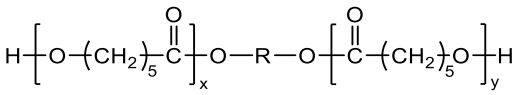
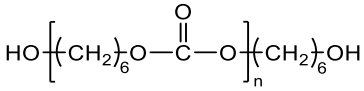
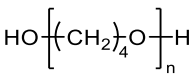
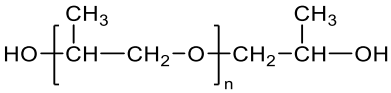
[32] TONG, Yuejing; LIU, Hangzhong; CHEN, Aicheng; GUAN, Huaimin; KONG, Junhua; LIU, Songlin; HE, Chaobin: Effect of surface chemistry and morphology of silica on the thermal and mechanical properties of silicone elastomers in: Journal of Applied Polymer Science, 07 Jne 2018, 135, 46646 (Abstract online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 06.11.2020: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.46646)

[33] SCHWARZ, Thomas: Die Entwicklung des Polyurethans zur Dichtung, Onlineartikel auf www.fapu.de Fachmagazin für die Polyurethanindustrie (Webseite zuletzt aufgerufen am 27.10.2020: https://www.fapu.de/de/praesentationen/fapu-72-05-06-2012/die-entwicklung-des-polyurethans-zur-dichtung)

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

Da diese Unterscheidung zwischen einem Polyurethanelastomer und einem thermoplastischen Polyurethan nicht allen Anwendern klar ist und sich die beiden Werkstofftypen fundamental in ihrer Struktur, Eigenschaften und Verarbeitung unterscheiden, verursacht dies mitunter Probleme. Um besser unterscheiden zu können, kürzt man thermoplastische Polyurethanwerkstoffe mit „TPU“ ab, während man bei den Polyurethan-Elastomeren die Abkürzungen „EU“ für Polyetherurethan-Kautschuk oder „AU“ für Polyesterurethankauschuk verwendet.[34]

Polyurethane werden aus Diisocyanaten und Polyolen hergestellt. Die Polyole basieren entweder auf Ether- (R^1-O-R^2) und/oder Esterverbindungen (Säure+Alkohol → Ester+Wasser, z.B. Carbonsäureester: R^1-COO-R^2) (siehe **Tab. 3**). Allerdings finden sich diese Abkürzungen „EU“ und „AU“ teilweise auch in den Datenblättern der thermoplastischen Polyurethanwerkstoffe (TPU) wieder, um zu helfen, die Eigenschaften bzw. den Anwendungsbereich dieser Werkstoffe besser zu verstehen.

Chem. Bezeichnung	Abkürzung	Chemische Struktur
Poly(tetramethylen-adipat) glykol [Polyestercarboxylat]	PTAd	
Poly(ε-caprolacton)glykol [Polyesterlacton]	PCL	
Poly(hexamethylen-carbonat) glykol [Polyestercarbonat]	PHC	
Poly(oxytetramethylen) glykol [Polyether]	PTMO	
Poly(1,2-oxypropylen) glykol [Polyether]	PPG	

Tab. 3: Wichtige kommerzielle Makroglykole für die Herstellung von TPU[1]

Auf Grund ihres chemischen Aufbaus sind alle Polyurethane hydrolyseanfällig. Poly***ester***urethane (AU) haben eine schlechtere Hydrolysebeständigkeit, aber bessere Beständigkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen als Poly***ether***urethane (EU). „Es sind die polaren Ester-, Ether- und Urethanbindungen, die in saurem Medium, die Ester- und Urethanbindungen, die in alkalischem Medium spaltbar sind. Besonders Ester-Urethane sind anfällig für die hydrolytische Spaltung, da Spuren an vorhandenen Säurengruppen eine autokatalytische Zerstörung bewirken.“[35]

Bei AU-Polyurethanelastomeren kann sich bei einer schlechten Rezeptur unter Einwirkung von Wasser bei 50°C bereits nach 120 Tagen ein Abfall der Zugfestigkeit von 80% einstellen.[36], während für denselben Zugfestigkeitsabfall bei einem typischen TPU auf Esterbasis (Elastollan C85A) bei 80°C ca. 75 Tage notwendig sind.[37] Auf eine Dauergebrauchstemperatur von 50°C umgerechnet entspricht das ca. 600 Tagen. Damit ist die Gefahr der Schädigung dieses TPU-Werkstoffes auf Polyester-Basis durch Hydrolyse allein durch umgebende Luftfeuchte bei Umgebungstemperaturen sehr gering.

Bei Polyurethanelastomeren, die mit Hilfe von Diol- bzw. Triol vernetzten MDI und PPDI Ethern hergestellt wurden, erhält man eine relativ gute Heißwasser- und Säurenbeständigkeit, während aminische vernetzte TDI-Ester bei diesen Medien eine sehr schlechte Beständigkeit aufweisen.[38]
In der inzwischen zurückgezogenen ARP 5316[39], einer Vorschrift über die zulässige Lagerzeit von O-Ringen, wurde die maximale Lagerdauer für O-Ringe auf Basis von AU- und EU-Elastomeren auf 5 Jahre begrenzt, während

[34] Nach ISO 1629: 2013-06 Rubber and latices – Nomenclature
[35] BAYER AG (Hrsg.): Handbuch für die Gummiindustrie, 2. Auflage, 1991, S. 177
[36] Vgl. CZEISZPERGER, R.: Hydrolysestabilität von PU-Elastomeren – Eine umfassende Überprüfung, GAK 11, 2013, S. 772ff.
[37] ELASTOGRAN GmbH (Hrsg.): Technische Information Thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU) Elastollan ® - Materialeigenschaften, Februar 2005, S. 39, Abb. 46
[38] FUEST, Ronald W.: Polyurethane Elastomers (chap. 9) in: DICK, John S.: Rubber Technology Compounding and Testing for Performance, Hanser Verlag, 2001, S. 252
[39] ARP5316 (SAE Aerospace Recommended Practice): Storage of Aerospace Elastomeric Seals and Seal Assemblies Which Include an Elastomer Element Prior to Hardware Assembly, Canceled: 2018-10-30, https://www.sae.org/standards/content/arp5316/

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

für NBR-Elastomere bis zu 15 Jahren zugelassen wurden.
Durch die Zunahme des Feuchtegehalts in einer biologisch abbaubaren Ester-Hydraulikflüssigkeit steigt die Hydrolysegefahr eines polyesterbasierten TPU-Werkstoffes. Dies kann bereits ausreichen, dass die TPU-Dichtung signifikant an Festigkeit verliert und dann unter hoher physikalischer Beanspruchung Materialausbrüche am Dichtspalt zeigt und dadurch ausfällt. Dies konnte durch Versuche im O-Ring Prüflabor Richter nachgewiesen werden. Während im Anlieferungszustand der Ester-Hydraulikflüssigkeit auch nach 6 Wochen Einlagerungszeit kein signifikanter Abfall der Zugfestigkeit des Dichtungswerkstoffes festgestellt wurde, hat eine Wasseranreicherung der Hydraulikflüssigkeit bis zu ihrem Wassersättigungspunkt (im vorliegenden Fall bis zu 1500ppm) unter gleichen Bedingungen einen Abfall der Zugfestigkeit um über 70% ergeben.

Das bedeutet, dass Verträglichkeitsüberprüfungen von TPU-Werkstoffen gegenüber Hydraulikflüssigkeiten unter Einfluss der maximalen Wassersättigung durchgeführt werden sollten. In Trainingsunterlagen von HYDAC werden die Zusammenhänge zur Wassersättigung wie folgt beschrieben: „Mineralöle und Synthetiköle haben einen temperaturabhängigen Wassersättigungspunkt. Wird dieser Punkt überschritten, tritt freies Wasser (emulgiert) auf. Typische Sättigungspunkte liegen bei 300 ppm (0,03 %) für Hydrauliköle, 400 ppm (0,04 %) für Schmieröle und 1000 ppm (0,1 %) bei biologisch schneller abbaubaren Flüssigkeiten (synthetische Ester). Die in den Fluiden vorhandenen Additive reagieren mit freiem Wasser. Infolgedessen bilden sich Oxide, saure Schlämme und Harze. (…) Der Wasseranteil in Hydraulikölen sollte 0,12 % (1200 ppm) nicht überschreiten.“[40] Diese Reaktionsprodukte bzw. ein saures Milieu können wiederum Degradationsprozesse, wie z.B. die Hydrolyse in den polymeren Dichtungswerkstoffen beschleunigen.

Der Polyurethanspezialist SCHOLLENBERGER beschreibt den Hydrolysevorgang an Carboxylat-Polyester-TPUs (hergestellt mit dem Makroglykol PTAd, siehe **Tab. 3**) im chemischen Detail wie folgt: „Bei der Herstellung (…) können einige der Ketten in nicht reagierten Carboxylgruppen (--COOH) enden, die mit der Makroglykolkomponente [PTAd] eingeführt wurden. Und wenn auf Carboxylatpolyester basierende TPUs hydrolysieren, erfolgt die Kettenspaltung an der Carboxylat-(--COO--)-Bindung, wobei einige neue Ketten entstehen, die endständige Carboxylgruppen tragen. Die Carboxylgruppen aus beiden Quellen autokatalysieren die weitere TPU-Hydrolyse und beschleunigen diesen Abbauprozess.“[41]

Um die Hydrolysestabilität zu verbessern gibt es effektive Schutzmittel, die in Kapitel 4 beschrieben werden, aber auch die Kenntnis einfacher Zusammenhänge des Compoundcharakters und -härte können schon bei der Werkstoffauswahl helfen: „Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Bestimmung der Hydrolysestabilität von TPU ist der Grad der Hydrophobie und die Wasserdurchlässigkeit der TPU-Ketten. Je hydrophober das TPU also ist (z.B. aufgrund hoher Härte), desto weniger Wasser nimmt es auf und desto hydrolysebeständiger ist es.“[42]

Von PRETSCH und Kollegen wurden 2009 an der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) Untersuchungen zum hydrolytischen Abbau und zur funktionalen Stabilität eines segmentierten, teilkristallinen Formgedächtnis Poly(ester-urethan) durchgeführt. Mit Hilfe von Einlagerungsversuchen in Wasser wurden u.a. die Änderungen der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen, die Temperaturabhängigkeit des Wasserdiffusionskoeffizienten und der Löslichkeit untersucht und schließlich wurden Zugversuche (auch thermomechanisch-zyklische) durchgeführt. „Bei Proben, die von der Einlagerungstemperatur abgekühlt wurden, wurde ein steigender Anteil an Agglomeraten aus gefrorenem Wasser im Polymer gefunden. Der Abbauprozess konnte in drei Phasen unterteilt werden: eine Induktionsphase, eine Phase des kontinuierlichen Abbaus und eine Phase des beschleunigten Abbaus. Die Formerholung bleibt während der ersten Phase ziemlich konstant und nimmt während der zweiten Phase langsam ab. Die

[40] HYDAC Training Center (Hrsg.): Hydraulik – Grundlagen und Komponenten, Sulzbach/Saasr, 2019, S. 323 (Leseprobe online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 26.10.2020: https://www.hydac.com/fileadmin/pdb/pdf/AIN0000000000000010000181002-_0002.pdf)

[41] SCHOLLENBERGER, Charles: Thermoplastic Polyurethane Elastomers in: BHOWMICK, Anil K. und STEPHENS, Howard L. (Hrsg.): Handbook of Elastomers, Marcel Dekker Inc., New York, ²2001, S. 402

[42] Ebd., S.404

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

Zunahme der Kristallinität in Phase zwei geht mit einer Zunahme der Formfixierungsfähigkeit einher.“[43]
In einer relativ neuen Untersuchung (2018) befassten sich DIAZ et al. mit dem Effekt des hydrolytischen Abbaus bei erhöhten Temperaturen auf die mechanischen Eigenschaften eines TPU (Polyether-ester-Elastomer). Außerdem betrachteten sie auch die chemischen Veränderungen. Sie konnten aufzeigen, „dass die chemischen Abbauraten, die Änderung der Kristallinität und der Speichermodul alle der Pseudo-Kinetik nullter Ordnung[44] in Bezug auf die variierende Zeit bei drei Temperaturen folgen. Die Anwendung der empirischen Beziehung von Arrhenius auf die ermittelten Raten führt zu einem temperaturabhängigen Modell, das das Abbauverhalten des TPE außerhalb des experimentellen Temperaturbereichs vorhersagt. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass der hydrolytische Abbau zu einer Znahme der Kristallinität (Chemokristallisation[45] / chemicrystallization) und einer Abnahme der Zugfestigkeit und Dehnung führt, und dass die Zunahme der Kristallinität stark mit der Zunahme des Speichermoduls korreliert. Das Polymer baut schließlich aufgrund von Versprödung ab.“[46]
Allgemeine Lebensdauervorhersagen für Elastomere im Rahmen eines Arrheniusansatzes werden immer

[43] PRETSCH, Thorsten; JAKOB, Ines; MÜLLER, Werner: Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane) in: Polymer Degradation and Stability, Volume 94, Issue 1, January 2009, Pages 61-73, (Abstract online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 28.10.2020: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.012)

[44] NB: Reaktionen nullter Ordnung besitzen eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit. Die Konzentrationen der miteinander reagierenden Stoffe beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Reaktionen erster Ordnung sind katalytische oder radioaktive Zerfallsprozesse. Der zerfallende Stoff beeinflusst allein die Reaktions-geschwindigkeit. Bei Reaktionen zweiter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Ausgangsstoffe (zwei oder mehr) abhängig.
Quelle der Information:https://www.chemie.de/lexikon/Kinetik_%28Chemie%29.html#Reaktionen_nullter_Ordnung (Webseite zuletzt aufgerufen am 28.10.2020)

[45] Bei der Chemokristallisation handelt es sich um eine Kristallisation in Polymeren, deren Wachstum auf der Verwendung von Molekülsegmenten beruht, die durch die Spaltung von Molekülen (z.B. durch Hydrolyse, UV-Licht u.ä.) entstanden sind. Die Chemokristallisation ist abhängig von dem Ausmaß der Abbauprozesse im Polymer. Definition nach: RABELLO, M.S. und WHITE, J.R.: Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — I. Chemi-crystallization in: Polymer Volume 38, Issue 26, 1997, Pages 6379-6387, Abstract online verfügbar: https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00213-9)

Zwei französische Forscher, welche die Photodegradation von gefülltem PP untersuchten, beschreiben die Chemokristallisation wie folgt: „Die durch Molekülkettenspaltungen freigesetzten Segmente induzieren die Bildung neuer kristalliner Struktur in der amorphen Zone, insbesondere bei hoher Expositionstemperatur, und provozieren so das Wachstum bereits vorhandener PP-Kristalle.“ MASSARDIER, Valerie; LOUIZI, Molka: Photodegradation of polypropylene filled with lanthanide complexes in: Polimeros Vol. 25 no.6 Sao Carlos, Nov./Dec. 2015 (Artikel online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 10.11.2020: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282015000600515&lng=en&nrm=iso#B017)

Der in Polyamiden beobachtete Effekt der erhöhten Nachkristallisation durch Oxidation, basiert auch auf der Chemokristallisation. Nach: PONGRATZ, Sonja: Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch (Onlineartikel, zuletzt abgerufen am 10.11.2020: https://www.kunststoffe.de/fachinformationen/dissertationen/artikel/alterung-von-kunststoffen-waehrend-der-verarbeitung-und-im-gebrauch-639953.html)

[46] DIAZ, Cody M.; GAO, Xiang; ROBISSON, Agathe; AMARANTE, Miranda; ZHU, Sherry: Effect of hydrolytic degradation on the mechanical property of a thermoplastic polyether ester elastomer in: Polymer Degradation and Stability, Volume 155, September 2018, Pages 35-42, (Abstract online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

häufiger auch von praktischen Dichtungsanwendern eingesetzt (**Abb. 5**). So kann man damit die Wirkung bestimmter Dichtungsschadensmechanismen vorherzusagen, die letztlich auf chemischen Reaktionen mit dem Netzwerk des Elastomers beruhen (Heißluftalterung, chemischer Angriff oder auch Hydrolyse). Seit über 20 Jahren ist es angewandter Stand der Technik, dass TPU-Hersteller mit experimentell abgesicherten Lebensdauergeraden auch die Hydrolysebeständigkeit ihrer Werkstoffe beschreiben.

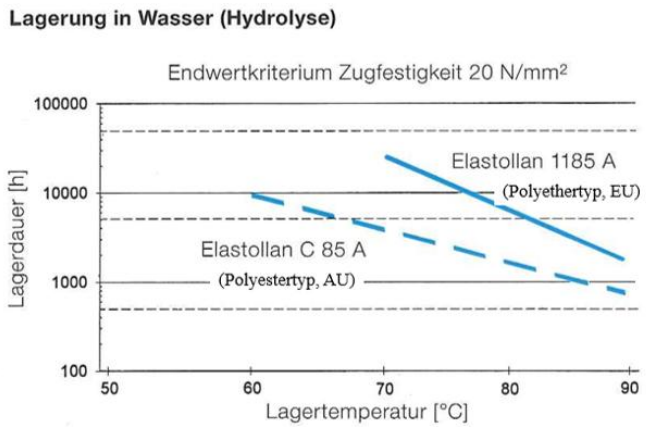


Abb. 5: Beispiel von Lebensdauergeraden zweier TPU-Werkstoffe nach Wasserlagerung[47]

Es gibt aber auch einen neueren Ansatz und ein Modell die TPU-Alterung über die Veränderung der Molmasse (oder Konzentration der Kettenspaltungen) zu beurteilen. So können auch ein hydrolytischer Abbau, der nicht dem Ansatz von Arrhenius folgt vorhergesagt werden. [48]

2.4.2 Sonstige ausgewählte Elastomere (vorherrschende Schädigungsmechanismen: Oberflächenerosion / Chemischer Angriff):

Darüber hinaus können auch viele andere Dichtungswerkstoffe durch einen hydrolytischen Schadensmechanismus zerstört werden, allerdings braucht es dazu Wasser oder stark wasserhaltige Fluide oder Gase und erhöhte Temperaturen. Das heißt, es kommt die Gefahr nicht aus den üblichen Umgebungsbedingungen, sondern aus dem abzudichtenden Medium. Dieser Mechanismus ist einer unter vielen möglichen Formen des chemischen Angriffs und wird damit der Hauptgruppe der Schädigung durch das umgebende Medium zugeordnet. Die vornehmliche Schädigungsart ist eine Oberflächenerosion, der Mechanismus des Hauptdegradation („bulk degradation") über den ganzen Querschnitt, spielt keine oder nur eine untergeordnete Rolle. Diese Art der Hydrolyse findet man in der technischen Literatur oft unter der Bezeichnung „Beständigkeit gegen Heißwasser und Dampf".

2.4.2.1 EPM / EPDM[49]

Infos zur Chemie des Werkstoffes

Kein anderer Elastomer-Werkstoff hat in Bezug auf die Heißwasserbeständigkeit ein größeres Potential als EPDM- bzw. EPM-Werkstoffe. Dies hat v.a. mit der chemischen Struktur zu tun. Ethylen-Propylen-Kautschuke gehören zur Gruppe der unpolaren Kautschuke, aber Wasser ist ein polares Medium. Nach

27.10.2020: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.002)

[47] Nach ELASTOGRAN GmbH (Hrsg.): Technische Information Thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU) Elastollan ® - Materialeigenschaften, Februar 2005, S. 39, Abb. 46

[48] BARDIN, Antoine; LE GAC, Pierre-Yves; CÉRANTOLA, Stéphane; SIMON, Gaelle; BINDI, Hervé; FAYOLLE, Bruno: Hydrolytic kinetic model predicting embrittlement in thermoplastic elastomers in: Polymer Degradation and Stability, Volume 171, January 2020, 109002, S.9 (Artikel online verfügbar, zuletzt abgerufen am 28.10.2020: https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0141391019303301?token=B7F824214B785D3A57F9010EAE8AE66AF9D28FB3C608290CBE10586D9B90A38980CEFCDF1A08E3399CAD63C006137203 Abstract: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109002)

[49] Große Texteile dieses Unterkapitels wurden entnommen aus: RICHTER, Bernhard: O-Ringe in Heißwasser und Dampf – ein Problem für viele Anwender, 2006, Onlineveröffentlichung: https://www.o-ring-prueflabor.de/files/o_ringe_in_heisswasser_und_dampf.pdf
= Erweiterte Fassung eines Vortrages und Fachartikels von 1999: RICHTER, Bernhard: O-Ringe in Heißwasser und Dampf – ein Problemfall für viele Anwender in: TIETZE, Wolfgang (Hrsg.): Untersuchung und Anwendung von Dichtelementen XI.Dichtungskolloquium, Vulkan -Verlag, Essen, 1999; S. 163 ff.

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

dem chemischen Grundsatz „similia similibus solvuntur“ (lat. „Ähnliches löst sich in Ähnlichem“) kann folglich Wasser nur schwer in diese Art von Kautschuken eindringen. Dies gilt aber nicht mehr uneingeschränkt, wenn EPM/EPDM-Dichtungen Alterung erfahren, welche sich in der Spaltung von Polymerketten und Vernetzungsstellen äußert. „(…) Eine erhöhte Quellung [kann dann] besonders bei Applikationen Probleme bereiten, die zyklisch mit Druck oder Temperatur beaufschlagt werden. Zusammen mit den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Dichtung und des Bauteils (Metall oder Kunststoff) kann es im ungünstigsten Fall bei zu hoher Quellung zu einer Überfüllung der Nut und bei mechanischer Belastung zu Spaltextrusion kommen.“[50]

Ferner besitzt EPM/EPDM gesättigte Hauptketten. Ungesättigte Hauptketten (mit Doppelbindungen) sind bekanntermaßen das Einfallstor für Alterung (v.a. oxidativen Angriff). Ethylen-Propylen Kautschuke haben in ihren Seitenketten Doppelbindungen, die zwar angegriffen werden können, deren Zerstörung sich aber nicht so stark auf die Compoundeigenschaften auswirkt als wenn die Hauptkette angegriffen wird.
Bei kaum einer anderen Elastomer-Familie ist der Freiheitsgrad bezüglich Rezepturgestaltung größer als bei EPDM-Werkstoffen: Eine große Rolle spielt die Polymerarchitektur (Ethylengehalt von 40 bis 90% und Diengehalt 0 bis >10% möglich), das Vernetzungssystem (schwefel- oder peroxidisch vernetzt) und der Weichmachergehalt (0 bis über 30% möglich), der Zusatz von Alterungsschutzmitteln kann die Wärmebeständigkeit darüber hinaus noch weiter verbessern.

Prüfung in Heißwasser oder Dampf

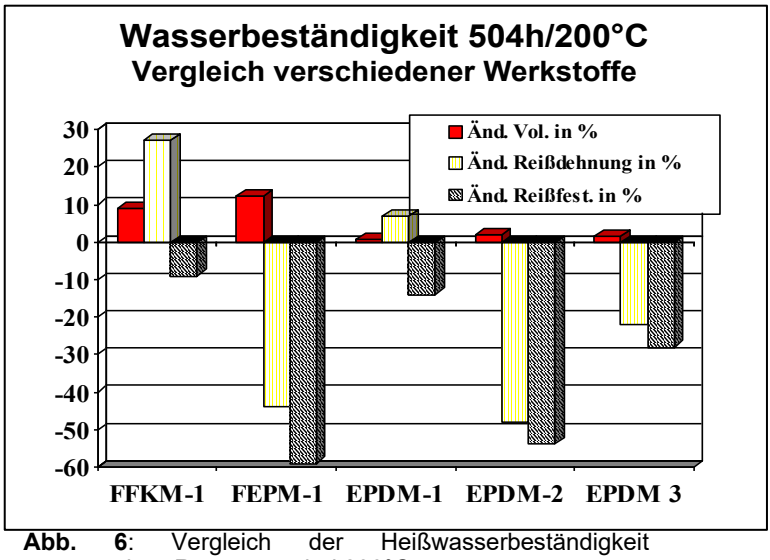


Abb. 6: Vergleich der Heißwasserbeständigkeit ausgesuchter Rezepturen bei 200°C

Der untersuchte EPDM-Werkstoff „EPDM-1“ (**Abb. 6**) zeigt sogar gegenüber dem geprüften FFKM-Werkstoff, welcher bezüglich der Heißwasserbeständigkeit bereits optimiert ist, ein überlegenes Verhalten. Am besten erkennt man den Grad der chemischen Veränderung der Polymer- und Netzwerkstruktur eines Gummiwerkstoffes in der Änderung der Reißdehnung und Zugfestigkeit des Werkstoffes gegenüber seinem Ausgangszustand nach der Einlagerung. Eine geringe Änderung steht für ein hohes Maß an chemischer Stabilität, dagegen lässt umgekehrt eine große relative Veränderung auf eine starke Beeinträchtigung der chemischen Struktur des Werkstoffes schließen, was sich an der Dichtung zuerst durch eine hohe bleibende Verformung bemerkbar macht.

Gute EPDM-Werkstoffe lassen sich in Heißwasser bis 200°C problemlos einsetzen, solange der Zutritt von Sauerstoff verhindert oder zumindest stark begrenzt wird. Langzeitversuche in Wasser in einem Autoklaven über 2000 h bei 200°C an einem Temperatursensor, der mit einem EPDM-O-Ring abgedichtet wurde, haben gezeigt, dass diese O-Ringe nach dem Test noch uneingeschränkt einsetzbar waren. Dagegen zeigen vergleichbare EPDM O-Ringe, welche als Autoklav-Dichtung eingesetzt wurden, bereits nach 1000h bei 200°C eine starke bleibende Verformung und auf der Luftseite Spuren eines stattgefundenen Polymerabbaus.

[50] PETERSEIM, V.; TÜRK, F.; RIEBESELL, C.: High Performance Werkstoffe aus EPDM für den Einsatz in (Heiß-) Wasser und Heißdampf – Teil 2: Einsatz in Wasser in: KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, März 2010, S. 82 (Artikel online verfügbar, zuletzt abgerufen am 29.10.2020: https://www.kgk-rubberpoint.de/wp-content/uploads/migrated/paid_content/artikel/956.pdf)

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

Der O-Ring hat dann zur Luftseite hin eine rußende Oberfläche und ist deutlich versprödet, während er zur Wasserseite hin noch gummielastisch ist. Der Einsatz von EPDM-Werkstoffen wird daher in der Praxis nicht von der Wasser-, sondern von der Heißluftbeständigkeit begrenzt. Die Überprüfung eines EPDM-Werkstoffes für den Heißwassereinsatz ist wichtig, da helle Füllstoffe einen erheblichen Einfluss auf bspw. eine Volumenzunahme bis 50% und/oder komplette Depolymerisation des EPDM haben können. Die Lebensdauer eines EPDM-Elastomers – ausreichende Wasserbeständigkeit vorausgesetzt – sollte über eine gute Heißluftbeständigkeit abgesichert werden, am besten über Druckverformungsrestversuche.

In Fällen, in welchen neben wässrigen Verbindungen zusätzlich noch mineralölbasische Medien auf den O-Ring treffen können, scheidet EPDM als Dichtungswerkstoff aus, und es muss auf mineralölbeständige Polymere ausgewichen werden.

Interessantes aus der aktuellen Forschung

Im Jahr 2006 veröffentlichte eine dänische Forschergruppe Untersuchungen zum chemischen Abbau eines EPDM in saurer Umgebung (20% Cr/H_2SO_4). Es wurden zwei schwefelvernetzte EPDMs untersucht, die in ihrem Ethylen-/Propylen-Verhältnis und ihrem Diengehalt ähnlich waren, sich aber bedeutend in ihrer Molmasse und Langkettenverzweigung unterschieden.

„Die Ergebnisse [der Oberflächenanalyse mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion] zeigen die Bildung mehrerer sauerstoffhaltiger Verbindungen auf der Oberfläche als Folge des Säureangriffs. Darüber hinaus sind die Vernetzungsstellen der eingelagerten Kautschukproben ebenfalls anfällig für hydrolytischen Angriff, was durch die Abnahme der Vernetzungsdichte belegt wird. Das Ausmaß des Oberflächenabbaus war stark genug, um die mechanischen Eigenschaften zu beeinflussen.“[51]

Neben klassischen Prüfungen der mechanischen Eigenschaften, wurden auch Untersuchungen mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Sie „zeigt die topographische Schädigung an der Oberfläche aufgrund des durch die wässrige Säure induzierten chemischen Abbaus. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der chemische Abbau hauptsächlich durch Hydrolyse von Vernetzungsbrücken erfolgt, aber bei längerer Exposition neigen die sauerstoffhaltigen Spezies (Verbindungen) dazu, sich miteinander zu verbinden. Der Effekt der Molmasse und der Grad der langkettigen Verzweigung beeinflusst ebenfalls den chemischen Abbau.“[52]

In einem zweiten Teil befassten sich die Forscher mit EPDMs, welche unter Gegenwart eines Coagenten peroxidisch vernetzt wurden. Es wurden Polymere mit der gleichen Struktur wie oben beschrieben verwendet. Mit Hilfe der Oberflächenanalyse (siehe Teil I, oben) konnte gezeigt werden, „dass sich mehrere sauerstoffhaltige Verbindungen während der Exposition entwickeln. Der primäre Abbauprozess ist der hydrolytische Angriff auf die Vernetzungsstellen, der sich durch eine Abnahme der Vernetzungsdichte manifestiert.
Es wird festgestellt, dass der Oberflächenabbau stark genug ist, um die mechanischen Eigenschaften des gesamten Probekörpers zu verändern, wie durch die Änderung der Retention der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung, des Moduls bei 50% Dehnung und der Änderung der Mikrohärte beobachtet wird. (…)Bei höherer Molmasse und höherem Niveau der langkettigen Verzweigung kommt es zu einer stärkeren Vernetzung und damit zu einem vergleichsweise stärkeren hydrolytischen Angriff. Die Rasterelektronenmikroskopie zeigt, dass die Oberflächentopographie bei

[51] MITRA, Susanta; GHANBARI-SIAHKALI, Afshin; KINGSHOTT, Peter; REHMEIER, Helle Kem; ABILGAARD, Hans; ALMDAL, Kristoffer: Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment**. Part I**. Effect on accelerated sulphur crosslinks in: Polymer Degradation and Stability, Volume 91, Issue 1, January 2006, Pages 69-80 (Abstract online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 29.10.2020: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.032)

[52] Ebd.

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

der Einlagerung signifikant verändert wird und unterstützt die Vorstellung der Abhängigkeit der Degradation von der Vernetzungsdichte der Proben. Wichtig ist, dass das in dieser Studie verwendete Koagens den chemischen Abbau durch die Bildung schwächerer Stellen für die Hydrolyse verstärkt. Die Ergebnisse zeigen auch, dass bei längerer Exposition die resultierenden sauerstoffhaltigen Verbindungen dazu neigen, sich miteinander zu verbinden."[53]
Eine US-amerikanische Untersuchung aus dem Jahr 2017[54] befasste sich mit der anomalen Alterung von EPDM und FEPM unter kombinierten thermo-oxidativen und hydrolytischen Bedingungen. Es konnte an drei verschiedenen EPDM Mischungen nachgewiesen werden, dass Dampf das Ausmaß des oxidativen Abbaus im Vergleich zur Hitzealterung ohne Dampf bedeutend reduziert. Diese inhibierende Wirkung von Wasserdampf nahm sogar mit steigender Temperatur zu! Es gibt verschiedene Ansätze dieses unerwartete Verhalten zu erklären:

Durch eine Hitzealterung kommt es in der Regel zu einer Verhärtung eines Elastomerwerkstoffes, der v.a. durch eine Nachvernetzung ausgelöst wird. Im vorliegenden Fall kann der Wasserdampf noch einen hydrolytischen Angriff starten, der zu einer Kettenspaltung führt. Beide Effekte sind gegenläufig und können sich so teilweise aufheben.
Durch Modulprofilmessungen des gealterten EPDM-O-Ring-Querschnitts konnte eine Verhärtung der Randzonen bei unterschiedlichen Alterungsbedingungen miteinander verglichen werden. Durch die Verhärtung kann es zu einer Verringerung der Sauerstoffpermeabilität kommen. Dass die Sauerstoffpermeabilität durch die Gegenwart von Wasser reduziert wird, wurde bereits in anderen Polymerstudien nachgewiesen.

Außerdem könnten diese Effekte durch „eine zusätzliche Empfindlichkeit gegenüber hydrolytischen Schäden und/oder mechanistische Änderungen in Bezug auf pH-Wert und Hydroperoxidbildung" [55] (siehe Unterkapitel 2.3.6) erklärt werden.

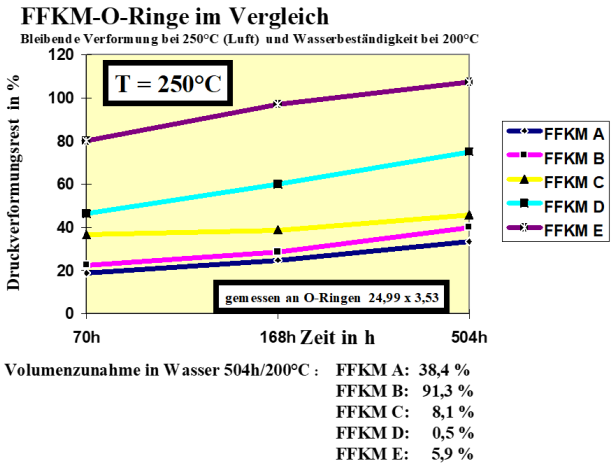


Abb. 7: Beständigkeit verschiedener FFKM-Rezepturen in Heißwasser (Volumenänderungen) bzw. in Luft (Druckverformungsrest-Werte) (Quelle der Daten: O-Ring Prüflabor Richter GmbH) Die beste Heißwasserbeständigkeit erreicht man mit einem besonderen peroxidischen Vernetzungssystem – welches als heißdampf- und heißluftbeständig bis 280°C eingestuft wird.[56]

2.4.2.3 Silikone

Bei der Untersuchung von Hydrolysevorgängen an Silikonen zeigte sich das Paradoxon, dass die Vernetzungsdichte des Elastomers unverändert blieb, obwohl es zu zahlreichen Kettenspaltungen kam. Man

[53] MITRA, Susanta; GHANBARI-SIAHKALI, Afshin; KINGSHOTT, Peter; REHMEIER, Helle Kem; ABILGAARD, Hans; ALMDAL, Kristoffer: Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment. **Part II**. Effect of peroxide crosslinking in the presence of a coagent in: Polymer Degradation and Stability, Volume 91, Issue 1, January 2006, Pages 81-93 (Abstract online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 29.10.2020: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.031)

[54] REDLINE, Erica M.; CELINA, Mathias C.; HARRIS, Charles E.; GIRON, Nicholas H.; SUGAMA, Toshifumi; PYATINA, Tatiana: Anomalous aging of EPDM and FEPM under combined thermo-oxidative and hydrolytic conditions in: Polymer Degradation and Stability, Volume 146, December 2017, Pages 317-326

[55] REDLINE, Erica M.; CELINA, Mathias C.; HARRIS, Charles E.; GIRON, Nicholas H.; SUGAMA, Toshifumi; PYATINA, Tatiana: Anomalous aging of EPDM and FEPM under combined thermo-oxidative and hydrolytic conditions in: Polymer Degradation and Stability, Volume 146, December 2017, Pages 317-326 (Abstract online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 27.10.2020: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.010)

[56] SHIMIZU, Tomoya und INAGAKI, Sayaka: Development of a novel cross-linking agent with excellent resistance to high-temperature vapour in: Sealing Technology, Volume 2017, Issue 5, May 2017, Pages 7-11 (Abstract des Artikels online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 04.11.2020: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350478917301642)

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

geht inzwischen davon aus, dass die gespaltenen Kettenenden wieder mit anderen gespaltenen Kettenenden rekombinieren (**Abb. 8**).[57] In inerter Atmosphäre geht man von folgendem Austauschmechanismus aus:

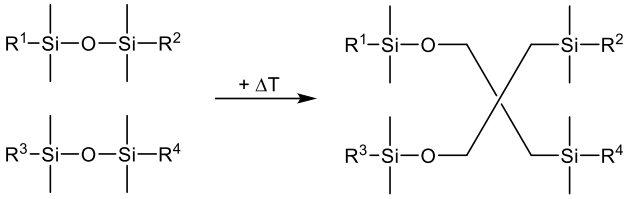


Abb. 8: Hydrolytische Spaltung von Silikonketten mit a schließender Rekombination der gespaltenen Kettenenden[58]

Damit findet sich im Heißwasser ein ähnliches Verhalten wie bei bisphenolisch vernetztem FKM, nämlich dass der Werkstoff in der spannungsfreien Einlagerung die Kriterien einer guten Beständigkeit erfüllt, nämlich eine geringe Änderung der Zugfestigkeit und der Reißdehnung, während er im verformten Zustand (DVR-Prüfung) eine signifikant höhere bleibende Verformung zeigt als in Luft.
ADDY bemerkt, dass die oben beschriebene Reaktion durch verschiedene Säuren und Basen aus dem ursprünglichen Polymerisationsprozess, wie z.B. Kaliumhydroxid katalysiert wird.[59]

„OSTHOFF und Kollegen[60] zeigten, dass die Spannungsrelaxationsantwort des mit einem Benzoylperoxid vernetzten Polydimethylsiloxan-Elastomers durch die Einleitung von Wasserdampf in die Reaktionskammer[61] stark verbessert wurde. Dieser Anstieg wurde auf einen raschen Anstieg der Geschwindigkeit der Hauptkettenspaltung zurückgeführt. Die Vernetzungsdichte des Elastomers behielt jedoch immer noch ihren ursprünglichen Wert bei, und es war offensichtlich, dass eine konsequente Erhöhung der Rate der Kettenneubildung stattfand. Es wurde ein neuer Mechanismus vorgeschlagen, um der Veränderung der Abbaukinetik Rechnung zu tragen. Die Spaltung der Ketten wurde durch eine hydrolytische Spaltungsreaktion (die Siloxanbindung ist bekanntermaßen anfällig für hydrolytische Spaltung) und die Kettenneubildung durch die anschließende Kondensation der Silanolgruppen erklärt, wie im folgenden Schema angegeben:

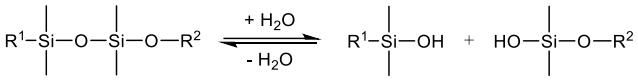


Abb. 9: Hydrolytische Kettenspaltung eines Silikons und Rückreaktion durch Kondensation von Silanolgruppen[62]

Es wurde festgestellt, dass die Spaltreaktion durch Benzoesäure katalysiert wurde, die ein Zersetzungsprodukt des verwendeten Vernetzungsmittels (Benzoylperoxid) ist. Identische Studien an vergleichbaren Elastomeren, die durch γ-Bestrahlung vulkanisiert wurden, ergaben, dass sie eine überlegene thermische Stabilität in Wasserdampfatmosphären besaßen, was auf das Fehlen jeglicher Peroxid-Rückstände in diesen Materialien zurückgeführt wurde.“[63]
In seiner Dissertation konnte ADDY einen signifikanten Rückgang der Vernetzungsdichte des von ihm untersuchten VMQ während der Nachvernetzung feststellen. Er brachte dies in Verbindung mit sauren Abbauprodukten des Vernetzungsmittels, die zu einer hydrolytischen Spaltung der Hauptmolekülketten führten.[64]

HTV Silikonelastomere (Silopren® HV) zeigen in kochendem Wasser noch eine sehr gute Beständigkeit. Hingegen ist „bei Einwirkung von Dampf (…) eine

[57] ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S. 43 (Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)
Nähere Untersuchungen zur Thematik finden sich bei: THOMAS, D.K.: Network scision processes in peroxide cured methylvinyl silicone rubber in: Polymer, Volume 7, issue 2, February 1966, S. 99-105 (Abstract online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 04.11.2020: https://doi.org/10.1016/S0032-3861(66)80005-8)
[58] ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S. 43 (Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)
[59] Ebd., S. 43
[60] OSTHOFF, R.C.; BUECHE, A.M.; GRUBB, W.T.: Chemical Stress-Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers in: Journal of the American Chemical Society, September1, 1954,76, 18, Seiten 4659-4663 (Erste Seite des Artikels online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 04.11.2020: https://doi.org/10.1021/ja01647a052)
[61] Die Experimente wurden in einer Glasröhre durchgeführt, welche elektrisch beheizt werden konnte. Das Gerät zur Messung der Stressrelaxation wurde so konstruiert, dass verschiedene Gase durchströmen konnten, um Untersuchungen in einer kontrollierten Atmosphäre durchführen zu können.
[62] ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S. 44 (Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)
[63] Ebd., S. 43f.
[64] Vgl. ebd., S. S. 121

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

mehr oder weniger rasche Zerstörung zu beobachten.“[65]

Eine Untersuchung von Mitarbeitern der Cornell University (USA) aus dem Jahr 2005 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Feuchtigkeiten auf die Vernetzungsdichte eines Polydimethylsiloxan, welcher mit 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5 Triazin vernetzt wurde. Bei hoher Luftfeuchtigkeit (45%) fiel der Speichermodul G‘ (rheologisch gemessen) exponentiell ab, bei einer niedrigeren Luftfeuchte (22%) zeigte sich ein linearer Abfall. „Optische Studien zeigen, dass bei hoher Feuchtigkeit zwei Domänen existieren, wobei eine Domäne von abgebauter Polymerflüssigkeit eine zentrale Region eines weichen Elastomers umgibt. Bei niedriger Luftfeuchtigkeit wird jedoch ein gleichmäßiger Abbau ohne jegliche Grenzfläche beobachtet. So wird zwischen 45 und 22% relativer Feuchte ein Übergang vom Oberflächenangriff („surface degradation“) vom Rand aus startend zu einem Hauptabbau („bulk degradation“) beobachtet. Die Zeit bis zum Abbau auf die Hälfte des ursprünglichen Moduls (t1/2) reicht von ein paar Stunden bei hoher Luftfeuchtigkeit bis zu Tagen bei niedriger Luftfeuchtigkeit. Bei hoher Luftfeuchtigkeit korrespondiert t1/2 mit der Vernetzungsdichte, aber sie ist unabhängig von der Vernetzungsdichte bei niedriger Luftfeuchtigkeit. Ein Ergebnis, das mit dem Oberflächenangriff bzw. der „bulk“ Degradation konsistent ist.“[66]

3. Schadensbild

3.1 Beschreibung des Schadensbildes und problematischer Bereiche

Die typische Hydrolyse-Reaktion bei Polyurethanelastomeren führt zu einer Degradation des Polymers in einen wachsartigen Zustand, siehe **Abb. 10 und 11**. Ein Verlust an Festigkeit durch Hydrolyse infolge eines zu hohen Wassergehalts der Hydraulikflüssigkeit führt bei TPU-Werkstoffen dagegen nicht zu äußerlich erkennbaren Spuren, sondern zu einem verfrühten Ausfall durch mechanische Beschädigungen,
siehe **Abb. 12**. Der Nachweis einer stattgefundenen Hydrolyse kann dann über eine DSC-Analyse (Differential Scanning Analysis) geführt werden, die in Kap. 5 (Prüfmöglichkeiten) näher beschrieben wird.
An durch Hydrolyse geschädigten TPU-Dichtungen sind bis zum stark fortgeschrittenen Stadium keine haptischen Auffälligkeiten zu spüren. Während hingegen geschädigte AU-Elastomere schon früh wachsartige Ablagerungen zeigen und dann im fortgeschrittenen Stadium mit der Hand zerrieben werden können bzw. in Krümel zerfallen.

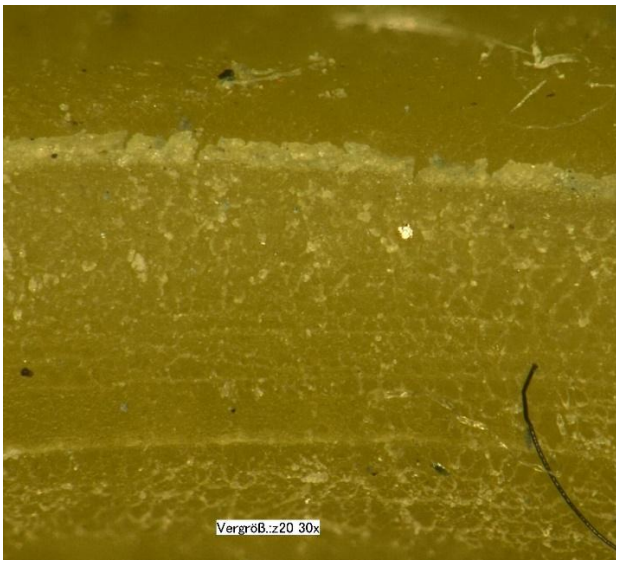


Abb. 10: O-Ring aus einem Polyurethanelastomer (AU) nach 2-3 Jahren Lagerzeit bei 23°C. Die wachsartigen Beläge sind Reaktionsprodukte einer Hydrolyse

[65] BAYER AG (Hrsg.): Handbuch für die Gummiindustrie, 2. Auflage, 1991, S. 163

[66] LAI, Samuel K.; BATRA, Ashish; COHEN, Claude: Characterization of polydimethylsiloxane elastomer degradation via cross-linker hydrolysis in: Polymer, Volume 46, Issue 12, 26 May 2005, Pages 4204-4211 (Abstract online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am 04.11.2020: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.051)

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

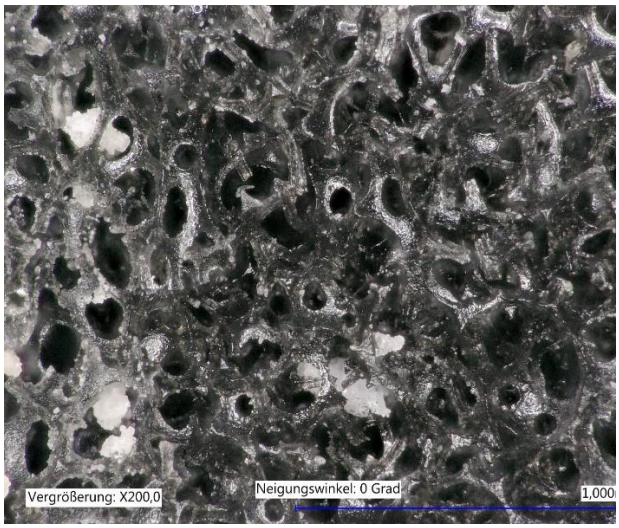


Abb. 11: Hydrolyse eines Schaumes auf Basis eines Polyester-Polyurethan-Elastomers: Die weißen wachsartigen Ausblühungen sind deutlich zu erkennen.

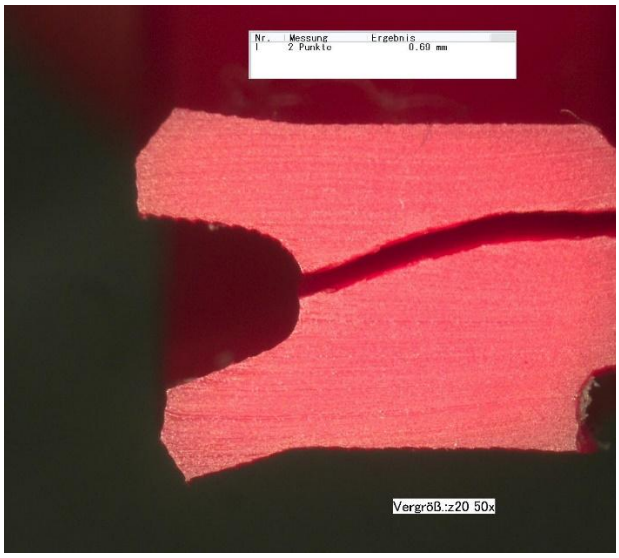


Abb. 12: Mechanische Zerstörung einer Polyurethandichtung auf Grund einer Schädigung durch Hydrolyse in Kombination mit einer hohen physikalischen Beanspruchung

Bei Hydrolyse durch Heißwasser und Dampf werden Elastomerdichtungen häufig mehr durch eine hohe bleibende Verformung (**Abb. 16**) geschädigt als durch die sonstigen Spuren eines chemischen Angriffs wie Risse oder Elastizitätsverlust. Letztere beiden Begleiterscheinungen können aber an FKM-Elastomeren gefunden werden. Bei entsprechend langen Einsatzzeiten und hohen Temperaturen können selbst exzellente Werkstoffe (z.B. Aflas®) porös werden.
Abb. 13 zeigt einen durch Heißwasser bleibend verformten und zur Wasserseite hin bereits stark depolymerisierten FKM O-Ring, **Abb. 14** einen durch hohe Temperaturen zerstörten FEPM O-Ring mit starker Porosität im Querschnitt. **Abb. 15** zeigt einen durch heiße, wässrige Reinigungsmedien zerstörten TPU-Faltenbalg auf Basis eines esterbasierten Polyurethanwerkstoffes.
Je nach Basispolymer gibt es noch folgende Besonderheiten: Bei hydrolytisch geschädigtem VMQ ist äußerlich wenig zu erkennen, während hingegen man bei FKM öfter Risse findet. Bei EPDM mit ungeeigneten Füllstoffen zeigt sich mitunter eine starke Erweichung und Depolymerisation.

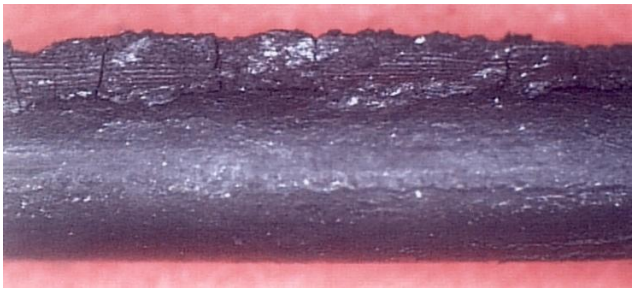


Abb. 13: FKM O-Ring nach wenigen Monaten Einsatz bei 130°C, wasserseitig zerstört

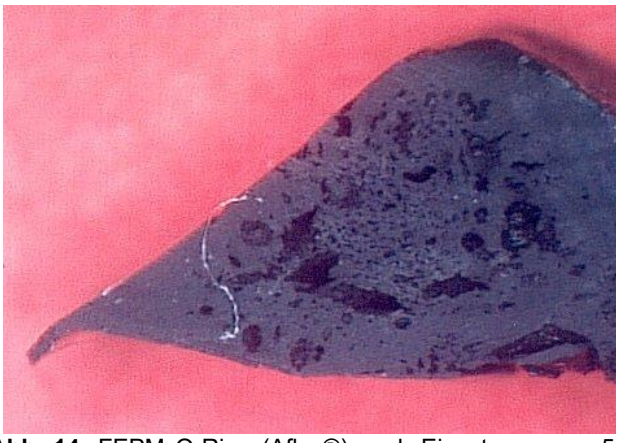


Abb. 14: FEPM O-Ring (Aflas®) nach Einsatz von ca. 5 Jahren in einer Armatur eines Fernwärmenetztes bei Heißwassertemperaturen bis zu 170°C (Dreiecksnut)



© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

Abb. 15: Hydrolyse eines TPU-Faltenbalges auf Polyesterbasis durch einen wässrigen Reiniger bei erhöhten Temperaturen (Beispiel für „bulk degradation“)

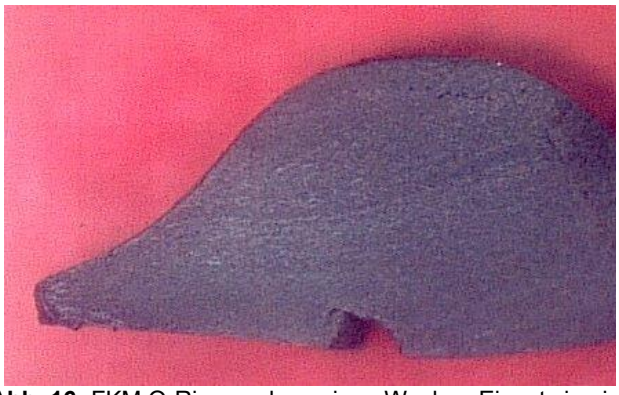


Abb. 16: FKM O-Ring nach wenigen Wochen Einsatz in einem Press-fitting bei 175°C Wassertemperatur

3.2 Auswirkungen des Schadens

Da es durch die Hydrolyse auf molekularer Ebene zu Abbauprozessen kommt, können sich gravierende Dichtungsschäden bis zur Unkenntlichkeit der ursprünglichen Form zeigen. Bei Polyurethanelastomeren kann das bereits bei der Lagerung eintreten, weshalb hierfür begrenzte Lagerzeiten gelten (max. 5 Jahre, wenn kein besonderer Nachweis einer Hydrolysebeständigkeit vorliegt). Bei TPU-Werkstoffen führt das zu einer deutlich verfrühten mechanischen Beschädigung der Dichtungen und bei FKM O-Ringen zu einer starken bleibenden Verformung mit Rissbildungen. Bei VMQ-Werkstoffen erfolgt der Ausfall häufig bereits in einer frühen Phase der Hydrolyse infolge bleibender Verformung, bevor es zu einer kompletten Depolymerisation führt.

3.3 Abgrenzung zu ähnlichen Schadensbildern

Das Schadensbild der Hydrolyse als Alterung – allein durch die umgebende Luftfeuchte – an Polyurethanelastomeren (AU) kann kaum mit einem anderen Schadensbild verwechselt werden, da solche Lagerungsschäden an anderen Elastomeren nicht innerhalb so kurzer Zeit auftreten. Dagegen unterscheidet sich das Bild hydrolytisch geschädigter TPU-Dichtungen mit einer daraus resultierenden Beschädigung am Dichtspalt äußerlich kaum von dem einer physikalischen Überbeanspruchung durch Spaltextrusion.
Das Schadensbild durch Heißwasser und Dampf durch hohe bleibende Verformung kann irrtümlicherweise einem Herstellungsfehler (Untervulkanisation) oder zu hohen Temperaturen zugeordnet werden. Eine Abgrenzung ist meist nicht über das Schadensbild allein möglich, sondern erfolgt durch eine Analyse der Einsatzbedingungen. In ähnlicher Weise gibt es eine Verwandtschaft zum chemischen Angriff, wobei hier das Wasser den Part des angreifenden Mediums übernimmt.
Nach einer starken Hydrolyse über einen längeren Zeitraum kann die Dichtung im Inneren porös werden, ähnlich dem Schaden durch eine explosive Verdampfung, jedoch begleitet von einer starken Veränderung der Elastizität (im Gegensatz zur exposiven Verdampfung) und einer eher schwammartigen Struktur. Ebenso gibt es Ähnlichkeiten zu Schäden durch Autoxidation (siehe **Abb. 17**), die in Extremfällen auch zu einer Porosität führen kann. Jedoch sind für eine Autoxidation angeschmolzene Bereiche sehr typisch, die bei einer Hydrolyse so nicht auftreten.

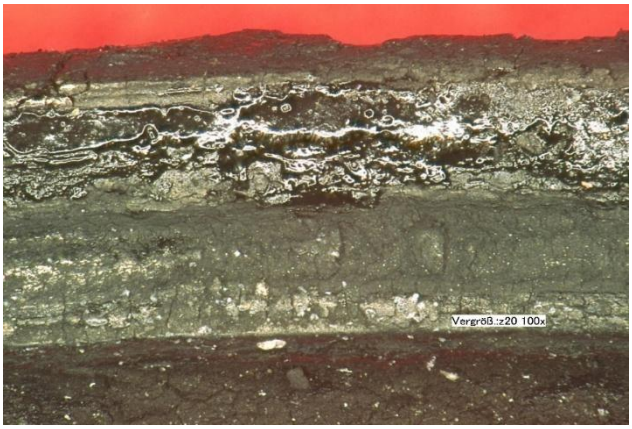


Abb. 17: Durch Autoxidation geschädigte EPDM-Dichtung

4. Präventionsmaßnahmen

4.1 Allgemeine Maßnahmen

Es gibt drei wichtige Stellschrauben zur Vermeidung einer Hydrolyse: Wassertemperatur, Wasserdruck und Elastomerwerkstoff. Meist sind die beiden ersten Stellschrauben fest von der Anwendung vorgegeben, so dass nur noch eine Variation des Werkstoffes übrigbleibt.

4.2 Hydrolysestabilisatoren ((Poly)carbodiimide)

Mit Hilfe von (Poly)carbodiimiden (siehe **Abb. 18**) kann die Hydrolysebeständigkeit nicht nur von Polyurethanen deutlich verbessert werden. Dies ist besonders wichtig für Anwendungen in feucht-warmen Umgebungs- bzw. Systembedingungen. Der

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

hydrolytische Abbauprozess lässt sich nicht ganz verhindern, aber deutlich verlangsamen.
Polycarbodiimide können auch die Estergruppe in EVM vor Hydrolyse schützen. Als Nebeneffekt steigt dadurch die Hitzebeständigkeit einer EVM-Mischung.[67]

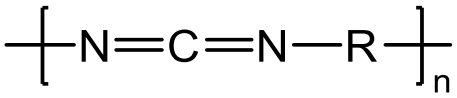


Abb. 18: Summenformel eines Polycarbodiimid

Hydrolyseschutzmittel des Carbodiimidtyps besitzen eine NCN-Gruppe, die besonders mit unerwünschten Carboxylgruppen reagiert, wobei acylierte Harnstoffe entstehen.[68] „Die Carbodiimide weisen jedoch Nachteile auf, die eng mit Ihrer chemischen Struktur zusammenhängen. So neigen vor allem die monomeren Carbodiimide wegen ihrer nicht ausreichender Löslichkeit zu Migration und Ausblühungen in Polymeren. (…) Bedeutender ist aber die Tatsache, dass bei der Verarbeitung der Polymere mit „Carbodiimiden" thermische Zerfallsprodukte entstehen, die bei den Beschäftigten zu Tränenreizung, Schwindelgefühl und schlechten Allgemeinbefinden führen können."[69] Ferner werden Carbodiimide bei höheren Temperaturen leichtflüchtig und können deswegen nicht mehr ihre Funktion im Polymer ausreichend erfüllen. „Außerdem neigen die genannten Carbodiimide leicht zu Polymerisationsreaktionen womit die Reaktionsfähigkeit der Carbodiimidgruppe und damit ihre stabilisierende Wirkung verlorengeht. Die weiterhin als Stabilisatoren eingesetzten Carbodiimide, welche noch zusätzlich funktionelle Gruppen, wie z.B. Hydroxylgruppen, tragen, sind Substanzen, die mit sich selbst reagieren können."[70]
Heute werden oft (aromatische) Polycarbodiimide eingesetzt. Durch ihr hohes Molekulargewicht besitzen sie nicht die leichte Flüchtigkeit wie Carbodiimide. Überdies sind Polycarbodiimide schwerer durch Lösungsmittel extrahierbar. „Außerdem zeigen die Polycarbodiimide gegenüber Monocarbodiimiden eine gesteigerte Wirksamkeit und lassen sich auf Grund ihres niedrigen Dampfdruckes physiologisch unbedenklich handhaben."[71] Polycarbodiimide könne auch reaktionsfähige NCO-Gruppen besitzen, welche einen Einbau in das Polymer ermöglichen.
Es gibt aber auch moderne Weiterentwicklungen von emissionsarmen monomeren Carbodiimiden, wie z.B. das Stabaxol® L von Lanxess. [72] [73]

4.3 Hydrolyseschutzmaßnahmen für Polyurethane (AU und TPU)[74]

„Polycarbodiimide der Struktur in **Abb. 19** erweisen sich als sehr wirksame Hydrolysestabilisatoren für Poly(ester-)urethane. Sie funktionieren, indem sie mit Carboxylgruppen reagieren, während sie erzeugt werden, diese neutralisieren und gleichzeitig gespaltene Ketten im hydrolysierenden Polymer ausbessern."
Bei AU-Vulkanisaten können Polycarbodiimide auch weitere Mischungseigenschaften verbessern, wie z.B. Beständigkeit gegen Schmiermittel, Heißluft und Bewitterung.[75]

[67] Vgl. HOFMANN, Werner: Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, 1989, S. 101
[68] Vgl. Deutsches Patent DE10349168: Hydrolyseschutzmittel, deren Verwendung und Herstellung, Erfinder: SCHAEFFER, Volker und KULLMER-SCHAEFER, Barbara
(Patent aufrufbar unter https://worldwide.espacenet.com/patent/search im Suchfeld „Veröffentlichungsnummer" DE10349168A1 eingeben.)
[69] Ebd., [0004]
[70] Deutsches Patent DE1285747: Carbodiimide als Kunststoff-Stabilisatoren, Erfinder: NEUMANN, Wolfram; HOLTSCHMIDT, Hans; PETER, Julius; FISCHER, Peter, 19.12.1968 (Auslegetag), Spalte 1
(Patent aufrufbar unter https://worldwide.espacenet.com/patent/search im Suchfeld „Veröffentlichungsnummer" DE1285747 eingeben.)
[71] Ebd., Spalte 2
[72] KÖNIGSREUTHER, Peter: So schützt man Polyurethane noch besser vor Hydrolyse in: MM MaschinenMarkt Onlineveröffentlichung, Webseite zuletzt abgerufen am 26.10.2020: https://www.maschinenmarkt.vogel.de/so-schuetzt-man-polyurethane-noch-besser-vor-hydrolyse-a-720194/
[73] Technical Data Sheet „Stabaxol® L": http://add.lanxess.com/fileadmin/product-import/stabaxol_l_en_rcr.pdf
[74] Alle nicht anders gekennzeichneten Informationen und chemischen Formeln in diesem Unterkapitel 4.3 stammen aus folgender Quelle (In Anführungszeichen gesetzte Textblöcke sind wörtlich übersetzte Zitate): SCHOLLENBERGER, Charles: Thermoplastic Polyurethane Elastomers in: BHOWMICK, Anil K. und STEPHENS, Howard L. (Hrsg.): Handbook of Elastomers, Marcel Dekker Inc., New York, ²2001, S. 403
[75] Vgl. HOFMANN, Werner: Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, 1989, S. 141

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

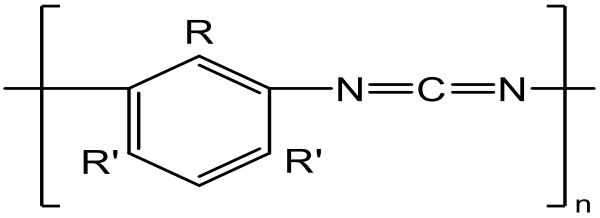


Abb. 19: Effektives Polycarbodiimid zur Hydrolysestabilisierung von Polyesterurethanen: „[Es] funktioniert, indem [es] mit den Carboxylgruppen reagiert, während sie erzeugt werden [und] neutralisiert sie und gleichzeitig bessert es gespaltene Ketten im hydrolysierenden Polymer aus.“ [76]

TPUs können auch mit Polyepoxiden gegen Hydrolyse stabilisiert werden. Diese Verbindungen können mit den Carboxygruppen reagieren und diese neutralisieren und zugleich reparieren sie gespaltene Ketten des TPU.

TPUs auf der Basis von auf der Basis von PCL (Polyesterlakton, siehe **Tab. 3**) reagieren in Bezug auf Hydrolysestabilität und -stabilisierungsmöglichkeiten ähnlich wie Polyester-Carboxylat-TPUs (siehe **Tab. 3**).
Polyestercarbonate (basierend auf dem Makroglykol PHC, siehe **Tab. 3**) haben eine ausgezeichnete Hydrolysebeständigkeit. „Die Hydrolyse ihrer Esterbindung, der Carbonatbrücke (--O--CO--O--), erzeugt endständige Hydroxylgruppen an den gespaltenen Ketten und Kohlendioxidgas, aber keine Carboxyl-Endgruppen zur weiteren Hydrolyse durch Autokatalyse.“
TPUs auf der Basis von Polyether haben, wie bereits oben beschrieben, eine deutliche bessere Hydrolysebeständigkeit wie Polyester basierte. Am hydrolyseanfälligsten bei Polyether TPUs ist die Urethan -Verknüpfung, da die Etherverknüpfung sehr stabil ist.

4.4 Hydrolyseschutzmaßnahmen für EPM/EPDM

Erfahrungsgemäß treten Probleme mit EPDM Werkstoffen in Heißwasseranwendungen nur dann auf, wenn die Rezepturqualität wegen hoher Weichmacheranteile, einer Schwefelvernetzung oder eines zu hohen Dien- oder Ethylengehaltes im Polymer keinem guten Stand der Technik entspricht. Besonders auch die Verwendung von hellen Füllstoffen (z.B. Kaolin oder Magnesiumoxid) kann zum Problem werden und eine autokatalytische Degradation des Polymers zur Folge haben (siehe **Abb. 20 bis 22**). Deshalb wird vor Einsatz von EPDM-Werkstoffen in Heißwasser ein angemessener und kombinierter Beständigkeitstest empfohlen (Spannungsfreie Einlagerung und Druckverformungsrest, beides in Heißwasser).
Man erhält bei EPM und EPDM hydrolysestabilere Vernetzungen, wenn man Vernetzungssysteme anwendet, die keine ungesättigten Bindungen schaffen.[77]

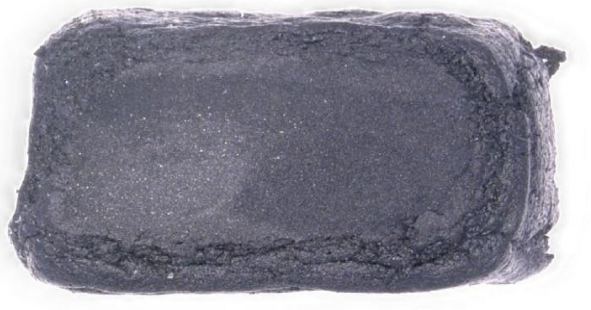


Abb. 20: EPDM Probe nach Wassereinlagerung bei 70h/150°C. Die hohe Dichte von 1,46 g/cm³ weist darauf hin, dass helle Füllstoffe verwendet wurden und Ruß lediglich als Farbpigment beigesetzt wurde.

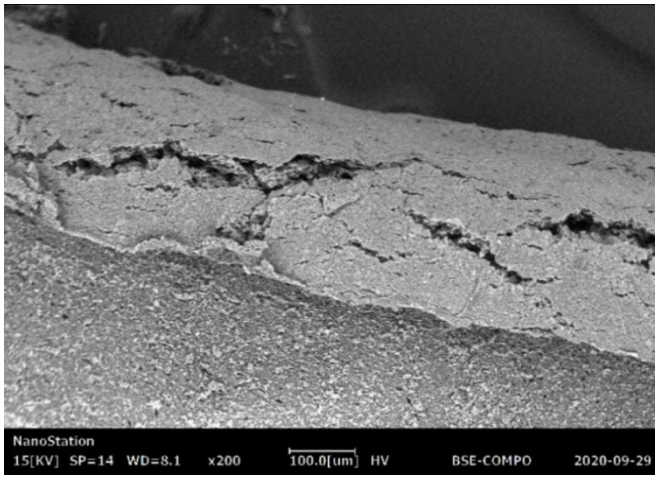


Abb. 21: Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop der EPDM Probe aus Bild 19: Gut erkennbar ist der Phasenübergang zwischen dem depolymerisierten und dem

[76] SCHOLLENBERGER, Charles: Thermoplastic Polyurethane Elastomers in: BHOWMICK, Anil K. und STEPHENS, Howard L. (Hrsg.): Handbook of Elastomers, Marcel Dekker Inc., New York, ²2001, S. 403
[77] HARWOOD, H. James: Ethylene-Propylene-Diene Monomer and Fluorocarbon (FKM) Elastomers in the Geothermal Environment in: Journal of Testing and Evaluation 11 (4), 1983, S. 295

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

noch intakten Bereich. So ein scharfer Übergang ist eigentlich typisch für eine Autoxidation. (Vergrößerung 200-fach)

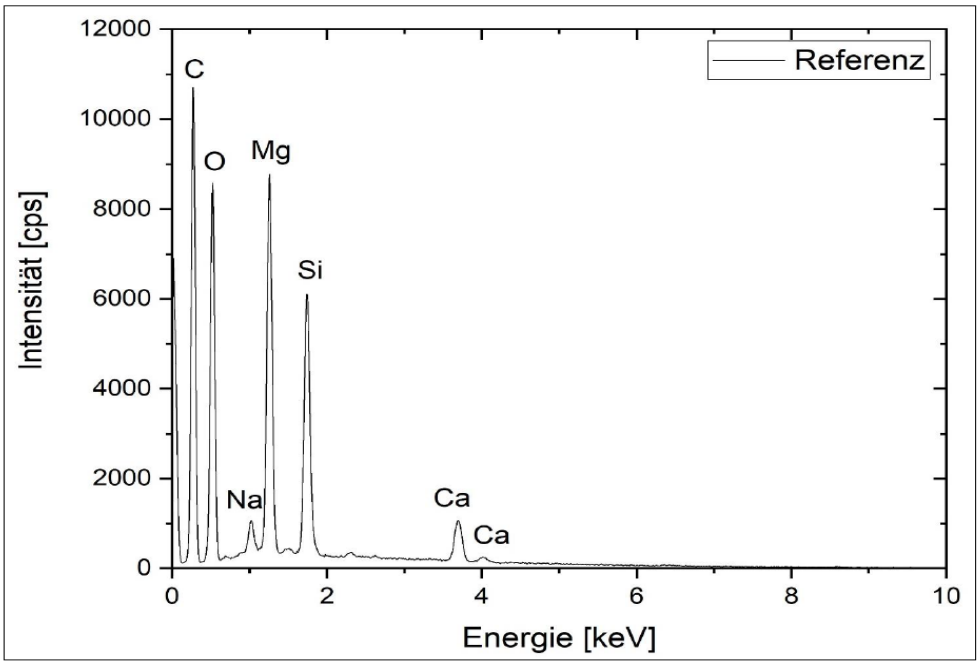


Abb. 22: EDX-Analyse des geschädigten Bereiches (aus Abb. 20) mit einem hohen Magnesium- und Sauerstoffanteil, was auf Magnesiumoxid als Füllstoff hinweisen könnte

4.5 Hydrolyse Schutzmaßnahmen für Silikone

Es ist darauf zu achten, dass Produkte aus Silikonen so wenig wie möglich Feuchtigkeit während der Verarbeitung und der darauffolgenden Lagerung aufnehmen. Sollte der Silikonwerkstoff unter Verwendung eines sauren Katalysators hergestellt worden sein, so sollten keine Reste dieses Katalysators im Elastomer verbleiben, da sie eine Hydrolysereaktion beschleunigen können.[78] Füllstoffe, wie z.B. Kieselsäure, sollten einen möglichst geringen Säuregehalt besitzen (siehe Kap. 2.3.7 Einfluss von Füllstoffen). Da dies letztlich der Anwender nicht beeinflussen kann, muss er sich durch angemessene Beständigkeitsprüfungen (spannungsfreie Einlagerung und DVR) vergewissern, dass die angewendete Rezeptur für die geplante Anwendung geeignet ist. Allgemeine Angaben oder Verkaufsprospektinformationen der Lieferanten reichen hierzu keinesfalls aus! Die Unterschiede zeigen sich am schnellsten bei einer Prüfung des Druckverformungsrestes in Wasser bei 125° oder 150°C.

4. Praxistipps (Prüfmöglichkeiten / Normempfehlungen)

Mit der industriellen Nutzung der „polyester rubbers“ (Polyester-Urethan-Kautschuk, AU) rückte die problematische Hydrolysebeständigkeit dieses Materials in den Focus. Schon früh wurde auch für andere Elastomere erkannt, dass zusätzlich zu den klassischen physikalischen Prüfungen auch Beständigkeitsprüfungen in feuchter Umgebung notwendig sind. Ein frühes Beispiel dafür sind die beiden deutschen Prüfnormen aus der Zeit des zweiten Weltkrieges, VDI 2026 und VDE0475/IV.41. Darin werden Prüfungen bei 60°C und einer relativen Luftfeuchte von 4% oder ein anderer Prüfmodus bei 40°C und einer relativen Luftfeuchte von 90% vorgeschlagen.[79]
Auch relativ früh führte bspw. die britische ICI für ihr Produkt „Vulcaprene A“ (AU) Dampfalterungstests ein, mit welchen der Dichtungsanwender überprüfen konnte, ob das Produkt richtig verarbeitet und vernetzt wurde. Außerdem diente dieser Test zur Weiterentwicklung und Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit dieser Polymergruppe.[80]

[78] ADDY, S.W.: Radiation induced degradation of elastomers (Dissertation), Sheffield, 1987, S. 109 (Online verfügbar, Webseite zuletzt aufgerufen am: 01.10.2020: http://shura.shu.ac.uk/19200/1/10694080.pdf)

[79] Vgl. BUIST, J.M.: Ageing and Weathering of Rubber, The Institution of the Rubber Industry, W. Heffer & Sons Ltd., Cambridge, 1956, S. 85f.
[80] Vgl. ebd., S. 87

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de

5.1 Untersuchungen zur Hydrolyse von AU-Polyurethan mittels DSC

Hydrolyse als Alterung in AU Polyurethan lässt sich über eine DSC-Analyse an der Dichtung nachweisen, da sich die Schmelzenthalpien der kristallinen Phasen des Werkstoffes signifikant verändern. Durch den hydrolytischen Angriff kommt es zu einer klar erkennbaren Erhöhung der Schmelzenthalpie der langkettigen kristallinen Phase bei ca. 230°C, dagegen flacht die Schmelzenthalpie der kurzkettigen kristallinen Phase bei ca. 160°C (falls vorhanden) stark ab oder verschwindet ganz.

5.2 Prüfungen bei hohen Dampfdrücken im Autoklaven

In klassischen Einlagerungsversuchen können Werkstoffe auf ihre Heißwasserbeständigkeit geprüft werden. Dies geschieht in Autoklaven, um auch unter erhöhten Drücken (siehe **Tab. 2**) und Temperaturen über dem Siedepunkt in einer Art Zeitraffer die Werkstoffeigenschaften untersuchen zu können. Handelsübliche Autoklaven können Drücken bis zu 150 bar und mehr standhalten, für Prüftemperaturen bis 200°C (Dampfdruck 15,5 bar) reichen allerdings bereits Autoklaven mit deutlich geringerer Belastungsgrenze. Zur Absicherung von Dichtungsanwendungen genügen in der Regel Temperaturen bis 200°C.

5. Sonstiges

Dieser Artikel erschien in einer sehr stark gekürzten Fassung in der Zeitschrift DICHT!, Ausgabe 04/2020. Link zu den Digitalausgaben dieser Zeitschrift:
https://dichtdigital.isgatec.com/de/profiles/1d1042c9c353/editions
Eine leicht gekürzte Fassung dieser Version erscheint im ISGATEC Dichtungstechnik Jahrbuch 2022.

Autoren:
Dipl.-Ing.
Bernhard Richter,
Geschäftsführer, OPR Group GmbH
E-Mail:
bernhard.richter@oprgroup.de

Dipl.-Ing. (FH)
Ulrich Blobner,
Consultant, OPR Group GmbH

© by OPR Group GmbH www.oprgroup.de :
OPR Elastolabs www.o-ring-prueflabor.de /OPR Technical Services www.elastomer-institut.de / OPR Training www.elastomer-training.de