

Berger/Kiefer (Hrsg.)


DICHTUNGS TECHNIK

JAHRBUCH 2016

ISGATEC®



Werkstoffe



>> 3M Perfluorelastomer-Werkstofftechnologie mit höchster thermischer und chemischer Beständigkeit für herausfordernde Anwendungen und Umgebungen.

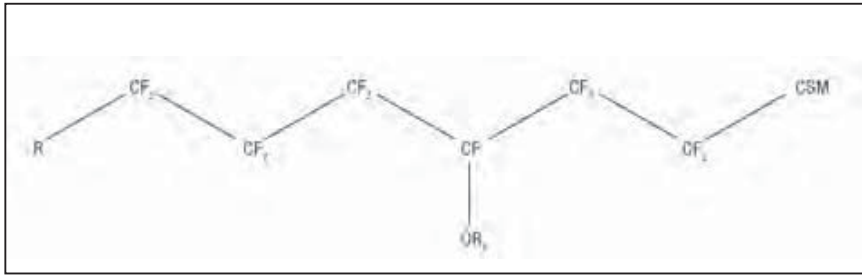
Mit Perfluorelastomeren neue Herausforderungen meistern

Perfluorelastomer ist ein wichtiger Werkstoff, der zum Einsatz kommt, wenn sich andere Elastomere als unzureichend erweisen, um härtesten chemischen Angriffen und/oder extremen Temperaturen standzuhalten. Dieses Material verfügt über die höchste thermische und chemische Beständigkeit von allen derzeit verfügbaren Elastomeren. Perfluorelastomere (FFKM) werden immer häufiger in Industrieanwendungen eingesetzt, wenn die Betriebsbedingungen zunehmend harscher werden. Nachfolgend sollen technische Einblicke in FFKM, die chemische Vernetzung, die thermische und chemische Beständigkeit und die Anwendungsmöglichkeiten vermittelt werden. Zudem werden detaillierte Informationen zum Umgang und zu der Arbeit mit FFKM-Polymeren/Compounds bereitgestellt. Diese Materialien haben bekannterweise einen höheren Wert als entsprechende teilfluorierte Elastomere (FKM) oder klassische, nur kohlenwasserstoffbasierte Elastomere, daher ist ein ordnungsgemäßer Umgang und eine korrekte Verwendung durchaus von Bedeutung. Ein allgemeines Missverständnis besteht jedoch darin, dass besondere Vorrichtungen und/oder Umgebungen erforderlich sind, um FFKM zu verarbeiten. Es sind nur wenig spezielle Anforderungen beim Umgang und der Mischung von FFKM zu beachten. Die üblichen Misch- und Verarbeitungsanlagen für FKM und kohlenwasserstoffbasierte Elastomere sind normalerweise für das Arbeiten mit FFKM-Materialien ausreichend.

Perfluorelastomere, oft auch als FFKM bezeichnet – gemäß Definition in der Norm ASTM D1418 – bestehen aus Polymeren, die das Verhalten von Elastomeren mit den thermischen und chemischen Eigenschaften von PTFE kombinieren. Es handelt sich hierbei typischerweise um Copolymere aus Tetrafluorethylen (TFE) und einem perfluorierten Vinylether (PFVE). Zum Aufbau eines molekularen Netzwerkes mit elastischen Eigenschaften bei gleichzeitiger Beibehaltung der chemischen Beständigkeit werden vorzugsweise (per)-fluorierte Vernetzungsmonomere (cure site monomer – CSM) verwendet, welche eine Vernetzung ermöglichen. Diese Vernetzungsmonomere enthalten normalerweise reaktive Brom- und/oder Jodatome oder tragen Perfluoralkyl-Nitrilgruppen, die

Von Alain Verschuere, Ed Cole
3M Advanced Materials Division | www.Dyneon.eu

Erstveröffentlichung in GAK 68/3 (2015), 173, Dr. Gupta Verlag.



>>1: Architektur eines FFKM-Polymers aus Tetrafluorethylen und Perfluorvinylether

durch Trimerisierung ein perfluoriertes Triazin-Netzwerk aufbauen können. Ursprünglich in den 1960er Jahren entwickelt, enthalten FFKM-Polymere ungefähr 72,5% Fluor bezogen auf das Gesamtgewicht und sollten über keinerlei Kohlenwasserstoffsegmente im Polymerrückgrat verfügen.

Typische Fluorelastomere haben einen niedrigeren Fluorgehalt, etwa im Bereich zwischen 60 bis 71% Gewichtsprozent, und durch den molekularen Einbau verschiedener Mengen wasserstoffhaltiger Monomere auch gewisse Kohlenwasserstoffeigenschaften. Kohlenwasserstoffanteile können eine chemische Schwachstelle bei Standard-Fluorpolymeren sein. Die Dissoziationsenergie (bond dissociation energy - BDE) einer Fluor-Kohlenstoffbindung liegt etwa 20% bis 30% höher (in Abhängigkeit der verwendeten Referenz) als bei einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung. Die BDE bei einer Fluor-Kohlenstoffbindung beträgt 490 kJ/mol im Gegensatz zu einer BDE von 410 kJ/mol bei einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung.

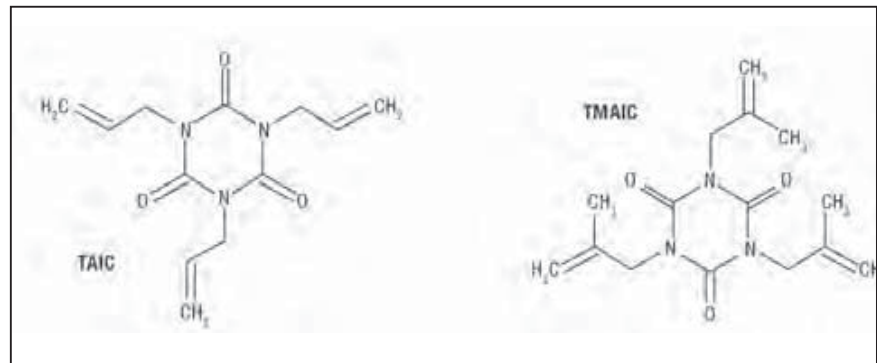
Grundlegende Architektur eines FFKM-Polymers

Die grundlegende Architektur eines FFKM-Polymers aus Tetrafluorethylen und Perfluorvinylether ist in >>1 dargestellt. Diese Struktur ist im Wesentlichen für Peroxid- und Hochtemperatur-FFKM-Typen dieselbe. Das CSM kann entweder ein Jod- oder Bromatom enthaltendes Monomer (peroxidische Vernetzung) oder ein aus der Nitril-Gruppe enthaltendes Monomer (katalytische Vernetzung) sein. Die R_f Gruppe besteht i.d.R. aus einer kurzen Perfluoralkyl-Kette, normalerweise CF_3 .

FFKM-Vernetzungschemie

Es werden verschiedene chemische Möglichkeiten zur Vernetzung für FFKM-Polymere genutzt. Frühere Vernetzungssysteme verwendeten Diamine und spätere Dihydroxy-Verbindungen (bisphenolisch), um Perfluorphenoxy-Gruppen enthaltende Perfluorelastomere zu vernetzen. Beschleuniger, wie z.B. zyklische Polyether, wurden benötigt, um einen angemessenen Vernetzungsgrad zu erhalten. Später wurden bekanntere Systeme entwickelt, wie z.B. die Vernetzung durch freie Radikale/

>>2: Der Einsatz von TMAIC® bei der Vernetzung bietet verschiedene Vorteile

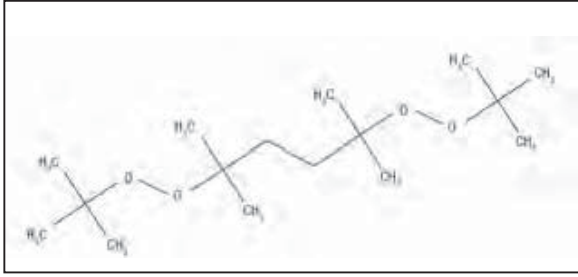


Koagenzien und die Katalysator-induzierte Triazin-Vernetzung. Beide Methoden sorgen für eine Vernetzung der entsprechenden FFKM-Polymere, verfügen aber dennoch jeweils über Vor- und Nachteile. Für die Auswahl der richtigen Vernetzungsmethode und der entsprechenden Polymerkombination ist die jeweilige Endanwendung zu berücksichtigen. Moderne eigene Perfluorelastomer-Compounds enthalten bereits ein Vernetzungssystem, um optimale Eigenschaften zu erreichen. Im Allgemeinen ist ein Nachhärtungszyklus erforderlich, um die Leistungscharakteristiken der verschiedenen Vernetzungssysteme zu maximieren.

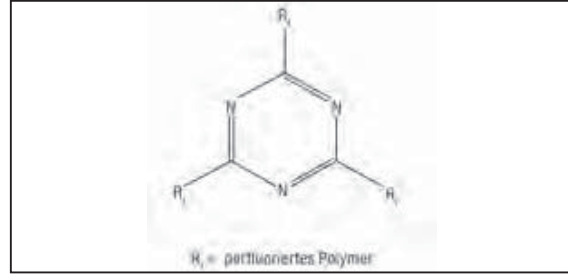
Vernetzungssystem durch freie Radikale

Die Vernetzung durch freie Radikale/Koagenzien wird am häufigsten bei FFKM-Standardtypen verwendet. Unter Verwendung eines reaktiven Halogens, das ein Vernetzungsmonomer (X-CSM; X = Br oder I) enthält, und geeigneten Koagenzien zum Einfangen der peroxidisch generierten freien Radikalen, ist dieser Vernetzungstyp hervorragend für Anwendungstemperaturen von bis zu 230 °C geeignet und kann bei Anwendungen mit Dampf, Säure und heißem Wasser eingesetzt werden. Diese Verbindungen verfügen jedoch nicht über ein so gutes thermisches Verhalten (Druckverformungsrest) wie etwa triazinvernetzte Materialien.

Zur Vernetzung von FFKM-Standardtypen hat Triallylisocyanurat (TAIC®) die beste Gesamtleistung als Koagenz im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften und die thermische Beständigkeit gezeigt. Leider kann TAIC® während des Vernetzungszyklus als Nebenreaktion homopolymerisieren und dadurch die Verarbeitbarkeit (z.B. Formverschmutzung) beeinträchtigen. Daher wird gelegentlich an Stelle von TAIC® die analoge Substanz Trimethylallylisocyanurat (TMAIC®) verwendet. Einige Verbesserungen beim Druckverformungsrest wurden durch Verwendung einer Mischung aus TAIC® mit TMAIC® erzielt, welche die Vernetzungsrates leicht verzögert und damit den Aufbau eines geordneteren molekularen Netzwerkes während der Vulkanisation ermöglicht >>2.



>>3: Dialkylperoxide unterbinden die Neigung zur Anvulkanisierung



>>4: Die Triazin-Ringstruktur ist thermisch sehr stabil und ermöglicht dadurch einen kontinuierlichen Einsatz bis zu 316 °C

Da diese Reaktionen peroxidisch initiiert sind, können diese Materialien leicht anvulkanisieren. Eine gute Temperaturregelung und Sorgfalt während der Mischung und Verarbeitung der FFKM-Polymere/Compounds sind somit von größter Bedeutung. Normalerweise werden Dialkylperoxide wie z.B. 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan (DBPH) >>3, verwendet, um die Neigung zur Anvulkanisierung zu unterbinden. Es können verschiedene Peroxidinitiatoren zur „Feinabstimmung“ der Vernetzungsrate verwendet werden.

Triazin-Vernetzungssystem

Zur Ausbildung eines Triazin-Netzwerks bei den FFKM-Hochtemperatur-Typen (HT-FFKM) wird ein selbst entwickelter Katalysator eingesetzt, der bei hoher Temperatur mit Nitril-Gruppen des perfluorierten Elastomers wechselwirkt, um eine Triazin-Ringstruktur aufzubauen >>4. Diese aromatische, heterozyklische Struktur ist thermisch sehr stabil und ermöglicht dadurch einen kontinuierlichen Einsatz bis zu 316 °C. Ihre allgemeine chemische Beständigkeit ist sehr gut. Das Nitril-gruppenhaltige Vernetzungsmonomer (CN-CSM) kann in verschiedenen Konzentrationen in das Polymer einpolymerisiert werden, um bei der Vulkanisation verschiedene Vernetzungsdichten zu erhalten. Die Schwachstelle dieser Vernetzungsschemie besteht in ihrer Anfälligkeit zur Hydrolyse durch Amine, Dampf und/oder heißes Wasser. Unter diesen Umständen öffnet sich der Ring durch aromatische nukleophile Substitution, was die Abdichtungs- und physikalischen Eigenschaften beeinträchtigt.

Sonstige Nitril-Vernetzungssysteme

Eine weitere Möglichkeit, Nitril-Gruppen enthaltende Perfluorelastomere zu vernetzen, besteht in der Ausbildung von Benzoxazol-Struktureinheiten. Bisaminophenol wird hierfür als Vernetzungsmittel verwendet. Dabei kann eine gute thermische Stabilität bis ca. 275 bis 280 °C erzielt werden. Nitril-Gruppen enthaltendes

FFKM kann ebenfalls bei der Vernetzung durch PO-Radikale/Koagenzien verwendet werden. Die chemische Beständigkeit ist dabei im Vergleich zur Triazin-Vernetzung erheblich verbessert, wobei allerdings die Temperaturbeständigkeit abnimmt.

Verbindungen und Mischungen von FFKM

Bei der Formulierung von FFKM-Compounds ist die Vernetzungschemie auszuwählen, die für die Qualität des verwendeten FFKM und/oder die Anwendungsbedingungen geeignet ist. Soweit wie möglich sind reine Vernetzer und Additive zu verwenden, um das höchste Leistungsniveau zu erzielen. Dies gilt insbesondere für Anwendungen mit Einwirkung von Dampf und Säure. Zu bedenken gilt, dass nicht-fluorierte Additive aufgrund ihrer inhärenten öl- und wasserabweisenden Natur die Tendenz haben, aus dem Perfluorelastomer zu migrieren. Diese Migration („Stoffwanderung“) kann ggf. so schnell erfolgen, dass sie bereits im Mischprozess stattfindet. Jeder Prozessschritt, in dem Scherspannungen auftreten, trägt zusätzlich zu diesem Phasentrennungsverhalten bei.

Sonstige Komponenten sind nach Bedarf einzusetzen. Hinsichtlich Füllstoffe können sowohl Ruß- als auch mineralische Füllstoffe verwendet werden. Üblicherweise eingesetzte Ruße sind MT-, FEF-, SRF- und HAF-Typen (z.B. MT N990, FEF N550, SRF N770 und HAF N330). Gewöhnliche Mineralfüllstoffe, wie z.B. Bariumsulfat und Min-U-Sil® 5, können für FKM eingesetzt werden. Spezifische Prozesshilfsmittel können bei FFKM verwendet werden, jedoch nur nach Bedarf. Peroxidische FFKM-Typen profitieren von der Zugabe von Zinkoxid, das als Säureakzeptor agiert und die Druckverformungsleistung verbessert. Zu beachten ist, dass die Chemikalienbeständigkeit (z.B. gegenüber Säuren) durch weitere Compound-Bestandteile beeinflusst wird. Wenn z.B. Säureakzeptoren wie Zinkoxid verwendet werden, wird die Säurebeständigkeit des Fertigerzeugnisses negativ beeinträchtigt. Eine typische Einstiegsrezeptur für PFE 90Z in Anteilen je 100 könnte sein:

- PFE 90Z 100.0
- Ruß MT N-990 20.0
- ZnO 5.0
- Trigonox 101-50D 1.5
- Luvomaxx TAIC 70 DL 2.5

Diese Rezeptur würde zu einer guten Hitzebeständigkeit führen, wenngleich die Menge ZnO verringert werden sollte, um die beste Säurebeständigkeit zu erhalten.

Perfluorelastomere können mit einer Standardausrüstung gemischt werden, die auch zum Mischen von herkömmlichen Elastomeren geeignet ist. Die besten Ergebnisse werden beim Einsatz eines Walzenmischers erzielt. Wie bei jeder Fluorelastomermischung muss die Mischwalze oder der interne Mischer sehr sauber und frei von Verunreinigungen sein, insbesondere frei von Feuchtigkeit (Hochtemperatur beständige (HT)-FFKM-Typen sind feuchtigkeitsempfindlich). Geringe Mengen an Standard-FKM (bereits 500 ppm) können sich ebenfalls auf die Vernetzungsgeschwindigkeit auswirken. Es wird empfohlen, dass sämtliche Rohingredienzien vorgemischt werden, um ein besseres Einmischen in das Polymer und eine gute Durchmischung zu erhalten.

Beim Start der Mischung muss der Walzenspalt größer als normal sein – hauptsächlich aufgrund der durch den höheren F-Gehalt verursachten höheren Steifheit und dem höheren Molekulargewicht. Nachdem das FFKM-Polymer ein- oder zweimal durchgelaufen ist, wird der Walzenspalt auf eine normale Breite eingestellt. Bei der Mischung von FFKM ist es von wesentlicher Bedeutung, den Compound handwarm zu halten. Die vorgemischten Ingredienzien sollten in mehreren Portionen hinzugefügt werden. Zu schnelles Hinzufügen kann dazu führen, dass das Polymerband einreißt und zerfällt. Es kann manuell wieder zusammengefügt werden. Die Zugabe der Komponenten in kleinen Portionen wird zur Vermeidung dieses Problems empfohlen. Es wird empfohlen, bei oder unter der angegebenen Sicherheitstemperatur für peroxidische Mischungen zu bleiben.

Lagerung von FFKM

FFKM-Compounds werden vorzugsweise in einem versiegelten Beutel im Kühlschrank aufbewahrt. Alternativ ist eine Aufbewahrung in einem klimatisierten Bereich möglich, wobei ein Kontakt mit Feuchtigkeit zu vermeiden ist. Der Beutel muss vor Öffnung und Verwendung immer Raumtemperatur erreicht haben, um eine Kondensation auf dem Compound zu vermeiden.

Verarbeitung von FFKM-Compounds

Erneutes Mischen und Vorerhitzen

Wenngleich dies normalerweise nicht erforderlich ist, kann es sinnvoll sein, dass die Compounds vor der Verwendung 5 bis 15 min abgekühlt und/oder erwärmt werden (ca. 60 bis 70 °C). Dies ist für den Fluss und die Reintegration eines oder mehrerer Additive nützlich, die begonnen haben, aus dem gemischten FFKM-Polymer zu diffundieren, und verbessert gleichzeitig die Verteilung der Füllstoffe. Wie bei der vorstehend beschriebenen Mischung muss sichergestellt sein, dass

mit einem breiten Walzenspalt begonnen wird, der entsprechend der Aufwärmung des Materials langsam enger eingestellt wird. Kalte FFKM-Compounds und eine schmale Walzenöffnung können die Anlage beschädigen.

Formpressen

Für die Herstellung von FFKM-Artikeln wird Formpressen empfohlen. Die Vorformen sollten soweit wie möglich der Größe des Fertigerzeugnisses entsprechen, um die Distanz zu verringern, die das Material in die Form fließen muss und um potenzielles, kostenintensives Herausfließen des Materials zu begrenzen. Empfohlen werden Formen aus Edelstahl – es ist jedoch nicht jeder Edelstahl geeignet. Es wird insbesondere die Verwendung von Stavax ESR Edelstahl empfohlen. Normalerweise sind zwei Entgasungszyklen ausreichend, um eingeschlossene Gase auszutreiben, aber es können auch bis zu drei oder vier Zyklen vorgenommen werden, je nach Fertigerzeugnis. Formtrennmittel können eventuell für peroxidisch vernetzte Compounds aus Gründen verwendet werden, die in dem vorstehenden Abschnitt zur Vernetzungschemie genannt sind. Stoner A373 Fluorelastomer-Formtrennmittel hat sich als sehr gut zum Formgeben von FFKM-Compounds erwiesen – es wird empfohlen sich dabei streng an die Anwendungsanweisungen des Lieferanten zu halten. Formtrennmittel sind normalerweise für das von uns gelieferte Compound-System nicht erforderlich.

Extrusion

Perfluorelastomere können ebenfalls einfach extrudiert werden, was bei der Herstellung der Rohschnur regelmäßige Praxis ist. Zonentemperaturen von etwa 50 bis 80 °C und Düsentemperaturen von 70 bis 90 °C ergeben gute Ergebnisse.

Spritzgießen

Wenngleich dies industriell selten genutzt wird, verfügen unsere FFKM-Compounds über sehr gute Spritzgießeigenschaften. Triazin-vernetzte Compounds benötigen eine längere Zykluszeit von etwa 10 min, aber die Formentrennung ist außerordentlich gut. Ein zusätzlicher Vorteil beim Erhalt eines guten Flusses der letztgenannten Compounds besteht darin, dass die Trommeltemperaturen bis zu 120 °C betragen können, ohne die Brandsicherheit zu beeinträchtigen, was somit den Formfluss erheblich verbessert.

Vulkanisierung

Die Vulkanisierungsbedingungen variieren in Abhängigkeit vom verwendeten Vernetzungssystem. Für die Peroxidvulkanisierung sind 10 min bei 177 °C ein

| Product | PFE 90Z Cpd | PFE7502BZ | PFE 7301BZ | E-21464 | PFE 7403WZ |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| PRESS CURE | 10' @ 177 °C | 15' @ 187 °C | 15' @ 177 °C | 15' @ 177 °C | 15' @ 187 °C |
| POST CURE | 16 hrs @ 230 °C | 24 hrs @ 250 °C | 24 hrs @ 250 °C | Ramp up 200–310 °C in 8 hrs | 24 hrs @ 250 °C |

>>5: Temperaturen zum Pressen und Aushärten von Compounds

empfohlener Startzyklus zur Vernetzung. Die Katalysator-induzierten Triazinvernetzungen erfordern eine etwas länger Zykluszeit und eine etwas höhere Temperatur. Übliche Vernetzungszeiten sind 15 min bei 187 °C, um eine ausreichende Festigkeit aus der Form zu erhalten. Für dickere Teile wird empfohlen, die Vernetzungszeiten auf 160 °C abzusenken und den Zyklus zu verlängern.

Wie die Pressvulkanisationsbedingungen (press cure) hängen auch die Bedingungen der Nachhärtung (post cure) von der Vernetzungsschemie ab. Die empfohlenen Starteinstellungen für peroxidisch initiierte Systeme sind 4 bis 16 h bei 200 bis 230 °C. Die tatsächliche Zeit hängt von den letztendlichen Leistungsanforderungen ab. Die HT-FFKM-Typen härten normalerweise in 24 h an der Luft bei 250 °C aus. Manchmal wird eine Nachhärtung unter Stickstoffatmosphäre bei bis zu 310 °C angewandt, um eine ultimativ hohe Temperatur-Druckverformungsrestbeständigkeit zu erzielen. Für dickere Teile ist ggf. eine schrittweise Nachhärtung erforderlich. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ein typischer FFKM-Compound nach der Aushärtung eine Schrumpfung von ca. 3,5% aufweist. Der tatsächliche Wert hängt von der Rezeptur und der Verarbeitung ab. >>5 gibt die empfohlenen Temperaturen zum Pressen und Aushärten für das eigene Produktsortiment wieder.

Metallverbund von FFKM-Compounds

Beim Herstellen von FFKM-Metall-Materialverbänden sind lediglich unvernetzte FFKM-Compounds zu verwenden, da es außerordentlich schwierig ist, eine Haftung an vernetzten Perfluorelastomeren zu erzielen. Die Verwendung von Prozesshilfen muss bei der Herstellung von FFKM-Metall-Materialverbänden, wenn möglich, ebenfalls minimiert oder vollständig eliminiert werden. Während derzeit keine Spezialkleber für perfluorierte Materialien existieren, hat die Erfahrung gezeigt, dass unter Verwendung von Chemlok® 5150 und Megum™ 3290-1 eine gute Bindefähigkeit erzielt werden kann.

Wie bei jedem anderen Prozess von Klebeanwendungen sind die Anweisungen des Lieferanten zur Oberflächenvorbereitung und Klebeanwendung strikt einzu-

halten. Meistens ist eine Vorerhitzung der Klebeschicht bei niedriger Temperatur (150 bis 160 °C) für ca. 5 min zur Förderung der Haftung an Metalluntergründen vor dem Formen nützlich. Nach der Formgebung des Verbundartikels kann eine Nachhärtung erforderlich sein. Da die Klebstoffe nicht für längere Zeiträume bei extremen Temperaturen beständig sind, wird empfohlen, dass zum „Anbinden“ von FFKM eine kürzere Aushärtezeit bei üblichen Aushärtetemperaturen (ca. 230 °C) oder eine Aushärtung für eine längere Zeit bei einer niedrigeren Temperatur (200 °C) verwendet wird.

FFKM-Märkte und Anwendungen

Historisch betrachtet wurde FFKM primär in sehr spezifischen und/oder technisch speziellen Anwendungen eingesetzt, wie z.B. der Luft- und Raumfahrt und der Halbleiterindustrie. In jüngster Zeit gewinnt das Material aber aufgrund der zunehmend anspruchsvolleren Anwendungsumgebungen eine größere Akzeptanz. Daraus ergibt sich ein erhöhter Bedarf sowohl in der Luft- und Raumfahrt als auch in der chemisch verarbeitenden Industrie und den Öl- und Gasmärkten. Die hohen Kosten dieser Materialien können jedoch für viele Anwendungen eine ökonomische Barriere darstellen. FFKM ist mittlerweile häufig in vielen Bereichen zu finden, in denen FKM bereits vor fast 35 Jahren eingeführt wurde. Obwohl es im Vergleich zu anderen Materialien teurer ist, wird nun immer häufiger auf FFKM zurückgegriffen, wenn andere Materialien versagen oder den technischen Anforderungen nicht gerecht werden können. Die mit der Verwendung von FFKM verbundenen Kosten werden i.d.R. durch die Effizienz der durch die Materiallösung gewonnenen Vorteile kompensiert.

Die ursprüngliche Verwendung von FFKM in der Luft- und Raumfahrt war dem Einsatz von sehr korrodierenden Schmiermitteln und Kraftstoffadditiven bei Flugzeugen geschuldet, sowie den hohen Temperaturen, denen einige Dichtungen und sonstige Elastomerkomponenten ausgesetzt sind. In der Halbleiterindustrie hat die Notwendigkeit an Plasma-, chemischer und thermischer Beständigkeit FFKM zu einer absoluten Grundvoraussetzung gemacht, sowohl in der Halbleiterverarbeitung als auch beim Einsatz in fertigen elektronischen Geräten.

Da Automobil- und Schwerlastmotoren und deren entsprechenden Komponenten zunehmend aggressiven Flüssigkeiten und höheren Betriebstemperaturen ausgesetzt werden, wird von einer Zunahme der Verwendung von FFKM in der Automobil-, Schwerlast- und Seefahrtindustrie ausgegangen.

Der Ölpreis wird voraussichtlich weiterhin steigen, da die Öl- und Gasindustrie immer aufwändiger daran arbeitet und mehr Geld investiert, um diesen wertvollen Rohstoff aus der Erde zu gewinnen. Die Tage des einfachen Bohrens im Boden mit sprudelnden Ölquellen sind vorbei. Es müssen immer tiefere Löcher gebohrt werden, mit immer höheren Temperaturen in chemisch immer aggressiveren Umgebungen. Der Bedarf an Materialien, die auch unter extremen Bedingungen nicht ausfallen, ist größer denn je. FFKM füllt diese Lücke für viele Anwendungen.

Es gibt auch im Bereich der chemisch verarbeitenden Industrie zahlreiche Anwendungen für FFKM. Von der Ölverarbeitung und -raffinierung zu anderen nützlichen Chemikalien über den Transport von Flüssigkeiten und die Anlagen zur Maschinen-/Materialbeförderung – FFKM findet in vielen Bereichen neue Anwendungen, in denen chemische Beständigkeit erforderlich ist. Die Anwendungen umfassen Statoren/Exzentrerschneckenpumpen zur Beförderung von Chemikalien, Leitungsverschlüsse zur Verwendung bei der Wartung von chemieverarbeitenden Werken und Dichtungen für Ventile und Pumpen, die aggressiven Materialien ausgesetzt sind, um deren Lebensdauer zu verlängern und eine erhöhte Zuverlässigkeit und Sicherheit zu bieten.

Überlegungen für die Anwendung von FFKM

Bei dem Einsatz von FFKM für eine Anwendung müssen zuvor einige Punkte überdacht werden, um sicherzustellen, dass das richtige FFKM-Polymer und/oder das richtige FFKM-Compound ausgewählt werden. Auch technische Betrachtungen sind zu berücksichtigen. Beispiele hierfür sind:

1. Bei welcher Anwendungstemperatur wird FFKM eingesetzt, wie tief und wie hoch sind die Grenzen? Sind höhere Temperaturen möglich? Bis zu welcher Temperatur und wie lange?
 - a. Für Temperaturen bis zu $<230\text{ °C}$ können grundsätzlich alle FFKM-Typen verwendet werden.
 - b. Für Temperaturen von $>230\text{ °C}$ alle, ausgenommen das Standardprodukt auf PO-Basis.
 - c. Wie niedrig ist die minimal vorgesehene Einsatztemperatur?
2. Welchen Chemikalien wird das fertige Produkt ausgesetzt?
3. Welche Anforderungen gelten für die physikalischen Eigenschaften?
 - a. Zug-, Dehnungs-, Reißfestigkeit, Modul, Härte
 - b. Druckverformungsrest
4. Druck der FFKM-Dichtungen in der Anwendung (in Bezug zu einem hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten (CTE))

| Proben-ID | Härtemesser (Shore A) | Aufheizung CTE ($\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$) | Abkühlung CTE ($\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$) | Aufheizung T_g ($^\circ\text{C}$) | Abkühlung T_g ($^\circ\text{C}$) |
|------------------|-----------------------|--|---|---------------------------------------|--------------------------------------|
| FKM 30 phr N990 | 69 | 260,5 | 295,1 | -24,35 | -25,54 |
| FFKM 30 phr N990 | 75 | 340,3 | 384,2 | -1,61 | -2,95 |

>>6: CTE-Werte auf Basis einer Analyse der TMA-Daten

- a. Empfehlung <20% Durchbiegung für Temperaturen >300 °C (z.B. 18%)
 - b. Empfehlung <30% Durchbiegung für alle anderen Temperaturen (z.B. 25%)
5. Wird der Artikel in einer statischen oder dynamischen Anwendung eingesetzt?
 6. Muss FFKM auf einen Untergrund geklebt werden?
 7. Wie wird der Artikel hergestellt?

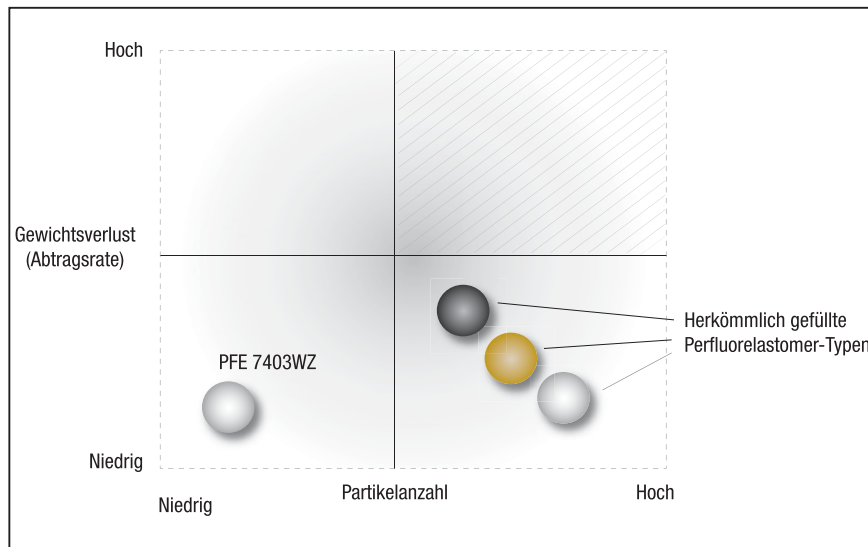
FFKM-Wärmeausdehnungskoeffizient

Ein wichtiger zu berücksichtigender Punkt von FFKM-Materialien besteht in ihrem hohen Wärmeausdehnungskoeffizient (CTE) im Vergleich zu anderen Materialien, einschließlich Standard-FKM. Diesbezüglich muss besonders auf die Nutauslegung geachtet werden, um Überlast und Spaltextrusion zu vermeiden. Um eine Abschätzung zum Unterschied von Wärmeausdehnungskoeffizienten zu bekommen, wurde ein FFKM mit einem FKM verglichen. Die geprüften Proben waren peroxidisch vernetzte Formulierungen, welche die gleiche Menge und den gleichen Typ Füllstoff (Ruß N990) enthielten.

Die Proben durchliefen das thermomechanische Analysegerät (TMA) Q400 bei Temperaturen zwischen -50 °C und 225 °C in Schritten von 5 °C/min unter Verwendung eines Makroexpansionsfühlers. Eine Zusammenfassung der CTE-Werte, die sich aus der Analyse der TMA-Daten ergeben, ist in >>6 wiedergegeben. Die FFKM-Probe verfügt über eine Zunahme des CTE von ca. 30% im Vergleich zu FKM bei gleicher Füllstoffverwendung. Der tatsächliche CTE eines fertigen Compounds ist rezepturabhängig. Eine Erhöhung des Füllstoffgehalts führt zu einer Abnahme des CTE, da die Füllstoffe über einen deutlich niedrigeren CTE-Wert verfügen (z.B. Ruß = 0,20 $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$).

Verfügbare FFKM-Typen

Heute stehen verschiedene Typen FFKM zur Verfügung. PFE 90Z, als Rohgummi geliefert, kann unter Verwendung eines geeigneten Peroxids und eines Koagenz vernetzt werden. Diese Type ist für Anwendungen geeignet, bei denen chemische Beständigkeit von primärer Bedeutung ist und die Temperaturen 230 °C



>>7: Ergebnisse der Plasmabehandlung

nicht überschreiten und ist im Vergleich zu anderen FFKM-Materialien eher kostengünstig und gut für chemisches Handling und Verarbeitung, Reinigung und hochmoderne chemische Prozesse geeignet.

Die Perfluoroelastomere PFE 7301BZ und E-21464 HeatShield, als Compounds bereitgestellt, sind Hochtemperatur-Typen (HT-Typen), die unternehmenseigene Katalysatorsysteme verwenden, um ein triazin-vernetztes Netz zu bilden und werden bei Temperaturen $> 230\text{ °C}$ eingesetzt. Diese perfluorierten Triazinnetzwerke sind in der Lage, dauerhaft Temperaturen von bis zu 316 °C standzuhalten bei nur minimalen Verlusten der Eigenschaften und hervorragendem Druckverformungswiderstand. Herausragende Dichtungseigenschaften bei langanhaltender Exposition gegenüber höchsten Temperaturen und aggressiven Flüssigkeiten der Luftfahrtindustrie sind die wesentlichen Anforderungen an FFKM-Materialien, die für Motordichtungsanwendungen an die Luftfahrtindustrie geliefert werden. Das Perfluoroelastomer PFE 7301BZ HeatShield beweist bereits seit Jahren, dass es die Anforderungen der Luftfahrtindustrie nach Hochtemperaturdichtungslösungen erfüllt. Die jüngste Entwicklung von E-21464 HeatShield belegt eine weitere Verbesserung der bereits hervorragenden Druckverformungsbeständigkeit von PFE 7301BZ bei hohen Temperaturen (316 °C). Es hebt die Leistungen von FFKM-Hochtemperaturmaterialien auf eine noch höhere Stufe und steht bereit, für zukünftigen Generationen von Hochtemperatur-Triebwerksanwendungen. Die HT FFKM-Typen sind, neben ihrer Verwendung in der Luft- und Raumfahrtindustrie, für viele thermisch anspruchsvolle in Verbindung mit aggressiven Chemikalien stehenden Prozesse in der Öl- und Gasindustrie und für Anwendungen in der chemischen Industrie geeignet. Die ein-

zige Einschränkung besteht in einer geringeren Beständigkeit dieser Produkte bei Anwendungen mit Warmwasser, Dampf oder Ethylendiamin.

Darüber hinaus wurde ein neuartiges, drittes System eingeführt, das die technischen Nachteile der anderen FFKM-Typen überwunden und die positiven Merkmale in einer einzigen Technologie kombiniert hat. Die neue Entwicklung Perfluoroelastomer PFE 7502BZ ChemShield ist ein eigenentwickeltes, schwarzes, 75 Shore A Compound mit ausgezeichneter chemischer Beständigkeit und einer Dauergebrauchstemperatur bei 275 °C. Dieses Compound entspricht gleichfalls den Anforderungen von USP VI und FDA, was es zu einem universellen Produkt macht.

Die Halbleiterindustrie verlangt, neben der inhärenten chemischen und thermischen Beständigkeit, hochreine Produkte. Die kleinsten Partikel- oder gasförmigen Verunreinigungen im Produktionsprozess können zu Qualitätsproblemen für das Endprodukt führen. Materialien- und Prozessreinheit sowie Sauberkeit sind von höchster Bedeutung. Das Perfluoroelastomer PFE 7403WZ PlasmaShield ist für die anspruchsvollsten Prozesse zur Halbleiterherstellung geeignet, bei denen regelmäßiger Kontakt mit oxidierenden und fluorierenden Plasmabehandlungen Grundbedingung sind. Während dieser Plasmabehandlungen sind Gewichtsverlust, Partikelemission und Ausgasung von PFE 7403WZ minimal >>7. Damit von diesen Materialien maximal profitiert werden kann, sollten sie in einer Reinraumumgebung bearbeitet und zu Fertigprodukten verarbeitet werden.

Typische Eigenschaften von FFKM

In >>8 werden die Eigenschaften der lieferbaren Compounds wiedergegeben. Für Druckverformungsreste bis zu 230 °C wurde eine Druckverformung von 25% verwendet und für > 300 °C aufgrund des wesentlich höheren Koeffizienten der thermischen Ausdehnung von FFKM-Polymeren im Vergleich zu FKM oder kohlenwasserstoffbasierten Elastomeren lediglich 18% Druckverformung auf die Probekörper beaufschlagt.

Aggressive Umgebungen erfordern individuelle Materiallösungen. Deshalb wurde ein Sortiment von spezifischen FFKM-Produkten entwickelt, die auf die spezifischen Herausforderungen von Temperatur und Chemikalien ausgerichtet sind, wie sie in der Luftfahrt, der chemischen Verarbeitung und der Halbleiterindustrie anzutreffen sind.

| Properties | HeatShield PFE 7301BZ | HeatShield E-21464 Innovation | ChemShield PFE 7502BZ | PlasmaShield PFE 7403WZ | PFE 90Z Gum |
|----------------------------|--|--|--|----------------------------------|--|
| Max continuous temperature | 316 °C | 316 °C | 275 °C | 316 °C | 230 °C |
| Compression set | | | | | |
| 70 hrs @ 200 °C | 14 | 14 | 15 | 18 | 29 |
| 70 hrs @ max cont. °C | 44 @ 316 °C | 29 @ 316 °C | 40 @ 275 °C | 58 @ 316 °C | 37* @ 230 °C |
| Physical properties | | | | | |
| Tensile (Mpa) | 17,0 | 10,3 | 15,8 | 10,6 | 19,8* |
| 100% Modulus (Mpa) | 12,5 | 8,8 | 11,6 | 4,7 | 13,1* |
| Elongation at break (%) | 153 | 149 | 129 | 230 | 134* |
| Hardness Shore A | 80 | 80 | 76 | 74 | 73* |
| Chemical resistance | High temperature stability- & hydraulic oils | Best compression set & long term performance at highest temperatures | Solvents, acids, bases, amines, water and steam – USP VI | Fluorinated & oxygenated plasmas | Broad chemical resistance against acids, bases, solvents, fuels and oils |
| Color | Black | Black | Black | White | Opaque, off-white |

>>8: Eigenschaften der lieferbaren Compounds

*with typical compound formulation

Beständigkeit von FFKM

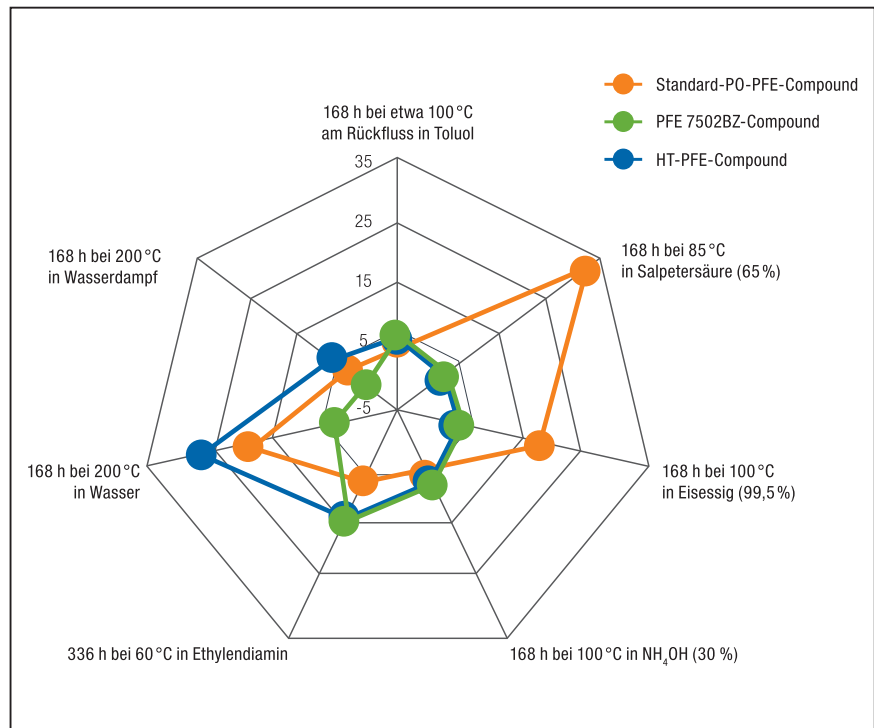
Chemische Beständigkeit

Für alle FFKM-Polymere und Vernetzungstypen ist die Beständigkeit gegenüber einer großen Bandbreite an Chemikalien, bei verschiedenen Konzentrationen und unter unterschiedlichen Bedingungen, herausragend. Chemikalien, wie z.B. polare Lösemittel, die normalerweise andere Fluorelastomere negativ beeinträchtigen, haben nahezu keinen Effekt auf die vollständig fluorierten Elastomere >>9 gibt einen Vergleich der chemischen Beständigkeit von PFE 7502BZ ChemShield im Vergleich mit einem typischen FKM wieder. FFKM bietet eine überlegene Widerstandskraft gegen jede in dem Prozess involvierte Chemikalie. In >>10 wird die chemische Allround-Beständigkeit des PFE 7502BZ ChemShield gezeigt. Die geringe Volumenzunahme belegt die herausragende chemische Beständigkeit gegenüber Wasser, Dampf, primäre und tertiäre Amine, Säuren, Basen und Lösungsmitteln. Dies macht PFE 7502BZ zum idealen Kandidaten zur Erfüllung der Anforderungen der chemisch verarbeitenden Industrie.

>>9: Vergleich der chemischen Beständigkeit von PFE 7502BZ ChemShield im Vergleich mit einem typischen FKM

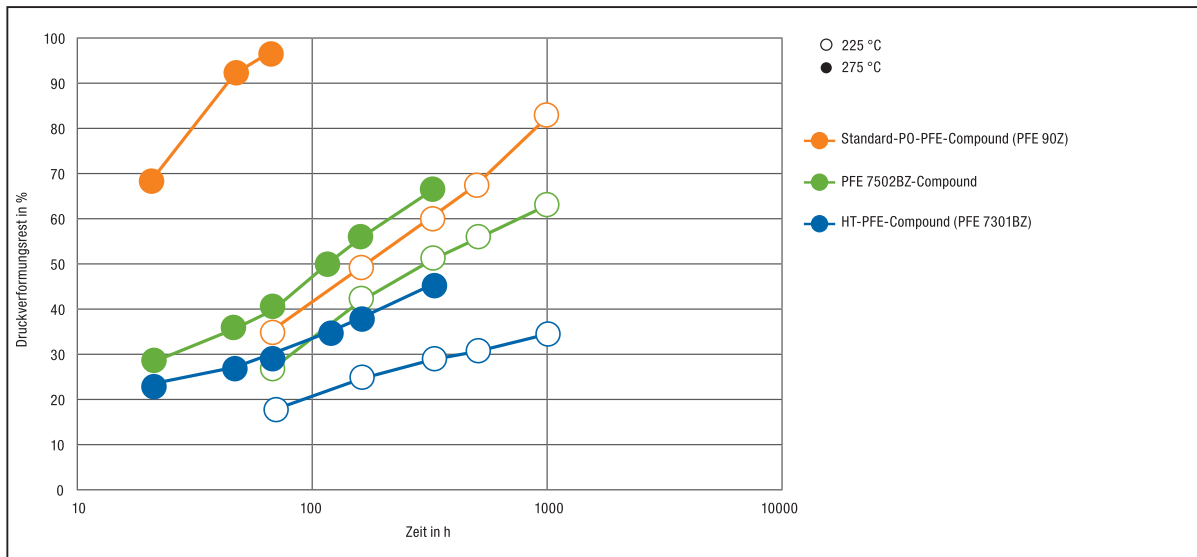
| Chemical Resistance (Hot fluids) | FKM | PFE 7502BZ ChemShield |
|----------------------------------|--------|-----------------------|
| Acids | - + | + + |
| • hydrochloric | - + | + + |
| • nitric | - | + + |
| • sulfuric | - + | + + |
| • acetic (glacial) | - | + + |
| Solvents | - | + + |
| Bases (ammonia, NaOH) | - | + + |
| Ethylene diamine | - | + |
| Water | - + | + + |
| Stream | - + | + + |
| Continuous Temperature °C | 220 °C | 275 °C |
| Comp. set 70 hrs @ 200 °C | 15 | 15 |

>>10: Volumenzunahme (%) vom PFE 7502BZ Compound im Vergleich zu einem Standard PO PFE- und HT PFE Compound



Thermische Beständigkeit

Die thermische Beständigkeit von FFKM-Materialien ist ebenfalls außergewöhnlich, auch in Umgebungen mit schädlichen Chemikalien. Für Peroxid/Koagenz FFKM-Typen ist eine Anwendung bis 230 °C möglich. Der obere Temperaturbereich wird aufgrund der außergewöhnlichen thermischen Stabilität der Triazin-Vernetzung für die HT-Typen bis auf 316 °C erhöht.



>>11: Vergleich des langfristigen Druckverformungsrests bei 225 °C und 275 °C

Die Beständigkeit des Druckverformungsrests ist ein Indikator für die Fähigkeit des Polymers, sein „elastisches Gedächtnis“ beizubehalten. Die Temperatur ist eine der wichtigsten Ursachen, dass der Druckverformungsrest mit der Zeit zunimmt und die Dichtung ausfällt. Mit steigender Temperatur können die Bindungen des Polymerrückgrats und der Vernetzungsstellen aufgebrochen werden. >>11 zeigt die hervorragende Beständigkeit des Druckverformungsrests des triazin-vernetzten PFE 7301BZ. Es ist zu beachten, dass das normale peroxidisch vernetzte Produkt nicht bei hohen Temperaturen verwendet werden kann.

Die weitere Arbeit zur thermischen Beständigkeit erfolgte unter Anwendung des Arrhenius-Modells. Das Arrhenius-Modell kann verwendet werden, wenn die Kinetik einer chemischen Reaktion (oder Eigenschaftswandel) proportional zur Zeit ist. Das Verhältnis von Reaktions-/Abbaurrate zur Temperatur ist in der Arrhenius-Gleichung wiedergegeben.

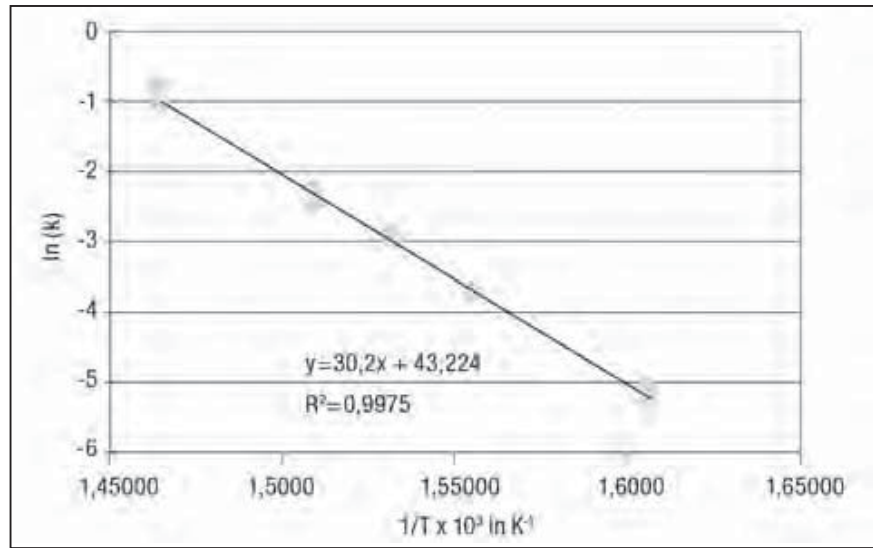
$$\ln(k) = -E_a/RT + \ln(A)$$

Dabei sind:

| | | |
|----------------|---|---|
| k | = | Rate des Abbaus (z.B. % Gewichtsverlust x min ⁻¹) |
| E _a | = | Aktivierungsenergie (J x mol ⁻¹) |
| R | = | universelle Gaskonstante (8,31451 J x mol ⁻¹ x K ⁻¹) |
| T | = | Temperatur (K) |
| A | = | Frequenzfaktor |

Eine Methode zur Voraussage der Nützlichkeit von Elastomeren bei einer bestimmten Temperatur besteht in der Durchführung der isothermalen thermo-

>>12: Arrhenius-Diagramm – Beispiel der Zeit bis 5% Gewichtsverlust. Dabei sind $y = ax + b$ Steigung $a = -30200 -E_a/R$, Schnittpunkt $b = 43,224 \ln(A)$, $R^2 = 0,998$



>>13: Thermische Beständigkeit in °C basierend auf dem prozentualen Gewichtsverlust in 1.000 h

| Product | Activation Energy KJ/mole | Indication of thermal resistance, °C Based on % Weight Loss in 1.000 hours | | |
|-------------|------------------------------|---|-------------------|--------------------|
| | | 1% Weight Loss | 5% Weight Loss | 10% Weight Loss |
| PFE 90Z Cpd | 190 | 241 | 261 | 269 |
| PFE 7502BZ | 228 | 270 | 288 | 296 |
| PFE 7301BZ | 251 | 284 | 301 | 309 |
| E-2164 | 261 | 290 | 307 | 314 |
| PFE 7403WZ | 228 | 272 | 290 | 298 |

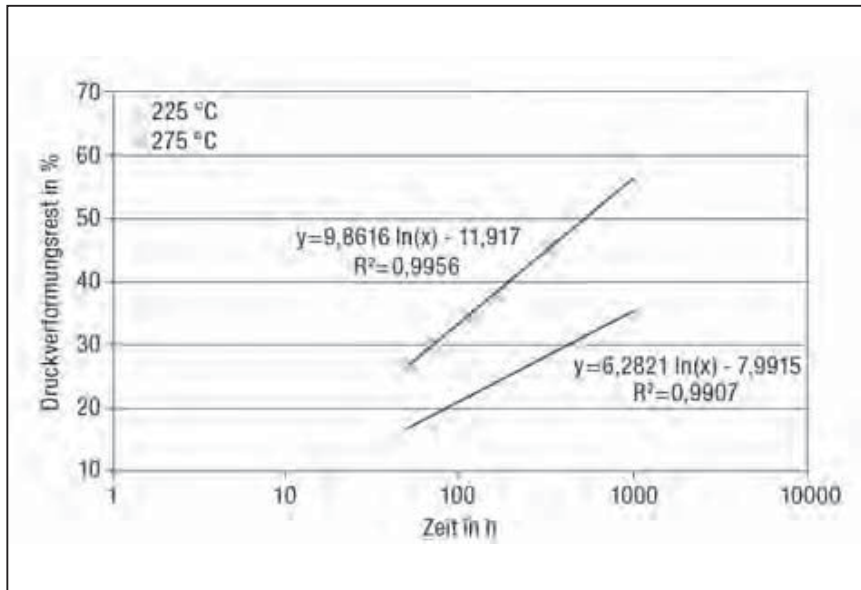
gravimetrischen Analyse (TGA). Diese Methode bestimmt den Gewichtsverlust (z.B. bis 5%) in Abhängigkeit verschiedener Temperaturen. >>12 gibt ein Beispiel der TGA-Messungen für PFE 7301BZ wieder. Die Zeit wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen, bis das Compound 5% Gewicht verloren hat. Unter Verwendung der Steigung des Graphen ist die Aktivierungsenergie (E_a) zur thermischen Zersetzung der Probe:

$$E_a = - (\text{Steigung} * R) = 251 \text{ kJ/mol}$$

Auch die Temperaturen, bei denen 1, 5 und 10% Gewichtsverlust nach 1.000 h erwartet werden, können berechnet werden durch $T = -E_a/R * (\ln(k) - \ln(A))$

Dies gibt für PFE 7301BZ das folgende Ergebnis:

- 1% Gewichtsverlust nach 1.000 h: 284 °C
- 5% Gewichtsverlust nach 1.000 h: 301 °C
- 10% Gewichtsverlust nach 1.000 h: 309 °C



>>14: Berechnete Zeit, in der bei PFE 7301BZ der Druckverformungsrest von 80% erreicht wurden

| PFE 7301BZ | Time till 80 comp set | | | | | |
|------------|-----------------------|-------------|---------|-------|-------|----------------|
| | Slope a | Intercept b | h | days | years | R ² |
| @ 225 °C | 6,282 | -7,99 | 1210796 | 50450 | 138 | 0,991 |
| @ 275 °C | 9,8616 | -11,92 | 11166 | 465 | 1,3 | 0,996 |

>>15: PFE 7301BZ hält in einer statischen Umgebung 138 Jahre, wenn es einer dauerhaften Temperatur von 225 °C ausgesetzt wird und 1,3 Jahre bei einer Temperatur von 275 °C

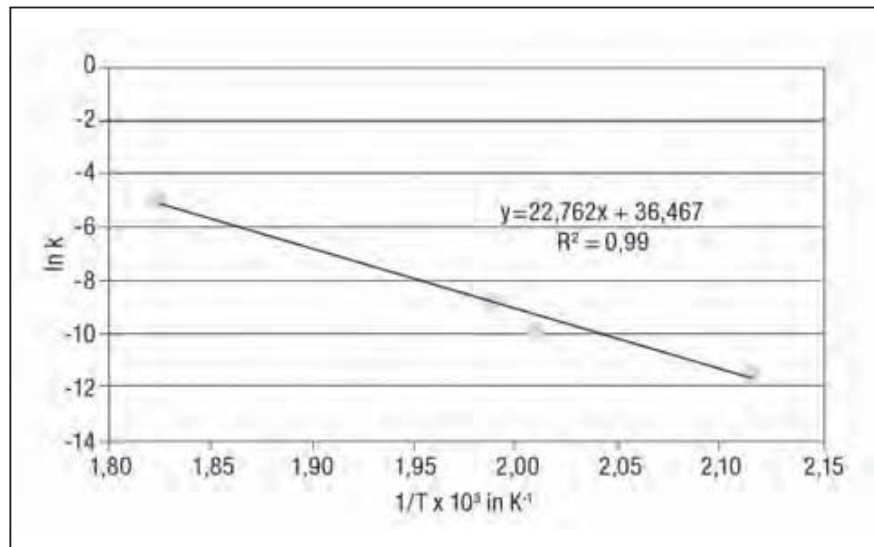
Die Daten in >>13 resultieren aus der eigenen Perfluorelastomer-Produktlinie. Diese Werte berücksichtigen lediglich den Gewichtsverlust durch die thermo-oxidative Zersetzung und nicht die Qualität des vernetzten Netzwerks. Damit dieser sehr wichtige Faktor mit berücksichtigt wird, wurden langfristige Druckverformungsprüfungen vorgenommen, um die tatsächliche obere Nutzungstemperatur oder eine Lebensdauervorhersage abzuschätzen. Es wurde die Annahme aufgestellt, dass die Lebensdauer erreicht würde, wenn der Druckverformungsrest 80% nach einmonatiger kontinuierlicher Belastung bei dieser Temperatur erreicht ist. Die langfristigen Daten zum Druckverformungsrest wurden erfasst, um die Zeit zu berechnen, bei der 80% Druckverformungsrest erreicht wurden, wie dies in >>14 für PFE 7301BZ dargestellt ist. Diese Zeit zum Erreichen von 80% Druckverformungsrest kann gemäß der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$x = e(y + b)/a$$

| PFE 7301BZ | Time (h) | Temp (k) | 1/T (K ⁻¹) | k (h) | ln (k) |
|------------|----------|----------|------------------------|-----------|------------|
| @ 200 °C | 7309479 | 473,15 | 0,002113 | 0,0000109 | -11,422656 |
| @ 225 °C | 1210796 | 489,15 | 0,002007 | 0,0000661 | -9,624762 |
| @ 230 °C | 483973 | 503,15 | 0,001987 | 0,0001653 | -8,707758 |
| @ 275 °C | 11166 | 548,15 | 0,001824 | 0,0071646 | -4,938602 |

>>16: Daten für die Ermittlung der Lebensdauertemperatur

>>17: Lebensdauertemperatur bei PFE 7301BZ, wobei
 Slope a = -22762 = -Ea/R
 und
 Intercept b = 36,468 = ln(A)
 (Bilder: 3M Advanced Materials Division)



mit den Ergebnissen in >>15. Diese Daten könnten sogar die Verwendung dieser Art von kostenintensivem Material bei geringeren Temperaturen unterstützen, wenn ein Ausfall vollständig vermieden werden muss. Bei der Erfassung der Daten bei verschiedenen Temperaturen kann die Arrhenius-Gleichung erneut angewandt werden, um die Lebensdauertemperatur (= Temperatur, bei der der Druckverformungsrest 80% unter dauerhafter Belastung bei dieser spezifischen Temperatur erreicht) zu prognostizieren >>16 und 17. Die Temperatur, bei der der Druckverformungsrest 80% nach einem Monat erreicht, wird wie folgt berechnet:

$$T = -Ea/R \cdot (\ln(k) - \ln(A)) = 316 \text{ °C für PFE 7301BZ.}$$

Gleichartige Daten für ein anderes Produkt ergab die folgende geschätzte Lebensdauertemperatur – PFE 7502BZ = 277 °C und PFE 90Z cpd = 229 °C. Weitere Bewertungen des vollständigen Sortiments werden derzeit vorgenommen, und diese Methode ergibt realistischere Daten als die durch die thermogravimetrische Analyse gewonnenen Daten.

Zusammenfassung

Perfluorelastomere werden für die extremsten chemischen und thermischen Bedingungen in zahlreichen Industrien verwendet. Wo andere Materialien versagen, kann FFKM erfolgreich eingesetzt werden. Zur Verarbeitung von FFKM-Polymeren ist keine spezielle Ausrüstung erforderlich. Jedoch sollte auf eine spezielle Schulung zur Weitergabe des Know-how's Wert gelegt werden. Das tatsächliche Eigenschaftsprofil wird von vielen Faktoren vorgegeben, einschließlich u.a. Rezeptur des Compounds, Vernetzungschemie und -dichte, Molekulargewicht, Herstellungsbedingungen und Anwendungsbedingungen. Alle diese Faktoren sind vor der Auswahl eines FFKM-Typs sorgfältig abzuwägen.



www.compounds.ch

Compounds 
rubber solutions

RUBBER SOLUTIONS

ARE OUR PASSION

- Diskontinuierlich im Dampf vulkanisierte Spezialprofile und Rundschnüre.
- Alle Profile und Rundschnüre werden kundenspezifisch gefertigt.
- Hohe Qualität und Präzision.
- Von der Mischungsentwicklung bis zur Profilextrusion – Alles aus einer Hand!

Compounds AG, Barzloostrasse 1, CH-8330 Pfäffikon/ZH, www.compounds.ch

Mit uns kommen Sie schneller ans Ziel – Technisches Consulting



**Stets informiert über aktuelle Entwicklungen,
erarbeiten wir die technisch und wirtschaftlich optimierte Lösung.**

Konstruktions- und Entwicklungsbereiche

- ❑ Teilekonstruktion und -modifikation
- ❑ Werkstoffspezifikation
- ❑ Verarbeitungstechnik, Prozessoptimierung
- ❑ Lieferantenqualifizierung,
Qualitätsmanagement

u.a. für

- ❑ Statische Dichtsysteme
- ❑ Dynamische Dichtsysteme
- ❑ Klebtechnik und
Flüssigdichtsysteme
- ❑ Formteile und Profile

Rufen Sie uns an! Telefon: +49 (0) 621-717 68 88-0

DICHTEN KLEBEN ELASTOMER

WWW.ISGATEC.COM