

# Einwirkung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln auf elastomere Dichtungsmaterialien

## Wie lassen sich Schäden vermeiden?

*In allen Anlagen, Installationen und Armaturen, die der Herstellung, der Förderung oder der Abfüllung von Getränken dienen sind sie in einer Vielzahl und großer Formen- und Materialvielfalt enthalten: Dichtungselemente aus elastomeren Werkstoffen. Es sind eher geringwertige und meist unsichtbare Bauteile, deren Versagen aber weitreichende Folgen wie Leckagen, Hygieneprobleme, Produktionsausfälle und Stillstandszeiten durch aufwendige Reparaturmaßnahmen haben können. Umso wichtiger ist es, alles über diese speziellen Bauteile zu wissen, vor allem auch im Hinblick auf ihre Gefährdung durch den Einsatz von chemischen Reinigungsmitteln.*



## Aufbau elastomerer Werkstoffe

Elastomere sind chemische Polymere, bestehen also wie andere Polymere auch, aus langen, fadenförmigen Kohlenstoffketten mit unterschiedlichsten Randgruppen und Verzweigungen, die sich aus der Struktur des zugrunde liegenden Monomers ergeben. Das Monomer des als „Kautschuk“ bezeichneten Polymers ist Isopren, 2-Methyl-1,3-butadien, ein Grundstoff des Milchsaftees des in den Tropen wachsenden Kautschukbaumes, aus dem seit Mitte des 19. Jahrhunderts in großem Maße Naturkautschuk hergestellt wurde.

Seine elastischen Eigenschaften erhält Kautschuk aber erst durch den von Goodyear 1839 erfundenen Prozess der „Vulkanisation“, bei dem die fadenförmigen Polymerketten mit Schwefel umgesetzt und untereinander vernetzt werden. Auf diese Weise entsteht ein wirres, weitmaschiges Knäuel von Fadenmolekülen. Wird ein solches Polymerknäuel durch Kraftaufwendung verformt, dann entwirren sich die Molekülketten und ordnen sich in Krafrichtung an, wodurch der Ordnungsgrad der Moleküle zunimmt.

In der Thermodynamik wird der Ordnungszustand von Materie durch den Begriff „Entropie“ beschrieben. Ein ungeordnetes System besitzt eine höhere Entropie als ein geordnetes, und der „Zweite Hauptsatz der Thermodynamik“ beschreibt das Naturphänomen, dass alles in unserem Universum nach mehr Unordnung denn nach Ordnung strebt, da das einer Zunahme, also einem Gewinn von Entropie entspricht.

Auf das entwirrte Polymerknäuel übertragen bedeutet das: Lässt

die Kraftaufwendung nach, kehrt das zwanghaft geordnete Knäuel automatisch wieder in seinen unordentlichen Ausgangszustand zurück, da dieser Vorgang mit einem Gewinn an Entropie verbunden ist! Man nennt solche Zustandsveränderungen deshalb auch entropie-elastisch.

Diese grundlegende Erkenntnis über die Struktur-/Eigenschaftsbeziehungen führte in den zurückliegenden 150 Jahren dann zu einer rasanten Entwicklung immer neuer elastomerer Werkstoffe, stets mit dem Ziel, das Material durch Variation der eingesetzten Grundstoffe oder des Vulkanisationsverfahrens, durch Zufornulierung von Zusatzstoffen oder Schaffung spezieller Oberflächen dem jeweiligen Verwendungszweck anzupassen.

Eine Übersicht über die heute zur Verfügung stehenden Elastomerkunststoffe gibt Tabelle 1. Hierin sind alle polymeren Werkstoffe erfasst, die insbesondere als Grundmaterialien für die Herstellung von Dichtungselementen in den Anlagen der Chemie-, Pharma und Lebensmittelindustrie relevant sind.

## Anforderungen an elastomere Dichtungswerkstoffe

Die Anforderungen an elastomere Dichtungsmaterialien sind hoch: Ihre mechanischen und chemischen Eigenschaften müssen nicht nur dem vorgesehenen Einsatzzweck entsprechen, auch lebensmittelrechtliche und hygienische

**Tabelle 1: Elastomere – Typenübersicht**

Kurzzeichen <sup>1)</sup>	Chemische Bezeichnung	Handelsname(n) <sup>2)</sup>
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk	Perbunan®, Hycar®, Krynac®, Elaprim®, JSR-N®, Chemigum®
HNBR	Hydrierter Nitril-Kautschuk	Therban®, Zetpol®
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Terpolymer-K.	Vistalon®, Buna AP®, Dutral®, APTK®
ACM	Acrylat-Kautschuk, Polyethylacrylat	Cyanacryl®, Hycar®, Elaprim AR®
MVQ, VMQ	Silikon-Kautschuk	Silopren®, Silastic®, SE®, Blensil®
MFQ, FVMQ	Fluor-Silikon-Kautschuk, Fluorsilikon	Silastic®, FSE®
FPM, FKM	Fluor-Kautschuk, Fluorkarbon-Kautschuk	Viton®, Tecnoflon®, Fluorel®, Dai-el®
FFPM, FFKM	Perfluor-Kautschuk	Kalrez®, Parafluor®, Simriz®
CR	Polychloropren-Kautschuk, Chlorkautschuk	Neoprene®, Bayrene®, Butaclor®, Petro-Tex Neoprene®, Denka®
CSM	Chlorsulfonyl-Polyethylen-Kautschuk	Hypalon®
AU, EU, PUR	Polyester-Urethan-Kautschuk, Polyether-Urethan-Kautschuk	Vulkollan®, Baytec®, Desmoflex®, Desmopan®, Urepan®, Moltopren®
IIR	Butyl-Kautschuk	Polysar Butyl®, Enjay Butyl®, Petro-Tex Butyl®, Bucar®, Exxon Butyl®
PTFE	Polytetrafluorethylen	Teflon®, Hostaflon®

1) nach ISO 1626, ASTM 1418

2) Auswahl, keine Vollständigkeit

### Dr. Robert Probst

Jahrgang 1946, Diplom-Chemiker. Seit 1979 in der Zulieferindustrie Reinigungs- und Desinfektionsmittel tätig, bis 1999 bei der Fa. Bayrol, München, anschließend bei der Fa. Tensid-Chemie G. Maier GmbH, Muggensturm. Dort seit 2003 Laborleiter und verantwortlich für die Produktentwicklung Desinfektionsmittel. ([www.tensid-chemie.de](http://www.tensid-chemie.de))



Anforderungen sind zu erfüllen. Ihre Zuverlässigkeit und Standhaftigkeit soll nach Möglichkeit nicht den Wartungsrythmus einer komplexen Anlage bestimmen, was angesichts der eingangs erwähnten „low-cost“-Einschätzung solcher Bauteile sicher unakzeptabel wäre.

Kautschukproduzenten und Dichtungshersteller spezifizieren ihre Erzeugnisse nach dem Stand der Technik, der in einer großen Zahl von Normen und Technischen Regelwerken festgelegt ist. Die Eignung von Werkstoffen und Bauteilen muss nach diesen Vorschriften geprüft und belegt sein. Solche Prüfungen erfassen insbesondere

- mechanischen Eigenschaften wie Härte, Druck-, Zug-, Verformungs-, Reiß- oder Abriebverhalten,
- Kälte- und Hitzeresistenz,
- hygienische Unbedenklichkeit,
- chemische Beständigkeit.

Die chemische Beständigkeit ist dabei von zentraler Bedeutung, da Anlagen regelmäßig gereinigt und desinfiziert werden müssen und ein Kontakt der Dichtungsmaterialien mit den Reinigungsmedien unvermeidbar, aus hygienischen Gründen ja auch gefordert ist. Je nach Reinigungsaufgabe kommen dabei stark alkalische oder saure Mittel zum Einsatz, oft im Wechsel und mit erhöhten Temperaturen. Seit Einführung der CIP-Technik (Cleaning in Place) und den Forderungen nach verkürzten Reinigungszeiten sind diese chemischen Produkte durchaus „schärfer“ geworden, wenngleich auch konstruktive Maßnahmen (Hygienic Design) mit dazu beitragen, dass alle Anlagenteile gut, möglichst rasch und hygienisch einwandfrei gereinigt und desinfiziert werden können.

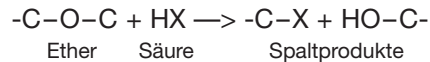
## Der chemische Angriff auf Elastomere

Elastomere Kunststoffe bestehen aus einem Gerüst aus Kohlenstoffketten, die über Doppelbindungen oder reaktive Seitengruppen durch den Vulkanisationsprozess miteinander vernetzt wurden. Die Vernetzung wird dabei durch Einbau von Schwefel- oder Sauerstoffatomen erzielt, die dabei entstehenden

Vernetzungs-Brücken besitzen eine Ether- oder Thioetherstruktur:



Unglücklicherweise können nun aber Ether mit Hilfe von Säuren wieder gespalten werden, in der chemischen Reaktionslehre man nennt diesen Vorgang die „saure Etherspaltung“:



Theoretisch besteht somit die Möglichkeit, dass ein Elastomer durch Säuren angegriffen werden kann. Allerdings muss die Säure dann auch in das Material eindringen können, denn die Vernetzungsbrücken befinden sich ja im Inneren des Polymers. Durch die relativ weitmaschige Vernetzung ist eine solche Penetrationsmöglichkeit allerdings gegeben. Sie macht sich durch das den Elastomeren typische Quellverhalten gegenüber Flüssigkeiten auch bemerkbar.

Ein solcher Säureangriff wird dann die durch die Vernetzung geschaffene Elastizität des Materials wieder herabsetzen. Das Material wird weich und klebrig und somit unbrauchbar.

Eine weitere chemische Angriffsmöglichkeit ist die Oxidation. Das elastomere Grundmaterial ist immer nur teilweise vernetzt, es stehen somit noch viele freie Reaktivgruppen zur Verfügung. Diese können von Oxidantien, also Sauerstoff abgebenden Stoffen, meist auf radikalischem Wege zu einer weiteren Vernetzung gebracht werden. Geschieht das allein schon durch Einwirkung des Luftsauerstoffs, spricht man von „Alterung“ des Materials. Ein Angriff von oxidierend wirkenden Chemikalien ist dann meistens an einer beschleunigten Alterung zu erkennen.

Da der oxidative Angriff zu einer zusätzlichen Vernetzung des Polymers führt, härtet das Material zunehmend aus und wird irgendwann starr und brüchig, für den Einsatz als Dichtungsmaterial also ebenfalls unbrauchbar.

Naturgemäß wird auch von Laugen eine Gefährdung ausgehen, wenn sich im Polymerelement reaktive Gruppen oder Strukturelemente befinden, die eine alkalische Hydrolyse erleiden können. Schließlich ist das Vermögen von Laugen, organische Stoffe durch

hydrolytische Vorgänge zu spalten und aufzulösen, eine reinigungstechnisch wichtige Eigenschaft.

Mit dem zuvor Gesagten wird verständlich, weshalb und welche Reinigungs- und Desinfektionsmittel zu einer möglichen Gefährdung für Dichtungen werden können: es werden überwiegend saure und/oder oxidierend wirkende Produkte sein, bei alkalischen Reinigern müssen Produkte mit Chlor oder die oxidativ wirksame Kombination mit Aktivsauerstoff besondere Beachtung finden.

## Beständigkeitsprüfungen und Spezifikation von Elastomerprodukten

Elastische Polymere werden nach der DIN ISO 1817 (früher: DIN 53521) auf ihre Beständigkeit gegenüber Flüssigkeiten und Gasen geprüft. Die wichtigsten Prüfparameter sind dabei die Veränderungen der Masse, des Volumens, der Abmessungen, der Härte und der Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften des Werkstoffes nach zeitlich vorgegebener Einwirkung von Chemikalien in unterschiedlichen Konzentrationen und bei unterschiedlichen Temperaturen. Solche Prüfungen werden seit über 20 Jahren von der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) durchgeführt und in einer Liste veröffentlicht 1).

Diese Liste dient der Orientierung, welches Elastomer überhaupt bei einer zu erwartenden chemischen Beanspruchung in Frage kommt. So lässt sich aus den Beständigkeitsdaten gegenüber Säuren und Laugen sowie gegenüber oxidierenden Stoffen eine Auswahl an Elastomertypen selektieren, die sich speziell für den Einsatz in Anlagen der Lebensmittel- und Getränkeindustrie eignen sollten:

- EPDM (Ethylen-Propolyen-Dien- oder Terpolymer-Kautschuk),
- HNBR (Hydrierter Nitril-Kautschuk),
- FPM/FKM (Fluor-Kautschuk),
- MVQ/VMQ (Silikon-Kautschuk),
- PTFE (Polytetrafluorethylen).

Das chemisch stabilste Polymer stellt PTFE dar, jedoch kann dieser Werkstoff aufgrund seiner besonderen mechanischen Eigenschaften und wegen seines relativ

**Tabelle 2: Prüfmedien für elastomere Dichtungswerkstoffe nach DIN 11483-2**

Reinigungs- und Desinfektionsmittel	Konzentration Gew.-%	Kontaktzeit h	Temperatur °C	Günstigster Dichtungswerkstoff
Alkalischer Reiniger auf Basis NaOH	bis 5	unbegrenzt	bis 140	EPDM
Kombinierte Reinigung u. Desinfektion auf der Basis NaOH + Na-Hypochlorit	bis 5	1	bis 90	NBR, EPDM
Saurer Reiniger auf Basis Phosphorsäure	bis 5	1	bis 140	NBR, EPDM
Saurer Reiniger auf Basis Salpetersäure	bis 2	0,5	bis 50	NBR, EPDM
Desinfektion auf der Basis Na-Hypochlorit	bis 0,5	0,5	bis 60	NBR, EPDM
Desinfektion auf der Basis Peressigsäure/ Wasserstoffperoxid	bis 1	bis 2	20	EPDM
Desinfektion auf der Basis Jodophor	bis 0,5	bis 24	30	NBR, EPDM
Heißwasser	–	unbegrenzt	120	NBR, EPDM

hohen Preises nicht generell eingesetzt werden. Auch für den Silikonkautschuk MVQ/VMQ müssen wegen seiner geringeren Laugen- und Temperaturstabilität Einschränkungen gemacht werden.

So hilfreich diese BAM-Prüflisten sein mögen, eine praxisnahe Aussage über die Beständigkeit von Dichtungen im Anlagenbau können sie aber nicht geben, was zwei Ursachen hat:

- Die Dichtungshersteller optimieren die Eigenschaften ihrer Materialien durch Zuformulierung von Gerüst- und Zuschlagsstoffen, die die Beständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen ganz entscheidend beeinflussen. Das Verhalten dieser sog. „Compounds“ muss also auf jeden Fall separat getestet werden. Über die Ergebnisse solcher Prüfungen berichten die Hersteller regel-

mäßig in Publikation 2) und 8) oder nehmen sie in ihre Produktbroschüren und -spezifikationen auf.

- Reinigungs- und Desinfektionsmittel enthalten Hilfs- und Zusatzstoffe, wie oberflächenaktive Substanzen, Komplexbildner und/oder Dispergatoren, die den chemischen Angriff auf Elastomere durchaus verstärken können, so z. B. durch eine verbesserte Penetrationsfähigkeit und eine Veränderung des Quellverhaltens. Eine Beurteilung des Verhalten gegenüber reinen Grundchemikalien kann daher zu falschen Rückschlüssen führen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese speziellen Anforderungen an das Material und die auszuwählenden Reinigungs- und Desinfektionsmittel in irgendeiner Weise zu standardisieren. Bis heute existiert die Norm

DIN 11483-2 (Milchwirtschaftliche Anlagen; Reinigung und Desinfektion; Berücksichtigung der Einflüsse auf Dichtungsstoffe) in der die zu prüfenden Medien und empfohlenen Dichtungswerkstoffe definiert sind (Tabelle 2). Dieser Prüfstandard hatte auch Eingang in das Vorschriftenwerk der MEBAK gefunden, das sich der Untersuchung von Kautschukerzeugnissen widmet 9).

Diese Norm aus dem Jahre 1984 entspricht sicher nicht mehr dem heutigen Stand der Technik, sowohl was die Auswahl der Mittel, als auch der Prüfparameter Konzentration, Kontaktzeit und Temperatur anbetrifft. Auch ist die generalisierte Aussage über den angeblich günstigsten Werkstoff so nicht mehr zutreffend.

Dichtungshersteller und Anlagenbauer gehen deshalb mehr und mehr dazu über, für ihre Komponenten und Bauteile Spezifikatio-

nen abzugeben, die auf eigenen, praxisnäheren Prüfungen mit den infrage kommenden Reinigungs- und Desinfektionsmedien beruhen. Hierzu ist eine enge Zusammenarbeit mit den Herstellern von

Reinigungs- und Desinfektionsmitteln unerlässlich, um dem neuesten Stand der R+D-Technik und der Weiterentwicklung der Reinigungsprodukte Rechnung zu tragen.

Gemeinsam mit dem Dichtungshersteller Freudenberg Process Seals GmbH & Co. KG konnte die Tensid-Chemie eine erste Empfehlungsliste für Elastomerwerkstoffe erarbeiten, in der die wichtigsten Reinigungs- und Desinfektionsmittel für die Getränkeindustrie berücksichtigt wurden.

Schließlich ist diese Vorgehensweise auch aus haftungsrechtlicher Sicht dringend gefordert: Nach der neuen Europäischen Maschinenrichtlinie 2006/42/EG müssen für Anlagen der Nahrungsmittelindustrie Betriebsanleitungen erstellt werden, in denen empfohlene Reinigungs-, Desinfektions- und Spülmittel sowie -Verfahren angegeben werden müssen (10).

Diese Anleitungen werden voraussichtlich ab 2009 auch im Deutschen Geräte- und Produktsicherheitsgesetz (GPSG) umgesetzt, was die Dichtungshersteller und Anlagenbauer vor ganz neue Herausforderungen stellt und zwangsläufig zu einer engeren Zusammenarbeit mit dem Reinigungsmittelhersteller führen wird.

## Schadensfälle und Schadensprävention

Bei Neuanlagen sind Dichtungsschäden durch Chemikalieneinwirkung eher selten, da in der Planungsphase normalerweise die vorzusehenden Beanspruchungen für Dichtungselemente durch die Reinigungschemie entsprechend Berücksichtigung finden und die Standhaftigkeit dieser Bauteile durch die bereits angesprochenen Spezifikationen nachgewiesen werden sollte.

Problematisch kann es immer dann werden, wenn häufige Produktwechsel stattfinden, die zu völlig anderen Belastungssituationen führen als ursprünglich vorgesehen. Dichtungsbaueteile sind als Verschleißteile anzusehen, die keine ewige Haltbarkeit und Wiederverwendbarkeit vor allem aufgrund ihrer starken mechanischen Beanspruchung haben können. Dichtungen werden deshalb in Rahmen der normalen Wartungsintervalle einer Anlage immer vorsorglich ausgetauscht, zumal das auf die Kosten der Wartung keinen merkbaren Einfluss hat (low-cost-Teile).

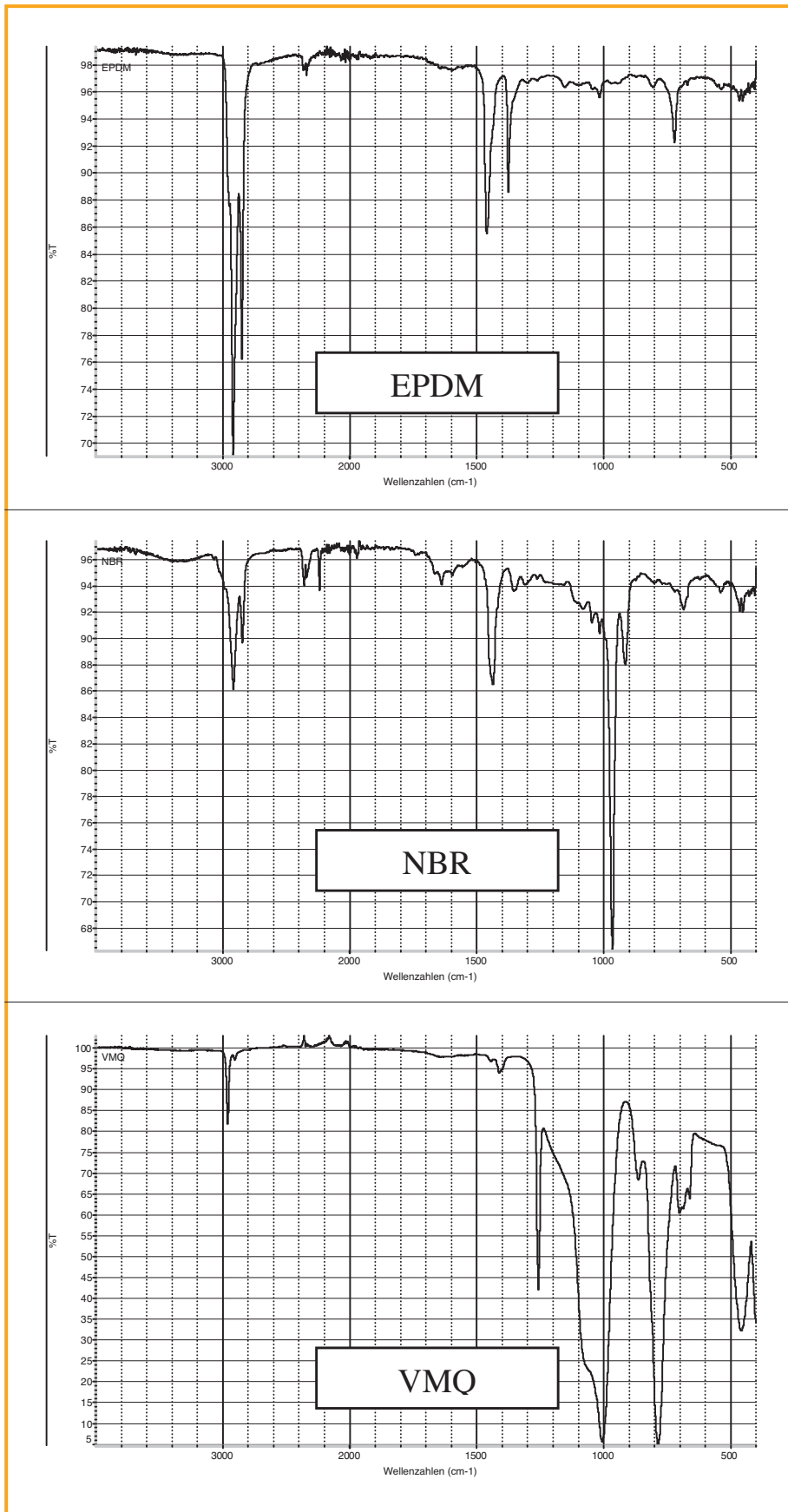


Abb. 1: Infrarot-Spektren von Elastomeren.

Wenn Probleme mit vorzeitig verschlissenen Dichtungen auftreten, sind meistens folgende Ursachen auszumachen:

- häufige Produktwechsel (Produkttyp oder Hersteller),
- zu hohe Reinigungsmittel-Konzentrationen und/oder -Temperaturen (Motto: „Viel hilft viel“),
- zu lange Einwirkzeiten der Reinigungschemikalien, (Standdesinfektion über das Wochenende),
- Forderung nach kürzeren Reinigungszyklen, deshalb Verwendung „schärferer“ Reinigungsmittel,
- Ersatz alter Dichtungen durch „falsche“ neue (Substitutionsprodukte unbekannter Herkunft oder anderer Dichtungstyp),
- Verwendung von Ersatzdichtungen, die durch zu lange oder unsachgemäße Lagerung bereits vorgeschädigt sind (Alterungsprozesse).

Treten Schäden außerhalb der normalen Wartungsintervalle auf, die in der Regel mit hohen Kosten durch Anlagenstillstand und Produktionsausfällen einhergehen, entsteht immer die Frage nach dem „Warum“ und der Schadensverantwortung. Oft wird dann vorschnell der Reinigungschemie die Schuld gegeben, weil das Schadensbild einer zerbröselten oder halb aufgelösten Dichtung keine andere Schlussfolgerung zuzulassen scheint (siehe Abbildung 2).

Schadensfälle bedürfen deshalb immer einer sorgfältigen Schadensanalyse, um Fehler im Einsatz oder in der Behandlung von Dichtungsmaterialien richtig einschätzen und vermeiden zu können. Hierzu bieten die Dichtungshersteller und die Tensid-Chemie Hilfestellung durch den Einsatz moderner Analysetechniken an. Wenn es etwa um die Fragestellung geht: „War hier der richtige, sprich: geeignete, Elastomertyp im Einsatz, dann kann das mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie festgestellt werden“.

Im Labor der Tensid-Chemie wird z. Zt. eine Infrarotspektren-Datenbank aufgebaut, die hilft, Dichtungswerkstoffe eindeutig zu identifizieren. Die Spektren werden mit der sogenannten Diamant-ATR-Technik (Abge-



Abb. 2: Schadensbild einer Dichtung.

schwächte Total-Reflexion) aufgenommen und liefern Informationen über den Grundtyp des Dichtungswerkstoffes (siehe Abbildung 1).

Elastomer-Compounds liefern aufgrund der zuformulierten Füll- und Hilfsstoffe zwar komplexere Spektren, lassen aber den Grundtyp immer eindeutig erkennen. Zur Zeit wird geprüft, ob die IR-Spektroskopie sich auch zur Identifizierung solcher Compounds einsetzen lässt, was für die Fragestellung, welcher Dichtungstyp zum Einsatz kam, von entscheidender Bedeutung wäre, um Schadensursachen aufzuklären.

Das wichtigste Instrument der Schadensprävention wird aber neben einer geordneten Bevorratung von Ersatzdichtungen die Dokumentation von Wartungsarbeiten sein: Der Ersatz von verbrauchten oder beschädigten Dichtungsmaterialien muss rückverfolgbar sein, und die Beschaffung von Ersatzmaterial muss sich exakt an den Spezifikationen der Originalteile orientieren, ansonsten kann es unlieb-

same Überraschungen geben. In allen Zweifelsfällen bezüglich Dichtungswerkstoffe sollte deshalb immer der Rat der Dichtungshersteller und Zulieferer von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln eingeholt werden, die sich in zunehmend engerer Kooperation diesem Thema widmen und ihr Know-How zur Verfügung stellen. □

#### Literatur

- 1) Beständigkeitsbewertungen von metallischen Behälterwerkstoffen und polymeren Dichtungs-, Beschichtungs- und Auskleidungswerkstoffen, BAM Fachgruppe III.2
- 2) Ledig: Pharma + Food 1/2001, S. 21
- 3) Weimer: Brauwelt 45 (2004), S. 1480
- 4) Riebesell: Pharma + Food 1/2005, S. 14
- 5) Weimer: Getränkeindustrie 11/2004, S. 66
- 6) Clemens; Liedtke; Schmitt: Brauindustrie 9/2005, S. 37
- 7) Ledig: Chemie Technik 31 (3), 2002, S. 66
- 8) Richter: Chemie Technik 32 (4), 2003, S. 100
- 9) MEBAK, Bd. IV, Kap. 2, Kautschukzeugnisse, 1987
- 10) Richtlinie 2006/42/EG (Maschinenrichtlinie), Anh. I, Nr. 2.1.2