FACHWISSEN PRÜFVERFAHREN FÜR ELASTOMERE

Ein Angebot des

O RING
PRÜFLABOR
RICHTER

PRÜFEN BERATEN ENTWICKELN

Quelle: www.o-ring-prueflabor.de
Stand der Information: 11/2016

ACS-Symposium 1916
"The Accelerated Life Test of Rubber Goods"
Ein Rückblick auf über 100 Jahre Heißluftalterung nach W.C. Geer mit Bezug zur heutigen Prüfpraxis

Vortrag auf der 102. Tagung der DKG-Bezirksgruppe Süd- und Südwestdeutschland am 06. Oktober 2016 in Würzburg

Autor und Vortragender:
O-Ring Prüflabor Richter GmbH,
Dipl.-Ing. (FH) Ulrich Blobner

1. Kurzer geschichtlicher Abriss der frühen Erforschung der Oxidations- und Alterungsmechanismen von Gummi

Bei der Alterung von Elastomeren handelt es sich um eine Vielzahl von Prozessen, bei denen es zu einem chemischen und physikalischen Ab- bzw. Umbau von vulkanisiertem Gummi kommt. Sie kann durch verschiedene Faktoren ausgelöst, beschleunigt, aber auch verlangsamt werden. Für den Praktiker und Anwender von Elastomererzeugnissen ist eine realitätsnahe und zeitlich verkürzte Simulation dieser Prozesse äußerst wichtig.

Kautschuk wurde lange vor der Entdeckung der Vulkanisation durch Charles GOODYEAR angewandt. Im Jahr 1839 fand GOODYEAR mehr oder weniger durch einen Zufall, dass

durch Schwefel und Temperatur die Klebrigkeit von Kautschuk abnahm und er dauerhaft elastisch blieb.
In den 1840er Jahren wurde der Prozess der Vulkanisation kontinuierlich weiterentwickelt. Dadurch erschlossen sich immer weitere Anwendungsfelder für vernetzten Kautschuk. Dieses neuartige organische Material stellte aber die Anwender vor viele Herausforderungen, besonders störend war das Reißen und Brüchigwerden der Erzeugnisse, wenn sie längere Zeit der Umgebungsluft und Sonnenlicht ausgesetzt waren.

Es ist schwierig herauszufinden, wer genau als erster den Begriff der Oxidation im Zusammenhang mit der Alterung von Kautschuk verwendete. Bei den frühesten Veröffentlichungen zu diesem Thema Mitte des 19. Jahrhunderts wurde noch oft zwischen Kautschuk und Guttapercha unterschieden. Bei letzterem handelt es sich um den Milchsaft des Guttaperchabaumes, der v.a. in Malaysia vorkommt. Chemisch unterscheidet sich Guttapercha (trans-1, 4-Isopren) in der Konfiguration des Monomers vom Kautschuk (cis-1, 4-Isopren). Außerdem enthält Guttapercha mehr Harz und ist weniger elastisch als Kautschuk.
Bei WHITBY[1], der viele Informationen über die Entstehungsgeschichte von Prüfmethoden liefert, wird eine Erstnennung der Oxidation in einer Quelle von 1850[2] angegeben, die aber bei Nachprüfung dieses Zitats nicht bestätigt werden konnte. Jedoch werden 1851 im „Chemisch-Pharmaceutischen Centralblatt“ bereits typische Alterungserscheinungen von Kautschuk bzw. Guttapercha beschrieben. ADRIANI zitiert hier einen Bericht von E. WENKEBACH[3] über „die Dauerhaftigkeit von Kautschuk und Gutta percha als Ueberzug von telegraphischen Leitungsdrähten (…). Nach demselben widersteht ein Ueberzug von nicht vulkanisirtem [sic!] Kautschuk oder Gutta percha nur kurze Zeit den Abwechselungen von Temperatur und Witterung. An dem längs des holländischen Schienenweges angebrachten Telegraphendrahte, welcher seit drei Jahren in Benutzung ist, ist die Umhüllung mit Kautschuk stellenweise bereits ganz vergangen. Mit der Gutta percha steht es noch schlechter; schon beim Legen des damit überzogenen Drahts klagen die Arbeiter über die Veränderung, welche dieselbe durch die Wärme erleidet. Vulkanisirtes Kautschuk ist der Gutta percha vorzuziehen, da es den äusseren Einflüssen besser Widerstand leistet.“[4] Es war aber damals schon bekannt, dass Gutta percha in Seewasser nicht solche Alterungserscheinungen wie an der Umgebungsluft zeigte.

Um das Jahr 1860 findet sich der Begriff der Oxidation bereits in mehreren Literaturstellen:[5]

- 1854/1855 Untersuchungen von E.H. von BAUMHAUER[6], die erst 1859 veröffentlicht wurden: Er versuchte u.a. in damals aufwändigen chemischen Versuchen reine

[1] WHITBY, G. Stafford: Plantation Rubber and the Testing of Rubber, Longmans, Green and Co., London, 1920, S.95
[2] LIEBIG, Justus und KOPP, Hermann (Hrsg.): Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie, Giessen, 1851, S.519-521 (online verfügbar auf Hathitrust: http://hdl.handle.net/2027/nyp.33433116658463?urlappend=%3Bseq=543) (=Kurze Abhandlung über Arius ADRIANIS Werk: Verhandeling over de Gutta Percha en Caoutchouc en derzelver Verhouding tot onderscheidene Agentia,Verl. Kemink en zoon, Utrecht, 1850 und dessen Auszüge im Chem.-Pharmaceut. Centralblatt,, Leipzig, No.2, S.17ff.
[3] WENKENBACH, E. in: Notulen der vergadering van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs, 12.Februar 1850
[4] Pharmaceutisches Centralblatt, redigiert von W. KNOP, Leipzig, 8.Januar 1851, No.2, S.23f. (Permalink: Payen 1852http://www.mdz-nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072183-7 digitale Zählung: S.29f.)
[5] Die folgenden Literaturstellen erheben keinen Anspruch auf eine vollständige Abdeckung der Materie. Die 1840er und 50er Jahre sind voll von grundsätzlichen Untersuchungen zur Natur von Kautschuk und Guttapercha, so dass hier nur beispielhaft zitiert werden kann. Eine vollständige Sichtung der damaligen Publikationen wäre eine Arbeit für sich.

Guttapercha zu erhalten, die aber nach seinen Angaben stark veränderlich ist. „Die Ursache davon ist ihre starke Oxydabilität, wodurch auch die Schwierigkeit, eine Substanz von constanter Zusammensetzung zu erhalten, entsteht.“[7] Er wollte mit seinen Untersuchungen nachweisen, „dass in der Gutta-Percha eine sauerstofffreie Substanz vorkommt mit der wahrscheinlichen Formel C_{20} H_{16} und daneben mehrere Oxydationsstufen dieser Substanz, von welchen [seine] Untersuchungen mit Bestimmheit zwei, $C_{20}H_{16}O$ und $C_{20}H_{16}O_2$ gezeigt haben.“ Weiter schreibt BAUMHAUER: „Ich glaube aber, dass in der Flüssigkeit, die aus dem Baume fliesst, nur der Stoff C_{20} H_{16} (…) vorkommt und dass die anderen C_{20} $H_{16}O$ und C_{20} $H_{16}O_2$, und wahrscheinlich eine ganze Reihe solcher Oxydationsstufen durch die Einwirkung der Luft entstehen (…) Dieser starken Oxydirbarkeit der Gutta-Percha ist die Aenderung zuzuschreiben, welche die aus Gutta-Percha gefertigten Sachen erleiden. Jedermann weiss, dass Gutta-Perchasachen, wenn sie nicht mit einem guten Firniss überzogen sind, welche Kunst man in England besser versteht, als auf dem Continent, sie mit der Zeit brüchig werden.“[8]

- 1859 im „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie“ werden Untersuchungen der letzten Jahre zu Guttapercha zusammenfassend wiedergeben: Interessant sind hier Erkenntnisse von A.C. OUDEMANS, der ostindische Guttapercha untersuchte und feststellte: „Mit Salpetersäure erhitzt gab sie Ameisensäure und viel Blausäure; gepulvert absorbirt sie Sauerstoff, und sie läßt sich nur schwierig unverändert aufbewahren; ihre Zusammensetzung ergab sich entsprechender Formel C_5H_4 oder $C_{20}H_{16}$.“[9]

  In der Zusammenfassung von BAUMHAUERs oben zitierter Veröffentlichung erstaunt, dass bereits 1860 der negative Einfluss von Ozon bekannt war. Es heißt dort: „Ozonisirter Sauerstoff greift die Gutta stark an.“[10] und so eine Bemerkung nur ca. 20 Jahre nach der ersten Beschreibung von Ozon durch Christian Friedrich SCHÖNBEIN 1839.

- Die zahlreichen neuen Veröffentlichungen in den „Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie“ aus dem Jahr 1860 zeugen von dem großen Interesse, das der Erforschung dieses neuartigen Stoffes Kautschuk und Guttapercha galt:

  Eine Arbeit von C.G. WILLIAMS untersuchte die Hauptprodukte der „trockenen Destillation“ (=Pyrolyse) von Kautschuk und Guttapercha. Er „betrachtete die Einwirkung der Hitze auf Caoutchouc als das Aufbrechen des letzteren zu Substanzen, die in einfachen Beziehungen der Polymerie zu dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff stehen, und stützt sich vorzugsweise auf die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des reinen Caoutchoucs mit der des Isoprens und des Caoutchins.“[11]

  Ebenso wurden in diesem Jahresbericht A. ADRIANIs Erkenntnisse besprochen, „daß er in sehr reiner Gutta-Percha 87,91 pC. [%] C und 11,94 H, und in solcher, welche spröde geworden war, einen bis auf 20 pC. Steigenden Sauerstoffgehalt

---

[6] BAUMHAUER, E.H. von: Ueber die Elementarzusammensetzung der Gutta-Percha in: ERDMANN, O.L. und WERTER, G. (Hrsg.): Journal für praktische Chemie, Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 78. Bd., 1859, S. 277-287 (Permalink zu diesem Artikel: http://hdl.handle.net/2027/hvd.hxgq6g?urlappend=%3Bseq=291)

[7] Ebd., S. 281 (Permalink zu dieser Seite: http://hdl.handle.net/2027/hvd.hxgq6g?urlappend=%3Bseq=295)

[8] Ebd., S. 285 (Permalink zu dieser Seite: http://hdl.handle.net/2027/hvd.hxgq6g?urlappend=%3Bseq=299)

[9] KOPP, H und WILL, H. (Hrsg.): Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften für 1859, J. Ricker'sche Buchhandlung, Giessen, 1860, S. 518 (Permalink zu dieser Seite: http://hdl.handle.net/2027/mdp.39015065229786?urlappend=%3Bseq=542)

[10] Ebd., S. 519
(Permalink zu dieser Seite: http://hdl.handle.net/2027/mdp.39015065229786?urlappend=%3Bseq=543)

[11] Ebd., S. 495
(Permalink zu dieser Seite: http://hdl.handle.net/2027/nyp.33433116658562?urlappend=%3Bseq=523)

(neben 71,09 pC. C und 8,37 H) fand (auch Caoutchouc unterliegt, wenn auch langsamer, solcher Veränderung…).“ [12]

- In einem Bericht für den „Director-General of Telegraphs in India“ untersucht HOFMANN die Brüchigkeit von Guttapercha, das beim Bau der „East Indian Telegraphs“ innerhalb kurzer Zeit seinen Zusammenhalt verlor und absolut unbrauchbar wurde und hohe Ausfallkosten verursachte. Am Ende seines 1861 veröffentlichten Aufsatzes schreibt er: „Dass die Veränderungen von Guttapercha durch die Absorption von Sauerstoff verursacht werden, wird durch die Erfahrung gestützt, dass diese Substanz über Jahre hinweg unter Wasser eingesetzt wurde, ohne dabei irgendeine Veränderung zu erfahren.“[13]
- Im Jahr 1865 berichtet Spiller über seine Untersuchungen an gealtertem „India Rubber“. Er verglich den Abdampfrückstand nach Extraktion von neuem sog. „patentierten wasserdichten Filz“ mit dem von sechs Jahre gelagerten. die in Vergleich zu den oben erwähnten Ergebnissen von A.W. Hofmann für „Gutta Percha“ setzt. Das von dem gealterten Werkstoff erhaltene Harz wird in der Literatur auch als „Spiller’s resin“ bezeichnet. Er findet ähnliche C-, H- und O-Anteile wie HOFMANN und schreibt: „Für die von Dr. Hofmann im Falle des veränderten und von ihm untersuchten Guttapercha herangeführten Gründe, verzichte ich auf das Aufstellen einer Formel, und betrachte diese Substanz lediglich als ein Oxidationsprodukt, welches direkt vom Kautschuk durch die Absorption von atmosphärischen Sauerstoff entstand, in ganz derselben Art, wie Harze aus ätherischen Ölen oder anderen Wasserstoff-Kohlenstoff-Verbindungen gebildet werden.“ [14]

Im “Journal of the Society of the Chemical Industry” veröffentlicht W. THOMSON 1885[15] ausführliche und praxisorientierte Untersuchungen zur Alterung von Gummifäden. Die Forschung bewegt sich nun immer mehr von einem einst rein chemischen Interesse an diesem Werkstoff hin zur Anwendungspraxis, die mit chemischem Wissen verbessert und erleichtert werden soll.
Beispielsweise wird schon das Problem der Über- und Untervulkanisation und dessen Auswirkungen auf die Alterung angesprochen und es werden einfache Messmethoden zur Überprüfung des Vulkanisationsgrades vorgeschlagen (Messung der Dehnung eines Gummifadens mit einem vorab festgelegten Gewicht). Der Einfluss der Sonnenstrahlung und steigender Temperatur und Dehnung auf die Alterung wird behandelt, ebenso dass die Alterung von außen nach innen stattfindet. In mikroskopischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass der damalige Gummi noch eine Art Zellstruktur (eingeschlossene Luftbläschen) aufwies. Die Alterung an den Wänden der Bläschen war stärker als im festen Material zwischen den Bläschen. Bemerkenswert ist auch die Erkenntnis, dass „ozonisierte Luft wenig Auswirkung auf ungedehnten oder nicht angespannten Gummi hat, aber sehr schnell auf Gummi im gedehnten oder gespannten Zustand wirkt.“[16]
In den folgenden Jahrzehnten wurde dieser vielfältig einsetzbare Werkstoff weiter intensiv erforscht. Bedeutend sind die zahlreichen Publikationen von Carl Dietrich HARRIES auf dem Gebiet der Wirkung des Ozon, das auch für eine besondere Art der oxidativen Alterung von

[12] Ebd., S. 496
(Permalink zu dieser Seite: http://hdl.handle.net/2027/nyp.33433116658562?urlappend=%3Bseq=524)
[13] HOFMANN, A.W.: Remarks on the Changes of Gutta Percha under Tropical Influences in: The quartely journal of the Chemical Society of London, Vol. 13, 1861, S.90 (Permalink zu dieser Seite: http://hdl.handle.net/2027/uc1.31822004301057?urlappend=%3Bseq=98)
[14] SPILLER, John: On the Oxidation of India Rubber in: WATTS, Henry (Hrsg.): The Journal of the Chemical Society of London, Vol. 18, 1865, S.44 (Permalink zu dieser Webseite: http://hdl.handle.net/2027/mdp.39015077817644?urlappend=%3Bseq=62)
[15] THOMSON, William: India Rubber and its Decay in: The Journal of the Society of Cheical Industry, Dec.29, 1885, S. 710-719
[16] Ebd., S. 716

Gummi steht. Er hat sich sehr intensiv mit dieser schon länger bekannten Thematik auseinandergesetzt. [17]
Nach 1906 befassten sich laut GEER[18] die meisten Untersuchungen zur Alterung mit dem theoretischen Hintergrund der Oxidation, der Analyse der Oxidationsprodukte und der Untersuchung der Alterung zur Ermittlung des optimalen Vernetzungsgrades.
Exemplarisch werden im Folgenden nur noch einige wenige exemplarisch vorgestellt: [19]
PEACHEY und LEON[20] veröffentlichten 1918 Ergebnisse zum Einfluss feuchten Sauerstoffs auf Roh-, wie vernetzten Kautschuk. Gummi oxidierte viel langsamer als Rohkautschuk, jedoch nahmen beide ungefähr die gleiche Menge an Sauerstoff auf.
BING[21] fand Schwefelsäure in vulkanisiertem Kautschuk und untersuchte den starken Abbau und Alterung des Gummis durch Kupferchlorid. Der Abbau von Gummi durch Kupfer wurde aber bereits 1865 erstmalig von MILLER[22] beschrieben, der Gummiisolierungen von Kupferkabeln untersuchte.
In den Folgejahren nach der öffentlichen Vorstellung der Heißluftalterung wurden die dabei vorkommenden Prozesse immer tiefer und detaillierter untersucht, sei es aus rein chemischer Sicht, wie auch mit praktischen anwendungstechnischen Fragestellungen. Hier sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.

O RING PRÜFLABOR RICHTER

[17] HARRIES, Carl Dietrich: Ueber den Abbau des Parakautschuks vermittelst Ozon in: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Commissionsverlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin, 37. Jg., Juni **1904**, S. 2708-2711
[18] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years' Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 888 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050937)
[19] *Die folgenden Forschungsergebnisse wurden der Aufstellung von GEER und EVANS entnommen:* GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years' Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 888f. (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050937)
[20] PEACHEY, S.J. und LEON, M.: The Oxidation of Rubber (?) in: Journal of the Society of Chemical Industry, Issue 4, Vol. 37, 28Feb 1918, S. 55T-60T
[21] BING, Kai: Ueber freiwillige Veränderungen von vulkanisiertem Kautschuk in: Kolloid-Zeitschrift, Vol. 4, Issue 5, 1909, S.232ff.
[22] MILLER, William Allen: On the Decay of Gutta-percha and Caoutchouc in: Journal of the Chemical Society, Vol. 18, 1865, S. 273-284
(Weblink zu diesem Artikel: http://hdl.handle.net/2027/mdp.39015077817644?urlappend=%3Bseq=289)

2. Erste beschleunigte Alterungstests

Nach Angaben von W.C. GEER[23] entwickelte C.O.WEBER um 1900 den ersten praktischen beschleunigten Alterungstest. WEBER bezeichnet seinen Test „sun cracking test“[24], da zur damaligen Zeit der Glaube vorherrschte, dass die Oxidation v.a. durch das Sonnenlicht verursacht und beschleunigt werde. Da eine Lagerung in der Luft sehr stark vom jeweiligen Wetter abhängt, wurde die Option einer reinen Sonnen-/Frischluftlagerung als wenig praxistauglich nicht weiterverfolgt. Es wurde auch geprüft eine Lagerung in Ozon durchzuführen, jedoch war es damals nicht einfach eine konstante Ozonkonzentration sicherzustellen. WEBER schlägt stattdessen eine Mischung aus 20 gr. Aceton mit 60 ccm einer 20%tigen Wasserstoffperoxidlösung vor[25]. Nach einer 14-tägigen Ruhephase kann mit Einlagerungen begonnen werden. Gleichgroße Teststreifen des zu untersuchenden und des Referenzwerkstoffes werden gewogen und dann für mindestens zwei Tage in die oben beschriebene Lösung eingelegt. Nach der Entnahme werden die Probekörper mit Aceton gereinigt und bei 100°C getrocknet. Die Gewichtszunahme wurde dann als Maß für den aufgenommenen Sauerstoff Die und die Beständigkeit gegen „sun cracking“ gewertet. Bei Untersuchungen an Reifenlaufflächen fand WEBER eine relativ gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus realen Sonnenlagerungen über längere Zeiträume.

Im Jahr 1906 veröffentlichte DITMAR in der Gummi-Zeitung eine Labormethode zur Beständigkeitsprüfung von Gummi. „Es basierte auf der Annahme, dass die Beständigkeit von Gummi und Gummierzeugnissen invers mit der Leichtigkeit verändert, mit welcher er bzw. sie durch atmosphärischen Sauerstoff oxidiert werden (…). Der Probekörper wurde in ein dünnes Blatt gerollt und im Vakuum über Kalziumchlorid getrocknet oder in einem Trockenofen bei 100°C. Vier bis acht zehntel Gramm des getrockneten Probekörpers wurde dann in einer dickwandigen Röhre versiegelt, in welcher die Luft durch Sauerstoff ersetzt wurde. Darin wurden sie für 5 bis 20 Stunden bei 100°C geheizt. Nach Abkühlen der Röhre, wurde der Gummi entfernt, schnell gewogen und die Gewichtszunahme wurde als indirektes Maß für die Beständigkeit des Probekörpers genommen. Die Gewichtszunahme für einen guten Gummi betrug in 5 Stunden 2 bis 4 Prozent.“[26]

Die Zugfestigkeit war schon früh ein wichtiges Kriterium für die Qualität von Gummierzeugnissen. [27] Es wurde festgestellt, dass die Ergebnisse aus dem Zugversuch (auch bspw. die Reißdehnung oder Spannungswerte) stark durch die Alterung beeinflusst werden. Aus diesem Grund versuchte die praktisch orientierte Alterungsforschung immer Probekörper zu altern, die dann im anschließenden Zugversuch untersucht und bewertet werden können. In den 1920er und 30er Jahren ging dann der Trend zu einer stetigen Verkürzung der Prüfzeiten, so dass es mitunter zu einigen unrealistischen Randbedingungen kam (z.B. Einlagerung unter Gasdruck). Diese Schnellmethoden, welche in einem folgenden Kapitel noch kurz beschrieben werden, konnten sich aber nicht dauerhaft im Prüfalltag etablieren.

[23] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years‘ Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 887. (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050936)
[24] WEBER, Carl Otto: The Chemistry of India Rubber including the Outlines of a Theory on Vulcanisation, Charles Griffin and Co., London, 1902, S. 229f.
[25] Da Acetonperoxid nach C.O. WEBER im trockenen Zustand hochexplosiv ist, sollte es nicht isoliert werden.
[26] Übersetzung eines englischen Zitats aus: GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years‘ Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 887f. (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050936)
[27] Vgl. MAASEN, G.C.: Introduction in: Symposium on Aging of Rubbers, Chicago Spring Meeting ASTM Special Technical Publication No. 89, March 1949 S. 1

3. ACS-Symposium 1916

3.1 53rd Annual Meeting der ACS 1916 in New York City

Ende September 1916 wurde das 53. Annual Meeting der ACS (American Chemical Society, mit heute 158.000 Mitglieder die mitgliederstärkste wissenschaftliche Gesellschaft der Welt) in New York City abgehalten. Mehr als 2000 Mitglieder wurden registriert und die Vorträge gingen über fünf Tage. Parallel dazu wurde die zweite nationale Ausstellung der chemischen Industrie mit 200 teilnehmenden Unternehmen veranstaltet. Die „Rubber Section" traf sich in der Rumford Hall des Chemists' Club und wurde von Dr. Lothar E. Weber geleitet.[28]
An einem Symposium mit dem Titel „The Accelerated Life Test of Rubber Goods" nahmen ca. 20 Chemiker teil.

3.2 Vorstellung der neuen Alterungsprüfung in der „Rubber Section" der ACS durch Dr. W.C. GEER und Interessantes aus der anschließenden Diskussion

Nach einleitenden Worten von Dr. L. Weber beschrieb Dr. W.C. GEER die von ihm entwickelte Prüfmethode wie folgt[29]:
Inspiration erhielt er von Dr. Van der Linde von der Gutta Percha & Rubber Co.[30] in Toronto, die einen sehr schnellen Alterungstest verwendete. In deren Laboratorien wurden drei kleine Gummiproben bei 140°C für 1, 2 und 3 Stunden in ein „Luftbad" („air bath") gegeben und nach Herausnahme auf Risse und Härteänderung untersucht. Diese Methode wurde nicht parallel zu einer tatsächlichen Alterung durchgeführt.
Im Herbst 1907 wurden in den Laboratorien von B.F. Goodrich die ersten Arbeiten an einem beschleunigten Alterungstest durchgeführt. GEER entwickelte in der Folgezeit folgende Methode: In einen Ofen (Abb. 2) wurde Heißluft mit einer Temperatur von 160°F (= 71°C) eingeblasen. Besonders wurde darauf geachtet, dass immer frische Heißluft hinzugeführt wurde. Probekörper mit einer Dicke von 3/32 inch (= 2,38mm) wurden in dieses Luftbad gelegt. Dann begann die Luft zu zirkulieren und der Test lief über zwei Wochen, wobei täglich drei Probekörper aus dem Ofen genommen wurden.
Die herausgenommenen Probekörper ruhten für 24h, um lt. GEER in ein „Gleichgewicht" zu kommen. Danach wurde deren Zugfestigkeit und Reißdehnung bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Diagrammform gezeichnet und ergaben eine Zeit-Abbau-Kurve des jeweiligen Compounds. GEER sah seinen Test als einen rein praktischen und die Versuche wurden immer im Vergleich mit einem Standardcompound durchgeführt.
Bereits 1916 hatte GEER mehrere tausend Vergleichskurven angefertigt. Er stellte die Ergebnisse grafisch dar, indem eine Kurve mit natürlicher Alterung (mit Monatsskala) einer Kurve mit Heißluftalterung (mit Tagesskala) gegenübergestellt wurde (Abb. 4). Die natürliche Alterung fand in Schubladen und bei normaler Umgebungsluft statt. Die Proben wurden mit einem Stück Karton voneinander getrennt und waren den üblichen damaligen Raumtemperaturschwankungen unterworfen (max. 35°C im Sommer, im Winter beheizte Räume).
Die natürliche Alterung konnte auch in Hängeschränken durchgeführt werden, wie folgende Abb. 1 aus dem US-amerikanischen „Bureau of Standards belegt.

---

[28] The Chemical Convention and Exposition in: The India Rubber World, 1October 1916, S. 6 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7113229 , abgerufen am 05.09.2016)
[29] Freie Übersetzung der Beschreibung Dr. W.C. Geers in: The India Rubber World: The Accelerated Life Test of Rubber Goods, IRW, 55, 1December 1916, S. 127 Weblink zu dieser Seite (abgerufen am 02.09.2016) http://biodiversitylibrary.org/page/7113354
[30] Katalog der Gutta Percha and Rubber Manufacturing Company, Toronto, Kanada aus dem Jahr 1910: https://archive.org/details/mechanicalrubber00guttuoft (Webseite abgerufen am: 06.09.2016)

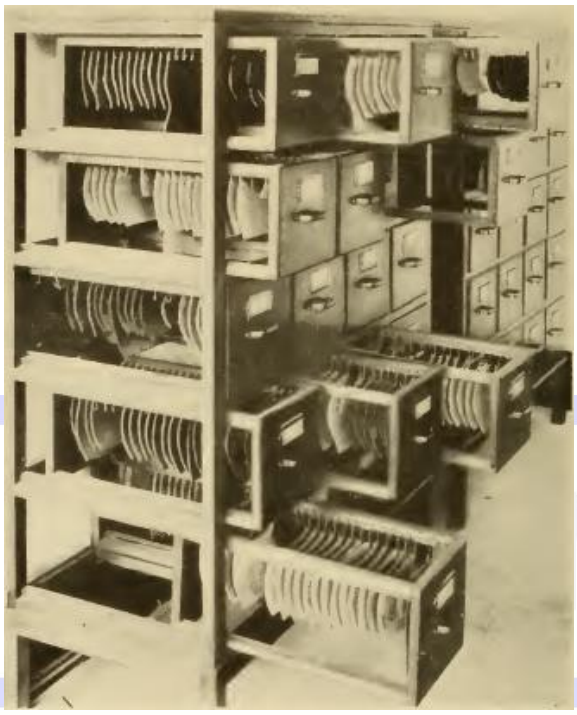

Abb. 1: Natürliche Alterung in Hängeschränken im „Bureau of Standards“, um das Jahr 1927 [31] (Wiedergabe der Abbildung mit freundlicher Genehmigung des National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce.)

Ein besonderes Augenmerk wurde auch auf den optimalen Vernetzungsgrad gelegt. So bestanden untervernetzte Probekörper den Test nicht.

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050937
(siehe Fig. 1)

Abb. 2: „Die schwarze Kunst der Gummiprüfung“: Heißluftalterung nach GEER, um 1920, vermutlich in den Laboratorien der B.F. Goodrich, Akron, Ohio [32]

[31] TENER, R.F.; SMITH, W.H.; HOLT, W.L.: Aging of Soft Rubber Goods in: Technologic Papers of the Bureau of Standards, No. 342 (Part of Vol. 21), Department of Commerce, Bureau of Standards, June6 1927, Bildtafel 2 nach S. 358 (Weblink zu dieser Veröffentlichung (abgerufen am 03.10.2016): http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/nbstechnologic/nbstechnologicpaperT342.pdf)

[32] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years‘ Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 888 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050937)

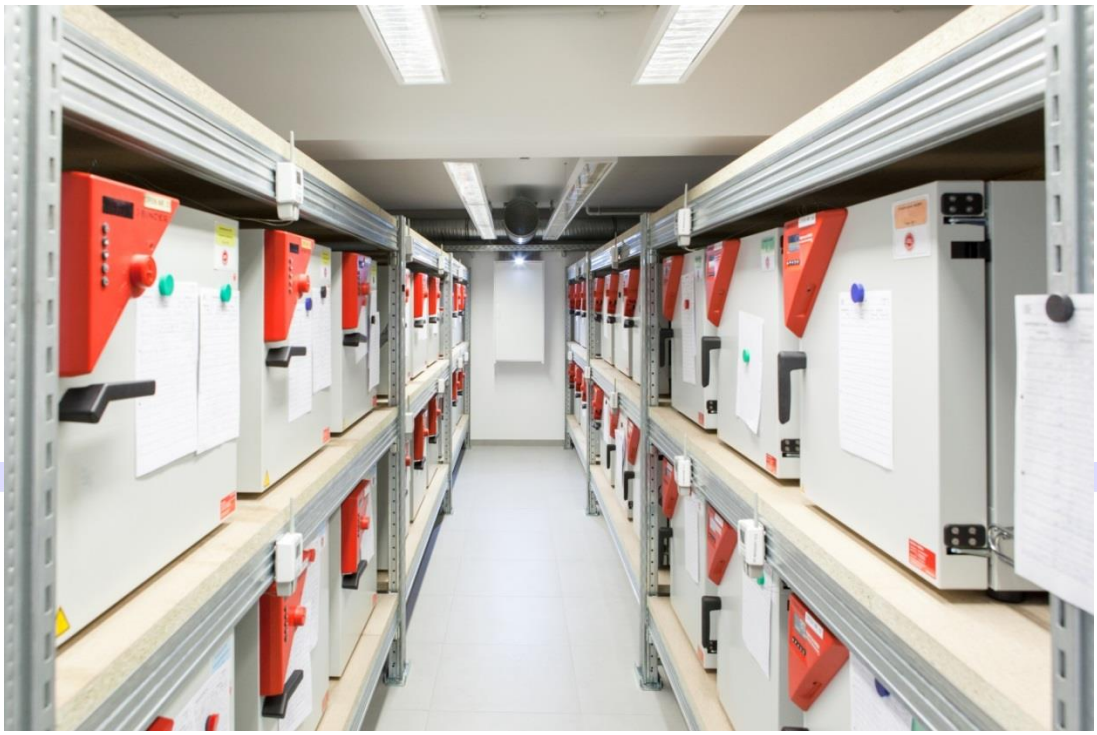

Abb. 3: Heißluftalterung nach W.C. GEER im Jahr 2016
(Foto: O-Ring Prüflabor Richter GmbH)

Die folgende Kurve (Abb.4) mit Ergebnissen aus der Zugprüfung (Zugfestigkeit) ist dem heutigen Leser eher ungewohnt, da moderne Spezifikationen den Prüfaufwand dahingehend reduziert haben, dass max. nur noch drei Einlagerungsdauern durchgeführt werden (z.B. 168h, 504h und 1008h). Zu GEERs Anfangszeiten kam es bei einer 7-tägigen Heißluftlagerung zu täglichen, also 7 Probekörperentnahmen und -auswertungen, wie das untere Diagramm belegt. Hier handelte es sich also um eine Art Stufenalterung.

PRÜFLABOR RICHTER

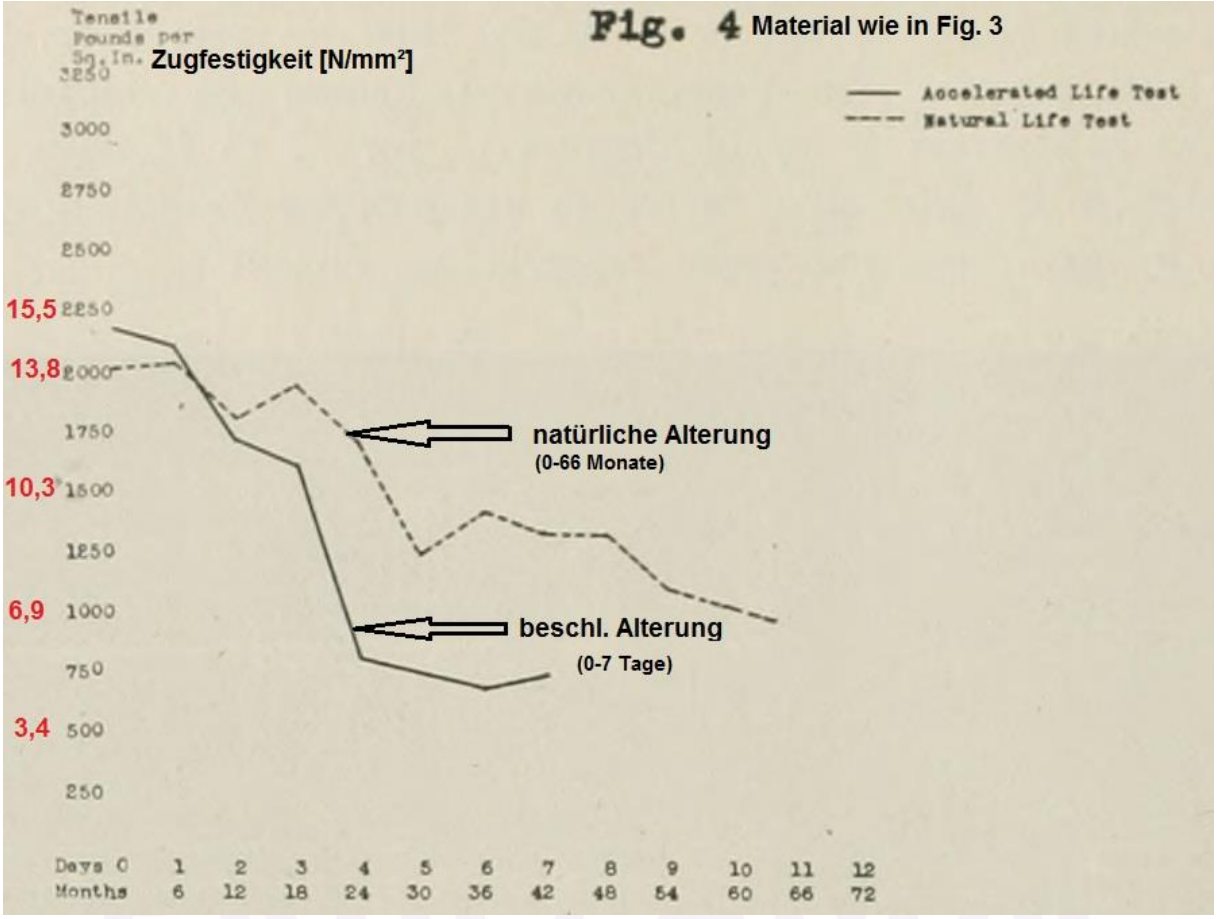

Abb. 4: Gegenüberstellung von natürlicher und beschleunigter Alterung: In der X-Achse sind oben die Tage für die natürliche Alterung und unten die Monate für die beschleunigte, künstliche Alterung angegeben [33] (Abbildung von der Biodiversity Heritage Library, digitalisiert von New York Botanical Garden, LuEsther T. Mertz Library, www.biodiversitylibrary.org , bearbeitet und ergänzt vom O-Ring Prüflabor Richter)

Je ähnlicher sich diese Diagramme in der Form waren, umso mehr ging man davon aus, dass der GEER-Test realitätsnahe Ergebnisse lieferte. Man muss allerdings anmerken, dass damals die meisten Gummiartikel nur bei Umgebungstemperaturen verwendet wurden, deswegen war der Vergleich mit natürlicher Alterung bei Raumtemperatur so wichtig. Heute ist dieser Temperatureinsatzbereich bei technischen Elastomeren (außer bei Reifen) eher selten.
GEER sah 1916 seinen Alterungstest in erster Linie als ein Instrument für den Compoundeur bei der Mischungsentwickung und rät ab ihn als Spezifikationstest beim Endabnehmer der Ware einzusetzen, außer bei lange lagernden Artikeln wie Feuerwehrschläuchen. Er fand seinen Test nur bei höherwertigen Compounds hilfreich und nicht zuverlässig bei minderwertigen Mischungen oder Compounds für Spezialanwendungen.
Für ihn war es ein praktischer beschleunigter Test für Elastomere in Standardanwendungen, nicht für Mischungen im Kontakt mit Licht oder viel Dampf

In der anschließenden Diskussion nach GEERs Vortrag, wurde am Beitrag eines gewissen C.R. BOGGS ersichtlich, dass schon 1916 bekannt war, dass Alterung durch Lichteinwirkung

[33] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years' Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 890 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050939

oder Acetonperoxid (siehe Kap.2) andere Schädigungen hervorruft als eine reine Heißluftalterung. BOGGS berichtet von einer guten Übereinstimmung von Ergebnissen aus der natürlichen Alterung mit denen aus der GEER-Heißluftalterung. Er wendete diesen Test nach eigenen Aussagen 1916 bereits schon mehrere Jahre an. Es gäbe zwar – je nach Qualität des Compounds – Abweichungen bei der Korrelation von Einlagerungstagen nach der GEER-Methode zu Expositionsmonaten bei natürlicher Alterung, was aber den Test an sich nicht beeinträchtigt. BOGGS empfiehlt sogar den GEER Test als Qualitätsmerkmal zu fordern, da dies sowohl beim Kunden, als auch beim Hersteller Klarheit schaffen würde.
Abschließend berichtet Dr. WEBER noch von eigenen Alterungsversuchen. Er lagerte einen Compound, dessen Alterungseigenschaften er kannte zusammen mit einem unbekannten für zwei Wochen bei 65°C. Nach dieser Zeit verglich er die beiden Proben und zog Rückschlüsse auf das Alterungsverhalten des unbekannten Compounds. Wichtig war ihm, dass die Mischungszusammensetzung der zu vergleichenden Compounds ähnlich war. Er stellte fest, dass die Schädigung durch Hitze mit steigendem Kautschukgehalt in der Mischung zunahm.
GEER stellte seine Methode und Ergebnisse 1916 mit sehr bescheidenen Worten vor. Doch aus heutiger Sicht ist es erstaunlich zu sehen, wieviel er bereits zu Entwicklungsbeginn der Prüfmethode wissentlich oder intuitiv „richtig“ gemacht hat, wie bspw. die regelmäßigen Luftwechsel, die Einlagerungen im Dunkeln, die Wahl einer nicht zu hohen Temperatur und die Verwendung von relativ dünnen Probekörpern (ca. 2,4mm) oder die Vermeidung von Kontakt zwischen den Probekörpern.

PRÜFLABOR
RICHTER

4. Das Leben des Dr. William Chauncey GEER

Abb. 5: Dr. William Chaucey GEER (*1876 +1964), Aufnahme um 1916 [36] (Abbildung von der Biodiversity Heritage Library, digitalisiert von New York Botanical Garden, LuEsther T. Mertz Library, www.biodiversitylibrary.org)

Dr. William Chauncey GEER (Abb. 5) wurde in Ogdensburg am St. Lorenz-Strom an der Grenze zu Kanada im Jahr 1876 geboren. Nach einem Studium der Chemie an der Cornell University in Ithaca, das sich ebenfalls wie sein Geburtsort im Staat New York befindet und das er im Jahr 1902 abschloss (AB degree entspr. B.A.), promovierte er 1905 an der gleichnamigen Universität. Der Titel seiner Doktorarbeit lautete: „Contributions to the chemistry of indium“. Sie erschien 1912 auch als Buch.[34] In dieser Arbeit ist noch keine Hinwendung zur Gummiindustrie ersichtlich, doch interessanterweise wird Indium heute für Spezialdichtungen in Kryostaten verwendet, da bei Tiefsttemperaturen Elastomer-dichtungen bekanntlich versagen. Von 1904 bis 1906 war er Dozent an der Cornell University. Danach arbeitete er für ein Jahr als Experte für Holzdestillation beim „U.S. Forest Service“. Aus dieser Zeit ist eine Schrift von ihm über die Analyse von Terpentinöl aus fraktionierter Dampfdestillation[35] erhalten, die vom „Forest Service“ des Landwirtschaftsministeriums herausgegeben wurde. Dieser „Forest Service“ hatte wohl Interesse an der Zusammensetzung des Terpentinöls, welches aus Abfallholz von Gelbkiefern hergestellt wurde.
Außerdem lag ihm wohl die Weitergabe von chemischem Wissen sehr am Herzen, wie ein von ihm gehaltener Vortrag über die damalige Art Chemie an Sekundarschulen zu unterrichten, belegt. [37]
Im Jahr 1908 heiratete er die zwei Jahre ältere Effie Work, deren ältester Bruder Bertram G. WORK (1868-1927) von 1907 bis zu seinem Tod, im Jahr 1927, Generaldirektor der Firma B.F. GOODRICH war.[38] Mit Effie Work hatte William GEER zwei Töchter.
Die Firma GOODRICH wurde 1870 von Dr. Benjamin F. GOODRICH in Akron, Ohio gegründet. Sie war eine der vier großen Reifenhersteller (Firestone, General Tire Goodyear und B.F.Goodrich) in der „Rubber Capital of the World“, wie Akron manchmal bezeichnet wird. Im Jahr 1986 kam es zu einer Fusion mit Uniroyal. Der Produktbereich Reifen wurde

[34] GEER, W.C.: Contributions to the Chemistry of Indium, Eschenbach Printing Company, Easton, Pa., 1912 (Webseite abgerufen am 02.09.2016: https://newcatalog.library.cornell.edu/?click_to_search=true&commit=search&q=%22Geer%2C+William+Chauncey%2C+1876-%22&search_field=author_cts_search)

[35] GEER, William C.: The Analysis of Turpentine by Fractional Distillation with Steam, U.S. Department of Agriculture Forest Service Circular 152, 1908 (Buch online verfügbar: https://archive.org/details/analysisofturpen15geer)

[36] The India Rubber World: The Accelerated Life Test of Rubber Goods, IRW, 55, 1December 1916, S. 127 Weblink zu dieser Seite (abgerufen am 02.09.2016) http://biodiversitylibrary.org/page/7113354

[37] GEER, William C.: The Teaching of Chemistry in the Secondary Schools: A Study of Recent Practice and Results in: The School Review, April 1906, S 275ff. (Aufsatz online verfügbar: https://archive.org/details/jstor-1075658)

[38] Diese und weitere Lebensdaten sind folgenden Quellen entnommen: “Cayuga Heights History Project”: http://cayugaheightshistory.weebly.com/630-highland-rd.html und http://cayugaheightshistory.weebly.com/624-highland-rd.html Webseiten abgerufen am 02.09.2016 und
GEER, W.C: Goodyear Rubber Award Address: Strategy in Rubber Research in: Industrial & Engineering Industry, Nov. 1951, 43. Jg., S. 2436-2440

1988 an Michelin verkauft, welche diesen Namen noch vermarktet. [39] Bis ca. 1900 waren bei amerikanischen Gummiherstellern Chemiker eher selten anzutreffen. Es ist das große Verdienst von Benjamin GOODRICH frühzeitig erkannt zu haben, dass die Gummifertigung nicht nur mechanische, sondern auch chemische Kenntnisse erfordert. Aus diesem Grund stellte er schon bald einen deutschen Chemiker ein [40] und gründete 1895 das erste Gummiforschungslabor in den USA. [41]

So ist zu verstehen, dass GEER als Chemiker in dieser Firma gute Entwicklungs- und Aufstiegschancen hatte. Im Laufe seiner Arbeitsjahre hatte er verschiedene leitende Funktionen inne: Chefchemiker (1907-1916), Entwicklungschef (1916-1918), zweiter stellvertretender Direktor für Entwicklung (1918-1920) und stellvertretender Direktor für Forschung und Entwicklung (1920-1925).

Dass man mit Elastomeren zur damaligen Zeit noch viel Geld verdienen konnte, zeigen die schönen Villen, welche sich GEER und sein Schwiegervater errichten ließen. William GEER hatte wohl eine Vorliebe für Häuser im englischen Stil. So wohnte er bis 1925 in einem Gebäude im „Free English Manorial"-Stil[42] (Abb. 6) und zog 1929 nach Ithaca, wo er das Haus „Far Horizons" (Abb. 7) im englischen „Cottage Style" errichten ließ.

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://www.summitmemory.org/cdm/singleitem/collection/building/id/288/rec/2

Abb. 6: Das „Greer Yeager" House in Akron, das die Familie GEER bis 1925 bewohnte (Aufnahme von 1913)[43]

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://cayugaheightshistory.weebly.com/630-highland-rd.html
(siehe zweites Bild in schwarz-weiß)

Abb. 7: Das 1930 fertiggestellte Haus „Far Horizons" in Ithaca, N.Y. mit zwölf Zimmern im englischen Landhausstil, die Klinkersteine der Fassade wurden so gebrannt, dass sie wie historische Steine aussahen[44]

Sein Schwiegervater B.G. WORK besaß eine schloßartige Villa „Oak Knoll"[45] (Abb. 8), die vor kurzem für über 12 Millionen US$ zum Verkauf stand[46] und der auf Facebook eine ganze Seite gewidmet ist. [47]

[39] Vgl. https://de.wikipedia.org/wiki/Goodrich_Corporation (Webseite abgerufen am 02.09.2016)
[40] The Chemical Convention and Exposition in: The India Rubber World, 1October 1916, S. 8 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7113231 abgerufen am 05.09.2016)
[41] Polycorp – About us, S.2 http://www.poly-corp.com/assets/file/resource/POLY_Insert_Corporate_AboutUs_Ver2-R5.pdf S.2 (Webseite aufgerufen am 06.09.2016)
[42] The Greer-Yeager House: http://www.summitmemory.org/cdm/search/field/title/searchterm/Greer-Yeager (Vermutlich handelt es sich hier um einen Tippfehler und es müsste wohl richtig "**Geer**-Yeager-House" heißen.)
[43] Quelle der Fotografie: http://www.summitmemory.org/cdm/singleitem/collection/building/id/288/rec/2
[44] Quelle der Fotografie: http://cayugaheightshistory.weebly.com/630-highland-rd.html
[45] "Oak Knoll" auf Google Earth: http://wikimapia.org/#lang=de&lat=40.882122&lon=-73.548837&z=18&m=b&v=2 (Webseite abgerufen am 02.09.2016)
[46] VILADAS, Pilar: Your Next Long Island Weekend Home - This impeccably designed home, by the architect behind John D. Rockefeller's Pocantico Hills estate, could be yours for just $12.8 million in: www.townamdcountrymag.com Aug7, 2014 (Webseite abgerufen am 02.09.2016: http://www.townandcountrymag.com/leisure/arts-and-culture/reviews/a1652/oak-knoll-mill-neck-for-sale/)
[47] "Oak Knoll" Bertam G. WORKs Landvilla auf Facebook: https://www.facebook.com/media/set/?set=a.490584494311627.94941.203151249721621&type=3 (Webseite abgerufen am 02.09.2016)

Bilder von Oak Knoll können unter folgendem Link aufgerufen werden:
https://www.facebook.com/media/set/?set=a.490584494311627.94941.203151249721621&type=3

Abb. 8: Oak Knoll – Villa des B.F. Goodrich Direktors Bertram G. Work [48]

Im Jahr 1925, also mit nicht einmal 50 Jahren ging William GEER aus gesundheitlichen Gründen in Rente, dennoch war er weiterhin in seinem eigenen Labor („William C. Geer Laboratory“) in der Elastomerforschung sehr aktiv. Letzteres ließ er neben seinem Landhaus im gleichen Stil errichten. Dort entwickelte er u.a. „de-icing shoes“ für Flugzeugtragflächen (Abb. 9) mit der Unterstützung der Guggenheim Foundation und seines früheren Arbeitgebers. (US Pat. 1,998,809 vom 23. April 1935) Durch einen aufblasbaren Gummiüberzug konnte das auf Tragflächen entstehende Eis abgeplatzt werden.[49] Die Erfindung wird bei kleineren Flugzeugen noch heute angewendet.

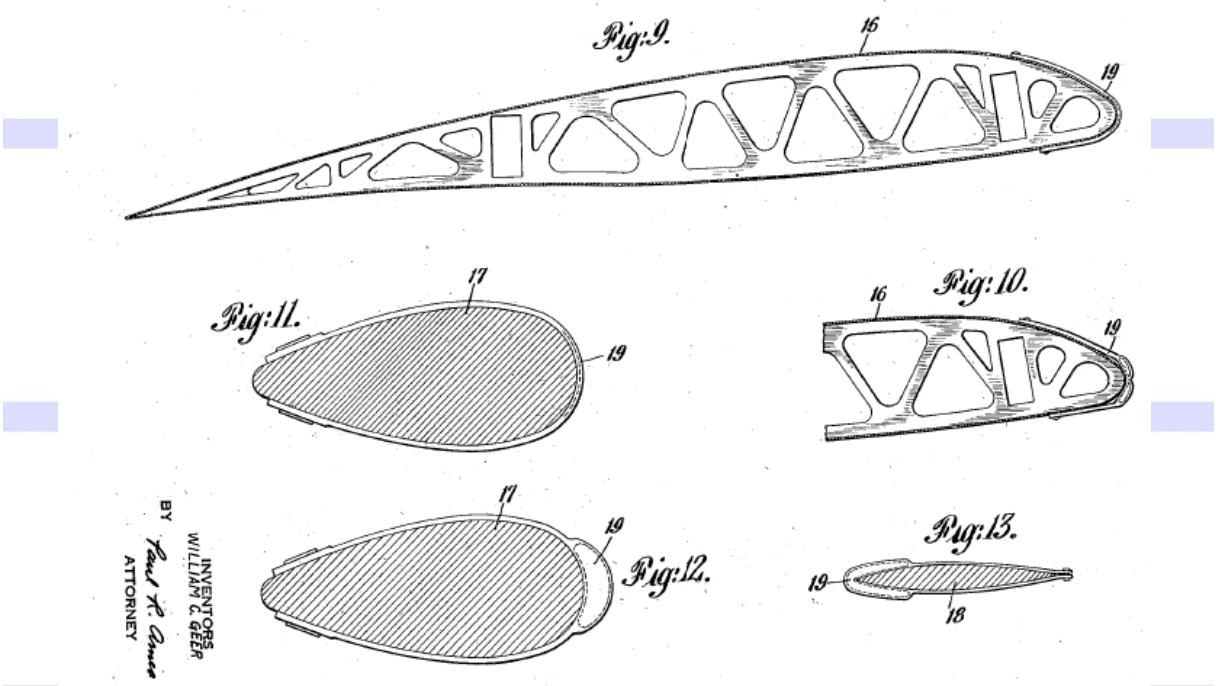

Abb. 9: Auszug aus William C. GEERs US-Patent 1,998,809 zur Enteisung von Flugzeugtragflächen: Die aufblasbaren „Gummiüberschuhe“ sind mit Ziffer 19 markiert.[50] (Quelle: United States Patent and Trademark Office, https://www.uspto.gov/)

[48] Facebook-Seite von „Oak Knoll“ Bertram G. Work Estate (in der Rubrik „King Views of Philadelphia“): https://www.facebook.com/media/set/?set=a.490584494311627.94941.203151249721621&type=3 (Webseite abgerufen am 03.09.2016)

[49] Beschreibung dieser Erfindung in der Literatur der Zeit: https://books.google.de/books?id=u-IDAAAAMBAJ&pg=PA234&dq=Popular+Mechanics+1931+curtiss&hl=en&ei=3bTyTKD7AZPfnQeEr635Cg&sa=X&oi=book_result&ct=result&redir_esc=y#v=onepage&q&f=true
und in der Zeitschrift Flying (siehe S.43):
https://books.google.de/books?id=vlMkwy54cTAC&lpg=PA44&ots=jdpH1IQNgM&dq=ice+removing+overshoe&pg=PA4&redir_esc=y#v=onepage&q=ice%20removing%20overshoe&f=false

[50] US-Patent 1,998,809 vom 23 April 1935, Erfinder William C. Geer: Means and Method for Controlling the Accumulation of Ice upon Surfaces Exposed to Ice Forming Conditions, S.3

Unter dem Namen William C. GEER sind fast 40 Patente[51] auffindbar, die von einer verbesserten Gasmaske aus den 1920er Jahren (US Pat. 1,364,104), neuartigen Klebstoffen (US Pat. 1,744,880) bis hin zu gasundurchlässige Materialien für Luftschiffe (US Pat. 1,801,666) reichen.
Bekannt wurde er auch für vulkanisierte Golfballüberzüge und Vulcalock-Klebstoffe für die Gummi-Metall-Verbindung.
Außerdem veröffentlichte er viele Fachartikel und 1922 ein Buch unter dem Titel „The reign of rubber"[52], in welchem er einen sehr weiten Bogen vom Rohmaterial über die Entwicklung der Gummiindustrie und deren wichtigen Produkten spannt. Es scheint, dass er im Gummi den Werkstoff gefunden hat, der sein ganzes Leben und Denken zutiefst geprägt hat. In seinem Ausblick über die Zukunft des Gummis (chapter XXI in „The reign of rubber") wird sein Blick für das große Ganze und umfassende Zusammenhänge erkennbar.
Gekrönt wurde sein Lebenswerk im Jahr 1951 mit Verleihung der renommierten „Charles Goodyear Medaille" durch die „Rubber Division" der American Chemical Society an ihn.
William C. Geer starb am 9. September 1964 in Ithaca, N.Y. im Alter von 88 Jahren. Er scheint ein bekannter Forscher in den USA und darüber hinaus gewesen zu sein, da sogar in der New York Times[53] am 10. September 1964 ein Nachruf auf ihn erschien.

5. „Ten Years' Experience With Aging Tests" [54]

Im Juni 1921 hielten William C. GEER und Walter W. EVANS, der Entwicklungsleiter von B.F. GOODRICH einen Vortrag über ihre Erfahrungen mit beschleunigten Alterungstests auf der International Rubber Conference in London. Dieser wurde im September 1921 in „The India Rubber World" unter dem Titel der Überschrift dieses Kapitels veröffentlicht. Inzwischen verfügte B.F. Goodrich nach eigenen Angaben über viele Tausend Alterungsdiagramme, von welchen sie einige öffentlich auf der IRC in London vorstellten. Auf Grund des großen Prüfaufwands (tgl. Entnahme) kann dies nur mit gut organisierten Abläufen und einer großen Anzahl von Öfen möglich gewesen sein, wie Abb. 10 zeigt.

Das Bild kann unter folgendem Link
aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050938
(siehe Fig.2)

Abb. 10: Frontal- und Draufsicht einer Ofenanlage zur Heißluftalterung nach GEER, vermutlich von GEER selbst und seinen Kollegen konzipiert. GEER hatte den Vorteil mit einer konstanten Temperatur alle Prüfungen durchführen zu können, so dass eine Heißluftquelle mehrere Öfen nebeneinander versorgen konnte. [55]

[51] Auflistung von Patenten unter dem Namen „William C Geer" beim US Patentamt: http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&u=%2Fnetahtml%2FPTO%2Fsearch-adv.htm&r=0&p=1&f=S&l=50&Query=IN%2FGeer-William-C&d=PALL (Webseite abgerufen am 29.11.2016)
[52] GEER, William C.: The reign of rubber, The Century company, New York, 1922 (Diese Buch ist online abrufbar: https://archive.org/details/reignofrubber00geer)
[53] Nachruf auf W.C. Geer in der New York Times vom 9. September 1964: http://www.nytimes.com/1964/09/10/william-c-geer-inventor-dies.html?_r=0 (Webseite abgerufen am 02.09.2016)
[54] In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus folgendem Vortrag wiedergegeben: GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years' Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 887-892 (Weblink zu diesem Artikel: http://biodiversitylibrary.org/page/7050936)
[55] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years' Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 889 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050938)

Nach einer ausführlichen Einleitung über den damaligen Forschungsstand, beschreiben GEER und EVANS detailliert ihre Prüfbedingungen, die in Tab. 1 der heutigen Prüfpraxis gegenüber gestellt werden. Es ist faszinierend zu erkennen, wie exakt und wie früh schon entscheidende Punkte von GEER und Kollegen definiert wurden:

1921: Versuchsbedingungen nach GEER und EVANS	**2016: Prüfpraxis eines international tätigen deutschen Elastomerprüflabors**
160°F (=71°C) konstante Prüftemperatur über den ganzen Prüfzyklus	Auf Grund hitzebeständigerer Compounds kommen die 70°C heute kaum noch zum Einsatz. Die wegweisende Neuerung von GEER, im oberen max. Temperaturbelastungsbereich des jeweiligen Compounds zu prüfen, aber nicht darüber, hat sich inzwischen so etabliert.
Ununterbrochene Zufuhr von heißer Frischluft während des ganzen Prüfzyklus	Die meisten Alterungsprüfungen werden heute nach der ISO 188 mit Wärmeschränken „Method B, Type1“ (zwangsläufige Durchlüftung mit laminarer Strömung) durchgeführt.
Probekörper mit einheitlicher Dicke (3/32 inch) werden vor der Prüfung in das später benötigte Format (z.B. Prüfstab für Zugversuch) gebracht	Die am häufigsten verwendeten S2 und S3A-Schulterstäbe (nach DIN 53504) werden aus 2mm starken Prüfplatten ausgestanzt.
In die Schulter des Prüfstabes wird ein Loch gestanzt die Prüfstäbe werden mit einer kleinen Gummischeibe als Abstandshalter auf einen Draht aufgefädelt, damit die ganze Oberfläche mit Heißluft umspült werden kann.	Dies wird mit kleinen Abweichungen immer noch so gemacht. Im Wärmeschrank verwenden wir Ständer (siehe Abb. 13), die jeglichen Kontakt (auch mit Gummidistanzplatten) vermeiden und im engeren Zellenofen verwenden wir Keramikdistanzringe (siehe Abb. 12), um auch hier eine mögliche Migration von Mischungsbestandteilen zu vermeiden.
Die Prüfung dauert 2 Wochen, wobei täglich drei Probekörper entnommen werden.	Die meisten Prüfungen dauern heute auch noch eine Woche oder ein Vielfaches davon. Prüfungen von z.B. 10 Tagen sind eher unüblich.
Vor der Prüfung im Zugversuch sollen die Probekörper sich im Normalklima 24h entspannen.	Nach der ISO 188 sollen die Probekörper nach Ofenentnahme mind. 16h bis max. 6 Tage bei Raumtemperatur ruhen.
Als Öfen werden solche mit einer inneren Verwirbelung („agitator“) von dem Hersteller FREA empfohlen.	Die ISO 188 unterscheidet bei Öfen mit zwangsläufiger Durchlüftung zwischen „Type 1“ (= laminare Strömung) und „Type 2“ (= turbulente Strömung). Häufiger werden heutzutage Öfen mit laminarer Strömung eingesetzt.
Prüfung ohne erhöhten Druck (Normalatmosphäre)	Zwischenzeitlich angewandte Prüfverfahren mit erhöhtem Druck (z.B. Sauerstoffbombe nach BIERER-DAVIS) haben sich nicht dauerhaft durchsetzen können.

Tab. 1: Gegenüberstellung wichtiger Prüfparameter der Heißluftalterung nach GEER im Jahr 1921 und 2016

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050937
(siehe Fig.1)

Abb. 11: Im geöffneten GEER-Ofen Nr. 6 ist bei genauerem Hinsehen erkennbar, wie Schulterstäbe an einer wahrscheinlich herausziehbaren Platte mit einem Draht und den von GEER und EVANS beschriebenen Distanzscheiben frei aufgehängt sind. Aufnahme um 1920 [56]

[56] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years‘ Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 888 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050937)

Abb. 12: „Die C“ Probekörper für Heißluftlagerung im Zellenofen nach ASTM D865, die weißen Keramikringe verhindern ein Berühren der Schulterstäbe und damit eine Kontaktmigration von Inhaltsstoffen und ermöglichen allseitigen Luftkontakt (Foto: O-Ring Prüflabor Richter GmbH)

Abb. 13: Moderne Probekörperhalterung im Wärmeschrank, die jeglichen Kontakt der Probekörper untereinander verhindert und für idealen Kontakt mit der Ofenluft sorgt, wie zu GEERs Zeiten werden die Schulterstäbe noch heute im breiteren Schulterbereich für die Aufhängung gelocht (Foto: O-Ring Prüflabor Richter GmbH)

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
https://archive.org/details/FreasElectricConstantTemperatureDryingOvens
(siehe S.9 bzw. S.10 nach Zählung der PDF-Datei)

Abb. 14: Elektrischer Trockenofen mit konstanter Temperatur um 1920 (Marke FREAS, Type R, No. 108) – FREAS wurde von GEER empfohlen [57]

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
https://archive.org/details/FreasElectricConstantTemperatureDryingOvens
(siehe S.16 bzw. S.17 nach Zählung der PDF-Datei)

Abb. 15: Elektrischer Trockenofen mit konstanter Temperatur und forcierter Umluft, hier v.a. zum Trocken von feuchten Objekten, um 1920 (Marke FREAS, Type FA, No. 101) – FREA wurde von GEER empfohlen [58]

Im Folgenden einige Beispiele, die GEER und EVANS 1921 der Öffentlichkeit vorstellten:
In Abb. 16 (Fig. 3) ist ein schon damals alter Compoundtyp für Gummifäden untersucht worden. Es werden nur Ergebnisse aus der Heißluftalterung über 7 Tage dargestellt. Markant ist hier der schnelle Abbau. Bereits nach 4 Tagen bei 70°C fällt die Zugfestigkeit auf weniger als 10% des Ausgangswertes.

[57] THERMO ELECTRIC INSTRUMENT Co. (Hrsg.): Freas: electric constant temperature drying ovens (Firmenprospekt), ca. 1920, S. 9
(Broschüre digital abrufbar: https://archive.org/details/FreasElectricConstantTemperatureDryingOvens)
[58] Ebd., S.16

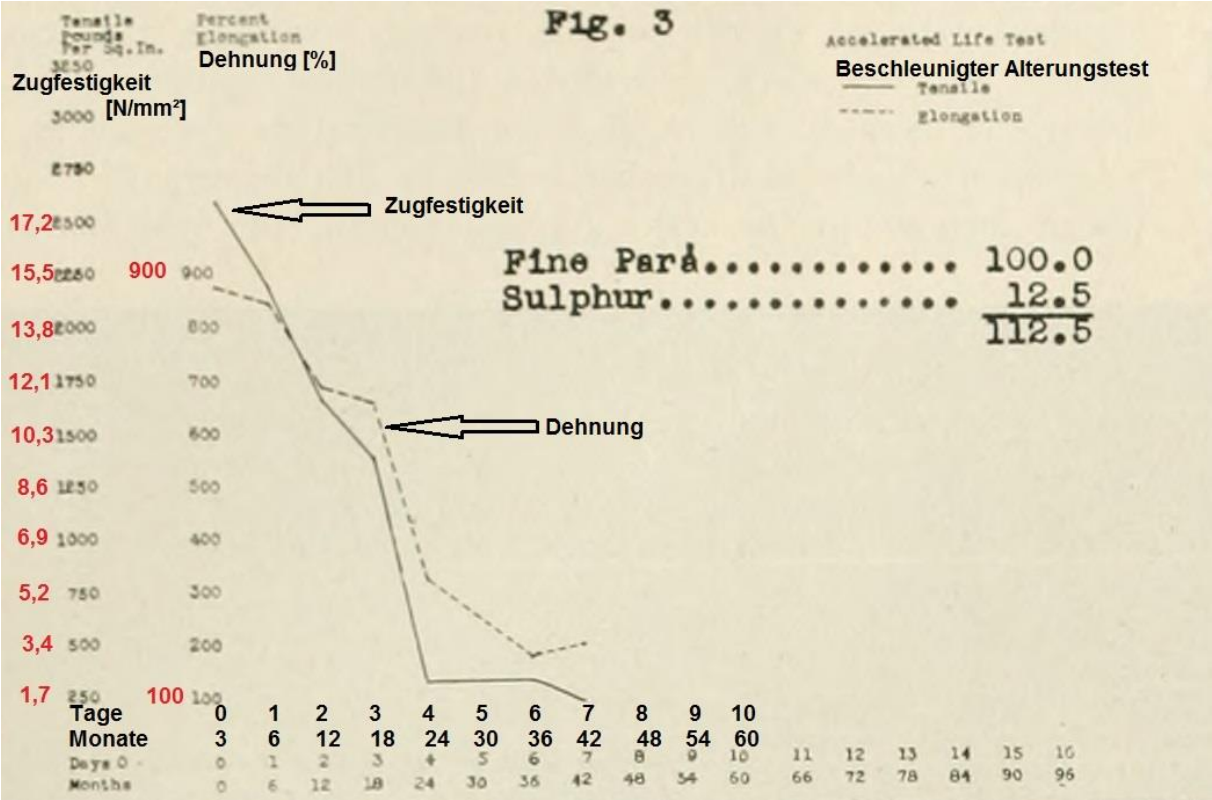

Abb. 16: Vermutlich eine der ältesten erhaltenen Heißluftalterungskurven der Welt: Beschleunigter Alterungstest, in der X-Achse gilt nur die Anzeige der Tage. In GEERs Diagrammen in dieser Publikation von 1921 wird immer ein Tag beschleunigter Alterung einem halben Jahr Heißluftalterung gleichgesetzt. [59] (Abbildung von der Biodiversity Heritage Library, digitalisiert von New York Botanical Garden, LuEsther T. Mertz Library, www.biodiversitylibrary.org , bearbeitet und ergänzt vom O-Ring Prüflabor Richter)

Die Abb. 17 (Fig. 4) untersucht den gleichen Compound mit der gleichen Vernetzungszeit wie in der vorhergehenden Abbildung (Fig. 3), nur zu einem anderen Zeitpunkt und an anderen Probekörpern. Die gestrichelte Linie zeigt die natürliche Alterung bei Raumtemperatur in einem dunklen Raum über einen Zeitraum von fünfeinhalb Jahren an. Verglichen wird nur der Parameter Zugfestigkeit. GEER wollte mit diesem Diagramm zeigen, dass sein Test etwas „schärfer“ als die natürliche Alterung sei, dass sich jedoch die beiden Kurven in der Form ähneln.

[59] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years‘ Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 890 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050939)

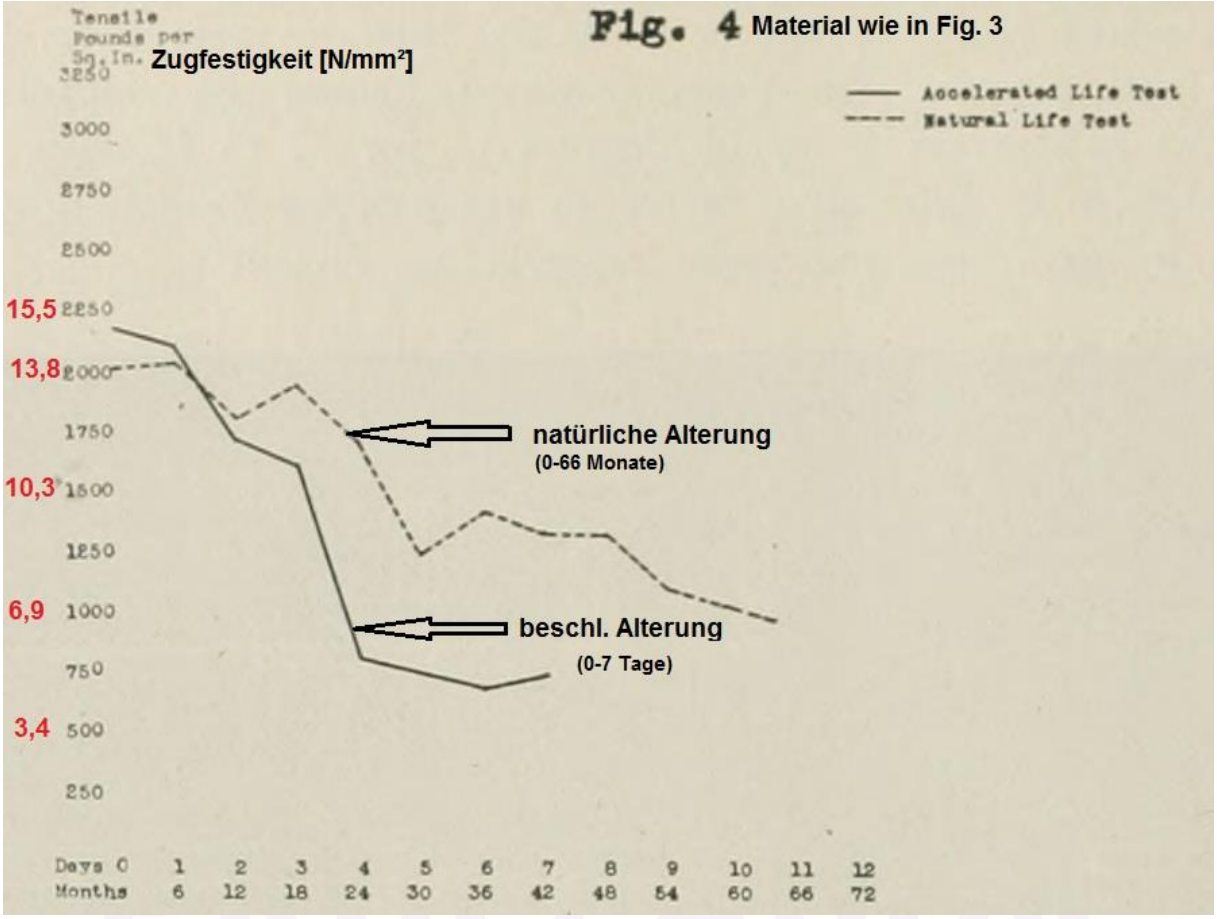

Abb. 17: Gleicher Compound wie im vorhergehenden Diagramm, hier eine Gegenüberstellung von natürlicher und beschleunigter Alterung [60] (Abbildung von der Biodiversity Heritage Library, digitalisiert von New York Botanical Garden, LuEsther T. Mertz Library, www.biodiversitylibrary.org , bearbeitet und ergänzt vom O-Ring Prüflabor Richter)

Die folgenden Abb. 18 und 19 (Fig. 5 und 6) zeigen einen für damalige Verhältnisse schlechten und sehr guten Compound.

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050939
(siehe Fig.5)

Abb. 18: Beispiel eines schlechten Compounds (nur Ergebnisse aus Heißluftalterung über 14 Tage bei 70°C, durchgezogene Linie = Zugfestigkeit, gestrichelte Linie = Reißdehnung, Einteilung Y-Achse wie Abb. 16 (Fig. 3))[61]

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050939
(siehe Fig.6)

Abb. 19: Beispiel eines sehr guten Compounds (Anmerkungen siehe links)[62]

[60] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years' Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 890 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050939)
[61] Ebd., S. 890
[62] Ebd., S. 890

In der folgenden Abb. 20 (Fig. 7) wird wieder ein Compound eines älteren Typs vorgestellt, der Bleiglätte („litharge“) als Beschleuniger benutzt. Der Heißluftalterungstest ist hier wieder schärfer als die natürliche Alterung. GEER und EVANS stellten allgemein fest, dass Compounds, die bei der Heißluftalterung in ihrer Zugfestigkeit über die ersten drei oder vier Tage fast konstant blieben und danach keinen bedeutenden Abfall in den Festigkeitswerten zeigten, normalerweise in der natürlichen Alterung besser abschnitten als in der Heißluftalterung.

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050939
(siehe Fig.7)

Abb. 20: Gegenüberstellung der Abnahme der Zugfestigkeit bei natürlicher Alterung (gestrichelte Linie) und Heißluftalterung (durchgezogene Linie) über 54 Monate bzw. 12Tage[63]

Bereits um die vorletzte Jahrhundertwende wurde intensiv nach Möglichkeiten gesucht den optimalen Vernetzungsgrad zu bestimmen. Die folgenden vier Abbildungen zeigen ein und dieselbe Mischung mit jeweils zunehmender Vernetzungszeit. Die erste der vier Abbildungen soll noch das Problem von Ausreißern verdeutlichen. GEER und EVANS schreiben, dass sie scheinbar sehr niedrige Werte nicht auswerten, da sie in die falsche Richtung weisen können. Interessant ist auch, deren Erkenntnis, dass mit zunehmendem Vernetzungsgrad sich die Kurven aus natürlicher und beschleunigter Alterung immer mehr annähern. Damit wollen sie beweisen, dass die Heißluftalterung die ideale Methode für die Bestimmung des Vernetzungsgrades darstellt.

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050939
(siehe Fig.10)

Abb. 21: Abnahme der Zugfestigkeit bei natürlicher Alterung (gestrichelte Linie) und Heißluftalterung (durchgezogene Linie), kürzeste Vernetzungsdauer (Fig. 10) Der niedrige Wert der natürliche Alterung bei Tag 6 (gestrichelte Linie) ist ein Ausreißer[64]

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050940
(siehe Fig.11)

Abb. 22: Gleicher Compound wie Abb. 21 (Fig. 10), jedoch etwas längere Vernetzungsdauer[65]

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050940
(siehe Fig.12)

Abb. 23: Gleicher Compound wie Abb. 21 (Fig. 10), jedoch mit noch längerer Vernetzungsdauer als Fig. 11[66]

Das Bild kann unter folgendem Link aufgerufen werden:
http://biodiversitylibrary.org/page/7050940
(siehe Fig.13)

Abb. 24: Gleicher Compound wie Abb. 21 (Fig. 10), jedoch mit der längsten Vernetzungsdauer[67]

[63] Ebd., S. 890
[64] Ebd., S. 890
[65] Ebd., S. 891
[66] Ebd., S. 891

Die letzte Darstellung ist eine Form, wie sie uns heute geläufiger ist. Es wird ein Zugdehnungsdiagramm vorgestellt von einer Reifenschlauchmischung (Kautschuk, Schwefel, Beschleuniger). Es handelt hier um eine qualitativ schlechtere Mischung.

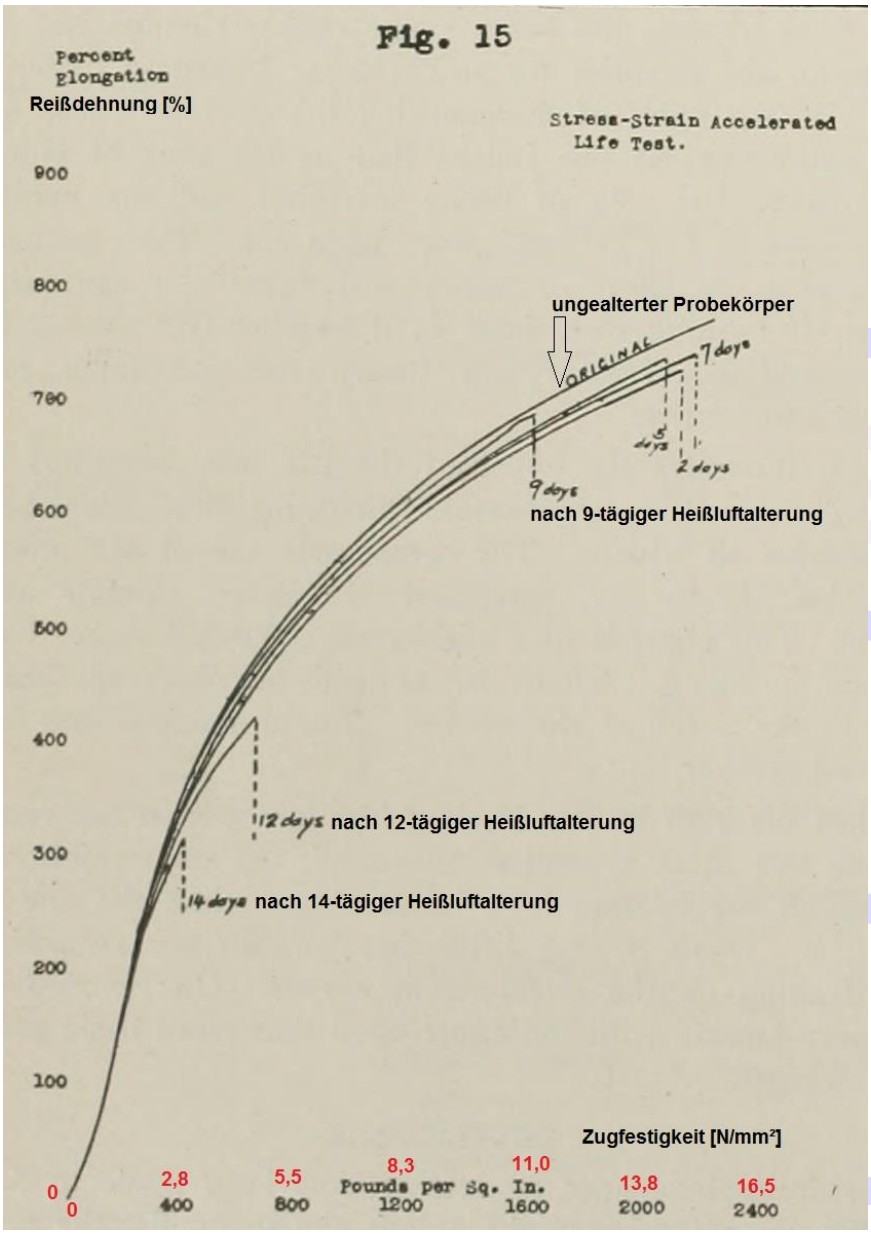

Abb. 25: Zugdehnungsdiagramm einer minderwertigen heißluftgealterten Reifenschlauchmischung, die maximale Alterungszeit betrug 14 Tage, besonders nach längerer Einlagerungszeit nehmen die Zugfestigkeit und Reißdehnung stark ab[68] (Abbildung von der Biodiversity Heritage Library, digi-talisiert von New York Botanical Garden, LuEsther T. Mertz Library, www.biodiversitylibrary.org , bearbeitet und ergänzt vom O-Ring Prüflabor Richter)

Den GEER Test in der oben dargestellten Form haben GEER und EVANS seit ca. 1909 verwendet. Im Jahr 1921 fassten Sie ihre Erfahrungen in acht Thesen zusammen. Diese beziehen sich alle auf die Heißluftalterung von Naturkautschuk. Dennoch werden einige wenige Schlussfolgerungen wiedergegeben, um die technische Weiterentwicklung aufzuzeigen:

[67] Ebd., S. 891
[68] Ebd., S. 892

GEERS und EVANS Schlussfolgerungen zur Heißluftalterung (1921)[69]	Anmerkungen aus heutiger Sicht (2016)
(1)Wir betrachten es als mehr zuverlässig Kurven aufzuzeichnen und diese miteinander zu vergleichen als den prozentualen Abbau der ursprünglichen Zugfestigkeit zu betrachten.	In den meisten Prüfspezifikationen werden heute nur noch Zahlenwerte und prozentuale Abbauwerte gefordert. Inzwischen sind die Heißluftalterung und auch die Zugprüfung zu einer so gut reproduzierbaren Methode geworden, dass es immer weniger der Interpretation einer Kurve mit möglichen Ausreißern bedarf.
(6) Das Wichtigste: Wir sind überzeugt, dass in der überwiegenden Mehrheit von Fällen ein zu schneller Abbau von Gummicompounds eher auf Grund von Über- und Untervernetzung, und hauptsächlich wegen Übervernetzung stattfindet als auf Grund von irgendeinem oder mehreren Mischungsbestandteilen stattfindet. Dieser Lebensdauertest ist für uns von unschätzbarem Wert uns zum richtigen Vernetzungsgrad zu führen. (…)	Das ist heute nicht mehr zutreffend. Man kann z.B. mit Alterungsschutzmittel die Alterungsbeständigkeit von Elastomeren erheblich verlängern. (Die ersten Antioxidantien wurden zwischen 1910 und 1920 entwickelt.)
(7) Dieser Test sollte ein vergleichender und kein absoluter sein und sollte nie dazu benutzt werden Compounds von verschiedenem Typ miteinander zu vergleichen.	Heutzutage sind Vergleiche möglich, jedoch ist die Fragestellung entscheidend. Dies ist ja die Basis von Spezifikationen, mit deren Hilfe Produkte verschiedener Hersteller verglichen werden.
(8) Wenn richtig angewandt, so wurde eine ungefähre Entsprechung beschleunigter Alterung und natürlicher Alterungsprüfung festgestellt (…).	Die natürliche Alterung als Maßstab hat heute nicht mehr den Stellenwert wie zu GEERs Zeiten, da zum einen viele Anwendungen in erhöhten Temperaturbereichen stattfinden und zum anderen heute mit vereinfachten Arrheniusmultiplikatoren „Alterungs-Masterkurven“ erstellt werden können.

Tab. 2: Thesen zur Heißluftalterung von GEER und EVANS aus dem Jahr 1921, kommentiert aus heutiger Sicht

6. Weiterentwicklung der beschleunigten Alterung und heutige Prüfpraxis

6.1 Nach 1916 entwickelte beschleunigte Alterungstests und ihre Anwendung heute

Nach GEERs Ofentest wurden noch weitere beschleunigte – der Alterung im Wärmeschrank verwandte – oxidative Alterungstests eingeführt:

- Die **Sauerstoffbombe nach BIERER-DAVIS** (Abb. 26 und 27) aus dem Jahr 1924[70] wurde u.a. eingeführt, weil durch die technische Weiterentwicklung (allerdings immer noch von NR-Mischungen) die Prüfzeiten im klassischen GEER-Test bei 70°C zu lange wurden. Außerdem war sie sehr hilfreich bei der Entwicklung und schnellen

[69] GEER, William C. und EVANS, Walter, W.: Ten Years‘ Experience with Ageing Tests in: India Rubber World,1September 1921, S. 892 (Weblink zu dieser Seite: http://biodiversitylibrary.org/page/7050941)
[70] BIERER, J.M. und DAVIS, C.C.: An Improved Rubber Aging Test Involving Oxidation under Pressure in: Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 16, July 1924, S. 711-717

Erprobung von Antioxidantien. Die gültige DIN 53508 (Ausgabe März 2000, Unterabschnitte 4.2, 6.5 und 7.2.2) beschreibt immer noch die Alterung in Druckkammern nach Bierer-Davis (vorzugsweise Prüfbedingungen lt. DIN: Sauerstoffdruck (21±1) bar bei (70±1) °C über (24+0/-2) h oder ein ganzzahliges Vielfaches). In der deutschen Fachliteratur der 1960er Jahre ist diese Methode noch öfters anzutreffen, jedoch spielt sie in der heutigen Prüfpraxis keine Rolle mehr. Die Temperatur scheint auch bei dieser damals neuen Prüfmethode nur im Bereich zwischen 60° und 70°C variiert worden zu sein. Das führte dazu, dass „Vulkanisate auf Basis synthetischer Elastomere, die unter den Bedingungen des Bierer-Davis-Versuchs zu langsam altern, (…) dem Geertest bei 100°C 125°C oder darüber unterworfen“[71] werden mussten. Außerdem bestand bei dieser Methode die Gefahr der Selbstentzündung oder Explosion und „der Nachteil eines zu schnellen Sauerstoffangriffs, so dass es einen zu deutlich erkennbaren Oxidationsgradienten innerhalb der Masse [des Probekörpers] gab.“ [72] Dies war auch an der Oberfläche der Probekörper sichtbar.

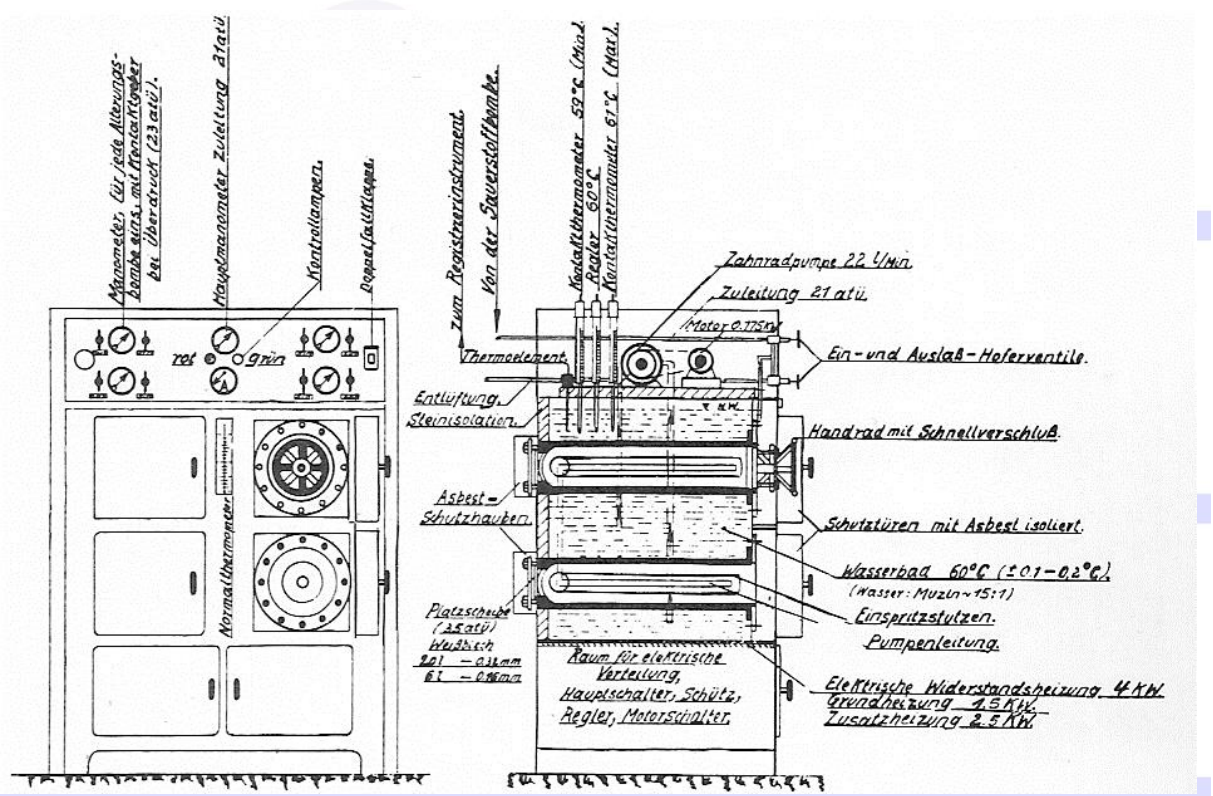

Abb. 26: Schematische Skizze einer „Sauerstoffbomben“-Prüfanlage nach BIERER-DAVIS [73]

Gegenüberstellungen der Alterung nach GEER und der nach BIERER-DAVIS finden sich nur noch in älterer Literatur[74], z.B. in dem Buch „Kautschuk und verwandte Stoffe“ aus dem Jahr 1940:

---

[71] KEMPERMANN, Th.: Alterungsschutzmittel in BOSTRÖM, S (Hrsg.).: Kautschuk-Handbuch , Band 4, Stuttgart, Verlag Berliner Union, 1961, S. 368

[72] DUFRAISSE, Charles: Autoöxidation and Deterioration by Oxygen Proöxygens and Antioxygens in: DAVIS, Carroll, C. und BLAKE, John T. (Hrsg.): The Chemistry and Technology of Rubber, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1937, S. 495

[73] ECKER, R.: Mechanische-technologische Prüfung von Kautschuk und Gummi in: BOSTRÖM, S (Hrsg.).: Kautschuk-Handbuch , Band 5, Stuttgart, Verlag Berliner Union, 1962, S. 179

[74] BOSTRÖM, S.; LANGE, K.; SCHMIDT, H.; STÖCKLIN, P.: Kautschuk und verwandte Stoffe – Eigenschaften

Die auf S. 432f. dargestellten Diagramme zeigen sehr schön die überlegene Alterungsbeständigkeit der hier geprüften synthetischen Polymere (Perbunan (=NBR), Buna S (=SBR) und Buna 85 (=BR)) gegenüber dem „Naturgummi“: Im ersten Diagramm, welches die synthetischen Polymere mit Naturkautschuk bei einer GEER-Heißluftalterung bei 70°C (0-32 Tage) zeigt, erkennt man deutlich den schnelleren Abfall der Festigkeit des „Naturgummis“ durch Alterung gegenüber den synthetischen Elastomeren, was mehr als die doppelte Lebensdauer der synthetischen Elastomere erwarten lässt.
In einem weiteren Diagramm wird die Bruchdehnung der oben genannten Werkstoffe nach der GEER-Heißluftalterung (0-32 Tage bei 70°C) miteinander verglichen. Erstaunlicherweise lassen sich die oben beschriebenen deutlichen Unterschiede bei der Auswertung der Bruchdehnung zunächst nicht so deutlich erkennen, dies zeichnet sich erst nach ca. 24 Tagen bei 70°C deutlicher ab.
In einem dritten Diagramm werden die vier Werkstoffe in einer Bierer-Davis Bombe bei 60°C (0-32 Tage) geprüft. Dagegen liefert die Bierer Davis Bombe bereits bei 60°C und nach 8 Tagen sowohl bei der Zerreißfestigkeit sowie der Bruchdehnung klare Ergebnisse bzgl. der Überlegenheit der synthetischen Polymere. Diese Prüfmethode nach BIERER-DAVIS wäre sicherlich auch heute noch ein interessanter Ansatz zur Verkürzung von Prüfzeiten, allerdings sicherheitstechnisch viel schwieriger umzusetzen als eine Heißluftalterung. Die ASTM D 572 beschreibt heute noch dieses Prüfverfahren (T=70 bar, p= 21 bar), allerdings mit einem entsprechenden Warnhinweis (1.3) Diese Prüfung erscheint aber inzwischen kaum noch in Spezifikationsprüfungen von Elastomeren. Hier nehmen Anwender dann schon eher Prüfzeiten von 1-6 Wochen in Kauf, um ausreichend Hinweise auf die Wärmebeständigkeit einer Rezeptur zu erhalten.

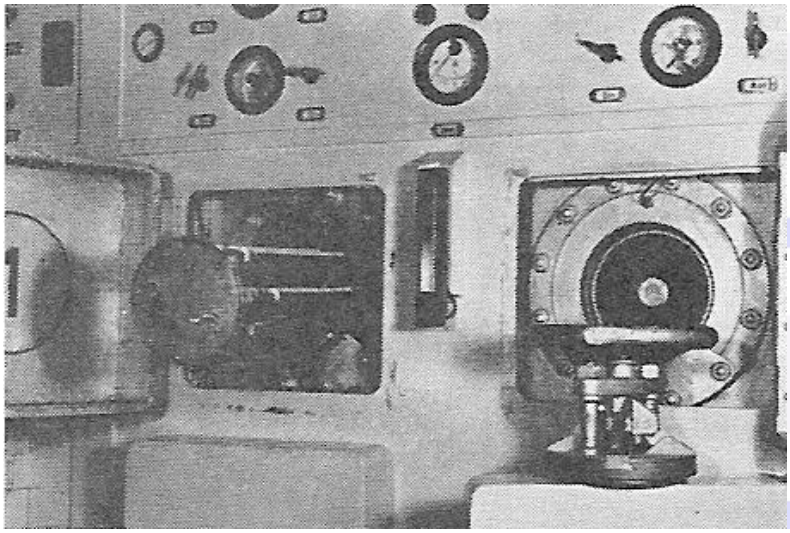

Abb. 27: „Sauerstoffbomben“-Prüfanlage nach BIERER-DAVIS, um 1960 [75]

- Die **„(Heiß-)Luftbombe“** oder **„Pressluftbombe“ („air bomb“) nach BOOTH**[76] (Abb. 28) aus dem Jahr 1932 taucht in wohl etwas abgewandelter noch in den 1960er Jahren in der deutschen Fachliteratur auf: „Die schnellste Alterung wird in der mit komprimierter Luft von 5 atü bei 127°C gefüllten Bombe vorgenommen. Allerdings wird dabei mehr die Hitzebeständigkeit geprüft. Die Beanspruchungsdauer beträgt meist drei Stunden oder ein Vielfaches davon.“[77] In den USA der 1950er Jahre wurde

und Verarbeitung, Union Deutsche Verlagsgesellschaft Roth & Co., Berlin, 1940, S. 432
[75] ECKER, R.: Mechanische-technologische Prüfung von Kautschuk und Gummi in: BOSTRÖM, S (Hrsg.).: Kautschuk-Handbuch , Band 5, Stuttgart, Verlag Berliner Union, 1962, S. 179
[76] BOOTH, E.W.: Heat-Resisting Inner Tube Stocks in: Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 24, May 1932, S. 555-559
[77] ECKER, R.: Mechanische-technologische Prüfung von Kautschuk und Gummi in: BOSTRÖM, S (Hrsg.).: Kaut-

die „air bomb“ jedoch weniger häufig als der Geerofen oder die Sauerstoffbombe angewandt. [78] Diese Methode war ein Versuch die inzwischen zu langsam gewordene Sauerstoffbombe zu ersetzen. [79] Wie aber bereits oben beschrieben konnte die GEER-Methode durch erhöhte Temperaturen wieder akzeptable Prüfzeiten ermöglichen.

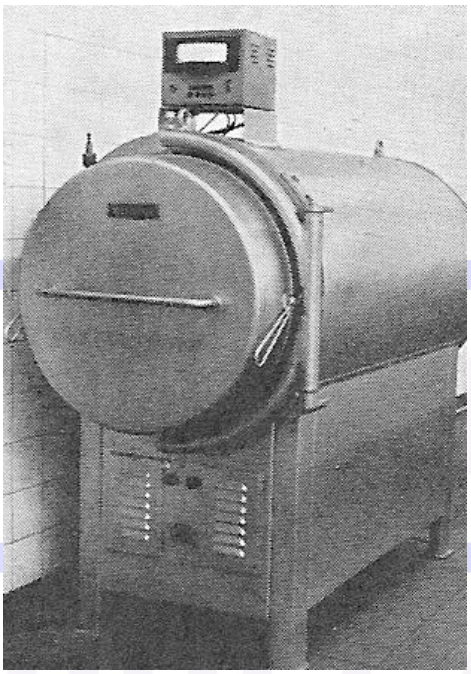

Abb. 28: „Pressluft- oder Heißluftbomben“-Prüfanlage, um 1960 [80]

- Die **„Wasserbombe“ nach GILLMAN und HAINES**[81] war ein Versuch die Prüfzeit nochmals um ein Vielfaches zu verkürzen. Anstatt die Probekörper in Sauerstoff oder Luft einzulagern wurden sie in eine stark oxidierende Flüssigkeit (z.B. Kaliumchlorat) in Autoklaven unter Druck eingelagert. Angeblich soll eine 3-stündige Einlagerung in der „Wasserbombe“ einer 8-tägigen Einlagerung in einer „Sauerstoffbombe“ entsprochen haben. [82] Heute steht man solchen extremen Kurzzeitprüfungen zur Abbildung von einer Lebensdauerbeanspruchung eher skeptisch gegenüber, da die Aussageunsicherheit bei einer Übertragung in den logarithmischen Maßstab (z.B. bei einer Auswertung mittels Arrheniusgleichung) einfach zu groß ist.

- **Zellenöfen**: Die erste ASTM D865, die ausschließlich die Alterung im Zellenofen beschreibt, wurde bereits 1946 herausgegeben. Die technischen Grundlagen für eine ISO-Norm wurden bei einer Tagung des ISO Technischen Komitees 45 in Düsseldorf in den 1950er[83] Jahren festgelegt.

---

schuk-Handbuch , Band 5, Stuttgart, Verlag Berliner Union, 1962, S. 178

[78] Vgl. JUVE, A.E.: Physical Test Methods and Polymer Evaluation in: WHITBY, G.S. (Hrsg.): Synthetic Rubber, John Wiley& Sons, Inc., New York, 1954, S. 439

[79] Vgl. MAASEN, G.C.: Introduction in: Symposium on Aging of Rubbers, Chicago Spring Meeting ASTM Special Technical Publication No. 89, March 1949 S. 1

[80] ECKER, R.: Mechanische-technologische Prüfung von Kautschuk und Gummi in: BOSTRÖM, S (Hrsg.).: Kautschuk-Handbuch , Band 5, Stuttgart, Verlag Berliner Union, 1962, S. 179

[81] GILLMAN, H.H. und HAINES, W.H (Jr.): A water bomb for studying the oxidation of Elastomers in: Rubber Age (N.Y:), 71, 1952, S.767-771

[82] Vgl. BUIST, J.M.: Ageing and Weathering of Rubber, herausgegeben von: The Institution of the Rubber Industry, W.Heffer & Sons Ltd., Cambridge, 1956, S. 82

[83] ECKER, R. und BRÄUTIGAM, C.: in: Kautschuk und Gummi, 8, 1955, S.269ff.

Schon früh (1947) wurde eine bessere Reproduzierbarkeit zwischen Laboren im Vergleich zur Ofenalterung in der Literatur beschrieben.[84]
Diese Methode ist heute, wenn auch in sehr kleinem Umfang und für spezielle Anwendungen (z.B. Vermeidung von Kontaminationen verschiedener Elastomerprobekörper), in unserer Laborpraxis anzutreffen. Prüfungen im Glasrohr (Zellenofen) nach ASTM D865 machen weniger als 1% unserer Heißluftalterungen im Vergleich zur Ofenalterung nach GEER (ASTM D573, ISO 188 und DIN 53508) aus.

Ferner wurden noch Tests entwickelt, die spezifische Alterungsfaktoren hervorheben und besonders betrachten, wie bspw. Ozon-, UV-, Licht-, Relaxations-, Feuchtigkeits-, oder Dampftests. In der Automobilindustrie wird für Außenteile immer noch die Freibewitterung in trockenem und feuchtheißem Klima eingesetzt (z.B. Arizona- und Kalahari-Test). Auch hier handelt es sich um einen realen Zeitraffertest, bei welchem ungefähr ein Jahr Exposition der Lebensdauer des Bauteils entsprechen soll.
Ebenso gab es Prüfungen zur Bestimmung der Sauerstoffabsorption, wie z.B. die manometrische Methode nach DUFFRAISE. [85]

6.2 Warum hat sich der Geertest heute als die Standardprüfmethode für Heißluftalterung durchgesetzt?

- Einfach anzuwenden und relativ kostengünstig, wenig Apparateaufwand und kein chemisches Fachwissen bzw. Chemielabor notwendig, in Bereichen mit „Maschinenbauwissen“ umsetzbar (also z.B. in der Mischerei, Produktion usw.)
- Richtige Temperatur (Geer wählte für den damals üblichen NR 70°C, dies war nicht zu hoch wie bei anderen Alterungstests seiner Zeit. Bei zu hohen Temperaturen besteht die Gefahr einer nicht homogenen Alterung über den Querschnitt, und bei zu niedriger Temperatur sind die erforderlichen Prüfzeiten zu lange.
- GEER empfahl schon 1916 auf einer Vergleichsbasis, also relativ zu prüfen (ungealtert, gealtert) und bezog sich nicht auf absolute Werte bestimmter Standardcompounds (sehr praxisorientierter Ansatz) Dieser Denkansatz wurde natürlich auch in anderen Testmethoden übernommen, so dass dies kein Alleinstellungsmerkmal der Alterung nach GEER darstellt.
- Günstige Entstehungszeit (Ab Mitte des 19. Jhdts. Bis Anfang des 20. Jhdts. haben sich alle wesentlichen physikal. Grundprüfarten für Elastomere etabliert; bspw. ist Shore A nicht das beste Federdruckverfahren für die Härtemessung, da es aber 1915 eingeführt wurde, war es bereits so etabliert, dass spätere bessere Alternativen es nicht mehr verdrängen konnten)
- Der Geertest konnte gut auf andere synthetische Polymere angewendet werden, indem man nur die Temperaturen erhöhte, zunächst auf 100°C, später noch höher.
- Keine besonderen Sicherheitsvorkehrungen oder spezielle Gase notwendig, wie z.B. bei der Sauerstoffbombe nach BIERER-DAVIS
- Universell einsetzbare Prüfapparatur: Die Wärmeschränke können nicht nur für Luftlagerungen, sondern auch für Medieneinlagerungen (mit oder ohne Autoklav) und Druckverformungsrestprüfungen verwendet werden.

[84] JUVE, A.E. und BOXSER, H. et al. In: ASTM Bulletin No. 147, 1947, S. 51-53
[85] LE BRAS, Jean: Grundlagen der Wissenschaft und Technologie des Kautschuks, Verlag Berliner Union, Stuttgart, 1956, S. 317f.

6.3 Was ist was? Versuch einer Einordnung und Strukturierung verschiedener paralleler deutscher und englischer Begriffe im Zusammenhang mit Alterung[86]

Aufgrund vieler unterschiedlicher Normen und Hersteller von Laboröfen kommt es in der Literatur zur Verwendung verschiedener ähnlicher Fachbegriffe. Wir möchten mit dieser Übersicht, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, eine erste Orientierung für den interessierten Leser geben:

Oberbegriff	Deutsch	Englisch
Heißluftalterung	• Künstliche Alterung (DIN 53508) • Alterung in Heißluft • Beschleunigte Alterungsprüfung • Alterungsprüfung (Wenn ohne Zusatz ist meist Heißluftalterung gemeint) • Alterung bei erhöhten Temperaturen • Oxidative Alterung	• Heat ag(e)ing • Accelerated Ag(e)ing (ISO 188) • Deterioration by air at an elavated temperature (ISO 188) • Deterioration in an Air Oven (ASTM D 573) • Oxidative and thermal aging (ASTM D573 im laufenden Normtext) • Oxidative Ag(e)ing • Ag(e)ing at elevated temperatures • Heat-resistance test (Fachliteratur)
Standard-Heißluftofen	• Wärmeschrank (DIN 53 508) • Standard Ofen • Geerofen (bis in die 1960er Jahre in Deutschland häufig verwendet) • Umluftofen • Kabinettofen • Heißluftofen • Alterungsofen • Ofen	• Air oven (ASTM D573) • Cabinet oven (ISO 188: Die ISO verwendet „air oven“ als Überbegriff für „cabinet oven“ und „cell-type oven“) • Geer oven (in der englischsprachigen Literatur heute noch in Verwendung)
Zellenofen	• Zellenofen (DIN 53508)	• Deterioration by heating in air (test tube enclosure) (ASTM D 865) • Metal block type ageing oven (ASTM D865 Unterbezeichnung für einen Zellenofen mit einem Metallblock als Wärmeträger) • Cell-type oven (ISO 188) • Cell ageing ovens (Fachliteratur) • Multi-cell ageing oven (Fachliteratur)

Tab. 3: Gegenüberstellung verschiedener bedeutungsgleicher bzw. –verwandter Fachbegriffe auf Deutsch und Englisch in Bezug auf die Wärmealterung von Elastomeren

[86] Kapitel in Auszügen übernommen von: BLOBNER, Ulrich und RICHTER, Bernhard: Fachwissen Prüfverfahren für Elastomere: Heißluftalterung von Elastomeren – Prüftechnische Grundlagen und wissenswerte Besonderheiten, 06/2015, Internetveröffentl.: http://www.o-ring-prueflabor.de/files/fachwissen_hei__luftalterung_06_2015.pdf

6.4 Aussagen der Heißluftalterung nach GEER heute [87]

Mit Hilfe der Heißluftalterung nach GEER werden in der heutigen Laborpraxis folgende Punkte untersucht:

- Hitzebeständigkeit eines Werkstoffes (Kurzzeit- und Langzeithitzebeständigkeit (>168h)): Beurteilung der Eigenschaftsänderungen vor und nach der Einlagerung (Zugversuch, Härte, Volumen u.ä.) In der Anfangszeit der Elastomerindustrie wurden die Ergebnisse der GEER-Alterung meist mit sog. „Regallagerungen“ („shelf aging“) verglichen, da die meisten Elastomerprodukte ja nur bei Umgebungsluft eingesetzt wurden. Inzwischen sind viele Anwendungen bei erhöhten Temperaturen, so dass eine Heißluftalterung der Realität näher kommt als die klassische natürliche „Regalalterung“.[88]
- Lebensdauervorhersagen (Ermittlung einer isothermen Ersatzbeanspruchung mit vereinfachten Arrheniusmultiplikatoren bzw. der RGT-Regel / und/oder mit der Definition eines Lebensdauerkriteriums, z.B. relative Änderung der Reißdehnung um 50% oder Erreichen eines Druckverformungsrestes von 80 %)
- Aussagen über die Mischungs- und Verarbeitungsqualität (z.B. Beimischung von Antioxidantien, Rückschlüsse auf das Vernetzungssystem, geeignete Weichmacher)
- Ermittlung von Werkstoffkenndaten für numerische Berechnungen

Andere Effekte/Einflussfaktoren außer der Oxidation bei der GEER-Heißluftalterung:

- Ausgasen flüchtiger Bestandteile (z.B. Weichmacher), welche durch die Strömung im Heißluftofen abtransportiert werden (= meist unerwünschter Effekt)
- Austausch flüchtiger Bestandteile (Querkontamination), kritisch bei der Einlagerung verschiedener Mischungen (= unerwünschter Effekt), in kritischen Fällen muss auf Zellenöfen ausgewichen werden.
- Bei Unachtsamkeit bzw. Unwissen: Gegenwart von Kautschukgiften (z.B. Kupfer, Mangan) im Ofen (z.B. bei Einlagerung komplexerer Fertigteile)
- Für reproduzierbare Ergebnisse ist eine präzise Temperaturregelung erforderlich.

6.5 Heutige Verbesserungen der GEER-Methode

Interessanterweise gibt es keinen gravierenden Punkt in der ursprünglichen, 1916 beschriebenen Methode, der grundsätzlich technisch überholt oder falsch gewesen ist. Die entscheidenden Verbesserungen der letzten 100 Jahre beziehen sich lediglich auf die Präzision des Verfahrens und die Auswertung.

- Weltweite exakte Normung des Verfahrens (ISO, ASTM und nationale Normen)
- Elektron. Temperaturregelung und –überwachung der Ofentemperaturen
- Bessere Möglichkeiten Luftwechsel und Strömungen (laminar, turbulent) zu regeln und zu überprüfen

[87] Genauere Informationen zu dieser Frage finden sich in: BLOBNER, Ulrich und RICHTER, Bernhard: Fachwissen Prüfverfahren für Elastomere: Heißluftalterung von Elastomeren – Prüftechnische Grundlagen und wissenswerte Besonderhei-ten, 06/2015, Internetveröffentl.: http://www.o-ring-prueflabor.de/files/fachwissen_hei__luftalterung_06_2015.pdf

[88] Vgl. JUVE, A.E.: Physical Test Methods and Polymer Evaluation in: WHITBY, G.S. (Hrsg.): Synthetic Rubber, John Wiley& Sons, Inc., New York, 1954, S. 442

7. Was bleibt von Dr. William Chauncey Geer?

7.1 Mögliche Spuren des „Geertests“ in aktuellen Normen

In den bisherigen Kapiteln wurden bereits viele Details der GEER Methode angesprochen, die sich heute noch in vielen Spezifikationen zur Heißluftalterung wiederfinden.
In der aktuellen DIN 53508 (März 2000) findet sich allerdings noch ein interessantes „Fossil“: Als vorzugsweise Prüfbedingungen werden in Kap. 7.2.1 die inzwischen selten gewordenen 7 Tage bei (70±1)°C angegeben. Eine Kombination, die uns an einen großen Pionier und Wegbereiter moderner Elastomerprüfung erinnert: Dr. William Chauncey GEER.

7.2 Was können wir von William C. Geer heute noch lernen?

- Erfolg des wissenschaftlichen Arbeitens in der Industrie: Praxisbezug und einfache Methode
- Bescheidenheit in der Darstellung seiner Ergebnisse
- Viele Prüfverfahren gehen heute zu sehr ins Detail und die moderne Datenverarbeitung verleitet zu sehr den Zahlen eines Computers zu vertrauen, als sie immer wieder neu zu hinterfragen und die wesentlichen Randbedingungen einer Prüfmethode nicht aus den Augen zu verlieren.
- Der historische Blick hilft uns wieder neu die Grundfragen zu stellen und herauszufinden, warum manche Prüfmethoden sich seit so vielen Jahren bewährt haben.
- Die universitäre Forschung hat ihre Berechtigung, aber für die Industrie ist v.a. eine Labordienstleistung nötig, die Standardprüfmethoden reproduzierbar durchführen und ganz wichtig diese auch detailliert dem Kunden erklären kann, so dass aus den gemessenen Werten auch Rückschlüsse für die Praxis gezogen werden können. Diesen Praxisbezug hatte ein William C. Geer.

Bei der Verleihung des Goodyear Rubber Awards hielt GEER 1951 eine Rede über „Strategy in Rubber Research“. Darin beschreibt er, dass die Gummiindustrie zu Beginn seiner Berufstätigkeit im Jahr 1908 hochgradig heimlichtuerisch und wettbewerbsbetont war. Schon früh erkannte er, dass ein Austausch von Fachleuten verschiedener Firmen wichtig war, nicht um geheime Prozesse oder Mischungszusammensetzungen auszutauschen, sondern um gemeinsame und schwierige Probleme zu lösen. „Das Gemeinsame [Problem] war der Schlüssel zur Bildung von Bekanntschaften, Freundschaften und gegenseitigem Vertrauen.“[89] Diese firmenübergreifende Zusammenarbeit war auch für die gewaltigen Entwicklungs- und Fertigungsherausforderungen in den beiden Weltkriegen von unschätzbarem Wert.
In seinem Buch „The reign of rubber“ wird in den abschließenden Sätzen seine ganze Begeisterung für den Werkstoff Gummi spürbar, aber auch die Kraft und der Mut Visionen zu haben und diese umzusetzen: „Die Träume von heute werden zu den Realitäten von morgen; vielleicht oft nicht in der gleichen Form, in welcher sie ursprünglich geträumt wurden, aber nichts destotrotz schuf der Traum die Anregung. Diese intensive Aktivität wird Artikel von erhöhtem Wert und Nutzen für den Anwender hervorbringen. Gummi ist eine Substanz, welche in ihren vielen Möglichkeiten, die durch Forschung ausgeweitet werden können, sicherlich der Menschheit in vielen weiteren Formen dienen kann als heute.“ [90]

[89] GEER, William C.: Goodyear Rubber Award Address: Strategy in Rubber Research in: Industrial & Engineering Chemistry, Nov. 1951, Vol. 43, S. 2438
[90] GEER, William C.: The reign of rubber, The Century company, New York, 1922, S. 339f. (Diese Buch ist online abrufbar: https://archive.org/details/reignofrubber00geer)

8. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt dem Gründer und Leiter des O-Ring Prüflabor Richter, Herrn Bernhard Richter, für die Ermöglichung dieser Arbeit und für seine hilfreichen Korrekturen und Anmerkungen, die aus seiner reichen Prüf- und Praxiserfahrung gespeist wurden.
Ebenso möchte ich meinem Kollegen, Herrn Bernd Sprenger, für seine fachliche Hilfe und Sicht als praxierfahrener Chemiker danken und für die Vermittlung des Kontaktes zur DKG.