

# FACHWISSEN PRÜFVERFAHREN FÜR ELASTOMERE

Ein Angebot des

**O RING**

**PRÜFLABOR**

**RICHTER**

PRÜFEN BERATEN ENTWICKELN

Quelle: [www.o-ring-prueflabor.de](http://www.o-ring-prueflabor.de)

Stand der Information: 07/2016

## **Physikalische analytische Prüfverfahren**

Autoren:

Bernd Sprenger

Dipl.-Ing. Bernhard Richter

Dipl.-Ing. (FH) Ulrich Blobner

Der folgende Artikel stellt die drei wichtigsten Verfahren der physikalischen Analytik für Elastomere vor:

### **1. Thermogravimetrische Analyse (TGA):**

#### ***Beschreibung von Rezepturzusammensetzungen und schneller Nachweis der Rezepturkonstanz***

Gummimischungen und elastomere Fertigteile sind vielkomponentige Gemische aus Verarbeitungshilfen, Weichmachern, Polymeren, Rußen und Füllstoffen. Sie alle spielen für die Gebrauchseigenschaften eine Rolle.

Auch wenn es extrem schwierig ist, aus einem vulkanisierten Artikel die Originalrezeptur zu ermitteln, haben sich doch näherungsweise Verfahren etabliert, mit denen z.B. quantitativ die Anteile der Hauptkomponenten schnell und reproduzierbar gemessen werden können.

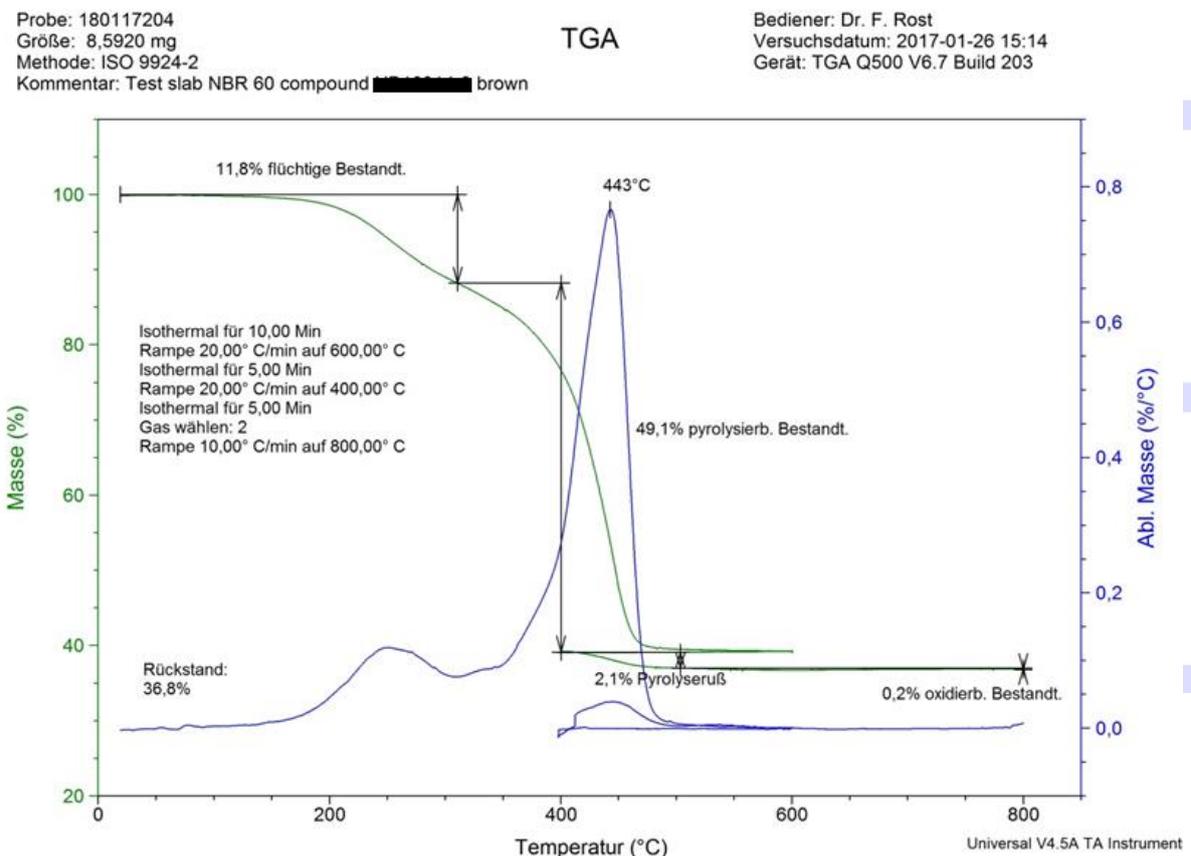
In der TGA wird eine Werkstoffprobe (ca. 10 mg) kontinuierlich bis zu max. 1000°C erhitzt, und dabei der relative Gewichtsverlust über der Temperatur gemessen. Die Auswertung erlaubt die quantitative Ermittlung der Mischungsbestandteile in verdampfbare bzw. flüchtige Bestandteile (überwiegend Weichmacher), pyrolysierbare Bestandteile (überwiegend Polymer), oxidierbare Bestandteile (überwiegend Ruß) und nicht oxidierbare Bestandteile (Füllstoffe, v.a. Metalloxide), auch als Ascherest bezeichnet.

Leider gibt es keine Universal-TGA Methode, um der vielfältigen Welt der Elastomere gerecht zu werden.

In Gebrauch sind v.a. folgende Prüfvorschriften sowie viele Werks- oder eigene Labornormen:

- **VDA 675 135** (2016-05): Die alte Ausgabe beschrieb eine effektive, einfache Methode mit konstanter Heizrate, die neue Ausgabe der Norm von 2016 hat sich der ISO 9924 angenähert.
- **ISO 9924-2** (2016-08): Für polare und halogenhaltige Proben mit langer Messzeit, Vorteil: Der bei der Polymerpyrolyse entstehende Ruß wird (meistens) separat erkannt und nicht der Rußmenge zugeschlagen.
- **DIN EN ISO 11358** (2014-10): Allgemeine Beschreibung der Durchführung einer thermogravimetrischen Analyse, das Aufheizprogramm wird nicht definiert

Die grüne Kurve der folgenden **Abb. 1** stellt die Gewichtsabnahme über der Temperatur dar (Einwaage bei RT = 100%), die blaue Kurve die erste Ableitung des relativen Gewichtes über der Temperatur. Letztere dient der genaueren Unterscheidung der Kurvenverläufe und der Ereignisse.



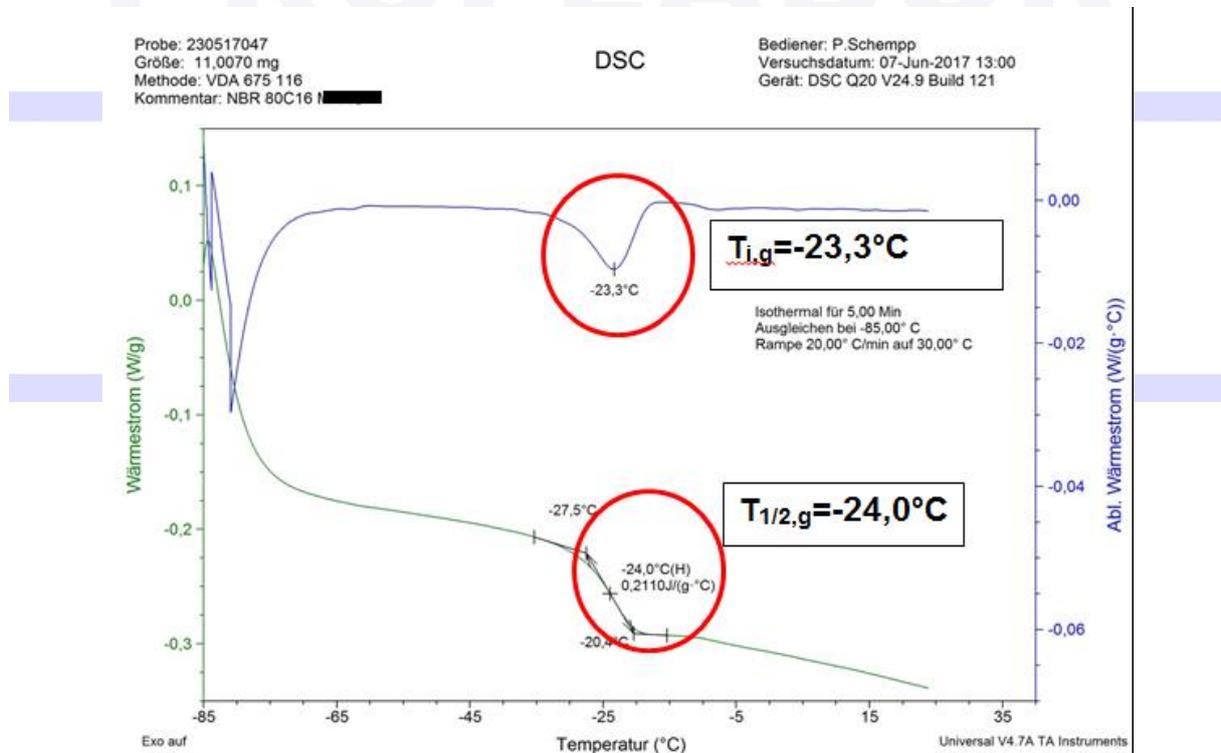
**Abb. 1:** Ergebniskurven einer TGA-Prüfung

Die Methode nach ISO 9924-2 lässt hier neben 11,8% flüchtigen Bestandteilen und 49,1% pyrolysierbaren Bestandteilen noch 2,1% Pyrolyseruß erkennen, der hohe Ascherest von 36,8% und die geringen oxidierbaren Bestandteile von 0,2% sind typisch für eine farbige Mischung ohne Ruß als Füllstoff.

## 2. Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK), besser bekannt als DSC:

Die DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) misst Änderungen der spezifischen Wärmekapazität an Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Die spezifische Wärmekapazität gibt an, wie viel thermische Energie ein Stoff speichern kann.

Die häufigste und bekannteste Anwendung der DSC-Methode im Elastomerbereich ist die Ermittlung des Glasübergangs. Dieser wird mittels des Wendepunktes des Wärmestroms über der Temperatur ermittelt. Die dazu am häufigsten in Laboren angewendete Prüfmethode ist die ISO 11357-2, bei der alternativ der Glasübergangspunkt mittels erster Ableitung ( $T_{i,g}$ ) bzw. halber Höhe der Tangenten ( $T_{1/2,g}$ ) ermittelt wird, siehe **Abb. 2**. Weitere Prüfnormen für die DSC sind die VDA 675116, die ASTM D3418 und die ASTM D7426. Die nach einem kalorimetrischen Messprinzip ermittelte Glasübergangstemperatur stimmt jedoch nicht immer mit der thermomechanischen Glasübergangstemperatur überein. Das heißt, die ermittelten Temperaturen stellen nicht immer verlässliche Tieftemperaturgrenzen für Dichtungsanwendungen dar, wo insbesondere kristalline Sequenzen im Polymer die Rückstellung behindern können. Das kann besonders bei EPDM- und HNBR-Werkstoffen vorkommen. Daher wird für EPDM- und HNBR-Werkstoffe zur Ermittlung der Tieftemperaturgrenze ein anderes Verfahren empfohlen (TR 10 nach ISO 2921, Druckverformungsrest bei tiefen Temperaturen nach ISO 815-2 oder dynamisch in der DMA). Des Weiteren bietet die DSC-Analyse die Möglichkeit, endo- und exotherme Reaktionen beim Aufheizen und anschließendem Abkühlen zu erkennen und zu quantifizieren, was z.B. hilfreich sein kann, um Restmengen von Vernetzer im Elastomer nachzuweisen.



**Abb. 2:** Ergebniskurven einer DSC-Prüfung zur Bestimmung des Glasübergangs

### 3. Dynamische mechanische Analyse (DMA):

*Eine immer wichtiger werdende Prüfmethode, v.a. zur Ermittlung von Kennwerten für die numerische Simulation*

In den letzten Jahren hat dieses Verfahren stark an Bedeutung gewonnen und ist nicht mehr der reinen Werkstoffforschung vorbehalten.

Elastomere sind viskoelastische Materialien und vereinen viskose und elastische Eigenschaften in sich. Diese Eigenschaften lassen sich ideal in dynamischen Versuchen mit Hilfe der DMA messen.

Die DMA misst quantitativ und qualitativ (bei verschiedenen Verformungen und Frequenzen):

- Viskoelastisches Verhalten und Dämpfungseigenschaften, Verlust- und Speichermodul
- Fließ- und Relaxationsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur (-100°C bis 600°C)

Im Gegensatz zu älteren dynamischen Prüfmethoden, die meist genau genormte Probekörper benötigen, kann die DMA Abschnitte aus Fertigteilen, Prüfplatten oder Schadensteilen problemlos analysieren. Standardmäßig kommen im Zugmodus die üblichen, im Einspannbereich gekürzten Zugprobekörper (S3A, S3 etc.) zum Einsatz. Für den Druck- und Biegemodus braucht es planparallele Proben aus Prüfplatten oder Fertigteilen.

Die häufigsten Prüfmodi sind:

- Cantilever (eingespannte Biegung, einfach oder doppelt)
- Zugmodus
- Druckmodus

Die Prüfung erfolgt nach festgelegten Normen, wie z.B. der ISO 6721-1 oder Spezifikationen von Anwendern.

Im Gegensatz zu den beschränkten Messmöglichkeiten bei TGA und DSC, stehen bei der DMA viele Möglichkeiten zur Verfügung:

- Weg; verschiedene Amplituden
- Frequenzen
- Kraft, statisch oder dynamisch
- Speicher- und Verlustmodul
- Verlustwinkel ( $\tan \delta$ )
- Glasübergang (frequenzabhängig)

Alle Größen werden in einem sehr kleinen Toleranzbereich gemessen:

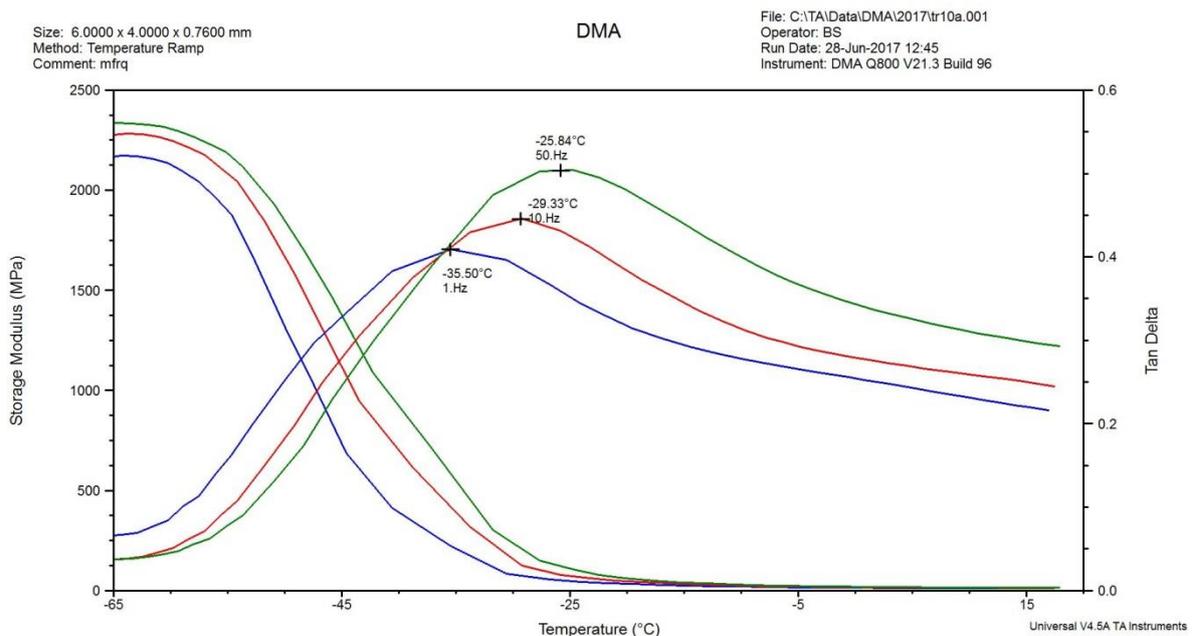
- Kraft max. 18N (Auflösung:  $10^{-5}$  N)
- Wegauflösung 1nm
- Frequenz (sinusförmig) bis max. 200Hz
- Üblicher Temperaturbereich für Elastomere von -100°C bis über die Zersetzungstemperatur des Polymers

- Messzeiten pro Versuch: In der Regel länger als in der TGA oder DSC. Die DMA hat ein größeres Probenkammervolumen und einen schlechten Wärmeübergang in die Probe, daher wird mit kleinen Kühl- und Heizraten gefahren.

Grob lassen sich zwei Betriebsarten der DMA unterscheiden:

1. Dynamische Messungen bei verschiedenen Frequenzen oder Amplituden, Temperaturen
2. Kriechversuche unter konstanter Last oder konstanter Verformung bei konstanten oder linear fallenden oder steigenden Temperaturen; gemessen werden dann bei konstanter Last die entstehenden Verformungen oder bei konstanter Verformung die sich ändernde nötige Kraft.

Die folgende **Abb.3** zeigt die DMA-Prüfung eines EPDM-Werkstoffes bei verschiedenen Frequenzen (blau: 1Hz, rot: 10Hz, grün: 50Hz) im Prüfmodus Zugbeanspruchung. Die abfallenden Kurven, links im Diagramm zeigen den Speichermodul. Je höher die Frequenz, desto schneller steigt dieser sinkenden Temperaturen an. Die Kurven in der Mitte zeigen den  $\tan \delta$  (Maximum = Glasübergangspunkt). Dieser steigt mit höherer Frequenz (-35°C bei 1Hz, -26°C bei 50Hz).



**Abb. 3:** Ergebniskurven einer DMA-Prüfung bei 3 verschiedenen Frequenzen (Speichermodul und  $\tan \delta$ )

Mit der DMA lässt sich eine Vielzahl an Materialeigenschaften ermitteln, jedoch ist einiges an Fachwissen und Erfahrung notwendig, um die Ergebnisse für den Anwender praxisorientiert deuten und nutzen zu können.

Dieser Artikel erscheint in der Zeitschrift DICHT!, Ausgabe 03/2017.