

Elastomerdichtungen: Kriechverhalten und Glasübergang mit TMA

Ni Jing

Die Anwendung der Thermo-mechanischen Analyse (TMA) zur Messung des Kriech- und Fließverhaltens von Elastomeren wird beschrieben. Es wurden Experimente mit isothermer Belastung und Entlastung und thermisch stimuliertem Kriechen (thermally stimulated creep, TSC) durchgeführt. Dadurch werden der Glasübergang und andere Relaxationsprozesse (z.B. reversible Fließrelaxation) mit hoher Empfindlichkeit gemessen und die elastische Deformation wie auch das viskose Fließen von Elastomeren bestimmt. Bei den untersuchten Elastomeren handelt es sich um SBR (styrene-butadiene rubber) unterschiedlicher Vernetzungsdichten und EPDM (ethylene-propylene-diene rubber) mit unterschiedlichen Russgehalten.

Einleitung

Härte, Glasübergang, Kriechen und das viskose Fließen gehören zu den wichtigsten Materialeigenschaften von Elastomeren bei deren Einsatz als Dichtungswerkstoff.

Die Härte eines Materials wird durch dessen Elastizität und Modul bestimmt und beschreibt im Wesentlichen das Deformationsverhalten unter Druck oder Last. Die Bestimmung des Glasübergangs und die „Temperature Retraction Method“ (ASTM D1329) werden oft verwendet, um das Dichtungsverhalten von Elastomeren bei tiefen Temperaturen zu charakterisieren.

Der Begriff „Kriechen“ bezeichnet die zeit- und temperaturabhängige, elastische und plastische Verformung eines Werkstoffes unter Last. Die Kriechverformung (d.h. die Kriechdehnung) besteht aus zwei Komponenten: der reversiblen Kriechrelaxation und des irreversiblen viskosen Fließens. Die unter Last ebenfalls auftretende zeitunabhängige elastische Deformation wird nicht als Teil der Kriechverformung betrachtet. Ein Teil der Kriechdehnung, hervorgerufen durch die reversible Kriechrelaxation, bildet sich mit der Zeit wieder zurück, wenn die Spannung auf das Material reduziert wird. Diese Deformationskomponente ist für Dichtungsanwendungen positiv zu werten. Viskoses Fließen hingegen ruft eine dauerhafte Verformung des Werkstoffes hervor und führt in der Folge oft zum Versagen der Dichtung.

All diese Materialeigenschaften können leicht mit der Thermo-mechanischen Analyse (TMA) untersucht werden, in-

dem Experimente mit isothermer Belastung und Entlastung und thermisch stimuliertem Kriechen durchgeführt werden. Die gewonnenen Resultate von SBR (styrene-butadiene rubber) mit unterschiedlichen Vulkanisierungsgraden und EPDM (ethylene-propylene-diene rubber) bestehend aus Proben mit unterschiedlichen Russgehalten werden diskutiert.

Isothermes Kriechen und Kriecherholung

Um das isotherme Kriechverhalten zu beobachten, wird die Probe bei einer Temperatur isotherm gehalten und mit einer bestimmten Spannung (hervorgerufen durch die TMA) beaufschlagt. Diese Spannung wird für eine bestimmte Zeit konstant gehalten und anschließend entfernt. Die Dehnung der Probe (d.h. die relative Änderung der Probendicke) wird über die Zeit aufgezeichnet.

Thermisch stimuliertes Kriechen (thermally stimulated creep, TSC)

Abbildung 1 zeigt das Funktionsprinzip von thermisch stimuliertem Kriechen:

Segment 1: Die Probe wird bei einer Temperatur T_p für eine bestimmte Zeit mit einer mechanischen Spannung (hervorgerufen durch die TMA-Last F_0) beaufschlagt. Die Relaxationseinheiten (z.B. die Kettensegmente eines Elastomers) orientieren sich dadurch in gewissem Umfang.

Segment 2: Die mit der Last F_0 beaufschlagte Probe wird bis zur Temperatur T_0 kontrolliert abgekühlt. Manche molekulare Bewegungen werden dabei eingefroren.

Segment 3: Die mechanische Spannung wird bei T_0 entfernt.

Segment 4: Die Probe wird mit konstanter Heizrate erwärmt, so dass die Ori-

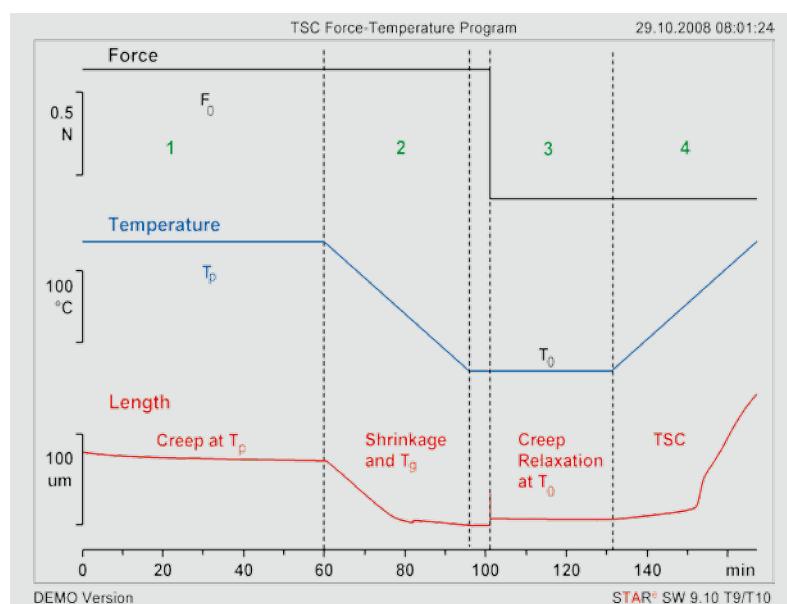


Abbildung 1:
Typischer Temperatur- und Kraftverlauf
für thermisch stimuliertes Kriechen.

tierung der Relaxationseinheiten sich wieder zurückbilden kann. Es kommt zur Retardierung, das heisst, der zeitverzögerten Reorientierung, die sich als Stufe in der Probendicke und als Peak in deren erster Ableitung zeigt. Die Stufenhöhe ist eine Mass für die Intensität dieser Retardierung.

Wenn die Temperaturen und Spannung angemessen gewählt werden, erlaubt die TSC-Technik sogar, die zeitliche Verteilung der Retardierungsprozesse zu studieren.

Experimentelles

Für alle Messungen wurde ein TMA/SDTA841^e mit kugelförmigem Fühler aus Quarz (3 mm Durchmesser) und Stickstoff-Kühlung verwendet.

Isothermes Kriechen und Kriecherholung:

Die Proben wurden isotherm bei 30 °C gehalten. Dabei wurde eine Kraft von 0.01 N während 10 (EPDM) oder 15 Minuten (SBR), dann eine Kraft von 1 N während 60 Minuten und schliesslich eine Kraft von 0.01 N während 120 Minuten appliziert.

TSC-Messungen:

Die Proben wurden isotherm bei 30 °C gehalten und während 60 Minuten einer Kraft von 1 N ausgesetzt. Anschliessend wurden diese mit 5 K/min bis auf -120 °C gekühlt und während 5 Minuten

isotherm gehalten (Kraft nach wie vor beaufschlägt). Dann wurde die Kraft umgehend auf 0.01 N reduziert. Die Proben wurden weitere 30 Minuten bei -120 °C belassen und anschliessend mit 5 K/min bis 60 °C erwärmt.

Probenvorbereitung:

Würfel mit der Abmessung 3×3×3 mm wurden aus den Elastomeren herausgeschnitten. Eine Quarzscheibe wurde zwischen der Oberseite jeder Probe und dem TMA-Messfühler platziert, um die Last uniform auf die Probe zu verteilen.

Analyse von vulkanisiertem SBR

Vier SBR-Proben mit unterschiedlichen Vulkanisierungsgraden wurden mit TMA gemessen. Die Vernetzungsdichte wurde über ungleiche Konzentrationen an Vernetzer (Vulkacit CZ/C und Schwefel) in der Formulierung gesteuert. SBR0 enthält keinen Vernetzer und ist somit unvulkanisiert. SBR1, SBR2 und SBR3 enthalten zunehmende Anteile an Vernetzer: 0,16 %, 1,79 % und 3,45 % (Massenprozenten).

Abbildung 2 zeigt die Messkurven des isothermen Kriechens und der Kriecherholung für die vier SBR-Proben. Die Dicke jeder Probe wurde zu Beginn und am Ende des Experiments gemessen, und zwar mit dem TMA unter Verwendung einer vernachlässigbaren Kraft von 0.01 N. Diese Kraft ist dermassen klein, dass

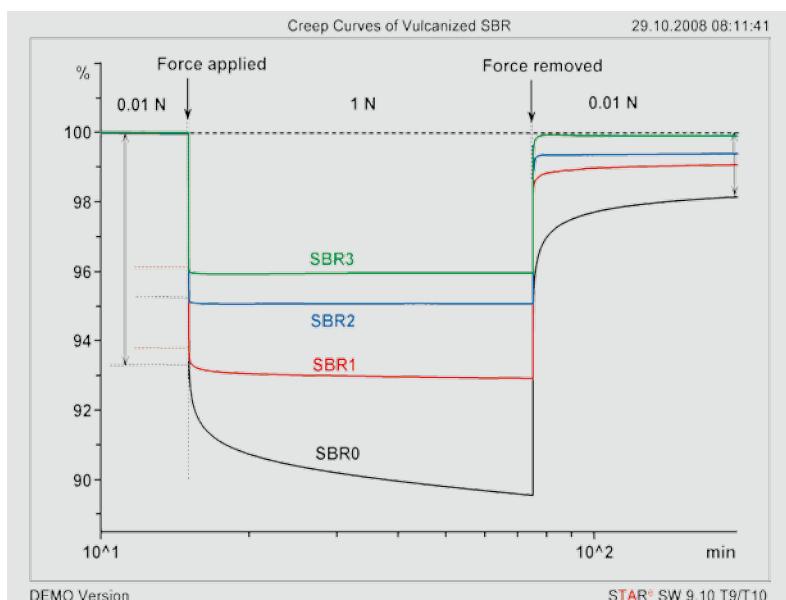
keine signifikante Probendeforrmation auftritt. Der Zweck einer kleinen Kraft ist, einen guten Kontakt zwischen Probe und Sensor zu gewährleisten. Die Kraft von 1 N hingegen ist die Kraft, welche die Probe deformiert. Diese Deformation besteht aus drei Komponenten:

1. Elastische Deformation
(unmittelbare Änderung der Probendicke, gekennzeichnet durch die vier horizontalen gestrichelten Linien)
2. Viskoelastische Relaxation
(allmähliche zeitabhängige reversible Änderung der Probendicke)
3. Viskoses Fliessen
(allmähliche zeitabhängige irreversible Änderung der Probendicke)

Wenn die Last bei 75 Minuten entfernt wird, kann unverzüglich eine Änderung in der Probendicke beobachtet werden (elastischer Anteil). Diese Änderung entspricht exakt der elastischen Deformation, die sich bei 15 Minuten eingestellt hat, als die Probe mit 1 N beaufschlägt wurde. Je grösser diese relative elastische Deformation ist, desto kleiner ist der Elastizitätsmodul des Elastomers. Dieser anfänglichen Deformation folgt eine Periode, in welcher die viskoelastische Relaxation stattfindet. Diese Komponente der Deformation ist reversibel und für Dichtungsanwendungen durchaus erwünscht. Die verbleibende Deformation (gekennzeichnet durch einen Pfeil auf der rechten Seite in Abbildung 2) entspricht dem viskosen Fliessen. Sie ist die Differenz zwischen der ursprünglichen Probendicken (dicke gestrichelte Linie) und der Probendicken am Ende des Experiments.

Wie in Abbildung 2 dargestellt, zeigt das unvulkanisierte SBR0 die grösste elastische Deformation während die Deformation von SBR1–3 graduell abnimmt. Je grösser die Vernetzungsdichte ist, desto kleiner ist also die elastische Deformation und desto grösser ist der Elastizitätsmodul. Das unvulkanisierte SBR0 zeigt auch die grösste viskoelastische Relaxation, wohingegen die Relaxation für die vernetzten SBR-Proben viel geringer ausfällt. SBR0 weist beim viskosen Fliessen ebenfalls die höchste Deformationskomponente auf. Das Segment für

Abbildung 2:
Kriechen und Kriecherholung von unterschiedlich stark vulkanisierten SBR-Proben bei 30 °C. Die Zeit ist logarithmisch dargestellt, um die Details der einzelnen Segmente hervorzuheben.



die Kriecherholung müsste zeitlich noch verlängert werden, um die vollständige Erholung beobachten zu können (die Kurve zeigt auch nach 120 Minuten ohne Belastung immer noch eine geringe Steigung). Die Proben SBR1 und SBR2 zeigen zwar nach wie vor ein geringes Fliessen, die Probe SBR3 hingegen zeigt diese Deformationskomponente aufgrund ihrer hohen Vernetzungsdichte praktisch gar nicht mehr.

Abbildung 3 zeigt die TSC-Kurven der vier SBR-Proben. Die TMA-Kurven weisen Stufen auf, welche sich in der ersten Ableitung als Peaks zeigen. Die Stufen können dem Glasübergang von SBR zugeordnet werden. Mit zunehmender Vulkanisierung verschiebt sich der Glasübergang von -12.2°C für SBR0 nach 11.4°C für SBR3. Die Stufen- beziehungsweise Peakhöhe lassen auf die Intensität der Reorientierung der Relaxationseinheiten schließen.

Oberhalb der Glasübergangstemperatur nimmt die Probendicke weiter zu, die Kurvenformen sind allerdings je nach Probe verschieden. Der auffälligste Effekt ist die schwache stufenähnliche Zunahme der Probendicke bei SBR0 und SBR1. In der ersten Ableitung tritt dieser Effekt noch ausgeprägter zu Tage, wobei diese schwachen Stufen als breite schwache Peaks erscheinen. Diese Effekte können dem Prozess der Fliessrelaxation zugeordnet werden. Das unvulkanisierte SBR0 zeigt eine ausgeprägte Fliessrelaxation, während das nur schwach vulkanisierte SBR1 eine sehr geringe Fliessrelaxation aufweist. Für SBR2 und SBR3 kann keine Fliessrelaxation mehr festgestellt werden, da die hohe Vernetzungsdichte eine solche Relaxation praktisch vollständig verhindert.

Analyse von EPDM mit unterschiedlichen Russgehalten

Drei EPDM-Proben mit 30 phr, 60 phr und 90 phr Russ wurden gemessen (phr – parts per hundred parts rubber).

Wie in Abbildung 4 dargestellt, zeigt EPDM1 die grösste elastische Deformation, wenn die Probe mit 1 N beaufschlagt wird. EPDM1 hat somit den kleinsten

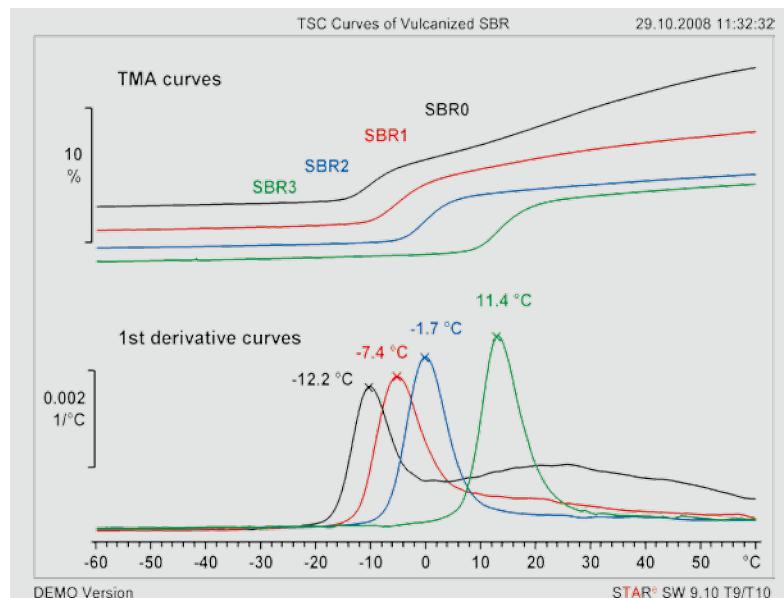


Abbildung 3:
TSC-Kurven von unterschiedlich vulkanisierten SBR-Proben während den Heizsegmenten.

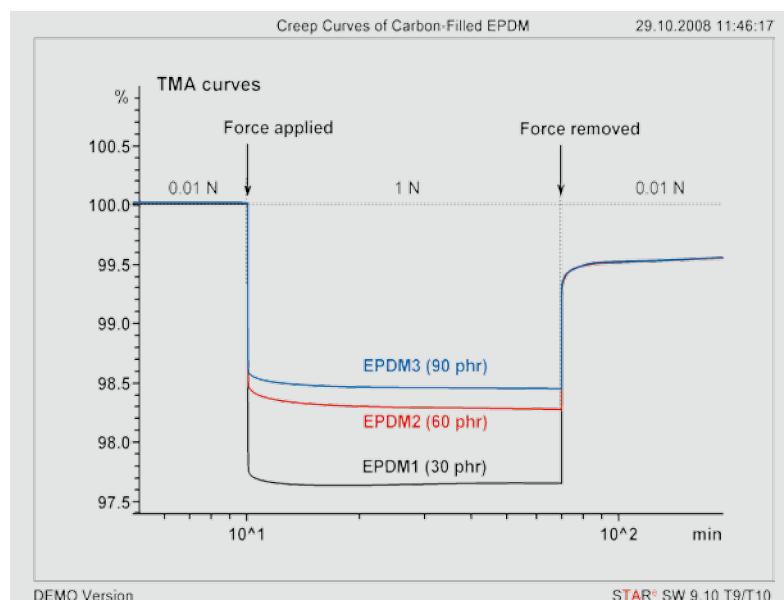


Abbildung 4:
Kriechen und Kriecherholung von unterschiedlich stark mit Russpartikeln gefüllten EPDM-Proben bei 30°C . Die Zeit ist logarithmisch dargestellt, um die Details der einzelnen Segmente hervorzuheben.

Elastizitätsmodul aller drei Proben. Mit steigendem Russgehalt nimmt die elastische Deformation stetig ab beziehungsweise der Elastizitätsmodul zu. Interessanterweise hängt das Ausmass des viskosen Fliessens (irreversible Deformationskomponente) nicht vom Russgehalt des EPDM ab.

Abbildung 5 zeigt, dass EPDM1 mit dem tiefsten Russgehalt aller drei Proben (30 phr) aufgrund des Glasübergangs eine signifikante stufenartige Zunahme der Probendicke aufweist. Diese Stufe manifestiert sich prominent als Peak in der ersten Ableitung der TMA-Kurve. Mit zunehmendem Russgehalt nimmt die Stufen- bzw. Peak-Höhe dramatisch ab. Dies ist auf die schwächer werdende Re-

orientierung der mobilen Einheiten während des Glasübergangs zurückzuführen. Für EPDM3 kann die Stufe kaum noch erkannt werden – nur die Zunahme der Steigung ist noch auszumachen. Diese Zunahme der Steigung wird durch eine kleine Stufe in der ersten Ableitung abgebildet. Der Temperaturbereich des Glasübergangs ist durch den Russgehalt nicht beeinflusst.

EPDM1 zeigt beim Peak in der ersten Ableitung eine Schulter im Bereich von -40°C bis -20°C . Diese kann dem Schmelzprozess der Kristallite im EPDM zugeordnet werden. Der Schmelzprozess ist durch den Russgehalt beeinflusst; für EPDM3 kann das Schmelzen kaum noch festgestellt werden.

Schlussfolgerung

Die wichtigsten physikalischen Eigenarten von Elastomeren für Dichtungsanwendungen sind Elastizitätsmodul, Glasübergang und Kriech- und Fliessverhalten. Diese Eigenschaften sollten getestet werden, um adäquate Abdichtung zu gewährleisten. Hierfür ist TMA eine leistungsstarke Technik, welche diese Eigenschaften messen und vergleichen kann.

Mit Experimenten zum isothermen Kriechen und zur Kriecherholung können Elastizitätsmodul und Kriech- und Fliessverhalten von Materialien bestimmt werden. Das Erhöhen der Vernetzungsdichte von Elastomeren durch Vulkanisieren führt nicht nur zu grösseren Elastizitätsmoduli, sondern reduziert auch die Kriechrelaxation und das unerwünschte viskose Fliessen erheblich. Obwohl das Zufügen von Russpartikeln

in die Elastomer-Formulierung den Elastizitätsmodul erhöht, führt diese Massnahme nicht zu einer Verringerung des viskosen Fliessens. Dieses Fliessen ist oft verantwortlich für das Versagen eines Dichtungsringes; durch Zugabe von Russ kann diese Problematik jedoch nicht effektiv bekämpft werden.

Die Methode des thermisch stimulierten Kriechens ist aufgrund ihrer Empfindlichkeit geeignet, um Glasübergänge von hochgefüllten Elastomeren und andere schwache Relaxationsprozesse wie Fliessrelaxation von nicht oder nur schwach vulkanisierten Elastomeren zu detektieren.

Literatur

- [1] C. Lacabanne, D. Chatain and J. C. Monpagens, *J. Appl. Phys.* 1979, 50(4), 2723–2731.

Abbildung 5:
TSC-Kurven von unterschiedlich stark mit Russpartikeln gefüllten EPDM-Proben während den Heizsegmenten.

