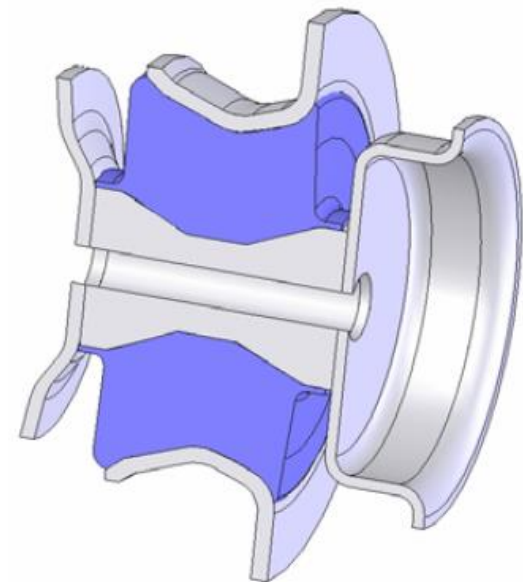
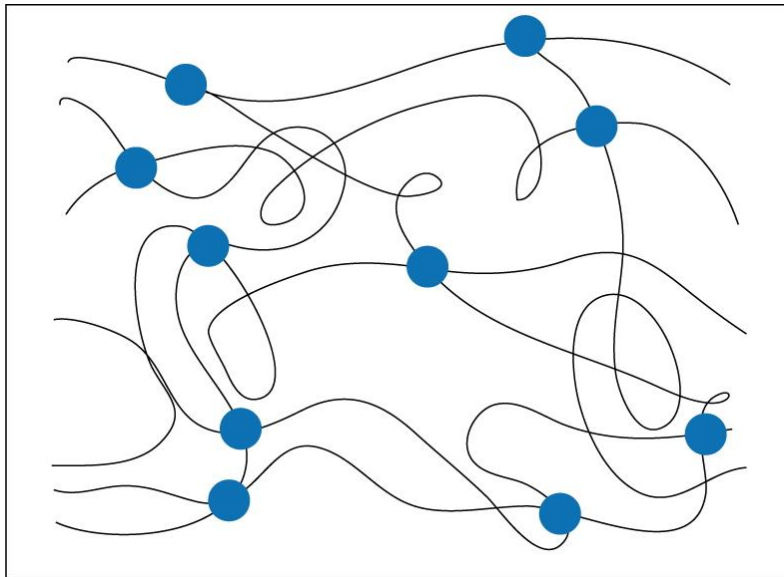


„BEIM ALTERN LÄSST DIE SPANNUNG NACH“ - ERFASSUNG UND BESCHREIBUNG DER GUMMIALTERUNG

Dirk Lellinger*, Ingo Alig*, Thomas Kroth, Marc Wallmichrath

*Bereich Kunststoffe, Fraunhofer LBF



Elastomerprodukte



Foto: Lanxess



<http://www.nyhag.de/produkte/elastomere/>



<http://www.herbert-brandt.de/produkte/index.php>



http://www.elasto-gmbh.de/puteile_formteile.php

Motivation

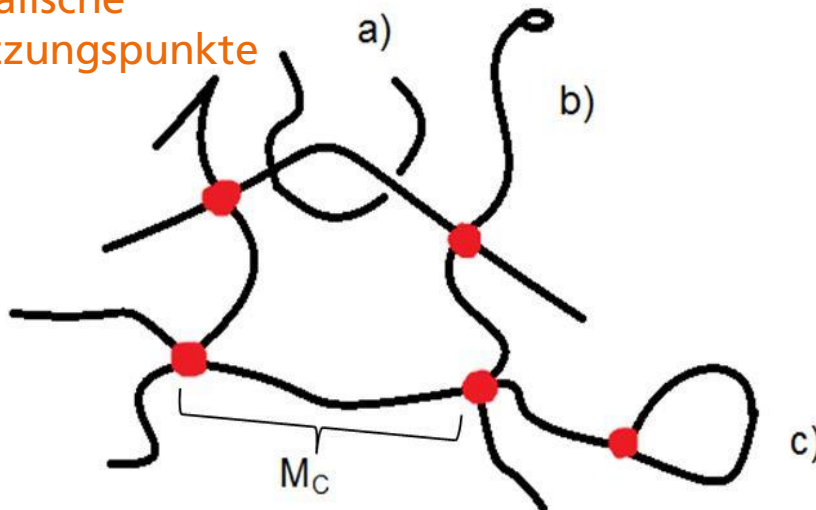


- Verbesserte Schwingfestigkeitsuntersuchungen an Elastomerbauteilen: Lager, Dichtungen, O-Ringe, Walzen ...
- Möglichkeit der Beschleunigung von Schwingfestigkeitsuntersuchungen durch thermische Voralterung ?
 - Thermische Alterungsexperimente an Naturkautschuk-Compounds
 - Kombination von Schwingfestigkeitsuntersuchungen und Elastomercharakterisierung zum Verständnis der Vorgänge während der thermischen Alterung
- Kontinuierliche und diskontinuierliche Messungen mit verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden

Grundlagen

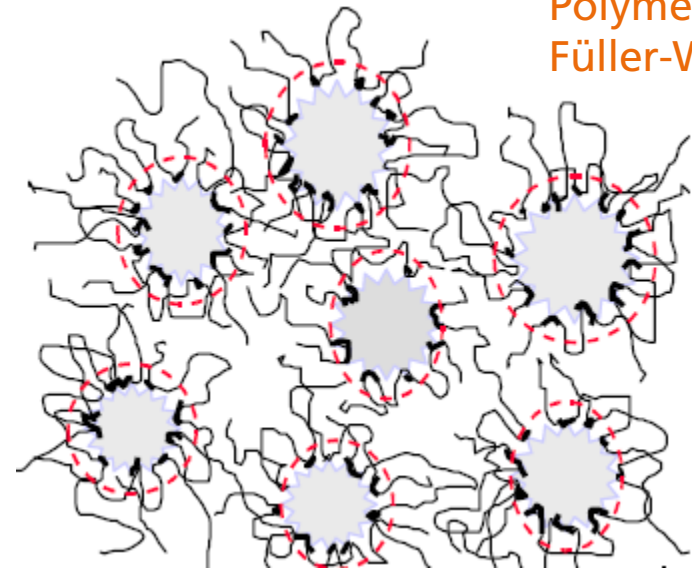
- Vernetzungsgrad und Art der Vernetzungspunkte bestimmen die physikalischen Eigenschaften der Elastomere
 - Chemische Vernetzungspunkte → Vulkanisation oder Alterung
 - Physikalische Vernetzungspunkte → Verschlaufungen, Polymer-Füller-Wechselwirkungen (zus. Füller-Füller-WW)

Chemische und
physikalische
Vernetzungspunkte



Vrana, Polymerphysik

Polymer-
Füller-WW

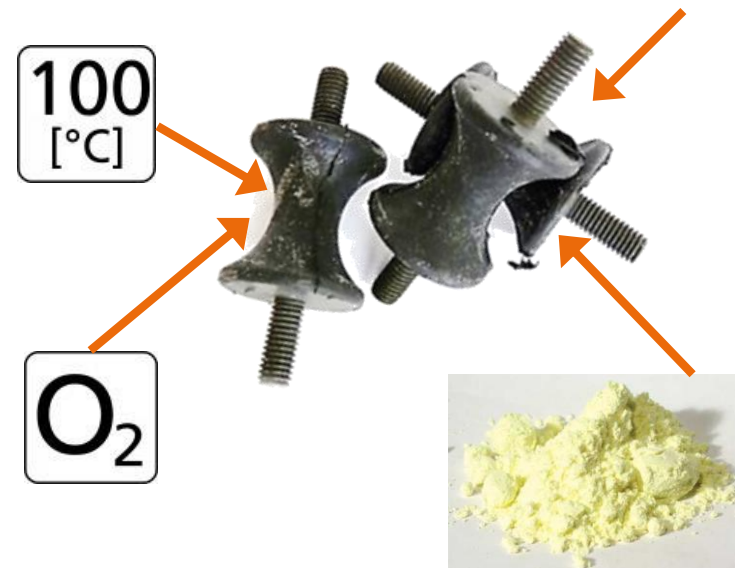
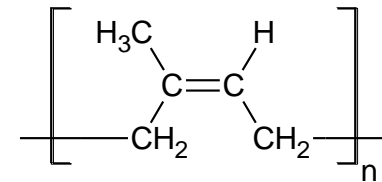


M. Krause, Diss. Freiburg 2002

M_c – Molekulargewicht des Netzbogens

Konzept: Materialien und Alterung

- Naturkautschuk (NR) Compounds
 - mit typischem Additivpaket
 - schwefelvernetzt
 - ohne und mit Füllstoff (Ruß, 50 phr)
- Thermische Alterung bei verschiedenen Temperaturen
 - in Luft (aerobe Alterung)
 - in N₂ (anaerobe Alterung)



Konzept: Kopplung von Ermüdungsversuchen und Materialcharakterisierung



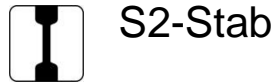
- Kraft- und weggeregelte Schwingfestigkeitsuntersuchungen
 - **Wöhlerkurven** → Anzahl der Schwingspiele bis zum Versagen (MTTF)
 - *Kraftgeregelt (konst. Spannungsamplitude)*
 - *Weggeregelt (konst. Dehnungsamplitude)*

- Kontinuierliche und diskontinuierliche Prüfung & Charakterisierung
 - Thermo-physikalische Eigenschaften
 - **Netzwerkstruktur**
 - Chemische Analyse von Extrakten und Pyrolyseprodukten
 - **Abbauprodukte und lösliche Bestandteile**

Versuchsprogramm und Methoden

90 [°C] 100 [°C] 110 [°C] N₂ O₂

Probekörper



S2-Stab



Prüfstab
Rechteckig



Prüfdisk
Rund

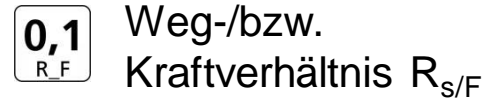
Parameter



Auslagerungs-
temperatur



Auslagerungs-
medium



Weg-/bzw.
Kraftverhältnis $R_{S/F}$

Schwingfestigkeit



Lebensdauer-
experimente



Konst. Amplitude
+ Kraftgeregelt



Konst. Amplitude
+ Weggeregelt

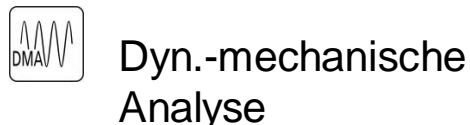
Materialcharakterisierung



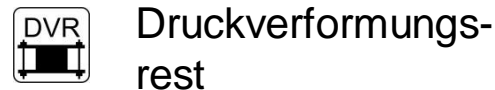
Stufenweise
Zugprüfung



Spannungs-
relaxation



Dyn.-mechanische
Analyse



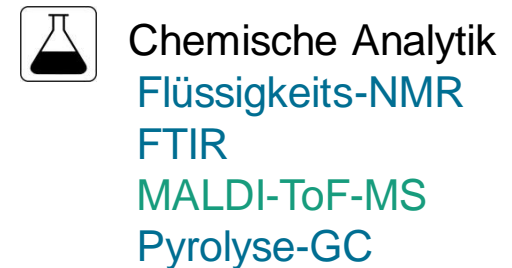
Druckverformungs-
rest



Festkörper-NMR



Quellungs-
experimente

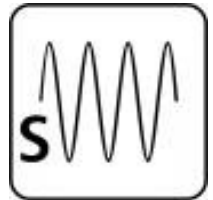
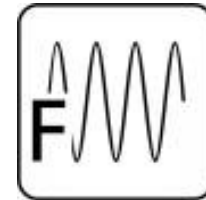
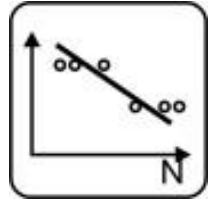
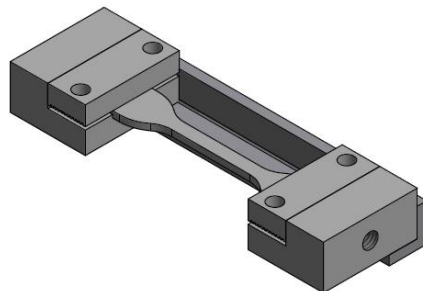
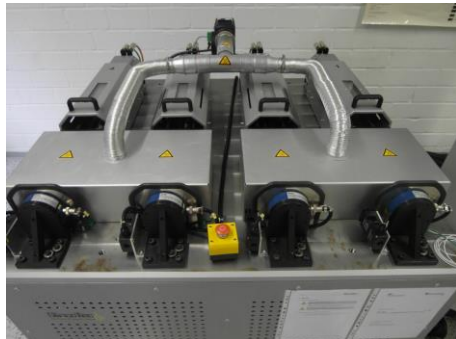


Chemische Analytik
Flüssigkeits-NMR
FTIR
MALDI-ToF-MS
Pyrolyse-GC

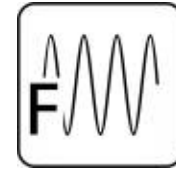
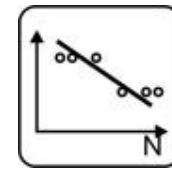
Methoden

Schwingfestigkeit

- Schwingfestigkeitsversuche bei Raumtemperatur mit kontinuierlich begleitender Analyse
- Umrüstung Prüftechnik auf S2 Stäbe (kleine Kräfte, Zugschwellbelastung, Einspannung)

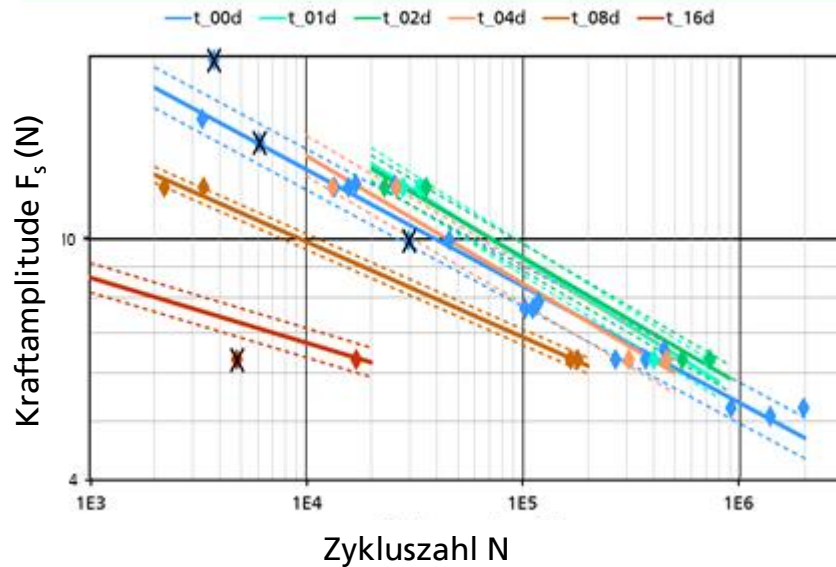


Kraftgeregelte Schwingfestigkeitsversuche

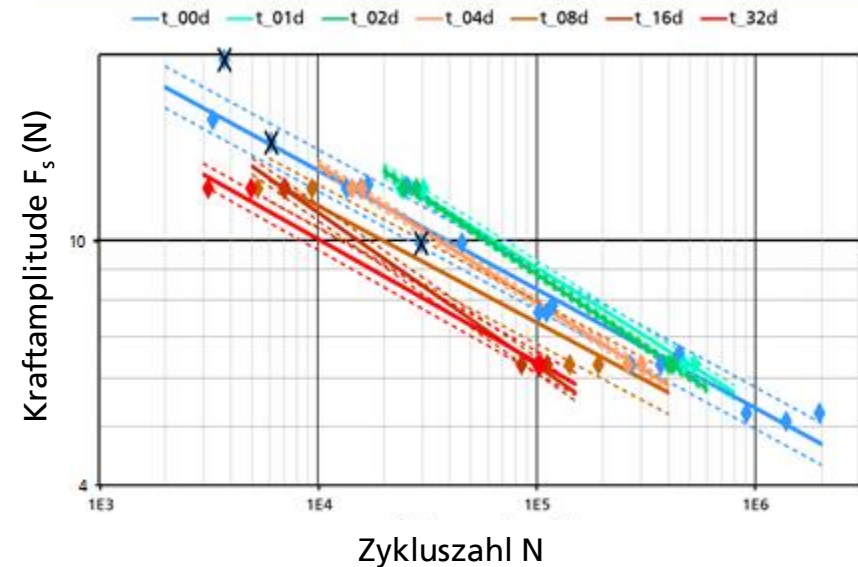


Anzahl der Schwingspiele bis zum Versagen

Luft (O₂)

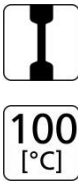
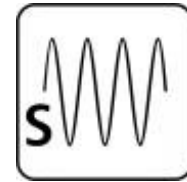
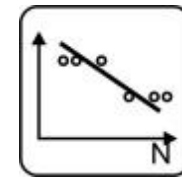


Stickstoff (N₂)



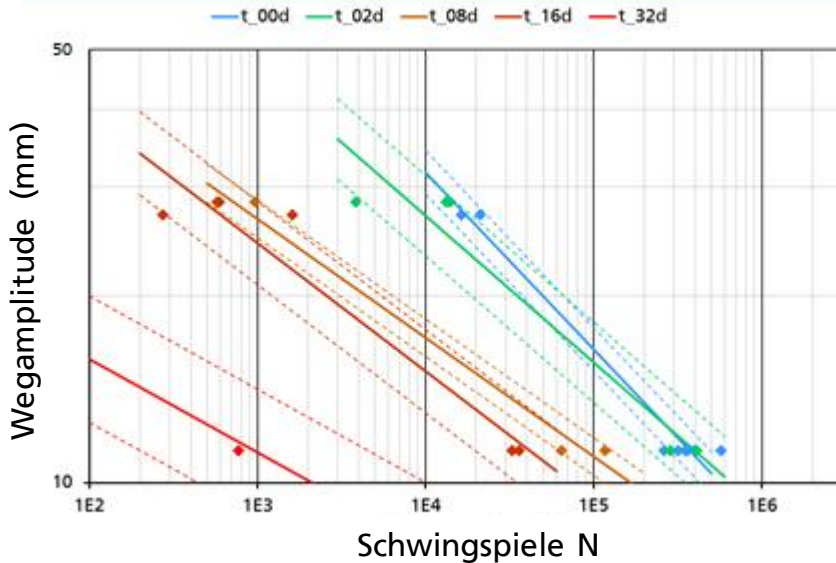
Thermische Alterung @ 110 °C / 0, 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Tage
Versuchstemperatur: 25°C

Wegeregelte Schwingfestigkeitsversuche

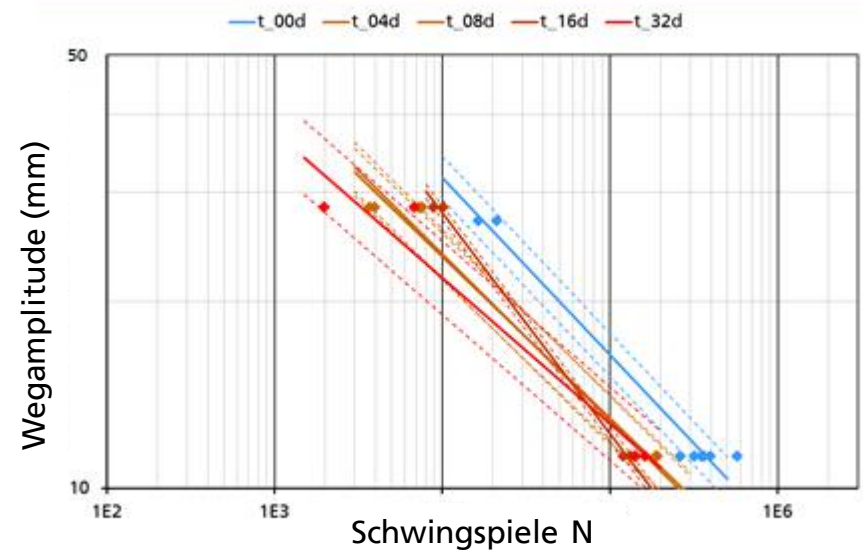


Anzahl der Schwingspiele bis zum Versagen

Luft (O₂)

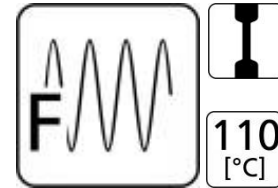


Stickstoff (N₂)



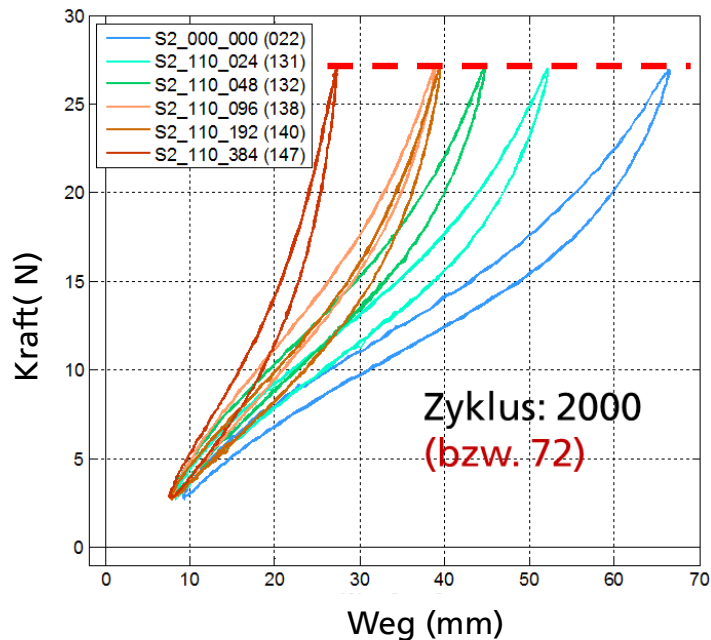
Thermische Alterung @ 100 °C / 0, 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Tage

Kraftgeregelte und weggeregelte Schwingfestigkeitsversuche

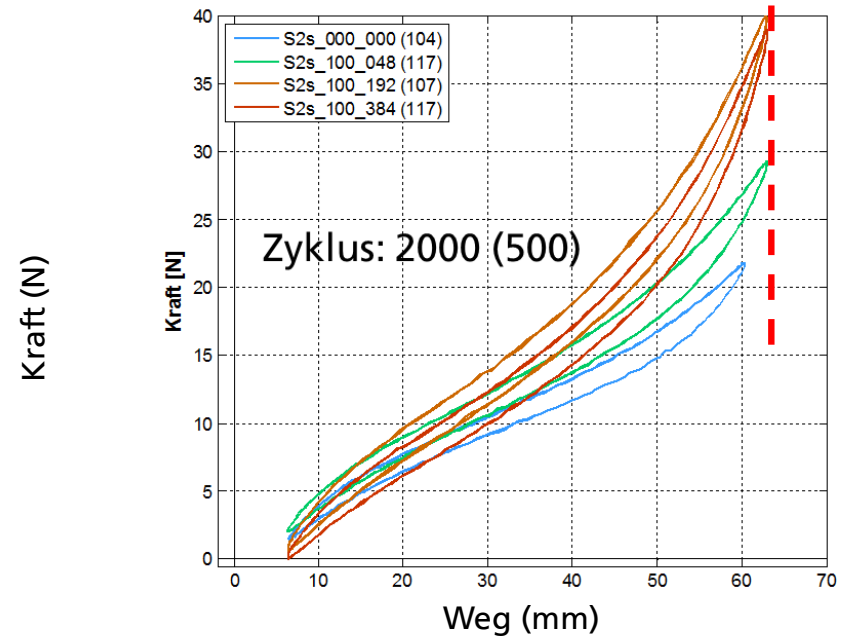


Kraft-Weg-Hysteresekurven

Kraftgeregelt



Weggeregelt



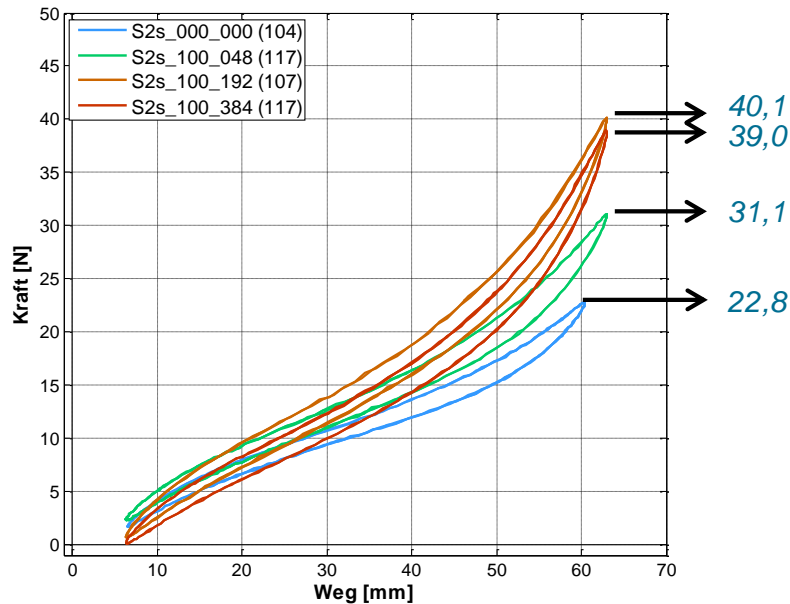
Thermische Alterung @ 110 °C / 0, 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Tage

Umrechnung von Weg → Kraft



- Übertragung der für in den Hysteresen erreichten Kraftwerte als Bewertungsgrundlage für die Wöhlerlinie

Versuche bei $s = 60 / 6 \text{ mm}$

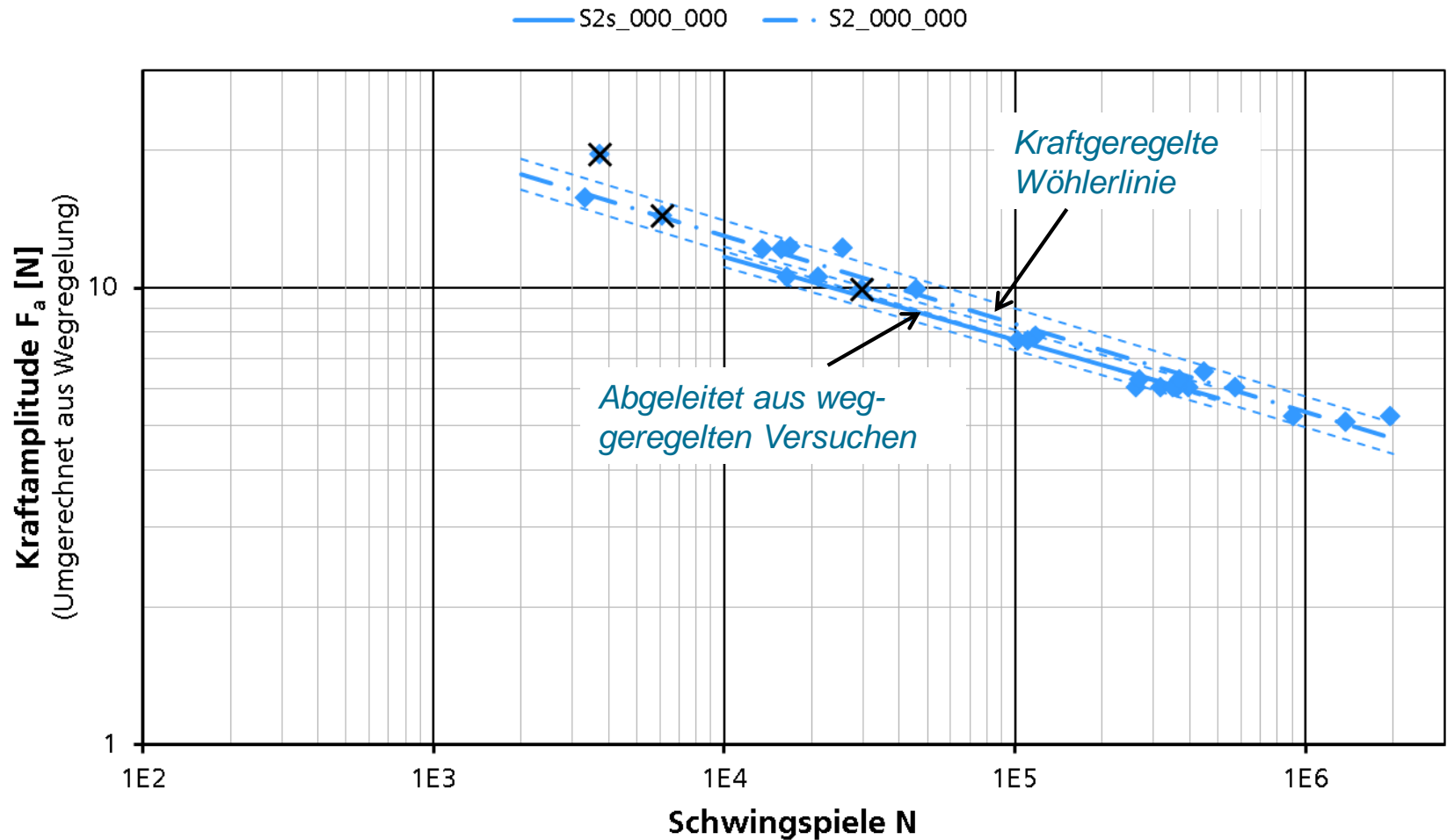


Weg->Kraft	s=60/6	s=25/2,5
ungealtert	22,8/1,65	13,2/1,1
2 Tage	31,1/2,3	15/1,2
8 Tage	40,1/0,6	19,8/0,6
16 Tage	39/0,1	18,9/0,6

- ➔ Berechnung Kraftamplituden
- ➔ Regression der Wöhlerlinien auf Basis der Kraft

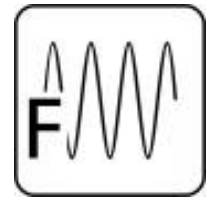
Vergleich der Versuchsarten (kraft- und weggeregelt)

Am Beispiel ungealterter Proben, ähnliche Streuung für alle Alterungszeiten



Zusammenfassung Wöhlerversuche

Wöhlerlinie und Netzwerkstruktur

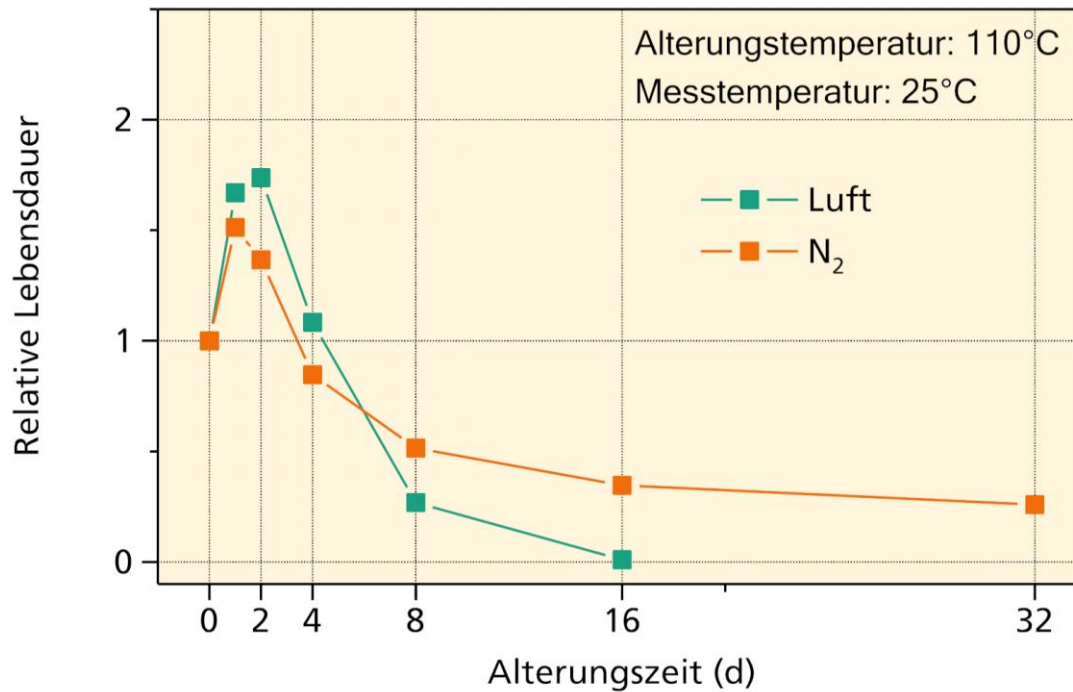
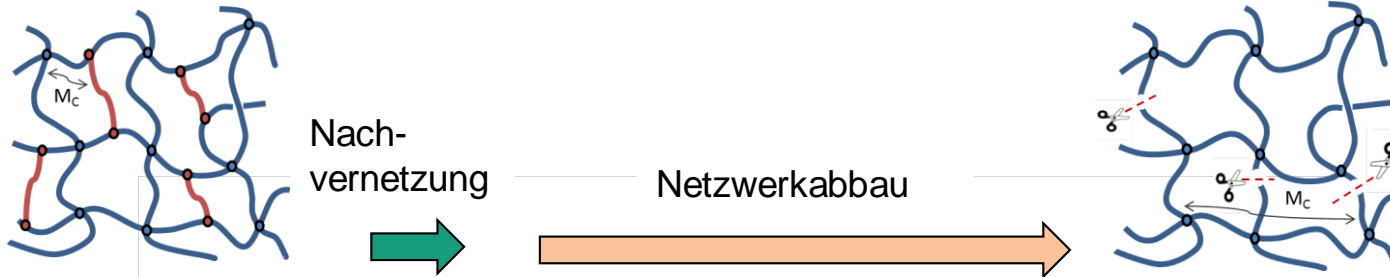


0,1
R_F

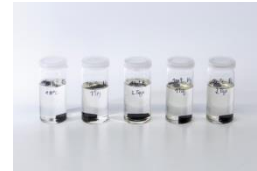
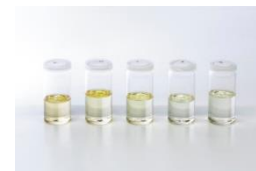
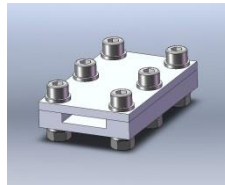
O₂

N₂

110
[°C]

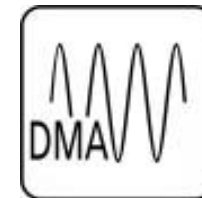


Physikalische und Chemische Elastomercharakterisierung

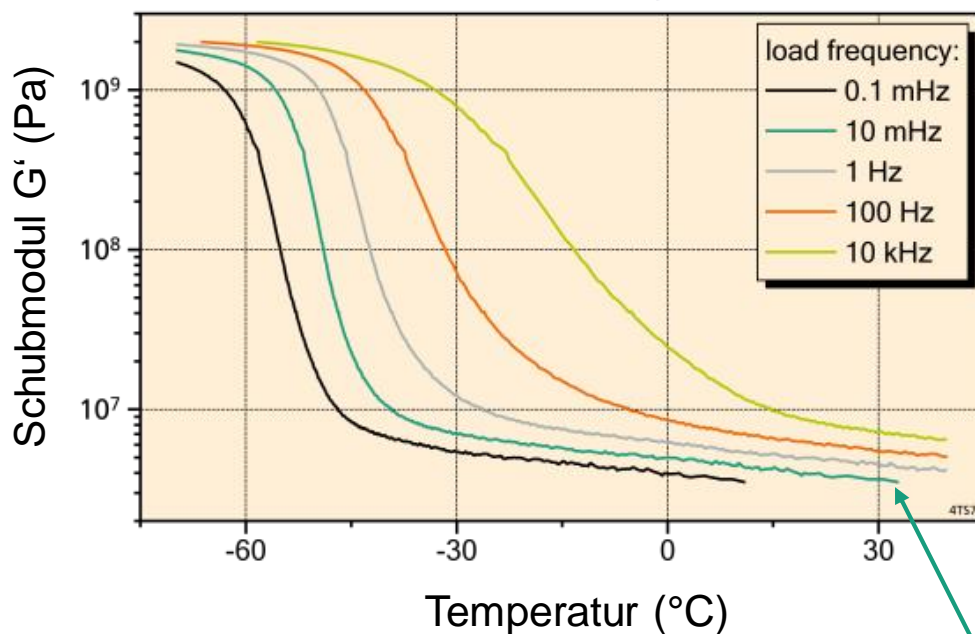


Methoden

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

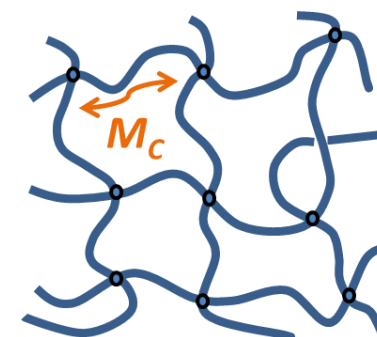


Dynamischer
Glasübergang



Gummiplateau

$$G'_P \sim \frac{1}{M_C}$$

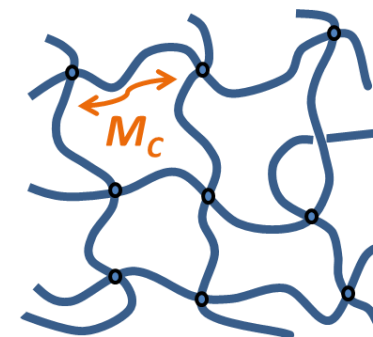
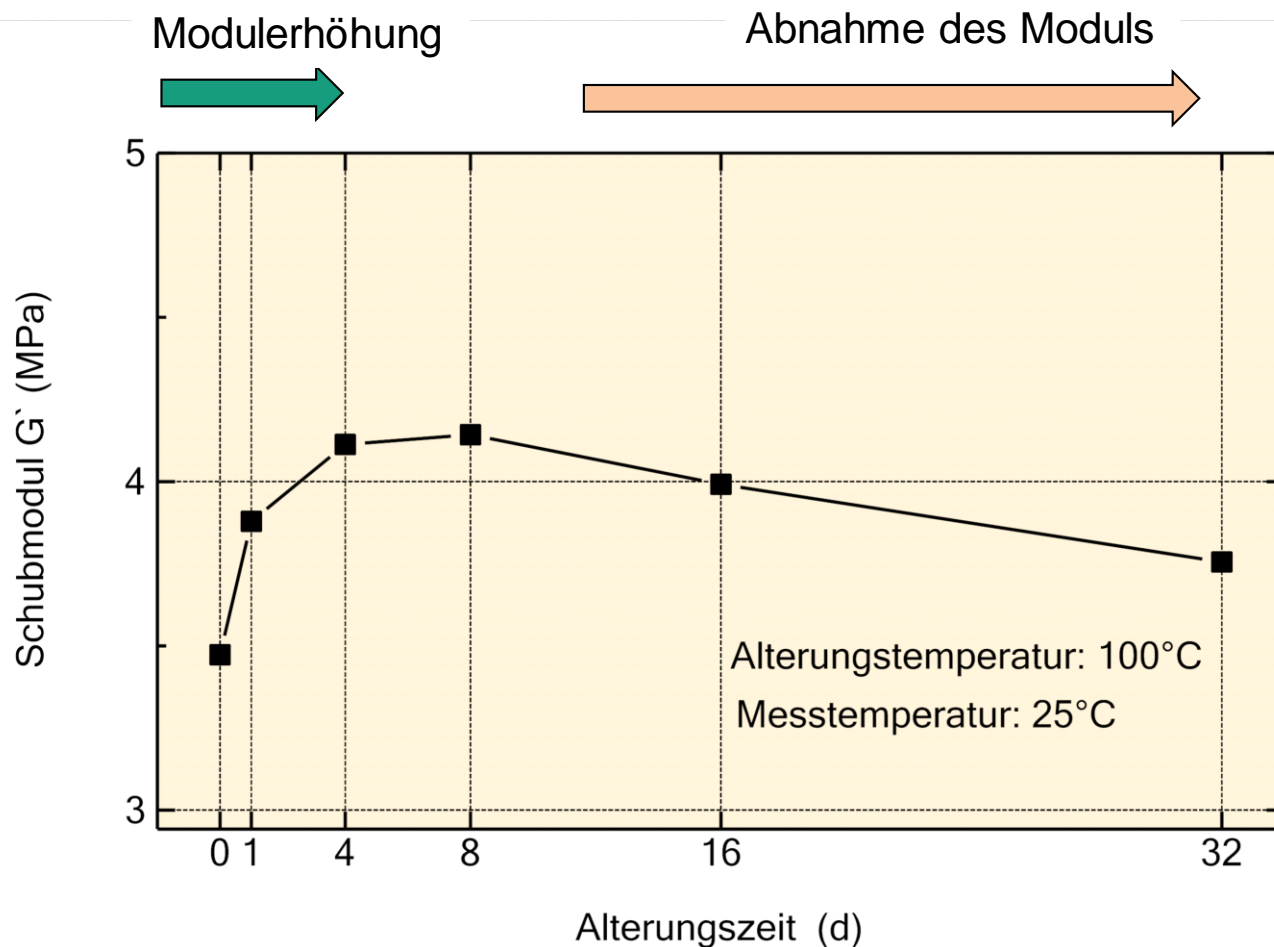
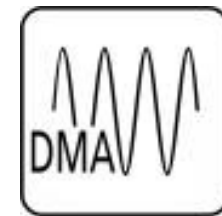


M_C - Molmasse des Netzbogens



Ergebnisse

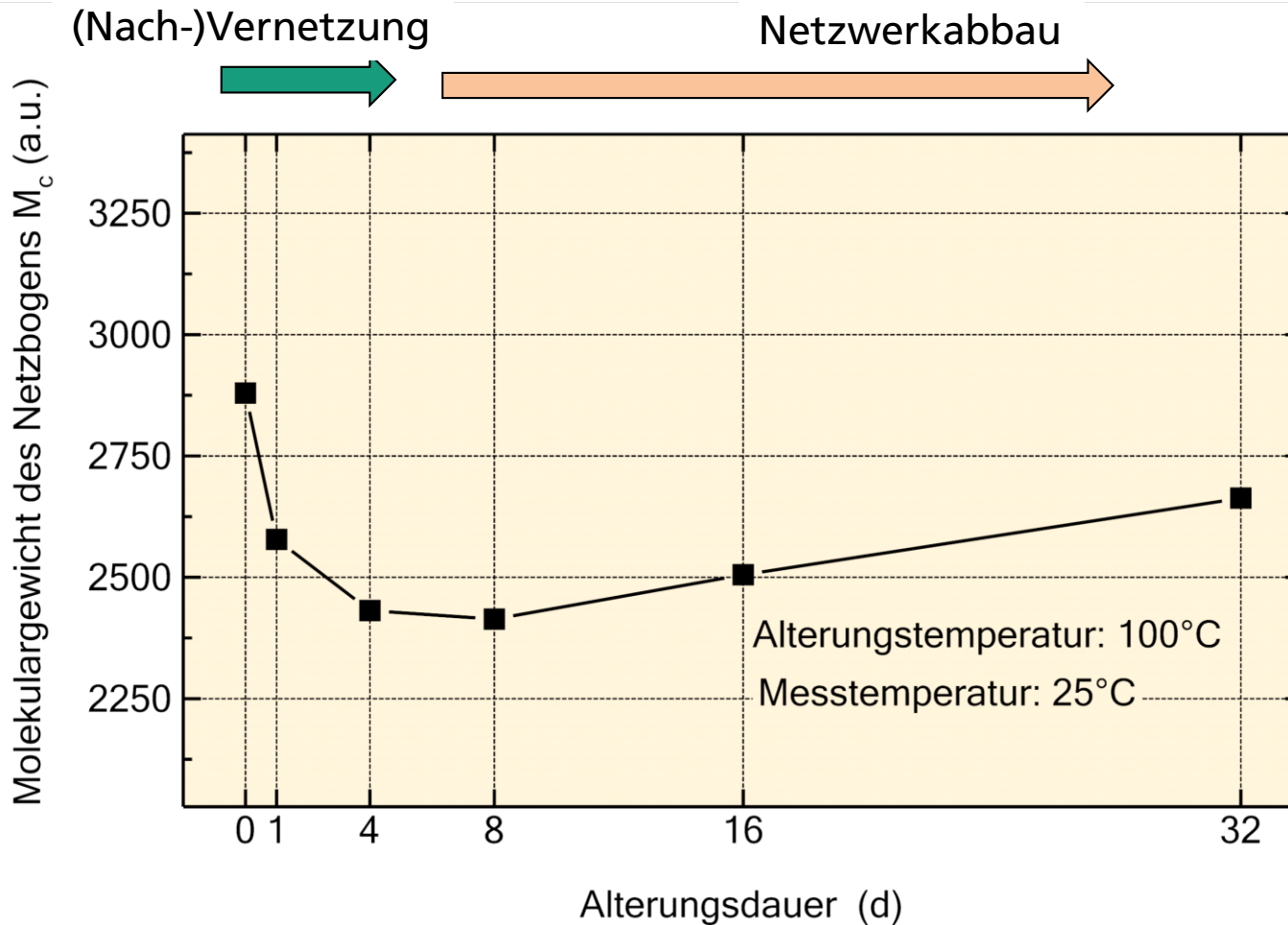
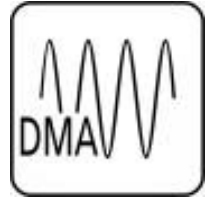
Schubmodul aus DMA, Steifigkeit



M_c – Molekulargewicht des Netzbogens

Molekulargewicht des Netzbogens

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

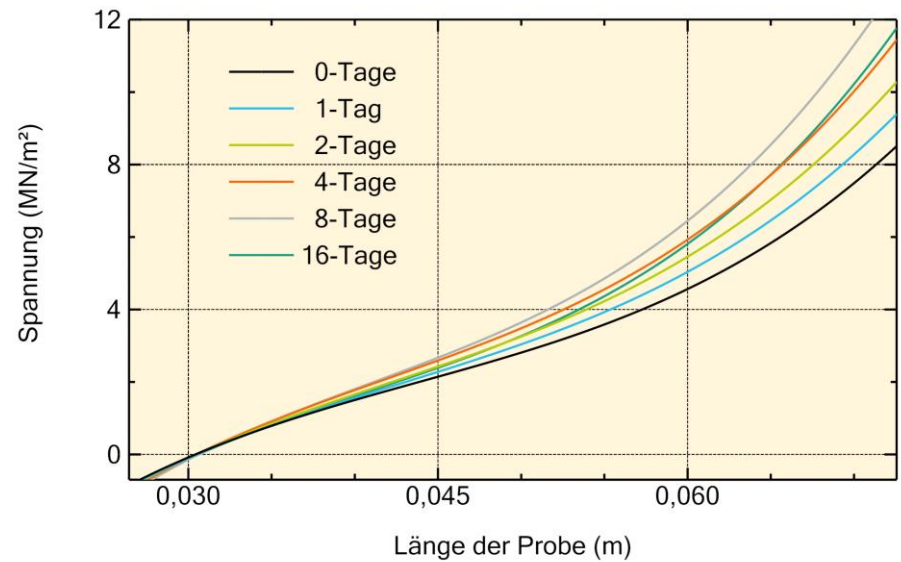
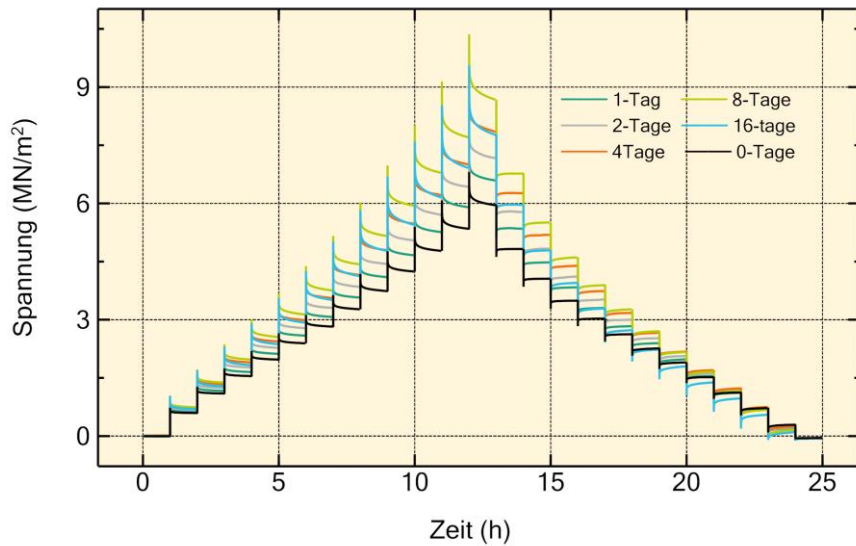
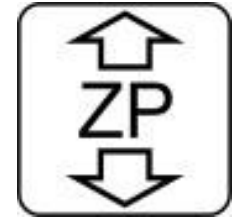


Molekulargewicht des Netzbogens:

$$M_c \sim \frac{1}{G'}$$

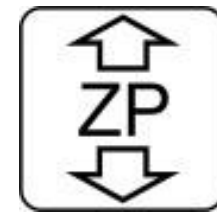
Methoden

Stufenweise Zugversuche mit Spannungsrelaxation



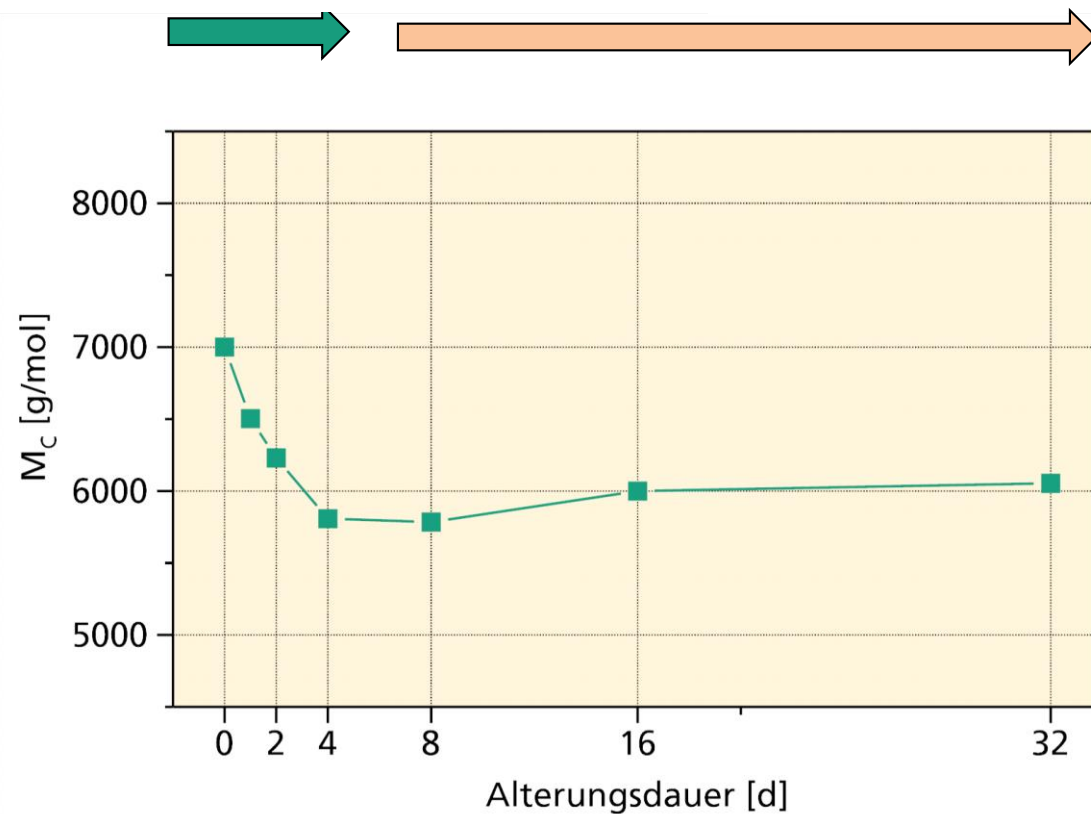
Methoden

Stufenweise Zugversuche mit Spannungsrelaxation



(Nach-)Vernetzung

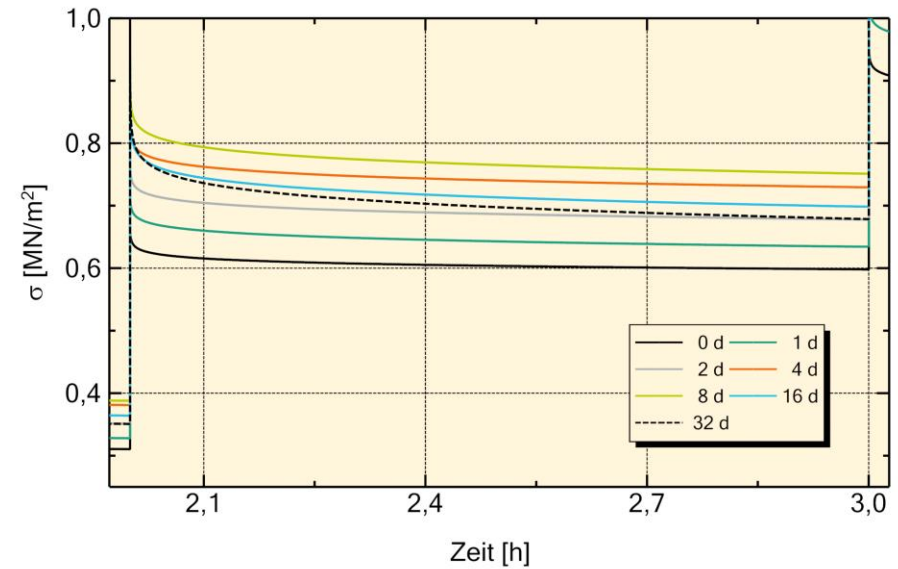
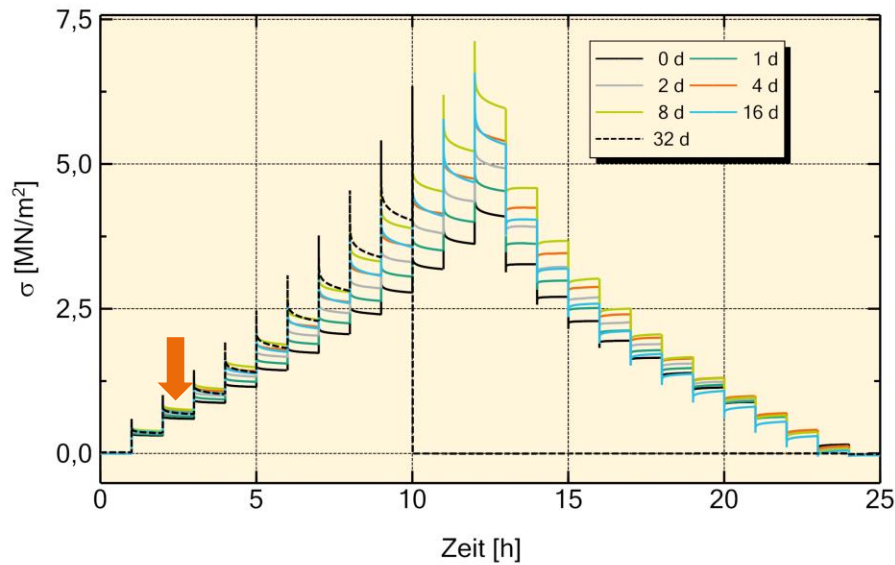
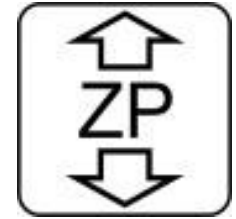
Netzwerkabbau



$$\sigma = 3 \frac{\rho RT}{M_c} (\lambda - 1)$$

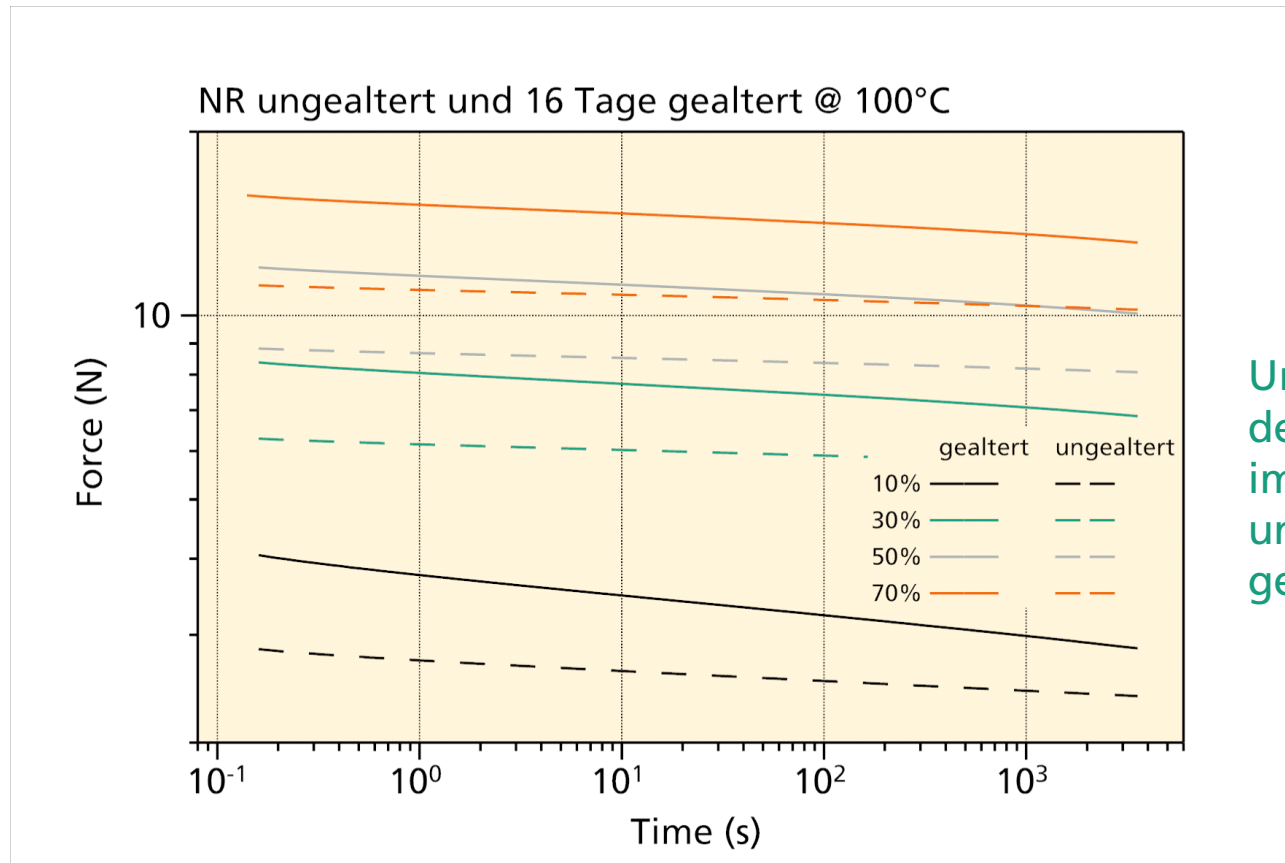
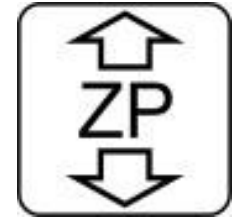
Methoden

Stufenweise Zugversuche mit Spannungsrelaxation



Methoden

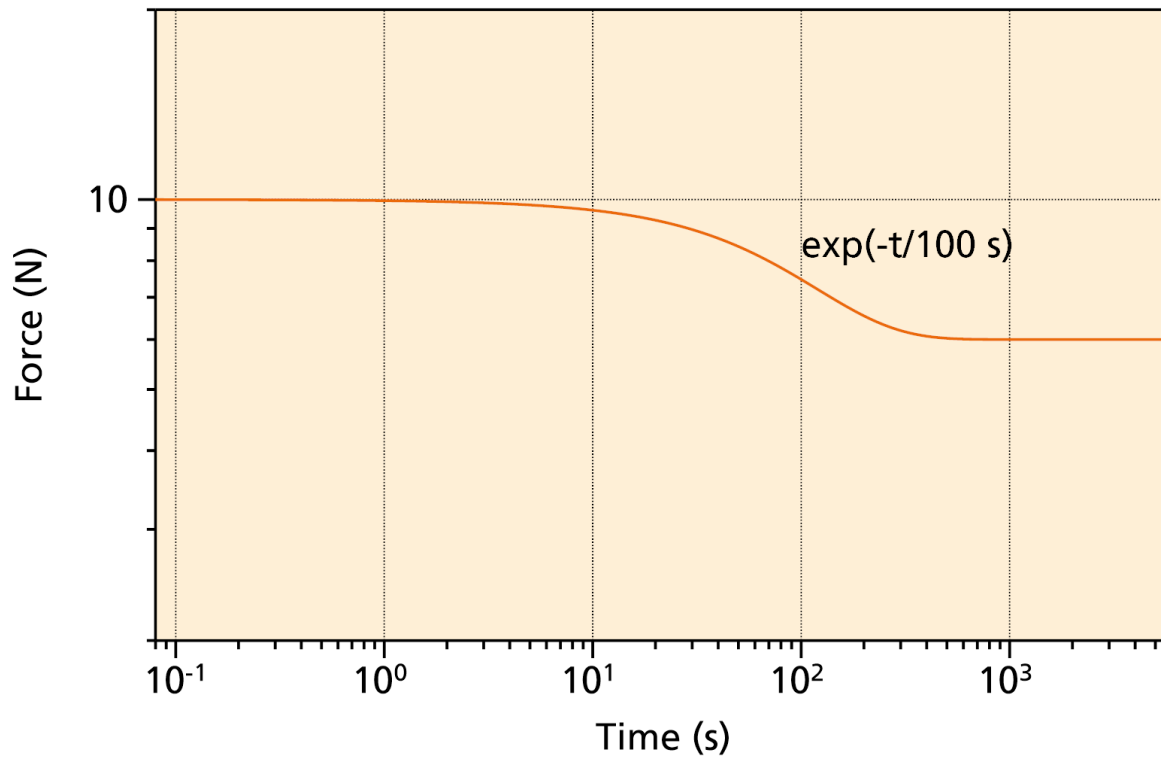
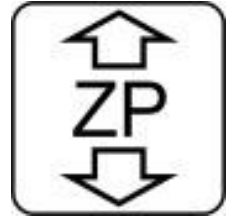
Stufenweise Zugversuche mit Spannungsrelaxation



Unterschiede sowohl in der Amplitude als auch im Anstieg zwischen ungealterten und gealterten Proben

Methoden

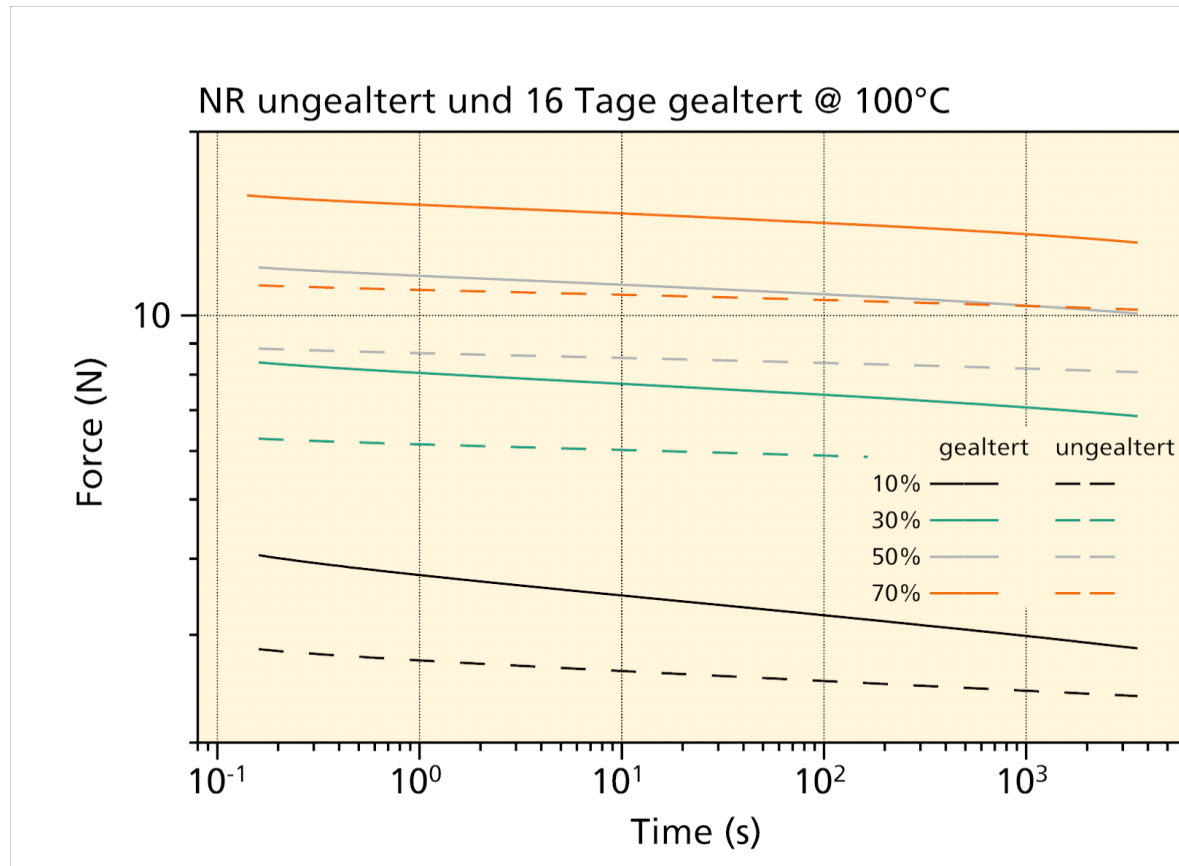
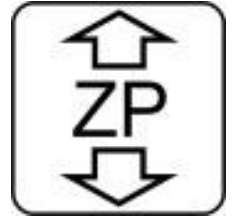
Stufenweise Zugversuche mit Spannungsrelaxation



Ein exponentieller Abfall ist viel zu steil!

Methoden

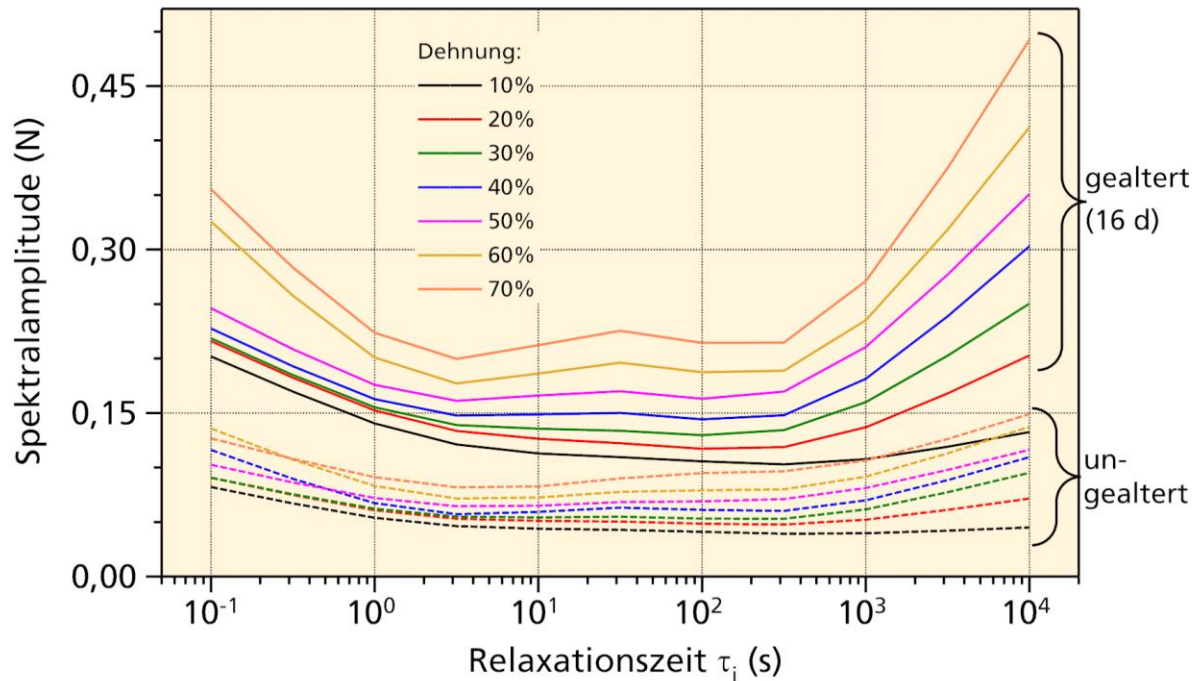
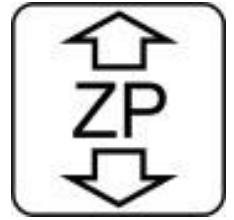
Stufenweise Zugversuche mit Spannungsrelaxation



→ Summe von exponentiellen Abfällen mit charakteristischen Zeiten von 2 Punkten pro Dekade

Methoden

Stufenweise Zugversuche mit Spannungsrelaxation



Prony-Serie (mit Regularisierung)

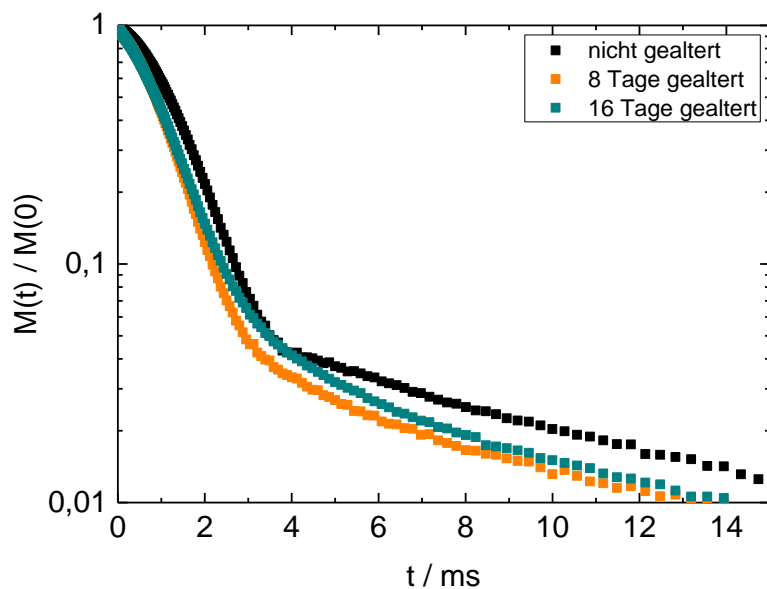
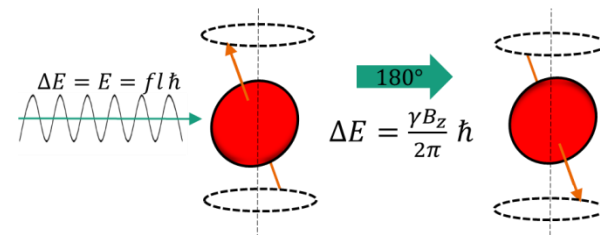
Veränderung des Anstiegs bei kurzen und langen Zeiten

Methoden

Festkörper-NMR



- Gemessen werden
 - Spin-Spin-Relaxationszeit T_2
 - Magnetisierungsabfall $M(t)$
 - Anpassung von $M(t)$ mit Gotlieb-Modell

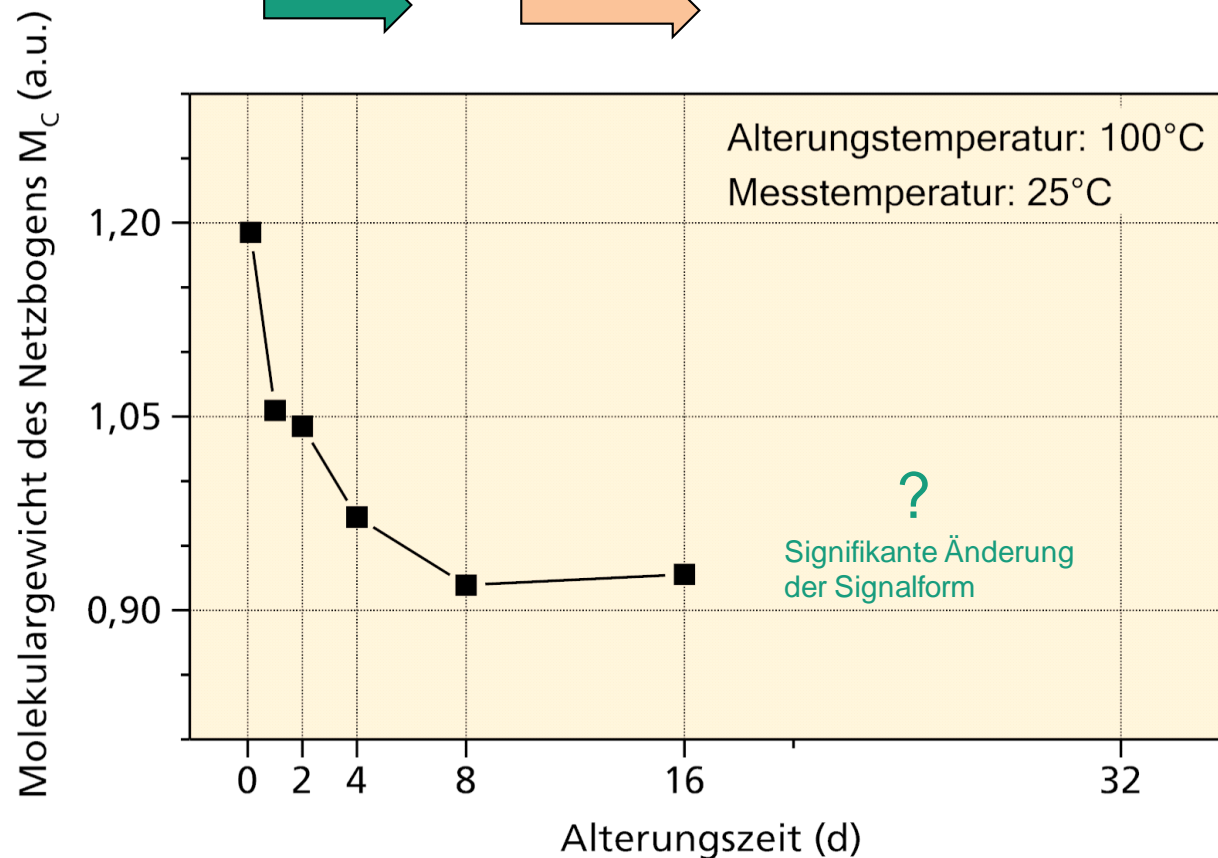


Molekulargewicht des Netzbogens

Festkörper-NMR

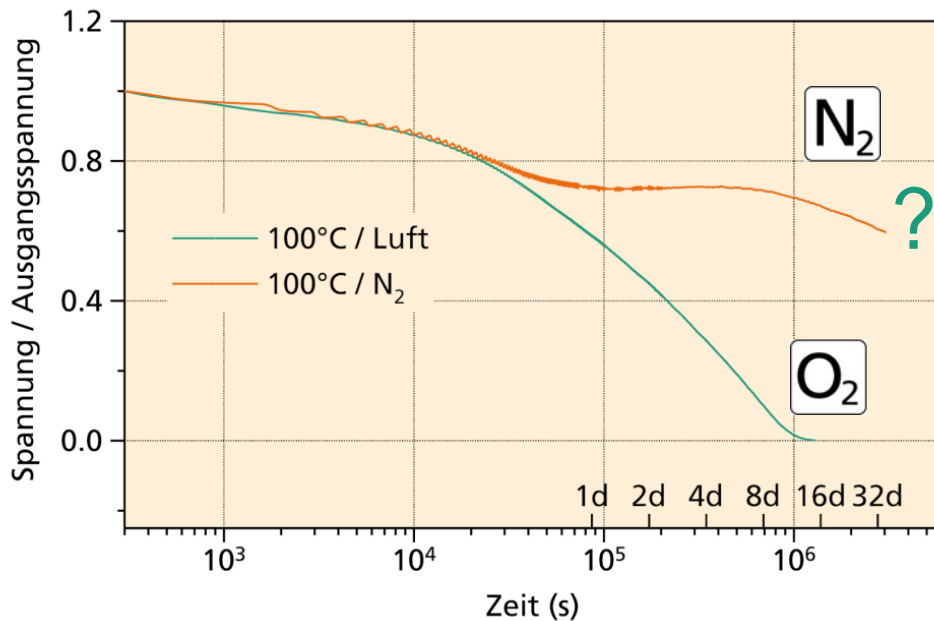


(Nach-)Vernetzung Netzwerkkabbau (?)

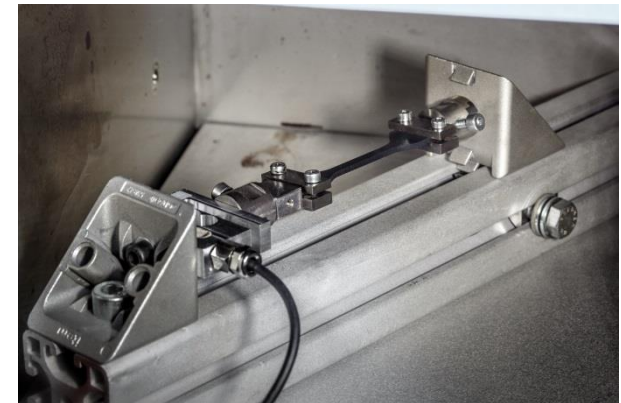
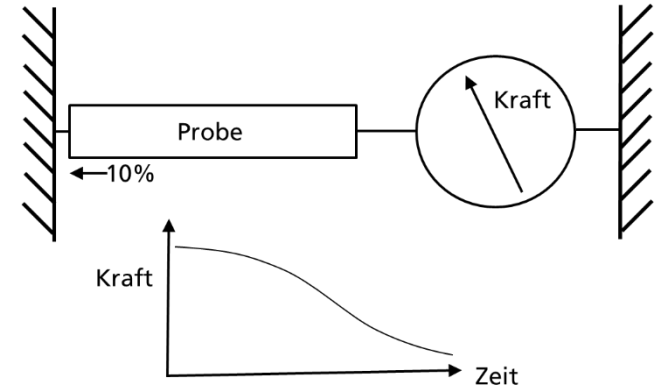


Methoden

Spannungsrelaxation während der thermischen Alterung



Thermooxidativer Abbau in Luft

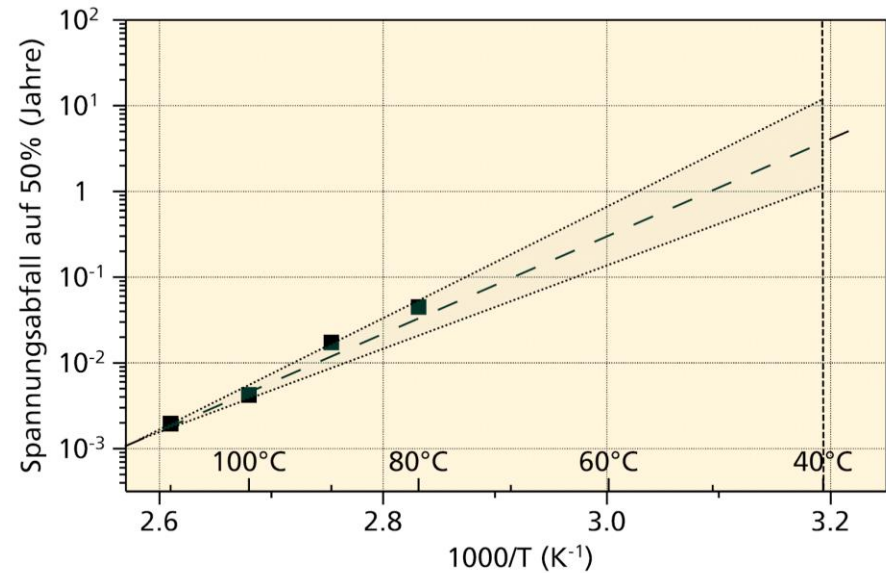
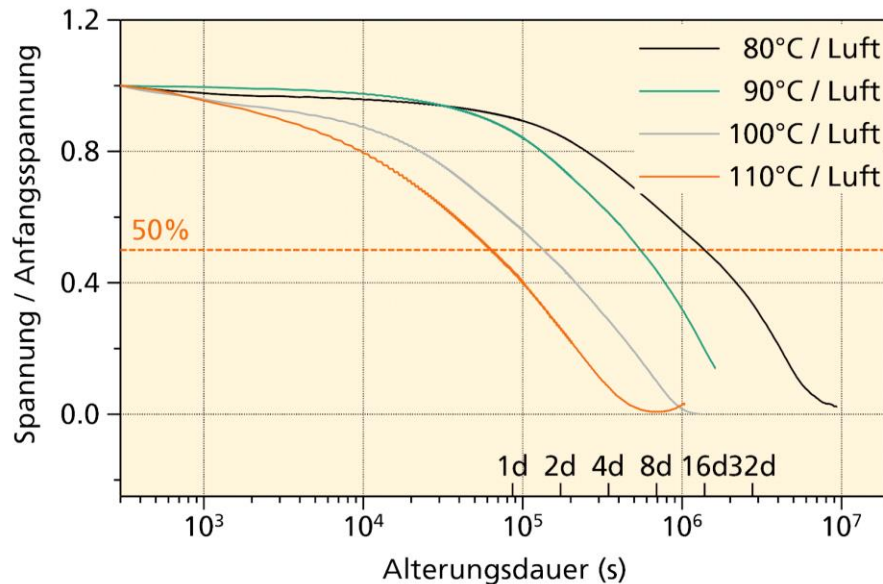


Spannungsrelaxation

Extrapolation durch Arrhenius-Gesetz



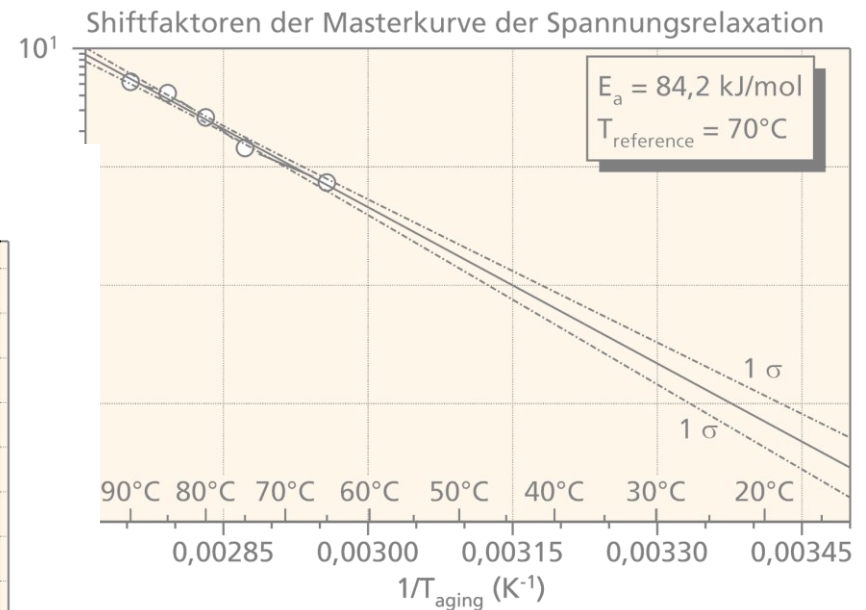
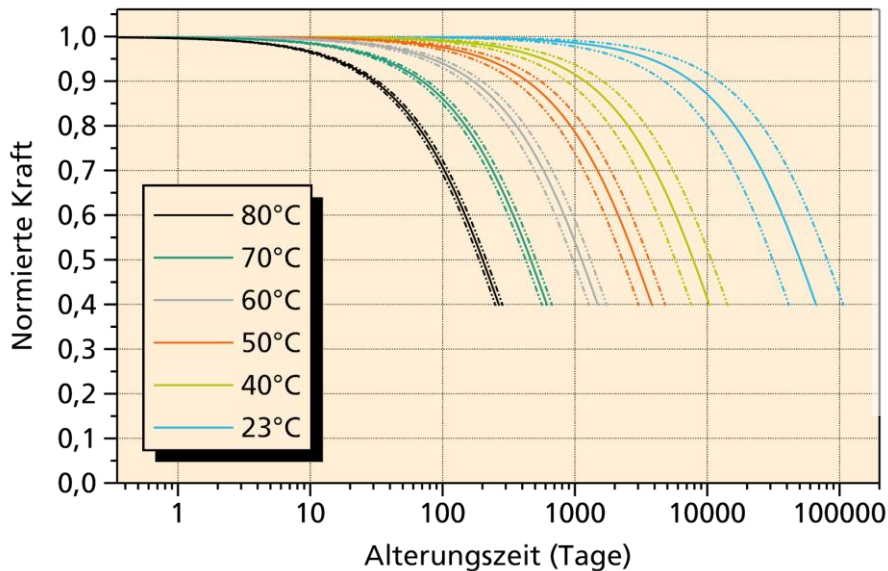
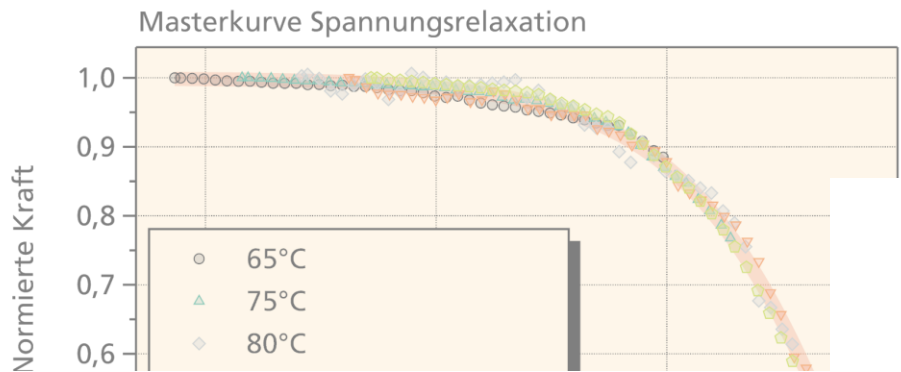
- Thermische Alterung in Luft
 - Netzwerkabbau durch thermo-oxidative Alterung



6-kanaliger Messaufbau für die Spannungsrelaxation

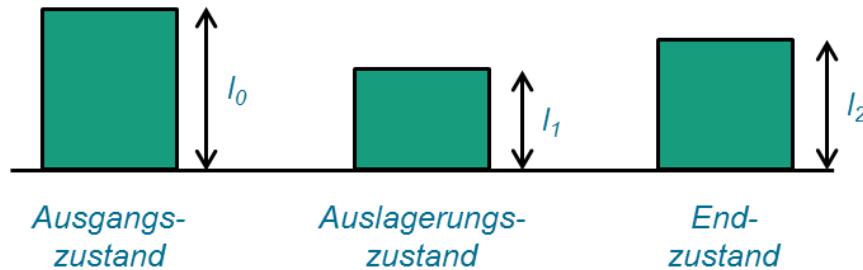
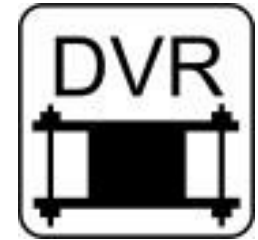


6-kanaliger Messaufbau für die Spannungsrelaxation



Methoden

Druckverformungsrest



$$DVR = \frac{l_0 - l_2}{l_0 - l_1} \cdot 100$$

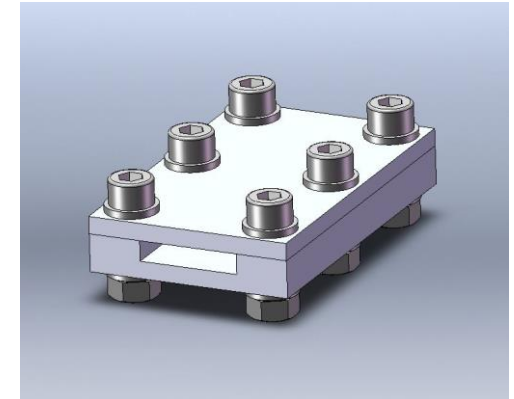
l_0 - Ursprüngliche Höhe

l_1 - Höhe des Abstandhalters

l_2 - Höhe nach der Entspannung

$DVR = 100 \rightarrow$ Probe verbleibt in verformtem Zustand

$DVR = 0 \rightarrow$ Probe kehrt zur Ausgangsdicke zurück.



Ergebnis

Druckverformungsrest



100 % → Probe verbleibt im verformten Zustand

0 % → Probe kehrt zur Ausgangsdicke zurück

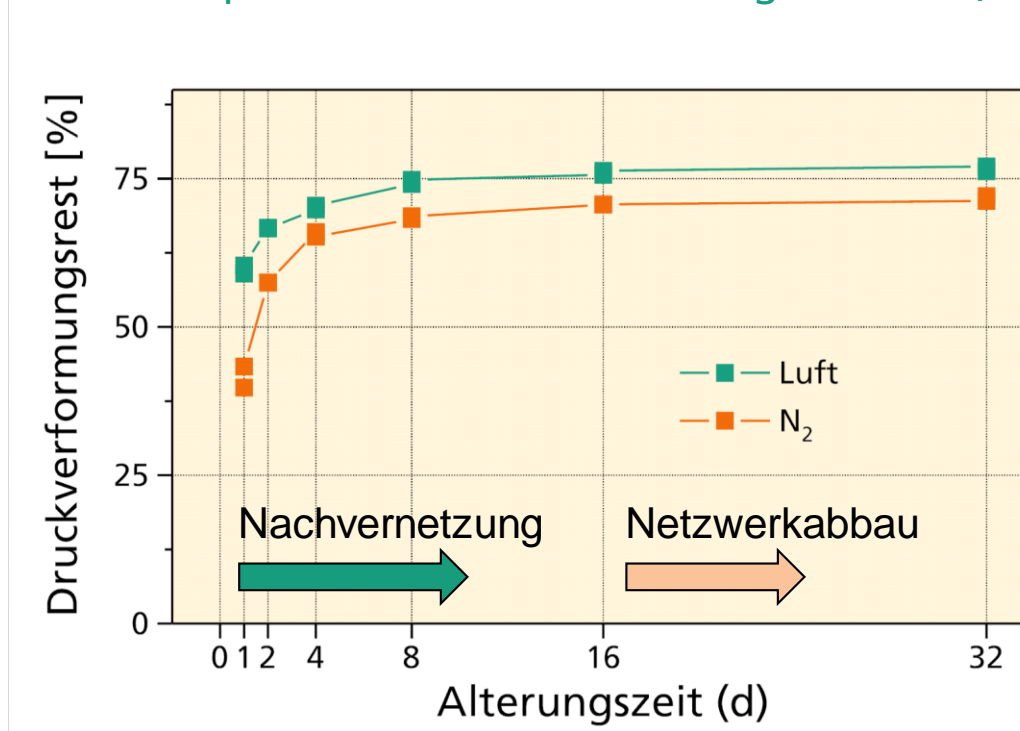
→ DVR "sieht" hauptsächlich neue Vernetzungsbrücken ("Federn")



110
[°C]

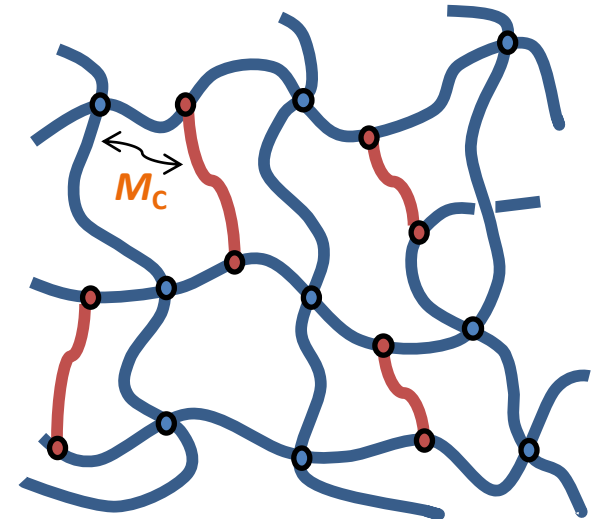
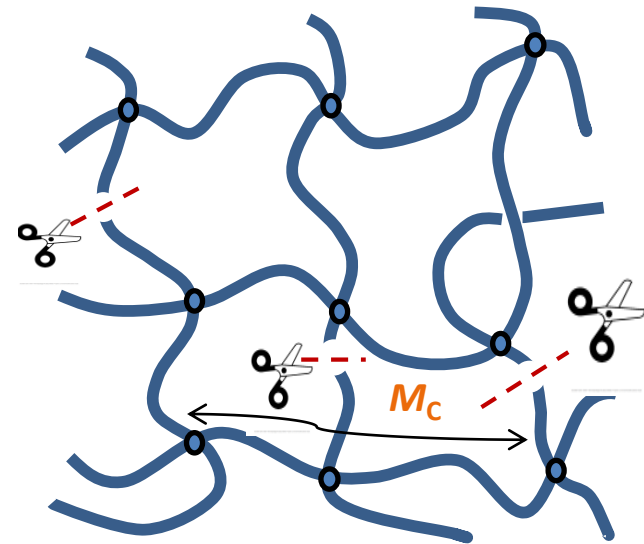
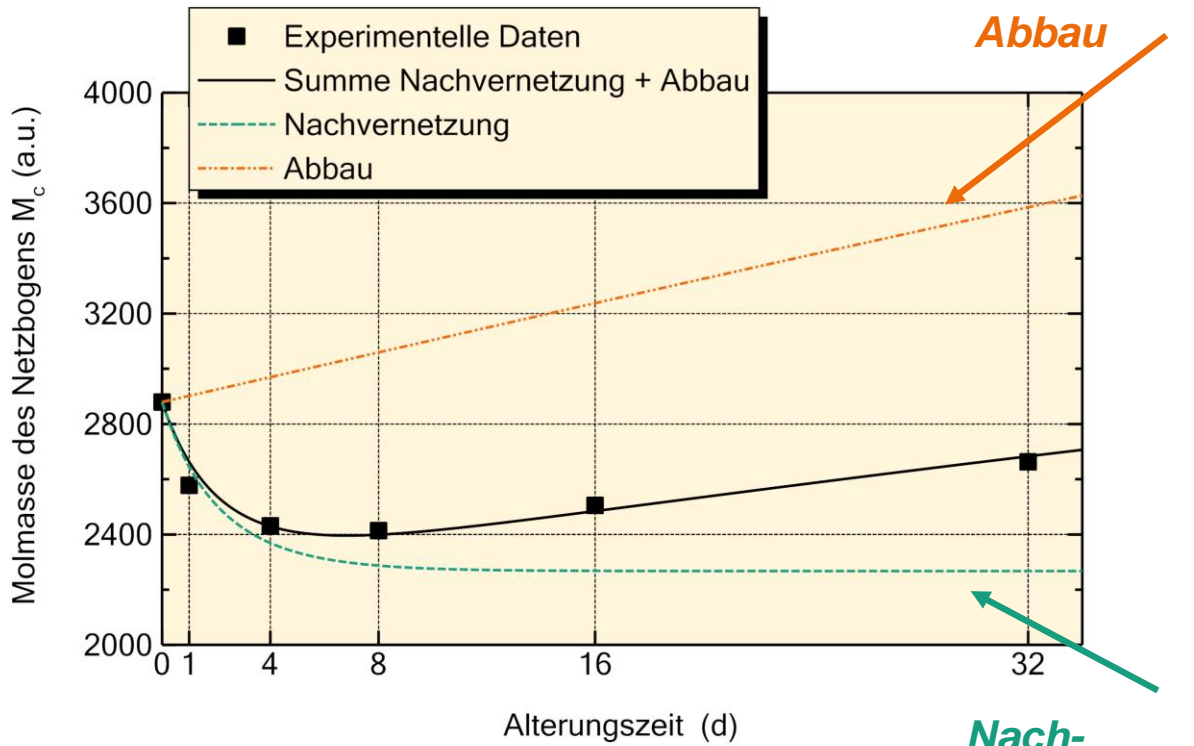
N₂

O₂



Modell

Molmasse des Netzbogens

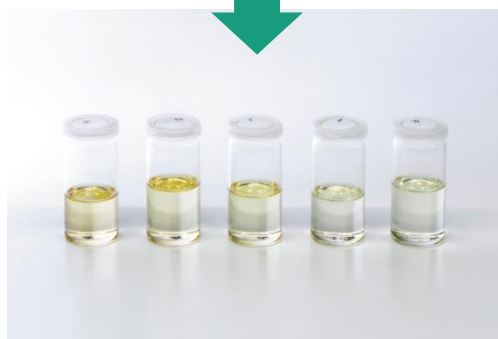
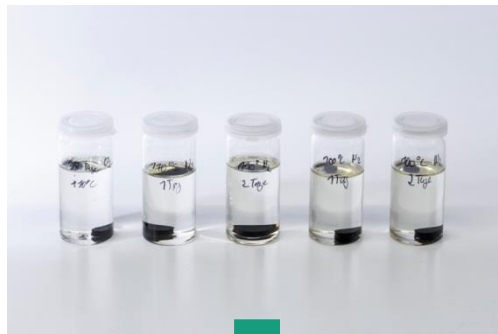


Methode

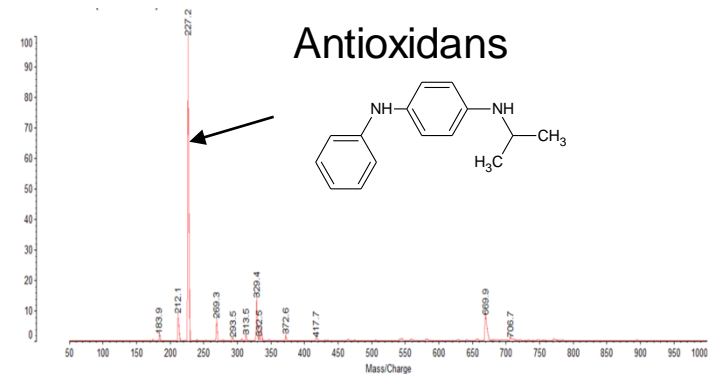
Chemische Analytik (z.T. an Extrakten)



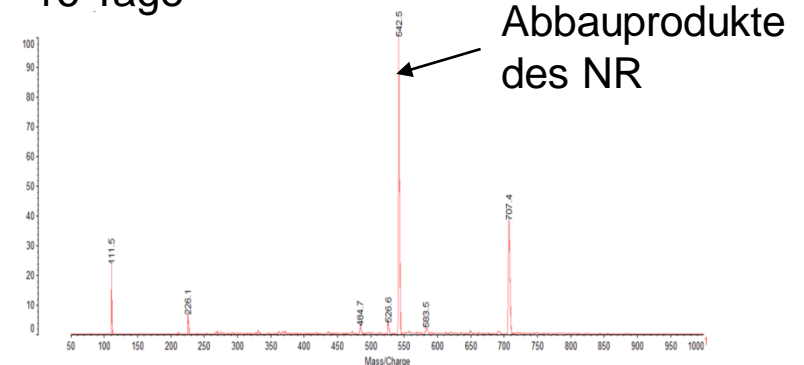
- Flüssigkeits-NMR
- FTIR
- MALDI-ToF-MS
- Pyrolyse-GC



1 Tag



16 Tage



Zusammenfassung

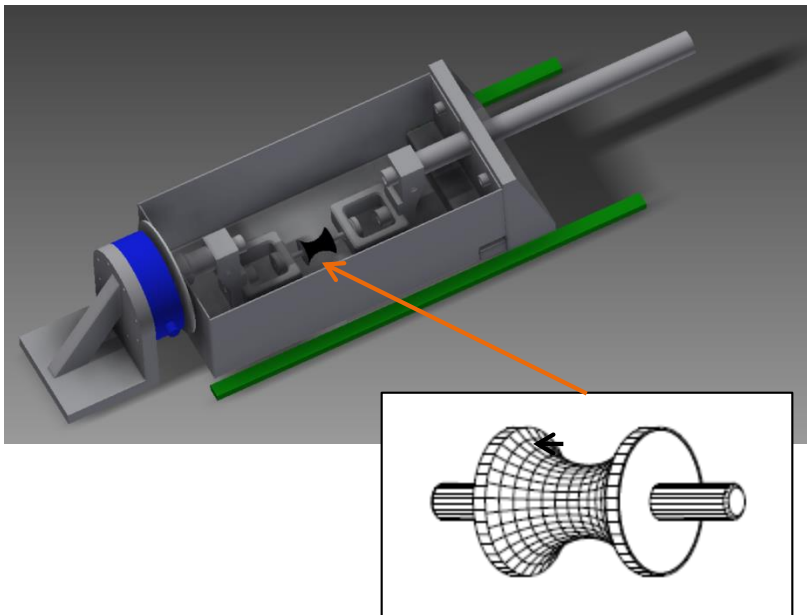
Kopplung von Betriebsfestigkeitsuntersuchungen mit phys./chem. Charakterisierung einer Modellmischung auf Naturkautschukbasis zur Untersuchung der thermischen Alterung:

- Aufbau, Anpassung und Weiterentwicklung von physikalischen und chemischen Methoden zur Elastomercharakterisierung
 - Einflusses der thermischen Voralterung auf die Schwingfestigkeit und phys. Eigenschaften, differenziert nach umgebendem Medium und Auslagerungstemperatur
 - Zusammenhang von alterungsabhängigen Veränderungen der Molmasse des Netzbogens und der Schwingfestigkeit
- Bereitstellung einer „Toolbox“ zur Elastomerprüfung
- Ableitung von zeitraffenden Alterungsprozeduren und Prüfverfahren für Elastomermaterialien

Ausblick

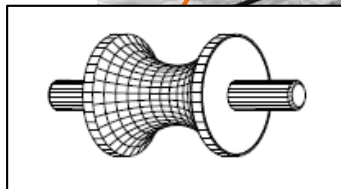
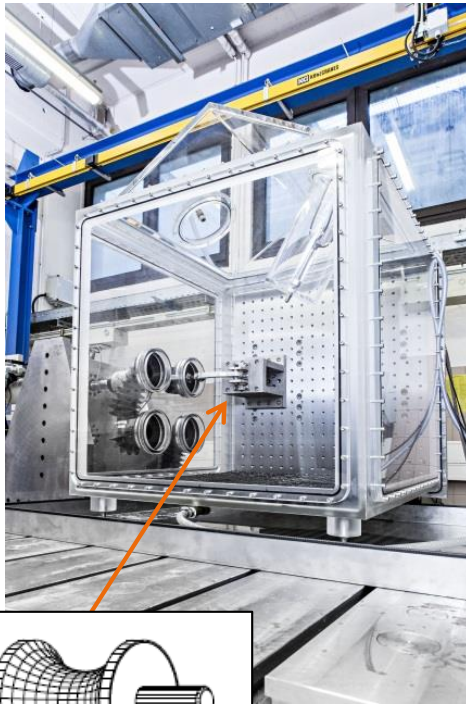
Schwingfestigkeitsuntersuchungen in 5% NaCl - Lösung

- Tests in einer Wanne mit NaCl - Lösung

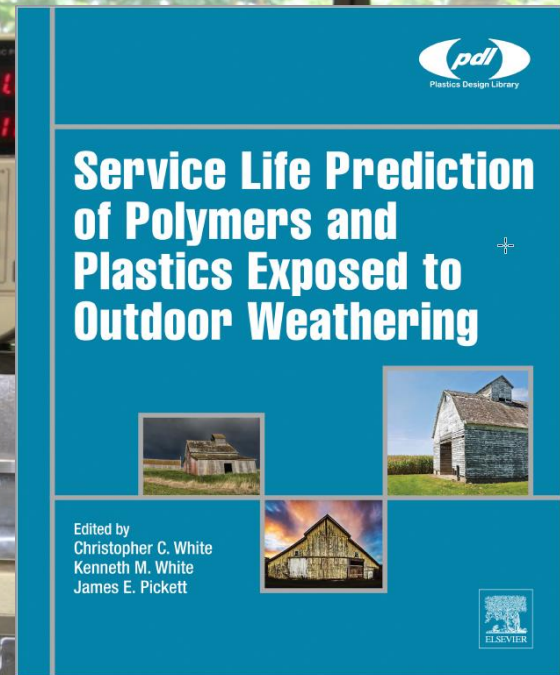


Ausblick

Schwingfestigkeitsuntersuchungen in Kombination mit Salzsprühtest



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



2018, ISBN: 978-0323-49776-3

Kontakt:

Dr. Dirk Lellinger

Telefon: +49 6151 705-8667

E-Mail: dirk.ellinger@lbf.fraunhofer.de

www.lbf.fraunhofer.de