

## Bestimmung des Glasübergangs von Gummiprüfproben mittels DMTA im Kompressionsmodus

Dr. Horst Deckmann, Dr.-Ing. Herbert Mucha und Dr. Gabriele Kaiser



1 EPLEXOR® 500 N

### Einleitung

Die dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) ist heute eine etablierte Methode für die Materialforschung in der Gummi- und Reifenindustrie. Die Entwicklung entsprechender neuer Compounds erfordert detaillierte Informationen über die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Materialien. Dazu gehört die Bestimmung der viskoelastischen Materialdaten einschl. Speichermodul  $E'$ , Verlustmodul  $E''$  und Verlustfaktor  $\tan\delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur, der Erregerfrequenz und der externen Deformation (z.B. Verformung unter Last).

Ziemlich beliebt ist die Untersuchung der Shore-Härte. Bei den mittels Shore-Härte-Tests erhaltenen viskoelastischen Eigenschaften fehlen jedoch einige wichtige Informationen. So sind Daten über die Abhängigkeit des Compounds

von Temperatur und Frequenz überhaupt nicht zugänglich. Auch die Deformation, die während des Shore-Härte-Tests auf die Prüflinge aufgebracht wird, wird nicht gemessen.

Die gewünschten Ergebnisse erhält man nur mittels DMTA-Untersuchungen. Da die viskoelastischen Eigenschaften ( $E'$ ,  $E''$ ,  $\tan\delta$ ) eines Elastomersystems von der extern aufgeführten Deformation abhängen, müssen Temperatursweeps bei konstanter Deformation über den gesamten Temperatureinsatzbereich durchgeführt werden.

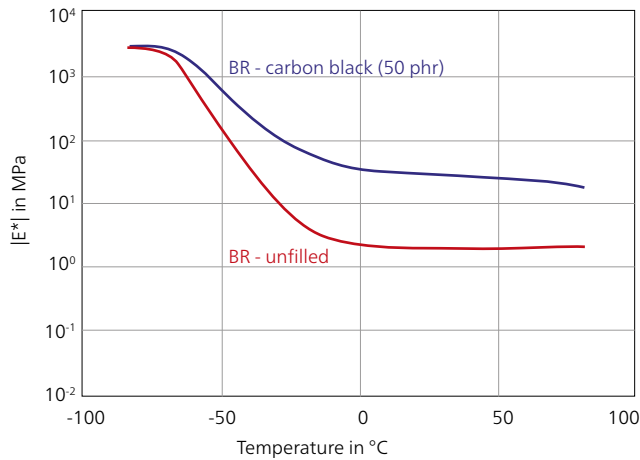
Aufgrund der hohen Steifigkeit von Gummimischungen bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangs  $T_g$  benötigt man hohe Kräfte, um die gewünschten statischen und dynamischen Deformationen zu erhalten.

Für Kompressionstests werden in der Regel zylinderförmige Prüflinge („Roelig“-Prüflinge) mit einer Höhe und einem Durchmesser von 10 mm eingesetzt.

Ausgehend von einem  $E'$ -Modul von 3.000 MPa, einem typischen Wert im glasartigen Zustand, erfordert die Testkapazität eines Gerätes eine dynamische Kraftamplitude von  $\pm 50$  N, um eine detektierbare Ausdehnung von ca. 2  $\mu\text{m}$  zu generieren. Dies ist mit klassischen DMA-Labor-Apparaturen nicht möglich. Besonders gut geeignet für diese Aufgabe ist der EPLEXOR® 500 N von NETZSCH GABO Instruments (siehe Abbildung 1). DMTA-Systeme wie die EPLEXOR®-Serie von NETZSCH GABO Instruments sind mit einem hohen Kraftantrieb ausgestattet, um geeignete Amplituden mit hohen Kräften zu realisieren.

In der Qualitätskontrolle sind zweitaufwändige Temperatursweeps jedoch unwirtschaftlich. Derartige Tests sollten sehr schnell durchführbar sein und einschließlich Probenvorbereitung nicht länger als 20 min dauern. Dieses Application Note zeigt, wie Temperatursweeps durch Frequenz-Sweeps, die nahe des  $T_g$  durchgeführt werden, ersetzt werden können.

## APPLICATIONNOTE Bestimmung des Glasübergangs von Gummiprüben mittels DMTA im Kompressionsmodus



- 2 Temperatursweep; absolute Werte des komplexen Moduls  $|E^*|$  eines gefüllten und ungefüllten BR-Systems in Abhängigkeit von der Temperatur (Kompressionsmodus, statische Belastung: 4 %, dynamische Amplitude:  $\pm 0,2$  %, Frequenz: 10 Hz)

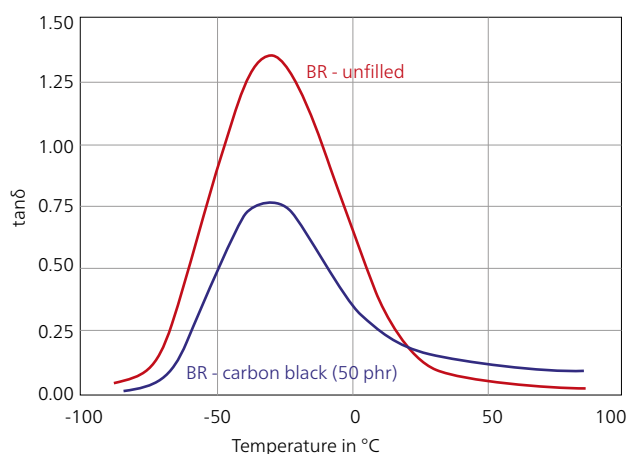
### Temperaturabhängigkeit von Butylkautschuk (BR) und SBR 1500

Alle Temperatursweeps wurden bei einer statischen Deformation von 4 %, bezogen auf die ursprüngliche Probenlänge (10 mm für alle Proben), in einem Temperaturbereich von  $-80$  °C bis  $80$  °C durchgeführt. Die aufgebrauchte dynamische Verformungsamplitude betrug  $\pm 0,2$  %, die Testfrequenz 10 Hz.

Abbildung 2 zeigt den komplexen Modulus eines gefüllten (50 phr Ruß) und eines ungefüllten BR-Elastomers in

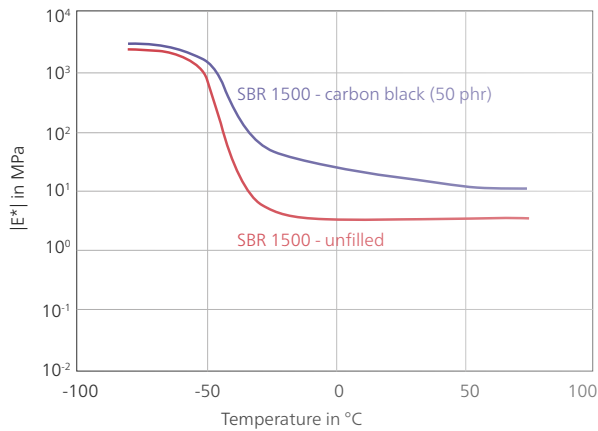
Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgrund des Rußanteils ist der Modul des gefüllten BR bei Temperaturen oberhalb  $0$  °C ca. 10 mal höher im Vergleich zum reinen BR.

Das gefüllte und ungefüllte BR-System (Abbildung 3) zeigt einen sehr breiten Glasübergangsbereich über einen Temperaturbereich von ca. 50 K (Halbwertsbreite des  $\tan\delta$ -Peaks). Die Höhen der  $\tan\delta$ -Peaks sind jedoch vollkommen unterschiedlich (das  $\tan\delta$ -Peakmaximum beim gefüllten BR beträgt 0,75 und beim ungefüllten BR 1,3).



- 3 Vergleich des Verlustfaktors ( $\tan\delta$ ) eines gefüllten und eines ungefüllten BR-Systems in Abhängigkeit von der Temperatur (Temperatursweep, gleiche Messbedingungen wie in Abbildung 2)

## APPLICATIONNOTE Bestimmung des Glasübergangs von Gummiprobe n mittels DMTA im Kompressionsmodus

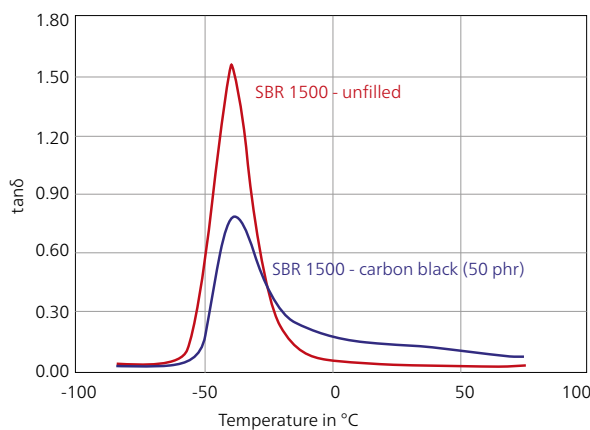


**4** Absolutwerte des komplexen Moduls  $|E^*|$  eines gefüllten und ungefüllten SBR 1500-System in Abhängigkeit von der Temperatur (Vergleich) (Temperatursweep, gleiche Messbedingungen wie in Abbildung 2)

Abbildungen 4 und 5 zeigen den komplexen Modulus und  $\tan\delta$  des zweiten untersuchten Systems. Es wurden wiederum ein gefülltes und ein ungefülltes System charakterisiert, dieses Mal jedoch auf Basis von SBR 1500. Das reine SBR zeigt einen viel schmaleren Glasübergangsspeak im Vergleich zum BR-System. Die Halbwertsbreite dieses Glasübergangs betrug nur 20 K. Wie zuvor fallen die Absolutwerte des komplexen Moduls  $E^*$  des ungefüllten SBR von fast 3.000 MPa unterhalb des  $T_g$  auf Werte unter 5 MPa oberhalb der Glasübergangstemperatur. Der  $|E^*|$  der gefüllten Systeme – bei Temperaturen oberhalb des  $T_g$  – ist doppelt so hoch wie der des ungefüllten SBR 1500.

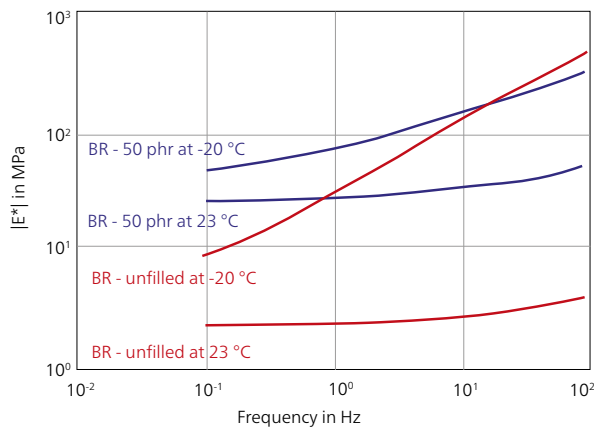
Temperatursweeps erlauben die Charakterisierung unterschiedlicher Materialien, sind jedoch ziemlich zeitaufwändig. Schnelle und intelligente Testverfahren, die Unterschiede im viskoelastischen Verhalten von Materialien als eine Art „Fingerabdruck“ aufzeigen können, tragen zur Verkürzung der Testzeiten bei.

Als nützlich erwiesen haben sich Frequenzsweeps, die im Glasübergang durchgeführt werden.



**5** Vergleich des Verlustfaktors ( $\tan\delta$ ) eines gefüllten und ungefüllten SBR 1500-System in Abhängigkeit von der Temperatur (Temperatursweep, gleiche Messbedingungen wie in Abbildung 2)

## APPLICATIONNOTE Bestimmung des Glasübergangs von Gummiprüben mittels DMTA im Kompressionsmodus



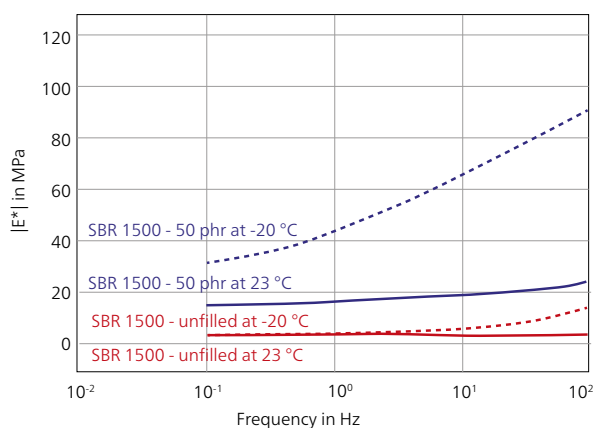
**6** Frequenzabhängigkeit eines gefüllten und eines ungefüllten Butylkautschuck-Systems (Frequenzsweep, gleiche Messbedingungen wie in Abbildung 2)

### Frequenzsweeps an gefüllten und ungefüllten Gummisystemen

Abbildung 6 zeigt die Frequenzabhängigkeit von zwei Butylkautschuck-Systemen. Im Vergleich zum ungefüllten BR (BR – ungefüllt bei 23 °C) wird der komplexe Modul ( $E^*$ , dargestellt als Absolutwerte) des gefüllten Systems (BR – 50 phr bei 23 °C) auf ein höheres Niveau verschoben. Bei Umgebungstemperatur sind die Linienformen der gefüllten (BR – 50 phr bei 23 °C) und der ungefüllten (BR – ungefüllt bei 23 °C) BR-Mischungen sehr ähnlich, was auf ein gleiches Frequenzverhalten des gefüllten und ungefüllten Gummis schließen lässt.

Innerhalb des Glasübergangsbereichs bei einer Temperatur von  $T = -20\text{ °C}$  sieht die Situation jedoch anders aus. Der ungefüllte BR zeigt mit zunehmender Frequenz einen viel höheren Anstieg der  $E^*$ -Kurve als das gefüllte System.

Ähnliche Ergebnisse können für das gefüllte und ungefüllte SBR 1500-System (Abbildung 7) erhalten werden. Erwartungsgemäß zeigt das gefüllte System (SBR 1500 – 50 phr bei 23 °C) allgemein höhere Werte für den komplexen Modul  $|E^*|$  im Vergleich zum ungefüllten System (SBR 1500 – ungefüllt bei 23 °C). Der Anstieg beider Kurven bei Raumtemperatur unterscheidet sich nicht stark. Wiederrum konnten bei  $-20\text{ °C}$  wesentliche Unterschiede in der Kurvenform detektiert werden, die, wie vorher diskutiert, eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Füllgehalten durch Analyse der Absolutwerte von  $E^*$  erlauben.



**7** Frequenzabhängigkeit eines gefüllten und eines ungefüllten SBR 1500-Systems (Frequenzsweep, gleiche Messbedingungen wie in Abbildung 2)

## APPLICATIONNOTE Bestimmung des Glasübergangs von Gummiprobe n mittels DMTA im Kompressionsmodus

### Zusammenfassung

Die Untersuchung großer Gummiprobe n (mit einem Durchmesser von 10 mm) im Kompressionsmodus ist nur möglich mit Hochlast-DMTA-Apparaturen wie mit dem EPLEXOR® 500 N von NETZSCH GABO Instruments.

Die Frage, inwieweit  $E^*$  vom Rußgehalt abhängt, lässt sich mittels Frequenzweeps beantworten, durchgeführt im thermischen Gleichgewicht bei unterschiedlichen Temperaturen. Aufgrund des Gültigkeitsprinzips der Zeit-Temperatur- oder Frequenz-Temperatur-Superposition kann eine Variation der Frequenz bei konstanter Temperatur die gleichen Informationen wie ein Temperaturweep liefern.

Ein Frequenzweep dauert typischerweise nur ca. 5 Minuten, wodurch das Testverfahren im Vergleich zu konventionellen Temperaturweeps, die bis zu 2 Stunden dauern, erheblich verkürzt wird.

Die Messergebnisse zeigen auch, dass die Frequenzweeps, die nahe der Glasübergangstemperatur durchgeführt wurden, eine Unterscheidung zwischen Gummimaterialien mit unterschiedlichem Rußgehalt mittels schneller Analysen ermöglichen.