

M.Sc. Matthias Jaunich

**Tieftemperaturverhalten von  
Elastomeren im Dichtungseinsatz**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Tieftemperaturverhalten von  
Elastomeren im Dichtungseinsatz**

2012

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung  
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: [info@bam.de](mailto:info@bam.de)

Internet: [www.bam.de](http://www.bam.de)

Copyright © 2012 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Referat Z.8

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9814634-3-9

# **Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz**

vorgelegt von  
Master of Science in Polymer Science  
Matthias Jaunich  
aus Langen

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des Akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Professor Dr. Bernhard Senge  
Berichter: Professor Dr.-Ing. Manfred H. Wagner  
Berichter: Professor Dr. rer. nat. Michael Maskos

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 09.11.2011

Berlin 2011  
D 83



## Kurzfassung

Elastomerdichtungen finden als Bauteil oder Maschinenelement vielseitige Verwendung. Jedoch war trotz ihrer zentralen Bedeutung die untere Temperaturgrenze, bis zu der solche Dichtungen eingesetzt werden können, bisher nicht tiefgehend verstanden. Dieser Umstand erschwert die entsprechende notwendige sicherheitsrelevante Beurteilung. Mit der vorliegenden Arbeit ist deshalb das Ziel verfolgt worden, dass Materialverhalten repräsentativer Elastomerwerkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur zu verstehen und daraus dann abzuleiten, bis zu welcher Temperatur eine daraus hergestellte Dichtung unter Berücksichtigung der jeweiligen Einsatzbedingungen ihre Funktion noch sicher erfüllen kann.

Ausgehend von der in der Literatur beschriebenen Aussage, dass eine Dichtung auch unterhalb der „Glasübergangstemperatur“ funktionsfähig ist, wurde der Einfluss des Glas-Gummi-Übergangs auf das Dichtungsversagen untersucht. Zunächst wurden dazu die Glasübergangstemperaturen an einer Vielzahl von Elastomeren mit gebräuchlichen Verfahren bestimmt, um diese mit dem Verhalten der Dichtung vergleichen zu können.

Weiterhin wurde im Rahmen der Arbeit eine neue Charakterisierungsmethode des Tieftemperaturverhaltens von Elastomeren entwickelt, die die bisher für Dichtungen eingesetzte Normprüfung des Druckverformungsrests nachstellt. Mit dieser Methode ist im Vergleich zur Normprüfung jedoch eine deutlich schnellere und automatisierbare Untersuchung des Materialverhaltens gegeben. Darüber hinaus ist durch eine modellgestützte Auswertung eine Extrapolation der Messdaten auf zusätzliche Temperaturen möglich, wodurch der experimentelle Aufwand weiter reduziert wird.

Zur temperaturabhängigen Charakterisierung des Versagensvorgangs an realen Bauteilen wurde deren Dichtverhalten mittels eines dafür entwickelten Versuchsstandes untersucht. Die festgestellte Abhängigkeit der Versagenstemperatur vom Verpressgrad konnte unter Verwendung der Ergebnisse aller angewandten Charakterisierungsmethoden für die hier untersuchten statisch beanspruchten Dichtungen erklärt werden. Zudem lassen sich aus den mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips gewonnenen Informationen zur Zeitabhängigkeit der Materialeigenschaften auch Aussagen zum Verhalten von dynamisch beanspruchten Dichtungen ableiten.

Mit dem Ergebnis der Arbeit zum Verständnis des Verhaltens von Elastomerdichtungen bei tiefen Temperaturen wird die gezielte Beurteilung und Auswahl von sicherheitsrelevanten Dichtsystemen in Zukunft vereinfacht.



## **Abstract**

Elastomeric seals are of high importance as machine parts and construction elements, but in spite of this the low temperature limit for the use of a seal was not fully understood. Hence, the required safety relevant evaluation of the lowest acceptable operating seal temperature is difficult. Therefore the presented work was aimed to understand the temperature dependent material behaviour of representative elastomers and to conclude from this knowledge the low temperature limit down to which such seals could safely fulfil the desired requirements.

Starting with the published statement that a seal can safely work below its glass transition temperature the influence of the glass-rubber-transition was investigated. At first the glass-rubber-transition temperatures of the selected elastomers were determined applying several techniques to allow a comparison with the behaviour of the seals during component tests.

Furthermore a new method to characterise the low temperature behaviour of elastomers was developed that emulates the key features of the standardised compression set test used for seal materials. In comparison to the standardized test this new method allows a much faster measurement that can be automatically performed. Using a model based data analysis an extrapolation of the results to different temperatures can be performed and therefore the necessary measuring expenditure can be additionally reduced.

For the temperature dependent characterisation of the failure process of real seals a measurement setup was designed and the materials behaviour was investigated. By use of the results of all applied characterisation techniques the observed dependence of the failure temperature on the degree of compression could be explained for the investigated seals under static load. Additionally information about the behaviour of such seals under dynamic load could be gained from the time dependent material behaviour by use of the time temperature superposition relationship.

By application of the gained insight into the behaviour of elastomeric seals at low temperatures the evaluation and selection of safety relevant seal systems will be simplified in the future.



# Gliederung

1. Einleitung: Motivation und Zielstellung .....	1
2. Grundlagen.....	4
2.1. Stand der Technik: Einflüsse auf Elastomerdichtungen .....	4
2.1.1. Tieftemperatur: Einsatz und Materialverhalten.....	4
2.1.2. Einfluss energiereicher Strahlung auf Elastomere .....	6
2.1.3. Alterung und Einsatz bei erhöhten Temperaturen.....	7
2.2. Dichtungen .....	8
2.3. Elastomere .....	11
2.3.1. Kautschuktypen.....	12
2.3.2. Mischungsaufbau und Verarbeitung.....	14
2.4. Glas-Gummi-Übergang .....	17
3. Untersuchte Materialien.....	21
4. Methoden .....	26
4.1. Thermische Analyse.....	27
4.1.1. Dynamisch Mechanische Analyse.....	27
4.1.2. Differential Scanning Calorimetry.....	32
4.1.3. Thermisch Mechanische Analyse.....	33
4.1.4. Dielektrische Analyse .....	35
4.2. Druckverformungsrest .....	35
4.2.1. Normverfahren .....	36
4.2.2. Bestimmung mit der DMA-Messvorrichtung .....	38
4.3. Bestimmung des Permeationskoeffizienten .....	39
4.4. Auslegung der Bauteilversuche.....	41
4.4.1. Versuchsaufbau .....	41
4.4.2. Leckageratenmessung .....	45
5. Ergebnisse der physikalischen Charakterisierungsmethoden .....	48
5.1. Bestimmung der Glasübergangstemperatur.....	48
5.1.1. Vergleich der Proben aus Platten und O-Ringen .....	54
5.1.2. Füllstoffeinfluß auf die Lage des Glas-Gummi-Übergangs.....	55
5.2. Ergebnisse der Thermisch Mechanischen Analyse.....	56
5.3. Druckverformungsrest - Methodenvergleich.....	57
5.3.1. Ergebnisse des DVR nach ISO 815 .....	57
5.3.2. Ergebnisse des DVR <sub>DMA</sub> .....	60

5.3.3.	Vergleich des $DVR_{Norm}$ und des DVR mit DMA-Messtechnik .....	62
5.4.	Ergebnisse DVR.....	72
5.4.1.	Mathematische Beschreibung der Druckverformungsrest-Daten .....	78
5.4.2.	Zeit-Temperatur-Superposition .....	91
6.	Ergebnisse der Bauteilversuche.....	99
6.1.	Messergebnisse .....	99
6.1.1.	Vergleich Platte-Ring .....	102
6.1.2.	Einfluss des Verpressgrads auf die Leckagerate .....	103
6.1.3.	Untersuchungen an EPDM .....	107
6.2.	Diskussion der Bauteilversuche .....	108
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	121
8.	Literaturverzeichnis .....	125
9.	Abbildungsverzeichnis.....	135
10.	Publikationen in Verbindung mit dieser Arbeit.....	139
	Symbol und Abkürzungsverzeichnis:.....	140
	Danksagung .....	143

# 1. Einleitung: Motivation und Zielstellung

Dichtungen werden in einer großen Vielzahl technischer Anwendungen benötigt. Eine Dichtung kann dabei nach Gohl [1] die folgenden Funktionen erfüllen:

- Vermeidung von Stoffverlusten
- Verhinderung der Vermengung verschiedener Betriebsstoffe
- Verhütung eines erhöhten Verschleißes

Dabei leisten Dichtungen neben der Realisierung der grundsätzlichen Funktion eines Bauteils oft einen essentiellen Beitrag zur Sicherheit eines technischen Objektes, indem sie eine Freisetzung von gefährlichen, giftigen oder belastenden Betriebsmedien sowie eine daraus folgende Umweltbelastung verhindern.

In der Dichtungstechnik stellen Elastomere eine wichtige Werkstoffklasse dar, die aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit und guten Materialeigenschaften vielfältig zum Einsatz kommt [2]. Die gummitypischen Materialeigenschaften sind z.B. eine sehr hohe Dehnbarkeit sowie die nahezu vollständige Rückverformung nach großen Deformationen. Je nach Belastungszustand unterscheidet man zwischen statischen und dynamischen Dichtungen, was in Abschnitt 2.2. näher erläutert wird.

Der Temperaturbereich des technischen Systems, in dem die Dichtung eingesetzt werden soll, bedingt hierbei die Materialauswahl. Während bei hohen Temperaturen der Einsatzbereich durch den thermooxidativen Abbau der Polymerkomponenten begrenzt wird, welcher das Material irreversibel schädigt, ist die untere Temperaturgrenze einer Elastomerdichtung nicht klar definiert. Elastomere zeigen bei Temperaturen unterhalb von 0 °C einen Glas-Gummi-Übergang. Bei diesem Übergang verändert sich, von hohen Temperaturen kommend, das mechanische Verhalten des Materials von gummiartiger Entropieelastizität, welche die gummitypischen Eigenschaften ermöglicht, zu einer steifen, glasartigen Energieelastizität [3, 4], die dieses Verhalten unterbindet. Üblicherweise werden Elastomere daher nur oberhalb ihrer „Glasübergangstemperatur“ eingesetzt, da sie nur in diesem Bereich ihre charakteristischen Materialeigenschaften zeigen. Da der Glas-Gummi-Übergang kein thermodynamischer Phasenübergang ist und sich über einen Temperaturbereich erstreckt und nicht - wie etwa eine Phasenumwandlung eines reinen Metalls - bei einer exakten Temperatur stattfindet, ist diese Angabe wenig aussagekräftig. Da die Temperaturlage des Glas-Gummi-Übergangs stark von der Belastungsfrequenz abhängt, ist eine vom Einsatzfall losgelöste Aussage nicht möglich. Der Bezug auf eine „Glasübergangstemperatur“ ohne Definition der Auswertungsbedingungen kann irreführend sein und zu Fehlentscheidungen führen. Eine allgemeine Aussage zur Versagensgrenze kann hierdurch also nicht gegeben sein. Wenn überhaupt ist durch

den Glas-Gummi-Übergang ein Temperaturbereich gegeben, in dem mit einem Versagen zu rechnen ist. Ein Problem bei dieser Betrachtung ist, dass die Funktion einer Dichtung wie gesagt nicht losgelöst von ihren jeweiligen Einsatzbedingungen betrachtet und bewertet werden kann.

Die Funktion einer Dichtung kann durch die erzielte Dichtheit beschrieben werden. Unter Dichtheit versteht man im Allgemeinen die technische Dichtheit nach DIN EN 1330-8 [5], die je nach Anwendung gewisse klassierte Anforderungen wie etwa Flüssigkeits- oder Gasdichtheit stellt. Die Funktion ist auch genauer anhand der auftretenden Leckagerate zu beurteilen. Gasdichtheit stellt bei der klassierten Betrachtungsweise nur eine definierte Bezeichnung für einen spezifischen Wertebereich der Leckagerate dar.

Motivation für die Durchführung der vorgestellten Arbeit ist der Einsatz von Elastomerdichtungen in Transport- und Lagerbehältern für radioaktive Stoffe und die sicherheitstechnische Prüfung solcher Behälter, welche seit vielen Jahren einen Arbeitsschwerpunkt in der Abteilung 3 „Gefahrgutumschließungen“ in der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (im Folgenden als BAM bezeichnet) darstellt. So ist die Fachgruppe 3.3 „Sicherheit von Transportbehältern“ die zuständige Behörde für die Bauartprüfung von Transportbehältern und die Fachgruppe 3.4 „Sicherheit von Lagerbehältern“ als zugezogener Gutachter für Lagerbehälter in einer Reihe von atomrechtlichen Genehmigungs- und Aufsichtsverfahren tätig. Die Anforderungen an einen Transportbehälter sind in internationalen Regelwerken der International Atomic Energy Agency (IAEA) festgelegt [6]. Diese werden durch das „European Agreement Concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (ADR)“ [7] in europäisches und deutsches Recht übertragen. Eine Forderung dieser Regelwerke im Hinblick auf die Verwendung als Transportbehälter sieht eine untere Temperatureinsatzgrenze von  $-40\text{ °C}$  vor, bei der noch die volle Funktion aller sicherheitsrelevanten Behälterkomponenten gegeben sein muss. Für die Verwendung als Lagerbehälter ergibt sich die zu berücksichtigende minimale Behältertemperatur aus den Randbedingungen für den jeweiligen Lagerstandort.

Diese Forderung erstreckt sich somit auch auf die eingesetzten Elastomerdichtungen mit sicherheitstechnisch relevanter Funktion. Da aber die Funktion einer Dichtung in den genannten Anwendungsfällen durch einzuhaltende Leckageraten definiert wird, stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen diese Grenze überschritten wird. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass erst bei Temperaturen unterhalb des Glas-Gummi-Übergangs des Dichtungsmaterials ein Versagen auftritt [8, 9].

Aufgrund des eingeschränkten Verständnisses der Korrelation der physikalischen Eigenschaften von Elastomeren mit der Funktion als Dichtung, kann nicht quantifiziert werden, in welchem Bereich des Glas-Gummi-Übergangs das Versagen auftritt. Daher soll in dieser Arbeit der Versagensvorgang für verschiedene Elastomere genauer untersucht und mit den physikalischen Eigenschaften des jeweils eingesetzten Werkstoffs korreliert werden. Ziel ist es, den Versagensvorgang umfassend zu verstehen, so dass Versagenstemperaturen von Elastomerdichtungen in Zukunft einfacher bestimmt werden können. Durch die Vertiefung der Wissensbasis zur Beurteilung des Materialverhaltens von Elastomerdichtungen bei tiefen Temperaturen und Korrelation dieser Ergebnisse mit Leckageraten soll der sehr hohe Untersuchungsaufwand für die Auswahl geeigneter Werkstoffe deutlich reduziert werden. Insbesondere sollen die aufwendigen Bauteilversuche durch physikalische Untersuchungen und neue Bewertungsmethoden im Labor reduziert werden.

Über den eigentlichen Einsatz in Transport- und Lagerbehältern hinaus sind die erarbeiteten Ergebnisse auch in vielen anderen technischen Bereichen wie etwa in der Luftfahrt sowie dem Anlagen- oder Fahrzeugbau von Interesse, da hier ebenfalls Elastomerdichtungen in einem breiten Temperaturbereich eingesetzt werden sollen.

Ein bekanntes Beispiel für die Folgen des Versagens von Elastomerdichtungen bei zu niedrigen Temperaturen ist die Challenger-Katastrophe, die sich am 28.01.1986 ereignete. Aufgrund niedriger Außentemperaturen in der Nacht vor und am Morgen des Starts waren die eingesetzten Elastomerdichtungen im Bereich der Booster des Raketentriebwerkes steif geworden. Die Druckwelle durch den Start des Boosters sorgte für eine Klaffung der einzelnen Segmente, welche durch die kalte Dichtung nicht schnell genug geschlossen wurde. Heißes Gas trat durch diesen Spalt aus (Blowby) und zerstörte die Dichtung thermisch. In der Folge kam es zur Explosion der Raumfähre [10].



Abbildung 1.1: Challenger Katastrophe vom 28.01.1986, kurz nach der Explosion [11].

## 2. Grundlagen

### 2.1. Stand der Technik: Einflüsse auf Elastomerdichtungen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, werden Elastomere vielfältig und unter sehr verschiedenen Einsatzbedingungen verwendet. Im Bereich der Dichtungstechnik ist dies durch die charakteristischen Werkstoffeigenschaften von Elastomeren begründet [2], die einen einfachen Einsatz ohne allzu viele Anforderungen an das Dichtungssystem erlauben. Die hohe elastische Dehnbarkeit und die guten dynamischen Eigenschaften sind dabei hervorzuheben. Je nach Anwendungsfall sind verschiedene Randbedingungen wie z.B. der Temperaturbereich der Anwendung oder die chemische Beständigkeit von Bedeutung. Im Folgenden wird zu diesen Themen der Wissensstand dargestellt:

- Tieftemperatureinsatz und -verhalten
- Einfluss von energiereicher Strahlung auf Elastomere
- Alterung und Einsatz bei erhöhten Temperaturen

#### 2.1.1. Tieftemperatur: Einsatz und Materialverhalten

Für die Untersuchung des Tieftemperaturverhaltens von Elastomeren werden verschiedene Messmethoden herangezogen. Es gilt als bekannt, dass der für Polymere typische Glas-Gummi-Übergang, der Übergang vom energieelastischen in den gummielastischen Bereich die untere Einsatzgrenze darstellt [4, 12]. Dabei wird oft von „der“ Glasübergangstemperatur gesprochen, die als Einsatzgrenze verwendet wird. Einige Arbeiten zeigen jedoch, dass im Sonderfall einer statisch beanspruchten Dichtung auch unterhalb der Glasübergangstemperatur noch eine Dichtwirkung vorhanden bleibt [13, 14], was die vorherige Aussage einschränkt. Problematisch ist bei dieser Feststellung allerdings, dass der Glas-Gummi-Übergang im Gegensatz zu einer Schmelztemperatur eines Einkristalls (thermodynamisch ein Übergang 1. Ordnung) nicht bei einer exakten Temperatur auftritt, sondern über einen größeren Temperaturbereich (ähnlich einem thermodynamischem Übergang 2. Ordnung). Weiterhin zeigt der Glas-Gummi-Übergang eine starke Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit bzw. der Belastungsfrequenz. Der Temperaturbereich umfasst für eine Belastungsfrequenz typischerweise eine Breite von 5 bis 20 K [15]. Die im Zuge des Glasübergang auftretenden Eigenschaftsänderungen eines Polymers können mit verschiedenen thermoanalytischen Methoden bestimmt werden, die

zu unterschiedlichen Temperaturwerten zur Beschreibung des gleichen Phänomens führen können. Übliche Verfahren sind z.B. die Differential Scanning Calorimetry (DSC), die Thermomechanische Analyse (TMA), die Dielektrische Analyse (DEA) oder die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA). Allein aus den mit einer dieser Methoden bestimmten Messdaten lassen sich verschiedene charakteristische Punkte definieren, die als Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) definiert werden können. Ehrenstein [16] nennt z.B. allein fünf unterschiedliche Definitionen bzw. Auswertungsmethoden, die anhand einer bei einer einzelnen Messfrequenz bestimmten Speichermodulkurve definiert werden können. Diese Werte liegen üblicherweise in einem Temperaturbereich mit einer Breite von 10 bis 20 K [4]. Bei solchen Differenzen in Abhängigkeit der verwendeten Definition ist die folgende Forderung unabdingbar:

Angaben zu Glasübergangstemperaturen müssen zwingend

- die Messmethode
- die Messparameter, wie Heizrate und Messfrequenz, sowie
- die angewendete Auswertemethode/Definition der Glasübergangstemperatur

beinhalten, um eine exakte Aussage und Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Diese Forderung ist in den vorliegenden Arbeiten [2, 12, 17, 18] zum Tieftemperatureinsatz entweder nicht erfüllt oder es wird keine Korrelation zum Undichtwerden einer Dichtung angestellt [19]. Im Rahmen dieser Arbeit soll diese Lücke dadurch geschlossen werden, dass klar definiert bestimmte Glasübergangstemperaturen mit der Versagenstemperatur von Dichtungen korreliert werden.

Für die technische Anwendung bestehen zusätzlich verschiedene genormte Verfahren, die das Materialverhalten von Elastomeren bei tiefen Temperaturen beschreiben sollen [20, 21]. Beispiele für diese Tests bei tiefen Temperaturen sind die Bestimmung der Kältesprödigkeitstemperatur und des Druckverformungsrests.

Einige Elastomertypen zeigen zusätzlich ein Kristallisationsverhalten bei tiefen Temperaturen, wodurch weitere Vernetzungsstellen entstehen, die das Materialverhalten deutlich ändern [22]. Das Auftreten dieser Kristallisationseffekte kann ebenso als untere Einsatzgrenze angesehen werden, woraus eine Erweiterung der oben wiedergegebenen Aussage folgt.

Was geschieht im Laufe der Temperaturabsenkung mit einer um einen gewissen Anteil ihrer Ausgangshöhe, den Verpressgrad ( $V_g$ ), verpressten Dichtung? Die Ausgangshöhe einer O-Ring-Dichtung bezeichnet man als Schnurdurchmesser ( $d$ ). Beginnend bei Raumtemperatur lässt sich das Verhalten der Dichtung wie folgt beschreiben:

- Durch die Absenkung der Temperatur kommt es aufgrund des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu einer Verringerung der Abmessungen der Dichtung (thermischer Schrumpf). Die Verringerung des Schnurdurchmessers wird allerdings durch eine Entlastung der vorher aufgetragenen Deformation der Dichtung ausgeglichen.
- Beim Erreichen des Glas-Gummi-Übergangs wird die Beweglichkeit der Elastomermoleküle sehr stark eingeschränkt. Dadurch ist eine elastische Rückstellung der Dichtung, trotz der noch verbleibenden Deformation, nahezu vollständig verhindert.
- Bei weiterer Kühlung des Dichtungssystems kommt es aufgrund des thermischen Schrumpfs zur Bildung eines Spaltes zwischen der Dichtung und einem Dichtungspartner. Durch diese Kontraktion bildet sich ein Leckagepfad [23], was als Versagen der Dichtung anzusehen ist.

Die beschriebenen Vorgänge finden alle unter rein statischen Bedingungen statt, ohne dass eine von außen wirkende Kraft für das Versagen der Dichtung notwendig ist. Dieses Verhalten ist zwar grundlegend bekannt, aber nicht eingehend untersucht. Eine Korrelation mit den physikalischen Ursachen wurde nicht tiefgreifend erarbeitet. Die Aussage, dass einige Kelvin unterhalb einer nicht näher spezifizierten Glasübergangstemperatur ein Versagen stattfindet, ist nicht hinreichend verifiziert.

### **2.1.2. Einfluss energiereicher Strahlung auf Elastomere**

Energereiche Strahlung, wie etwa schnelle Elektronen, Neutronen, Röntgen-,  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Strahlung, kann aufgrund des hohen Energiegehalts chemische Bindungen aufbrechen. Dies führt bei Polymeren zu einer Ionisierung oder Radikalbildung [24, 25]. Über vielfältige chemische Prozesse kann es zum Kettenabbau oder zur Ausbildung von Vernetzungen und Verzweigungen kommen [26]. In der Regel treten beide Effekte parallel auf. Abhängig vom Material und den Umgebungsbedingungen überwiegt in der Praxis allerdings einer dieser Prozesse [27]. Bei Kautschuken ist nach Ehrenstein et al. [28] die Vernetzung dominant, was zu einer Versteifung bzw. Verhärtung des Materials führt. Boey zeigte diesen Effekt für ein Silikonelastomer [29] und Hamza et al. [26] und Placek et al. [30] für EPDM. Placek stellt darüber hinaus noch den Einfluss der Bestrahlungsrate heraus, die zusätzlich zur Gesamtdosis die Degradation beeinflusst. Burnay beschreibt den Einfluss auf polymere Komponenten in der Kernindustrie [31] und stellt dabei fest, dass neben dem Einfluss der Tempera-

tur auch die Strahlenbelastung von Dichtungen im Dauereinsatz einen entscheidenden Einfluss hat. Allerdings fehlen nach seinen Angaben geeignete Berechnungsmethoden zur Lebensdauerabschätzung. Davenas zeigte, dass gerade die Belastung mit kleinen Dosisraten über einen langen Zeitraum einen entscheidenden Einfluss auf die Materialschädigung hat [32].

Die durch die energiereiche Strahlung hervorgerufenen Veränderungen haben unterschiedliche Auswirkungen auf die Funktion einer Dichtung. Durch die Verhärtung verschlechtern sich die dynamischen Eigenschaften des Elastomers. Dies kann dazu führen, dass das Material versprödet und sich Risse entwickeln. Andererseits kann die erhöhte Vernetzungsdichte auch einen günstigen Einfluss auf andere Eigenschaften haben. Es wurde gezeigt, dass die Permeationsrate verschiedener Medien durch Elastomere mit der Bestrahlung und der damit verbundenen höheren Vernetzung sinkt.

### **2.1.3. Alterung und Einsatz bei erhöhten Temperaturen**

Das Verhalten von Elastomeren bei erhöhten Temperaturen wurde für verschiedene Elastomerklassen untersucht [31, 33-40]. Dabei ist zwischen einer kurzzeitigen Belastung und einer langfristigen Belastung zu unterscheiden. Die kurzzeitig von einem Material ertragbaren Temperaturen liegen in der Regel höher als die Temperaturen, bei denen das Material über einen langen Zeitraum funktionsfähig bleibt. Auftretende Veränderungen der Materialeigenschaften werden als Alterung bezeichnet. Die Materialeigenschaften verschiedener Elastomere können dabei durchaus unterschiedlich beeinflusst werden [28]. Aufgrund der chemischen Struktur der Polymerkomponenten von Elastomeren unterscheidet man verschiedene Elastomerklassen, die wiederum ein für die Klasse jeweils charakteristisches Alterungsverhalten aufweisen. Einige Elastomerklassen zeigen eine Versteifung und Versprödung, was auf die Ausbildung zusätzlicher Vernetzungsstellen oder das Entweichen von Weichmachern hindeuten kann. Andere hingegen zeigen eine Erweichung, die von einer Kettenspaltung herrührt, welche dazu führen kann, dass das Material klebrig wird.

Die grundlegende Hochtemperaturbeständigkeit eines Elastomers ist also zunächst vom chemischen Aufbau der Polymerketten abhängig und kann durch zugesetzte Schutzmittel modifiziert werden. Ähnliches gilt bezüglich der Beständigkeit von Elastomeren gegenüber verschiedenen Medien, die auch in der chemischen Struktur des Elastomers begründet sind [41]. Näheres zu den hier untersuchten Elastomerklassen wird in Abschnitt 2.3. dargelegt.

Zur Untersuchung der Langzeitbeständigkeit ist es üblich die Materialien einer künstlichen Alterung auszusetzen, bei der sie bei einer erhöhten Temperatur für definierte Zeiträume gelagert werden. Unter Anwendung des Arrheniusansatzes [28, 36] wird für den Zeitraum der Temperaturerhöhung, der zu der gemessenen Eigenschaftsänderung führt, ein Beschleunigungsfaktor bestimmt. Mit diesem Beschleunigungsfaktor kann dann eine Zeit bei der tatsächlichen Einsatztemperatur berechnet werden innerhalb derer die Schädigung theoretisch den gleichen Wert erreichen würde. Das Verfahren der künstlichen Alterung ist in DIN 53505 für Elastomere vorgegeben [42] und wird in der Industrie auch entsprechend routiniert eingesetzt.

Zur Gültigkeit des Arrheniusansatzes gibt es allerdings einige essentielle Voraussetzungen. Primäre Voraussetzung ist das Vorliegen lediglich eines Schädigungsmechanismus welcher thermisch aktiviert ist. Weiterhin dürfen durch die erhöhte Temperatur keine zusätzlich limitierenden Faktoren entstehen, die das Ergebnis verfälschen [38]. Celina et al. zeigten [39], dass bei vielen Polymeren diese grundsätzlichen Voraussetzungen nicht zutreffen. Es treten oft mehrere unterschiedliche Alterungsprozesse parallel oder in unterschiedlichen Temperaturbereichen auf; die Prozesse können durch Medienkontakt katalysiert oder inhibiert werden. Der Zutritt von Sauerstoff kann bei einer beschleunigten Alterung nur unzureichend verfügbar sein, was eine thermooxidative Alterung verlangsamt. Dies kann dazu führen, dass die Prognosen der Alterungsuntersuchungen starke Abweichungen von den tatsächlich auftretenden Alterungsprozessen aufweisen.

## **2.2. Dichtungen**

Die Dichtungstechnik stellt eine wichtige Grundlage für viele Anwendungen dar. So ist z.B. nach Gohl in [1] eine grundlegende Aufgabe einer Dichtung, Fluidverluste aus Dichtspalten zu unterbinden bzw. einzuschränken.

Generell stellen Dichtungsmaterialien eine stoffliche Barriere zwischen den beiden voneinander zu trennenden Volumina dar, die aufgrund ihrer eigenen Struktur und dem Kontakt zu den Dichtflächen die Dichtwirkung realisieren. Abhängig vom verwendeten Dichtungsmaterial kommt es zusätzlich zum eventuell auftretenden direkten Stofftransport an der Dichtung vorbei auch zur nicht vermeidbaren Permeation von Molekülen durch das Dichtungsmaterial.

Gebräuchliche Materialien für Dichtungen in der Vakuumtechnik sind metallische und polymere Werkstoffe [43], die auch in vielen Bereichen des Maschinenbaus und der chemischen Industrie eingesetzt werden. Darüber hinaus finden aber auch Naturfa-

sern, Leder und keramische Feststoffe oder Kombinationen dieser Werkstoffe Verwendung. Prinzipiell ist zu berücksichtigen, dass es eine vollständige, absolute Dichtheit im physikalischen Sinne nicht gibt [43]. Da die erforderliche Dichtungsgüte vom jeweiligen Anwendungsfall abhängig ist, muss sie als technische Dichtheit definiert werden. Diese Definition erfolgt oft anhand der von der Dichtung abzuhaltenden Medien wie etwa Gas- oder Wasserdichtheit. Aus dieser Anforderung ergeben sich dann die zur Auswahl stehenden Werkstoffe, die geeignet sein müssen diese Anforderung zu erfüllen. Elastomere nehmen hierbei eine bedeutende Position ein, da mit ihnen ein sehr großer Teil der Dichtungsanwendungen realisiert werden können. Einige Beispiele für wichtige Dichtungsanwendungen sind:

- Erhalt des hohen Druckes beim Betrieb eines Verbrennungsmotors durch die Kolbendichtung bzw. Zurückhaltung des Motoröls aus dem Verbrennungsraum
- Verhinderung des Verlustes von Betriebsmitteln, etwa in Kraftstoff- oder Wasserleitungen
- Zuverlässiger Verschluss von Behältnissen, der einen Materialverlust bzw. eine Verunreinigung des Inhalts unterbindet

Daher erhöhen Dichtungen nicht nur den Wirkungsgrad vieler Maschinen sondern verhindern auch eine erhöhte Umweltbelastung. Beide Aspekte stellen wirtschaftliche Vorteile dar und machen Dichtungen daher zu wichtigen Maschinenelementen.

Dichtungen werden insbesondere überall dort benötigt, wo ein Volumen gegenüber einem anderen Volumen zeitweise - also reversibel - abgetrennt werden soll. Hierfür werden in der Regel lösbare Fügeverfahren verwendet, um eine Demontage zu ermöglichen. Allerdings können auch nicht lösbare kraft- bzw. stoffschlüssige Verbindungen als Dichtung angesehen werden. Als Beispiel hierfür können Schweiß- oder Klebverbindungen dienen. Zusätzlich können Dichtungen unter gewissen Voraussetzungen auch als Dämpfungselement fungieren.

Je nach Einsatzfall kann man zwischen statischen und dynamischen Dichtungen unterscheiden, wobei eine statische Dichtung im Einbauzustand nicht mehr durch Relativbewegungen belastet wird und bei einer dynamischen Dichtung, beispielsweise einer Gleitringdichtung, eine Relativbewegung zwischen der Dichtung und der Dichtfläche funktionsbedingt vorliegt. Nach der Konstruktion unterscheidet man zwischen Dichtungen, die mit beiden Partnern in Kontakt stehen und berührungsfreien Dichtungen, die nur einen der beiden Dichtpartner berühren. Die Vorteile von berührungsfreien Dichtungen sind nach Haas [44] vor allem für dynamische Anwendungen in der Reibungs- und Verschleißfreiheit und dadurch gleich bleibende Funktion ge-

geben. Allerdings ist die erreichbare Dichtwirkung bei berührungslosen Dichtungen geringer als bei berührenden Dichtungen.

Die Funktion von statischen, berührenden Dichtungen, auf die sich die Betrachtungen dieser Arbeit weitestgehend beschränken, wird am Beispiel eines Elastomer-O-Rings in Abbildung 2.1 gezeigt.

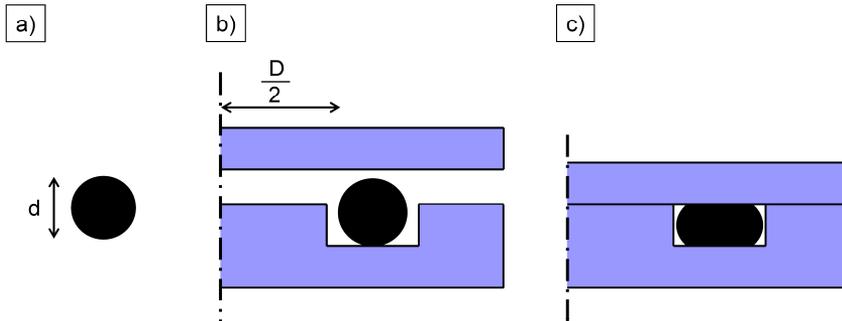


Abbildung 2.1: Verpressung eines Elastomer-O-Rings: a) Querschnitt mit Schnurstärke  $d$ , b) Positionierung zwischen zwei Flanschen mit Torusinnendurchmesser  $D$ , c) verpresst in Blocklage.

Ein Elastomer-O-Ring mit dem Schnurdurchmesser ( $d$ ) und einem Torusinnendurchmesser ( $D$ ) wird zwischen zwei Flanschen verpresst. Wie in Abbildung 2.1 b) zu sehen wird der O-Ring hierfür in eine Nut im unteren Flansch eingelegt und durch die beispielsweise von einer Verschraubung aufgebrachte Kraft deformiert. Die Nutgeometrie kann variieren und gegebenenfalls, z.B. bei einer Trapeznut, die Fixierung der Dichtung sicherstellen. Das Dichtungsmaterial sollte dabei etwa 70-90 % des Nutvolumens füllen [45, 46], damit auch bei höheren Temperaturen keine vollständige Nutfüllung durch die thermische Ausdehnung auftritt, vgl. Abbildung 2.1 c).

Die Abbildung zeigt ein Dichtungssystem, das in Blocklage verpresst wird, d.h. dass die Dichtung nicht im Krafthauptfluss liegt, der über die berührenden Flansche hergestellt wird. Aufgrund der Deformation entsteht eine rückstellende Kraft, die eine Flächenpressung ( $p_{O-Ring}$ ) zwischen dem O-Ring und dem Flansch verursacht und dadurch die Dichtungswirkung erzeugt. Die Ursache dieser Kraft ist das Bestreben eines Elastomers zur Rückstellung [47]. Die Voraussetzung zur Erhaltung der Dichtwirkung gegen einen Innendruck ( $p$ ) ist gegeben durch [48]:

$$p < p_{O-Ring} \quad (2-1)$$

Die erzeugte Flächenpressung muss also größer sein als der abzudichtende Innendruck.

Die vom O-Ring aufgebrauchte Flächenpressung ergibt sich aus dem Verhältnis der Rückstellkraft  $F_R$  zur Auflagefläche  $A$ :

$$p_{O\text{-Ring}} = \frac{F_R}{A} \quad (2-2)$$

Dabei hängt die Rückstellkraft ( $F_R$ ) von der Dehnung ( $\varepsilon$ ) des O-Rings, der wirksamen Querschnittsfläche  $A_Q$  und dem Elastizitätsmodul ( $E$ ) ab:

$$F_R = \varepsilon \cdot E \cdot A_Q \quad (2-3)$$

Daher ist es erforderlich, den eingesetzten Schnurdurchmesser den Einsatzbedingungen anzupassen.

Der aufgebrauchte Verpressgrad, also der Anteil um den die Höhe der Dichtung verringert wird, liegt typischerweise im Bereich zwischen 10 und 30 % [46], wobei bei größeren Schnurdurchmessern tendenziell geringere Verpressgrade verwendet werden.

### **2.3. Elastomere**

Die Bezeichnung Elastomer bezieht sich auf ein vernetztes Material, das im Allgemeinen eine Mischung aus verschiedenen Bestandteilen ist. Der Kautschuk ist der polymere Hauptbestandteil eines Elastomers und der Namensgeber des Industriezweiges Kautschukindustrie. Die Kautschukindustrie in Deutschland lässt sich z.B. für das Jahr 2009 mit den folgenden Zahlen veranschaulichen [49]:

Umsatz:	9197 M€
Einfuhr:	1364 kt
Ausfuhr:	1204 kt
Kautschukverbrauch:	447 kt
Beschäftigte:	ca. 70000

Diese Zahlen zeigen (trotz Wirtschaftskrise), dass die Kautschukindustrie einen großen wirtschaftlichen Faktor darstellt. Der Umsatz wird aus zwei Teilbereichen generiert. Etwa 55 % hiervon entfallen auf die Reifenherstellung, die gesondert betrachtet wird, und etwa 45 % auf die Herstellung technischer Elastomererzeugnisse. Wobei etwa die Hälfte der technischen Elastomererzeugnisse für die Automobilindustrie hergestellt wird, 30 % für den Maschinen- und Anlagenbau, die Elektroindustrie und das Baugewerbe. Die restlichen 20 % entfallen zum großen Teil auf die Schuhherstellung, die Medizintechnik und die Druckindustrie.

Aufgrund der verschiedenen Anwendungen werden an die Materialeigenschaften der jeweils eingesetzten Elastomere eine große Bandbreite an Anforderungen gestellt. Die Materialeigenschaften von Elastomeren können zwar durch die Mischungszusammenstellung stark beeinflusst werden. Oft fehlt es aber am tiefgreifenden Verständnis ihres Verhaltens [50], obwohl Elastomere eine so hohe Bedeutung haben.

Eine typische Elastomermischung besteht aus den folgenden Bestandteilen, die mit absteigenden Massenanteilen aufgeführt sind:

- Kautschuk
- Füllstoffe
- Weichmacher
- Vernetzungssystem
- Alterungsschutzmittel

Die Grundeigenschaften des vulkanisierten Elastomers liefert der eingesetzte Kautschuk, der durch den Einsatz der anderen Komponenten und durch die Vulkanisation modifiziert wird. Im Zuge der Vulkanisation wird die Mischung bei erhöhter Temperatur unter Druck chemisch vernetzt. Dies geschieht in der Regel in der endgültigen Form des herzustellenden Bauteils. Weitere Details zum Mischungsaufbau, zur Verarbeitung und Formgebung sind in 2.3.2 dargestellt.

### **2.3.1. Kautschuktypen**

Es werden heutzutage sehr viele Kautschuktypen eingesetzt, wovon die meisten synthetischen Ursprungs sind. Der Naturkautschuk (NR) aber ist aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften immer noch für viele Anwendungen unverzichtbar; sein Anteil an der Gesamtkautschukproduktion beträgt etwa ein Drittel. Der Naturkautschuk wird größtenteils aus dem Saft des *havea brasiliensis* gewonnen und ist den Menschen schon vergleichsweise lange bekannt. Die synthetischen Kautschuke hingegen wurden erst in den letzten 130 Jahren im Zuge der Entwicklung der Polymerchemie entwickelt [41].

Die verschiedenen Kautschuktypen sind anhand ihrer chemischen Struktur in verschiedene Gruppen eingeteilt [51]. Diese Einteilung bezieht sich in der Regel auf den chemischen Aufbau der Polymerrückgratkette und findet in der genormten Kurzbezeichnung der Kautschuktypen als letzter Buchstabe seinen Niederschlag. In Tabelle 2.1 sind die wichtigen Kautschukgruppen nach DIN ISO 1629 [52] zusammengestellt und eine Auswahl wichtiger Vertreter der jeweiligen Gruppe mitsamt ihrer Kurzbezeichnung genannt.

Durch die Struktur der Rückgratkette werden bereits entscheidende Materialeigenschaften, wie die Witterungs-, Ozon- und Hitzebeständigkeit aber auch das Verhalten bei niedrigen Temperaturen bestimmt. Zum direkten Vergleich werden die Materialeigenschaften der Kautschuktypen oft mit Noten klassiert, um für gestellte Anforderungen leichter einen geeigneten Kautschuk finden zu können. Dies erweist sich aber in der praktischen Anwendung oft als schwierig, da gleich klassierte Kautschuktypen trotzdem unterschiedlich geeignet sein können [41] und daher so nur eine Vorauswahl möglich ist.

Tabelle 2.1: Chemischer Aufbau der Kautschukgruppen mit Beispielen relevanter Kautschuktypen

KAUTSCHUK-GRUPPE	CHEMISCHER AUFBAU	BEISPIELE WICHTIGER KAUTSCHUKTYPEN (KURZ-BEZEICHNUNG)
M	Gesättigte Kohlenwasserstoffkette vom Polymethylentyp	Acrylat Kautschuk (ACM) Ethylen-Propylen(-Dien)-Kautschuk(EP(D)M) Fluorkautschuk (FKM)
O	Kautschuke mit Kohlenstoff und Sauerstoff in der Polymerrückgratkette	Epichlorhydrin-Kautschuk (CO)
Q	Polymere mit Silizium in der Rückgratkette	Silikonkautschuk mit Methyl und Fluor-Gruppen an der Rückgratkette (FMQ), Silikonkautschuk mit Methyl und Vinyl-Gruppen an der Rückgratkette (VMQ)
R	Kautschuke mit ungesättigter Polymerrückgratkette	Butadien-Kautschuk (BR), Chloropren-Kautschuk (CR), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR), Hydrierter NBR (HNBR), Butyl-Kautschuk (IIR), Isopren-Kautschuk (IR), Naturkautschuk (NR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)
U	Kautschuk mit Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in der Polymerrückgratkette	Polyesterurethan (AU), Polyetherurethan (EU)

## 2.3.2. Mischungsaufbau und Verarbeitung

Technische Elastomere stellen eine Mischung verschiedener Komponenten dar, die im Zuge der Vernetzung chemisch und/oder physikalisch miteinander in Wechselwirkung treten.

### 2.3.2.1. Füllstoffe

Einen wichtigen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren haben die Füllstoffe, wobei man zwischen aktiven und inaktiven Füllstoffen unterscheidet. Diese Unterscheidung wird einerseits anhand der Größe der Füllstoffpartikel und andererseits durch die Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und den Füllstoffen getroffen. Ein inaktiver Füllstoff trägt nur durch die hydrodynamische Verstärkung [53-56] zur Verbesserung der Materialeigenschaften bei. Dieser Effekt lässt sich durch die von Albert Einstein entwickelte Formel [57] zur Beschreibung der Viskositätsänderung einer gefüllten Suspension darstellen:

$$\eta_f = \eta_u (1 + 2,5\varphi) \quad (2-4)$$

Dabei geben  $\eta_f$  die Viskosität der gefüllten Suspension,  $\eta_u$  die Viskosität der ungefüllten Suspension und  $\varphi$  den Volumenbruch der Füllstoffteilchen an. Die Gleichung (2-4) besitzt jedoch nur Gültigkeit für kleinere Füllstoffgehalte und kugelförmige Partikel. Zur Anpassung an höhere Füllstoffgehalte (bis etwa 20 %<sub>vol</sub>) modifizierten Guth und Gold [58] die Funktion zur Berücksichtigung der gegenseitigen Partikelbehinderung sowie durch Einführung eines Formfaktors, um auch die Verstärkung durch nicht kugelförmige Partikel zu berechnen. Diese Gleichung wird z.B. auch erfolgreich zur Beschreibung der Änderung des Moduls in Abhängigkeit vom Füllgrad verwendet.

Aktive Füllstoffe tragen mit deutlich größeren Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen – welche zur Bildung von so genanntem „bound rubber“ führen - zu einer weiteren Verstärkung der mechanischen Eigenschaften bei. Der Anteil des „bound rubber“ steigert die wirksame Partikelgröße und erhöht dadurch den Volumenanteil des verstärkenden Füllstoffs.

Unter Verstärkung versteht man hierbei die Erhöhung der Steifigkeit, des Moduls, der Brucharbeit, der Reiß- und Zugfestigkeit sowie der Abriebfestigkeit [56]. Zusätzlich sind Wechselwirkungen zwischen Füllstoffen bei höheren Füllstoffgehalten, wie sie in Elastormischungen üblich sind, entscheidend an der Verstärkung von Elastomeren beteiligt. Man spricht auch von der Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes. Dieses Füllstoffnetzwerk kann durch aufgebrauchte Kräfte zerstört werden, was sich bei ein-

maligen, großen Deformationen im Payne-Effekt und bei wiederholten Deformationen im Mullins-Effekt ausdrückt [55, 56]. Der Payne-Effekt bezeichnet hierbei eine Abnahme des Moduls mit steigender Deformation. Der Mullins-Effekt hingegen beschreibt eine Verringerung der notwendigen Kraft zum wiederholten Erreichen des gleichen Deformationszustandes.

Die Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen und dem Polymer können durch die Bildung des bound rubber einen Einfluss auf die Lage der Glasübergangstemperatur haben [59], da die Polymerketten fixiert werden.

### 2.3.2.2. Weichmacher

Als Weichmacher dienen Mineralöle oder synthetische Öle, die in die Kautschukmischung eingearbeitet werden. Um eine dauerhafte Mischung zu ermöglichen, müssen die Weichmacher mit dem Kautschuk mischbar und schwerflüchtig sein. Durch das Einmischen von Weichmacherölen wird die Viskosität der Gummimischung gesenkt, die Ketten erhalten hierdurch eine höhere Beweglichkeit. Wenn das Öl einen Stockpunkt ( $T_{gW}$ ) unterhalb der Glasumwandlungstemperatur des Kautschuks ( $T_{gK}$ ) hat, wird auch die Glasübergangstemperatur gesenkt [41]. Diese resultierende Glasübergangstemperatur der mit Weichmachern versehenen Mischung ( $T_{gKW}$ ) lässt sich anhand folgender Formel, die der Fox-Flory-Gleichung [60] entspricht, berechnen:

$$T_{gKW} = \frac{V_K}{V_{ges}} \cdot T_{gK} + \frac{V_W}{V_{ges}} \cdot T_{gW} \quad (2-5)$$

Dabei stehen die Indizes K für Kautschuk und W für Weichmacher. Es ergibt sich also eine vom Volumenbruch des Weichmachers abhängige Glasübergangstemperatur. Ein ähnlicher Effekt tritt auch bei Kautschukmischungen auf, die ineinander löslich sind [61], wobei der Kautschuk mit der tieferen Glasübergangstemperatur als Weichmacher für den zweiten Kautschuk fungiert. Die Mischbarkeit ist abhängig von den Wechselwirkungen zwischen Kautschuk und Weichmacher und kann durch die Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen beschrieben werden. Die freie Mischungsenthalpie nach Gibbs muss dabei einen Wert kleiner Null aufweisen, um eine Entmischung zu vermeiden. Für einige Anwendungen wird dies gezielt eingesetzt, um z.B. eine selbstständige Schmierung von beweglichen Teilen zu erzielen.

### 2.3.2.3. Vernetzungssysteme und Verarbeitung

Die für die Vernetzung von Elastomeren eingesetzten Chemikalien werden auf den Kautschuktyp, die Verarbeitungsrandbedingungen und die angestrebten Materialeigenschaften abgestimmt. Bei der Vernetzung, die als Vulkanisation bezeichnet wird, werden die Polymerketten des Kautschuks kovalent miteinander verbunden, was größtenteils durch zugesetzte Vernetzungsmittel geschieht.

Die Vulkanisation erfolgt in der Regel bei erhöhter Temperatur. Die unvulkanisierte Mischung wird in das Vulkanisationswerkzeug mit einer niedrigeren Temperatur eingebracht und auf die Vernetzungs- bzw. Werkzeugtemperatur erwärmt. Zeitgleich erfolgt die Formgebung durch das Werkzeug, das in der Regel ein Negativ der Endform des Produktes darstellt. Gängige Verarbeitungsprozesse, die je nach Losgröße und Anforderungen eingesetzt werden, sind:

- Pressen
- Transferpressen
- Spritzgießen
- Extrudieren mit anschließender kontinuierlicher Vulkanisation

Die Vernetzungsmittel müssen mindestens bifunktional sein und bei den jeweiligen Verarbeitungsbedingungen mit dem Elastomer reagieren oder die Funktionalität in der Polymerkette erzeugen können. Als Vernetzungsmittel werden u.a. Schwefel, Peroxide, Diisocyanate, Bisphenole und Diamine eingesetzt, wobei Peroxide für eine große Zahl von Kautschuktypen verwendet werden können und Schwefel nur für Kautschuktypen mit Doppelbindungen zur Anwendung kommt.

Die Vernetzungsdichte kann durch die Dosierung des Vernetzungsmittels und die Verfahrensparameter eingestellt werden. Sie beeinflusst entscheidend solche Materialeigenschaften des Elastomers wie z.B. Härte, Zug- und Reißfestigkeit, Dämpfungsverhalten und Bruchdehnung. Das Kälteverhalten, der Abriebwiderstand und die thermische und chemische Beständigkeit hingegen werden nur gering verändert.

Der Ablauf der Vernetzungsreaktion kann durch die Zugabe von Katalysatoren gezielt beeinflusst werden, wodurch die Verarbeitungszeiten angepasst und wirtschaftlich optimiert werden können. Die Kombination aus Vernetzungsmittel und Katalysatoren wird als Vernetzungssystem bezeichnet.

Die Kinetik der Vernetzungsreaktion ist von großem wirtschaftlichen Interesse für die Kautschukindustrie und wird daher in der Regel mit einem geeigneten Verfahren bestimmt und überwacht [62, 63].

Damit im späteren Elastomer die Wirkung der verschiedenen Bestandteile einer Mischung voll zum Tragen kommen und isotrope Materialeigenschaften erzielt werden, ist eine homogene Mischung der Bestandteile unerlässlich. Hierzu werden oft Verarbeitungshilfsmittel wie z.B. Wachse oder Fettsäuren eingesetzt, die den Mischprozess vereinfachen.

## 2.4. Glas-Gummi-Übergang

Der Glas-Gummi-Übergang stellt ein für Polymere typisches Verhalten dar. Phänomenologisch betrachtet verändert sich das Materialverhalten im Verlauf des Glas-Gummi-Übergangs sehr markant.

Die Bezeichnung beschreibt dabei auch die in dieser Arbeit verwendete Betrachtungsrichtung der Materialveränderung vom Glas zum Gummi, d.h. bei steigender Temperatur.

Die Eigenschaftsänderungen lassen sich gut mit dem Verhältnis des Eigenschaftswertes im glasartigen und im gummiartigen Zustand darstellen. Dafür wird der jeweiligen Eigenschaft der Index „Gummi“ für den gummiartigen Wert und der Index „Glas“ für den Wert im Glasbereich zugeordnet.

Das Material ist im Glaszustand sehr viel steifer und härter, was insbesondere bei Elastomeren deutlich ausgeprägt ist. Der Modul z.B. sinkt im Zuge des Glas-Gummi-Übergangs um mehrere Größenordnungen, so dass gilt:

$$E_{Glas} \gg E_{Gummi} \quad (2-6)$$

Der Wärmeausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ) des Materials ändert sich:

$$\alpha_{Glas} < \alpha_{Gummi} \quad (2-7)$$

Die spezifische Wärmekapazität ( $c_p$ ) steigt:

$$c_{p,Glas} < c_{p,Gummi} \quad (2-8)$$

Die elektrische Permittivität ( $\epsilon_{el}$ ) steigt:

$$\epsilon_{el,Glas} \ll \epsilon_{el,Gummi} \quad (2-9)$$

Die beobachteten Effekte sind physikalisch bedingt und daher reversibel [64, 65]. Die Ursache ist die Einschränkung der Beweglichkeit der Polymermoleküle [66] und betrifft die nichtkristallinen, amorphen Bereiche. Bei einer Temperatur oberhalb des Glas-Gummi-Übergangs sind die Polymerketten flexibel und können durch Bindungsrotation um Einfachbindungen verschiedene Konformationen einnehmen [67]. Die Moleküle sind aufgrund der mikrobrownschen Bewegung in ständiger Bewegung und führen laufend Platzwechselvorgänge durch [68]. Man spricht hierbei oft auch von einer Kurbelwellenbewegung eines Kettenabschnitts, bestehend aus mehreren

Monomereinheiten, um zwei Einfachbindungen. Allerdings erfordert die Umlagerung einer Polymerkette innerhalb eines Festkörpers auch eine kooperative Bewegung der umgebenden Ketten [69]. Unterstützend für diese Art der Kettenbeweglichkeit wirkt das freie Volumen ( $V_f$ ); das ist der Volumenanteil, der innerhalb eines Festkörpers nicht durch das Eigenvolumen der Moleküle ( $V_0$ ) besetzt wird [70].

Mit sinkender Temperatur sinkt auch die Intensität der mikrobrownschen Bewegung. Die Rotation um Einfachbindungen wird thermisch dann dadurch behindert, dass die notwendige Aktivierungsenergie zur Bindungsrotation statistisch seltener erreicht werden kann. Dadurch verhalten sich die Polymerketten steifer. Der Wärmeausdehnungskoeffizient, die Wärmekapazität und die Permittivität sinken. Diese Änderungen zeigen eine Ähnlichkeit mit einem thermodynamischen Phasenübergang 2. Ordnung, da die zweiten Ableitungen des thermodynamischen Potentials ( $\alpha$ ,  $c_p$ ) Diskontinuitäten aufweisen [71]. Beim Glas-Gummi-Übergang beobachtet man aber zusätzlich eine starke Frequenzabhängigkeit, was bedeutet, dass die Temperaturlage des Glas-Gummi-Übergangs von der Belastungsgeschwindigkeit bzw. Frequenz und der Kühl- oder Heizrate abhängen. Die gewählten Messbedingungen beeinflussen also die Temperaturlage des Glas-Gummi-Übergangs. Daher wird die zweite Ehrenfestsche Bedingung für einen thermodynamischen Phasenübergang verletzt [71]. Die Ursache hierfür ist, dass das Glas sich nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet, sondern durch die Abkühlung ein Ungleichgewichtszustand eingefroren wird [72].

Zur Beschreibung dieses Phänomens wurden verschiedene Ansätze entwickelt, die das Materialverhalten im Bereich des Glas-Gummi-Übergangs zumindest teilweise erklären. Die wesentlichen Ansätze der wichtigsten Theorien sollen nachfolgend kurz dargestellt werden:

#### - **Theorie des Freien Volumens**

Ausgehend von Ergebnissen von Eyring [73], die die Bedeutung des freien Volumens für die Molekülbewegung aufzeigen, und den Arbeiten von Fox und Flory [74] wurde diese Theorie entwickelt. Sie basiert auf der Annahme, dass zur Ausführung kooperativer Molekülbewegungen ein ausreichend großes freies Volumen vorhanden sein muss. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten im Glas- und im Gummizustand können anhand dieser Theorie erklärt werden. Die Williams-Landel-Ferry-Beziehung (WLF-Beziehung) [75], die das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip empirisch beschreibt und zur Konstruktion von so genannten Masterkurven verwendet wird, beinhaltet das freie Volumen beim Glas-Gummi-Übergang als grundlegende Konstante in den Parametern  $C_1$  und  $C_2$  [4, 72].

$$\log(a_T) = \frac{C_1 \cdot (T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (2-10)$$

mit:

$a_T$  Zeit-Verschiebungsfaktor bezogen auf die verwendete Referenztemperatur

$T_{ref}$  Referenztemperatur,

wenn  $T_{ref} = T_g$  gelten für viele Polymere die so genannten universellen Parameter  $C_1 = 17,44$  und  $C_2 = 51,6$  K [4]

$T$  Messtemperatur

#### - Kinetische Theorie des Glas-Gummi-Übergangs

Die kinetische Theorie des Glas-Gummi-Übergangs betrachtet die Aussagen der WLF-Beziehung hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit von Relaxationsprozessen im Polymer [4].  $T_g$  wird als diejenige Temperatur betrachtet, bei der die Relaxationszeiten einen Wert in der Größenordnung der für den Versuch relevanten Zeit erreichen. Mithilfe der kinetischen Betrachtungsweise können die Änderungen der spezifischen Wärmekapazität beschrieben werden.

#### - Thermodynamische Theorie des Glasübergangs

Die thermodynamische Theorie des Glasübergangs betrachtet den Glas-Gummi-Übergang aus thermodynamischer Sicht und postuliert einen echten Phasenübergang zweiter Ordnung, der bei einer tieferen Temperatur als  $T_g$  auftreten würde. Dieser würde die zweite Ehrenfestsche Bedingung erfüllen, wenn das Polymer in einem Gleichgewichtszustand diese Temperatur erreichen könnte [4, 72]. Mit diesem Ansatz kann die Abhängigkeit des Glas-Gummi-Übergangs vom Molekulargewicht und Vernetzungsgrad beschrieben werden. Diese Theorie ermöglicht auch die Klärung des von Kauzmann genannten Paradoxons, dass eine amorphe Phase unterhalb einer bestimmten Temperatur eine geringere Entropie aufweisen würde als die entsprechende kristalline Phase, wenn kein thermodynamischer Phasenübergang auftreten würde [69].

#### - Modenkopplungstheorie

Die Modenkopplungstheorie beschreibt den Glasübergang in Abhängigkeit von den möglichen Bewegungsmoden des Polymers, also denjenigen Verformungen, die das Molekül bzw. Teile davon ausführen können. Der Glasübergang wird als lokaler Prozess betrachtet, der typischerweise im Längenbereich einiger nm stattfindet [70, 76]. Allerdings nimmt die Größe des Einflussbereiches mit steigender Temperatur zu [77].

Die Normalmoden weisen eine starke Kooperativität auf und wirken über die gesamte Länge des Moleküls. Die Vibrationsmoden sind sehr stark räumlich begrenzt. Der Glas-Gummi-Übergang scheint bei hohen Temperaturen mit einer Bewegungsmode gekoppelt zu sein.

### 3. Untersuchte Materialien

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Materialien herangezogen, wobei sich die Materialauswahl an den im Bereich der Transport- und Lagerbehälter eingesetzten Elastomertypen orientiert. In Tabelle 3.1 wird ein Überblick über die für die Herstellung von Dichtungen typischerweise eingesetzten Kautschuktypen mit ihren Temperatureinsatzbereichen [46] gegeben. Die Temperaturangaben stellen einen Richtwert für die Materialauswahl und den potentiellen Einsatz dar. Der Standard-Temperatureinsatzbereich kann durch gezielte Modifikation der Elastomermischung vor der Vulkanisation in gewissen Grenzen erweitert werden, wofür z.B. Weichmacher und Alterungsschutzmittel eingesetzt und/oder chemische Veränderungen des Kautschuks vorgenommen werden.

Tabelle 3.1: Überblick über die Temperatureinsatzbereiche von Elastomertypen, die zur Herstellung von Dichtungen verwendet werden [46].

Kautschuktyp	Modifizierte Tieftemperaturgrenze	Standard Temperatureinsatzbereich	Modifizierte Hochtemperaturgrenze
SBR	-40 °C	-20 bis 90 °C	110 °C
IIR	-65 °C	-5 bis 105 °C	115 °C
NBR	-60 °C	-10 bis 115 °C	140 °C
HNBR	-40 °C	-10 bis 150 °C	160 °C
CR	-50 °C	-10 bis 105 °C	150 °C
EPDM	-50 °C	-10 bis 150 °C	200 °C
ACM	-30 °C	-20 bis 150 °C	175 °C
FMQ	-60 °C	-10 bis 180 °C	200 °C
FKM	-40 °C	-20 bis 200 °C	250 °C
FFKM	-25 °C	-15 bis 250 °C	300 °C
VMQ	-100 °C	-50 bis 210 °C	250 °C

Aus dieser Vielzahl an Kautschuktypen für Dichtungskomponenten sind hinsichtlich ihrer Tieftemperatureinsatzgrenze viele geeignet, die oben angegebene Tieftemperaturgrenze für Transportbehälter von -40 °C zu erfüllen. Aufgrund weiterer Anforderungen wie der Langzeitbeständigkeit bei erhöhter Temperatur und der Beständigkeit gegen üblicherweise verwendete Betriebsmittel werden nur Fluorkautschuke (FKM) und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschucke (EPDM) als Dich-

tungen in Behältern für radioaktive Stoffe (in Behältern für hochradioaktive Stoffe meist nur als Hilfsdichtung) eingesetzt. Silikonkautschuke (VMQ) werden aufgrund ihrer guten Beständigkeit aber hohen Gasdurchlässigkeit aufgrund des hohen Permeationskoeffizienten nur als Hilfsdichtungen eingesetzt, um z.B. die Leckagerate von Primärdichtungen prüfen zu können. Daher wurden für die Untersuchungen verschiedene FKM und EPDM Werkstoffe herangezogen. Diese Elastomertypen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften deutlich, obwohl beide zur Kautschukgruppe M, den Kautschuken mit gesättigter Kohlenwasserstoff-Rückgratkette, gehören.

In Abbildung 3.1 ist die Strukturformel eines Fluorkautschuks und eines EPDM dargestellt.

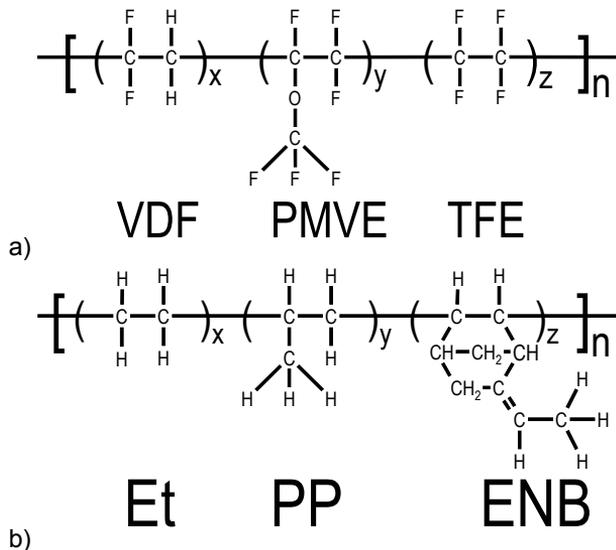


Abbildung 3.1: Strukturformel eines Fluorkautschuks und eines EPDM.

Die für die Herstellung des gezeigten Fluorkautschuk eingesetzten Monomere sind Vinylidenfluorid (VDF), Perfluoromethylvinylether (PMVE) und Tetrafluorethylen (TFE). Bei der Polymerisation entsteht ein statistisches Terpolymer. Es sind aber auch Copolymere aus VDF und Hexafluorpropylen (HFP) gebräuchlich.

Die zur Herstellung von EPDM eingesetzten Monomere sind Ethylen (Et), Propylen (PP) und ein Dien - hier Ethylidennorbornen (ENB). Bei der Polymerisation entsteht auch beim EPDM ein statistisches Terpolymer.

Die Fluorkautschuke haben aufgrund der hohen Bindungsenergie der C-F-Bindung eine sehr gute Hochtemperaturbeständigkeit. Allerdings sind die Moleküle aufgrund

der sterischen Behinderung durch die vergleichsweise großen Fluoratome relativ steif und wenig beweglich, was die Tieftemperatureigenschaften verschlechtert.

Die EPDM-Elastomere sind weniger hochtemperaturstabil aber sehr flexibel. Dadurch sind sie bei deutlich tieferen Temperaturen einsetzbar.

Die Dichtungswerkstoffe wurden in Form von O-Ring-Dichtungen und als Plattenmaterial untersucht. Platten wurden verwendet, da diese üblicherweise zur Bestimmung der Eigenschaften anhand von Normprüfungen eingesetzt werden. Die Materialien wurden als Fertigprodukt gekauft bzw. im Labor 6.31 der BAM gemischt und in Form von Platten vulkanisiert. Ergänzend wurde zum Vergleich ein vulkanisiertes Flüssigsilikonelastomer in die Untersuchung mit einbezogen.

Die Untersuchung an Platten und Ringen ermöglicht eine Betrachtung der Unterschiede im Materialverhalten, die gegebenenfalls aus den unterschiedlichen Verarbeitungs- und Vulkanisationsbedingungen entstehen könnten. Dieser Vergleich dient als Basis für die Übertragung der Ergebnisse, die nur an Plattenmaterial gewonnen werden konnten, auf das Dichtungsverhalten der O-Ringe.

Das von der Firma Merkel Freudenberg Fluidtechnik hergestellte und zur Verfügung gestellte FKM ist ein speziell für den Einsatz bei tiefen Temperaturen angepasstes Fluorelastomer, welches deutlich bessere Tieftemperatureigenschaften aufweist als die normalerweise eingesetzten FKM-Elastomere. Dies wird durch die gezielte Modifikation der Struktur der Polymerkette und den Einbau von Seitenketten erreicht. Die Polymerketten werden dadurch an einer Verknäuelung gehindert, was das freie Volumen erhöht und dadurch den Glas-Gummi-Übergang zu tieferen Temperaturen verschiebt.

Die in der BAM hergestellten Mischungen basieren auf den Rezepturen, die zur Herstellung von Referenzelastomeren entwickelt wurden [78, 79]. Daher entsprechen sie von ihrer Zusammensetzung zwar nicht einer typischen Dichtungsmischung aus der Industrie, aber hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften sind sie gut charakterisiert und gezielte Variationen, wie die Herstellung ohne Füllstoffe oder mit unterschiedlichen Vulkanisationsgraden, konnten im Hause durchgeführt werden. Die zentralen Bestandteile der hergestellten Mischungen sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die in der Kautschukindustrie üblicherweise verwendete Einheit phr (per hundred rubber) stellt dabei einen Massenanteil in Bezug zu 100 Massenanteilen Kautschuk dar.

Tabelle 3.2: Hauptbestandteile der in der BAM hergestellten Elastomermischungen.

Bestandteil	BAM EPDM	BAM FKM
Kautschuk	100 phr Buna EP G 3440	100 phr VDF-HFP-Kautschuk
Füllstoff	46 phr Ruß N 550	25 phr Ruß N 990
Aktivator	5 phr Zinkoxid	3 phr Magnesiumoxid
Vernetzer	Dikumyl Peroxid	Bisphenol AF

Für die Untersuchung des Füllstoffeinflusses wurden zusätzlich Mischungen ohne Ruß mit ansonsten gleich bleibender Zusammensetzung hergestellt. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei dem für das BAM FKM eingesetzten Ruß N 990 um eine inaktive Rußsorte handelt und der Ruß N 550, der im BAM EPDM eingesetzt wird, eine mittlere Aktivität aufweist. Die spezifische Oberfläche der Rußpartikel steht in einem Verhältnis von etwa 1 zu 4 [55].

In Abbildung 3.2 sind die erworbenen und die in der BAM hergestellten Materialien beispielhaft dargestellt.



Abbildung 3.2: Erworbene O-Ringe und Platten (links) sowie in der BAM hergestellte Referenzmaterialien (rechts).

Die Abmessungen der untersuchten O-Ringe sind mit einer Schnurstärke von 12 mm und einem Torusinnendurchmesser von 218 mm derart gewählt, dass einerseits die Herstellung von verschiedenen Probekörpern aus den O-Ringen aufgrund der großen Schnurstärke möglich ist und andererseits eine Bauteilprüfung durchgeführt werden kann. Um den zu erstellenden Versuchsflansch handhabbar zu machen, war eine Begrenzung des Torusinnendurchmessers notwendig.

Die eingesetzten Materialien wurden im Lieferzustand untersucht. Die Untersuchung des Einflusses thermischer Alterung bzw. einer Belastung mit energiereicher Strahlung war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

In Tabelle 3.2 sind die untersuchten Materialien mit ihren in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kurzbezeichnungen aufgeführt.

Tabelle 3.2: Übersicht der untersuchten Proben mit Hersteller- und Kurzbezeichnung.

Herstellerbezeichnung	Untersuchte Probenformen	Kurzbezeichnung
BAM EPDM E 019	Platte	BAM EPDM
Parker EPDM E 540-80	Platte und Ring	Parker EPDM 1
Parker EPDM E 3678-80	Platte und Ring	Parker EPDM 2
BAM FKM E 014	Platte	BAM FKM
Merkel FKM Lab 30	Platte	Merkel FKM
Parker FKM V 3681-80	Platte und Ring	Parker FKM
Transparentes LSR	Block	Silikon

Zu den kommerziellen Elastomermischungen waren über die Shore-Härte hinaus, die bei Dichtungsanwendungen als ein Auswahlkriterium angewendet wird, keine Informationen bezüglich der Zusammensetzung erhältlich. Aufgrund der Farbe des Elastomer-Materials ist bei dem Parker EPDM 2 und dem Parker FKM ausgeschlossen werden, dass diese Ruß als Füllstoff beinhalten.

## 4. Methoden

In diesem Abschnitt werden verschiedene Methoden zur Untersuchung des Tieftemperaturverhaltens von Elastomerdichtungen vorgestellt. Eine Voraussetzung für die Auswahl geeigneter Versuchsmethoden ist das Wissen um die Korrelation gemessener physikalischer Materialparameter mit den geforderten Funktionsparametern der Dichtungen. Diese Korrelation ist allerdings sehr komplex und derzeit nicht vollständig bekannt. Ein Ziel der vorgelegten Arbeit ist es deshalb, solche Korrelationen aufzuzeigen und zu quantifizieren.

Für die Bestimmung der Funktion einer Dichtung können aufwändige Bauteilversuche durchgeführt werden, um die Eignung beispielsweise anhand der Leckagerate zu bestimmen. Da diese Bauteilversuche einerseits einen hohen experimentellen Aufwand erfordern und andererseits nur an ganzen Bauteilen durchgeführt werden können, ist für die Auswahl von Dichtungswerkstoffen die Ermittlung von Materialparametern von Bedeutung, die auch an leichter herstellbaren Probekörpern wie Prüfplatten bestimmbar sind. Der Vorteil der Bauteilversuche ist jedoch, dass ausgehend von einem vorgegebenen Versagenskriterium tatsächlich eine Versagenstemperatur direkt für das konkrete Bauteil bestimmt werden kann.

Die Untersuchungsmethoden zum Tieftemperaturverhalten von Elastomeren gliedern sich in verschiedene Gruppen. Die klassischen Materialparameter wie die Kennwerte des Zugversuchs (Zugfestigkeit, E-Modul und Reißdehnung) oder die Härte werden zwar standardgemäß bei Raumtemperatur ermittelt, können aber auch bei anderen Temperaturen bestimmt werden. Als Ergebnis ist dann eine relative Aussage zu den Materialkennwerten bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu den Werten bei Raumtemperatur möglich. Allerdings ist diese Vorgehensweise z.B. bei der Messung der Härte aufgrund der verwendeten Härteskala (je nach Meßmethode) nur begrenzt sinnvoll, da die Messung bei hohen Werten nur noch wenig sensitiv ist.

Die nächste Gruppe von Untersuchungsmethoden testet gezielt das Materialverhalten bei tiefen Temperaturen und liefert einen Wert, bei dem das Material eine vorgegebene Bedingung, z.B. einen spontanen Bruch bei definierter Schlagbelastung, erfüllt. Die Bestimmung der Kältesprödigkeitstemperatur nach DIN ISO 812 [80] beispielsweise zeigt bei welcher Temperatur das Material bei der aufgetragenen dynamischen Schlagbelastung spröde versagt.

Der Kälterichtwert ( $TR_x$ ) nach ISO 2921 [81] erlaubt eine Aussage über die temperaturabhängige Erholung des Materials von einer zuvor aufgetragenen Deformation. Eine Probe wird um 100 % gestreckt und auf  $-70\text{ °C}$  abgekühlt. Der  $TR_x$ -Wert gibt an, bei welcher Temperatur während einer kontinuierlichen Aufheizung eine vorge-

schriebene Rückstellung um den Prozentwert  $x$  erfolgt ist. Der  $TR_{10}$ -Wert ist also beispielsweise die Temperatur, bei der eine Rückstellung um 10 % erfolgt ist.

Die Verfahren der klassischen thermischen Analyse betrachten je nach Methode die Temperaturabhängigkeit verschiedener Materialeigenschaften. Bei vielen Methoden kann der Effekt des Glas-Gummi-Übergangs beobachtet und anhand der Messwerte mindestens ein  $T_g$  definiert werden. Einige Beispiele für diese Methoden, bei denen die Temperatur jeweils linear erhöht wird, sind die Differential Scanning Calorimetry (DSC), bei der die Wärmeaufnahme bzw. -abgabe gemessen wird; die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA), bei der der komplexe Modul gemessen wird und die Thermomechanische Analyse (TMA), bei der die Wärmeausdehnung bestimmt wird.

Andere Methoden wie die Druckspannungsrelaxation und der Druckverformungsrest messen den Einfluss der Temperatur und/oder der Zeit auf die von der Dichtung ausgeübte Kraft bzw. auf das Rückstellverhalten des Materials. Dafür wird das Material, ähnlich wie beim Einsatz einer statischen Dichtung, um einen vorgegebenen Prozentsatz verpresst. Mit diesen Untersuchungen stellt man also zum Teil die auftretenden Belastungen einer statischen Dichtung nach und misst das Verhalten des Dichtungsmaterials unter diesen (annähernd realistischen) Bedingungen.

Im Folgenden werden die eingesetzten Untersuchungsmethoden kurz vorgestellt und die jeweils erzielbaren Informationen beschrieben.

## **4.1. Thermische Analyse**

### **4.1.1. Dynamisch Mechanische Analyse**

Bei der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) wird eine Probe typischerweise einer kleinen sinusförmig oszillierenden Kraft ausgesetzt und die hierdurch entstehende Deformation in Abhängigkeit von der Temperatur und evtl. auch von der Belastungsfrequenz gemessen. Je nach Materialverhalten kann es zu einer Phasenverschiebung um den Winkel  $\delta$  zwischen der aufgebrachten Kraft und der resultierenden Deformation kommen, wobei bei rein Hookeschem-Verhalten keine Phasenverschiebung auftritt und viskoses bzw. viskoelastisches Materialverhalten zu einer Phasenverschiebung führt. Der Spannungs-Dehnungs-Verlauf eines viskoelastischen Materials ist in Abbildung 4.1 a) dargestellt.

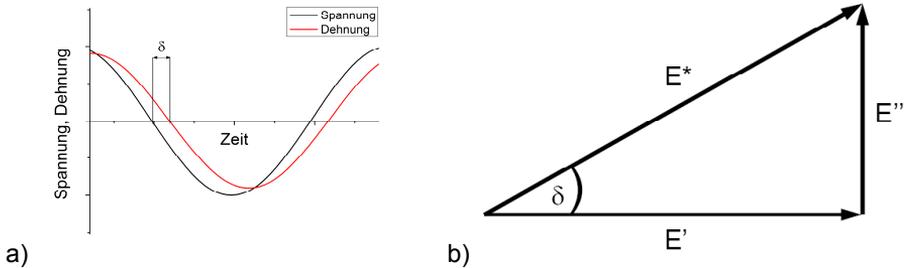


Abbildung 4.1: a) Spannungs- bzw. Dehnungs-Verlauf eines viskoelastischen Materials bei sinusförmiger Spannungsanregung. b) Abhängigkeit des Speicher- ( $E'$ ) und Verlustmoduls ( $E''$ ) von der Phasenverschiebung  $\delta$ .

Das Verhältnis der aufgetragenen Spannung zur erzeugten Deformation ist der Modul des Materials. Je nach Art der Spannung kann der Modul dem Zugmodul ( $E$ ), dem Kompressionsmodul ( $K$ ) oder dem Schermodul ( $G$ ) entsprechen. Der Einfachheit halber beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf den Zugmodul, der beispielsweise aus einer Zug- oder Biegebelastung ermittelt werden kann. Der Modul ergibt sich aus dem Verhältnis der aufgetragenen Zug- bzw. Biegespannung ( $\sigma$ ) zur auftretenden Dehnung ( $\varepsilon$ ),

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4-1)$$

wobei der Modul als komplexe Größe betrachtet werden kann. Unter Verwendung der Phasenverschiebung  $\delta$  wird der gemessene komplexe Modul ( $E^*$ ) in einen Speicheranteil ( $E'$ ) und einen Verlustanteil ( $E''$ ) aufgeteilt [82]. Die Zerlegung des komplexen Moduls in den Speicher- und Verlustanteil ist in Abbildung 4.1 im Teil b) dargestellt. Während der Speichermodul ein Maß für die im Material in Form von elastischer Deformation gespeicherte Energie ist, stellt der Verlustmodul ein Maß für die in Wärme dissipierte Energie dar [83].

Unter Einbeziehung der Phasenverschiebung ergibt sich der komplexe Modul aus den maximalen Spannungen und Dehnungen zu:

$$|E^*| = \frac{\sigma_{\max}}{\varepsilon_{\max}} = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (4-2)$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (4-3)$$

Der Speicher- und Verlustanteil ergibt sich in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit ( $\omega$ ) zu

$$E' = |E^*| \cdot \cos \delta \quad (4-4)$$

$$E'' = |E^*| \cdot \sin \delta \quad (4-5)$$

Der Wert  $\tan \delta$ , der als charakteristische Größe für die Dämpfung verwendet wird, ergibt sich zu:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4-6)$$

Der Wert  $\tan \delta$  stellt somit das Verhältnis der in Wärme umgewandelten Energie zur gespeicherten Energie dar [84].

Die Größen  $E'$ ,  $E''$  und  $\tan \delta$  werden im Zuge einer DMA-Messung bestimmt und in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Belastungsfrequenz kann innerhalb einer Messung variiert werden. Das DMA-Gerät wechselt dabei sequentiell zwischen den Belastungsfrequenzen, so dass Daten für verschiedene Frequenzen während eines Temperaturlaufs aufgenommen werden können. Mit den Daten für verschiedene Frequenzen ist gegebenenfalls die Konstruktion einer Masterkurve möglich. Mit einer Masterkurve kann das Materialverhalten auch für experimentell nicht zugängliche Messbedingungen auf Grundlage der Zeit-Temperatur-Superposition berechnet werden. Ein Beispiel einer typischen DMA-Messung an einem Elastomerwerkstoff, die mit drei Prüffrequenzen durchgeführt wurde und den charakteristischen Kurvenverlauf des Glasübergangs zeigt, ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

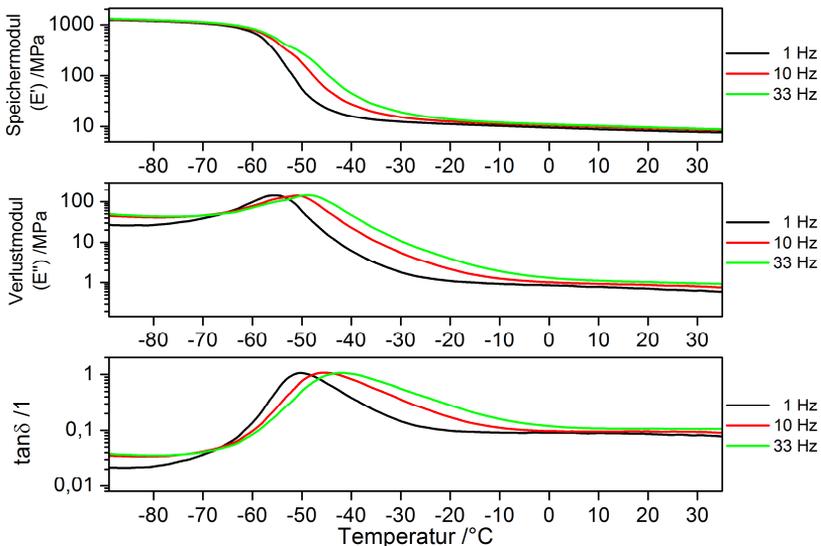


Abbildung 4.2: DMA-Messung an einem Elastomer. Einarmige Biegung, Heizrate: 1 K/min [85].

Bei tiefen Temperaturen zeigt der Speichermodul nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, im Bereich des Glas-Gummi-Übergangs fällt er um mehrere

Größenordnungen und zeigt bei höheren Temperaturen wiederum eine leichte Temperaturabhängigkeit. Der Glas-Gummi-Übergangsbereich verschiebt sich mit steigender Messfrequenz zu höheren Temperaturen. Der starke Abfall des Speichermoduls wird begleitet von einem ebenso frequenzabhängigen Peak für Verlustmodul und  $\tan\delta$ .

Anhand charakteristischer Punkte dieser Kurven lassen sich gleichwertig verschiedene  $T_g$ 's definieren [16, 83]. Daher ist es zwingend erforderlich, bei einer Glasübergangstemperatur die Messmethode und Messbedingungen sowie die verwendete Definition mit anzugeben. Die anwendbaren Definitionen sind u. a.:

- Onset-Wert des stufenförmigen Abfalls des Speichermoduls
- Mittelwert des stufenförmigen Abfalls des Speichermoduls
- Wendepunkt der Speichermodulkurve
- Offset-Wert des stufenförmigen Abfalls des Speichermoduls
- Peak im Verlustmodul
- Peak in  $\tan\delta$

Die Zuordnung der Glasübergangstemperaturen, mit Hilfe von an den Kurvenverlauf angepassten Geraden, ist exemplarisch in Abbildung 4.3 gezeigt. Da der Glas-Gummi-Übergang in einem Temperaturbereich stattfindet sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass eine einzige Temperatur zu dessen allgemeiner Charakterisierung nur sehr begrenzt geeignet ist.

Da bei der Auswertung des Speichermoduls eine gewisse Beeinflussung der Werte (besonders On- und Offset) durch die Auswahl der Temperaturbereiche, in denen die Geraden angelegt werden, möglich ist, werden oft die mathematisch exakt bestimm- baren Maxima des Verlustmoduls bzw. der  $\tan\delta$ -Kurve ausgewertet. Für die Verwendung des  $\tan\delta$ -Wertes ist allerdings auch dies problematisch, da dieser Wert aufgrund der physikalischen Zusammenhänge erst bei höheren Temperaturen ein Maximum zeigt. Der  $\tan\delta$ -Wert beschreibt wie ausgeführt das Verhältnis vom Verlustmodul zum Speichermodul, so dass mathematisch gezeigt werden kann, dass dieser Wert erst dann sein Maximum erreicht, wenn der Verlustmodul sein Maximum bereits durchschritten hat. Somit stellt das Maximum von  $\tan\delta$  eher einen Wert für das vollständige Erreichen des gummielastischen Bereiches dar.

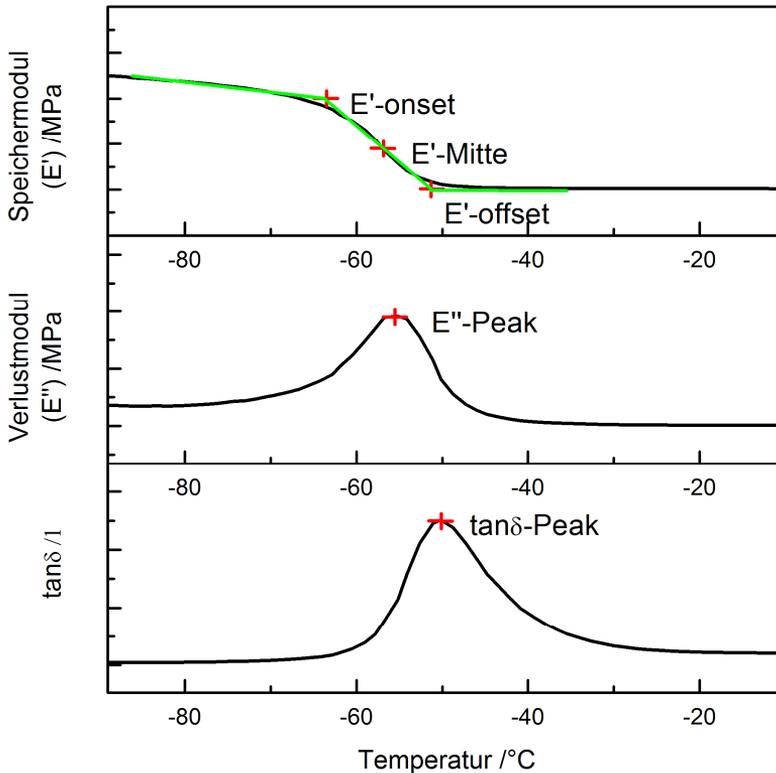


Abbildung 4.3: Bestimmung von  $T_g$ -Werten an Speichermodul-, Verlustmodul- und  $\tan\delta$ -Kurven.

Für eine quantitative Auswertung muss die Probengeometrie in Abhängigkeit von der verwendeten Probenhalterung und den zu erwartenden Materialeigenschaften gewählt werden. Für die hier verwendete einarmige Biegung werden z.B. streifenförmige Proben mit den folgenden Abmessungen verwendet:

Freie Biegelänge	l	5-16 mm
Breite	b	4-6 mm
Dicke	d	1-2 mm

Der komplexe Zugmodul berechnet sich dann für die einarmige Biegung in Abhängigkeit von der freien Biegelänge ( $l$ ), der Probenbreite ( $b$ ), der Probenhöhe ( $h$ ), der aufgebracht Kraft ( $F$ ) und der Auslenkungsamplitude ( $a$ ) nach:

$$|E^*| = \frac{l^3}{b \cdot h^3} \cdot \frac{F^*}{a^*} \quad (4-7)$$

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurde die Apparatur Netzsch DMA 242C benutzt. Um die Frequenzabhängigkeit des Glas-

Gummi-Übergangs zu bestimmen und eine Masterkurvenbildung durchführen zu können, wurden verschiedene Belastungsfrequenzen zwischen 0,33 und 33 Hz verwendet. Die Auswahl der unteren Frequenz ergibt sich aus der eingesetzten Heizrate, bei der eine noch niedrigere Frequenz zu einer unzulässigen Temperaturänderung während der Bestimmung eines Modulwertes führen würde, und die der oberen Frequenz durch die Messstabilität. Die eingesetzte Heizrate betrug 1 K/min.

#### **4.1.2. Differential Scanning Calorimetry**

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC, im Deutschen lautet die wenig gebräuchliche Bezeichnung: Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)) ist eine kalorimetrische Methode, bei der durch zeitlineares Aufheizen bzw. Abkühlen einer Probe parallel mit einer inerten Referenzprobe die von der Probe aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge gemessen werden kann [16]. Gängige Methoden sind die leistungskompensierte- und die Wärmestrom-DSC. Aus der Wärmemenge können Rückschlüsse auf stattfindende chemische Reaktionen, Kristallisations-, Schmelz- oder Verdampfungsprozesse und den Glas-Gummi-Übergang gezogen werden.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur kann ähnlich wie bei der DMA nach verschiedenen Definitionen erfolgen [16]. Die anwendbaren Definitionen sind:

- Onset-Wert des Wärmestromsignals
- Mittelwert der stufenförmigen Änderung des Wärmestromsignals
- Wendepunkt der stufenförmigen Änderung des Wärmestromsignals
- Offset-Wert des Wärmestromsignals

In Abbildung 4.4 ist die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen exemplarisch unter Verwendung von Hilfsgeraden für die Bestimmung der Onset- und Offset-Werte gezeigt.

Die ermittelten Werte der Glasübergangstemperatur anhand der Wärmestromkurve können durch die subjektive Wahl der Hilfsgeraden beeinflusst werden. Der mitunter auftretende Peak im Bereich der DSC-Offset-Temperatur wird üblicherweise als Relaxationspeak bezeichnet und ist charakteristisch für das Freiwerden von während der Verarbeitung eingebrachten und eingefrorenen Spannungen im Material [71, 86]. Für die Messungen wurde die DSC 204 F1 Phoenix® der Firma Netzsch eingesetzt. Die verwendeten Probenpfännchen wurden mit einem gelochten Deckel verschlossen und die Messungen unter inerter Atmosphäre mit einem Stickstoffgasstrom durchgeführt. Die angewendete Heiz- bzw. Kühlrate war 10 K/min.

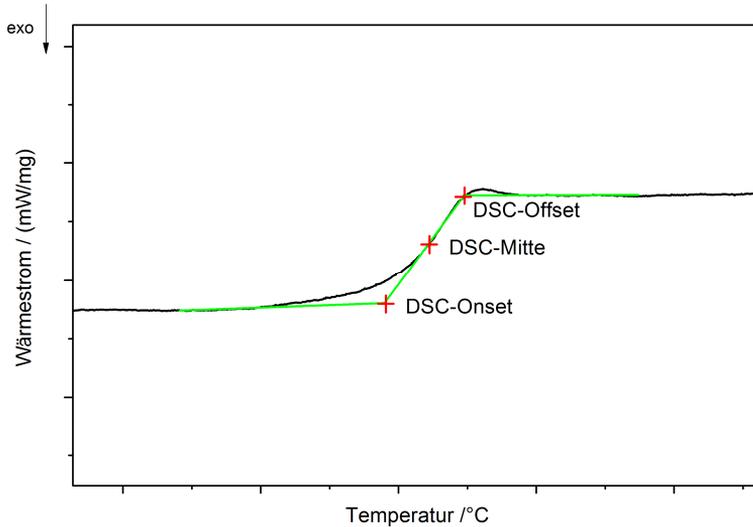


Abbildung 4.4: Bestimmung von  $T_g$ -Werten an einer DSC-Wärmestromkurve.

### 4.1.3. Thermisch Mechanische Analyse

Bei der Thermisch Mechanischen Analyse (TMA) wird die thermische Längenänderung einer Probe durch das Aufsetzen eines Prüftasters auf die Probe während einer zeitlinearen Temperaturänderung gemessen. Der Taster übt dabei eine definierte, möglichst kleine Kraft auf die Probe aus [16]. Aus dem Verhältnis der Längenänderung ( $\Delta l$ ) innerhalb eines Temperaturintervalls ( $\Delta T$ ) ergibt sich der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ).

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (4-8)$$

Diese Definition ist nur innerhalb eines Temperaturbereichs gültig, in dem keine Phasenumwandlungen bzw. -übergänge stattfinden. Durch Ableitung der Längenänderung nach der Temperatur erhält man den thermischen Ausdehnungskoeffizient.

$$\alpha(T) = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT} \quad (4-9)$$

Im Bereich des Glas-Gummi-Übergangs ändert sich der thermische Ausdehnungskoeffizient von Polymeren. Dies kann man z.B. mit der kinetisch behinderten Beweglichkeit im Glaszustand erklären, wodurch das eigentlich dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende Volumen dort nicht erreicht wird.

Typischerweise ist  $\alpha$  im Glaszustand somit kleiner als im Gummizustand. Die Längenänderung über der Temperatur nimmt also bei linearer Aufheizung eine andere Steigung an. Die Ableitung der auf die Ausgangslänge normierten Längenänderung, der thermische Ausdehnungskoeffizient, weist ähnlich wie bei einer DSC-Messung einen stufenförmigen Verlauf auf. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wird entweder der Schnittpunkt zweier angelegter Hilfsgeraden an die Längenänderungskurve oder der Wendepunkt der Wärmeausdehnungskoeffizientenkurve herangezogen [16].

Die Messungen erfolgten mit einer TMA der Firma Seiko. Dazu wurden für jedes Material zwei Heizläufe und ein Kühl Lauf mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 2 K/min unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Prüftaster kam ein zylindrischer Stempel mit einem Durchmesser von 3 mm zum Einsatz. Die aufgebrachte Messkraft betrug 10 mN. Eine beispielhafte TMA-Kurve ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

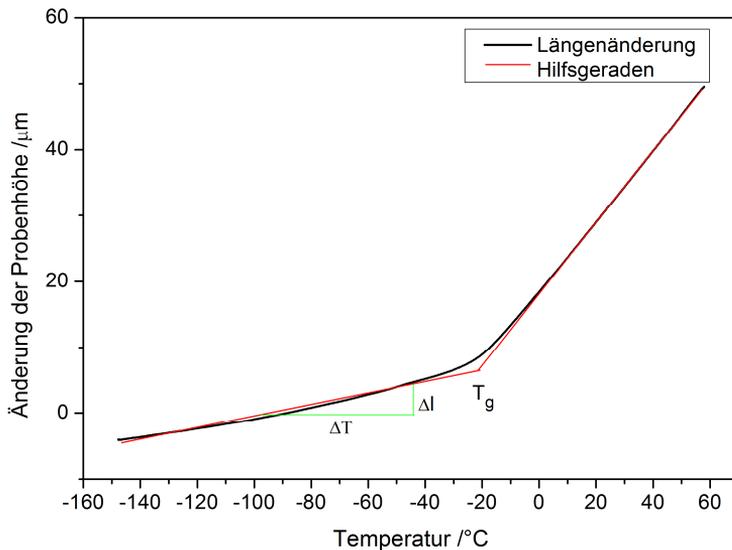


Abbildung 4.5: TMA-Messung an einem Elastomer. Hilfsgeraden (rot) zur Ermittlung des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (gezeigt für den Glaszustand) und der Glasübergangstemperatur.

Der Schnittpunkt der dargestellten Hilfsgeraden bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann als TMA-Glasübergangstemperatur definiert werden.

#### 4.1.4. Dielektrische Analyse

Die Dielektrische Analyse (DEA) ist eine Methode, bei der die elektrische Leitfähigkeit (Permittivität) zur Untersuchung von molekularen Relaxationsprozessen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz verwendet wird. Dies ist möglich, da die Polarisierbarkeit der Moleküle direkt mit ihrer Beweglichkeit zusammenhängt [22]. Bei der DEA wird die Probe in einer Kondensatoranordnung einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt und die komplexe Permittivität bestimmt. Aufgrund des viskoelastischen Verhaltens von Polymermolekülen tritt eine Phasenverschiebung ( $\delta$ ) zwischen dem elektrischen Feld ( $E_{el}$ ) und der dielektrischen Verschiebung ( $D$ ) auf [68]. Die Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Feld und der dielektrischen Verschiebung verhält sich analog der in Abbildung 4.1 dargestellten Phasenverschiebung zwischen der Kraft und der Deformation. Die dielektrische Verschiebung berechnet sich nach:

$$D = \varepsilon^* \cdot \varepsilon_0 \cdot E_{el} \quad (4-10)$$

Dabei gibt  $\varepsilon^*$  die komplexe Dielektrizitätszahl des Materials an und  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätszahl des Vakuums ( $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). Die komplexe Größe  $\varepsilon^*$  lässt sich wiederum in einen Realteil bzw. Speicheranteil ( $\varepsilon'$ ) und einen Imaginärteil bzw. Verlustanteil ( $\varepsilon''$ ) zerlegen. Der Verlustanteil zeigt charakteristische Maxima, die Relaxationsprozessen der Moleküle zugeordnet werden können. Aufgrund der elektrischen Anregung ist es verhältnismäßig einfach, die Anregung über einen breiten Frequenzbereich durchzuführen, was einen Vorteil gegenüber der DMA darstellt. Die Auftragung der Frequenz- bzw. Temperaturabhängigkeit der Maxima in einer Arrheniusdarstellung erlaubt eine Unterscheidung zwischen kooperativen und lokalen Prozessen [87].

Der Glas-Gummi-Übergang wird in der DEA auch als  $\alpha$ -Relaxation bezeichnet. Die mit der DEA ermittelten charakteristischen Temperaturen, wie etwa die Maximaltemperatur bzw. -frequenz können durch die Vogel/Fulcher/Tammann und Hesse-Funktion beschrieben werden, die in die WLF-Beziehung überführbar ist [88]. Dies kann auch bei der DEA zur Bildung einer Masterkurve genutzt werden.

#### 4.2. Druckverformungsrest

Der Druckverformungsrest stellt einen wichtigen Parameter bei der Untersuchung von Dichtungsmaterialien dar [89]. Wie eingangs in Abschnitt 4. beschrieben ähnelt die Messung des Druckverformungsrestes im Grunde der Funktionsweise einer

spontan entlasteten Dichtung und gibt Aufschluss über die Erholung der entlasteten Dichtung in Abhängigkeit von der Verpressdauer, der Lagertemperatur und der Zeit seit der Entlastung.

Die Messung des Druckverformungsrests ist in der DIN ISO 815 Teil 1 und 2 [90, 91] geregelt. Für die Messung bei Temperaturen unterhalb der Standardlabortemperatur wird Teil 2 der Norm angewendet.

#### 4.2.1. Normverfahren

Die Beschreibung der Methode der Bestimmung des Druckverformungsrestes nach Norm [91] wurde bereits im Tagungsbandbeitrag zur Technomer 2009 [92] zusammen mit der neu entwickelten Methode präsentiert. Bei der Messung des Druckverformungsrests, deren Ablauf schematisch in Abbildung 4.6 dargestellt ist, wird einer von zwei genormten zylindrischen Probekörpern (a) mit einer Höhe von 6,3 bzw. 12,5 mm und einem Durchmesser von 13 bzw. 29 mm geprüft. Alle Messungen in dieser Arbeit wurden mit dem kleineren Probekörper durchgeführt.

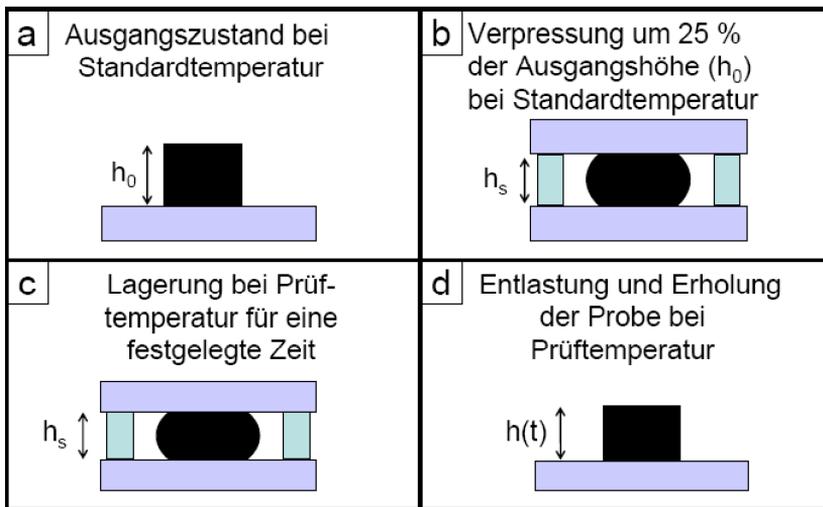


Abbildung 4.6: Schematischer Ablauf der Messung des Druckverformungsrestes nach DIN ISO 815-2

Die Probe wird bei Standardtemperatur um 25 % der Ausgangshöhe in einem speziellen Messgestell, welches eine spätere schnelle Entlastung erlaubt, verpresst. Dies geschieht durch das Aufsetzen einer beweglichen Platte auf einen Abstandshalter (b). Anschließend wird die Probe auf Prüftemperatur gebracht, eine vorher festgelegte Zeit (in der Regel 24 h) gelagert (c) und dann bei Prüftemperatur entlastet (d). Die Höhe der Probe wird entweder zu definierten Zeitpunkten nach der Entlastung, z.B.

nach 30 s und 30 min, gemessen oder kontinuierlich aufgezeichnet. Die Werte, die zu definierten Zeitpunkten nach der Entlastung gemessen werden, können zum Vergleich unterschiedlicher Materialien herangezogen werden, erlauben aber nur eine eingeschränkte Beurteilung des zeitabhängigen Materialverhaltens [21]. Die kontinuierlich aufgenommenen Werte hingegen erlauben eine deutlich bessere Bewertung des zeitabhängigen Verhaltens einer Dichtung bei Entlastung.

Das Verhältnis der nach der Entlastung gemessenen zur ursprünglichen Deformation der Probe ist nach ISO 815-2 [91] als Druckverformungsrest definiert und ein Maß dafür, wie reversibel die Deformation der Probe ist. Der Druckverformungsrest ( $DVR_{Norm}$ ) wird in % angegeben und berechnet sich nach Gleichung (4-11):

$$DVR_{Norm} = \frac{h_0 - h(t)}{h_0 - h_s} \cdot 100 \% \quad (4-11)$$

Hierbei bezeichnen  $h_0$  die Ausgangshöhe der Probe,  $h(t)$  die aktuelle Höhe der Probe und  $h_s$  die Höhe des Abstandshalters.

Ein DVR-Wert von 100 % nach der Entlastung bedeutet somit, dass die Probe sich nicht zurückgestellt hat und in ihrer deformierten Form verblieben ist. Mit sinkendem  $DVR_{Norm}$  steigt der Anteil der seit der Entlastung stattgefundenen Erholung, wobei bei 0 %  $DVR_{Norm}$  die Ausgangshöhe der Probe wieder vollständig erreicht wird.

Messungen bei verschiedenen Temperaturen können damit über die Veränderung der Materialeigenschaften sowie über die Kinetik des Rückstellverhaltens Aufschluss geben. Bei erhöhten Temperaturen können zudem Alterungseffekte untersucht und deren Einfluss auf das Rückstellverhalten beurteilt werden.

Die Messungen des Druckverformungsrests nach Norm wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit EV09-Messgestängen der Firma Elastocon durchgeführt. Um Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen zu ermöglichen, wurden diese Messrigs in einen Vötsch Klimaschrank des Typs VC7018 integriert.

Da die Messung des  $DVR_{Norm}$  nach der DIN ISO 815 sehr zeitaufwendig ist und ein regelmäßiges Eingreifen des Prüfers erforderlich macht, ist es problematisch, mit dieser Methode eine große Zahl verschiedener Proben bei unterschiedlichen Messbedingungen zu prüfen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, ähnliche Ergebnisse durch einen schneller durchführbaren und besser automatisierbaren Versuch zu erhalten. Das Ergebnis dieser Bemühung ist die Entwicklung einer Methode zur Druckverformungsrestbestimmung mit der DMA-Messvorrichtung.

#### 4.2.2. Bestimmung mit der DMA-Messvorrichtung

Die Druckverformungsrestmessung mit dem DMA-Gerät ( $DVR_{DMA}$ ) stellt die zentralen Bedingungen der Druckverformungsrestmessung nach ISO 815-2 nach, wobei allerdings auf die lange Wartezeit bei der Prüftemperatur verzichtet wird. Erste Ergebnisse wurden 2009 auf der Internationalen Kautschuk Konferenz in Nürnberg präsentiert [93]. Weitere Beiträge folgten bei der Jahrestagung Kerntechnik in Berlin, der PATRAM-Tagung (16th International Symposium on the Packaging and Transport of Radioactive Materials) in London und dem Kautschuk Herbstkolloquium in Hannover [94-96].

Die Messung liefert dabei durch die kontinuierliche Datenerfassung zusätzliche Informationen zur Dynamik der Rückstellung des Dichtungsmaterials bei verschiedenen Temperaturen. Der Vorteil einer ähnlichen Vorgehensweise, die auch kontinuierlich Werte nach der Entlastung aufnimmt, wurde in der Vergangenheit bereits von Duarte et al. aufgezeigt [47]. Der Unterschied zum hier beschriebenen Verfahren liegt darin, dass Duarte nicht isotherm gemessen hat. Es wurde direkt nach der Entlastung die Probe aufgeheizt und nicht die ganze Probe deformiert, sondern die Eindringtiefe eines Messfühlers gemessen.

Der Messablauf der hier angewendeten Methode (vgl. auch [95]) ist in Abbildung 4.7 schematisch dargestellt.

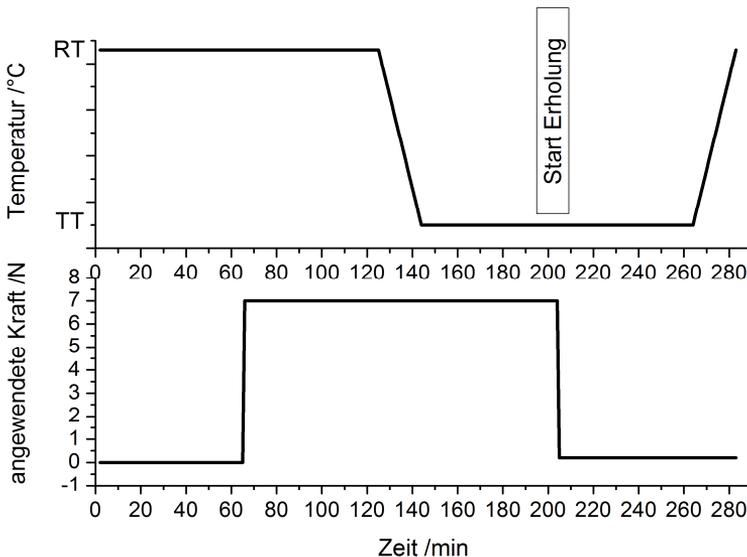


Abbildung 4.7: Kraft und Temperaturverlauf der  $DVR_{DMA}$  Messungen.

Der Messablauf gliedert sich in die folgenden Teilschritte:

1. Realisierung des Temperatenausgleichs der Probe bei Raumtemperatur (RT) durch Haltezeit von 60 Minuten
2. schnelle Kraftaufbringung bei Raumtemperatur und Haltezeit von 60 Minuten
3. Absenken der Temperatur auf die eigentliche Prüftemperatur (TT) unter Beibehaltung der Kraft
4. Haltezeit zur Temperaturhomogenisierung unter Beibehaltung der Kraft für weitere 60 Minuten bei Prüftemperatur
5. Entlastung der Probe und kontinuierliche Messung der Probenhöhe bei Prüftemperatur über einen Zeitraum von 60 Minuten
6. Erwärmen auf Raumtemperatur, um den Messzyklus bei einer weiteren Temperatur zu wiederholen

Aus den im 5. Schritt gemessenen Probenhöhen lassen sich mit der folgenden Formel (4-12)  $DVR_{DMA}$ -Werte berechnen:

$$DVR_{DMA} = \frac{\Delta h(t)}{\Delta h_0} \cdot 100 \% \quad (4-12)$$

Hierbei geben  $\Delta h(t)$  die aktuell gemessene Höhendifferenz und  $\Delta h_0$  die Ausgangshöhendifferenz vor der Entlastung an. Der  $DVR_{DMA}$  wird analog zum  $DVR_{Norm}$  in % angegeben und hat qualitativ die gleiche Aussage wie im Abschnitt 5.3.3. gezeigt wird [85].

Aus den durchgeführten Untersuchungen hat sich erwartungsgemäß gezeigt, dass die während der Entlastung aufgebrachte Kontaktkraft durch den Messtaster einen großen Einfluss auf das Messergebnis ausübt. Daher wurde für den Materialvergleich eine an die Norm angepasste Flächenpressung verwendet (vgl. Abschnitt 5.3.3.2.).

### **4.3. Bestimmung des Permeationskoeffizienten**

Zur besseren Bewertung der Bauteilversuche bzw. der ermittelten Leckageraten wurden Messungen zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten (P) an einigen EPDM-Materialien durchgeführt, [97]. Das hierbei angewendete Messprinzip beruht auf der gravimetrischen Gas-Sorptionsmessung, bei der die Massenzunahme einer Materialprobe infolge eines Druckanstieges des Prüfgases bestimmt wird. Aus dem Verlauf der Massenzunahme lassen sich die Diffusionskoeffizienten ( $D_{dif}$ ) und der Löslichkeitsparameter (S) des Gases im untersuchten Material ermitteln.

Die Messungen wurden mit Hilfe einer in einer temperierten Druckkammer befindlichen Mikrowaage vom Typ Sartorius M25D-P durchgeführt. Eine dünne Materialprobe wird mit möglichst gleichmäßiger, geringer Dicke ( $l$ ) präpariert und in die Druckkammer eingelegt. Nach einer Entgasungsphase von mindestens 48 h bei einem Druck  $<10^{-5}$  hPa wird die Probe stufenweise mit einem Prüfgas mit definiertem Druck beaufschlagt. Bei jeder Druckstufe wird mindestens 24 h lang die Masseänderung der Probe kontinuierlich (mit einer Frequenz von 2 Hz) aufgezeichnet. Durch die Adsorption des Gases auf der Probe und die Diffusion in die Probe nimmt ihre Masse zu. Dieser Anstieg wird als Messsignal ausgewertet. Die Temperatur wird während der gesamten Messungen auf  $35 \pm 0,1$  °C geregelt. Die untersuchten Prüfgase waren Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid mit einer Reinheitsklasse  $>4,4$ . Die Messungen wurden im Druckbereich zwischen 1 und 50 bar durchgeführt.

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfolgt durch die mathematische Anpassung des 2. Fick'schen Gesetzes an die um den Auftriebeffekt korrigierten und auf die Gleichgewichtsmasse ( $m_\infty$ ) normierten Daten der Massenänderung. Das 2. Fick'sche Gesetz für ebene Schichten lautet [98]:

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-\frac{D_{\text{dif}} \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2}\right\} \quad (4-13)$$

Für die Anpassungen wurden Werte bis  $n = 4$  verwendet, da höhere Terme nur noch einen geringen Beitrag leisten, da der Faktor vor der Zerfallsfunktion, der als Retardationsstärke verstanden werden kann, sehr klein wird.

Weiterhin lässt sich aus der Menge des aufgenommenen Gases und unter Kenntnis der Dichte des Polymers ( $\rho$ ) und der universellen Gaskonstante ( $R$ ) die Gaskonzentration ( $C$ ) unter Normbedingungen ( $T_0$  und  $p_0$ ) ermitteln [99, 100].

$$C = \left[ \frac{R \cdot T_0}{p_0} \cdot \frac{\rho}{m_{\text{Polymer}} \cdot M_{\text{Gas}}} \right] \cdot m_{\text{Gas}} \quad (4-14)$$

Aus der Konzentration ( $C$ ) wiederum lässt sich die Löslichkeit ( $S$ ) und damit schließlich der Permeationskoeffizient ( $P$ ) ermitteln:

$$S = \frac{C}{\rho} \quad (4-15)$$

$$P = S \cdot D \quad (4-16)$$

Mit den Permeationskoeffizienten kann der Permeationsgasstrom ( $Q_{\text{perm}}$ ) und daraus der durch die Permeation hervorgerufene Druckanstieg während der Bauteilversuche berechnet werden. Dieser Wert stellt das Mindestmaß an Druckänderung dar, das allein durch die Materialauswahl gegeben ist.

$$Q_{perm} = P \cdot A \cdot \frac{p_{high} - p_{low}}{d} \quad (4-17)$$

Hierbei sind A die Querschnittsfläche der Dichtung, d die Länge des Permeationspfades und  $p_{high}$  und  $p_{low}$  der Druck außerhalb und innerhalb des Flansches.

Die Messungen wurden am Parker EPDM 1 durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.1.3. dargestellt.

#### **4.4. Auslegung der Bauteilversuche**

Auch wenn in der gängigen Praxis das Verhalten und die Eignung von Bauteilen oft anhand von Laborkennwerten beurteilt werden, so ist es für ein vollständiges Verständnis des Bauteilverhaltens unabdingbar, Bauteilversuche durchzuführen. Insbesondere für sicherheitsrelevante Bauteile ist eine Funktionsprüfung notwendig. Daher wurde ein Versuchsaufbau für die Messung der Leckagerate von Dichtungen bei verschiedenen Temperaturen entworfen, konstruiert und erprobt.

##### **4.4.1. Versuchsaufbau**

Die Versuche sollen in einem instrumentierten Versuchsflansch, bestehend aus zwei kreisförmigen Platten, durchgeführt werden. Als Auslegungskriterien für den Versuchsaufbau wurden wie folgt festgelegt:

- Möglichkeit der Untersuchung von Dichtungen mit unterschiedlichem Torusinnendurchmesser
- Möglichkeit der Untersuchung von Dichtungen mit verschiedenen Schnurstärken
- Möglichkeit der Messung bei variablem Verpressgrad
- Möglichkeit der Messung bei verschiedenen Temperaturen mit einer Schwerpunktsetzung auf tiefe Temperaturen
- Keine relevante Deformation des Flansches durch die bei der Verpressung auftretenden Kräfte
- Bestimmung der Temperatur an mehreren Stellen im Versuchsflansch
- Möglichkeit zur Bestimmung des Innenvolumens des Versuchsaufbaus
- Einfache Handhabung durch eine Person

Aus diesen Randbedingungen lassen sich konkrete Anforderungen für das Design ableiten. So muss auf eine in den Flansch eingearbeitete Nut verzichtet werden um den Torusinnendurchmesser und die Schnurstärke variieren zu können. Die Variation des Verpressgrads sollte über austauschbare Abstandshalter erfolgen. Diese werden in Form von Unterlegscheiben eingesetzt und durch die Schrauben fixiert.

Als Messmethode zur Bestimmung der Leckagerate wurde die Druckanstiegs- messung gewählt, da hierbei kein zusätzliches Prüfgas notwendig ist [43, 101] und die zur Prüfung von Elastomerdichtungen erforderliche Leckagerate erreicht werden kann. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4.8 ge- zeigt.

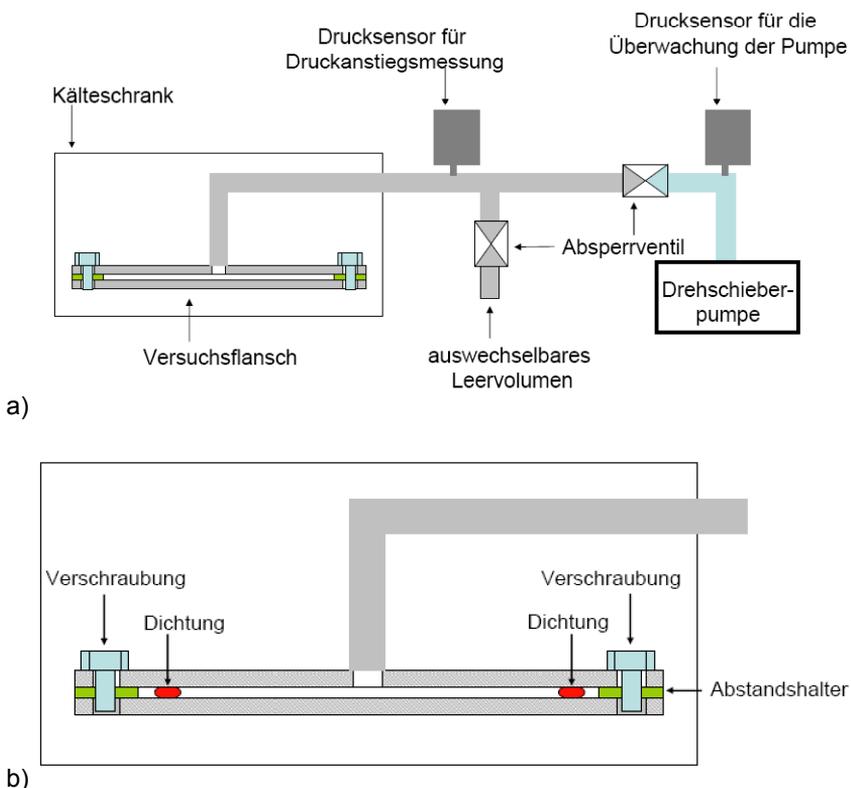


Abbildung 4.8: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Leckagerate mit der Druck- anstiegsmethode a) Übersichtsdarstellung b) Bereich im Tieftemperaturschrank

Für die Auslegung des Versuchsflansches hinsichtlich der maximal zulässigen Durchbiegung aufgrund der aufbrachten Verpresskraft für die Dichtung wurde die Verpresskraft in einem Vorversuch über einen Verpressbereich von 0 bis 40 % be-

stimmt. Dafür wurde eine Dichtung in einem mit einer Wegmesseinrichtung ausgestatteten Flansch mit Hilfe einer Universalprüfmaschine weggesteuert langsam verpresst. Die so ermittelte Linienlast, die von der Dichtung bei einem Verpressgrad von 30 % ausgeübt wird, beträgt 500 N/cm.

Für die Auslegungsrechnung wurde eine maximal zu tolerierende Durchbiegung der Flanschplatte von 0,01 mm festgesetzt, um eine Veränderung des Prüfraumvolumens innerhalb des Flansches aufgrund des thermischen Schrumpfens der Dichtung, welches eine Entlastung bewirkt, zu begrenzen. Aus der Geometrie und dem Verpressgrad ergibt sich eine kreisförmige Linienlast ( $w$ ) der gesamten Dichtung, die auf einem Kreis mit dem Radius  $r_w$  wirkt. Der Radius des Verschraubungskreises wird mit  $a$  bezeichnet. Die Dicke der Platte mit  $h$ .

Unter Verwendung der Berechnungsformel nach Roark [102] für eine Scheibe mit einer kreisförmigen Linienlast und fester äußerer Einspannung, die hier durch die Verschraubung mit 6 Schrauben erzeugt wird, kann die maximale Durchbiegung in der Mitte ( $y_c$ ) berechnet werden. Dazu werden die Plattensteifigkeit ( $D_P$ ) und die Geometrieparameter  $L_3$  und  $L_6$  verwendet.

$$D_P = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \quad (4-18)$$

$$L_3 = \frac{r_w}{4a} \left\{ \left[ \left( \frac{r_w}{a} \right)^2 + 1 \right] \ln \left( \frac{a}{r_w} \right) + \left( \frac{r_w}{a} \right)^2 - 1 \right\} \quad (4-19)$$

$$L_6 = \frac{r_w}{4a} \left[ \left( \frac{r_w}{a} \right)^2 - 1 + 2 \ln \left( \frac{a}{r_w} \right) \right] \quad (4-20)$$

$$y_c = \frac{-wa^3}{2S} (L_6 - 2L_3) \quad (4-21)$$

Der Bereich der Platte außerhalb des Verschraubungskreises wird dabei nicht berücksichtigt bzw. ebenfalls als fixiert angenommen.

Mit den ermittelten Werten der für den Einsatz vorgesehenen Dichtungen und den festgesetzten äußeren Abmaßen des Flansches:

$A = 135 \text{ mm}$

$r_0 = 112 \text{ mm}$

$w_{\text{gemessen}} = 35 \text{ kN}$

$w_{\text{gesetzt}} = 60 \text{ kN}$

sowie den Werkstoffeigenschaften des Flanschmaterials, dem hochlegierten Stahl X5CrNi18-10:

$E = 200000 \text{ MPa}$

$$R_{p0,2} = 190 \text{ MPa}$$

$$\nu = 0,3$$

ergibt sich eine notwendige Dicke ( $h$ ) der Platte von 16,6 mm. Diese wurde auf 20 mm erhöht um auch etwaig zu untersuchende Proben mit höheren Verpressgraden zu berücksichtigen.

Für die Verschraubung wurden Schrauben M8 der Festigkeitsklasse 12,9 gewählt. Die Abstandshalter wurden aus dem Flanschwerkstoff hergestellt. Es wurden Abstandshalter für die Einstellung einer Höhe von 5 mm bis 11 mm mit einer Stufung von 0,5 mm hergestellt.

Eine isometrische Teilschnitt-Darstellung des Versuchsflansches mitsamt des konstruierten Untergestells zur Einbringung in den Kälteschrank ist Abbildung 4.9 zu entnehmen. Die in den Flansch zusätzlich eingebrachten Bohrungen dienen der Aufnahme von Temperaturmessfühlern. Der Flansch wurde in der Zentralwerkstatt der BAM hergestellt.

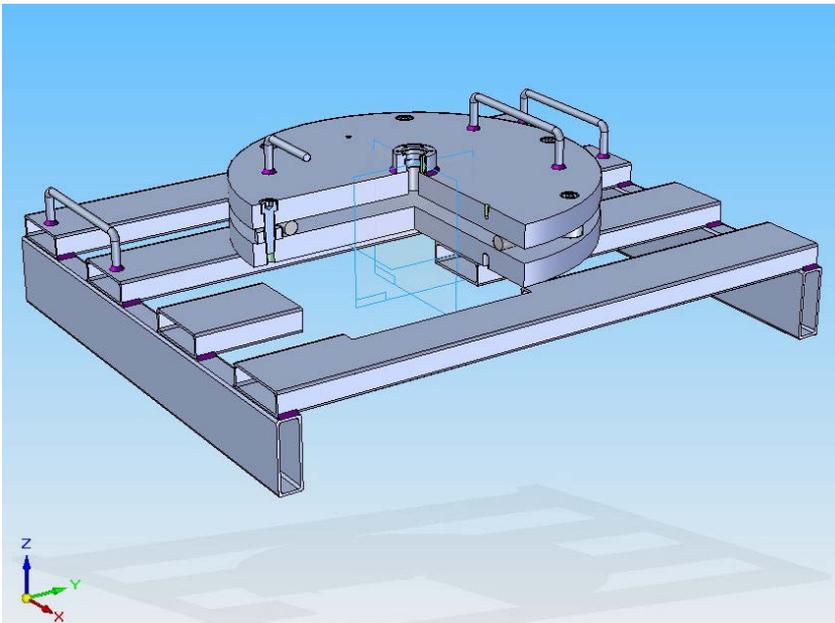


Abbildung 4.9: Isometrische Teilschnitt-Darstellung des Versuchsflansches mitsamt dem Untergestell für die Einbringung in den Kälteschrank, Zeichnung erstellt von S. Schulz (BAM 3.4).

#### 4.4.2. Leckageratenmessung

Die im Versuchsaufbau (vgl. Abbildung 4.8) eingebauten Komponenten wurden bei Pfeiffer Vacuum beschafft. Die eingesetzte Pumpe ist eine zweistufige Drehschieberpumpe DUO 2,5 mit einem Saugvermögen von 2,5 m<sup>3</sup>/h. Für die Verbindung der Pumpe mit dem Flansch und den sonstigen Komponenten wurden Kleinflanschbauteile mit einem Innendurchmesser von 16 mm (DN 16 ISO-KF) und Metallschläuche eingesetzt, da diese sich bei Unterdruck wenig deformieren.

Die Durchführung der Druckanstiegsmessung erfordert den Einsatz eines präzisen Drucksensors, da bei der vollen Funktion der untersuchten Dichtung kleine Druckänderungen detektiert werden müssen und die minimale Messdauer von der Genauigkeit der Druckmessung abhängt. Daher wird ein kapazitiver Druckaufnehmer mit integrierter Temperierung verwendet, der einen Messfehler von ±0,15 % des Messwertes aufweist.

Für die Berechnung der Leckagerate aus dem gemessenen Druckanstieg muss das Leervolumen ( $V_L$ ) des Versuchsaufbaus bestimmt werden. Dafür wird der durch ein bekanntes Gasvolumen ( $V_2$ ), welches unter einem bekannten Druck ( $p_2$ ) steht, erzeugte Druckanstieg ( $\Delta p_V$ ) verwendet. Das Leervolumen ( $V_L$ ) ergibt sich zu:

$$V_L = \frac{V_2 p_2}{\Delta p_V} \quad (4-22)$$

Um die Berechnung des gesamten Innenvolumens zu ermöglichen wird mit zwei unterschiedlichen Gasvolumina gearbeitet, wobei die Volumendifferenz aufgrund der geometrischen Abmessungen des verwendeten Zweitvolumens bekannt ist und die sich ergebende Druckdifferenz gemessen wird.

Die Messung der Leckagerate ( $Q$ ) basiert auf der Messung des Drucks über der Zeit. Eine Undichtigkeit führt zu einem Druckanstieg ( $\Delta p_L$ ) des evakuierten Flanschs. Die Leckagerate ergibt sich unter der Voraussetzung der Temperaturkonstanz aus  $\Delta p_L$ ,  $V_F$  und der zum Erreichen des Druckanstieges vergangenen Zeit ( $\Delta t$ ) [43]:

$$Q = \frac{V_L \cdot \Delta p_L}{\Delta t} \quad (4-23)$$

Während der Messung der Leckagerate ist die Bedingung der Temperaturkonstanz aber nicht einhaltbar, da sich ein Teil des Messaufbaus - die Pumpe und die Drucksensoren - außerhalb der Tieftemperaturkammer bei Raumtemperatur befinden muss, um funktionsfähig zu sein. Daraus ergibt sich, dass der am Drucksensor detektierte Wert des Druckanstieges aufgrund der Temperaturunterschiede korrigiert werden muss. Eine Möglichkeit zur Korrektur bietet die Wiederholung der Bestimmung des Leervolumens bei der Prüftemperatur. Dabei wird aufgrund der

vorherrschenden Temperaturunterschiede nicht  $V_L$  bestimmt sondern das scheinbare Leervolumen ( $V_s$ ). Dieses scheinbare Leervolumen ist aufgrund der Temperaturunterschiede größer als  $V_L$ , da das einströmende Gas aus dem Zusatzvolumen, welches sich bei Raumtemperatur befindet, aufgrund der niedrigen Temperatur kontrahiert und dadurch nur einen geringeren Anstieg des Drucks erzeugt.

Das Verhältnis von  $V_s$  zu  $V_L$  ergibt den Korrekturfaktor für den Druckanstieg.

$$\Delta p_{kor} = \Delta p \frac{V_s}{V_L} \quad (4-24)$$

Zur Berechnung der Leckagerate  $Q$  wird dann der korrigierte Wert des Druckanstieges verwendet.

Das generelle Vorgehen bei der Durchführung der Druckanstiegsmessungen gliedert sich wie folgt:

1. Reinigung der Flanschflächen mit Propanol, Einbau der Abstandshalter und Einlegen der Dichtung. Die Schrauben werden kreuzweise in mindestens drei Umläufen bis zum Aufliegen auf den Abstandshaltern festgezogen, um eine gleichmäßige Verpressung zu erzielen. Der Verpressgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der wirksamen Höhe des Abstandshalters zur Schnurstärke der Dichtung.
2. Evakuieren des Versuchsaufbaus und Entgasung für einige Stunden (in der Regel mindestens 10 h).
3. Einstellung der Tieftemperaturkammer auf die Außentemperatur und die Einstellung des Temperaturgleichgewichts abwarten.
4. Messung zur Bestimmung des Leervolumens ( $V_L$ ).
5. Temperierung auf Prüftemperatur und Abwarten des Temperaturgleichgewichts.
6. Messung des scheinbaren Volumens ( $V_s$ ).
7. Messung des Druckanstiegs für mindestens 30 min bzw. bis eine Druckdifferenz von 10-20 hPa erreicht ist.
8. erneute Evakuierung des Flansches.

Durch die Wiederholung der Punkte 5 bis 8 werden weitere Messungen bei anderen Prüftemperaturen durchgeführt. Der Abbruch der Messung bei einem erreichten Druckanstieg um 10-20 hPa soll eine Ansammlung von Luftfeuchtigkeit im Versuchsfansch durch die einströmende Luft begrenzen, um die weiteren Messungen nicht zu verfälschen.

Es ist anzumerken, dass die ermittelten Leckageraten einen Gesamtwert für den Versuchsaufbau darstellen und nicht allein das Verhalten des als Probe eingebauten Dichtrings repräsentieren. Eine Korrektur der Messwerte um die Undichtigkeit des verwendeten Versuchsaufbaus wäre prinzipiell möglich. Da für die hier gezeigte Untersuchung jedoch die Veränderung der Leckagerate in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet werden soll, ist diese Korrektur nicht erforderlich, zumal nur die Probe (der zu untersuchende O-Ring) den tiefen Temperaturen ausgesetzt wird und während der Bestimmung der zu einer Probe gehörenden Leckageraten keine Modifikationen am Versuchsaufbau durchgeführt werden.

Mit dem beschriebenen Versuchsflansch wurden das Parker FKM sowie das Parker EPDM 1 und 2 als O-Ringe untersucht. Dabei wurden Verpressgrade von 13 bis 38 % aufgebracht. Die Verpressgrade, die typischerweise für Elastomerdichtungen in Behältern für radioaktive Stoffe verwendet werden sind im Bereich von 20 bis 25 %. Diese Werte sind darüber hinaus auch gut mit den Normvorgaben des Druckverformungsrests vergleichbar.

Zusätzlich wurde aus dem Plattenmaterial des Parker FKM eine Dichtung hergestellt. Die Dichtung weist aufgrund der Herstellung mit einem Stanzmesser eine quadratische Form auf. Die äußere Kantenlänge wurde auf 19 cm festgesetzt, damit auch diese Dichtung im Versuchsflansch geprüft werden kann. Die Querschnittsfläche der Dichtung, die in Abbildung 4.10 gezeigt ist, ist nahezu quadratisch mit einer Dichtungsbreite und -höhe von 6 mm.



Abbildung 4.10: Hergestellte Dichtung und Prüfplatte. Parker FKM

## 5. Ergebnisse der physikalischen Charakterisierungsmethoden

Die experimentellen Ergebnisse der klassischen Labormethoden werden in diesem Abschnitt für die untersuchten Materialien vorgestellt. Dabei werden die Glasübergangstemperaturen als Ergebnisse der Thermischen Analyseverfahren, die Ergebnisse der Bestimmung des Druckverformungsrests und des Permeationskoeffizienten jeweils unabhängig voneinander diskutiert. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der verschiedenen Methoden mit den Ergebnissen der Bauteilversuche erfolgt in Abschnitt 6.1.3.

### 5.1. Bestimmung der Glasübergangstemperatur

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgte durch mehrere experimentelle Methoden wie die DSC und die DMA. Die DSC-Heizkurven sind in Abbildung 5.1 und die normierten Speichermodulverläufe der DMA-Messungen in Abbildung 5.2 vergleichend zusammengestellt. Beide genannten Methoden wurden an Material aus Prüfplatten durchgeführt. Die Normierung der Speichermodulkurven erlaubt hierbei einen besseren Vergleich hinsichtlich der Lage des Glas-Gummi-Übergangs und der dabei auftretenden relativen Änderung des Modulwertes.

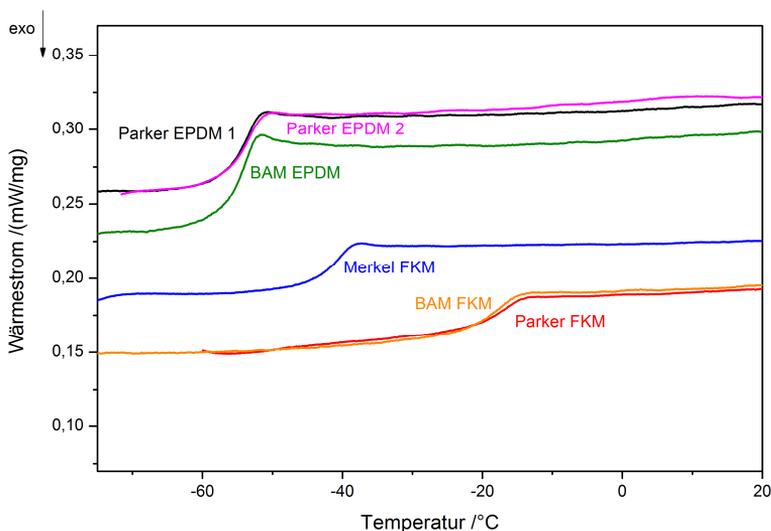


Abbildung 5.1: Vergleichende Darstellung der DSC-Messungen. Heizrate: 10 K/min.

Die DSC-Heizkurven weisen für alle Proben den für den Glas-Gummi-Übergang typischen stufenförmigen Verlauf in endothermer Richtung auf. Anhand dieses Verlaufs können verschiedene Glasübergangstemperaturen bestimmt werden (s. Abschnitt 4.1.2.). Die Stufe liegt bei den EPDM-Materialien im Temperaturbereich zwischen  $-60\text{ °C}$  und  $-50\text{ °C}$ , wobei Parker EPDM 1 und Parker EPDM 2 ein nahezu identisches Verhalten zeigen. Das Parker FKM und das BAM FKM zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf mit der Stufe zwischen  $-25\text{ °C}$  und  $-10\text{ °C}$ . Der Glas-Gummi-Übergang des Merkel FKM liegt zwischen  $-50\text{ °C}$  und  $-35\text{ °C}$  und damit deutlich tiefer.

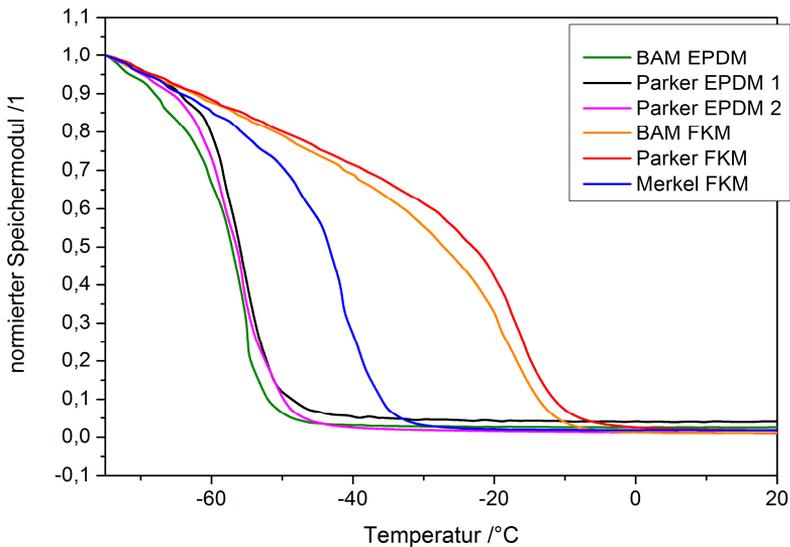


Abbildung 5.2: Vergleichende Darstellung der normierten Speichermodulverläufe aus der DMA-Messung. Heizrate:  $1\text{ K/min}$ , Messfrequenz:  $1\text{ Hz}$ .

Die auf den Wert bei  $-75\text{ °C}$  normierten Speichermodulverläufe zeigen erwartungsgemäß den für den Glas-Gummi-Übergang charakteristischen stufenförmigen Verlauf. Bei tiefen Temperaturen befinden sich die Materialien im glasartigen Zustand und weisen deshalb einen hohen Modul auf. Der Modul fällt mit steigender Temperatur leicht ab. Dann verstärkt sich der Modulabfall deutlich, der Modul fällt in einem Temperaturintervall von etwa  $30\text{ K}$  um mehrere Größenordnungen auf den Plateauwert im gummiartigen Zustand oberhalb des Glas-Gummi-Übergangs.

Die drei EPDM-Materialien zeigen auch in der DMA-Messung ein sehr ähnliches Verhalten: Der Temperaturbereich liegt deutlich tiefer als bei den FKM-Materialien, was auf die höhere Molekülbeweglichkeit zurück zu führen ist (s. Abschnitt 3.). Das Parker FKM und das BAM FKM zeigen ebenfalls Ähnlichkeiten in den Modulkurven,

wobei das Absinken des Speichermoduls beim BAM FKM bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen einsetzt. Der Glas-Gummi-Übergang des Merkel FKM liegt – wie bereits in den DSC-Messungen festgestellt – im Vergleich zu den beiden anderen FKM-Materialien bei deutlich tieferen Temperaturen.

In den Tabellen 5.1 und 5.2 sind die aus den Messungen der DSC respektive der DMA ermittelten charakteristischen Temperaturen des Glas-Gummi-Übergangs zusammengestellt. Für die DMA sind zum Vergleich lediglich die Werte für die Messfrequenz von 1 Hz angegeben.

Tabelle 5.1: Glasübergangstemperaturen bestimmt aus DSC-Messungen mit einer Heizrate von 10 K/min.

Material	DSC-Onset in °C	DSC-Mitte in °C	DSC-Wendepunkt in °C	DSC-Offset in °C
BAM EPDM	-57	-56	-54	-53
Parker EPDM 1	-58	-54	-54	-52
Parker EPDM 2	-57	-54	-53	-52
BAM FKM	-23	-19	-17	-15
Merkel FKM	-45	-42	-41	-39
Parker FKM	-21	-18	-17	-14

Tabelle 5.2: Glasübergangstemperaturen bestimmt aus DMA-Messungen mit einer Heizrate von 1 K/min und einer Messfrequenz von 1 Hz.

Material	E'-Onset in °C	E'-Mitte in °C	E'-Wende- punkt in °C	E'-Offset in °C	E''- Peak in °C	tanδ- Peak in °C
BAM EPDM	-62	-57	-57	-51	-55	-52
Parker EPDM 1	-61	-56	-56	-51	-55	-51
Parker EPDM 2	-60	-56	-54	-52	-55	-52
BAM FKM	-28	-19	-18	-12	-17	-10
Merkel FKM	-49	-43	-41	-37	-41	-32
Parker FKM	-23	-16	-17	-11	-16	-10

Für beide Methoden kann eine typische Genauigkeit für die Glasübergangstemperaturen von  $\pm 2$  K angesetzt werden, die sich einerseits aus der Messabweichung des Temperatursensors und andererseits aus dem Temperaturunterschied zwischen dem Sensor und der Probe aufgrund der Heizrate ergibt. Darüber hinaus wäre eine genauere Angabe aufgrund der Breite des Glas-Gummi-Übergangs auch nicht sinnvoll.

Die  $T_g$ -Werte für alle Materialien verteilen sich über einen Bereich mit einer Breite von 10 bis 18 K. Die beste Übereinstimmung der Messdaten beider Methoden ist für die Werte des Wendepunktes in der DSC-Kurve und dem Maximum des Verlustmoduls gegeben. Prinzipiell ist zu erwarten, dass mit der DSC eher tiefere Glasübergangstemperaturen ermittelt werden als mit der DMA bei einer Messfrequenz von 1 Hz, da die DSC nach Donth eher mit den Daten einer Messung bei 0,01 Hz vergleichbar ist [70].

Die Messdaten der DMA-Messungen, die mit verschiedenen Messfrequenzen durchgeführt wurden, können zur Bildung einer Masterkurve anhand des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips (vgl. Abschnitt 2.4.) verwendet werden. Dabei werden die bei einer Temperatur bestimmten Messdaten mit Hilfe eines Verschiebungsfaktors ( $a_T$ ) derart im Frequenzbereich verschoben, dass sie mit den Messdaten, die bei einer Referenztemperatur bestimmt wurden, eine geschlossene, harmonische Funktion ergeben. An den Verlauf der Verschiebungsfaktoren über der Temperatur kann die WLF-Gleichung (2-10) angepasst und somit die Parameter  $C_1$  und  $C_2$  bestimmt werden. In Abbildung 5.3 ist eine Masterkurve für das Parker FKM bezogen auf eine Referenztemperatur von  $-9\text{ °C}$  dargestellt. Die Verschiebungsfaktoren sind im Einschub zusammen mit der angepassten WLF-Beziehung dargestellt.

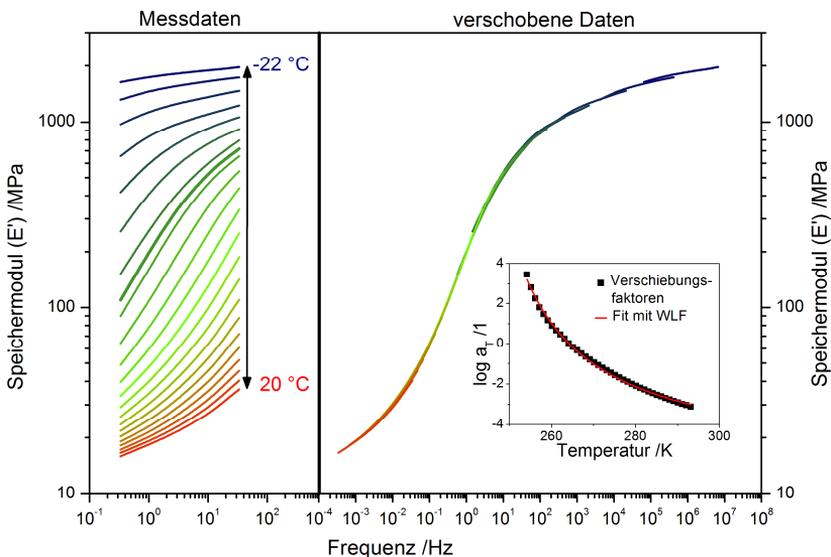


Abbildung 5.3: Konstruktion einer Masterkurve. Im Einschub sind die verwendeten Verschiebungsfaktoren und die angepasste WLF-Beziehung dargestellt. Parker FKM, Referenztemperatur  $-9\text{ °C}$

Die aus der Anpassung der Verschiebungsfaktoren berechneten Parameter der WLF-Beziehung für das Parker FKM lauten:

$$C_1 = 5,99$$

$$C_2 = 28,73 \text{ K}$$

Diese Werte weichen deutlich von den universellen Parametern ab (vgl. Abschnitt 2.4.), was durch die Wahl der Referenztemperatur, die hier oberhalb des Glasübergangsbereiches liegt, und den Einfluss der Füllstoffe bedingt ist.

Die Glasübergangstemperaturen zeigen, dass Proben verschiedener chemischer Zusammensetzung mit deutlich unterschiedlicher Lage des Glas-Gummi-Übergangs für die Untersuchungen zur Verfügung stehen, wobei für EPDM und FKM jeweils zusätzlich zu den kommerziellen Parker-Produkten BAM-Proben mit annähernd gleicher Temperaturlage des Glas-Gummi-Übergangs - aber bekannter Rezeptur - in die Messungen einbezogen werden.

#### **Untersuchung des Silikons:**

Das untersuchte Silikon-Elastomer weist bei tiefen Temperaturen ein grundlegend anderes Verhalten als die zuvor diskutierten EPDM- und FKM-Proben auf. Da es teilweise kristallisiert und die Kristallite zusätzliche (physikalische) Vernetzungsstellen ergeben, verändert sich das Materialverhalten deutlich (vgl. Abschnitt 2.1.). Die entsprechenden Messergebnisse der DMA und der DSC sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

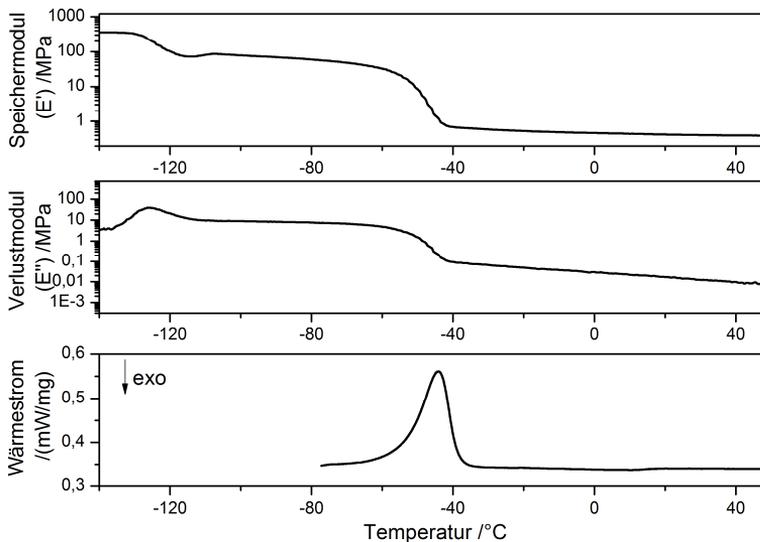


Abbildung 5.4: Messergebnisse der DMA-Messung (Frequenz: 1 Hz, Heizrate: 0,5 K/min) und der DSC-Messung (Heizrate: 10 K/min) für das Silikon-Elastomer in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Speichermodul zeigt zwei Bereiche, in denen der Modul stark abfällt. Der erste Bereich zwischen  $-130\text{ °C}$  und  $-110\text{ °C}$  wird begleitet von einem Peak im Verlustmodul. In diesem Temperaturbereich findet der Glas-Gummi-Übergang des Silikons statt.

Bei der zweiten Stufe zwischen  $-60\text{ °C}$  und  $-40\text{ °C}$  zeigt der Verlustmodul keinen Peak sondern ein dem Speichermodul stark proportionales Verhalten. Eine Frequenzabhängigkeit der Modulkurve ist hier nicht festzustellen. Die DSC-Messung zeigt in diesem Temperaturbereich einen ausgeprägten, endothermen Peak. Dies belegt, dass im Temperaturbereich zwischen  $-60\text{ °C}$  und  $-40\text{ °C}$  ein Schmelzen der kristallinen Bereiche stattfindet, welches die Abnahme der Modulwerte bewirkt. Der Einfluss dieser Kristalle auf das Dichtungsverhalten wird in Abschnitt 5.4. anhand der Ergebnisse des Druckverformungsrests näher betrachtet.

### 5.1.1. Vergleich der Proben aus Platten und O-Ringen

Aufgrund der Unterschiede in der Geometrie und oft auch in den Herstellungsverfahren für Plattenmaterial und O-Ringe ergibt sich die Frage, ob diese Unterschiede einen Einfluss auf die Materialeigenschaften der hier untersuchten Elastomere haben. Bekannt ist z.B., dass Materialeigenschaften mitunter stark durch die Vulkanisationsbedingungen beeinflusst werden [62, 103].

Um die Vergleichbarkeit der Eigenschaften von Plattenmaterial und O-Ringen insbesondere bei tiefen Temperaturen sicherzustellen, wurden die Glasübergangstemperaturen für beide Produktformen bestimmt. Die Ergebnisse sind vergleichend in Abbildung 5.5 für die DSC und in Abbildung 5.6 für die DMA dargestellt.

Da im Rahmen der Genauigkeit keine Unterschiede zwischen den Werten für Plattenmaterial und O-Ring feststellbar sind, ist die Voraussetzung für die Vergleichbarkeit hinsichtlich der Tieftemperatureigenschaften gegeben, so dass Ergebnisse, die an Proben aus der einen Produktform gewonnen wurden, auch auf die jeweils andere Produktform übertragbar sind. Dies hat sich auch bei den Ergebnissen weiterer Untersuchungen, wie etwa beim Druckverformungsrest, bestätigt.

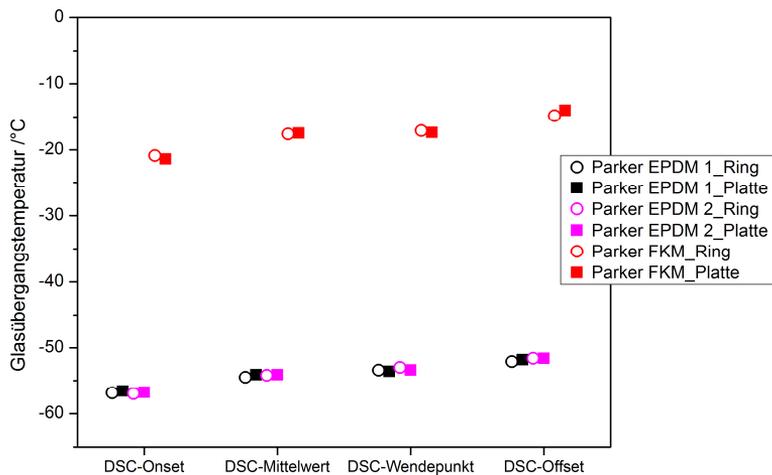


Abbildung 5.5: Vergleichende Darstellung der ermittelten Glasübergangstemperaturen aus der DSC-Messung an Platten und O-Ringen. Heizrate: 10 K/min

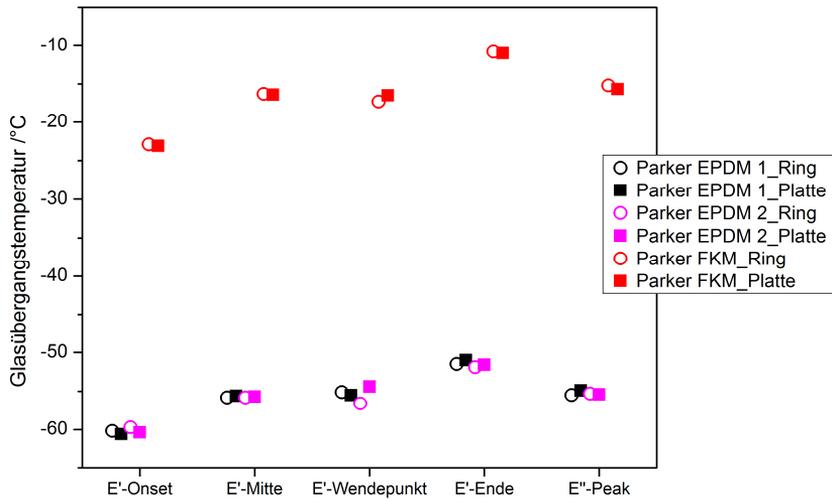


Abbildung 5.6: Vergleichende Darstellung der ermittelten Glasübergangstemperaturen aus der DMA-Messung an Platten und O-Ringen. Heizrate: 1 K/min, Messfrequenz: 1 Hz

### 5.1.2. Füllstoffeinfluß auf die Lage des Glas-Gummi-Übergangs

Der Einfluss der Füllstoffe auf die Glasübergangstemperatur wurde an den beiden in der BAM hergestellten Elastomeren untersucht. Dafür wurden Mischungen mit ansonsten unveränderter Rezeptur (vgl. Tabelle 3.2), aber ohne den Füllstoff Ruß, hergestellt und als Prüfplatten mit einer Plattendicke von 2 mm vulkanisiert. Aus diesen Platten wurden Proben entnommen und mit der DMA untersucht. Die Lage des Glas-Gummi-Übergangs wurde ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

Die Glasübergangstemperaturen des ungefüllten Materials liegen sowohl beim EPDM als auch beim FKM im Mittel um etwa 3 K tiefer als beim gefüllten Material (vgl. Tabelle 5.2). Ein Unterschied aufgrund der unterschiedlichen Aktivität des eingesetzten Rußes ist nicht erkennbar. Dies zeigt den immobilisierenden Effekt der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen [41, 51, 104]. Ein Teil des Polymers tritt mit dem Füllstoff in Wechselwirkung und wird daher, wie in Abschnitt 2.3.2. beschrieben, in seiner Beweglichkeit eingeschränkt.

Der eingesetzte Füllstoff hat also bei den untersuchten Materialien neben der angestrebten verstärkenden Wirkung auch den Effekt, dass sich die

Glasübergangstemperaturen zu höheren Werten verschieben und somit die Eigenschaften bei tiefen Temperaturen für den Einsatz als Dichtung verschlechtern.

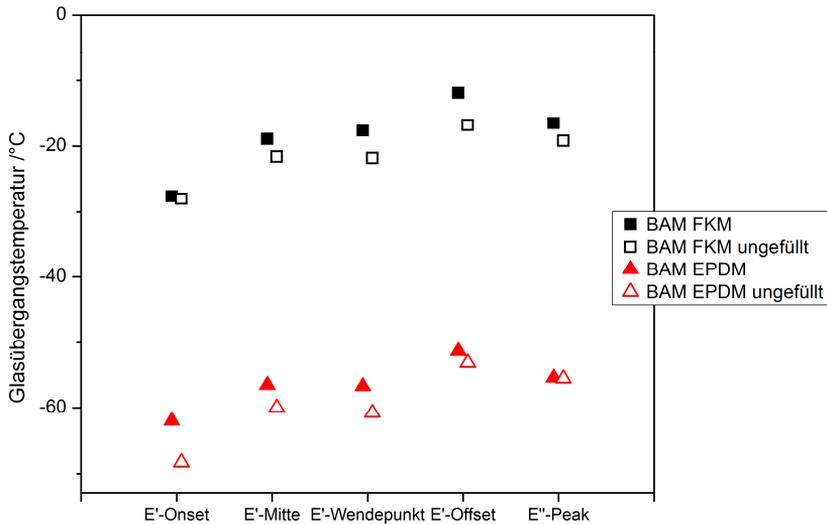


Abbildung 5.7: Einfluss des Füllstoffes auf die Glasübergangstemperaturen aus der DMA-Messung. Heizrate: 1 K/min, Messfrequenz: 1 Hz.

## 5.2. Ergebnisse der Thermisch Mechanischen Analyse

Als Ergebnisse der TMA-Messungen werden Glasübergangstemperaturen und thermische Ausdehnungskoeffizienten erhalten. Die Werte sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Thermische Ausdehnungskoeffizienten und Glasübergangstemperaturen

Material	Thermischer Ausdehnungskoeffizient unterhalb $T_g$ in 1/K	$T_g$ bestimmt aus dem Schnittpunkt der Hilfsgeraden in °C	Thermischer Ausdehnungskoeffizient oberhalb $T_g$ in 1/K
BAM EPDM	$7,5 \cdot 10^{-5}$	-60 °C	$22,2 \cdot 10^{-5}$
Parker EPDM 1	$6,8 \cdot 10^{-5}$	-61 °C	$19,8 \cdot 10^{-5}$
Parker EPDM 2	$6,5 \cdot 10^{-5}$	-60 °C	$22,1 \cdot 10^{-5}$
BAM FKM	$4,7 \cdot 10^{-5}$	-24 °C	$24,1 \cdot 10^{-5}$
Parker FKM	$4,5 \cdot 10^{-5}$	-20 °C	$26,6 \cdot 10^{-5}$
Merkel FKM	$7,2 \cdot 10^{-5}$	-47 °C	$26,6 \cdot 10^{-5}$

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich tiefer Temperaturen sind etwa um den Faktor 3 kleiner als im Temperaturbereich oberhalb  $T_g$ . Da für die Parker-Proben jeweils Plattenmaterial und O-Ringe zur Verfügung standen, wurden die Ausdehnungskoeffizienten auch zum Vergleich an beiden Probenformen bestimmt. Die dabei ermittelten Werte für O-Ring und Platte sind sowohl für das Parker EPDM 1 und 2 als auch für das Parker FKM im Rahmen der Streuung der Messdaten identisch.

### **5.3. Druckverformungsrest - Methodenvergleich**

Der Druckverformungsrest (DVR) wurde mit den zwei in Abschnitt 4.2. beschriebenen unterschiedlichen Methoden bestimmt. Die Methode nach ISO 815-2 [91] ist für Elastomerdichtungen weit verbreitet. Die neu entwickelte beschleunigte Messung mit der Messvorrichtung der Dynamisch Mechanischen Analyse wurde eingesetzt, um einerseits den Zeitaufwand der Messungen erheblich zu verringern und dadurch eine größere Messtiefe zu erzielen und um andererseits deutlich detailliertere zeitabhängige Messungen zum Verständnis der Kinetik des Erholungsverhaltens der Elastomere zu ermöglichen.

#### **5.3.1. Ergebnisse des DVR nach ISO 815**

Die Messungen des  $DVR_{Norm}$  nach ISO 815-2 [91] wurden als kontinuierliche Datenaufnahmen nach der Entlastung durchgeführt. Beispielhaft sind die Ergebnisse für das Parker EPDM 1 (an der Platte gemessen) über den Temperaturbereich von  $-50\text{ °C}$  bis  $30\text{ °C}$  in Abbildung 5.8 dargestellt.

Die Werte zeigen eine charakteristische Zeitabhängigkeit. Direkt nach der Entlastung fallen die  $DVR_{Norm}$ -Werte deutlich ab, was einer schnellen Dickenzunahme der ehemals verpressten Probe entspricht, was folglich als spontane Rückstellung bezeichnet werden kann. Dieser Sprung geht in eine langsamere Erholungsphase über. Mit sinkender Temperatur verringert sich die Höhe des anfänglichen Sprungs, während das Verhalten bei längeren Zeiten über den gesamten Temperaturbereich sehr ähnlich bleibt. Diese Abnahme der spontanen Rückstellung zu Beginn der Entlastung ist auf die eingeschränkte Beweglichkeit der Kettenmoleküle in der Nähe des Glas-Gummi-Übergangs zurückzuführen.

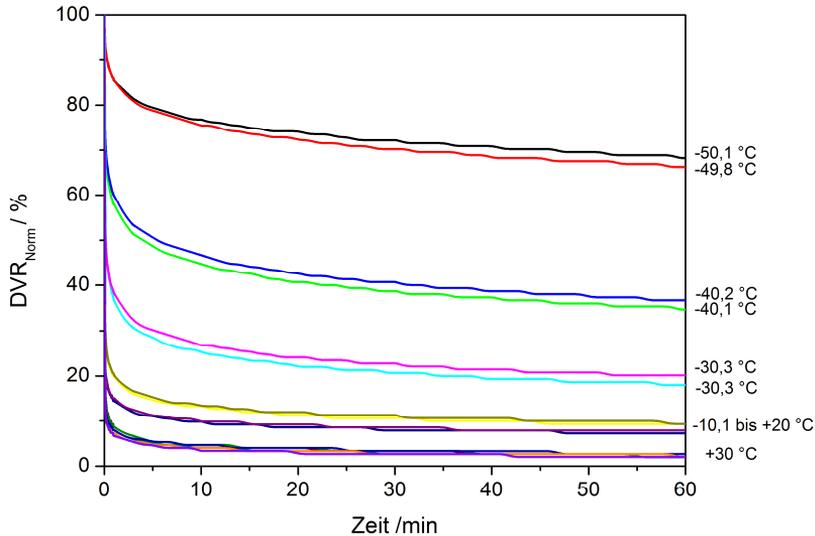


Abbildung 5.8: Druckverformungsrest Werte in Abhängigkeit von der Zeit nach ISO 815-2 [91] bei verschiedenen Temperaturen. Parker EPDM 1

Weiterhin fällt auf, dass die Messdaten im Bereich der langsameren Erholung einen stufenartigen Verlauf zeigen. Dieser Verlauf ist auf die Auflösung der verwendeten, den Normanforderungen entsprechenden, Messuhr zurückzuführen.

Weitere Messungen bei annähernd gleicher Prüftemperatur (vgl. Abbildung 5.8) zeigen eine Streuung der Messdaten um einige Prozent, die für die Bestimmung des Druckverformungsrestes laut Susteric et al. nicht unüblich ist [105]. Die Temperaturen sind im Sinne der Norm als gleich anzusehen, da diese einen Bereich von  $\pm 2$  °C um die Prüftemperatur zulässt [91].

Für den Vergleich von unterschiedlichen Materialien ist es nicht zielführend, die gesamten Daten miteinander zu vergleichen. Daher wurden, wie in der Norm vorgeschlagen, die nach 30 min erhaltenen  $DVR_{\text{Norm}}$ -Werte ausgewählt und diese für verschiedene Temperaturen in Abbildung 5.9 dargestellt. Diese Art der Datendarstellung ergibt somit isochrone Datenverläufe.

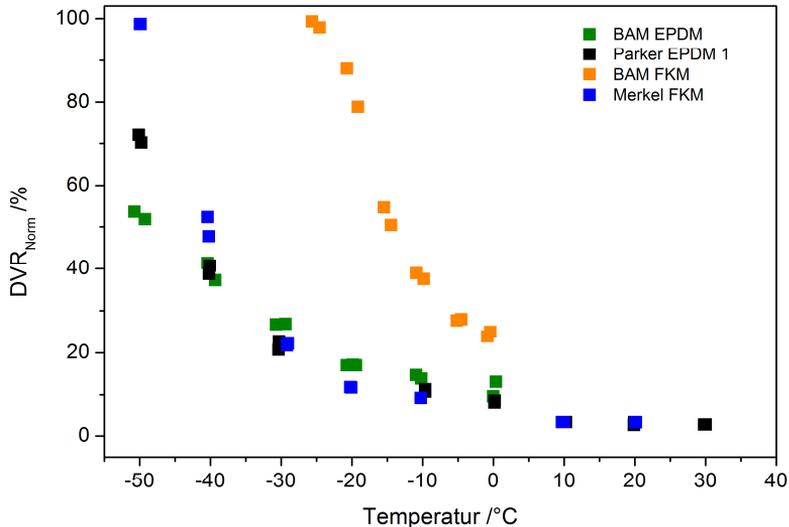


Abbildung 5.9: DVR-Werte unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur. Werte 30 min nach der Entlastung.

Aus der isochronen Darstellung ist zunächst ersichtlich, ab welcher Temperatur überhaupt eine Rückstellung auftritt, was gleichbedeutend mit einer Verringerung der DVR-Werte ist. Außerdem ermöglicht diese Darstellung eine vergleichende Aussage zum Verhalten von unterschiedlichen Elastomeren bei konkreten Temperaturen, beispielsweise bei  $-40\text{ °C}$ . Das BAM FKM verfügt bei dieser Temperatur z.B. über kein Rückstellvermögen der Deformation mehr; es hat einen  $\text{DVR}_{\text{Norm}}(30\text{ min})$ -Wert von 100 %. Das Merkel FKM und die beiden untersuchten EPDM-Proben (BAM und Parker 1) weisen bei dieser Temperatur hingegen sehr ähnliche  $\text{DVR}_{\text{Norm}}(30\text{ min})$ -Werte auf. Deutliche Unterschiede werden bei den drei letztgenannten Materialien erst bei noch tieferen Temperaturen sichtbar. Bei  $-50\text{ °C}$  besitzt das Merkel FKM einen  $\text{DVR}_{\text{Norm}}(30\text{ min})$ -Wert von etwa 100 %, das Parker EPDM 1 einen  $\text{DVR}_{\text{Norm}}(30\text{ min})$ -Wert von etwa 70 % und das BAM EPDM einen entsprechenden Wert von etwa 50 %.

Die Darstellung der DVR Ergebnisse als Isochronen erlaubt also nicht nur einen direkten Vergleich unterschiedlicher Materialien, sondern darüber hinaus ist bei einem aus anderen Gründen festgelegten Versagenskriterium (wie etwa maximal freizusetzende Stoffmenge) eine Überprüfung möglich, ob dieses Kriterium vom jeweiligen Material eingehalten wird. Sie ermöglicht eine Abschätzung innerhalb welcher Zeit ein Material einen geforderten DVR-Wert bei unterschiedlichen Temperaturen erreicht. Dies bedeutet z.B., dass man aufgrund der isochronen DVR-Werte

abschätzen kann, innerhalb welcher Zeit eine Dichtung einen Spalt mit vorgegebener Höhe aufgrund des Erholungsvermögens wieder schließen kann.

Es lässt sich bei gegebenen Randbedingungen also abschätzen, wie sich eine verpresste Dichtung bei einem spontan entstehenden Spalt, beispielsweise durch das Abheben eines Flansches, verhält. Nimmt man etwa eine Dichtung mit 12 mm Schnurdurchmesser und einem Verpressgrad von 25 % an und es tritt ein Spalt von 0,3 mm auf, so würde das Schließen des Spaltes einen Druckverformungsrestwert von <90 % erfordern. Folglich wäre in diesem Beispiel das BAM FKM bis zu einer Temperatur von -20 °C, das Merkel FKM und die beiden EPDM bis unter -40 °C einsetzbar, wenn der DVR-Wert für 30 min nach der Entlastung herangezogen werden soll – die Dichtung den Spalt also innerhalb von 30 min wieder schließen muss.

### **5.3.2. Ergebnisse des DVR<sub>DMA</sub>**

Die Messungen des DVR mit der DMA-Messtechnik (DVR<sub>DMA</sub>) wurden ebenso wie die DVR-Messungen nach ISO 815 als kontinuierliche Datenaufnahmen der Probenhöhe nach der Entlastung durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.2.2.). Aus den gemessenen Probenhöhen wurden die DVR<sub>DMA</sub>-Werte nach Abschluss der Messung berechnet. Aufgrund der programmierbaren Steuerung ist es möglich, eine Probe bei einer großen Zahl von Prüftemperaturen zu untersuchen, ohne nochmals manuell in den Messablauf eingreifen zu müssen. Darüber hinaus ist auch die Messzeit pro Temperatur geringer als mit dem Standardverfahren; es wird nur etwa 20 % der Zeit benötigt, die für die Messung bei einer Temperatur mit dem Normverfahren notwendig ist. Beispielhaft sind die Messergebnisse für das Parker EPDM 1 über den Temperaturbereich von -63 °C bis 11 °C in Abbildung 5.10 dargestellt.

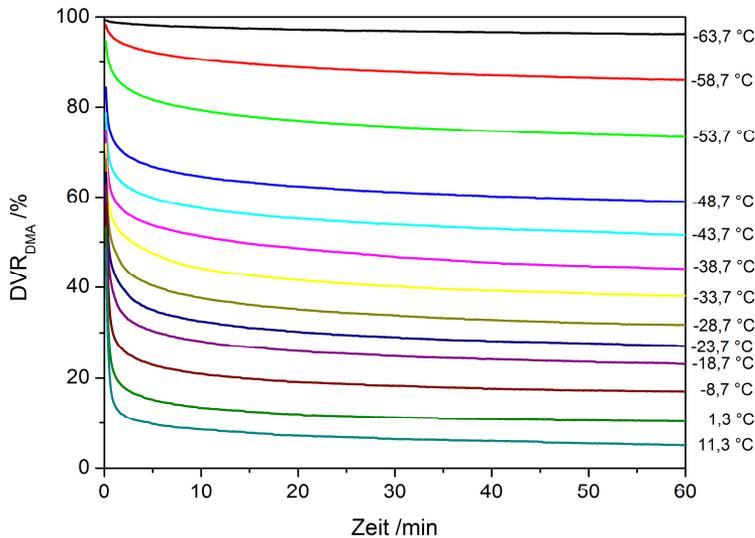


Abbildung 5.10: DVR<sub>DMA</sub>-Werte in Abhängigkeit von der Zeit. Parker EPDM 1

Die Werte zeigen ebenso wie die Daten der Standardmethode (Abbildung 5.8) den charakteristischen Verlauf über der Zeit. Direkt nach der Entlastung findet eine sehr starke Abnahme der Druckverformungsrest-Werte statt, die einer sprunghaften Rückstellung entspricht. Dieser Sprung geht in eine langsamere Abnahme der Druckverformungsrest-Werte über. Bei tieferen Temperaturen nimmt die Höhe des anfänglichen Sprungs ab. Das Verhalten bei längeren Zeiten bleibt aber über den gesamten Temperaturbereich sehr ähnlich und die Kurven erscheinen für fast alle Temperaturen im Zeitbereich zwischen 5 min und 60 min nur parallel verschoben. Bei sehr tiefen Temperaturen verschwindet der anfängliche Sprung gänzlich und die Abnahme bei höheren Zeiten wird flacher. Bei -63,7 °C wird über die gesamte Messdauer von 60 min nur eine Abnahme des DVR<sub>DMA</sub>-Werts um 4 % festgestellt.

Um einen Vergleich unterschiedlicher Materialien zu ermöglichen und dabei auch die nach der Standardmethode erhaltenen Ergebnisse (DVR<sub>Norm</sub>-Werte) mit diskutieren zu können, wurden die DVR<sub>DMA</sub>-Werte für 30 min in Abbildung 5.11 dargestellt.

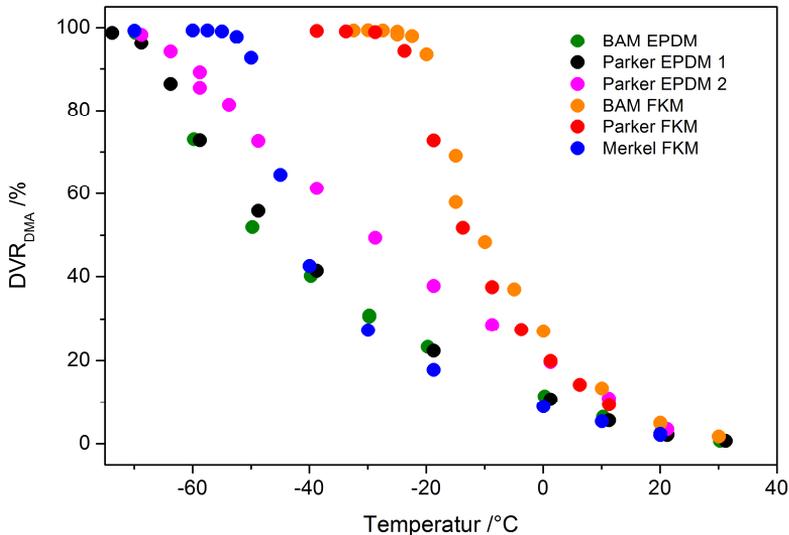


Abbildung 5.11: DVR<sub>DMA</sub>-Werte unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur. Werte 30 min nach der Entlastung.

Der Vergleich der DVR<sub>DMA</sub>-Werte mit den DVR<sub>Norm</sub>-Werten nach ISO 815 ergibt qualitativ das gleiche Ergebnis. Das BAM FKM und das Parker FKM zeigen ebenso wie das BAM EPDM und das Parker EPDM 1 jeweils sehr ähnliches Verhalten. Auffällig ist, dass das Parker EPDM 2 deutlich höhere DVR<sub>DMA</sub>-Werte aufweist als das Parker EPDM 1. Weiterhin ist festzustellen, dass die FKM-Materialien alle jeweils innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches einen sehr starken Anstieg im DVR<sub>DMA</sub> zeigen, die EPDM Materialien hingegen einen langsameren, kontinuierlicheren Anstieg aufweisen. Dieses Verhalten ist für das Parker EPDM 1 in Abbildung 5.10 auch anhand der kontinuierlichen Staffelung der Kurven ersichtlich. Das Parker EPDM 2 zeigt einen über der Temperatur weitgehend linearen Verlauf der DVR<sub>DMA</sub>-Werte ohne überproportionale Änderungen in einem Temperaturbereich.

### 5.3.3. Vergleich des DVR<sub>Norm</sub> und des DVR mit DMA-Messtechnik

Ein detaillierter Vergleich der Ergebnisse der beiden vorgestellten Methoden wurde anhand des BAM EPDM bereits von Jaunich et al. in [85] durchgeführt. Die dort vorgestellte Auswertung soll auch hier für den Vergleich beider Methoden wiederholt werden. Dabei wurden ebenfalls der Einfluss des Verpressgrads und der Anpresskraft untersucht. Um die Methode des DVR<sub>DMA</sub> prinzipiell zu bewerten, erfolgt hier der

Vergleich beider Methoden losgelöst von den Untersuchungen des Tieftemperaturverhaltens.

In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse des Verfahrens nach Norm und des abgewandelten Verfahrens unter Einsatz der DMA-Messtechnik dargestellt. Die stufenartige Form der  $DVR_{Norm}$ -Kurven ist – wie bereits beschrieben – auf die Auflösung der im Messgerät eingesetzten Dickenmessuhr zurückzuführen, die 0,01 mm beträgt. Mit der DMA wird demgegenüber eine deutlich höhere Ortsauflösung im Bereich kleiner  $10^{-2} \mu\text{m}$  erreicht.

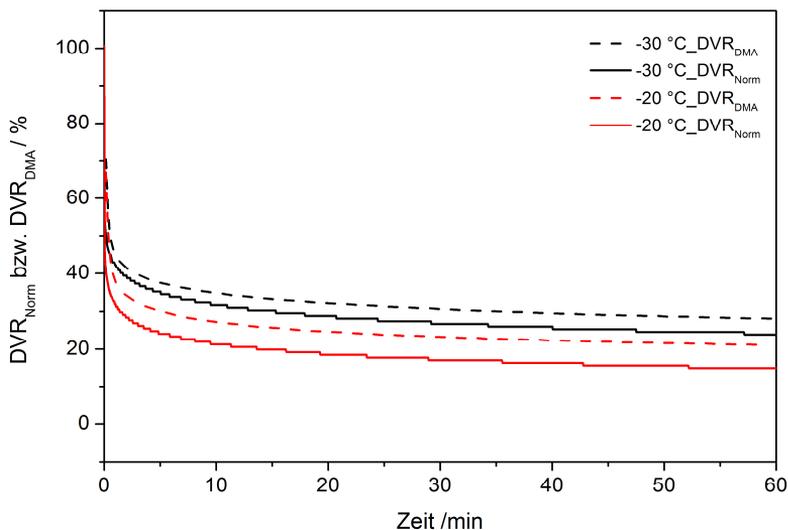


Abbildung 5.12: Vergleich der Ergebnisse des genormten Druckverformungsrestes nach DIN ISO 815-2 mit dem  $DVR_{DMA}$ -BAM EPDM

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Kurven von  $DVR_{Norm}$  und  $DVR_{DMA}$  qualitativ identisch sind, mit beiden Methoden zur Bestimmung des Druckverformungsrestes also qualitativ der gleiche Verlauf festgestellt werden kann. Direkt nach der Entlastung der Probe kommt es zu einer sehr schnellen Abnahme des Druckverformungsrestes. Diese Abnahme verlangsamt sich mit der Zeit. Mit sinkender Temperatur kommt es zu einem Anstieg der Druckverformungsrest-Werte. Die isochronen Werte für das BAM FKM und das BAM EPDM sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

Der Vergleich zwischen den  $DVR_{Norm}$ - und den  $DVR_{DMA}$ -Werten zeigt prinzipiell eine gute Übereinstimmung, jedoch sind auch quantitative Unterschiede zu erkennen. So sind die Messwerte des  $DVR_{DMA}$  tendenziell höher als die Messwerte der Normme-

thode. Um die Ursache dieser systematischen Abweichung zu klären, werden zunächst in Tabelle 5.4 die Unterschiede beider Messmethoden gegenüber gestellt.

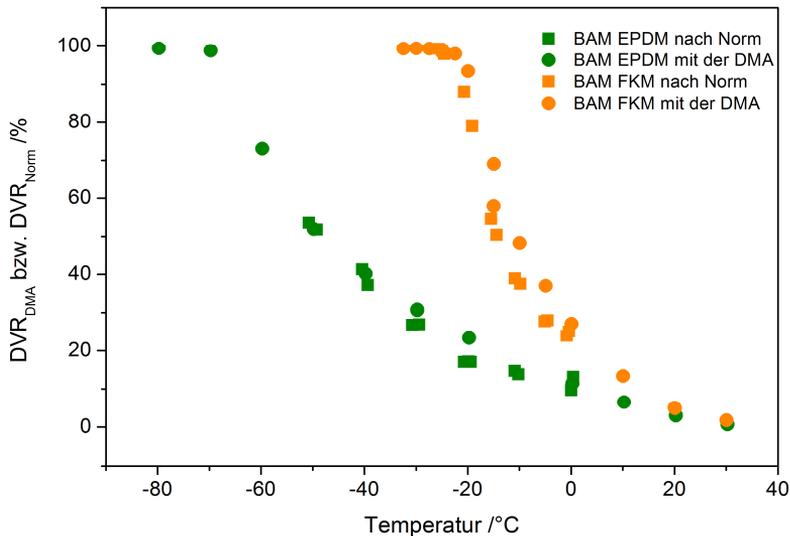


Abbildung 5.13: Vergleich der isochronen  $DVR_{Norm}$ -Werte und der  $DVR_{DMA}$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur. Werte 30 min nach der Entlastung. BAM EPDM und BAM FKM

Tabelle 5.4: Unterschiede zwischen der Bestimmung des Druckverformungsrestes nach ISO 815 und nach der neuen Methode unter Einsatz der DMA.

$DVR_{Norm}$	$DVR_{DMA}$
Die Probenhöhe $h_1$ wird während der Verpressung konstant gehalten. Daher können die aufgebrachten Spannungen durch Relaxationsprozesse reduziert werden.	Die Kraft wird während der Verpressung konstant gehalten, was durch Kriechprozesse zu einer beständigen Verringerung der Probenhöhe während der Lagerzeit führen kann.
Die Probengeometrie ist zylinderförmig mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Ausgangshöhe von 6,3 mm.	Die Probe ist quaderförmig mit einer Höhe, Breite und Länge von etwa 2 mm.
Der Verpressgrad wird konstant auf 25% gehalten.	Der Verpressgrad kann variiert werden, ist aber aufgrund der Kraftbeschränkung der DMA normalerweise kleiner als 25 %.
Die Probe wird für 24 h bei Prüftemperatur verpresst gehalten.	Die Probe wird für 60 min bei Prüftemperatur verpresst gehalten.

Während der Messung in der DMA steht die Probe unter konstanter Belastung durch die aufgebrachte Kompressionskraft, wohingegen die Kraft bei der Standardmessung in der Probe während der Lagerdauer abnehmen kann, da nur die Höhe der verpressten Probe konstant gehalten wird. Bei der Verwendung der DMA hingegen wird die thermische Ausdehnung bzw. Kontraktion der Probe mitgemessen und hat daher einen Einfluss auf die errechneten  $DVR_{DMA}$ -Werte.

Das Verhältnis der Probenoberfläche zum Probenvolumen ist bei der Messung mit der DMA deutlich größer, was einen Einfluss auf die Messergebnisse haben kann. Die aufgebrachte Flächenpressung während der Erholungsphase kann sich bei beiden Methoden unterscheiden.

Da die größten Einflüsse vom Verpressgrad und von der aufgebrachten Flächenpressung während der Entlastung zu erwarten sind, wurden die Einflüsse dieser beiden Parameter eingehender untersucht.

#### **5.3.3.1. Einfluss des Verpressgrads**

Da die zur Verfügung stehende Kraft des DMA-Geräts begrenzt ist, ist auch der erreichbare Verpressgrad begrenzt, zumal die Probengeometrie nicht beliebig klein gewählt werden kann. Eine Variation des Verpressgrads ist aber im Rahmen der mit dem DMA-Gerät realisierbaren Verpresskraft möglich.

Die Berechnung des  $DVR_{DMA}$  nach Gleichung (4-12) bezieht sich jeweils auf die maximal erreichte Deformation in Bezug auf den unbelasteten Ausgangszustand. Die Ergebnisse der Variation des Verpressgrads sind in Abbildung 5.14 beispielhaft für 0 °C und -20 °C dargestellt. Die Abhängigkeit der  $DVR_{DMA}$ -Werte vom Verpressgrad ist deutlich zu ersehen.

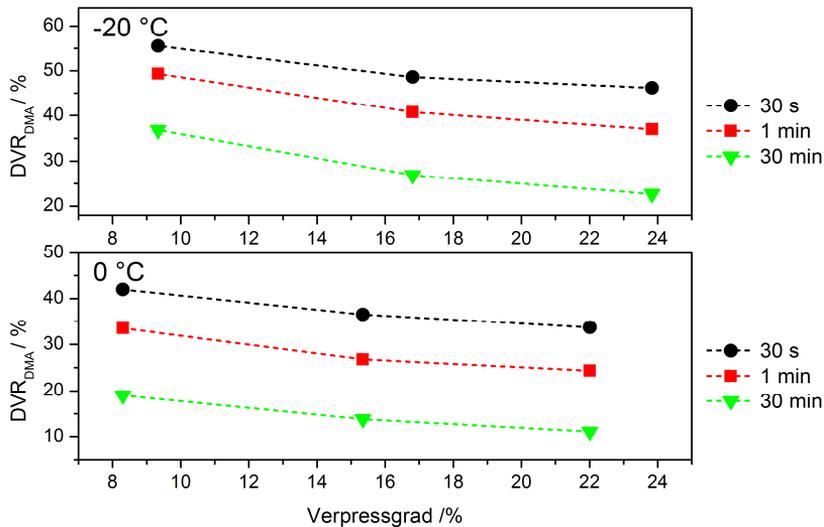


Abbildung 5.14: Einfluss des Verpressgrads auf den  $DVR_{DMA}$ -BAM EPDM.

Mit steigendem Verpressgrad sinkt der gemessene  $DVR_{DMA}$ -Wert. Eine um einen höheren Anteil verpresste Probe kann also einen größeren Teil der aufgetragenen Verpressung innerhalb einer vorgegebenen Erholungszeit bei der jeweiligen Temperatur abbauen. Die Ursache hierfür kann in der überproportional größeren Deformationsarbeit gesehen werden, von der ein Teil - nämlich der Speicheranteil - zur Rückverformung zur Verfügung steht. Das überproportionale Verhalten ergibt sich aus dem stark nichtlinearen, progressiven Verhalten gefüllter Elastomere [51].

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden auch  $DVR_{Norm}$ -Messungen mit einem reduzierten Verpressgrad von nur 20 % durchgeführt und diese in Abbildung 5.15 mit den Ergebnissen des  $DVR_{DMA}$  verglichen.

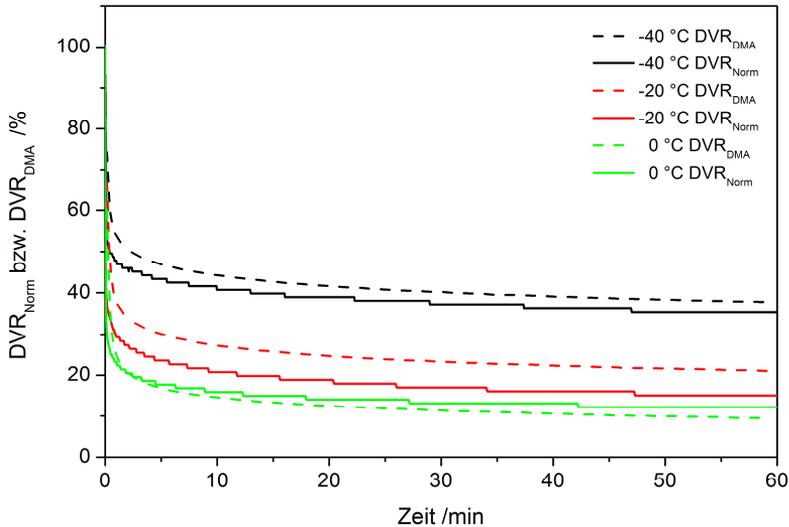


Abbildung 5.15:  $DVR_{DMA}$  und  $DVR$  mit reduziertem Verpressgrad von 20 % bei verschiedenen Temperaturen. BAM EPDM.

Die gezeigten Unterschiede zwischen dem  $DVR_{Norm}$  und dem  $DVR_{DMA}$  können demnach durch die Anpassung der aufgetragenen Verpressgrade im Vergleich zu Abbildung 5.12 reduziert werden. Eine kleine Abweichung bleibt jedoch, gerade bei den Messkurven bei  $-20\text{ °C}$ , bestehen.

### 5.3.3.2. Einfluss der Kontaktkraft durch den Messtaster während der Erholung

Um den Kontakt zwischen dem Messtaster und der Probe während der Erholungsphase aufrecht zu erhalten, ist eine kleine Kontaktkraft notwendig. Diese Kraft erzeugt jedoch auch eine Flächenpressung, die die Probe an der freien Erholung hindert.

Nach ISO 815 [91] ist eine Flächenpressung von  $22 \pm 5\text{ kPa}$  vorgeschrieben. Bezogen auf den hier verwendeten Normprobekörper A ergibt sich eine Gewichtskraft des Messfühlers von  $3 \pm 0,7\text{ N}$ , die ausgeübt werden muss.

Für die Messungen mit der DMA ist ebenfalls eine kleine Kraft notwendig, um den Materialkontakt aufrecht zu erhalten. Da in der DMA die Kraft und dadurch die Flächenpressung im Vergleich zur Normmethode sehr einfach variiert werden kann, wurde hierüber der Einfluss der Flächenpressung auf die  $DVR_{DMA}$ -Werte untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

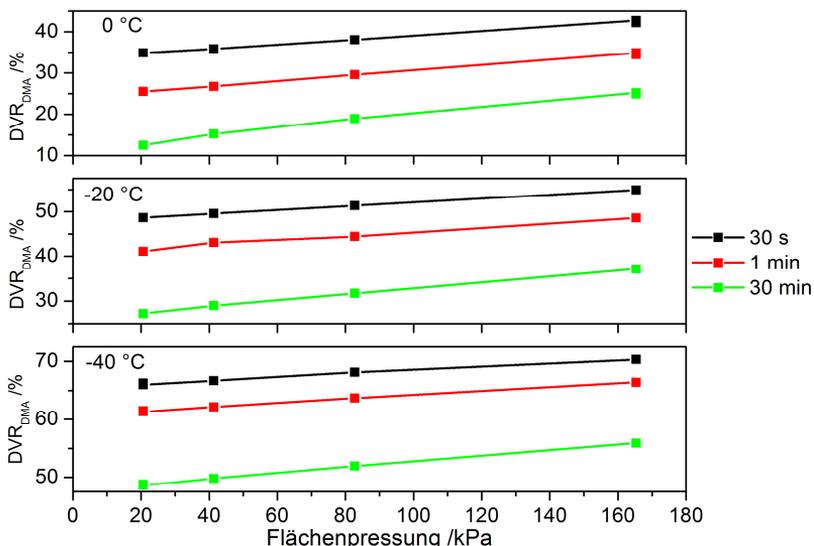


Abbildung 5.16: Einfluss der Flächenpressung während der Erholung auf den DVR<sub>DMA</sub>-Wert bei verschiedenen Temperaturen. BAM EPDM.

Die Flächenpressung, die bei der Messung aufgebracht wird, hat einen deutlichen Einfluss auf den DVR<sub>DMA</sub>-Wert. Der dabei erkennbare lineare Zusammenhang zwischen DVR<sub>DMA</sub> und Flächenpressung ist durch die Reduktion des Kraftsprunges vom verpressten zum nicht verpressten Zustand zu erklären. Durch den Anstieg der Flächenpressung wird die Probe bei der Erholung stärker behindert. Die durch die Probe aufgebrachte Rückstellkraft, die zur Erholung führt, wird um die entgegengesetzt wirkende Flächenpressung reduziert, wodurch sich ein Zustand einstellt, der dieser Belastung entspricht.

Mit der Kenntnis dieses Zusammenhangs kann man durch Extrapolation auf eine Flächenpressung von Null den Druckverformungsrest bestimmen, der sich unter idealen Messbedingungen einer vollständig freien Erholung der Probe ergeben würde und somit das eigentliche Materialverhalten repräsentiert. Wenn man die in Abbildung 5.16 dargestellten Werte mit einer linearen Funktion beschreibt, erhält man die idealen DVR<sub>DMA</sub>-Werte ohne aufgebrachte Flächenpressung aus der Extrapolation auf null und die Flächenpressungsabhängigkeit als Steigung der Geraden. Diese Werte sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Auf den kraftlosen Zustand extrapolierte  $DVR_{DMA}$ -Werte und Einfluss der Flächenpressung.

	Temperatur	0 °C	-20 °C	-40 °C
	Zeitpunkt			
idealer Wert ohne Flächenpressung in %	30 s	33,7	47,8	65,6
	1 min	24,2	40,5	60,7
	30 min	11,4	26,0	47,7
Steigung in %/kPa	30 s	5,3E-05	4,3E-05	2,9E-05
	1 min	6,3E-05	4,9E-05	3,5E-05
	30 min	8,3E-05	6,7E-05	5,0E-05

Die Werte zeigen, dass die Abhängigkeit des DVR von der aufgetragenen Flächenpressung auch von der Versuchstemperatur und der Zeit abhängen. Mit zunehmender Zeit ab der Entlastung nimmt der Einfluss der Flächenpressung zu, was nahelegt, dass die langsameren Rückstellungsvorgänge stärker durch die höhere Flächenpressung behindert werden.

Weiterhin kann man aus den Messungen unter der Annahme, dass keine Querdehnungsbehinderung vorliegt, direkt den Modul ( $E(t)$ ) aus dem Sprung der aufgetragenen Flächenpressung ( $\Delta\sigma$ ) und der relativen Höhenänderung der Probe genauer der Dehnungsänderung ( $\Delta\varepsilon$ ) berechnen:

$$E(t) = \frac{\Delta\sigma(t)}{\Delta\varepsilon(t)} \quad (5-1)$$

Die berechneten Werte, die als ein Retardationsmodul verstanden werden können, sind in Abbildung 5.17 im direkten Vergleich zu den mit der klassischen DMA bei 1 Hz ermittelten Werten dargestellt. Für die Berechnung wurden die Höhenänderungen 30 s nach der Entlastung zugrunde gelegt.

Die berechneten Werte und die Messergebnisse der klassischen DMA sind zwar nicht identisch, aber beide Moduli weisen den qualitativ gleichen Temperaturverlauf auf. Die aus der Druckverformungsrest-Messung bestimmten Werte weisen Modulwerte auf, die um etwa 10 % bis 20 % größer als die Werte der DMA-Messung sind. Dies zeigt, dass das mit beiden Methoden detektierte Materialverhalten qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweist und daher auf denselben Effekt zurückzuführen ist.

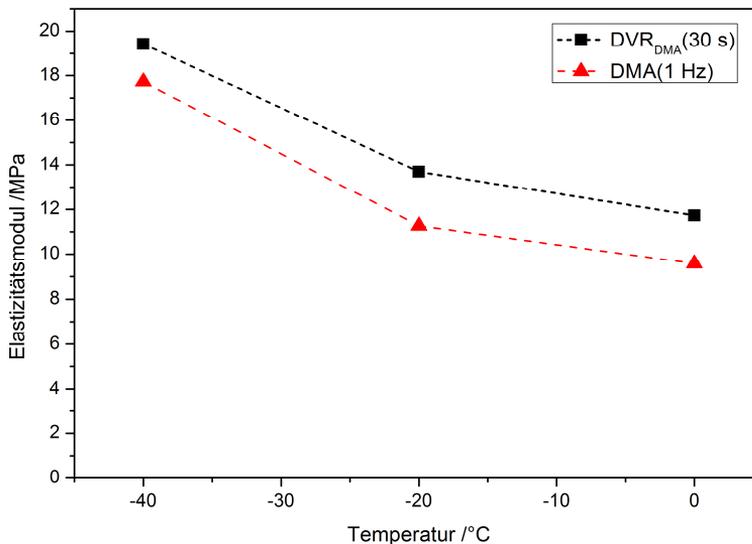


Abbildung 5.17: Berechnete Elastizitätsmoduli aus den DVR<sub>DMA</sub>-Messungen und Werte des komplexen Elastizitätsmoduls der klassischen DMA-Messung für drei Temperaturen. BAM EPDM.

### 5.3.3.3. Zusammenfassung: Methodenvergleich

Der Vergleich der Ergebnisse des standardisierten Druckverformungsrestes nach ISO 815-2 [91] (DVR<sub>Norm</sub>) mit den Ergebnissen der Bestimmung des Druckverformungsrestes mittels DMA (DVR<sub>DMA</sub>) zeigt eine gute Übereinstimmung beider Methoden. Die beobachteten Abweichungen haben ihre Ursache in den unterschiedlichen Messbedingungen. Diese Unterschiede sind einerseits auf die Beschränkungen der DMA hinsichtlich der realisierbaren Deformationskräfte und andererseits auf die angestrebte Beschleunigung und Automatisierung des Messablaufs zurückzuführen. Beim DVR<sub>Norm</sub> ist ein mehrmaliges Eingreifen des Prüfers für jede untersuchte Temperatur notwendig, dagegen können bei der DVR<sub>DMA</sub>-Messung vollständig ohne Eingreifen des Prüfers viele Messtemperaturen getestet werden. Die Anzahl ist allein durch den verfügbaren Flüssigstickstoff begrenzt.

Durch die neue Methode kann die Anzahl der Einzelmessungen vergrößert und dadurch die Datenbasis für ableitbare Aussagen deutlich verbessert werden.

Die Beschleunigung des Messablaufs, die hauptsächlich durch die Reduktion der Lagerungszeit bei der Prüftemperatur erzielt wird (s. Abschnitt 4.2.2.), führt nicht zu einer unzulässig hohen Veränderung der Messergebnisse. Dies ist dadurch zu erklä-

ren, dass die langen Lagerungszeiten, die bei der Messung des  $DVR_{\text{Norm}}$  vorgesehen sind, hauptsächlich das Ziel verfolgen, eine Alterung des Materials bei erhöhten Temperaturen zu erreichen. Da aber bei tiefen Temperaturen keine chemischen Alterungsreaktionen zu erwarten sind [28] ist eine Lagerzeit für Untersuchungen bei tiefen Temperaturen außer zur Temperaturhomogenisierung nicht erforderlich, wenn die zu untersuchenden Materialien nicht zur Kristallisation neigen. Bei kristallisierenden Elastomeren wie beispielsweise Naturkautschuk [41] wäre allerdings der Einfluss der Lagerzeit genauer zu ermitteln, da mit einem verstärkten Einfluss der Lagerzeit auf das Ergebnis des Druckverformungsrestes zu rechnen wäre. Eine Variation der Lagerzeit wäre mit der DMA einfach zu realisieren.

Ein weiterer Effekt während der Lagerzeit ist der Abbau der aufgebrauchten Spannung durch interne Relaxationsprozesse. Diese Prozesse werden aber auch durch die Absenkung der Temperatur stark verlangsamt, was wiederum den Effekt der Lagerzeitverkürzung, im Vergleich zur Standardmethode, in Verbindung mit der ein-stündigen Lagerung bei Raumtemperatur verringert. Zusätzlich wird bei der  $DVR_{\text{DMA}}$ -Messung die aufgebrauchte Kraft auf die Probe konstant gehalten, was einen Abbau der aufgebrauchten Spannung verhindert.

Der Einfluss des Verpressgrads und der während der Erholung aufgebrauchten Flächenpressung wurde untersucht, um deren Beitrag am DVR im Vergleich zum eigentlichen Polymerverhalten beurteilen zu können. Die beobachteten Abweichungen zwischen dem Standardverfahren und dem abgewandelten Verfahren mittels DMA-Messvorrichtung lassen sich anhand der gefundenen Zusammenhänge gut erklären.

Die  $DVR_{\text{DMA}}$ -Messung ist wie bereits dargestellt ein gutes Mittel, um das temperaturabhängige Verhalten einer Dichtung zu simulieren, verschiedene Einflussgrößen zu variieren und anhand der Messdaten einen Materialvergleich durchzuführen.

Alle in den folgenden Abschnitten dieser Arbeit gezeigten Messdaten des Druckverformungsrests sind deshalb mit der DMA-Messvorrichtung bestimmt worden.

## 5.4. Ergebnisse DVR

Die Ergebnisse der  $DVR_{DMA}$  der EPDM-Materialien sind im Folgenden in den Abbildungen 5.18 bis 5.20 für Proben aus Plattenmaterial dargestellt.

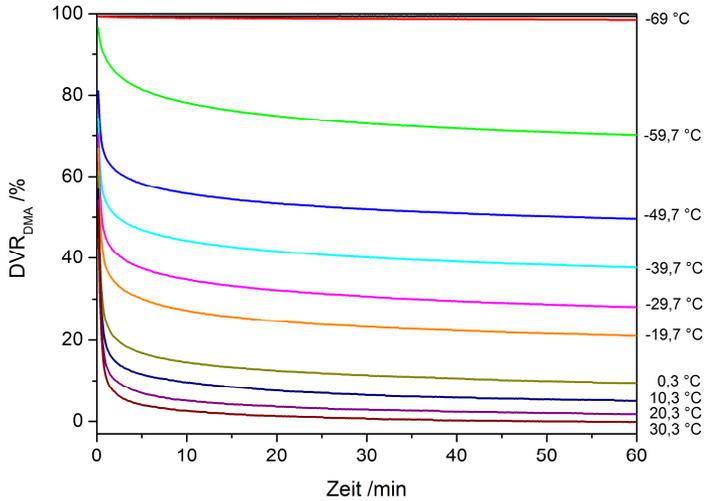


Abbildung 5.18:  $DVR_{DMA}$  in Abhängigkeit von der Zeit. BAM EPDM

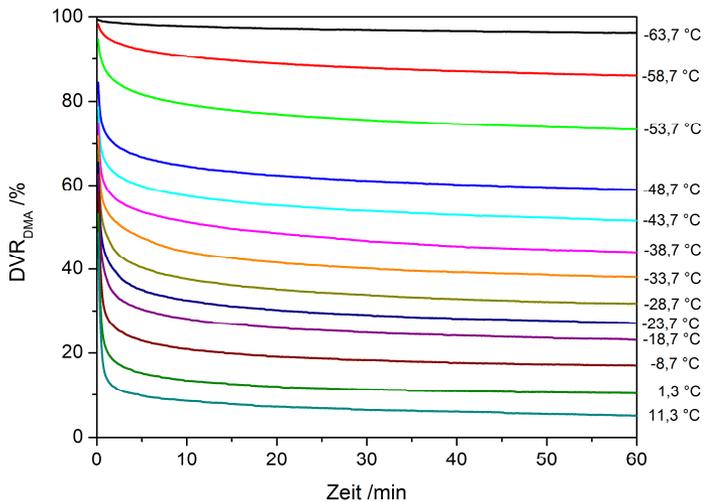


Abbildung 5.19:  $DVR_{DMA}$  in Abhängigkeit von der Zeit. Parker EPDM 1

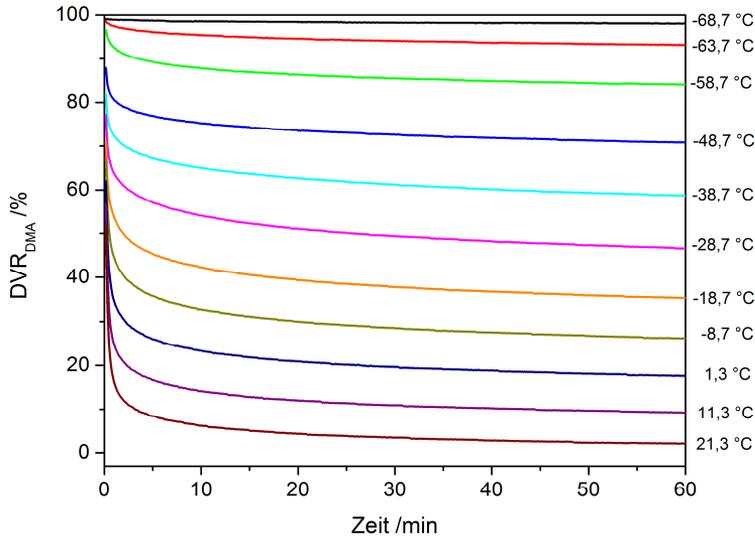


Abbildung 5.20:  $DVR_{DMA}$  in Abhängigkeit von der Zeit. Parker EPDM 2

Die Daten zeigen, dass alle EPDM-Materialien erst unterhalb  $-60\text{ °C}$  einen DVR von 100 % erreichen. Ein genauerer Vergleich zeigt, dass das BAM EPDM und das Parker EPDM 1 sich sehr ähnlich verhalten. Das Parker EPDM 2 weist unterhalb von  $-40\text{ °C}$  tendenziell höhere DVR-Werte auf.

In Abbildung 5.21 sind aus den vorgenannten Daten (Abbildungen 5.18 – 5.20) isochrone Kurven der EPDM-Materialien für zwei ausgewählte Zeiten gegenübergestellt. Diese gewählten Zeiten repräsentieren sowohl das kurz- wie auch das langzeitige Rückstellverhalten.

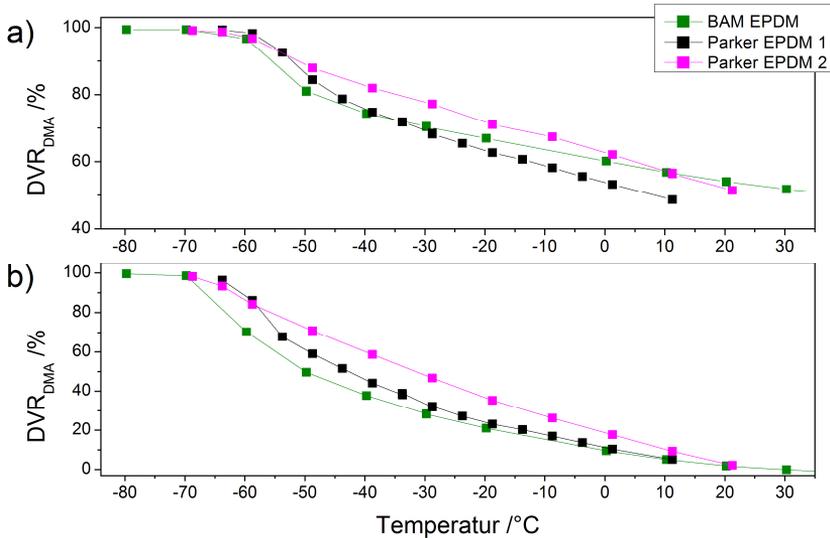


Abbildung 5.21: Isochrone Darstellung der  $DVR_{DMA}$ -Werte der EPDM-Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Zeiten. a) 10 s, b) 60 min

Aus der isochronen Darstellung ist ersichtlich, dass das Parker EPDM 2 eine im Vergleich zu den anderen EPDM-Materialien eher lineare Abhängigkeit des DVR von der Temperatur aufweist. So verhält es sich unterhalb von  $-60\text{ °C}$  sehr ähnlich zum Parker EPDM 1, zeigt jedoch im Temperaturbereich zwischen  $-50\text{ °C}$  und  $0\text{ °C}$  deutlich höhere DVR-Werte als das Parker EPDM 1 und das BAM EPDM.

Die Ergebnisse der  $DVR_{DMA}$  der FKM-Materialien sind in den Abbildungen 5.22 bis 5.24 dargestellt.

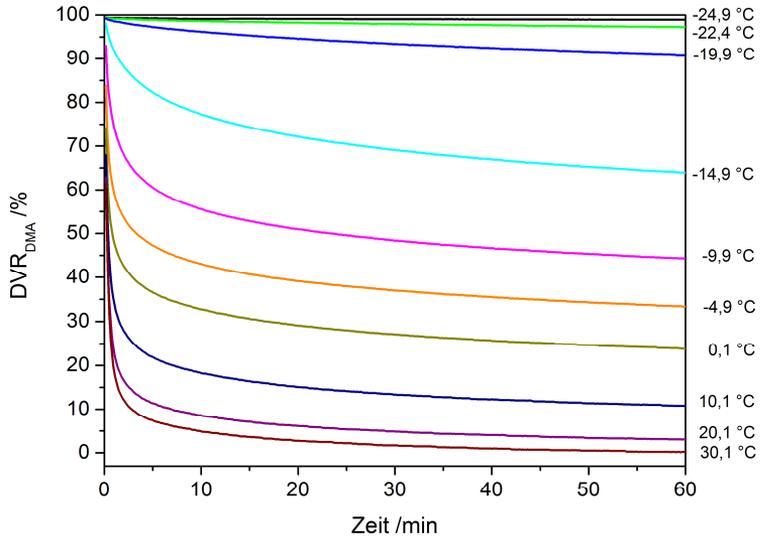


Abbildung 5.22: DVR<sub>DMA</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. BAM FKM

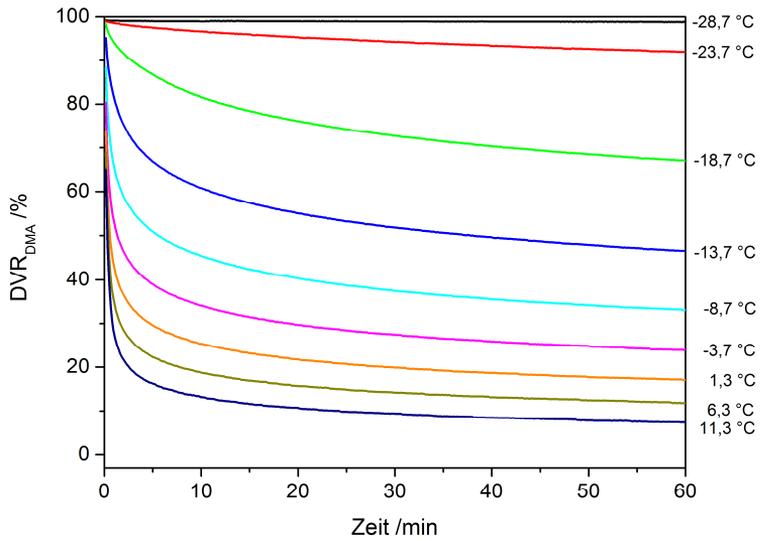


Abbildung 5.23: DVR<sub>DMA</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. Parker FKM

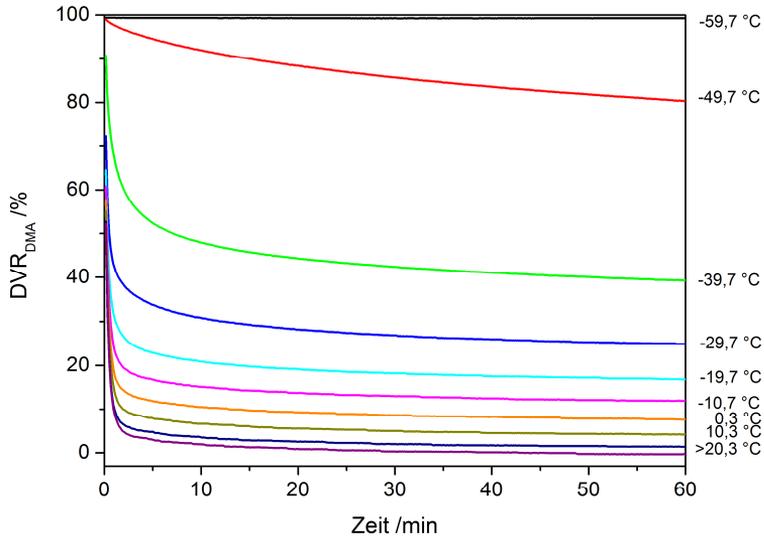


Abbildung 5.24:  $DVR_{DMA}$  in Abhängigkeit von der Zeit. Merkel FKM

Aus diesen Werten ermittelte isochrone Daten, die das kurz- wie auch das langzeitige Rückstellverhalten repräsentieren, sind in Abbildung 5.25 dargestellt.

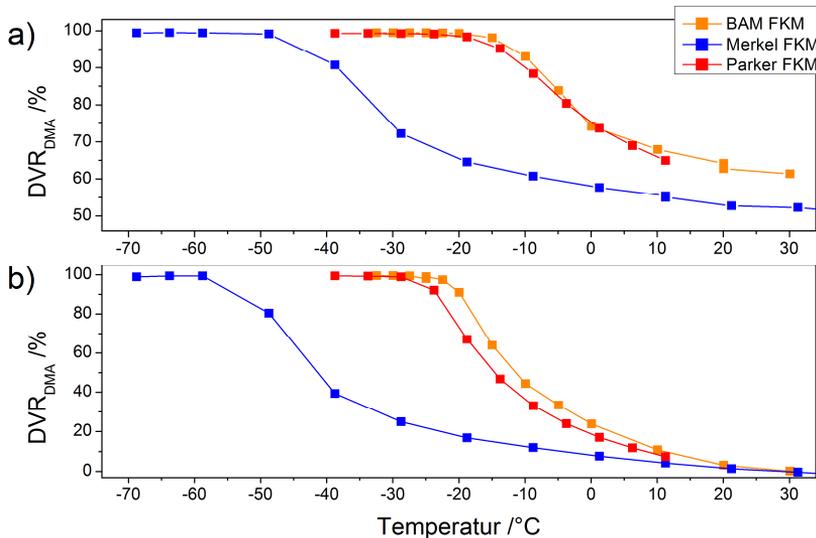


Abbildung 5.25: Isochrone Darstellung der  $DVR_{DMA}$  Werte der FKM-Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Zeiten. a) 10 s, b) 60 min

Das BAM FKM und das Parker FKM zeigen 10 s nach der Entlastung ein sehr ähnliches Verhalten und erreichen bei einer Temperatur von etwa  $-15\text{ °C}$  einen  $\text{DVR}_{\text{DMA}}$  von 100 %. 60 min nach der Entlastung unterscheiden sich die DVR-Werte der beiden Materialien, das Parker FKM erreicht erst unterhalb von  $-28\text{ °C}$  100 %  $\text{DVR}_{\text{DMA}}$  wobei das BAM FKM bereits bei  $-23\text{ °C}$  einen Wert von 100 % erreicht. Das Merkel FKM weist erst bei deutlich tieferen Temperaturen einen deutlichen Anstieg der  $\text{DVR}_{\text{DMA}}$ -Werte auf. Bei  $-49\text{ °C}$  ist noch kein DVR-Wert von 100 % erreicht.

Die DVR-Daten des zum Vergleich mit den anderen Materialien untersuchten Silikons sind in Abbildung 5.26 dargestellt.

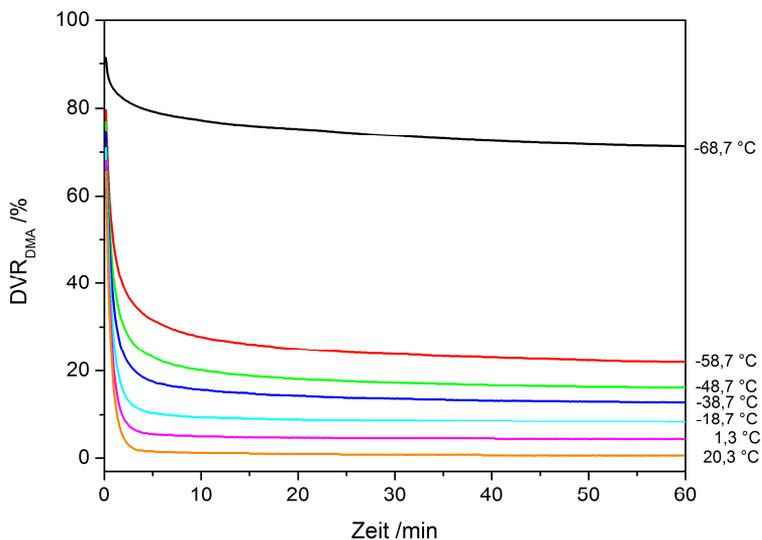


Abbildung 5.26:  $\text{DVR}_{\text{DMA}}$  in Abhängigkeit von der Zeit. Silikon

Über den Temperaturbereich von  $20\text{ °C}$  bis  $-59\text{ °C}$  ist zwar ein Temperatureinfluss feststellbar, dieser ist aber deutlich geringer ausgeprägt als bei den anderen Elastomeren. Bei tieferen Temperaturen steigen die  $\text{DVR}_{\text{DMA}}$ -Werte dann innerhalb von 10 K sehr stark an. Das Silikon zeigt also eine grundlegend andere Temperaturabhängigkeit des Materialverhaltens als die anderen untersuchten Elastomere.

In Abbildung 5.27 ist die isochrone Darstellung der Messdaten für mehrere Zeiten angegeben.

In der isochronen Darstellung wird der sprunghafte Anstieg der  $\text{DVR}_{\text{DMA}}$ -Werte unterhalb von  $-59\text{ °C}$  deutlich.

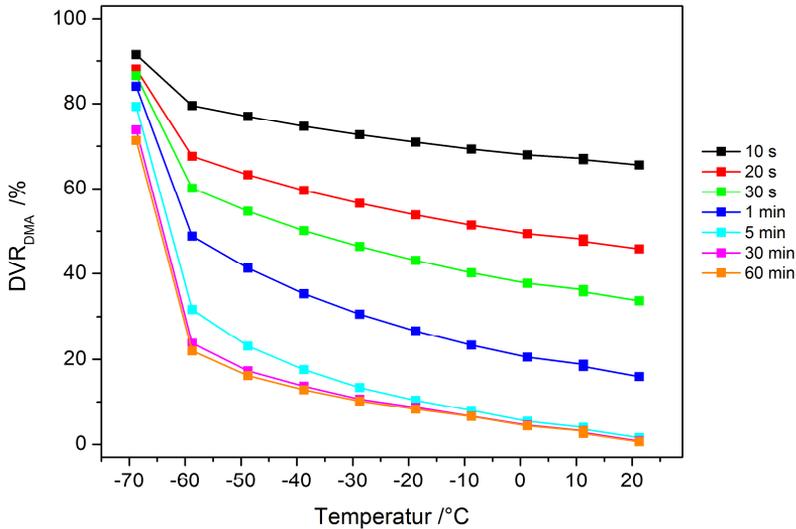


Abbildung 5.27: Isochrone Darstellung der  $DVR_{DMA}$ -Werte des Silikons in Abhängigkeit von der Temperatur für mehrere Zeitpunkte.

Bei den anderen Elastomeren war in der isochronen Darstellung eine Abhängigkeit der Temperaturlage der gemessenen Kurven von der Zeit ersichtlich. Bei längeren Zeiten verschoben sich die Kurven zu tieferen Temperaturen. Diese Abhängigkeit ist beim Silikon nicht feststellbar. Dieses Materialverhalten ist auf die bereits mit der DSC beobachtete Kristallisation zurückzuführen (vgl. Abbildung 5.4). Durch die Bildung von Kristalliten im deformierten Zustand wird die Deformation zumindest in Teilen fixiert, so dass sich die Probe nach einer Entlastung nur begrenzt zurückstellen kann.

#### 5.4.1. Mathematische Beschreibung der Druckverformungsrest-Daten

Um den notwendigen Untersuchungsaufwand begrenzen zu können ist es üblich, Messdaten mit mathematischen Modellen zu beschreiben. Dadurch können aus einer überschaubaren Anzahl an Messungen Daten zur Prognose des Materialverhaltens über einen großen Temperaturbereich gewonnen werden.

Zur mathematischen und physikalisch begründeten Beschreibung der  $DVR_{DMA}$ -Daten kann das Materialverhalten anhand von Ersatzmodellen diskutiert werden [75, 106]. Bei linear viskoelastischem Verhalten kann eine einfache Kombination einer Feder

und eines Dämpfers zur Beschreibung von Aspekten des Materialverhaltens ausreichen. Die lineare Anordnung von Feder und Dämpfer sind als Maxwell-Element und die parallele Anordnung als Kelvin-Voigt-Element bekannt [67]. Durch Verknüpfung zusätzlicher Elemente kann man auch komplexeres Verhalten abbilden, beispielsweise durch das Burger-Modell oder die erweiterte Kelvin-Kette [107, 108] (vgl. Abbildung 5.28). Diesen Modellvorstellungen ist gemein, dass sie die verzögerte Rückstellung des Materials, die als Retardation bezeichnet wird, gut beschreiben können. Die Retardation wird im Gegensatz zu einer rein elastischen Rückstellung, die instantan erfolgt, beschrieben, indem Elemente mit verzögerter (retardierter) elastischer Rückstellung und dementsprechenden Retardationszeiten eingeführt werden. Die ermittelten Parameter des Modells, die zu einer guten Beschreibung der Messdaten führen, sind mit den Eigenschaften der im verwendeten Modell vorgesehenen Komponenten verknüpft und dienen somit stellvertretend der Beschreibung des Materials.

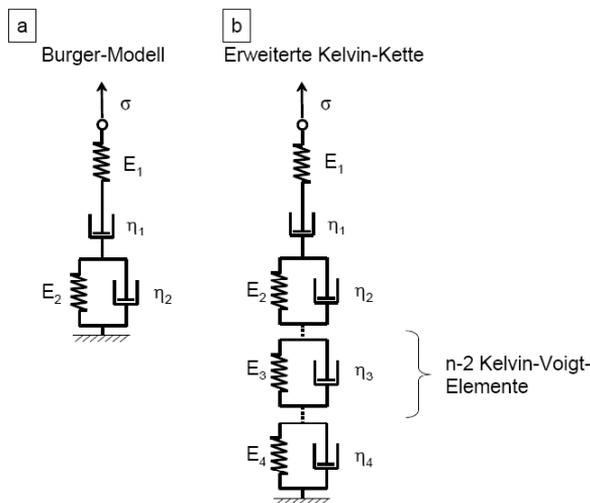


Abbildung 5.28: Mechanische Ersatzmodelle, a) Burger-Modell und b) erweiterte Kelvin-Kette.

Eine direkte physikalische Bedeutung kann diesen Parametern allerdings nicht beigemessen werden [4, 109]. Ein Modell, das beispielsweise aus drei Kelvin-Voigt-Elementen aufgebaut ist und die Messdaten gut beschreibt, impliziert nicht, dass genau drei unterschiedliche Retardationsprozesse stattfinden, sondern besagt nur, dass sich mit den drei verwendeten Elementen die Messdaten gut beschreiben lassen. Unabhängig davon kann die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Parameter weiteren Aufschluss über das Materialverhalten liefern.

Eine weitere Funktion, die zur Beschreibung von Kriechprozessen eingesetzt wird, ist die Kohlrausch-Williams-Watts Funktion [60, 110, 111], die in abgewandelter Form auch zur Beschreibung von Relaxationsprozessen mit der Dielektrischen Spektroskopie angewendet wird.

Die Ergebnisse der verschiedenen mathematischen Anpassungen werden im Folgenden anhand der Ergebnisse des BAM EPDM verglichen.

#### 5.4.1.1. Mechanische Ersatzmodelle

Die Auswertung wurde mit dem Fit an das Burger-Model begonnen, das in Abbildung 5.28 dargestellt ist. Durch die Erweiterung dieses Modells um weitere Kelvin-Voigt-Elemente entsteht die erweiterte Kelvin-Kette mit insgesamt  $n$  Kelvin-Voigt-Elementen, die oft zur Beschreibung von Kriechprozessen eingesetzt wird [108, 109, 112-114]. Die Berechnung der Dehnung mit dem Burger-Model erfolgt nach folgender Gleichung (5-2),

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} + t \frac{\sigma}{\eta_1} + \frac{\sigma}{E_2} \cdot (1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}}) = \frac{\sigma}{E_1} + t \frac{\sigma}{\eta_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (5-2)$$

wobei  $E_i$  die Steifigkeiten der Federn und  $\eta_i$  die Viskositäten der Dämpfer sind (vgl. Abbildung 5.28).

Da die untersuchten Materialien bei den Druckverformungsrestmessungen eine zumindest im Zeitbereich der Messung bleibende Verformung aufweisen, muss diese berücksichtigt werden. Dies geschieht durch den Beitrag des in Reihe liegenden Dämpfers.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (5-3)$$

Um die Dehnung mit dem Druckverformungsrest in Beziehung zu setzen, der ja den Prozentsatz der noch nicht wiederhergestellten Höhe nach der Entlastung aus dem deformierten Zustand mit  $\varepsilon_0$  beschreibt, gilt folgende Beziehung:

$$DVR(t) = \frac{(\varepsilon(t) - \varepsilon_0)}{(1 - \varepsilon_0)} \cdot 100\% \quad (5-4)$$

Für den Fit der DVR-Werte kann folgende Beschreibung verwendet werden:

$$DVR(t) = y_\infty + A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5-5)$$

Hier geben  $y_\infty$  den Druckverformungsrest nach sehr langer Zeit ( $t \rightarrow \infty$ ) und  $A$  die Retardationsstärke an. Die Retardationsstärke ist ein Maß für die Abnahme der DVR-Werte mit zunehmender Zeit. Sie beschreibt denjenigen Anteil, um den der Druckver-

formungsrest aufgrund des exponentiellen Abfalls innerhalb einiger Retardationszeiten absinkt.

Durch die Erweiterung der verwendeten Modelle um zusätzliche Glieder können diskrete Retardationsspektren erzeugt werden. Wenn die Anzahl ( $n$ ) der Glieder gegen  $\infty$  geht, können diese in das kontinuierliche Retardationsspektrum überführt werden. Die Anpassung wurde aber hier nur bis zum Erreichen einer hinreichend guten Beschreibung der Messwerte durchgeführt. Zur Beurteilung wurde der Korrelationskoeffizient verwendet und bei  $R^2 = 0,99$  die Anpassung als hinreichend erachtet. Die verwendeten Parameter des Modells wurden frei variiert.

Die zur Beschreibung verwendete Formel lautet:

$$DVR(t) = y_{\infty} + \sum_1^n A_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (5-6)$$

Ein Vergleich der erzielten Anpassungsergebnisse ist in Abbildung 5.29 für das verwendete Modell der Kelvin-Kette mit bis zu drei Kelvin-Voigt-Elementen (KV-Element) für das BAM EPDM dargestellt, das auch schon in Abbildung 5.18 gezeigt wurde. Die große Menge der  $DVR_{DMA}$  Messdaten ist reduziert dargestellt, wobei nur jeder 10. Messwert gezeigt wird.

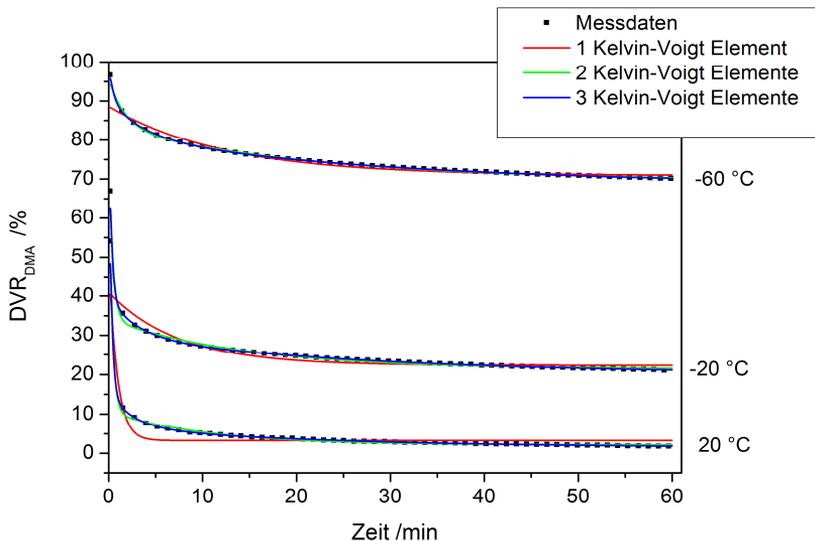


Abbildung 5.29: Anpassung des Modells der erweiterten Kelvin-Kette mit bis zu drei Kelvin-Voigt-Elementen an  $DVR_{DMA}$ -Messergebnisse in Abhängigkeit von der Zeit bei drei Temperaturen. Von den Messdaten ist zugunsten der Übersichtlichkeit nur jeder 10. Messwert gezeigt. BAM EPDM

Der Vergleich der Anpassungsergebnisse zeigt, dass die Messdaten mit nur einem KV-Element (rote Kurve) nur grob beschrieben werden können. Es werden teilweise große Abweichungen - sowohl bei kurzen als auch bei langen Zeiten - festgestellt. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung zu den Aussagen von Dean, dass mit nur einer Retardationszeit ein Kriechprozess nicht gut beschrieben werden kann [115]. Bei der Beschreibung mit zwei oder drei KV-Elementen hingegen ergeben sich kaum noch Abweichungen zu den Messdaten. Zum direkten Vergleich sind in Tabelle 5.6 die Quadrate der Korrelationskoeffizienten der Anpassungen für Temperaturen bis  $-70\text{ °C}$  angegeben. Bei tieferen Temperaturen ist eine Beschreibung mit dem Modell nicht sinnvoll, da keine Rückstellung mehr stattfindet.

Tabelle 5.6: Korrelationskoeffizienten ( $R^2$ ) der Anpassungsfunktionen mit ein bis drei KV-Elementen [85].

Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Quadrat der Korrelationskoeffizienten ( $R^2$ )		
	1 Kelvin-Voigt- Element	2 Kelvin-Voigt- Element	3 Kelvin-Voigt- Element
30	0,8317	0,9939	0,9997
20	0,7956	0,9922	0,9997
10	0,7471	0,9943	0,9998
0	0,7718	0,9900	0,9996
-20	0,8429	0,9914	0,9997
-30	0,8661	0,9910	0,9997
-40	0,8938	0,9916	0,9997
-50	0,9111	0,9922	0,9997
-60	0,9656	0,9982	0,9998
-70	0,9764	0,9896	0,9893

Die Quadrate der Korrelationskoeffizienten belegen eine deutlich bessere Kurvenanpassung an die Messdaten durch die Verwendung von mehr als einem KV-Element, wobei bereits bei Verwendung von zwei KV-Elementen die Fitqualität über den gesamten Temperaturbereich als gut zu bezeichnen ist. Durch die Verwendung von drei KV-Elementen werden die Quadrate der Korrelationskoeffizienten nur noch leicht verbessert, wobei allerdings gerade im Anfangsbereich bei kurzen Zeiten eine deutliche Verbesserung feststellbar ist. Die ermittelten  $y_{\infty}$ -Werte sind in Abbildung 5.30 für das BAM EPDM gegenübergestellt.

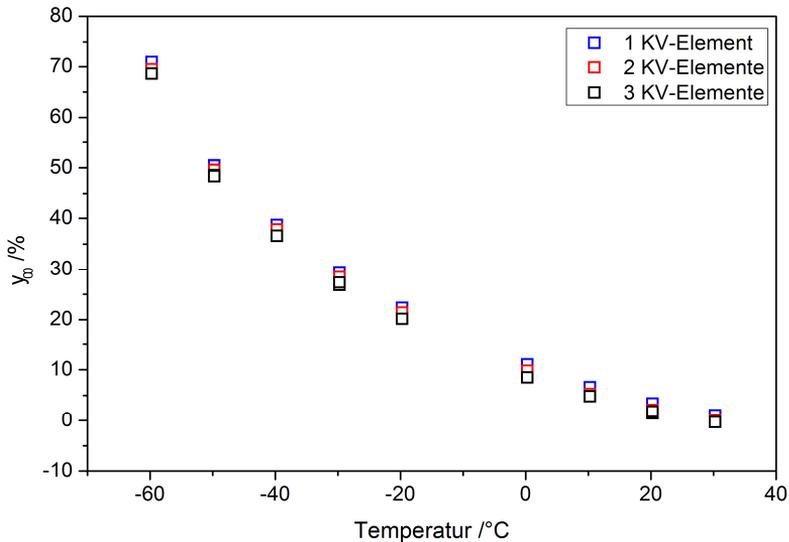


Abbildung 5.30:  $y_{\infty}$ -Werte aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit bis zu drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. BAM

Die Unterschiede der  $y_{\infty}$ -Werte sind gering. Mit zunehmender Zahl an KV-Elementen sinkt  $y_{\infty}$  jedoch noch leicht, was auf die exaktere Beschreibung bei langen Zeiten zurückzuführen ist.

Da die mathematische Übereinstimmung - ausgedrückt durch das Quadrat des Korrelationskoeffizienten - bei einem Modell mit drei KV-Elementen sehr gut ist, wurde dieses Modell zur Anpassung der Messdaten verwendet. Die Fitparameter für das BAM EPDM in Form der Retardationszeiten sind in Abbildung 5.31 und die Retardationsstärken in Abbildung 5.32 dargestellt.

Die Retardationsstärken weisen keine Temperaturabhängigkeit auf. Die Werte der unterschiedlichen Retardationszeiten verhalten sich  $\tau_1 : \tau_2 : \tau_3$  wie 1 : 10 : 100 was auch von Yang et al. bei der Auswertung von Kriechversuchen mit der Nano-Indentations-Methode beobachtet wurde [108].

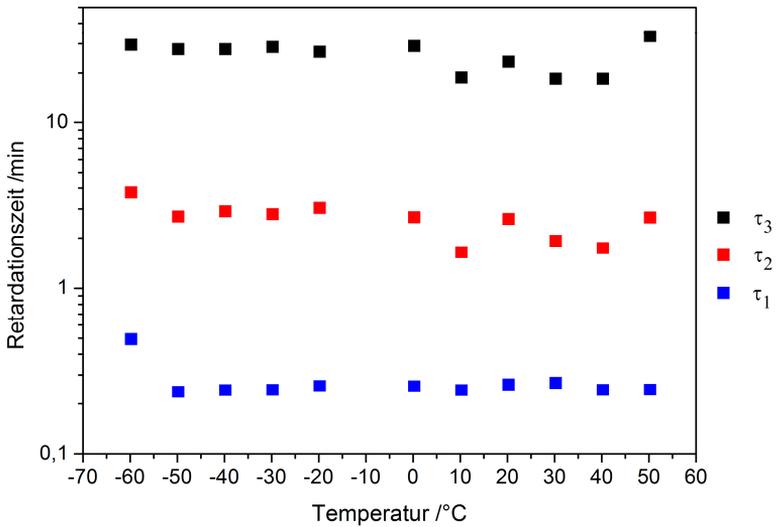


Abbildung 5.31: Darstellung der Retardationszeiten aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. BAM EPDM

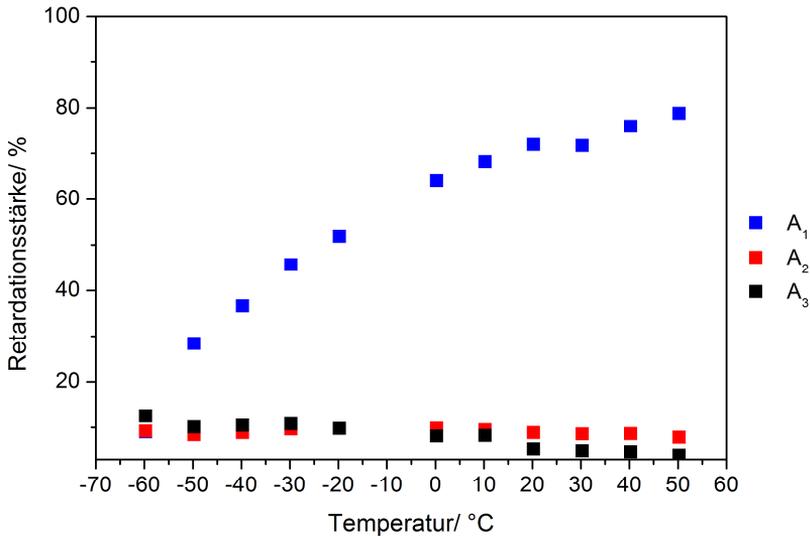


Abbildung 5.32: Darstellung der Retardationsstärken aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. BAM EPDM

Von den Retardationsstärken weist nur  $A_1$ , also diejenige Retardationsstärke, die mit der kürzesten Retardationszeit  $\tau_1$  zusammenhängt, eine signifikante Temperaturab-

hängigkeit auf. Sie steigt von  $-60\text{ °C}$  kontinuierlich bis  $50\text{ °C}$  an. Die Retardationsstärken  $A_2$  und  $A_3$  weisen dagegen keine Temperaturabhängigkeit auf.

Die in den  $\text{DVR}_{\text{DMA}}$ -Ergebnissen aus Abbildung 5.18 ersichtliche Veränderung des Materialverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur wird also primär durch das Verhalten bei kurzen Zeiten, den schnellen Abfall, bestimmt. Dies bestätigt sich für den Temperaturbereich oberhalb des Glas-Gummi-Übergangs auch bei der Untersuchung des Verhaltens anderer Materialien. In Abbildung 5.33 und 5.34 sind die Ergebnisse der Anpassung an die  $\text{DVR}_{\text{DMA}}$ -Ergebnisse des Parker FKM dargestellt. Die isochronen Ergebnisse dieses Materials wurden in Abbildung 5.25 gezeigt. Bei diesem Material wurden auch noch Messungen deutlich unterhalb des Glas-Gummi-Überganges durchgeführt.

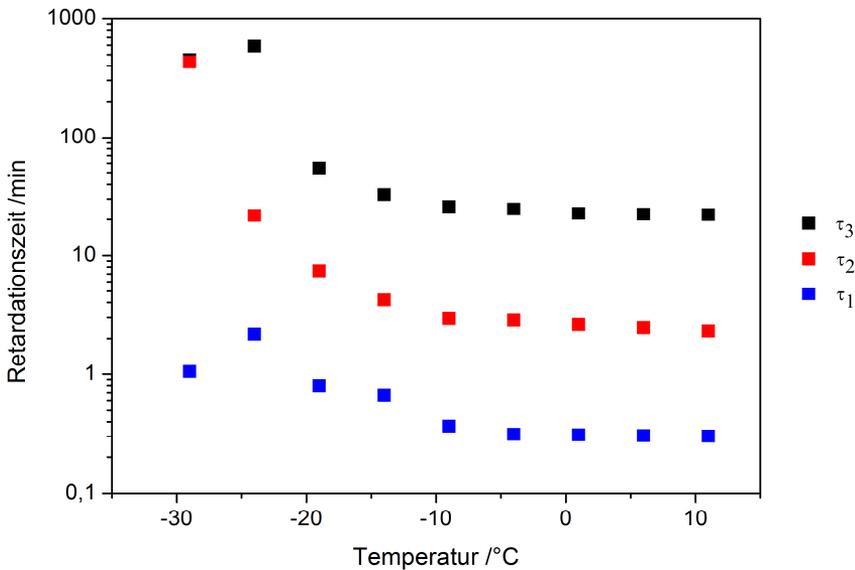


Abbildung 5.33: Darstellung der Retardationszeiten aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM

Die Retardationszeiten sind im Temperaturbereich von  $-20\text{ °C}$  bis  $10\text{ °C}$  nahezu konstant. Sie liegen hier wiederum etwa um eine Größenordnung auseinander.

Bei tieferen Temperaturen steigen die Zeiten aufgrund des Glas-Gummi-Übergangs und der dadurch sehr stark eingeschränkten Beweglichkeit und somit eingeschränkten Erholung der Probe deutlich an. Die Beschreibung der Messdaten wird in diesem Temperaturbereich auch zunehmend schlechter, da aufgrund der geringen und sehr langsamen Erholung nicht mehr zwischen der verbleibenden Deformation und einer langsamen Rückstellung unterschieden werden kann.

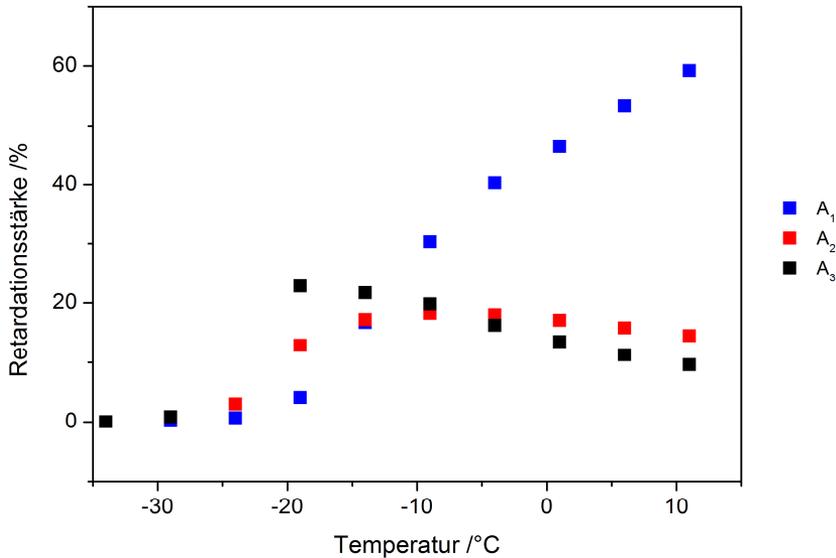


Abbildung 5.34: Darstellung der Retardationsstärken aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM

Die Retardationsstärken ergeben beim Parker FKM zwischen  $-24\text{ °C}$  und  $10\text{ °C}$  ein ähnliches Bild wie beim BAM EPDM. Während die Werte von  $A_2$  und  $A_3$  nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen, ist  $A_1$  sehr stark von der Temperatur abhängig. Unterhalb von  $-24\text{ °C}$  gehen alle drei Werte auf Null zurück. Der  $y_\infty$ -Wert erreicht bei diesen Temperaturen 100 %.

Aus der Feststellung, dass die Retardationszeiten nahezu keine Temperaturabhängigkeit zeigen, kann abgeleitet werden, dass diese Zeiten zur Beschreibung der Messdaten auch nicht variiert werden müssen. Angemerkt sei, dass es durchaus üblich ist, bei der Bestimmung des Retardationsspektrums die Zeiten festzulegen und nur die Retardationsstärken zu bestimmen [116]. Dadurch kann die Anzahl der zu variierenden Parameter deutlich reduziert und ein Vergleich unterschiedlicher Materialien vereinfacht werden. Weiterhin können durch die Reduzierung der anzupassenden Variablen auch Nebenbedingungen besser und stabiler berücksichtigt werden. Allerdings ist dann der Korrelationskoeffizient durch die Beschreibung mit einer geringeren Anzahl an Parametern auch etwas verringert.

In Abbildung 5.35 sind die berechneten Anpassungsparameter, die Retardationsstärken und die  $y_\infty$ -Werte für das Parker FKM dargestellt. Als Retardationszeiten wurden 0,3; 3 und 30 min auf Basis der Anpassungsergebnisse in Abbildung 5.33 festgelegt.

Dabei wurde besonderer Wert auf die Stufung der Retardationszeiten mit einem Faktor von 10 gelegt. Es ist allerdings zu beachten, dass die Wirksamkeit einer exponentiellen Zerfallsfunktion innerhalb des Dreifachen der Retardationszeit bereits um 95 % abgefallen ist und somit die Staffelung mit einem Faktor zehn nur eine grobe Darstellung ermöglicht. Dennoch sind die erzielten Anpassungen aufgrund der geringen Abweichungen dafür sehr gut geeignet.

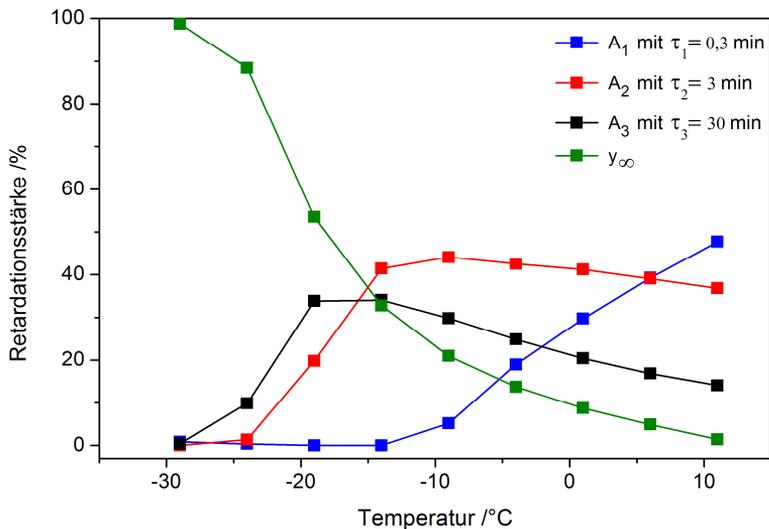


Abbildung 5.35: Darstellung der Retardationsstärken aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. Datenpunkte zur besseren Unterscheidung mit Linien verbunden. Parker FKM

Durch die festgesetzten Retardationszeiten wurden die Werte der Retardationsstärken deutlich verändert.  $A_1$  wird erst ab  $-14\text{ °C}$  wirksam und zeigt dann einen kontinuierlichen Anstieg mit der Temperatur.  $A_2$  nimmt im Vergleich zu Abbildung 5.34 größere Werte an und ist bereits ab  $-24\text{ °C}$  an der Erholung beteiligt. Es wird nun ersichtlich, dass der Beitrag der Erholung, der innerhalb kurzer Zeit also mit relativ hoher Frequenz erfolgt, bereits bei höheren Temperaturen eingefroren wird. Die langsamere Rückstellung bleibt aber bis zu tieferen Temperaturen möglich. Durch die Verwendung von zusätzlichen KV-Elementen kann man den Einfluss der Temperatur auf die Retardationsstärken besser auflösen. In Abbildung 5.36 sind die Retardationsstärken für eine Anpassung mit 4 KV-Elementen gezeigt.

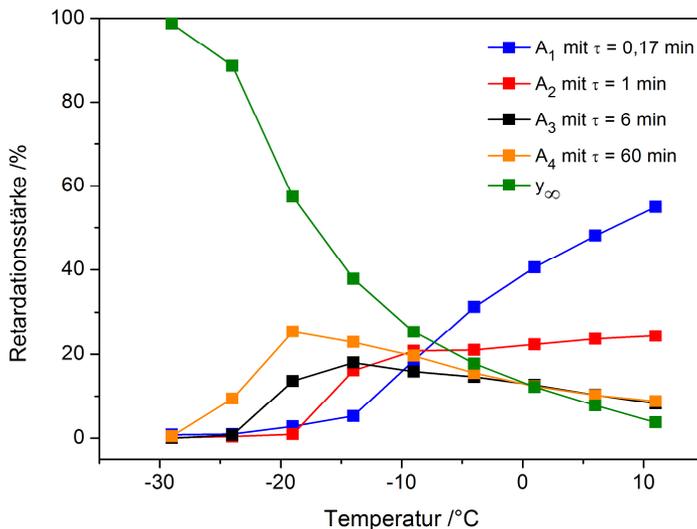


Abbildung 5.36: Darstellung der Retardationsstärken aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit vier Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die festgelegten Retardationszeiten sind: 0,17; 1; 6 und 60 min. Datenpunkte zur besseren optischen Unterscheidung mit Linien verbunden. Parker FKM

Die Beschreibung wird durch zusätzliche KV-Elemente deutlich besser. Da das Ziel dieser Beschreibung jedoch eine vereinfachte Methode ist, die Messdaten auf weitere Temperaturen zu erweitern - und eben nicht eine vollständige Beschreibung des Materialverhaltens beabsichtigt ist - wird eine Anpassung mit drei Retardationszeiten für dieses Ziel als hinreichend erachtet.

Mit Hilfe der berechneten Parameter können mit der Gleichung (5-6) innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches DVR-Werte für beliebige Temperaturen bestimmt werden. Die Parameter werden dafür durch Interpolation zwischen den aus den Messdaten für die jeweilige Messtemperatur berechneten Parametern bestimmt. In Abbildung 5.37 ist eine Kurvenschar für das Parker FKM dargestellt, die mit den Daten aus Abbildung 5.35 berechnet wurde.

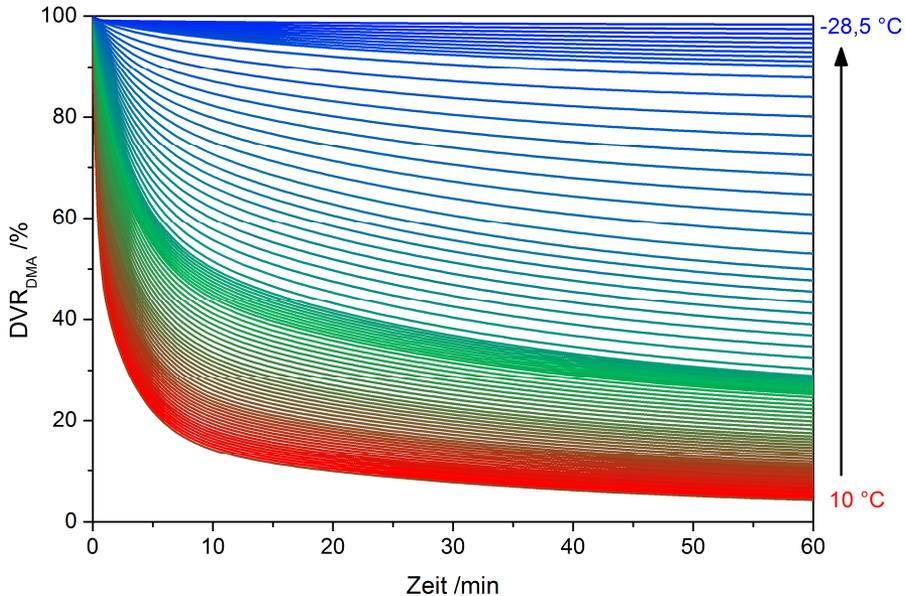


Abbildung 5.37: Mit Gleichung (5-6) berechnete DVR-Daten für eine Temperaturstufung von 0,5 K. Parker FKM

Die mechanischen Ersatzmodelle ermöglichen eine gute Anpassung der DVR-Messdaten. Durch die Festlegung von diskreten Retardationszeiten kann der mathematische Aufwand reduziert und der Temperatureinfluss auf die Retardationsstärken beschränkt werden, weshalb auch das Materialverhalten durch diese beschrieben wird. Für die Beschreibung wird das Modell mit drei KV-Elementen unter Beachtung des notwendigen Aufwandes als hinreichend erachtet.

#### 5.4.1.2. Kohlrausch-Williams-Watts Beziehung

Die für die Beschreibung von Kriechprozessen eingesetzte Kohlrausch-Williams-Watts-Gleichung (im Folgenden KWW) [60, 110, 111], die die Form einer gestreckten exponentiellen Zerfallsfunktion hat, wurde auch für die mathematische Beschreibung der gemessenen DVR-Daten verwendet.

Bei der KWW wird eine exponentielle Zerfallsfunktion um einen Exponenten erweitert. Dadurch wird die direkte Parallele zum mechanischen Ersatzmodell aufgehoben. Diese Funktion ist eine gestreckte Exponentialfunktion, die durch den zusätzlichen Exponenten ( $\beta_{KWW}$ ) des Arguments der Exponentialfunktion asymmetrisch gestreckt wird [88]. Der Wertebereich des Exponenten liegt zwischen  $0 < \beta_{KWW} < 1$  [117], wo-

durch der Abfall der Exponentialfunktion verbreitert wird. Je kleiner der Exponent ist, desto breiter ist das Retardationsgebiet. Ein typischer Wert für Polymere ist etwa 1/2 [71], wobei im speziellen Fall des Andrade-Kriechens ein Wert von 1/3 vorliegt [118]. Durch den Exponenten  $\beta_{KWW}$  wird die Retardationszeit zusätzlich zeitabhängig. Die Anpassungsfunktion für Messdaten bei einer Temperatur lautet:

$$DVR_{KWW} = 100 * e^{\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (5-7)$$

Diese Funktion beinhaltet nur zwei Variablen zur Anpassung an die Messdaten. Die Zeitkonstante  $\tau$  und den Streckungsexponenten  $\beta$ . Ein Vergleich zwischen den Messdaten und der Anpassungsfunktion ist in Abbildung 5.38 dargestellt.

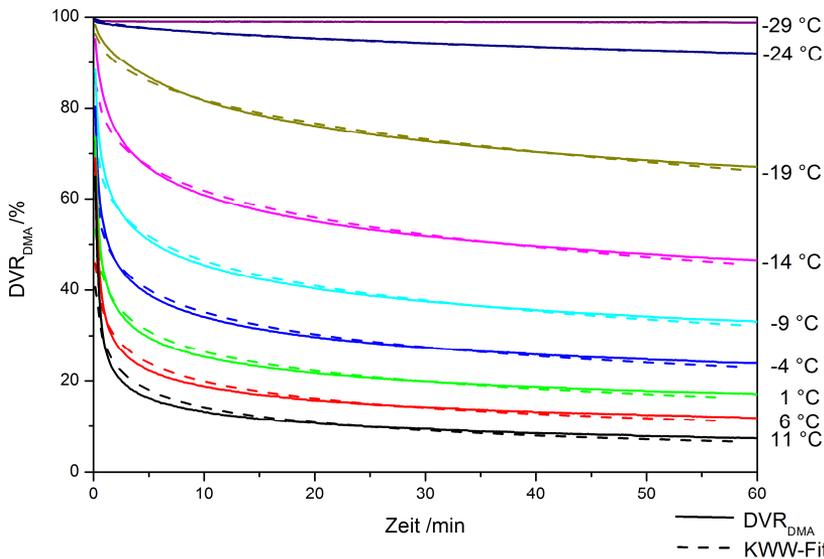


Abbildung 5.38: Vergleich der Messdaten (als durchgängige Linien) und der Anpassung mit der KWW-Funktion (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM

Die KWW-Funktion kann die Messdaten gut beschreiben. Es bestehen zwar Abweichungen, aber diese sind deutlich geringer als bei der in Abbildung 5.29 gezeigten Anpassung mit nur einem KV-Element. Im Temperaturbereich zwischen -24 °C und 11 °C ist das Quadrat des Korrelationskoeffizienten besser als 0,9. Bei tieferen Temperaturen ist die Anpassung hingegen nicht hinreichend, da das Quadrat des Korrelationskoeffizienten unter 0,9 fällt.

Die ermittelten Parameter  $\tau$  und  $\beta$  sind für alle Temperaturen außer -29 °C in Abbildung 5.39 dargestellt.

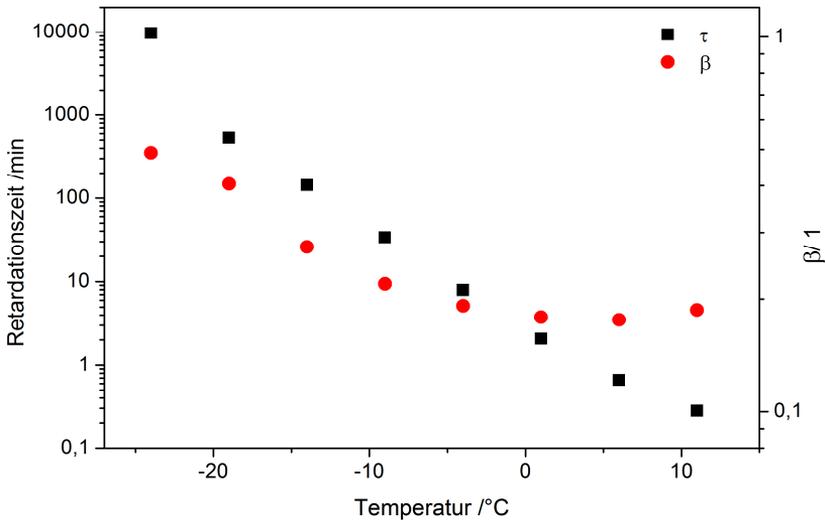


Abbildung 5.39: Anpassungsparameter der KWW-Funktion in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM

Der Parameter  $\tau$  zeigt eine sehr ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und sinkt von tiefen zu hohen Temperaturen. Der Exponent  $\beta$  hingegen zeigt zwischen  $-25\text{ °C}$  und  $-10\text{ °C}$  einen Abfall mit steigender Temperatur und bleibt dann bei einem Wert von etwa 0,2 konstant. Die Verzerrung der Zerfallsfunktion nimmt also bis etwa  $-10\text{ °C}$  mit steigender Temperatur zu (durch das kleiner werdende  $\beta$ ) und bleibt dann nahezu konstant, wobei die Zeitkonstante jedoch weiter abfällt. Der Wert von  $\beta$  ist nach Rösner dabei ein Maß für die Breite der Verteilung der auftretenden Retardationszeiten [111].

Die Anpassung mit der KWW-Funktion ermöglicht unter Beachtung der geringen Anzahl an verwendeten Variablen eine sehr gute Beschreibung der Messdaten. Allerdings ist die physikalische Interpretation der Parameter im Vergleich zum mechanischen Ersatzmodell nur schwer möglich. Je kleiner der Wert  $\beta$ , desto breiter ist das Spektrum und damit die Größe der an einer Relaxation beteiligten molekularen Bereiche.

#### 5.4.2. Zeit-Temperatur-Superposition

Zur Beschreibung von temperatur- und zeitabhängigen Prozessen in Polymeren wird oft das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip angewendet. Im Bereich des Glas-

übergangs kann die Williams-Landel-Ferry Beziehung (WLF-Beziehung) [75], die das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips empirisch beschreibt, zur Konstruktion von Masterkurven verwendet werden (vgl. Abschnitt 2.4.). Dieses Vorgehen wird bei einer Vielzahl von Polymeruntersuchungen, beispielsweise Kriechversuchen, angewendet [4], um über den zugänglichen Messbereich der Untersuchung hinausgehende Aussagen treffen zu können. Nach Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips können die Parameter  $C_1$  und  $C_2$  der WLF-Beziehung (2-10) ermittelt werden und damit die erzeugte Masterkurve zu verschiedenen Referenztemperaturen verschoben werden.

Im Folgenden wird geprüft, inwieweit diese Herangehensweise auf die DVR-Daten angewendet werden kann.

Bei der Anpassung der DVR-Daten mit den mechanischen Ersatzmodellen hat sich bereits gezeigt, dass sich das Materialverhalten in mehrere Zeitbereiche mit schnellen und langsamen Prozessen unterteilen lässt. Es stellt sich somit die Frage, ob das Materialverhalten innerhalb dieser Zeitbereiche den gleichen Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Zeit-Temperatur-Superposition unterliegt. Nur dann ist die Bildung einer Masterkurve möglich. Dafür muss z.B. ein affines Verhalten vorliegen, das allerdings bei der Deformation von Elastomeren, besonders bei gefüllten Werkstoffen, oft nicht gegeben ist [119], und dann zu Diskontinuitäten in der Masterkurve führt. Schon Ferry hat die Probleme bei der Bildung einer Masterkurve bei unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten für schnelle und langsame Prozesse beschrieben; bei solchen Sachverhalten ist eine differenziertere Betrachtung der Prozesse notwendig [75].

Vandoolaeghe und Terentjev [119] z.B. sehen die Ursache für eine nicht affine Deformation von Elastomeren in der räumlichen Fluktuation der Netzwerkknoten im Elastomer. Neben den kovalent gebundenen chemischen Vernetzungspunkten liegen in einem Elastomer auch physikalische Vernetzungen in Form von Verschlaufungen der Polymerketten vor. Diese können unter Last ihren Ort wechseln und so zu einem veränderten Materialverhalten führen.

Eine weitere Voraussetzung für die Anwendbarkeit der WLF-Beziehung ist ein linear elastisches Materialverhalten. Gefüllte Elastomere werden aber als nicht linear viskoelastische Materialien angesehen [56], was die Anwendbarkeit der WLF-Beziehung einschränken kann.

Da der Druckverformungsrest ein für die Dichtungstechnik wichtige Größe ist, wurde versucht, die ermittelten Werte direkt zu verwenden. Die bei verschiedenen Tempe-

raturen bestimmten Druckverformungsrest-Kurven wurden in Bezug zu einer Referenztemperatur über der Zeit verschoben bis ein kontinuierlicher Kurvenverlauf erreicht wurde. Dabei wurde festgestellt, dass sich zwar Teile des Kurvenverlaufs in Einklang bringen lassen, dies mit der gesamten Kurve jedoch nicht möglich ist. In Abbildung 5.40 sind beispielsweise die Ergebnisse der Verschiebung für lange Zeiten nach der Entlastung dargestellt. Für die Verschiebung wurde in Anlehnung an die Konstruktion der Masterkurve in Abbildung 5.3 eine Referenztemperatur ( $T_{ref}$ ) von  $-8,7\text{ °C}$  gewählt. Die Verschiebungsfaktoren bezogen auf die Zeit ( $a_{T,Zeit}$ ) sind im Einschub dargestellt.

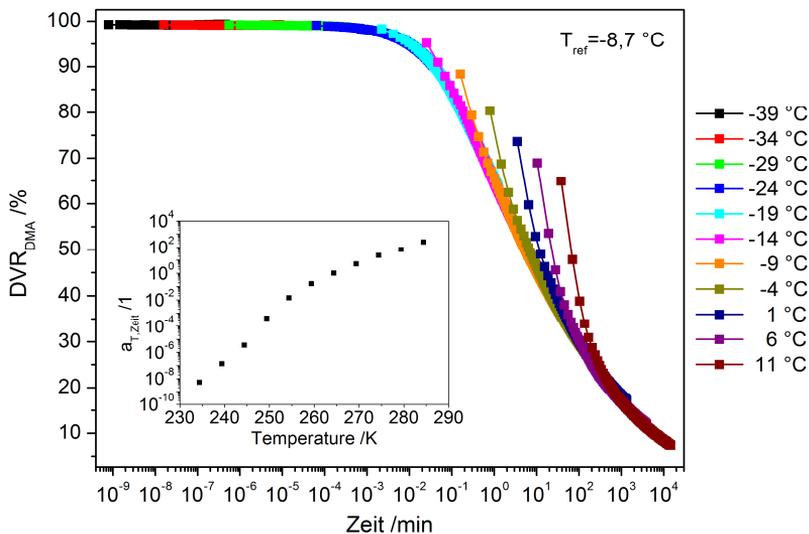


Abbildung 5.40: Masterkurven-Konstruktion aus den  $DVR_{DMA}$ -Werten des Parker FKM mit Bezug auf eine Referenztemperatur von  $-8,7\text{ °C}$ .

Die Verschiebung zu einem geschlossenen Kurvenverlauf ist also mit der Einschränkung möglich, dass die Anfangsbereiche der Kurven nicht miteinander in Einklang zu bringen sind. Wenn hingegen versucht wird, mit den Daten der Anfangsbereiche eine Masterkurve zu konstruieren, so ist dies zwar möglich, führt aber dazu, dass die Bereiche bei längeren Zeiten aus der Masterkurve heraus ragen (hier nicht gezeigt). Aus dieser Feststellung ergab sich die Überlegung, ob die Darstellungsweise der Daten nicht einen entscheidenden Einfluss auf die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips ausübt. Die DVR-Werte werden durch die Definition auf einen Wertebereich von 0 bis 100 % begrenzt. Dadurch werden die Werte gerade im oberen Bereich stark überlagert. Um dies zu vermeiden, kann man die Messwerte, bzw.

die zugrunde liegenden Dehnungen, auch in einen zeitabhängigen Retardationsmodul oder eine Kriechnachgiebigkeit umrechnen und so eine physikalisch definierte Größe erhalten. Diese Vorgehensweise wird oft auch bei der Betrachtung von Kriechexperimenten bzw. der Kriecherholung angewendet [4, 115].

Zur Berechnung des Retardationsmoduls aus den Daten des DVR<sub>DMA</sub>-Experiments wird der zur Zeit t = 0 aufgebrachte Spannungssprung ( $\Delta\sigma$ ) mit der zeitabhängigen Dehnung ( $\varepsilon(t)$ ), bezogen auf den Ausgangszustand der verpressten Probe, ins Verhältnis gesetzt:

$$E(t) = \frac{\Delta\sigma}{\varepsilon(t)} \quad (5-8)$$

Die dafür notwendigen Daten stehen als Ergebnis der DVR<sub>DMA</sub>-Messung vollständig zur Verfügung. Die nach Gleichung (5-8) berechneten Retardationsmodul-Kurven sind in Abbildung 5.41 dargestellt.

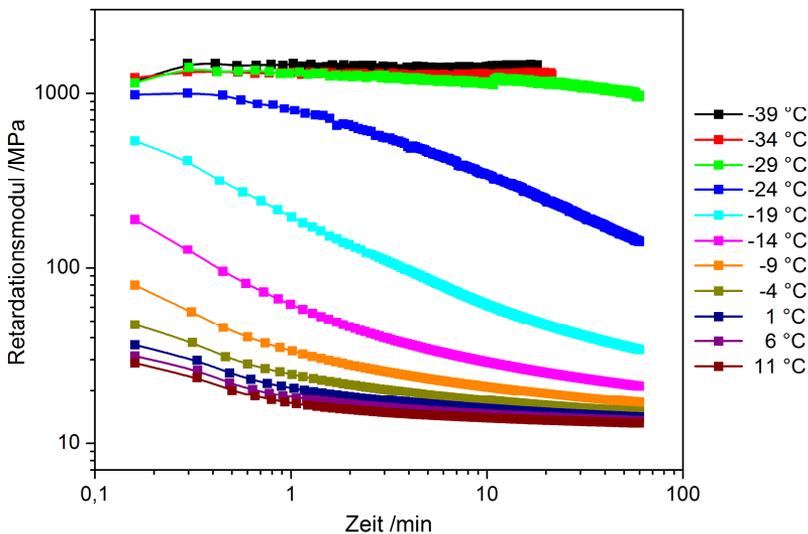


Abbildung 5.41: Retardationsmoduli in Abhängigkeit von der Zeit. Parker FKM

Die Retardationsmoduli zeigen gegenüber den in Abbildung 5.23 dargestellten DVR<sub>DMA</sub>-Werten ein verändertes Bild. Die Werte im gummielastischen Bereich (zwischen -3,7 °C und 11,3 °C) sind nur leicht unterschiedlich und weisen Werte im Bereich von 20 MPa bis 50 MPa auf. Zu tieferen Temperaturen hin steigen die Retardationsmoduli deutlich an und erreichen im glasartigen Zustand (bei -28,7 °C) den GPa-Bereich. Durch diese Art der Datenauswertung können insbesondere die bei tiefen Temperaturen gemessenen Werte stärker voneinander differenziert werden,

so dass auch kleinere Änderungen, welche im DVR-Wert kaum auflösbar sind, noch unterscheidbar sind. Eine Überlappung der Modulwerte findet nur im Bereich des Plateaus im glasartigen und im gummiartigen Zustand statt. Der Übergangsbereich hingegen kann sehr gut aufgelöst werden.

Die mit diesen Daten erzeugte Masterkurve ist in Abbildung 5.42 dargestellt. Die Erstellung einer Masterkurve mit den Retardationsmodul-Werten ist also gut möglich. Es bleibt jedoch anzumerken, dass grundsätzlich auch hierbei Abweichungen der bei kurzen Zeiten bestimmten Werte von der Masterkurve beobachtet werden.

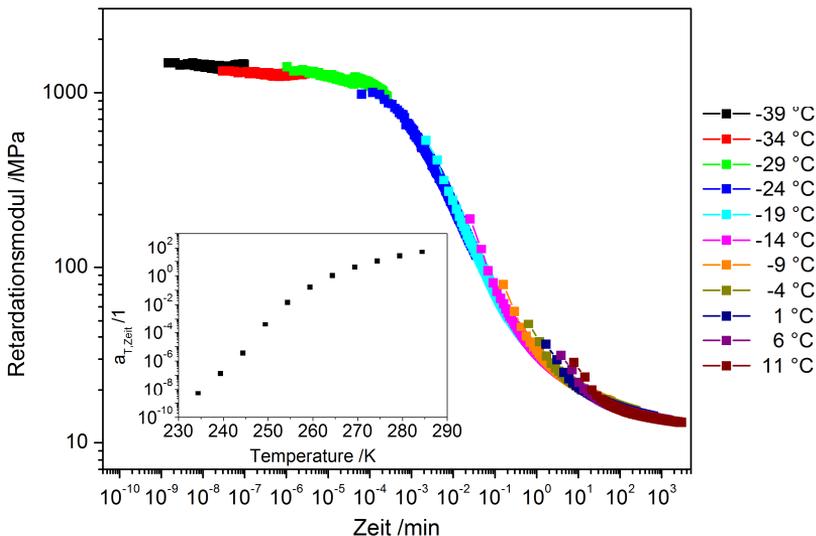


Abbildung 5.42: Masterkurven-Konstruktion aus den Retardationsmoduli des Parker FKM mit Bezug auf eine Referenztemperatur von  $-8,7\text{ °C}$ .

Anhand der Masterkurve ist ersichtlich, wie sich das Material bei der Referenztemperatur verhält. Bei dem hier verwendeten Beispiel von  $-8,7\text{ °C}$  beginnt das Elastomer bei einer Zeit von etwa  $10^{-4}\text{ min}$  mit einer Verringerung des Retardationsmoduls und folglich mit der Rückstellung. Bei kürzeren Belastungszeiten zeigt das Material keine Reaktion. Bei Zeiten über  $100\text{ min}$  hat sich das Material weitgehend zurückgestellt.

In Abbildung 5.43 sind die Verschiebungsfaktoren der  $DVR_{DMA}$ -Werte und die Retardationsmodul-Werte dargestellt. Beide Verläufe können für Temperaturen oberhalb von  $-30\text{ °C}$  mit der WLF-Beziehung (2-10) angepasst werden, wofür jedoch die Parameter durch Kehrwertbildung in Faktoren über der Frequenz umgewandelt wurden, um eine Beschreibung im Frequenzbereich zu ermöglichen, in dem die WLF-

Funktion üblicherweise verwendet wird. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

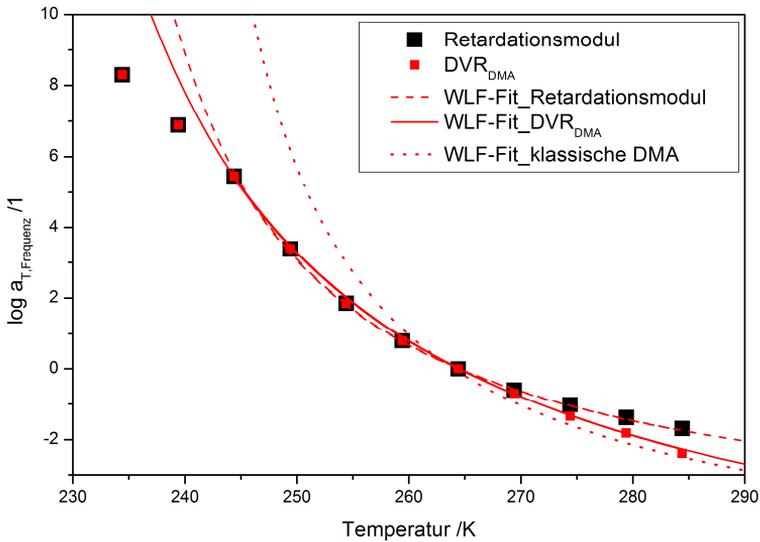


Abbildung 5.43: Verschiebungsfaktoren ( $a_T$ ) der Retardationsmoduli, der  $DVR_{DMA}$ -Werte und der klassischen DMA als Funktion der Temperatur, Referenztemperatur  $-8,7\text{ }^\circ\text{C}$ , Parker FKM.

Es ist ersichtlich, dass die Verschiebungsfaktoren für die DVR-Werte und die Retardationsmodul-Werte sehr ähnlich sind, was aufgrund der ursprünglich gleichen Daten auch zu erwarten war. Nur bei höheren Temperaturen ist eine Abweichung festzustellen, die mit der besseren Auflösung der Retardationsmoduli begründet werden kann, welche eine genauere Anpassung erlaubt.

Tabelle 5.6: Parameter der WLF-Beziehung zur Beschreibung der ermittelten Verschiebungsfaktoren.

	$C_1$	$C_2$ in K
Verschiebung der Retardationsmodule	$5,1 \pm 0,2$	$38,7 \pm 0,8$
Verschiebung der $DVR_{DMA}$ -Werte	$7,9 \pm 0,4$	$49,3 \pm 1,7$
Masterkurve aus DMA-Messung	$6,0 \pm 0,1$	$28,7 \pm 0,6$

Bei Temperaturen unterhalb von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird ein linearer Verlauf der Werte beobachtet, was einem Arrhenius-Verhalten entspricht [88]. Dies deutet darauf hin, dass eine Sekundärrelaxation an dem Materialverhalten bei tiefen Temperaturen beteiligt ist.

Unter einer Sekundärrelaxation versteht man die Relaxation eines Teilbereiches einer Polymerkette, was ein lokaler Prozess ist. Wohingegen bei der Primärrelaxation, dem Glas-Gummi-Übergang, die gesamte Rückgratkette beteiligt ist, dies ist ein kooperativer Prozess, bei dem auch die umgebenden Moleküle beteiligt werden müssen [88].

Oft handelt es sich bei sekundär Relaxationen um relaxierende Seitengruppen [28]. Das Auftreten eines Sekundärrelaxationspeaks konnte mit der DMA für die untersuchten FKM- und EPDM-Materialien gezeigt werden. Untersuchungen mit der DEA, die nur an den nicht gefüllten BAM FKM und BAM EPDM durchgeführt wurde, haben für das BAM FKM ebenfalls das Vorhandensein einer Sekundärrelaxation bestätigt.

Da in diesem Temperaturbereich die am Glas-Gummi-Übergang beteiligten Molekülbewegungen stark eingeschränkt sind und sehr langsam ablaufen, wird in diesem Verschmelzungsbereich, dem Temperaturbereich in dem sich die Primär- und Sekundärrelaxation überlagern, der Einfluss der Sekundärrelaxation deutlich [120]. Aus der Steigung einer angepassten Geraden in einer Darstellung über  $1/T$  lässt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 135 kJ/Mol berechnen, was den von Sperling genannten typischen Werten für Polymere von 146 kJ/Mol sehr nahe kommt [4]. Da das Material aber in diesem Temperaturbereich keine typischen Elastomereigenschaften mehr aufweist, soll dieser Einfluss hier nicht eingehender untersucht werden.

Diese Werte für die Parameter  $C_1$  und  $C_2$  stimmen nur näherungsweise mit den universellen Parameter  $C_1 = 17,44$  und  $C_2 = 51,6$  K überein, wobei allerdings für die universellen Parameter „die“ Glasübergangstemperatur als Referenztemperatur verwendet wird. Bei einer Umrechnung der Parameter nach Sperling [4] auf eine Referenztemperatur von  $-16$  °C, die dem Maximum des Verlustmoduls bei einer DMA-Messung mit 1 Hz entspricht, ergeben sich Werte von  $C_1 = 4,3$  und  $C_2 = 46$  K. Dies zeigt, dass nicht nur die Wahl der Referenztemperatur für die Unterschiede der ermittelten und der universellen Parameter der WLF-Funktion verantwortlich ist.

Zusätzlich werden gefüllte Elastomere als nichtlinear viskoelastische Materialien angesehen [56] und erfüllen daher nicht unbedingt die Grundvoraussetzung der linearen Viskoelastizität zur Anwendung der WLF-Gleichung. Trotzdem ist die Anpassung wie gezeigt zufriedenstellend über große Temperaturbereiche möglich. Ein Grund dafür kann sein, dass die aufgebrachten Deformationen im Vergleich zu denen, die Elastomere elastisch ausführen können, gering sind und daher die Nichtlinearität, die primär bei höheren Deformationen ersichtlich wird, gering ist [41].

Somit kann auch die Zeit-Temperatur-Superposition bzw. die erstellte Masterkurve genutzt werden, um das Materialverhalten bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit abzuschätzen.

In Abbildung 5.44 sind zwei durch Verschiebung der Masterkurve aus Abbildung 5.42 erzeugte Masterkurven für Referenztemperaturen von 10 °C bzw. -30 °C dargestellt.

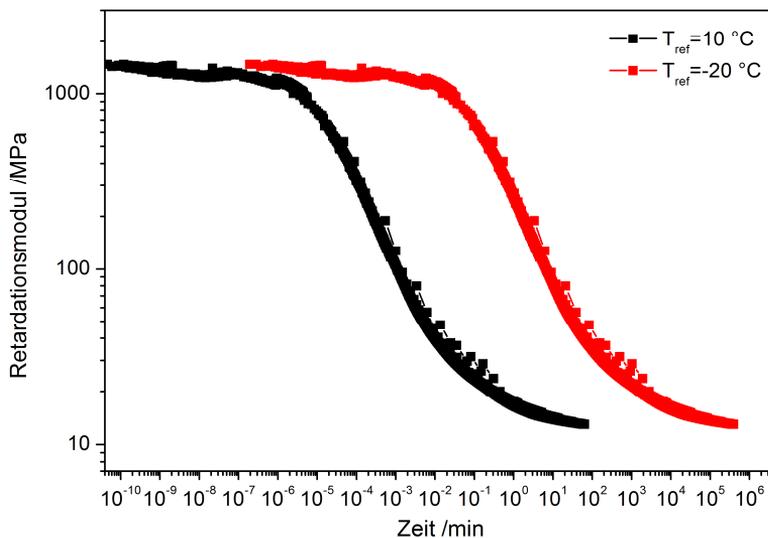


Abbildung 5.44: Durch Verschieben erzeugte Masterkurven für die Referenztemperatur -20 °C bzw. 10 °C.

Durch die Verschiebung der Masterkurve zu anderen Referenztemperaturen kann das Materialverhalten bei der jeweiligen Temperatur abgeschätzt werden. Bei einer Temperatur von 10 °C reagiert das Parker FKM z.B. bereits nach 10<sup>-5</sup> min auf eine Belastung; bei -20 °C benötigt es dafür bereits 0,1 min.

## **6. Ergebnisse der Bauteilversuche**

Die Bauteilversuche zur Bestimmung der Leckagerate in Abhängigkeit von der Temperatur wurden an O-Ringen durchgeführt, die im Flansch (vgl. Abschnitt 4.4.1. und 4.4.2) verpresst worden sind. Dabei wurde an einem Material – dem Parker FKM – auch der aufgebrauchte Verpressgrad variiert. Weiterhin wurde aus diesem Material auch ein aus Plattenmaterial selbst gefertigte rechteckige Dichtung hergestellt und auf ihre Dichtfunktion untersucht. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 6.1. dargestellt und im Abschnitt 6.2. vergleichend diskutiert.

### **6.1. Messergebnisse**

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Temperatur von Raumtemperatur beginnend stufenweise abgesenkt und bei den jeweiligen Temperaturen eine Druckanstiegsmessung durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.4.2.). Anschließend wurde die Temperatur weiter gesenkt und bei der neuen Temperatur wieder die Leckagerate über eine Druckanstiegsmessung bestimmt. Dieses Vorgehen wurde so lange wiederholt, bis eine deutliche Undichtigkeit, ein Anstieg der Leckagerate um mehrere Größenordnungen, auftrat.

In der zweiten Versuchsreihe wurde die Temperatur ausgehend vom tiefsten Wert stufenweise erhöht und bei den jeweiligen Temperaturen ebenfalls eine Druckanstiegsmessung durchgeführt. Der Pumpenenddruck, der bei Raumtemperatur nach einer mehrstündigen Pumpdauer erreicht wurde, betrug 2 Pa. Die zeitabhängigen Verläufe der Druckanstiege der ersten Versuchsreihe sind für das Parker FKM mit einem Verpressgrad von 25 % in Abbildung 6.1 für alle Versuchstemperaturen dargestellt.

Die Druckanstiegskurven des Parker FKM zeigen eine lineare Zeitabhängigkeit. Die Druckanstiege der ersten Teilschritte zwischen 26 °C und -32 °C sind klein und weisen in etwa den gleichen Wert auf. Der Anstieg der Druckkurve bei -34 °C ist deutlich größer und er nimmt bei noch tieferen Temperaturen weiter zu. Im Gegensatz zu den Messschritten zwischen 26 °C und -35 °C, die jeweils über einen Zeitraum von 1800 s erfolgten, wurden die Messungen bei tieferen Temperaturen bis zum Erreichen eines Druckanstiegs auf 10 hPa durchgeführt. Grund für diese Vorgehensweise ist, dass die mit der Luft einströmende Luftfeuchtigkeit begrenzt werden soll und die Messung daher bei 10 hPa abgebrochen wird.

Mit steigender Leckagerate auch der Pumpenenddruck aufgrund des sich ver-  
 schiedenden Gleichgewichts zwischen dem Leckagestrom, dem Strom des eindringenden  
 Gases und der Saugleistung der Pumpe auf etwa 50 Pa ansteigt.

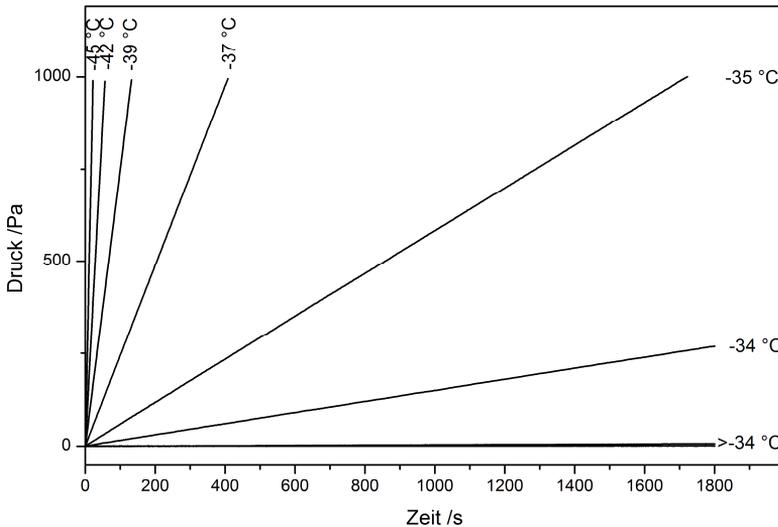


Abbildung 6.1: Messung des Druckes in Abhängigkeit von der Zeit. Parker FKM, Verpressgrad 25 %.

Der lineare Verlauf der Druckerhöhung zeigt, dass es sich dabei um eine echte Leckage handelt und nicht z.B. um das Verdampfen von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen, da hierbei ein gekrümmter Kurvenverlauf zu erwarten ist.

Die anhand der Druckerhöhung nach Gleichung (4-23) in Verbindung mit (4-24) ermittelten Leckageraten der ersten Versuchsreihe sind in Abbildung 6.2 im Teil a) dargestellt.

Die Leckagerate zeigt über einen breiten Temperaturbereich zwischen 25 °C und -32 °C nahezu konstante, niedrige Werte im Bereich von  $10^{-6}$  Pa·m<sup>3</sup>/s. Bei tieferen Temperaturen steigt die Leckagerate um mehrere Größenordnungen an und erreicht bei -44 °C einen Wert im Bereich von  $10^{-2}$  Pa·m<sup>3</sup>/s. Bei dieser Leckagerate erreicht der Druck, ausgehend von wenigen Pa, innerhalb einer Minute Werte um 10 hPa. Dieser Anstieg der Leckagerate um vier Größenordnungen belegt das Undichtwerden des Flanschsystems. Nach der Kategorisierung von Wutz, Adam und Walcher ändert sich hierdurch die Einstufung der Dichtheit des Flanschsystems von anfangs „sehr dicht“ zu „undicht“ [43].

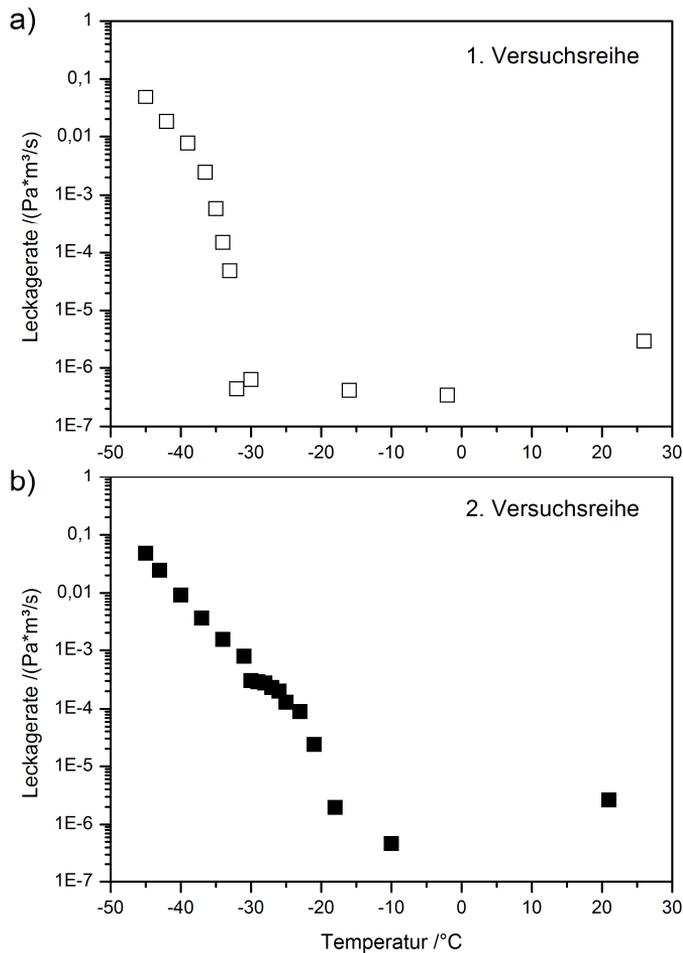


Abbildung 6.2: Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur a) erste Versuchsreihe (schrittweise Temperaturabsenkung), b) zweite Versuchsreihe (schrittweise Temperaturerhöhung). Parker FKM mit einem Verpressgrad von 25 %.

Die Leckageraten der zweiten Versuchsreihe, bei der die Temperatur stufenweise wieder erhöht wurde, sind in Abbildung 6.2 im Teil b) dargestellt.

Zwischen -44 °C und -23 °C sinkt die Leckagerate mit steigender Temperatur wieder deutlich ab. Im Bereich von -21 °C bis -19 °C verringert sich die Leckagerate nochmals stärker, bis wieder Werte um  $10^{-6}$  Pa·m³/s erreicht werden, was der ursprünglichen Leckagerate zu Beginn der ersten Versuchsreihe entspricht.

Im direkten Vergleich zwischen der ersten und zweiten Versuchsreihe wird das unterschiedliche Verhalten deutlich. In der ersten Versuchsreihe bleibt die Leckagerate

bis zu Temperaturen von  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf einem Niveau, welches der Anfangsleckagerate entspricht. Bei weiter sinkender Temperatur zeigt das System einen sehr starken Anstieg der Leckagerate innerhalb von etwa 5 K. Bei noch tieferen Temperaturen tritt ein geringerer Anstieg der Leckagerate auf. In der zweiten Versuchsreihe (bei stufenweiser Temperaturerhöhung) folgt die Abnahme der Leckagerate bis etwa  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$  einem linearen, kontinuierlichen Verlauf, fällt dann deutlich innerhalb von wenigen Kelvin stärker ab und erreicht wieder das niedrige Ausgangsniveau. Die beiden Verläufe beschreiben somit einen hysteresartigen Verlauf. Die Diskussion dieser Messergebnisse wird im Abschnitt 6.2. dargestellt.

### 6.1.1. Vergleich Platte-Ring

Um für die Dichtungsanwendung die Vergleichbarkeit des Verhaltens der O-Ring-Dichtungen mit dem Verhalten des Plattenmaterials zu prüfen, wurde eine Dichtung aus 6,1 mm dickem Plattenmaterial hergestellt. Dieser Ring in Rechteckform wurde im Versuchsflansch auf eine Höhe von 5 mm verpresst, was einen Verpressgrad von 18 % ergab. Eine Verpressung um 25 % war aufgrund der zur Verfügung stehenden Abstandhalter nicht möglich. Die Ergebnisse der Druckanstiegsmessung sind in Form der Leckageraten in Abbildung 6.3 dargestellt.

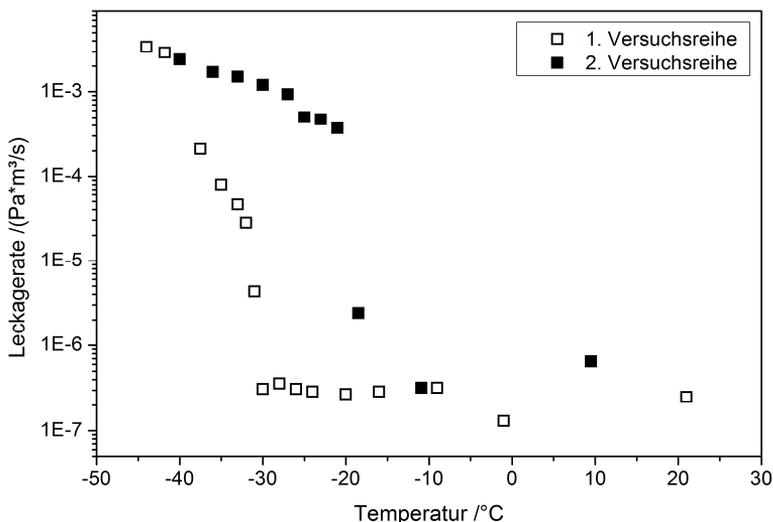


Abbildung 6.3: Leckageraten für einen Rechteckring in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM, Verpressgrad 18 %.

In der ersten Versuchsreihe wird, wie bei der Messung des O-Rings, eine über einen großen Temperaturbereich gleichbleibend niedrige Leckagerate gemessen. Bei Unterschreitung von  $-32\text{ °C}$  steigt die Leckagerate um mehrere Größenordnungen an. In der zweiten Versuchsreihe verringert sich die Leckagerate zunächst langsam. Ab  $-20\text{ °C}$  fällt sie um mehrere Größenordnungen ab und erreicht dann wieder den Ausgangswert. Der Verlauf der Kurven ist sehr ähnlich zu dem Verhalten des O-Rings, weist allerdings in den maximal auftretenden Leckageraten einen geringeren Wert auf. Ebenso ist die Abnahme der Leckagerate zwischen  $-45\text{ °C}$  und  $-21\text{ °C}$  beim Rechteckring geringer als beim O-Ring mit einem Verpressgrad von 25 %. Die Temperatur, bei der in der ersten Versuchsreihe die Leckagerate ansteigt bzw. in der zweiten Versuchsreihe der Ausgangswert wieder erreicht wird, ist aber nahezu identisch mit den Temperaturen des O-Rings mit einem Verpressgrad von 25 %. Die Diskussion dieser Ergebnisse wird im Abschnitt 6.2. dargestellt.

### **6.1.2. Einfluss des Verpressgrads auf die Leckagerate**

Gezielt untersucht wurde auch der Einfluss des Verpressgrads auf die Leckagerate bzw. das Undichtwerden, da der typischerweise bei der Dichtungsanwendung aufgebrauchte Verpressgrad, wie in Abschnitt 2.2. beschrieben, nicht ein definierter Wert sondern ein vorgeschlagener Bereich ist. Dafür wurden unter Verwendung geeigneter Abstandshalter Dichtungen im Versuchsflansch auf eine Höhe von 7,5 mm bzw. 10,5 mm verpresst, was einem Verpressgrad von etwa 38 % bzw. 13 % entspricht. Es wurde wiederum die Leckagerate in Abhängigkeit von der Prüftemperatur in jeweils zwei Versuchsreihen bestimmt. Die Ergebnisse für einen Verpressgrad von 38 % sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

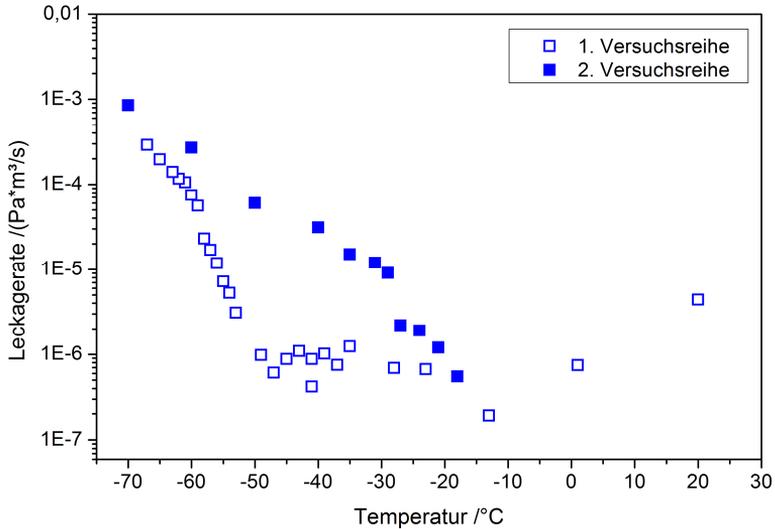


Abbildung 6.4: Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur während der ersten und zweiten Versuchsreihe. Parker FKM, Verpressgrad 38 %.

In der ersten Versuchsreihe wird wie bei den bisher gezeigten Messungen eine über einen großen Temperaturbereich gleich bleibende Leckagerate gemessen, wobei der Bereich sich bei einem Verpressgrad von 38 % von Raumtemperatur bis zu  $-49\text{ °C}$  erstreckt. Im Temperaturbereich zwischen  $-49\text{ °C}$  und  $-59\text{ °C}$  steigt die Leckagerate um zwei Größenordnungen und bei noch tieferen Temperaturen zwischen  $-59\text{ °C}$  und  $-70\text{ °C}$  langsamer um eine weitere Größenordnung an. In der zweiten Versuchsreihe fällt die Leckagerate im Temperaturbereich zwischen  $-70\text{ °C}$  und  $-29\text{ °C}$  kontinuierlich um etwa zwei Größenordnungen ab. Zwischen  $-29\text{ °C}$  und  $-18\text{ °C}$  findet ein weiterer Abfall um mehr als eine Größenordnungen statt und es wird wieder der niedrige Ausgangswert der Leckagerate erreicht. Der Verlauf der Kurven ist grundsätzlich ähnlich zu dem Verhalten des O-Rings mit einem Verpressgrad von 25 %. Das Einsetzen des Leckageratenanstiegs liegt allerdings bei deutlich tieferen Temperaturen. Die maximal auftretende Leckagerate weist einen geringeren Wert auf. Die Leckageraten für einen Verpressgrad von 13 % in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Bei diesem Verpressgrad wurde hauptsächlich bei tiefen Temperaturen gemessen, da der zu beobachtende Effekt hier erwartet wurde.

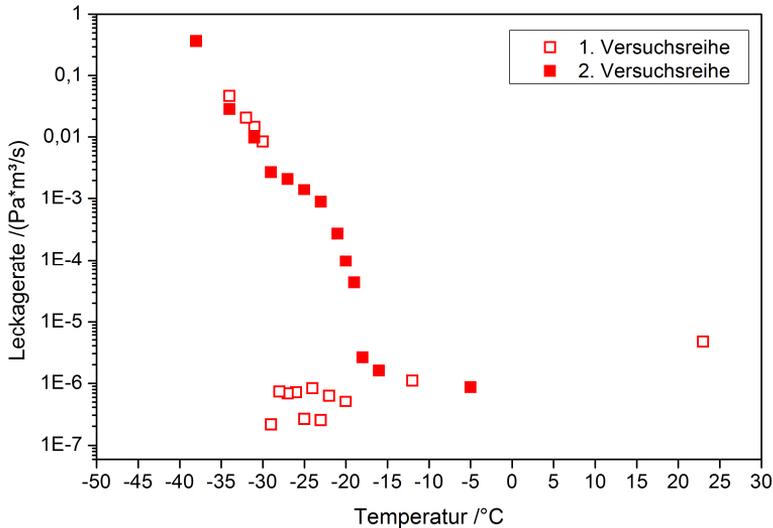


Abbildung 6.5: Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur während der ersten und zweiten Versuchsreihe. Parker FKM, Verpressgrad 13 %.

In der ersten Versuchsreihe, bei der eine stufenweise Abkühlung erfolgte, wurde ähnlich wie bei den bisher gezeigten Messungen eine über einen Temperaturbereich von  $-20\text{ °C}$  bis  $-28\text{ °C}$  gleichbleibende Leckagerate gemessen. Zwischen  $-28\text{ °C}$  und  $-30\text{ °C}$  steigt diese um vier Größenordnungen und zeigt bei tieferen Temperaturen zwischen  $-30\text{ °C}$  und  $-38\text{ °C}$  einen weiteren Anstieg um zwei Größenordnungen. In der zweiten Versuchsreihe, bei stufenweiser Erwärmung, fällt die Leckagerate im Temperaturbereich zwischen  $-38\text{ °C}$  und  $-23\text{ °C}$  kontinuierlich um mehr als zwei Größenordnungen ab. Zwischen  $-23\text{ °C}$  und  $-18\text{ °C}$  erfolgt ein stärkerer Abfall um weitere drei Größenordnungen. Die Leckageraten erreichen ab  $-18\text{ °C}$  wieder einen Wertebereich von  $10^{-6}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ , der auch zu Beginn der ersten Versuchsreihe gemessen wurde.

Der Verlauf der Kurven ist grundsätzlich ähnlich zum Verhalten des O-Rings mit Verpressgraden von 25 % bzw. 38 %, der Anstieg der Leckagerate findet allerdings in einem sehr schmalen Temperaturbereich statt.

In Abbildung 6.6 sind die Daten für alle drei untersuchten Verpressgrade vergleichend dargestellt.

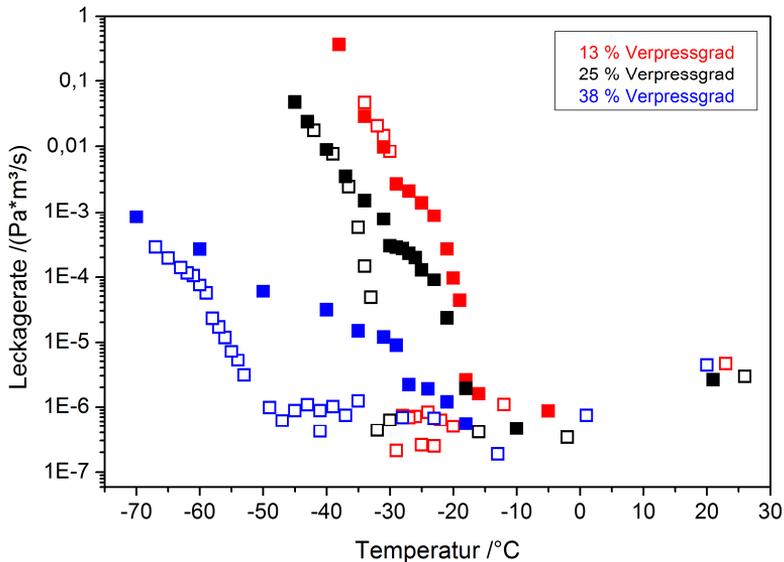


Abbildung 6.6: Vergleich der Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur während der ersten und zweiten Versuchsreihe. Parker FKM, 1. Versuchsreihe: leere Symbole, 2. Versuchsreihe: gefüllte Symbole.

Für alle drei Verpressgrade wurde ein qualitativ ähnliches Verhalten festgestellt. Zu Beginn der ersten Versuchsreihe liegt die Leckagerate im Bereich von  $10^{-6}$  Pa·m<sup>3</sup>/s. Bei der Absenkung der Temperatur bleibt das Niveau der Leckagerate über einen weiten Temperaturbereich konstant. Ein starker Anstieg der Leckagerate wird bei unterschiedlichen Temperaturen beobachtet. Die Lage dieses Anstiegs wird mit steigendem Verpressgrad zu tieferen Temperaturen verschoben.

Während der zweiten Versuchsreihe werden drei unterschiedliche Bereiche beobachtet. Im ersten Bereich erfolgt bei allen Verpressgraden ein langsames kontinuierliches Abfallen der Leckagerate mit steigender Temperatur bis etwa -25 °C. Im zweiten Bereich, zwischen -25 °C und -18 °C, fallen die Leckageraten stärker ab und im dritten Bereich ab -18 °C wird für alle Verpressgrade das niedrige Ausgangsniveau in der Größenordnung von  $10^{-6}$  Pa·m<sup>3</sup>/s wieder erreicht.

Die Temperaturen des Leckageratenanstiegs in der ersten Reihe und die Temperaturen, bei der in der zweiten Versuchsreihe wieder die normale Leckagerate erreicht wurde, sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Charakteristische Temperaturen in Abhängigkeit vom Verpressgrad. Parker FKM

Verpressgrad	Anstieg der Leckagerate in der 1. Versuchsreihe in °C	Wiedererreichen der niedrigen Leckagerate in der 2. Versuchsreihe in °C
13 %	-29	-18
25 %	-33	-19
38 %	-53	-18

Die Gegenüberstellung zeigt, dass die Temperatur, bei der ein Anstieg der Leckagerate auftritt, stark vom Verpressgrad der Dichtung abhängt. Die Temperatur, bei der die Leckagerate in der zweiten Versuchsreihe wieder auf den Ausgangswert absinkt, zeigt diese Abhängigkeit nicht. Hier erreicht die Leckagerate bei etwa -18 °C für alle Verpressgrade wieder das Ausgangsniveau.

### 6.1.3. Untersuchungen an EPDM

Die Untersuchung der Leckagerate wurde auch an EPDM-Dichtungen durchgeführt. Da bei diesen Materialien der Versagensbereich bei deutlich tieferen Temperaturen liegt, konnte hierbei nur ein Verpressgrad von 13 % untersucht werden, da bei höheren Verpressgraden der Temperaturbereich des zur Verfügung stehenden Tieftemperaturschranks von bis zu -70 °C nicht ausgereicht hat, um eine Leckage zu erzeugen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.7 zusammengefasst.

Die Leckageraten ergeben für beide EPDM-Materialien in der ersten Versuchsreihe ein vergleichbares Verhalten wie beim Parker FKM. Während der Abkühlung (erste Versuchsreihe) bleibt die Leckagerate über einen weiten Temperaturbereich konstant und steigt bei Erreichen einer bestimmten Temperatur stark an. Beim Parker EPDM 2 geschieht dies bei etwas höheren Temperaturen als beim Parker EPDM 1. Während des Erwärmens (zweite Versuchsreihe) schließt sich der Leckagepfad wieder und es wird bei einer deutlich höher liegenden Temperatur wieder die ursprüngliche Leckagerate gemessen. Die Temperatur, bei der dies auftritt, entspricht etwa dem Maximum in der Verlustmodulkurve der DMA bei 1 Hz. Die Ausgangsleckagerate wird erst bei deutlich höheren Temperaturen als dem Maximum der Verlustmodulkurve wieder erreicht. Das Material kann den gebildeten Leckagepfad also schlechter wieder schließen bzw. muss weiter erwärmt werden, um auch kleine Lecks schließen zu können.

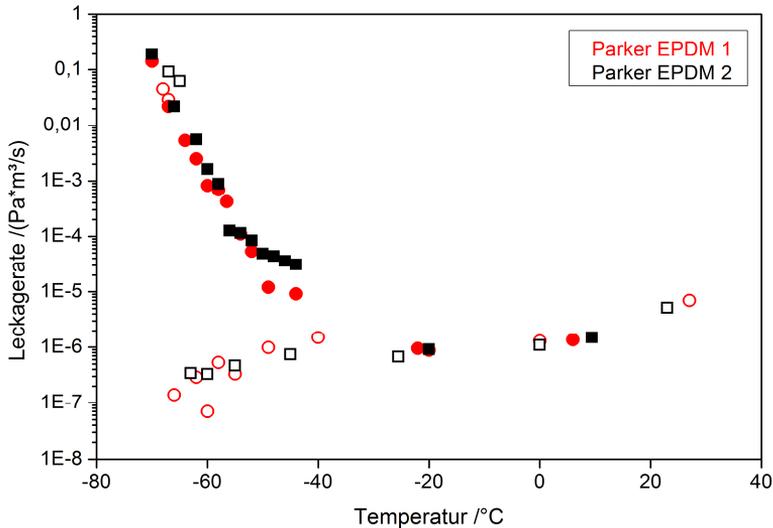


Abbildung 6.7: Vergleich der Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur während der ersten und zweiten Versuchsreihe. Parker EPDM 1 und 2, 1. Versuchsreihe: leere Symbole, 2. Versuchsreihe: gefüllte Symbole; Verpressgrad 13 %.

An dem Parker EPDM 1 wurde auch der Permeationskoeffizient bestimmt (vgl. Abschnitt 4.3.). Es wurde ein Wert von  $1,8 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$  ermittelt. Eine überschlägige Berechnung nach Gleichung (4-17) wurde durchgeführt, wobei die Fläche sich aus dem Produkt des Umfangs des O-Rings und der Höhe ergibt. Daraus ergibt sich für die untersuchten O-Ringe eine allein durch Permeation hervorgerufene Gasleckage von etwa  $2 \cdot 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ . Dieser Wert ist zwar deutlich niedriger als die im Bauteilversuch bestimmten Leckageraten bei Raumtemperatur. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass beim Bauteilversuch nicht nur durch den zu prüfenden O-Ring Gas permeiert, sondern auch durch die anderen Elastomerdichtungen im Versuchsaufbau, ist dieser Wert als gut zu bezeichnen.

## 6.2. Diskussion der Bauteilversuche

Um das beobachtete Dichtungsverhalten zu erklären, müssen die Veränderungen der Materialeigenschaften der Dichtung während der Abkühlung und der nachfolgenden Temperaturerhöhung betrachtet werden. Dabei sind einerseits der während der ersten Versuchsreihe (Abkühlung) ersichtliche Einfluss des Verpressgrads und andererseits der Unterschied zwischen der Bildung eines Spalts (und dem dadurch verursachten Auftreten einer Undichtigkeit) und dem Schließen dieses Spalts bei

Temperaturerhöhung (zweite Versuchsreihe) zu erläutern. Dafür soll die im Überblick in Abbildung 6.8 angegebene Modellvorstellung herangezogen werden, bei der die Temperatur stufenweise verringert wird und das Materialverhalten der Dichtung und dem umgebendem Einbauraum betrachtet wird. Hierbei werden keine zusätzlichen von außen auf das Dichtsystem wirkenden Kräfte angenommen; es wird also eine rein statisch beanspruchte Dichtung betrachtet.

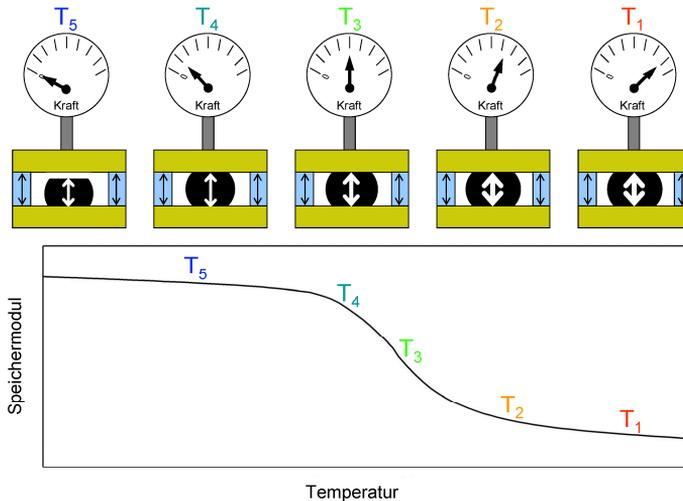


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung des Verhaltens des Dichtsystems in Abhängigkeit von der Temperatur. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind als Doppelpfeile dargestellt, deren Dicke ihren relativen Wert angibt.

Zur Beschreibung werden fünf Temperaturen verwendet, die wie folgt definiert sind:

- T<sub>1</sub> Temperatur oberhalb der Glas-Gummi-Übergangs
- T<sub>2</sub> Temperatur im Bereich der Offset-Temperatur der DMA-Messung
- T<sub>3</sub> Wendepunkt der Speichermodulkurve der DMA-Messung
- T<sub>4</sub> Temperatur im Bereich der Onset-Temperatur der DMA-Messung
- T<sub>5</sub> Temperatur unterhalb der Glas-Gummi-Übergangs

Im ersten Schritt von T<sub>1</sub> zu T<sub>2</sub> wird die Temperatur schnell von Raumtemperatur auf eine Temperatur oberhalb des Glas-Gummi-Übergangsbereichs abgesenkt. Die Folge ist, dass sich die Abmessungen der Dichtung und des Einbauraumes aufgrund des thermischen Ausdehnungsverhaltens – genauer des thermischen Schrumpfens - verringern. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Elastomeren ist allerdings sehr viel größer als der von Metallen, die beispielsweise den Einbauraum

bilden, der hier durch die Abstandshalter bestimmt wird. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Elastomeren liegt im gummielastischen Bereich typischerweise im Bereich von  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (vergleiche Tabelle 5.3), wohingegen Metalle typischerweise thermische Ausdehnungskoeffizienten von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$  aufweisen. Dies führt dazu, dass sich der Schnurdurchmesser der Dichtung stärker verringert als die Höhe der Dichtungsnut. Es würde sich also ein Spalt zwischen Dichtung und Flansch und damit eine Undichtigkeit ergeben, wenn nicht zeitgleich der Elastomerwerkstoff, der ja während des Einbaus verpresst wurde, eine ausreichend hohe elastische Rückstellung zeigen würde. Dadurch wird ein Teil der im Werkstoff gespeicherten Deformationsenergie in kinetische Energie umgewandelt und der tatsächliche Verpressgrad der Dichtung reduziert.

Da die Abkühlgeschwindigkeit bei einem realen Dichtungssystem begrenzt ist und die elastische Rückstellung des Elastomers bei Temperaturen deutlich oberhalb des Glas-Gummi-Übergangsbereiches ausreichend schnell erfolgt, kommt es nicht zu der Bildung eines Leckagepfades. Dies zeigen auch die Ergebnisse des  $\text{DVR}_{\text{DMA}}$  (vgl. Abschnitt 5.4.).

Im zweiten Schritt wird das System von  $T_2$  weiter zu  $T_3$  abgekühlt. Die Dichtung und die Abstandshalter schrumpfen aufgrund des thermischen Ausdehnungsverhaltens weiter. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Elastomers verringert sich aufgrund des Glas-Gummi-Übergangs zwar, ist aber weiterhin größer als der von Metallen, so dass die Dichtung wiederum im Verhältnis zum Abstandshalter stärker schrumpft. Die Abnahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist in Abbildung 6.8 durch die Verringerung der Dicke des Doppelpfeils in der Dichtung, im Vergleich zu  $T_1$  und  $T_2$ , dargestellt.

Das Elastomer kann sich bei dieser Temperatur nur noch deutlich langsamer und in der Höhe eingeschränkt zurückstellen. Die dabei maximal mögliche Rückstellung beträgt nur einen Bruchteil der ursprünglich aufgebrachten Deformation, wie die Ergebnisse des DVR deutlich zeigen. In Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit kann es somit zur Bildung eines Spalts kommen, der von der Dichtung erst verzögert durch Retardation wieder geschlossen werden kann.

Im dritten Schritt wird die Temperatur von  $T_3$  weiter zu  $T_4$  verringert. Bei dieser Temperatur ist das Material (fast) vollständig glasartig erstarrt und in seiner Form derart fixiert, dass es sich rein energieelastisch verhält. Mit sinkender Temperatur werden zunehmend Bewegungsmoden unmöglich bzw. sehr langsam. Die Zeitskalen, auf

denen Retardation stattfindet, tendieren gegen unendlich. Das vollständig eingefrorene Material ist allerdings noch immer durch die ursprünglich aufgebrachte Deformationskraft, reduziert um den Anteil der aufgrund des thermischen Ausdehnungsverhaltens verringert wurde, verpresst. Ein Teil der ursprünglich angewendeten Kraft ist weiterhin wirksam. Diese Verpressung führt auch bei diesem, sich nun rein energieelastisch verhaltenden Körper dazu, dass er elastisch deformiert ist. Die Kompression ist allerdings aufgrund des im Glasbereich sehr hohen Elastizitätsmoduls des Materials klein. Diese verbleibende Kompression kann als Ursache verstanden werden, warum der Anstieg der Leckagerate erst bei sehr viel tieferen Temperaturen als  $T_4$  beobachtet wird.

Im vierten Schritt wird die Temperatur nun kontinuierlich von  $T_4$  noch weiter zu  $T_5$  verringert. Dabei kontrahiert die Dichtung auch weiterhin stärker als die Abstandshalter. Die Verringerung der Dichtungshöhe kann aber zunächst noch durch die elastische Entlastung der Dichtung ausgeglichen werden, ohne dass es zu einer Leckbildung kommt. Erst wenn keine energieelastische Dehnung mehr vorliegt kommt es aufgrund des thermischen Schrumpfs zur Bildung eines Spalts, der als Leckagepfad wirkt, welcher von dieser kritischen Temperatur an zunehmend wächst. Der Spalt ist in Abbildung 6.8 aus Gründen der Anschaulichkeit deutlich übertrieben dargestellt.

Zur Überprüfung der diskutierten Modellvorstellung sollen die dafür relevanten Einflussfaktoren nun untersucht werden:

Der Anteil, um den das verglaste Material deformiert ist, kann durch eine Betrachtung des Verhältnisses des Elastizitätsmoduls im gummiartigen und im glasartigen Zustand ( $I_{\text{Glas-Gummi}}$ ) abgeschätzt werden:

$$I_{\text{Glas-Gummi}} = \frac{E'(T_{\text{Glas}})}{E'(T_{\text{Gummi}})} \quad (6-1)$$

wobei  $E'(T_{\text{Glas}})$  den Speichermodul im glasartigen und  $E'(T_{\text{Gummi}})$  den Speichermodul im gummiartigen Temperaturbereich angibt. Diese Herangehensweise hat den Vorteil, dass die tatsächliche Verpresskraft, die bei vielen Anwendungen nicht hinreichend bekannt ist, nicht benötigt wird.

Für  $T_{\text{Gummi}}$  wird hier die Temperatur vorgeschlagen, bei der die ursprüngliche Verpressung durchgeführt wurde, in diesem Falle die Raumtemperatur. Für  $T_{\text{Glas}}$  wird eine Temperatur unterhalb des  $E'$ -Onset-Werts verwendet. Sperling [4] nennt einen typischen Faktor von etwa 1000, um welchen sich die Moduli unterscheiden. Bei ge-

füllten Elastomeren ist dieser Wert jedoch aufgrund der primär im gummiartigen Bereich wirksamen Verstärkung kleiner und liegt bei den hier untersuchten Materialien im Bereich von 100.

Der Anteil ( $\varepsilon_{def}$ ), um den die verglaste Dichtung elastisch deformiert wäre, wenn kein Kraftabbau auftreten würde, ist umgekehrt proportional zur Änderung des Moduls und lässt sich anhand folgender Gleichung unter Verwendung des Verpressgrads ( $V_g$ ) abschätzen:

$$\varepsilon_{def} = \frac{V_g}{I_{Gummi-Glas} \cdot 100\%} \quad (6-2)$$

Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Verpresskraft mit sinkender Temperatur abnimmt, was durch den thermischen Schrumpf hervorgerufen wird. Diese Abnahme der Verpresskraft sollte vom aufgebrachten Verpressgrad abhängig sein, da der Modul eines Elastomers progressiv vom Verpressgrad abhängt. Eine stärker verpresste Dichtung kann die Kraft bei gleichem Schrumpf stärker abbauen, da die Steifigkeit des Materials überproportional abnimmt. Die Verringerung der Kraft durch den thermischen Schrumpf und das Relaxationsverhalten des Elastomers kann durch einen prozentualen Abschlag ( $\Delta F_T$ ) berücksichtigt werden. Damit ergibt sich die reduzierte elastische Deformation ( $\varepsilon_{def,red}$ ) zu:

$$\varepsilon_{def,red} = \frac{V_g}{I_{Gummi-Glas} \cdot 100\%} \cdot \Delta F_T \quad (6-3)$$

Diese eingeprägte elastische Deformation muss zur Entstehung eines Spaltes durch eine Unterkühlung abgebaut werden. Wirksam ist dabei nur die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $\Delta\alpha$ ) der Dichtung ( $\alpha_{Dichtung}$ ) und des Nutmaterials ( $\alpha_{Metall}$ ) bzw. im Falle des Versuchflansches der Schrauben bzw. Abstandshalter. Es gilt:

$$\Delta\alpha = \alpha_{Dichtung} - \alpha_{Metall} \quad (6-4)$$

Die notwendige minimale Unterkühlung ( $\Delta T$ ) zum Erreichen einer kraftfreien Dichtung ergibt sich zu:

$$\Delta T = \frac{\varepsilon_{def,red}}{\Delta\alpha} \quad (6-5)$$

Ab Erreichen dieses Temperaturunterschieds wird die Dichtung im Prinzip kraftfrei. Um dieses Modell auf die untersuchten Materialien anwenden zu können, muss der anzuwendende prozentuale Abschlagswert noch betrachtet werden. Dafür sollen die Untersuchungen von Peters et al. [121] dienen, bei denen die Abhängigkeit der

Verpresskraft von der Temperatur an einem FKM-Dichtungswerkstoff in einer Universalprüfmaschine untersucht wurde. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kraft linear um etwa 40 % - unabhängig vom aufgebrauchten Verpressgrad - durch die Abkühlung von Raumtemperatur bis zur Glasübergangstemperatur abnimmt. Bei tieferen Temperaturen nimmt die gemessene Verpresskraft stärker ab, was mit einer weiteren Verringerung der Verpresskraft um zusätzliche 50 % berücksichtigt wird. Von der Ausgangskraft verbleiben somit 10 %, die in Form energieelastischer Deformation gespeichert sind. Daraus ergibt sich ein Wert von 0,1 für  $\Delta F_T$ .

Die für eine Berechnung der notwendigen Unterkühlung beim Parker FKM notwendigen Parameter sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

Tabelle 6.2: Parameter zur Berechnung der notwendigen Unterkühlung zum Erreichen einer kraftfreien Dichtung am Beispiel des Parker FKM.

Parameter	Wert
Modul im glasartigen Zustand: $E'(-23\text{ °C})$	1842 MPa
Modul im gummiartigen Zustand: $E'(20\text{ °C})$	18 MPa
$I_{\text{Glas-Gummi}}$ berechnet nach Gleichung (6-1)	102
Wärmeausdehnungskoeffizient der Dichtung im glasartigen Zustand $\alpha_{\text{Dichtung}}$	$4,5 \cdot 10^{-5}\text{ K}^{-1}$
Wärmeausdehnungskoeffizient der metallischen Komponenten (austenitischer, hochlegierter Stahl) [122] $\alpha_{\text{Metall}}$	$1,65 \cdot 10^{-5}\text{ K}^{-1}$
$\Delta\alpha$ berechnet nach Gleichung (6-4)	$2,85 \cdot 10^{-5}\text{ K}^{-1}$

Für eine Dichtung aus dem Parker FKM mit einem Verpressgrad von 25 % ergibt sich nach dieser Berechnung unter Verwendung von Gleichung (6-5) die notwendige Unterkühlung zum Erreichen einer kraftfreien Dichtung zu 8,6 K. Dieser Wert zeigt gut, warum das Auftreten einer deutlich angestiegenen Leckagerate beim Abkühlen (in der ersten Versuchsreihe) erst bei sehr niedrigen Temperaturen - deutlich unterhalb der mit verschiedenen Methoden bestimmten Glasübergangstemperaturen - auftritt (vgl. Abbildung 6.2 und Tabelle 5.1 – 5.2). Die entsprechenden Werte für Verpressgrade von 13 % bzw. 38 % ergeben sich zu 4,5 K bzw. 13,1 K.

In Tabelle 6.3 sind die gemessenen Temperaturen, bei der die Dichtung in der ersten Versuchsreihe undicht wurde und die um die notwendige Unterkühlung korrigierten Werte dargestellt.

Tabelle 6.3: Anpassung der charakteristischen Temperaturen des Anstiegs der Leckagerate um die notwendige Unterkühlung. Parker FKM

Verpressgrad	Anstieg der Leckagerate in der 1. Versuchsreihe in °C	korrigiert um notwendige Unterkühlung in °C
13 %	-29	-25
25 %	-33	-24
38 %	-53	-40

Die Werte für einen Verpressgrad von 13 % bzw. 25 % sind nach der Korrektur um die notwendige Unterkühlung nahezu gleich. Bei 38 % liegt die Temperatur auch nach der Korrektur noch deutlich tiefer.

Das beschriebene Modell ist geeignet, die Verpressgrad-Abhängigkeit der Temperatur, bei der eine deutlich erhöhte Leckagerate im Laufe der ersten Versuchsreihe auftritt, zu erklären. Eine vollständige Übereinstimmung mit den in den Versuchen gefundenen Temperaturen ist allein mit diesem Effekt jedoch nicht zu erreichen. Es muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass die auftretende Leckagerate stark von der Geometrie des Leckagepfades abhängt. Erst ab einer kritischen Größe des Leckagepfades kann es zu hohen Leckageraten kommen. Die Höhe des für den Leckagepfad verantwortlichen Spaltes beginnt ab der Temperatur, bei der die Dichtung krafftfrei wird, mit sinkender Temperatur linear anzusteigen. Durch die unterschiedlichen Ausgangshöhen (aufgrund der verschiedenen Verpressgrade) der Dichtung nimmt die Höhe des Spaltes bei niedrigeren Verpressgraden stärker zu als bei höheren. Dies ist ein Grund dafür, warum niedrigere Verpressgrade höhere Leckageraten aufweisen.

Die Leckagerate kann im Bereich viskoser, laminarer Strömung mit der Hagen-Poiseuille-Formel für rechteckige Strömungskanäle zwischen parallelen Platten beschrieben werden [123]. Da die Untersuchungen im Bereich des Grob- bis Feinvakuums durchgeführt wurden, ist diese Annahme akzeptabel. Eine detaillierte Betrachtung der Strömungsverhältnisse hinsichtlich einer Aufteilung in einen Bereich der Molekular- bzw. Knudsenströmung führt zu keinen zusätzlichen Erkenntnissen.

Dabei wird in diesem Fall die Breite (b) des Strömungskanals als der mittlere Umfang der Dichtung verwendet und als von der Temperatur unabhängig betrachtet:

$$b = \pi \cdot (D + d) \quad (6-6)$$

Die Leckagerate ergibt sich nach [123] zu:

$$Q = \frac{1}{12\eta} \cdot \frac{h^3 b}{l} \cdot \Delta p \quad (6-7)$$

mit:

$\eta$  dynamische Viskosität des verwendeten Gases, für Luft bei 0 °C und 1013 hPa gilt  $18,19 \cdot 10^{-6} \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [43]

$l$  Länge des Leckagepfades

Wie aus Gleichung (6-7) ersichtlich ist, hat die Länge des Leckagepfades ebenso einen Einfluss auf die Leckagerate. Bei langen Leckagepfaden tritt eine kleinere Leckagerate auf als bei kurzen. Die Länge des Leckagepfades ist bei einer Dichtung bedingt durch die Spurbreite der Berührung zwischen der verpressten Dichtung und dem Flansch. Die Spurbreite und somit die Länge des Leckagepfades bei der Bildung eines Spaltes steigt mit zunehmendem Verpressgrad an. In Abbildung 6.9 ist der gebildete Leckagepfad für verschiedene Verpressgrade schematisch dargestellt. Die Unterschiede der Leckagepfadlänge führen wiederum dazu, dass die Leckagerate bei höheren Verpressgraden niedrigere Werte annimmt. Die Versuche mit dem selbst hergestellten Rechteckring, der aufgrund seiner quadratischen Querschnittsfläche einen relativ langen Leckagepfad aufweist, bestätigen diese Erkenntnis dadurch, dass die gemessenen Leckageraten waren verhältnismäßig klein waren.

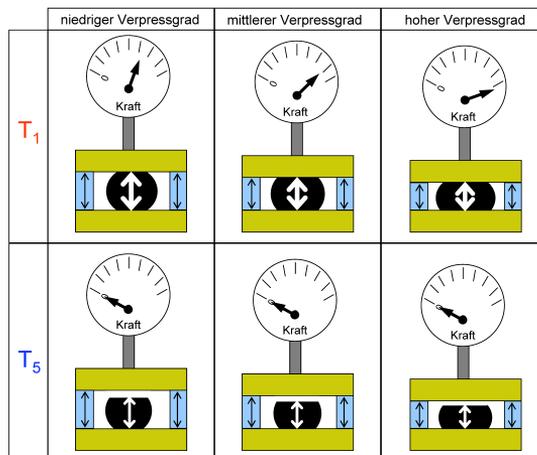


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung des gebildeten Leckagepfades für verschiedene Verpressgrade

Durch die beschriebenen Zusammenhänge sind die festgestellten Unterschiede der Leckageraten der unterschiedlichen Verpressgrade während der ersten Versuchsreihe erklärbar. Der kubische Zusammenhang der Leckagerate mit der Temperatur und somit mit der Spalthöhe ( $h$ ) ist in Abbildung 6.10 derart dargestellt, dass  $Q^{1/3}$  in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt wird. Dieser Wert sollte einen linearen Verlauf über der Temperatur aufweisen. Zur Betrachtung wurden die Daten der zweiten Versuchsreihe, bei Temperaturerhöhung, verwendet, da hier ein ähnlicher Ausgangszustand für alle Verpressgrade vorliegt und mit steigender Temperatur das Schließen des Leckagepfades beobachtet werden kann.

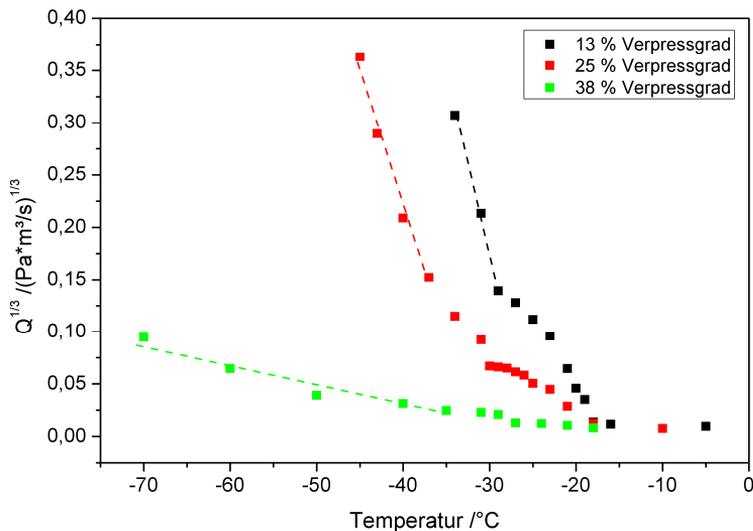


Abbildung 6.10: Darstellung der dritten Wurzel der Leckagerate der 2. Versuchsreihe des Parker FKM mit Hilfsgeraden.

Die Werte zeigen - wie erwartet - im Bereich tiefer Temperaturen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur.

Mit den diskutierten Punkten lässt sich also der Einfluss des Verpressgrads auf die Höhe der Leckagerate und in einem gewissen Rahmen auch auf die Lage der Versagenstemperatur erklären. Trotzdem liegt die Temperatur, bei der ein Leck auftritt, deutlich tiefer als aufgrund der Ergebnisse der thermischen Analyse erwartet werden würde. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Belastungsfrequenz wurde bisher zwar in Abschnitt 5.1. und 5.4.2. erläutert und zur Bildung einer Masterkurve verwendet. In die Überlegungen zur Erklärung der Bauteilversuche wurde diese Eigenschaft aber bisher nicht mit einbezogen. Dies soll im Folgenden ergänzt werden.

Bei der Auswertung von Messungen der thermischen Analyse, beispielsweise der DMA, werden definierte Temperaturen ermittelt, bei denen das Material bei der angewendeten Messfrequenz den Glas-Gummi-Übergang zeigt. Wird das Material mit einer anderen Frequenz belastet, so verschiebt sich diese Temperatur aufgrund des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips (vgl. Abbildung 4.2), das im Idealfall durch die WLF-Gleichung beschrieben werden kann. Bei den Bauteilversuchen wird das Material aber rein statisch belastet. Nach der Verpressung der Dichtung wird keine externe Kraft auf die Dichtung ausgeübt und nur die Temperatur stufenweise variiert. Das System wird also mit einer relativ kleinen Frequenz belastet, was dazu führt, dass sich die Glasübergangstemperatur zu deutlich tieferen Werten verschiebt. In Abbildung 6.11 sind die Ergebnisse der ersten Reihe der Bauteilversuche dem Speichermodul aus der DMA-Messung gegenübergestellt. Ebenso sind anhand der in Abbildung 5.3 dargestellten Masterkurve verschobene DMA-Kurven gezeigt, die entsprechend einer Messfrequenz von 1/60 bzw. 1/1800 Hz verschoben wurden. Diese Messfrequenzen entsprechen einer Schwingungsdauer von 1 bzw. 30 min und sind dadurch besser geeignet, den statischen Belastungszustand der Dichtung zu charakterisieren.

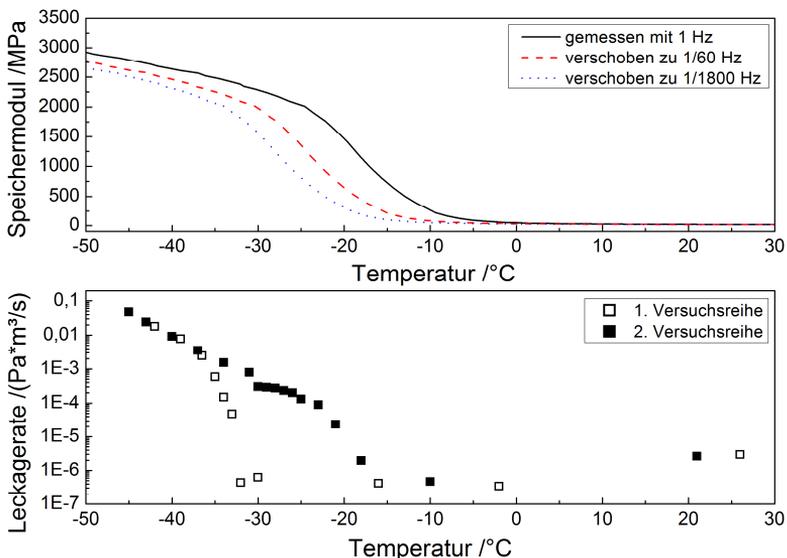


Abbildung 6.11: Ergebnisse der Bauteilversuche (Verpressgrad: 25 %) und der Verlauf des Speichermoduls der DMA-Messung. Die Speichermodulkurve wurde anhand der aus der erzeugten Masterkurve gewonnenen Parameter zu Messfrequenzen von 1/60 Hz bzw. 1/1800 Hz verschoben.

Das Verhalten während der zweiten Versuchsreihe ist zwar teilweise durch die thermische Ausdehnung des Materials begründet. Die Leckagerate erreicht aber erst bei weit höheren Temperaturen wieder die niedrigen Ausgangswerte. Dies ist dadurch zu erklären, dass für eine niedrige Leckagerate wieder ein inniger Materialkontakt zwischen dem Dichtungsmaterial und dem Flansch geschaffen werden muss. Das Dichtungsmaterial muss die Oberflächenstruktur des Flansches annehmen und mikroskopische Unebenheiten im Rauheitsprofil des Flansches ausfüllen können. Da das Material dafür jedoch lokal deformiert werden muss, ist eine höhere Temperatur nötig, bei der das Material einerseits weniger steif ist und andererseits höhere Deformationsgrade möglich sind. Dies ist im Bereich des Glas-Gummi-Übergangs gegeben. Wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist, ändert sich die Abnahme der Leckagerate nahezu unabhängig vom ursprünglichen Verpressgrad bei etwa  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Der Materialkontakt zwischen der Dichtung und beiden Flanschteilen ist zumindest an den Spitzen des Oberflächenprofils wieder hergestellt. Zur weiteren Verringerung der Leckagerate muss im Folgenden das Oberflächenprofil der Flanschteile von dem Dichtungsmaterial ausgefüllt werden. Dies wird mit steigender Temperatur ermöglicht. Wiederum unabhängig vom Verpressgrad erreicht die Leckagerate bei etwa  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  wieder denjenigen Wertebereich, der auch bei Raumtemperatur gemessen wurde. Im Hinblick auf die Speichermodulkurve, die zu niedrigen Frequenzen verschoben wurde (vgl. Abbildung 6.11), liegt diese Temperatur etwa im Hochtemperaturbereich des Glas-Gummi-Übergangs. Die in Tabelle 6.3 dargestellten Werte der um die notwendige Unterkühlung zur Erreichen der Krafftfreiheit korrigierten Versagenstemperaturen zeigen, dass diese nach der Korrektur für einen Verpressgrad von 13 % bzw. 25 % auf die gleiche Temperatur von  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  fallen. Diese liegt im Vergleich zu der Position des Glas-Gummi-Übergangs bei deutlich tieferen Temperaturen (vgl. Tabelle 5.1 und 5.2). Wenn nun die Zeit-Temperatur-Superposition mit berücksichtigt werden soll, müssen die aus der DMA-Messung bei 1 Hz bestimmten Glasübergangstemperaturen ebenfalls wie die Speichermodulkurven in Abbildung 6.11 zu einer Frequenz im mHz-Bereich verschoben werden. Beispielsweise bei einer Frequenz von  $1/1800\text{ Hz}$ , was einer Verschiebung um etwa  $-10\text{ K}$  entspricht, stimmt die korrigierte Versagenstemperatur sehr gut mit der so verschobenen Glasübergangstemperatur, welche durch den Wendepunkt der Speichermodulkurve bzw. dem Peak des Verlustmoduls definiert ist, überein. Bei den DSC-Daten muss berücksichtigt werden, dass diese Werte nicht einer Messfrequenz von 1 Hz sondern nach Angaben von Donth einer Messfrequenz von  $0,01\text{ Hz}$  entsprechen [70]. Dementsprechend müssen die Werte der DSC-Messung auch nur um einen kleineren Wert (etwa  $5\text{ K}$ ) verscho-

ben werden. Dann ergibt sich eine gute Übereinstimmung des Onset-Werts der DSC Kurve mit einer Heizrate von 10 K/min mit der Versagenstemperatur. Die genannten Glasübergangstemperaturen die mit der DSC und der DMA ermittelt wurden und die auf eine Frequenz von 1/1800 Hz verschobenen Werte sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Verschiebung der Glasübergangstemperaturen zu einer Frequenz von 1/1800 Hz

Definition der Glasübergangstemperatur	ermittelter Wert in °C	verschobener Wert in °C
DSC-Onset (Heizrate 10 K/min)	-21	-26
Wendepunkt des Speichermodul (1 Hz, Heizrate 1 K/min)	-17	-27
Maximum des Verlustmodul (1 Hz, Heizrate 1 K/min)	-16	-26

Ein Vergleich des Verhaltens der Leckage mit den Ergebnissen des Druckverformungsrests zeigt, dass der starke Anstieg der Leckagerate während der ersten Versuchsreihe (stufenweise Abkühlung) deutlich unterhalb der Temperatur auftritt, ab der ein Druckverformungsrest von 100 % gemessen wird. Die oben dargelegte Erklärung der notwendigen Unterkühlung für das Erreichen der Kraffreiheit der Dichtung trifft hier ebenso zu. Bei einer Temperatur von -18 °C, bei der in der zweiten Versuchsreihe (stufenweise Erwärmung) die ursprüngliche Leckagerate wieder erreicht wird, weist das Parker FKM einen DVR-Wert nach 10 s von 98 % und nach 60 min von 67 % auf (vgl. Abbildung 5.25). Es kann also geschlussfolgert werden, dass zum vollständigen Schließen des Leckagepfades bei einer langen Zeit ein DVR-Wert deutlich unterhalb von 70 % notwendig ist. Soll das Dichtsystem innerhalb kürzerer Zeit wieder schließen, so ist eine höhere Temperatur dafür erforderlich. Die Beschreibung mit den mechanischen Ersatzmodellen zeigt in diesem Temperaturbereich (um -20 °C) einen Anstieg in den Retardationsstärken  $A_1$  (vgl. Abbildung 5.34 und 5.36), die kurzen Retardationszeiten zugeordnet sind. Es ist also der Temperaturbereich, in dem von tiefen Temperaturen aus betrachtet schnelle Rückstellungen, wenn auch nur über sehr begrenzte Wege, möglich werden. Die Ergebnisse der EPDM-Materialien zeigen prinzipiell das gleiche Verhalten wie das Parker FKM, jedoch liegt die Temperatur, bei der während der ersten Versuchsreihe die Leckagerate ansteigt, nicht so deutlich unterhalb der gemessenen

Glasübergangstemperaturen. Dies kann durch den für dieses Material deutlich größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterhalb des Glas-Gummi-Übergangs erklärt werden, wodurch die notwendige Unterkühlung wesentlich geringer wird.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von Dichtungen im Allgemeinen und von Elastomerdichtungen im Besonderen ermöglicht in vielen Bereichen einen sicheren Einsatz von Maschinen und Anlagen. Ebenso verhindern Dichtungen eine Umweltbelastung mit gefährlichen oder giftigen Stoffen. Trotz dieser zentralen Bedeutung von Elastomerdichtungen als Bauteil oder Maschinenelement war die untere Temperaturgrenze, bis zu der eine Dichtung eingesetzt werden kann, nicht tiefgehend verstanden.

Es ist bekannt, dass Elastomere bzw. amorphe Polymere allgemein in einem jeweils spezifischen Temperaturbereich einen Glas-Gummi-Übergang aufweisen. Dabei verändern sich die Materialeigenschaften sehr markant. So sind die typischen Elastomereigenschaften wie die hohe elastische Dehnbarkeit und das gute Erholungsvermögen nur oberhalb dieses Bereichs vollständig ausgeprägt und nehmen während einer Abkühlung im Zuge des Glas-Gummi-Übergangs zunehmend ab. Bis zu welcher Temperatur ein Elastomer als Dichtung funktionsfähig bleibt, kann daher nicht abstrakt beantwortet werden. Dies kann nur anhand von spezifischen Anforderungen an die maximal zu tolerierende Leckagerate und die auftretenden Belastungsgeschwindigkeiten geschehen.

Motiv der vorgelegten Arbeit war ein Arbeitsgebiet der Abteilung 3 „Gefahrgutumschließungen“ der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, welches sich mit der Sicherheit von Transport- und Lagerbehältern für radioaktive Stoffe beschäftigt. In dieser Abteilung werden die mechanische und thermische Auslegung von entsprechenden Gefahrgutbehältern begutachtet. Die Grundlage für diese Begutachtung bilden internationale und nationale Gesetze, Verordnungen und Richtlinien, in denen die spezifischen Anforderungen definiert werden, wobei die Einhaltung dieser Anforderungen nach dem Stand von Wissenschaft und Technik zu prüfen ist.

Eine solche Anforderung an Transportbehälter für radioaktive Stoffe sieht eine untere Temperatureinsatzgrenze von  $-40\text{ °C}$  vor. Diese Forderung war eine entscheidende Motivation für die Durchführung der vorliegenden Arbeit zum Verständnis des Tieftemperaturverhaltens von Elastomerdichtungen, da solche Materialien in den genannten Transport- aber auch Lagerbehältern zum Einsatz kommen. Allerdings wurde nicht das Ziel verfolgt, die Einsetzbarkeit einer Dichtung bei einer bestimmten Temperatur nachzuweisen, sondern das Materialverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur zu verstehen und daraus dann abzuleiten, bis zu welcher Temperatur

eine Dichtung bei den jeweiligen Einsatzbedingungen ihre Funktion noch sicher erfüllt.

Ausgehend von der seit langem aus der Literatur bekannten Aussage, dass eine Dichtung auch unterhalb der „Glasübergangstemperatur“ funktionsfähig sei, wurde die Problematik des Glas-Gummi-Übergangs eingehend betrachtet. Anhand eigener Messungen unter Verwendung unterschiedlichster Untersuchungsmethoden und Auswerteprozeduren wurde eine Vielzahl verschiedener Glasübergangstemperaturen bestimmt, um diese mit dem Materialverhalten korrelieren zu können.

Als ein Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Durchführung einer DMA-Messung zur Verbesserung der Vorauswahl zwischen mehreren Dichtungsmaterialien in die Praxis eingeführt worden.

Für viele Materialuntersuchungen werden Elastomere in Form so genannter Prüfplatten verwendet. Da aber die Herstellungsbedingungen eines Elastomerbauteils einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben können, ist nicht auszuschließen, dass sich die Eigenschaften unterschiedlich hergestellter Bauteile unterscheiden. Der deshalb durchgeführte Vergleich zwischen unterschiedlich hergestellten Elastomerartikeln (hier O-Ring und Platte) hat jedoch ergeben, dass für die untersuchten Materialien bezüglich der Glasübergangstemperaturen kein Unterschied festgestellt werden konnte. Somit ist eine Übertragung der an Prüfplatten gewonnenen Erkenntnisse auf das Bauteil O-Ring zulässig.

Die Untersuchung von mit Ruß als Füllstoff verstärkten und nicht gefüllten Elastomermaterialien hat ergeben, dass die zwischen dem Ruß und dem Kautschuk auftretenden Wechselwirkungen einen immobilisierenden Effekt auf die Polymerketten ausüben, der zu einer Verschiebung des Glasübergangsbereichs zu höheren Temperaturen führt. Eine Dichtung aus einem nicht gefüllten Elastomer würde also bis zu etwas tieferen Temperaturen funktionsfähig bleiben. Allerdings würden die mechanischen Eigenschaften deutlich niedriger als bei gefüllten Elastomeren sein und auch das Gaspermeationsverhalten negativ beeinflusst werden, da der durch die Füllstoffpartikel entstehende Barriereeffekt nicht genutzt wird.

Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen Charakterisierungsmethode des Tieftemperaturverhaltens von Elastomeren, die Bestimmung des Druckverformungsrests mit der DMA-Messvorrichtung. Mit dieser Methode, die im Vergleich zum bisher eingesetzten Druckverformungsrest nach DIN ISO 815-2 eine

deutlich schnellere und automatisierbare Untersuchung ermöglicht, kann das Rückstellverhalten einer nach Verpressung entlasteten Dichtung untersucht werden. Dadurch ist die Beurteilung möglich, ob - und wenn ja innerhalb welcher Zeit - eine Dichtung bei einer bestimmten Temperatur einen auftretenden Spalt wieder schließen kann. Die Ergebnisse können zur Abschätzung der Funktionsfähigkeit bei vorgegebenen Versagenskriterien verwendet werden. Weiterhin kann durch die Beschreibung der Messergebnisse mit einem Modell auch das Materialverhalten bei weiteren Temperaturen abgeschätzt und dadurch der notwendige experimentelle Aufwand reduziert werden.

Die Untersuchung des Versagensvorgangs an realen Bauteilen in einem dafür konstruierten und in Betrieb genommenen Versuchsaufbau hat gezeigt, dass unter rein statischen Beanspruchungsbedingungen die Temperatur, bei der eine erhöhte Leckagerate bei der Abkühlung des Flansches auftritt, deutlich unterhalb der mittels DSC, DMA und TMA dynamisch bestimmten Glasübergangstemperaturen liegt, was die aus der Literatur bekannte Aussage bestätigt. Dieses Verhalten konnte mit der notwendigen Unterkühlung der Dichtung bis zum vollständigen Abbau der bei der Verpressung aufgebrachten Verpresskraft unter Berücksichtigung der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der den Einbauraum bildenden Materialien und der Dichtung erklärt werden.

Weiterhin wurde der Einfluss des Verpressgrades auf die Versagenstemperatur und die gemessene Leckagerate untersucht. Die gefundenen Unterschiede konnten anhand der geometrischen Differenzen der sich ausbildenden Leckagepfade erklärt werden. Die Feststellung, dass die untersuchten Dichtungen beim Erwärmen unabhängig vom ursprünglich aufgebrachten Verpressgrad im selben Temperaturbereich das beim Abkühlen bei deutlich unterschiedlichen Temperaturen entstandene Leck wieder geschlossen haben, zeigt, dass zur Ausbildung einer guten Dichtungsfunktion das Material einen großen Teil seiner Elastomereigenschaften benötigt. Diese stehen erst im Glasübergangsbereich in ausreichendem Umfang zur Verfügung, um einen guten Materialkontakt zwischen dem Dichtungsmaterial und der Dichtfläche durch die aufgebrachte Verpresskraft zu erzeugen.

Mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips kann der mit den angewendeten Methoden erfasste Zeitbereich erweitert werden. Dies kann insbesondere im

Hinblick auf die Beurteilung des Tieftemperaturverhaltens von dynamisch belasteten Dichtungen eingesetzt werden.

Für die Untersuchung des Tieftemperaturverhaltens kamen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich neuwertige Dichtungen zum Einsatz. Da Dichtungen beim Einsatz in Behältern für radioaktive Stoffe aber über einen längeren Zeitraum ihre sicherheitstechnisch relevante Funktionsfähigkeit behalten müssen, ist auch der Einfluss der Alterung auf das Materialverhalten von Bedeutung. Dabei sind z.B. die Belastung durch erhöhte Temperaturen, langjährigen Einsatz, aber auch durch den Medienkontakt oder durch Strahlung, zu berücksichtigen. Mit den in der vorliegenden Arbeit entwickelten Bewertungsmethoden ist die Voraussetzung auch für solche für die Zukunft geplanten Untersuchungen geschaffen worden.

## 8. Literaturverzeichnis

1. Gohl, W. and K.H. Spies, *Elastomere - Dicht- und Konstruktionswerkstoffe*. 5 ed. 2003, Renningen: expert Verlag.
2. Streit, G. and M. Achenbach, *Sealability of O-rings at low-temperatures .2. Influence of fuels on seal reliability at low-temperatures*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1993. **46**(10): p. 812-823.
3. Elias, H.-G., *An introduction to polymer science*. 4. ed. 2005, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH.
4. Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer Science*. 2nd ed. 1992: John Wiley and Sons, Inc.
5. *DIN EN 1330-8:1998 Zerstörungsfreie Prüfung - Terminologie - Teil 8: Begriffe der Dichtheitsprüfung; Dreisprachige Fassung*
6. *Regulations for the safe transport of radioactive Material, in Safety Standard Series No.113*. 2009, IAEA: Vienna.
7. *European Agreement Concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (ADR)*. 2010, United Nations.
8. Droste, B., T. Neumeyer, and H. Kowalewsky. *Hoch- und Tieftemperatureignung von Elastomerdichtringen für Transport- und Lagerbehälter radioaktiver Stoffe*. in *Jahrestagung Kerntechnik `99 (Proceedings)*. 1999. Karlsruhe, Deutschland: Inforum.
9. Kowalewsky, H., et al. *Safety assessment of leaktightness criteria for radioactive materials transport packages*. in *PATRAM 98 - 12th International conference on the packaging and transportation of radioactive materials (Proceedings)*. 1998. Paris, France: Nuclear Technology Publishing.
10. Feynman, R.P., *Kümmert Sie was andere Leute denken?* 1988, München: R. Piper GmbH&Co. KG.
11. NASA, *Challenger accident after launch ;*  
<http://images.jsc.nasa.gov/luceneweb/fullimage.jsp?searchpage=true&maxresults=5&selections=STS51L&query=STS51L&startat=0&browsepage=Go&hitsperpage=20&field=missionid&pageno=5&photold=S86-38989>, S86-38989, Editor. 1986.

12. Achenbach, M., A. Kanters, and G.-P. Streit, *Funktionalität von Elastomerdichtungen bei tiefen Temperaturen am Beispiel von O-Ringen*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1993(10): p. 41-73.
13. Weise, H.P., H. Kowalewsky, and R. Wenz. *Behavior of elastomeric seals at low-temperature*. in *3rd European Vacuum Conf ( Evc-3 ) / 5th Austrian - Hungarian - Yugoslav Joint Vacuum Conf*. 1991. Vienna, Austria: Pergamon-Elsevier Science Ltd.
14. Warren, P., *Low temperature sealing capability of elastomer O-rings*. Sealing Technology, 2008(9): p. 7-10.
15. Aklonis, J.J., W.J. MacKnight, and M. Shen, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. 1972: John Wiley & Sons, Inc.
16. Ehrenstein, G.W., G. Riedel, and P. Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics*. Vol. 1. 2004, Munich: Hanser.
17. Streit, G., M. Achenbach, and A. Kanters, *Sealability of O-rings at low-temperatures .1. sealability without media influence at low-temperatures*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1991. **44**(9): p. 866-870.
18. Droste, B., et al. *High-temperature and low-temperature suitability of elastomer seal rings for transport and storage containers for radioactive materials*. in *Annual Meeting of Nuclear Technology 99*. 1999. Karlsruhe, Germany: Inforum.
19. Bukhina, M.F. and S.K. Kuryland, *Low-Temperature Behaviour of Elastomers*. New concepts in Polymer Science. 2007: VSP.
20. Spetz, G., *Review of test methods for determination of low-temperature properties of elastomers*. Polymer Testing, 1990. **9**(1): p. 27-37.
21. Smith, L.P., *The Language of Rubber*. 1993: Butterworth-Heinemann Ltd.
22. Thomas, E.L., ed. *Structure and Properties of Polymers*. Materials Science and Technology, ed. R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer. Vol. 12. 1993, VCH: Weinheim.
23. Weise, H.-P., H. Kowalewsky, and R. Wenz, *Behaviour of elastomeric seals at low temperatures*. Vacuum, 1992. **43**(5-7): p. 555-557.
24. Heinze, D., *Das Verhalten von Hochpolymeren gegenüber energiereicher Strahlung*. Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 1966. **210**(1): p. 45-&.
25. Topchiev, A.V., *Radiolysis of Hydrocarbons*. english Edition ed. Vol. 1. 1964: Elsevier Publishing Company.

26. Hamza, S.S. and A. Elwy, *Work-hardening characteristics of gamma-ray irradiated blends of ethylene-propylene-diene monomer and low density polyethylene*. *Polymer Degradation and Stability*, 1995. **48**(2): p. 255-257.
27. Dolezel, B., *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. 1 ed. 1978: Carl-Hanser-Verlag.
28. Ehrenstein, G.W. and S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen Band 1*. 2007, München: Carl Hanser Verlag.
29. Boey, F.Y.C., *Effects of electromagnetic microwave irradiation on the stress-relaxation behavior of a silicone elastomer seal*. *Radiation Physics and Chemistry*, 1991. **37**(2): p. 203-207.
30. Placek, V., et al., *Assessment of the EPDM seal lifetime in nuclear power plants*. *Polymer Testing*, 2009. **28**(2): p. 209-214.
31. Burnay, S.G., *An overview of polymer ageing studies in the nuclear power industry*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2001. **185**: p. 4-7.
32. Davenas, J., et al., *Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002. **191**: p. 653-661.
33. Gillen, K.T., M. Celina, and R. Bernstein, *Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes from compression stress-relaxation and oxygen consumption techniques*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **82**(1): p. 25-35.
34. Flamm, M., T. Steinweger, and U. Weltin, *Strength hypotheses in lifetime calculation of elastomers*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2003. **56**(11): p. 582-586.
35. Achenbach, M. *Service life of seals - numerical simulation in sealing technology enhances prognoses*. in *9th International Workshop on Computational Mechanics of Materials*. 1999. Berlin, Germany: Elsevier Science Bv.
36. Morrell, P.R., M. Patel, and A.R. Skinner, *Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings*. *Polymer Testing*, 2003. **22**(6): p. 651-656.
37. Ronan, S., et al., *Long-term stress relaxation prediction for elastomers using the time-temperature superposition method*. *Materials & Design*, 2007. **28**(5): p. 1513-1523.

38. Gillen, K.T., M.R. Keenan, and J. Wise. *New method for predicting lifetime of seals from compression stress relaxation experiments*. in *20th International Conference on Advances in the Stabilization and Degradation of Polymers*. 1998. Luzern, Switzerland: Wiley-V C H Verlag GmbH.
39. Celina, M., K.T. Gillen, and R.A. Assink, *Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. **90**(3): p. 395-404.
40. Akinay, A.E. and W. Brostow, *Long-term service performance of polymeric materials from short-term tests: prediction of the stress shift factor from a minimum of data*. *Polymer*, 2001. **42**(10): p. 4527-4532.
41. Röthemeyer, F. and F. Sommer, *Kautschuk Technologie*. 2nd ed. 2006: Carl Hanser Verlag.
42. *DIN 53505, Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Künstliche Alterung*. 2000, DIN.
43. Wutz, M., H. Adam, and W. Walcher, *Handbuch Vakuumtechnik*. 6 ed. 1997: Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH. 696.
44. Haas, W., *Grundlehrgang Dichtungstechnik, Vorlesungsskript Universität Stuttgart*, Stuttgart: Institut für Maschinenelemente.
45. Schmitt, W., *Kunststoffe und Elastomere in der Dichtungstechnik*. 1987: W. Kohlhammer GmbH.
46. *Parker O-Ring Handbuch*. 2007: Parker Hannifin GmbH & Co. KG.
47. Duarte, J., G. Streit, and M. Achenbach, *Verformungsrückstellung von Elastomerwerkstoffen in der Kälte*. GAK, 1999. **52**(10): p. 755-762.
48. Müller, H.K. and B.S. Nau, *O-Ring: Theorie und Praxis*, Medienverlag Ursula Müller.
49. WdK, *Die Kautschukindustrie 2009*, Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e.V.
50. Ruddock, N., P.W. James, and T.E.R. Jones, *Modeling the linear viscoelasticity of unfilled and carbon-black loaded elastomers*. *Rheologica Acta*, 1993. **32**(3): p. 286-292.
51. Hofmann, W. and H. Gupta, *Handbuch der Kautschuktechnologie*. 2001, Ratingen: Gupta.
52. *DIN ISO 1629, Kautschuk und Latices - Einteilung, Kurzzeichen ;2004*.

53. Vieweg, S., et al., *Comparison of dynamic shear properties of styrene-butadiene vulcanizates filled with carbon black or polymeric fillers*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **73**(4): p. 495-503.
54. Medalia, A.I., *Effect of carbon-black on dynamic properties of rubber vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology, 1978. **51**(3): p. 437-523.
55. Leblanc, J.L., *Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**(4): p. 627-687.
56. Heinrich, G., M. Kluppel, and T.A. Vilgis, *Reinforcement of elastomers*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2002. **6**(3): p. 195-203.
57. Einstein, A., *A new determination of the molecular dimensions*. Annalen Der Physik, 1906. **19**(2): p. 289-306.
58. Guth, E., *Theory of filler reinforcement*. Journal of Applied Physics, 1945. **16**(1): p. 20-25.
59. Tsagaropoulos, G. and A. Eisenberg, *Dynamic-Mechanical study of the factors affecting the glass-transition behavior of filled polymers - similarities and differences with random ionomers*. Macromolecules, 1995. **28**(18): p. 6067-6077.
60. Strobl, G., *The Physics of Polymers*. third ed. 2007: Springer Verlag Berlin Heidelberg.
61. Couchman, P.R., *Compositional variation of glass-transition temperatures .2. Application of thermodynamic theory to compatible polymer blends*. Macromolecules, 1978. **11**(6): p. 1156-1161.
62. Dick, J.S. and H. Pawlowski, *Applications for the curemeter maximum cure rate in rubber compound development process control and cure kinetic studies*. Polymer Testing, 1996. **15**(3): p. 207-243.
63. Jaunich, M., W. Stark, and B. Hoster, *Monitoring the vulcanization of elastomers: Comparison of curemeter and ultrasonic online control*. Polymer Testing, 2009. **28**(1): p. 84-88.
64. Mostafa, A., et al., *On the influence of CB loading on the creep and relaxation behavior of SBR and NBR rubber vulcanizates*. Materials & Design, 2009. **30**(7): p. 2721-2725.
65. Bernstein, R. and K.T. Gillen, *Predicting the lifetime of fluorosilicone o-rings*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(12): p. 2107-2113.

66. Schneider, K. and E. Donth, *Different measuring signals at the glass-transition of amorphous polymers .1. the arrangement of characteristic frequencies across the glass-transition zone*. Acta Polymerica, 1986. **37**(6): p. 333-335.
67. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*. 2005: Wiley-VCH Verlag.
68. Grellmann, W. and S. Seidler, *Kunststoffprüfung*. 2005: Carl Hanser Verlag.
69. Bruning, R. and K. Samwer, *Glass-Transition on long time scales*. Physical Review B, 1992. **46**(18): p. 11318-11322.
70. Donth, E., *Characteristic length of the glass transition*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1996. **34**(17): p. 2881-2892.
71. Jäckle, J., *Models of the Glass-Transition*. Reports on Progress in Physics, 1986. **49**(2): p. 171-231.
72. Rusch, K.C., *Time-temperature superposition and relaxational behavior in polymeric glasses*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 1968. **2**(2): p. 179 - 204.
73. Eyring, H., *Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates*. Journal of Chemical Physics, 1936. **4**(4): p. 283-291.
74. Fox, T.G. and P.J. Flory, *2nd-order transition temperatures and related properties of polystyrene .1. Influence of molecular weight*. Journal of Applied Physics, 1950. **21**(6): p. 581-591.
75. Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3. ed. 1980: John Wiley & Sons Inc.
76. Schönhals, A., *Relation between main and normal mode relaxations for polyisoprene studied by dielectric-spectroscopy*. Macromolecules, 1993. **26**(6): p. 1309-1312.
77. Berthier, L., et al., *Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition*. Science, 2005. **310**(5755): p. 1797-1800.
78. [http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates\\_media/rm\\_cert\\_elastomeric\\_materials/bam\\_e019e.pdf](http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_elastomeric_materials/bam_e019e.pdf).
79. [http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates\\_media/rm\\_cert\\_elastomeric\\_materials/bam\\_e014e.pdf](http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_elastomeric_materials/bam_e014e.pdf).
80. *DIN ISO 812:2009, Elastomere oder thermoplastische Elastomere-Bestimmung der Kältesprödigkeitstemperatur*.
81. *ISO 2921:1997, Rubber vulcanized -Determination of low temperature characteristics - Temperature retraction procedure (TR test)*

82. Murayama, T., *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*. 1. ed. Materials Science Monographs. Vol. 1. 1978: Elsevier.
83. Menard, K.P., *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. 2. ed. 2008, Boca Raton: CRC Press.
84. Nair, T.M., et al., *Dynamic Mechanical Analysis of Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber and Styrene-Butadiene Rubber Blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **112**(1): p. 72-81.
85. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff, *A new method to evaluate the low temperature function of rubber sealing materials*. Polymer Testing, 2010. **29**(7): p. 815-823.
86. Höhne, G.W.H., W.F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. 2003: Springer-Verlag.
87. Menczel, J. and R. Prime, eds. *Thermal analysis of Polymers*. 2009, John Wiley & Sons.
88. Kremer, F. and A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*. 2003: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
89. Lu, Y., et al., *Compression Set Property and Stress-Strain Behavior During Compression of Polysulfide Sealants*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **115**(3): p. 1718-1723.
90. *DIN ISO 815-1:2010, Rubber vulcanized or thermoplastic-Determination of compression set - Part 1: At ambient of elevated temperatures*
91. *DIN ISO 815-2:2010, Rubber vulcanized or thermoplastic-Determination of compression set - Part 2: At low temperatures*
92. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff, *Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz*, in *Technomer 21. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren*. 2009, M. Gehde, U. Wagenknecht, P. Bloß Chemnitz. p. 32.
93. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff, *Properties of elastomeric seals at low temperature*, in *International Rubber Conference*. 2009: Nuremberg, Germany.
94. Jaunich, M., D. Wolff, and W. Stark. *Tieftemperaturverhalten von Elastomerdichtungen - Eigenschaftsbestimmung für den Einsatz in Transport- und Lagerbehältern für radioaktive Stoffe*. in *Jahrestagung Kerntechnik 2010 (Proceedings)*. 2010. Berlin, Deutschland: Kerntechnische Gesellschaft e.V. (KTG).

95. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff, *Low temperature properties of rubber seals*, in *9th Fall rubber colloquium*. 2010, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.: Hannover, Germany. p. 175-178.
96. Jaunich, M., et al., *Understanding the low temperature properties of rubber seals*, in *PATRAM 2010*. 2010: London.
97. Von der Ehe, K., *Persönliche Mitteilung: Auswertung der Sorptionsmessungen an EPDM-Elastomeren*, in *BAM*. 2011: Berlin.
98. Crank, J., *Mathematics of Diffusion*. 2nd ed. 1975, Oxford: Oxford University Press.
99. Böhning, M. and J. Springer, *Sorptive dilation and relaxational processes in glassy polymer gas systems - I. Poly(sulfone) and poly(ether sulfone)*. *Polymer*, 1998. **39**(21): p. 5183-5195.
100. Böhning, M., *Untersuchungen der Gaspermeationseigenschaften von Polymeren und dabei auftretender Wechselwirkungs- und Quellungsphänomene*, in *Fachbereich 5 - Chemie*. 1997, Technische Universität Berlin: Berlin.
101. Lafferty, J.M., *Foundations of vacuum science and Technology*. 1998: John Wiley and Sons.
102. Roark, R.J., *Formulas for Stress and Strain 7 a ed*. 2002: Mac Graw Hill Professional.
103. von der Burg, E. and W. Grill, *Characterization of elastomers with transverse sonic waves*. *Polymer Testing*, 2010. **29**(2): p. 281-287.
104. Lin, W.Y. and F.D. Blum, *Segmental dynamics of interfacial poly(methyl acrylate)-d(3) in composites by deuterium NMR spectroscopy*. *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **123**(9): p. 2032-2037.
105. Susteric, Z., A. Zvan, and B. Kuselj, *Correlation of Relaxational and Dynamic Mechanical Properties of Elastomers*. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2008. **61**(9): p. 438-441.
106. Ranz, T., *Elementare Materialmodelle der linearen Viskoelastizität im Zeitbereich*. *Beiträge zur Materialtheorie*, ed. A. Lion. 2007, München.
107. Wang, H.C., et al., *DMA-FTIR creep-recovery study of a poly(ester urethane) elastomer with molecular-level viscoelastic modeling*. *Macromolecules*, 2001. **34**(20): p. 7084-7090.
108. Yang, S., Y.W. Zhang, and K.Y. Zeng, *Analysis of nanoindentation creep for polymeric materials*. *Journal of Applied Physics*, 2004. **95**(7): p. 3655-3666.

109. Mencik, J., L.H. He, and J. Nemecek, *Characterization of viscoelastic-plastic properties of solid polymers by instrumented indentation*. Polymer Testing, 2011. **30**(1): p. 101-109.
110. Williams, G. and D.C. Watts, *Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from simple empirical decay function*. Transactions of the Faraday Society, 1970. **66**(565P): p. 80-&.
111. Rösner, P.C., *Mechanische Relaxation in komplexen Fluiden*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten*. 2004, Georg-August-Universität: Göttingen.
112. Beake, B.D., et al., *Nanoindentation creep and glass transition temperatures in polymers*. Polymer International, 2007. **56**(6): p. 773-778.
113. Higgenbotham-Bertolucci, P.R., H. Gao, and J.P. Harmon, *Creep and stress relaxation in methacrylate polymers: Two mechanisms of relaxation behavior across the glass transition region*. Polymer Engineering and Science, 2001. **41**(5): p. 873-880.
114. Schramm, G., *Einführung in die Rheologie*. 1995, Karlsruhe: Gebrüder Haake GmbH.
115. Dean, G., *Modelling non-linear creep behaviour of an epoxy adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007. **27**(8): p. 636-646.
116. Donth, E.-J., *Relaxation and Thermodynamics in Polymers*. 1992, Berlin: Akademie Verlag GmbH.
117. Weiss, G.H., J.T. Bendler, and M. Dishon, *Analysis of dielectric loss data using Williams-Watts function*. Journal of Chemical Physics, 1985. **83**(3): p. 1424-1427.
118. Schönhals, A. and E. Donth, *A dynamic percolation approach to the andrade creep*. Physica Status Solidi B-Basic Research, 1984. **124**(2): p. 515-524.
119. Vandoolaeghe, W.L. and E.M. Terentjev, *Constrained Rouse model of rubber viscoelasticity*. Journal of Chemical Physics, 2005. **123**(3).
120. Garwe, F., et al., *Influence of cooperative alpha dynamics on local beta relaxation during the development of the dynamic glass transition in poly(n-alkyl methacrylate)s*. Macromolecules, 1996. **29**(1): p. 247-253.
121. Peters, J., et al., *On the Modelling of the Viscoelastic Behaviour of Elastomers Based on Irreversible Thermodynamics*. Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2009. **62**(3): p. 98-102.

122. ThyssenKrupp, *Werkstoffblatt TK 1.4301*. 2007: Mülheim a.d. Ruhr. p. 4.
123. Fox, R.W. and A.T. McDonald, *Introduction to fluid mechanics*. 1973, New York London Sydney Toronto: John Wiley & Sons, Inc.

## 9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Challenger Katastrophe vom 28.01.1986, kurz nach der Explosion [11].	3
Abbildung 2.1: Verpressung eines Elastomer-O-Rings: a) Querschnitt mit Schnurstärke $d$ , b) Positionierung zwischen zwei Flanschen mit Torusinnendurchmesser $D$ , c) verpresst in Blocklage.	10
Abbildung 3.1: Strukturformel eines Fluorkautschuks und eines EPDM.	22
Abbildung 3.2: Erworbene O-Ringe und Platten (links) sowie in der BAM hergestellte Referenzmaterialien (rechts).	24
Abbildung 4.1: a) Spannungs- bzw. Dehnungs-Verlauf eines viskoelastischen Materials bei sinusförmiger Spannungsanregung. b) Abhängigkeit des Speicher- ( $E'$ ) und Verlustmoduls ( $E''$ ) von der Phasenverschiebung $\delta$ .	28
Abbildung 4.2: DMA-Messung an einem Elastomer. Einarmige Biegung, Heizrate: 1 K/min [85].	29
Abbildung 4.3: Bestimmung von $T_g$ -Werten an Speichermodul-, Verlustmodul- und $\tan\delta$ -Kurven.	31
Abbildung 4.4: Bestimmung von $T_g$ -Werten an einer DSC-Wärmestromkurve.	33
Abbildung 4.5: TMA-Messung an einem Elastomer. Hilfsgeraden (rot) zur Ermittlung des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (gezeigt für den Glaszustand) und der Glasübergangstemperatur.	34
Abbildung 4.6: Schematischer Ablauf der Messung des Druckverformungsrestes nach DIN ISO 815-2	36
Abbildung 4.7: Kraft und Temperaturverlauf der $DVR_{DMA}$ Messungen.	38
Abbildung 4.8: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Leckagerate mit der Druckanstiegsmethode a) Übersichtsdarstellung b) Bereich im Tieftemperaturschrank	42
Abbildung 4.9: Isometrische Teilschnitt-Darstellung des Versuchsflansches mitsamt dem Untergestell für die Einbringung in den Kälteschrank, Zeichnung erstellt von S. Schulz (BAM 3.4).	44
Abbildung 4.10: Hergestellte Dichtung und Prüfplatte. Parker FKM	47
Abbildung 5.1: Vergleichende Darstellung der DSC-Messungen. Heizrate: 10 K/min.	48
Abbildung 5.2: Vergleichende Darstellung der normierten Speichermodulverläufe aus der DMA-Messung. Heizrate: 1 K/min, Messfrequenz: 1 Hz.	49
Abbildung 5.3: Konstruktion einer Masterkurve. Im Einschub sind die verwendeten Verschiebungsfaktoren und die angepasste WLF-Beziehung dargestellt. Parker FKM, Referenztemperatur $-9\text{ }^\circ\text{C}$	51
Abbildung 5.4: Messergebnisse der DMA-Messung (Frequenz: 1 Hz, Heizrate: 0,5 K/min) und der DSC-Messung (Heizrate: 10 K/min) für das Silikon-Elastomer in Abhängigkeit von der Temperatur.	53
Abbildung 5.5: Vergleichende Darstellung der ermittelten Glasübergangstemperaturen aus der DSC-Messung an Platten und O-Ringen. Heizrate: 10 K/min	54
Abbildung 5.6: Vergleichende Darstellung der ermittelten Glasübergangstemperaturen aus der DMA-Messung an Platten und O-Ringen. Heizrate: 1 K/min, Messfrequenz: 1 Hz	55
Abbildung 5.7: Einfluss des Füllstoffes auf die Glasübergangstemperaturen aus der DMA-Messung. Heizrate: 1 K/min, Messfrequenz: 1 Hz.	56

Abbildung 5.8: Druckverformungsrest Werte in Abhängigkeit von der Zeit nach ISO 815-2 [91] bei verschiedenen Temperaturen. Parker EPDM 1 .....	58
Abbildung 5.9: DVR-Werte unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur. Werte 30 min nach der Entlastung. ....	59
Abbildung 5.10: DVR <sub>DMA</sub> -Werte in Abhängigkeit von der Zeit. Parker EPDM 1 .....	61
Abbildung 5.11: DVR <sub>DMA</sub> -Werte unterschiedlicher Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur. Werte 30 min nach der Entlastung. ....	62
Abbildung 5.12: Vergleich der Ergebnisse des genormten Druckverformungsrestes nach DIN ISO 815-2 mit dem DVR <sub>DMA</sub> . BAM EPDM.....	63
Abbildung 5.13: Vergleich der isochronen DVR <sub>Norm</sub> -Werte und der DVR <sub>DMA</sub> -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur. Werte 30 min nach der Entlastung. BAM EPDM und BAM FKM .....	64
Abbildung 5.14: Einfluss des Verpressgrads auf den DVR <sub>DMA</sub> . BAM EPDM. ....	66
Abbildung 5.15: DVR <sub>DMA</sub> und DVR mit reduziertem Verpressgrad von 20 % bei verschiedenen Temperaturen. BAM EPDM.....	67
Abbildung 5.16: Einfluss der Flächenpressung während der Erholung auf den DVR <sub>DMA</sub> -Wert bei verschiedenen Temperaturen. BAM EPDM. ....	68
Abbildung 5.17: Berechnete Elastizitätsmoduli aus den DVR <sub>DMA</sub> -Messungen und Werte des komplexen Elastizitätsmoduls der klassischen DMA-Messung für drei Temperaturen. BAM EPDM.....	70
Abbildung 5.18: DVR <sub>DMA</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. BAM EPDM .....	72
Abbildung 5.19: DVR <sub>DMA</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. Parker EPDM 1.....	72
Abbildung 5.20: DVR <sub>DMA</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. Parker EPDM 2.....	73
Abbildung 5.21: Isochrone Darstellung der DVR <sub>DMA</sub> -Werte der EPDM-Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Zeiten. a) 10 s, b) 60 min .....	74
Abbildung 5.22: DVR <sub>DMA</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. BAM FKM .....	75
Abbildung 5.23: DVR <sub>DMA</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. Parker FKM .....	75
Abbildung 5.24: DVR <sub>DMA</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. Merkel FKM .....	76
Abbildung 5.25: Isochrone Darstellung der DVR <sub>DMA</sub> Werte der FKM-Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Zeiten. a) 10 s, b) 60 min .....	76
Abbildung 5.26: DVR <sub>DMA</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. Silikon .....	77
Abbildung 5.27: Isochrone Darstellung der DVR <sub>DMA</sub> -Werte des Silikons in Abhängigkeit von der Temperatur für mehrere Zeitpunkte. ....	78
Abbildung 5.28: Mechanische Ersatzmodelle, a) Burger-Modell und b) erweiterte Kelvin-Kette. ....	79
Abbildung 5.29: Anpassung des Modells der erweiterten Kelvin-Kette mit bis zu drei Kelvin-Voigt-Elementen an DVR <sub>DMA</sub> -Messergebnisse in Abhängigkeit von der Zeit bei drei Temperaturen. Von den Messdaten ist zugunsten der Übersichtlichkeit nur jeder 10. Messwert gezeigt. BAM EPDM.....	81
Abbildung 5.30: $y_{\infty}$ -Werte aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit bis zu drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. BAM.....	83
Abbildung 5.31: Darstellung der Retardationszeiten aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. BAM EPDM .....	84
Abbildung 5.32: Darstellung der Retardationsstärken aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. BAM EPDM .....	84
Abbildung 5.33: Darstellung der Retardationszeiten aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM.....	85

Abbildung 5.34: Darstellung der Retardationsstärken aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM.....	86
Abbildung 5.35: Darstellung der Retardationsstärken aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit drei Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. Datenpunkte zur besseren Unterscheidung mit Linien verbunden. Parker FKM.....	87
Abbildung 5.36: Darstellung der Retardationsstärken aus der Anpassung der erweiterten Kelvin-Kette mit vier Kelvin-Voigt-Elementen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die festgelegten Retardationszeiten sind: 0,17; 1; 6 und 60 min. Datenpunkte zur besseren optischen Unterscheidung mit Linien verbunden. Parker FKM.....	88
Abbildung 5.37: Mit Gleichung (5-6) berechnete DVR-Daten für eine Temperaturstufung von 0,5 K. Parker FKM.....	89
Abbildung 5.38: Vergleich der Messdaten (als durchgängige Linien) und der Anpassung mit der KWW-Funktion (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM.....	90
Abbildung 5.39: Anpassungsparameter der KWW-Funktion in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM.....	91
Abbildung 5.40: Masterkurven-Konstruktion aus den $DVR_{DMA}$ -Werten des Parker FKM mit Bezug auf eine Referenztemperatur von $-8,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	93
Abbildung 5.41: Retardationsmoduli in Abhängigkeit von der Zeit. Parker FKM.....	94
Abbildung 5.42: Masterkurven-Konstruktion aus den Retardationsmoduli des Parker FKM mit Bezug auf eine Referenztemperatur von $-8,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	95
Abbildung 5.43: Verschiebungsfaktoren ( $a_T$ ) der Retardationsmoduli, der $DVR_{DMA}$ -Werte und der klassischen DMA als Funktion der Temperatur, Referenztemperatur $-8,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Parker FKM.....	96
Abbildung 5.44: Durch Verschieben erzeugte Masterkurven für die Referenztemperatur $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	98
Abbildung 6.1: Messung des Druckes in Abhängigkeit von der Zeit. Parker FKM, Verpressgrad 25 %.....	100
Abbildung 6.2: Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur a) erste Versuchsreihe (schrittweise Temperaturabsenkung), b) zweite Versuchsreihe (schrittweise Temperaturerhöhung). Parker FKM mit einem Verpressgrad von 25 %.....	101
Abbildung 6.3: Leckageraten für einen Rechteckring in Abhängigkeit von der Temperatur. Parker FKM, Verpressgrad 18 %.....	102
Abbildung 6.4: Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur während der ersten und zweiten Versuchsreihe. Parker FKM, Verpressgrad 38 %.....	104
Abbildung 6.5: Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur während der ersten und zweiten Versuchsreihe. Parker FKM, Verpressgrad 13 %.....	105
Abbildung 6.6: Vergleich der Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur während der ersten und zweiten Versuchsreihe. Parker FKM, 1. Versuchsreihe: leere Symbole, 2. Versuchsreihe: gefüllte Symbole.....	106
Abbildung 6.7: Vergleich der Leckageraten in Abhängigkeit von der Temperatur während der ersten und zweiten Versuchsreihe. Parker EPDM 1 und 2, 1. Versuchsreihe: leere Symbole, 2. Versuchsreihe: gefüllte Symbole; Verpressgrad 13 %.....	108

Abbildung 6.8: Schematische Darstellung des Verhaltens des Dichtsystems in Abhängigkeit von der Temperatur. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind als Doppelpfeile dargestellt, deren Dicke ihren relativen Wert angibt.....	109
Abbildung 6.9: Schematische Darstellung des gebildeten Leckagepfads für verschiedene Verpressgrade.....	115
Abbildung 6.10: Darstellung der dritten Wurzel der Leckagerate der 2. Versuchsreihe des Parker FKM mit Hilfsgeraden.....	116
Abbildung 6.11: Ergebnisse der Bauteilversuche (Verpressgrad: 25 %) und der Verlauf des Speichermoduls der DMA-Messung. Die Speichermodulkurve wurde anhand der aus der erzeugten Masterkurve gewonnenen Parameter zu Messfrequenzen von 1/60 Hz bzw. 1/1800 Hz verschoben.....	117

## 10. Publikationen in Verbindung mit dieser Arbeit

### Tagungsbandbeiträge:

1. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff. *Properties of elastomeric seals at low temperature*. in *International rubber conference*. 2009. Nürnberg, Germany: Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e.V.
2. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff, *Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz*, in *Technomer 21. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren*. 2009, M. Gehde, U. Wagenknecht, P. Bloß Chemnitz. p. 32.
3. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff, *Low temperature properties of rubber seals*, in *9th Fall rubber colloquium*. 2010, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.: Hannover, Germany. p. 175-178.
4. Jaunich, M., et al., *Understanding the low temperature properties of rubber seals*, in *PATRAM 2010*. 2010: London.
5. Jaunich, M., D. Wolff, and W. Stark. *Tieftemperaturverhalten von Elastomerdichtungen - Eigenschaftsbestimmung für den Einsatz in Transport- und Lagerbehältern für radioaktive Stoffe*. in *Jahrestagung Kerntechnik 2010 (Proceedings)*. 2010. Berlin, Deutschland: Kerntechnische Gesellschaft e.V. (KTG).

### Artikel in referierten Fachzeitschriften:

1. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff, *A new method to evaluate the low temperature function of rubber sealing materials*. *Polymer Testing*, 2010. **29**(7): p. 815-823.
2. Jaunich, M., W. Stark, and D. Wolff, *Low Temperature Properties of Rubber Seals*. *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2011. **64**(3): p. 52-55.
3. Buchholz, U., M. Jaunich, W. Stark, W. Habel and B. Petersson, *Acoustic Data of Cross-linked Polyethylene (XLPE) and Cured Liquid Silicone Rubber (LSR) by Means of Ultrasonic-DMTA and Low Frequency DMTA*, eingereicht bei: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*
4. Jaunich, M., K. von der Ehe, D. Wolff, H. Voelzke and W. Stark, *Understanding low temperature properties of elastomer seals*. *Packaging, Transport, Storage and Security of Radioactive Material*, 2011. **22**(2): p.83-88

## Symbol und Abkürzungsverzeichnis:

Im Folgenden werden die wichtigsten Abkürzungen und Symbole mit ihrer jeweiligen Bedeutung aufgelistet:

$A_i$	Retardationsstärke
$A_Q$	wirksame Querschnittsfläche eines O-Ring
$c_p$	spezifische Wärmekapazität
$C_1$ und $C_2$	Parameter der WLF-Beziehung
$D$	Torusinnendurchmesser eines O-Ring
$d$	Schnurstärke eines O-Ring
DEA	Dielektrische Analyse
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVR	Druckverformungsrest
$DVR_{Norm}$	Druckverformungsrest nach ISO 815-2
$DVR_{DMA}$	Druckverformungsrest mit der DMA-Messtechnik
$E$	Elastizitätsmodul
$E^*$	komplexer Elastizitätsmodul
$E'$	Speicheranteil des komplexen Elastizitätsmoduls, auch als Speichermodul bezeichnet
$E''$	Verlustanteil des komplexen Elastizitätsmoduls, auch als Verlustmodul bezeichnet
$F_R$	Rückstellkraft
$p$	Druck
$p_{O-Ring}$	Flächenpressung O-Ring
phr	Maßeinheit in Bezug auf 100 Massenteile Kautschuk
$Q$	Leckagerate
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_{ref}$	Referenztemperatur bei der WLF-Beziehung
TMA	Thermisch Mechanische Analyse
$V_f$	das freie Volumen
$V_g$	Verpressgrad eines O-Ring
$V_L$	Leervolumen des Versuchflanschs
$V_S$	scheinbares Leervolumen des Versuchflanschs
$V_0$	das Eigenvolumen der Moleküle
$y_\infty$	Wert des DVR nach langer Zeit bei der mathematischen Beschreibung der Messdaten

**griechische Symbole:**

$\alpha$	Wärmeausdehnungskoeffizient
$\delta$	Winkel der Phasenverschiebung zwischen Real und Imaginärteil, auch als Verlustwinkel bezeichnet
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon_{el}$	elektrische Permittivität
$\eta_f$	Viskosität der gefüllten Suspension
$\eta_u$	Viskosität der ungefüllten Suspension
$\sigma$	Biegespannung
$\tau_i$	Retardationszeit
$\varphi$	Volumenbruch der Füllstoffteilchen
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit

**Als Ergänzung verwendete Indices:**

Glas	Eigenschaftswert im glasartigen Zustand
Gummi	Eigenschaftswert im gummiartigen Zustand



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich noch einmal die Gelegenheit ergreifen und mich bei denjenigen bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuvorderst möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir durch ihre fortwährende Unterstützung mein Studium ermöglichten. Auch ihre moralische Unterstützung war mir stets ein Ansporn. Meinem Bruder Sebastian danke ich für seine Verbesserungsvorschläge zu dieser Arbeit und seine verlässliche Hilfe bei allen Problemen, denen ich im Laufe meines Lebens begegnet bin.

Meine Arbeit wurde an der BAM von zwei Arbeitsgruppenleitern betreut. Herr Dr. Wolfgang Stark verdeutlichte mir schon während eines Studienpraktikums, welches ein wichtiges Werkzeug die DMA sein kann. Seine Betreuung meiner Masterthesis und der vorliegenden Arbeit waren stets geprägt durch konstruktive Diskussionen. Herr Dr. Dietmar Wolff hat mich seit Beginn der Doktorarbeit stets ermuntert, auch über den Tellerrand hinaus zu blicken und mich dafür sensibilisiert, meine Ergebnisse nicht nur für „Polymer-Menschen“ aufzubereiten. Beide haben meinen Werdegang auch über die Promotion hinaus stets gefördert und standen mir mit wichtigen Ratschlägen zur Seite.

Den Gutachtern dieser Arbeit, Herrn Professor Dr. M.H. Wagner, der die Betreuung von Seiten der TU Berlin übernommen hat, und Herrn Professor Dr. M. Maskos danke ich für die investierte Arbeit und das Interesse an den erzielten Ergebnissen.

Meinem Kollegen Sebastian Schulz danke ich für die Unterstützung bei der Konstruktion des Versuchflansches sowie die Beauftragung der Zentralwerkstatt mit dessen Fertigung, welche durch seinen Einsatz reibungslos verlaufen sind.

Herrn Neubert danke ich für die durchgeführten Messungen mit der TMA.

Meiner Kollegin Dr. Kerstin von der Ehe danke ich für die durchgeführten Sorptionsmessungen, welche die Ergebnisse bereicherten und ihre stete Gesprächsbereitschaft.

Herrn Professor Dr. Andreas Schönhals und Purv Purohit danke ich für die für mich durchgeführten Messungen mit der DEA, die, auch wenn sie nicht in vollem Umfang in die Arbeit eingeflossen sind, einen Anteil am Verständnis des Materialverhaltens hatten.

Weiteren Dank möchte ich auch allen Kollegen der Fachgruppen 3.4 und 6.3 aussprechen, die mir stets ein angenehmes Arbeitsklima gesichert haben.

Umfassender Dank gebührt meiner Partnerin, die mich mit ihrem fortwährendem Verständnis und ihrer Unterstützung dazu befähigt hat, das notwendige Arbeitspensum zu bewältigen.

Ohne Deinen Zuspruch wäre das Promovieren keine Freude gewesen!